

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

ROGERIO MARTINS VIEIRA

APLICAÇÃO DA LIGNINA DA PALHA DO MILHO COMO POLÍMERO
CONDICIONANTE NO DESAGUAMENTO DO LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO

BURI - SP
2020

ROGERIO MARTINS VIEIRA

APLICAÇÃO DA LIGNINA DA PALHA DO MILHO COMO POLÍMERO
CONDICIONANTE NO DESAGUAMENTO DO LODO DE ESTAÇÃO DE
TRATAMENTO DE ESGOTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como exigência parcial para a obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia Ambiental na
Universidade Federal de São Carlos.

Orientadora: Dra. Andreia Pereira Matos
Coorientadora: Dra. Beatriz Cruz Gonzalez

BURI - SP
2020

Martins Vieira, Rogerio

Aplicação da lignina da palha do milho como polímero condicionante no desaguamento do lodo de estação de tratamento de esgoto / Rogerio Martins Vieira -- 2020. 67f.

TCC (Graduação) - Universidade Federal de São Carlos, campus Lagoa do Sino, Buri

Orientador (a): Andreia Pereira Matos

Banca Examinadora: Andreia Pereira Matos, Beatriz Cruz Gonzalez, Liliane Nebo

Bibliografia

1. Materiais lignocelulósicos. 2. Saneamento básico. 3. Resíduos agroindustriais. I. Martins Vieira, Rogerio. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR


Bibliotecário responsável: Lissandra Pinhatelli de Britto - CRB/8 7539

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências da Natureza

Folha de aprovação

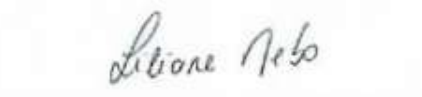
Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa do Trabalho de Conclusão de Curso do candidato Rogerio Martins Vieira, realizada em 13/11/2020:



Prof.ª Dra. Andreia Pereira Matos (Orientadora)
Universidade Federal de São Carlos



Prof.ª Dra. Beatriz Cruz Gonzalez
Universidade Federal de São Carlos



Prof.ª Dra. Liliane Nebo
Universidade Federal de Jataí/UFG

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à toda minha família que sempre me apoiou e não mediu esforços para me ajudar e, também, aos meus amigos pelo companheirismo durante a graduação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente minha mãe e avó, por acreditar em mim e confiar nas minhas escolhas.

A todos os amigos que conheci nesse período e que fizeram a minha graduação ser incrível, especialmente ao Yuri Castro por acompanhar de perto o meu processo no desenvolvimento desse trabalho.

À minha orientadora Andreia Pereira Matos por compartilhar o seu conhecimento e experiência comigo.

À coorientadora Beatriz Cruz Gonzalez por me acompanhar nas coletas e compartilhar os seus ensinamentos.

Agradeço aos técnicos de laboratório Luciana Vizotto, Doraí Periotto e João Otávio Poletto Tomeleri, da UFSCar, e Dra. Ana Paula Garcia Ferreira, do Instituto de Química de São Carlos (LATEQS), por me auxiliarem com as análises de caracterização.

A todos os servidores técnico-administrativos do *campus* Lagoa do Sino que contribuíram com este trabalho, especialmente à técnica do laboratório de química Sinara Dal Farra.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas de iniciação científica concedidas.

Por fim, agradeço à Universidade Federal de São Carlos, por me proporcionar uma formação de qualidade e oportunidades que jamais imaginei viver.

Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes.

(Martin Luther King)

RESUMO

O tratamento de esgoto representa uma etapa importante do saneamento básico, sendo o condicionamento do lodo gerado um grande desafio, devido aos altos custos de operação. Nesse sentido, o uso de condicionantes naturais a partir de resíduos agroindustriais que auxiliem esse processo se torna uma alternativa promissora. O objetivo do trabalho foi avaliar a aplicação da lignina da palha do milho como polímero condicionante no desaguamento do lodo de Estação de Tratamento de Esgoto. As amostras de lignina foram extraídas através de polpação soda, com NaOH, e do método Klason, e posteriormente caracterizadas por meio das técnicas de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de ^1H (RMN ^1H), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS), Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis) e Análise Termogravimétrica (TGA). As amostras de lignina obtidas pelo método Klason foram aplicadas no lodo para avaliação do seu desaguamento. O maior rendimento de lignina obtido foi 2,22% para a polpação soda e 24,6% para o método Klason. A partir da caracterização, observou-se uma composição química típica de ligninas, com a presença de grupos hidroxilas, aromáticos, metoxílicos e alifáticos. A sua morfologia apresentou-se predominantemente retilínea e de caráter amorfo. Na sua composição elementar, além de carbono e oxigênio, foram identificados os elementos sódio e cloro como resíduos do processo extrativo. Observou-se, também, a estabilidade térmica da amostra mesmo em temperaturas elevadas. Após o condicionamento do lodo, a lignina não apresentou influência sobre o seu desaguamento, devido à insolubilidade em água e à baixa densidade de cargas da amostra, o que indica a necessidade de modificação química da lignina para que atue como um condicionante do lodo.

Palavras-chave: Lignina. Palha do milho. Polímero. Condicionamento e desaguamento do lodo.

ABSTRACT

Wastewater treatment represents an important stage of basic sanitation and the conditioning of the generated sludge is a major challenge, due to high operating costs. In this sense, the use of natural conditioners from agro-industrial residues that assist this process becomes a promising alternative. The goal of this work was to evaluate the application of corn straw lignin as a conditioning polymer in the dewatering of sludge from a Wastewater Treatment Plant. The lignin samples were extracted by soda pulping, with NaOH, and the Klason method, and later characterized using the Fourier Transform Infrared (FTIR), ^1H Nuclear Magnetic Resonance (^1H NMR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), UV-Visible Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis (TGA). The lignin samples obtained by the Klason method were applied to the sludge to evaluate its dewatering. The highest yield of lignin obtained was 2.22% for the soda pulping and 24.6% for the Klason method. From the characterization, a typical chemical composition of lignins was observed, with the presence of hydroxyl, aromatic, methoxy and aliphatic groups. Its morphology was predominantly straight and amorphous. In its elemental composition, in addition to carbon and oxygen, the elements sodium and chlorine were identified as residues of the extractive process. The thermal stability of the sample was also observed even at high temperatures. After sludge conditioning, lignin had no influence on sludge dewatering, due to the insolubility in water and the low density of loads, which indicates the need for chemical modification of the lignin to act as a sludge conditioning agent.

Keywords: Lignin. Corn Straw. Polymer. Sludge Conditioning and Dewatering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das unidades constituintes da lignina	17
Figura 2 - Diagrama esquemático de uma lagoa facultativa	25
Figura 3 - Modelo de leito de secagem	27
Figura 4 - Mecanismo de reação da lignina com peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	30
Figura 5 - Localização da coleta da palha (lignina soda)	32
Figura 6 - Mistura filtrada e licor obtido	33
Figura 7 - Lignina soda precipitada no fundo do balão volumétrico.....	33
Figura 8 - Processo de extração da lignina soda.....	34
Figura 9 - Localização da coleta da palha (lignina Klason)	36
Figura 10 - Etapas finais da extração: (a) mistura em banho-maria; (b) precipitação da lignina Klason.....	37
Figura 11 - Processo de extração da lignina Klason.....	38
Figura 12 - Localização da coleta do lodo.....	38
Figura 13 - Detalhe da tela de nylon com abraçadeira	39
Figura 14 - Leitos de secagem: (a) configuração adotada; (b) disposição dos leitos	40
Figura 15 - Amostra de lignina soda após filtração.....	42
Figura 16 - Espectro de FTIR da lignina soda: (a) 4000 a 400 cm ⁻¹ ; (b) 4000 a 2250 cm ⁻¹ ; (c) 1900 a 400 cm ⁻¹	43
Figura 17 - Espectro de RMN ¹ H para a lignina soda (solubilizada em DMSO-d ₆ , temperatura de 80°C e operando a 400 MHz)	45
Figura 18 - Ampliações do espectro de RMN ¹ H para a lignina soda: (a) 6,0 – 8,0 ppm; (b) 3,0 – 4,0 ppm; (c) 0,8 – 2,5 ppm	46
Figura 19 - MEV da lignina soda, ampliações de 30, 50, 80 e 100 vezes.....	48
Figura 20 - Mapa elementar da lignina soda	49
Figura 21 - Espectro de EDS da lignina soda.....	50
Figura 22 - Espectro de UV-Vis da lignina soda.....	50
Figura 23 - Espectro da TGA da lignina soda	52
Figura 24 - Amostra de lignina Klason: (a) após filtragem; (b) após secagem e trituração	53
Figura 25 - Amostras de torta seca do lodo	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas de absorção no IV para ligninas e suas atribuições	19
Tabela 2 - Principais sinais de hidrogênio e suas atribuições no espectro de RMN ¹ H de ligninas	20
Tabela 3 - Níveis do tratamento dos esgotos	23
Tabela 4 - Principais sinais de absorção (cm ⁻¹) no IV para ligninas de diferentes origens	44
Tabela 5 - Principais sinais (ppm) do espectro de RMN ¹ H para ligninas de diferentes origens	47
Tabela 6 - Volumes (mL) obtidos após condicionamento com lignina.....	55
Tabela 7 - Valores de sólidos totais, fixos e voláteis*	56

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
2.1	MILHO	15
2.2	LIGNINA.....	16
2.3	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	18
2.4	LODO DE ESGOTO	22
2.5	ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE's).....	22
2.6	TRATAMENTO DO LODO	25
2.7	POLÍMEROS.....	27
2.7.1	Modificação Química	29
3	OBJETIVOS	30
3.1	GERAL.....	30
3.2	ESPECÍFICOS.....	31
4	METODOLOGIA.....	31
4.1	EXTRAÇÃO DA LIGNINA SODA.....	31
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA SODA	34
4.2.1	Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.2.2	Ressonância Magnética Nuclear de H (RMN ¹H).....	35
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS)	35
4.2.4	Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	35
4.2.5	Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
4.3	EXTRAÇÃO DA LIGNINA KLASON	36
4.4	COLETA E ARMAZENAMENTO DO LODO	38
4.5	LEITOS DE SECAGEM	39
4.6	CONDICIONAMENTO E DESAGUAMENTO DO LODO.....	40
4.7	SÓLIDOS TOTAIS	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	EXTRAÇÃO DA LIGNINA SODA.....	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA SODA	42
5.3	EXTRAÇÃO DA LIGNINA KLASON	53
5.4	CONDICIONAMENTO E DESAGUAMENTO DO LODO.....	54
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	57
	REFERÊNCIAS	59
	APÊNDICE A - Resultados da análise de sólidos totais	69

1 INTRODUÇÃO

A qualidade de vida do ser humano está relacionada a algumas necessidades fundamentais, sendo uma delas o saneamento básico, que abrange os serviços de coleta e tratamento de esgoto. Durante o tratamento é produzido o lodo, um resíduo semissólido predominantemente orgânico, cuja composição e características são muito variáveis, pois dependem de diversos fatores, como o tipo de esgoto tratado e a época do ano (CARVALHO *et al.*, 2015).

O seu gerenciamento é bastante complexo, contabilizando cerca de 30 a 50% do custo operacional de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) e, se não realizado adequadamente, pode provocar impactos ambientais negativos (PARANÁ, 1999). Uma das etapas deste processo é o seu desaguamento, que representa um desafio para os profissionais da área, como o engenheiro ambiental (CAMPBELL, 2000).

O desaguamento do lodo se trata de um processo físico aplicado para reduzir o teor de umidade deste resíduo e apresenta diversas vantagens, como a facilidade no manuseio; a economia nos custos com transporte; a otimização na disposição em aterros sanitários, uma vez que reduz o volume de chorume gerado; e a redução na liberação de odores devido à menor atividade de microrganismos. Essa operação pode ser desenvolvida através de métodos naturais ou mecanizados, dependendo das características do lodo e dos recursos disponíveis (METCALF; EDDY, 1991).

Como o lodo possui uma manipulação difícil, é necessário realizar o seu condicionamento, que consiste em melhorar suas características, tornando o seu desaguamento mais efetivo (MANFIO, 2014). Para tanto, a técnica mais empregada atualmente em ETE's é a aplicação de sais inorgânicos de ferro e alumínio, além da cal (AMUDA *et al.*, 2008). Entretanto, estes sais aumentam o volume de lodo gerado e podem produzir subprodutos que apresentam riscos à saúde pública (LIMA, 2007).

Diante disso, os condicionantes ou polímeros orgânicos naturais surgem como alternativa e agem como coagulantes, estabelecendo ligações químicas com as partículas coloidais do lodo, que são adsorvidas em sua superfície, e podem ser removidas nas unidades posteriores do tratamento (LIBÂNIO, 2005). Como consequência, tem-se o aumento da velocidade de desaguamento do lodo. Além disso, estes polímeros podem atuar como auxiliares de floculação no tratamento do esgoto (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Dentre as muitas vantagens que se tem com a utilização de polímeros orgânicos, pode-se citar o baixo custo na obtenção da matéria-prima para extração do polímero, uma vez que

é, em grande parte, resíduo de produção agrícola. No Brasil, isto se torna mais vantajoso, pois é produzida anualmente uma ampla quantidade destes resíduos que, muitas vezes, são descartados e não possuem nenhum valor agregado, como a palha do milho (PRETO; MORTOZA, 2010). Soma-se a isto o fato de que os mesmos não apresentam riscos à saúde pública a longo prazo, como pode ocorrer com os condicionantes sintéticos (MANFIO, 2014). Nesse contexto, pesquisadores vêm testando a aplicabilidade de ligninas como coagulantes e floculantes no tratamento de esgoto e resultados positivos vêm sendo obtidos (HASAN, 2018; WANG *et al.*, 2018; NAKANISHI *et al.*, 2011).

A lignina é uma substância amorfa, de natureza aromática e bastante complexa que está presente na parede celular e na lamela média dos vegetais. Ela é fundamental no transporte de água, nutrientes e metabólitos, atuando na resistência mecânica dos vegetais e protegendo-os contra microrganismos. A lignina é um polímero formado por unidades de fenilpropanóides, C_6C_3 , que se repetem várias vezes, irregularmente, sendo originadas da polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (FENGEL; WEGENER, 1984).

Um produto agrícola que pode ser utilizado para a obtenção de lignina é o milho, apesar dos poucos trabalhos encontrados na literatura sobre a lignina desta matéria-prima. O Brasil representa o terceiro maior produtor mundial deste grão que é, atualmente, o mais produzido no mundo (BRASIL, 2017). O milho é uma gramínea pertencente à família Poaceae e à espécie *Zea mays* L., sendo a espécie de planta com maior variabilidade genética, o que permite, através do melhoramento, a produção de variedades e híbridos com maior produtividade (UDRY; DUARTE, 2000).

Os resíduos do milho são chamados, também, de materiais lignocelulósicos e são compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. Segundo Rodrigues *et al.* (2016), os resíduos lignocelulósicos representam cerca de 60% da biomassa vegetal, sendo, portanto, os materiais orgânicos mais abundantes da biosfera.

Apesar de não se ter um método bem estabelecido de isolamento da lignina em sua forma nativa, existem diferentes métodos para sua extração. Na indústria de papel, por exemplo, os métodos mais aplicados são os processos químicos de polpação Kraft e sulfito. No entanto, quando se utiliza resíduos lignocelulósicos, a utilização de soda tem se destacado (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011).

Sabe-se, até então, que todos os processos de isolamento da lignina afetam suas propriedades físicas e, conseqüentemente, sua estrutura, devido a reações químicas ocorridas ao longo do processo (PASQUINI *et al.*, 2002). Diante disso, se torna fundamental o conhecimento da composição, estrutura e demais propriedades da lignina para sua aplicação

em diversos setores. Para tanto, pode-se realizar uma caracterização por meio de análises quantitativas e qualitativas (SALIBA *et al.*, 2001).

A espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) é bastante útil em estudos estruturais, fornecendo informações com elevada sensibilidade, seletividade e precisão. Já a espectrometria no ultravioleta (UV) pode ser empregada na determinação do teor de lignina na amostra estudada. A ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H), por sua vez, evidencia características estruturais, além de determinar os teores dos diferentes grupos funcionais presentes na lignina (GAMBARATO, 2014).

Além disso, outra análise importante é a microscopia eletrônica de varredura (MEV) que fornece, de forma rápida, informações morfológicas e a identificação de componentes químicos da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Pode-se citar, também, a análise termogravimétrica (TGA), por meio da qual se avalia a variação de massa de uma amostra em função da temperatura (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

Com a utilização dessas técnicas e a partir do conhecimento das propriedades da lignina, pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de promover aplicações mais nobres, em termos tecnológicos, desse importante composto natural (ALESSIO *et al.*, 2008). Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a aplicação da lignina da palha do milho como polímero condicionante no desaguamento do lodo de Estação de Tratamento de Esgoto.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MILHO

O milho, muito provavelmente, é a espécie de planta cultivada com maior variabilidade genética. Trata-se de uma gramínea pertencente à família Poaceae e à espécie *Zea mays* L., que é politépica, abrangendo todos os tipos de milho existentes. De certa forma, o milho é encontrado em todos os continentes devido à sua grande adaptabilidade a condições climáticas diversas, apresentando, no entanto, adaptações específicas para cada localidade (PATERNIANI; NASS; SANTOS, 2000).

O Brasil é um dos maiores produtores de milho atualmente, com uma produção estimada em aproximadamente 102,3 milhões de toneladas no período de 2019/20 e uma projeção de 123,9 milhões de toneladas para 2029/30 (BRASIL, 2020). Com a produção deste grão, ocorre a geração de resíduos que podem ser divididos em sabugo, palha, folha e caule, sendo os dois últimos deixados sobre o solo, geralmente, para ciclagem de nutrientes (VALE; DANTAS; ZAMBRZYCKI, 2013).

Estes resíduos são classificados como materiais lignocelulósicos que representam os recursos orgânicos mais abundantes que existem e, por isso, possuem grande potencial como matéria-prima para diversos processos industriais (RAMBO, 2013). A composição destes materiais é dada, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina, que formam uma estrutura cristalina vegetal bastante estável (RODRIGUES *et al.*, 2016).

Apesar da ampla disponibilidade e aplicações promissoras, os rejeitos da cultura do milho não são muito bem aproveitados, como é o caso da palha que tem sido aplicada apenas na confecção de embalagens e artesanato (MARCONCINI *et al.*, 2007). Segundo Romão (2015), a palha do milho é composta por, aproximadamente, 17,22% de extrativos totais, 9,41% de lignina insolúvel, 3,36% de lignina solúvel, 69,37% de holocelulose e 0,64% de cinzas.

2.2 LIGNINA

O termo lignina tem origem no latim *lignum*, que significa madeira. É um dos principais constituintes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, sendo encontrado de modo geral nos vegetais. Dentre as funções atribuídas à lignina, tem-se o transporte de água, nutrientes e metabólitos, a resistência mecânica de vegetais e sua proteção contra microrganismos (FENGEL; WEGENER, 1984). Devido à sua complexa molécula, ainda existem algumas lacunas na literatura sobre a sua estrutura que varia entre as espécies vegetais e, inclusive, entre as diferentes partes de um mesmo vegetal (SALIBA *et al.*, 2001).

Trata-se de um polímero aromático originado da polimerização de três monômeros fenilpropanóides C_6C_3 , que têm como divergência apenas a metoxilação dos carbonos 3 e 5. Tais monômeros são os álcoois *p*-coumarílico, coniferílico e sinapílico que apresentam, respectivamente, ausência de grupamentos metoxílicos, metoxilação no C_3 e metoxilação nos C_3 e C_5 e, também, unidades de *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S), respectivamente (Figura 1) (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003; TEJADO *et al.*, 2007).

Figura 1 - Representação das unidades constituintes da lignina



Fonte: BUDZIAK; MAIA; MANGRICH, 2004.

Sabe-se que a presença e concentração destas unidades na molécula de lignina variam com a sua origem, isto é, do material vegetal em questão. Sendo assim, as ligninas presentes em madeiras duras, como angiospermas, possuem unidades G e S; já aquelas de madeiras moles, como gimnospermas, são constituídas de unidades G; e as ligninas encontradas em gramíneas, como o milho, apresentam as unidades G-S-H. Essa classificação é geralmente atendida, podendo ocorrer, entretanto, casos diferentes (CHEN, 1991).

Todas essas características mencionadas anteriormente fazem da lignina uma macromolécula com caráter amorfo e de grande complexidade. Para sua obtenção existem diferentes métodos que, muitas vezes, provocam modificações estruturais específicas na sua molécula, e variam de proporção de acordo com as condições utilizadas na extração (GAMBARATO, 2014). Desse modo, o método mais indicado para se ter menos modificações e se obter uma amostra representativa da lignina *in situ* (protolignina) é o isolamento conhecido como lignina de madeira moída (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

A lignina pode ser obtida por hidrólise, resultando em uma estrutura com alto peso molecular e que, devido à sua elevada capacidade de sorção, pode ser utilizada como adsorvente (CARROT *et al.*, 2008). Existe também o processo de isolamento, o qual se divide em três técnicas: extração, derivado e resíduo (PILÓ-VELOSO; NASCIMENTO; MORAIS, 1993).

O primeiro caso se trata do método Klason, em que a lignina é extraída como resíduo após remoção dos polissacarídeos pela hidrólise ácida. No segundo, através da aplicação de reagentes específicos são formados produtos solúveis, incluindo a lignina. Esta técnica engloba os processos organossolve e do ácido tioglicólico, além do derivado da indústria de celulose. Já no terceiro, lignina como extrativo, a mesma é adquirida por meio de solventes

orgânicos adicionados ao vegetal triturado, sendo esta técnica a que menos causa modificações na lignina (FENGEL; WEGENER, 1984).

Os métodos mais empregados na indústria de papel e celulose são Kraft e sulfito (DOHERTY; MOUSAVIOUN; FELLOWS, 2011). No Kraft, os pedaços de madeira são tratados com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, resultando em lignina solúvel e na liberação de fibras que correspondem, por sua vez, à celulose marrom. Quando se utiliza sulfito de sódio no lugar do sulfeto, trata-se do método sulfito (KOMURA, 2015; HENRIKSSON, 2009).

Outra técnica utilizada é o processo soda, polpação soda ou ainda polpação alcalina, que surgiu como uma alternativa ao processo Kraft, eliminando o mau odor produzido nas indústrias. Na polpação soda, o único reagente aplicado para cozimento é o hidróxido de sódio, o que pode baratear o processo (KOMURA, 2015). As principais desvantagens do seu uso são a baixa taxa de deslignificação e rendimento e a perda de qualidade da polpa celulósica (JERÔNIMO; FOELKEL; FRIZZO, 2000).

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

Sabe-se que a lignina é um polímero de grande complexidade, o que torna a sua compreensão um desafio, mas de estimada importância. Isto, pois, os materiais poliméricos possuem características e propriedades intrínsecas que necessitam de uma caracterização, a fim de determinar parâmetros estruturais e morfológicos do material (FLORENZANO, 2008).

Atualmente, os métodos espectroscópicos têm sido utilizados na elucidação da estrutura de compostos orgânicos (RIBEIRO; SOUZA, 2007). Dentre eles, a espectroscopia de UV-Vis se destaca quando se pretende a execução de análises qualitativas e quantitativas, principalmente de ligninas. Tal aplicabilidade deve-se à sua natureza aromática com elevada capacidade de absorção de luz ultravioleta (MARABEZI, 2009). No geral, um espectro de ligninas apresenta um máximo de absorção próximo a 280 nm e outros dois picos na região de 230 nm e 200-215 nm (FENGEL; WEGENER, 1984).

O infravermelho é um método espectroscópico de análise qualitativa, muito útil no reconhecimento de grupos funcionais existentes na amostra orgânica (RIBEIRO; SOUZA, 2007). Uma adaptação deste método é a espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), aplicada na caracterização química e determinação do teor de lignina na madeira. É conveniente também na análise de alterações químicas e estruturais sofridas pelos constituintes da madeira em diferentes tipos de tratamentos (BODËRLÄU; TEACÃ, 2009).

Nesse sentido, para ligninas, a região do espectro IV de interesse está situada entre 4000 e 700 cm^{-1} que, por sinal, é comumente a mesma analisada para compostos orgânicos no geral (SALIBA *et al.*, 2001). Como a lignina é uma substância amorfa e formada por monômeros com estrutura química complexa, o seu espectro de absorção IV deve ser analisado de modo comparativo com espectros de seus derivados, bem como de compostos-modelo (TAI; CHEN; GRATZL, 1990). Na Tabela 1, estão registrados os principais picos de absorção no IV para ligninas e suas respectivas atribuições.

Tabela 1 - Bandas de absorção no IV para ligninas e suas atribuições

Bandas (cm^{-1})	Atribuição
3460 - 3405	OH fenólico + OH alifático
2960 - 2925	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2$
2850 - 2840	OCH_3
1715 - 1705	C=O não conjugada
1650	C=O conjugada
1600-1515	Esqueleto aromático
1460	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ (não simétrico)
1425	Esqueleto aromático
1365	OH fenólico
1326	C-O de unidades siringila
1270	C-O de unidades guaiacila
1220	OH fenólico + éter
1125	C-H de anéis guaiacílicos
1115	C-H de anéis siringílicos
1030	OH alifático de primeira ordem + éter
855	C-H de anéis guaiacílicos

Fonte: Adaptado de TEJADO *et al.*, 2007.

Outro método espectroscópico bastante aplicado no estudo de ligninas é a ressonância magnética nuclear (RMN). A RMN tem se destacado como uma ferramenta confiável na compreensão da química da madeira e auxiliou muitas descobertas sobre os aspectos estruturais dos polímeros complexos de lignina (WEN *et al.*, 2013). Nessa técnica, a amostra é submetida a campos magnéticos intensos e recebe radiofrequências que variam de acordo

com o núcleo do átomo em questão (MARABEZI, 2009). No caso de ligninas, os núcleos mais empregados são de C^{13} e H^1 , com algumas diferenças entre eles (QUINELATO, 2016).

A RMN 1H é utilizada para a determinação dos diferentes grupos funcionais presentes na amostra, como hidroxilas e aromáticos. Para a análise, é comum o uso de dimetilsulfóxido (DMSO) em solução e, por isso, a solubilidade do material torna-se um fator determinante. Dessa forma, se faz necessário, muitas vezes, tratamentos como a acetilação da lignina antes da análise, visando o aumento da solubilidade (GAMBARATO, 2014). As regiões mais importantes do espectro de RMN 1H de ligninas são oito ao todo, dispostas na Tabela 2.

Tabela 2 - Principais sinais de hidrogênio e suas atribuições no espectro de RMN 1H de ligninas

Deslocamento químico (δ)	Tipo de hidrogênio responsável pelo sinal
8,00 - 11,50	Carboxílico e aldeídico
6,28 - 8,00	Aromáticos e vinílicos
5,74 - 6,28	β -vinílico e benzílicos
5,18 - 5,74	Benzílico
2,50 - 5,18	Metoxílico e muitos outros hidrogênios ligados à cadeia C_3 , que podem ser α , β e γ
2,10 - 2,50	Acetoxílicos aromáticos
1,58 - 2,10	Acetoxílicos difáticos e acetoxílicos aromáticos orto à ligação bifenílica
0,38 - 1,53	Alifáticos altamente blindados

Fonte: MORAIS, 1992.

Devido às características químicas do polímero de lignina, variedade de prótons das diferentes estruturas e irregularidades nas ligações entre as unidades estruturais de sua molécula, a RMN 1H apresenta dificuldade para uma interpretação precisa (WEN *et al.*, 2013). No entanto, mostra-se uma técnica muito útil e eficiente no estudo de compostos como a lignina.

É essencial para um bom aproveitamento, quando se trabalha com materiais lignocelulósicos, entender o seu comportamento durante processos de termoconversão. Para tanto, as técnicas de análise térmica (TGA), especialmente a termogravimétrica,

disponibilizam facilmente tal informação (TOMCZAK; SYDENSTRICKER; SATYANARAYANA, 2007). Além disso, a composição relativa da biomassa entre lignina, celulose e hemicelulose consiste em um fator determinante na sua dinâmica de degradação (RESENDE, 2003).

Uma análise térmica representa um conjunto de técnicas que monitoram uma determinada propriedade física. A TGA pode ser entendida como um método termoanalítico que acompanha a variação de massa da amostra em função da temperatura ou tempo. Para a análise é necessário, basicamente, uma termobalança na qual o aquecimento pode variar de $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de acordo com o fabricante (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2012). A biomassa se decompõe por meio da decomposição dos seus três componentes, que ocorrem de forma independente entre si. Isto é, a celulose e a hemicelulose se decompõem a temperaturas menores que $160\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a lignina a temperaturas superiores a isso (RESENDE, 2003).

Ademais, a análise térmica também possui aplicações em indústrias petroquímicas, farmacêuticas, de cosméticos e alimentícias (CREMASCO; NAZARENO, 2011). Durante a análise, é necessário atenção para alguns fatores que podem influenciar na curva de degradação, tanto relacionados aos instrumentos quanto às características da amostra. Tratando-se da amostra, pode-se citar o tamanho das partículas, quantidade de amostra, solubilidade dos gases liberados pela mesma, calor de reação, natureza da amostra, entre outros (MATOS; MARCURI; BARROS, 2009).

Para compreender a estrutura do material estudado, uma ferramenta normalmente aplicada é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que fornece informações rápidas da morfologia e identificação de elementos químicos existentes na amostra sólida. Trata-se de um dos métodos mais versáteis que se tem disponível para análises microestruturais, pois permite a obtenção de imagens tridimensionais e de alta resolução. É muito usado no estudo de superfícies de materiais poliméricos, como plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

Integrado à MEV, existe a Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS), uma técnica eficaz e de fácil execução, que é responsável por determinar a composição elementar de uma determinada amostra. O seu funcionamento consiste, basicamente, em detectar raios-X característicos gerados por cada elemento químico que compõe o material avaliado, após o seu bombardeamento com elétrons de alta energia. Essa técnica é realizada com auxílio de um microscópio eletrônico, geralmente o mesmo usado nas análises de MEV (GIRÃO; CAPUTO; FERRO, 2017).

2.4 LODO DE ESGOTO

O lodo de esgoto se trata de um resíduo constituído majoritariamente por água, além de matéria orgânica e componentes inorgânicos em menores proporções, sendo gerado ao longo do tratamento de esgotos domiciliares e industriais. Este resíduo pode apresentar diferentes características em função de fatores como o tipo de esgoto tratado, época do ano, método de tratamento adotado e o condicionamento final (DELGADO *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2015). Dessa forma, tais características fazem com que o lodo apresente uma composição bastante variável.

No caso do lodo de origem doméstica, aproximadamente 99,9% é composto por água e 0,1% de sólidos, sendo que 70% da parcela de sólidos é orgânico e está na forma de proteínas, carboidratos e gorduras, enquanto 30% é inorgânico e constituído de areia, sais, metais, entre outros (MELO; MARQUES; MELO, 2001). Entende-se como esgotos domésticos aqueles oriundos principalmente de instalações sanitárias das residências, edifícios comerciais e públicos, podendo apresentar uma parcela proveniente de águas pluviais e de infiltração (BATISTA, 2015).

Os esgotos industriais são bastante diversos, pois são originados em qualquer tipo de atividade industrial que utilize a água em seu ciclo, gerando um efluente com características específicas em função do processo produtivo aplicado. Por esse motivo, é importante que se avalie os efluentes de cada indústria de forma separada, uma vez que estes podem diferir entre si em muitos aspectos, o que irá demandar tratamentos distintos (JORDÃO; PESSOA, 1995).

2.5 ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ESGOTO (ETE's)

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETE's) são unidades criadas com a finalidade de remover poluentes, nutrientes e matéria orgânica presentes nos efluentes, de modo a garantir que sejam devolvidos com qualidade adequada aos corpos hídricos (PEREIRA; GARCIA, 2017). Além disso, o efluente tratado pode ainda ser utilizado como insumo para diversos fins, como na agricultura, abastecimento de aquíferos, entre outros.

Os sistemas de tratamento de efluentes que constituem uma ETE são baseados na transformação das impurezas, dissolvidas e suspensas, em gases inertes e/ou sólidos sedimentáveis, visando a separação das mesmas nas fases sólidas e líquidas. Para tanto, são aplicados processos unitários de tratamento físicos, químicos e biológicos de forma separada ou em combinação (LINS, 2010).

Os processos físicos são aqueles nos quais predominam os fenômenos físicos de um sistema ou dispositivo empregado no tratamento. De modo geral, são aplicados principalmente na remoção de substâncias fisicamente separáveis dos líquidos ou que não estão dissolvidas no meio. Em outras palavras, estes processos promovem a separação das impurezas em suspensão no esgoto, sendo os exemplos mais comuns a remoção dos sólidos grosseiros, sedimentáveis e flutuantes (JORDÃO; CONSTANTINO, 2009).

Os processos químicos, por sua vez, são aqueles em que ocorre a adição de algum produto químico de interesse. Geralmente são aplicados quando os processos físicos e biológicos não apresentam resultados satisfatórios isoladamente, pois a necessidade de produtos químicos torna-se algo não sustentável. Sendo assim, os processos mais empregados no tratamento de esgoto são: coagulação e floculação; precipitação química; oxidação química; cloração; e correção do pH (JORDÃO; CONSTANTINO, 2009).

Já os processos biológicos são métodos em que a remoção de contaminantes é promovida através da atividade de microrganismos. Nesse sentido, as substâncias presentes no esgoto são utilizadas como alimentação para tais espécies, que transformam componentes complexos em outros mais simples, como sais minerais e gás carbônico. Os principais exemplos neste caso envolvem, basicamente, a remoção da matéria orgânica carbonácea e a desnitrificação, como ocorre na oxidação biológica e digestão do lodo (VON SPERLING, 1996; JORDÃO; CONSTANTINO, 2009).

Ao se estudar uma ETE existem alguns conceitos importantes que fornecem informações sobre o funcionamento de uma determinada unidade. O nível do tratamento é um deles e está relacionado com o grau de remoção dos poluentes, sendo classificado em quatro níveis: preliminar, que visa somente a remoção de sólidos grosseiros; primário, no qual são removidos sólidos sedimentáveis e uma parcela de matéria orgânica; secundário, que remove principalmente matéria orgânica e, em alguns casos, nitrogênio e fósforo; e terciário, que busca remover componentes específicos, geralmente tóxicos ou não biodegradáveis (Tabela 3) (VON SPERLING, 1996).

Tabela 3 - Níveis do tratamento dos esgotos

Nível	Remoção
Preliminar	- Sólidos em suspensão grosseiros (materiais de maiores dimensões e areias)
Primário	- Sólidos em suspensão sedimentáveis
	- DBO em suspensão (matéria orgânica componente dos sólidos em suspensão sedimentáveis)

Secundário	- DBO em suspensão (matéria orgânica em suspensão fina, não removida no tratamento primário)
	- DBO solúvel (matéria orgânica na forma de sólidos dissolvidos)
Terciário	- Nutrientes
	- Patogênicos
	- Compostos não biodegradáveis
	- Metais pesados
	- Sólidos inorgânicos dissolvidos
	- Sólidos em suspensão remanescentes

Fonte: VON SPERLING, 1996.

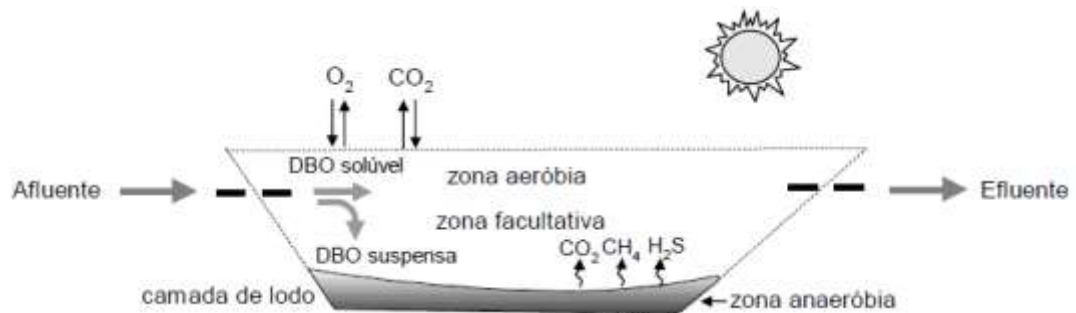
Apesar de ser comum encontrar ETE's mais completas atualmente, com uma série de processos, existem locais que possuem unidades isoladas responsáveis por todo o tratamento dos efluentes. Algumas delas são as lagoas de estabilização que podem ser entendidas como biorreatores, de regime lântico e relativamente rasos, destinados ao armazenamento e tratamento de efluentes domésticos e industriais, a partir da estabilização da matéria orgânica por processos biológicos (SILVA FILHO, 2007).

As lagoas de estabilização são ainda classificadas segundo a atividade metabólica que predomina na degradação da matéria orgânica, sendo divididas em: aeróbias, anaeróbias, facultativas e de maturação (SILVA FILHO, 2007). Ademais, existem muitas variantes destes sistemas, que apresentam níveis distintos de simplicidade operacional e demanda por área. Esses sistemas, de modo geral, são recomendados para localidades de clima quente e países em desenvolvimento, pois apresentam grande disponibilidade de áreas, condições climáticas favoráveis e se tratam de processos simples (VON SPERLING, 1995).

Dentre os diversos tipos de lagoas existentes, um dos mais conhecidos e simples são as lagoas facultativas. O seu funcionamento se dá em três zonas diferentes: a zona aeróbia, onde ocorre a estabilização aeróbia da matéria orgânica, devido à presença de oxigênio; a zona anaeróbia, estabelecida no fundo da lagoa, na qual a decomposição é realizada por microrganismos anaeróbios; e a zona facultativa, onde pode existir ou não a disponibilidade de oxigênio, constituindo-se uma camada de transição (VON SPERLING, 1995).

Ademais, o oxigênio utilizado é obtido principalmente a partir do processo de fotossíntese das algas, e superficialmente através de trocas com a atmosfera (SÃO PAULO, 2009). Dessa forma, os mecanismos desenvolvidos nas lagoas facultativas são puramente naturais e, portanto, não necessitam de nenhum auxílio externo. A Figura 2 mostra um diagrama esquemático desse tipo de lagoa.

Figura 2 - Diagrama esquemático de uma lagoa facultativa



Fonte: VON SPERLING, 1996.

2.6 TRATAMENTO DO LODO

O crescente volume de lodo gerado em ETE's tem sido considerado por muitos pesquisadores um grande desafio para a área de saneamento ambiental, principalmente devido às dificuldades em seu processamento e disposição final (ANDREOLI *et al.*, 2006). Além disso, por se tratar de um resíduo com composição bastante variável, o mesmo pode apresentar comportamentos distintos quando submetido a diferentes tratamentos.

De modo geral, o tratamento do lodo de esgoto tem como finalidade a geração de um produto com maior estabilidade e menor volume, a fim de facilitar o seu manuseio e reduzir custos. Para tanto, são empregados processos físicos, químicos e biológicos que constituem as principais etapas do seu tratamento, após a sua produção, sendo elas: adensamento, estabilização, condicionamento, desidratação e disposição final (CASSINI, 2003; PEDROZA *et al.*, 2010).

O adensamento consiste no aumento da concentração de sólidos no lodo a partir da redução inicial de volume, sendo que os principais mecanismos de adensamento utilizados são: por gravidade, flotação, centrífuga, adensador de esteira e tambor rotativo. A estabilização do lodo pode ser entendida como a mineralização da fração biodegradável da matéria orgânica, que auxilia na prevenção de putrefação e redução da concentração de patógenos (METCALF; EDY, 2002). Essa etapa pode ser classificada em estabilização química, térmica e biológica, sendo esta última composta por processos de digestão aeróbia, digestão anaeróbia e compostagem (BATISTA, 2015).

O condicionamento do lodo é aplicado para aprimorar as características de separação das fases sólido-líquido, através de meios físicos ou químicos (PEDROZA *et al.*, 2010). Essa etapa possui como principal objetivo a preparação do lodo para a desidratação, por meio da

otimização na captura de sólidos durante o processo. Sendo assim, é comum a utilização dos mecanismos de coagulação e floculação para modificar algumas propriedades do lodo, a fim de favorecer a formação de flocos maiores (BATISTA, 2015).

Para a realização do condicionamento, são empregados produtos químicos orgânicos, inorgânicos ou de tratamento térmico (GONÇALVES; LUDUVICE; VON SPERLING, 2001). No tratamento químico, são adicionados sais de alumínio e ferro ou polímeros orgânicos. Já o condicionamento físico é promovido pelo tratamento térmico e pode gerar um lodo com teores de umidade mais reduzidos. Neste caso, é recomendado que o lodo seja submetido a temperaturas entre 175 e 230 °C e pressão de 1,0 a 2,0 kPa (BITTON, 2001; VAN HAANDEL; ALEM SOBRINHO, 2006).

A desidratação, também conhecida como desaguamento, consiste na redução do teor de água no lodo e pode ser executada a partir de métodos de secagem natural e mecânicos (ANDREOLI *et al.*, 2006). Os processos mecânicos precisam de alguns pré-requisitos para o correto desaguamento do lodo, como a necessidade de adensamento e condicionamento prévios (SOARES; MATOS; BERNARDES, 2001). Como principais dispositivos empregados para este método, tem-se os filtros prensa de esteira e de placas, centrífugas e prensa parafuso (VAN HAANDEL; ALEM SOBRINHO, 2006).

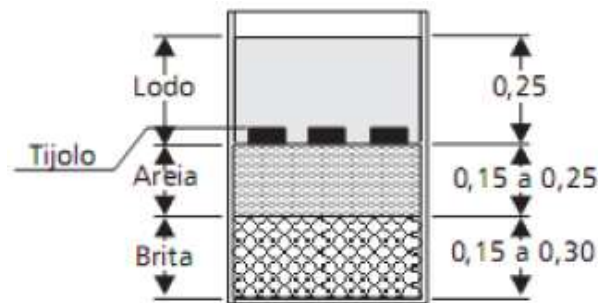
Nesse sentido, os dois principais fatores que influenciam a desidratação são o tipo de equipamento utilizado e as características do lodo. Além disso, a escolha do processo a ser adotado depende do tipo de lodo, da área disponível, da destinação final e das condições econômicas (NOVAK, 2006).

Os métodos naturais, por sua vez, representados basicamente pelos leitos de secagem e as lagoas de secagem, são frequentemente aplicados em sistemas de tratamento simplificados (ANDREOLI; FERNANDES, 1999). Os leitos de secagem são unidades projetadas e construídas geralmente em formato de tanques retangulares, destinadas à desidratação natural do lodo (JORDÃO; PESSOA, 1995). Na sua dinâmica de operação, a percolação é o processo mais favorável na remoção de água no início do processo, sendo a evaporação outro mecanismo fundamental na concentração de sólidos (SOARES; MATOS; BERNARDES, 2001).

Ademais, a secagem natural do lodo apresenta como resultado uma torta com baixo teor de umidade, otimizando a sua remoção, transporte e, inclusive, a redução de patógenos ocasionada pela exposição ao sol (VAN HAANDEL; LETTINGA, 1994). Esse método tem sido aplicado desde muito tempo e passa constantemente por adaptações, como por exemplo: os leitos de secagem a vácuo, de tela em cunha, tradicionais e pavimentados (ACHON;

BARROSO; CORDEIRO, 2008). Na Figura 3 é representado um modelo de um leito de secagem genérico.

Figura 3 - Modelo de leito de secagem



Fonte: Adaptado de MORTARA, 2011.

Em relação à disposição final do lodo, trata-se de uma etapa bastante relevante, sendo considerada um grande problema ambiental para as empresas de gerenciamento desse resíduo (METCALF; EDDY, 2002). Como principais opções de destinação, encontram-se a disposição no solo, em aterros, no mar e a incineração (MATTHEWS, 1992). Dessa forma, diante do crescente volume de lodo gerado nas ETE's, tem-se buscado alternativas de uso para esse produto, a fim de reduzir custos e evitar impactos ambientais.

2.7 POLÍMEROS

O termo polímero tem origem nas palavras gregas *poli* e *mero*, que significam, respectivamente, “muitos” e “unidade de repetição”. Sendo assim, um polímero consiste em uma macromolécula formada por inúmeras unidades de repetição, conectadas através de ligação covalente. Em outras palavras, no sentido mais técnico, um polímero é um material orgânico ou inorgânico de elevada massa molar, cuja estrutura se dá pela repetição de pequenas unidades (SEBASTIÃO; CANEVAROLO JÚNIOR, 2006).

O principal fator que interfere nas propriedades físicas dos polímeros é o comprimento de sua molécula, ou seja, sua massa molar. Sendo assim, considerando a grande variedade existente de polímeros com diferentes massas molares, encontra-se uma ampla variação nas propriedades destes compostos (SEBASTIÃO; CANEVAROLO JÚNIOR, 2006). Essa diversidade é o que torna os polímeros valiosos do ponto de vista da ciência e permite a sua aplicação em diversas áreas.

Os polímeros podem ser classificados em função da carga elétrica que apresentam, como aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos. Já em relação à sua origem, estes são divididos em sintéticos ou naturais (MANFIO, 2014). Ademais, os polímeros podem se apresentar em diferentes formas físicas: sólida (em pó); líquida; emulsão; gel; e em solução, sendo que as mais comuns são sólida, líquida e emulsão (WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1991).

Dentre as possíveis aplicações dos polímeros, o seu uso no processo de condicionamento do lodo de ETE's é bastante comum. Para esse caso, utiliza-se normalmente os catiônicos, que apresentam bons resultados no tratamento e auxiliam na desidratação do resíduo em questão. Isto se deve, pois, o lodo apresenta naturalmente biopolímeros aniônicos que são neutralizados pelo material catiônico, por meio da criação de ligações e, conseqüentemente, da redução da capacidade de retenção de água (WPCF, 1983; MORTARA, 2011).

Geralmente os polímeros são adicionados antes da etapa de desidratação e podem apresentar uma redução no teor de umidade de 90-99% para 65-85%, o que é determinado pelas características do resíduo a ser tratado (WPCF, 1988; METCALF; EDDY, 1991; MANFIO, 2014). Outro ponto importante é que a escolha do polímero deve levar em consideração estudos técnicos e econômicos, a fim de auxiliar na decisão por um produto orgânico ou inorgânico, por exemplo (MORTARA, 2011).

Embora os polímeros sintéticos (orgânicos e inorgânicos) têm sido empregados tradicionalmente, existe o risco de serem contaminados na sua produção ou de gerarem subprodutos considerados perigosos à saúde humana (LIMA, 2007). Além disso, pensando na aplicação de sais metálicos, outro fator relevante é a incorporação destes componentes à massa de lodo a ser desaguado, de aproximadamente 40%, o que se torna uma preocupação para os estudiosos (MORTARA, 2011).

Desse modo, o uso de polímeros naturais emerge como uma alternativa ao tratamento do lodo de esgoto, especificamente na etapa de condicionamento. Essa substituição além de apresentar menos riscos à saúde pública por se tratar de compostos naturais, oferece alguns benefícios como o aumento da velocidade de sedimentação dos flocos e a redução da dosagem de coagulantes primários, quando são adicionados como auxiliar de floculação (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

2.7.1 Modificação Química

A lignina possui uma estrutura complexa formada por suas inúmeras ligações químicas, com grande quantidade de sítios de reação que favorecem sua modificação (TRIPATHY; RANJAN, 2006). Um exemplo é a utilização de ligninas que, após modificações, podem ser aplicadas como adesivos, produtos de liberação controlada e quelantes (GAMBARATO, 2010; SILVA *et al.*, 1993; GONÇALVES; OVIEDO, 2002). Além disso, a lignina modificada pode ser aplicada como agente de coagulação e floculação no tratamento do lodo de esgoto (HASAN, 2018; WANG *et al.*, 2018; NAKANISHI *et al.*, 2011).

Dentre os grupos funcionais que compõem a lignina, os grupos OH fenólicos presentes nas subunidades de fenilpropanóides (C_6C_3) apresentam a maior reatividade da molécula para qualquer reação química. Entretanto, as ligações β -O-4 éter arílico e outras de interconexão desenvolvem um impedimento estérico ou ocupam os sítios reativos disponíveis, tornando limitada a reatividade da lignina. Diante disso, em alguns casos, é necessário modificá-la por meio de copolimerização para aumentar sua reatividade (HASAN, 2018).

A oxidação da lignina consiste em um método de modificação e pode ser executada através de processos enzimáticos ou químicos. O tipo enzimático é observado na natureza por meio da ação de fungos de podridão branca (Ascomicetos e Basidiomicetos), os quais utilizam um grupo de enzimas que oxidam seletivamente a lignina na presença de celulose e hemicelulose. Uma dessas enzimas é a lacase que atua na oxidação de compostos fenólicos, presentes na composição de ligninas, produzindo uma espécie de radical livre bastante reativo (LANGE; DECINA; CRESTINI, 2013).

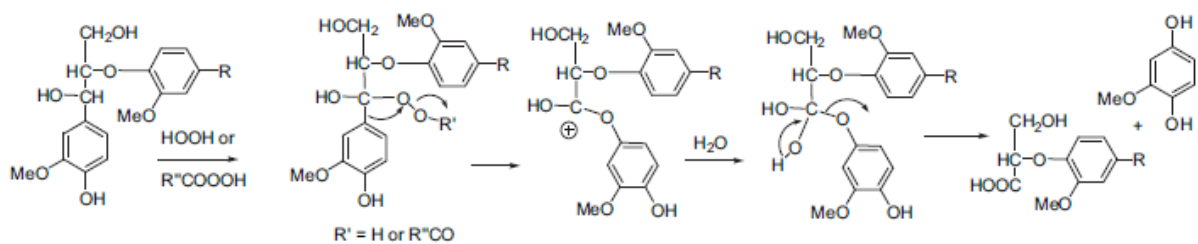
Os métodos químicos, por sua vez, podem ocorrer em meio ácido ou alcalino, sendo que este último pode ser realizado a partir de diferentes formas de oxidação: oxigênio como agente oxidante e sais de cobre (II) e cobalto (II) como catalisadores; peróxido de hidrogênio alcalino; ar atmosférico e paládio em gama-alumínio como catalisador (GAMBARATO, 2010). Já em meio ácido esse processo se dá pela auto-oxidação de alquilbenzenos para aldeídos e ácidos carboxílicos, usando como catalisadores os metais cobre e manganês (SHELDON; KOCHI, 1981).

Considerando a aplicação da lignina no lodo de esgoto, que é composto majoritariamente por água, a solubilidade representa um aspecto fundamental para o condicionamento desse resíduo. Dessa forma, entre os agentes oxidantes que podem ser empregados na modificação química de ligninas, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tem

recebido especial atenção, pois é responsável por introduzir grupos carboxilatos em sua estrutura e aumentar a solubilidade em água (MANCERA *et al.*, 2010). Segundo o estudo de Dalimova (2005), o tratamento de ligninas de espécies não lenhosas (*nonwood*) com H_2O_2 pode aumentar a quantidade de grupos carboxilatos, tornando-as mais solúveis em água.

A reação em meio ácido do peróxido de hidrogênio com a lignina extraída do bagaço da cana-de-açúcar pode ser representada pelo esquema da Figura 4. Embora a matéria-prima estudada neste trabalho seja a palha do milho, ela pertence à mesma família de gramíneas (Poaceae) do bagaço da cana-de-açúcar, ambas formadas de lignina do tipo G-S-H (guaiacila, siringila e *p*-hidroxifenila) (CHEN, 1991). Portanto, a reação mostrada pode ser considerada representativa para a palha do milho, ao menos a título de exemplificação.

Figura 4 - Mecanismo de reação da lignina com peróxido de hidrogênio (H_2O_2)



Fonte: Adaptado de MANCERA *et al.*, 2010.

Por meio desse processo, a lignina oxidada apresenta diversos grupos funcionais com elevada densidade eletrônica, como ácidos carboxílicos, compostos carbonilados e hidroxilados, além de anéis aromáticos (GAMBARATO, 2010). A sua aplicação tem sido objeto de muitos estudos, como descrito nos trabalhos de He, Gao e Fatehi (2017), que trataram a lignina Kraft com H_2O_2 , Mancera *et al.* (2010) e Nakanishi *et al.* (2011), ambos submetem a lignina do bagaço da cana-de-açúcar ao tratamento com H_2O_2 .

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar a aplicação da lignina da palha do milho como polímero condicionante no desaguamento do lodo de Estação de Tratamento de Esgoto, especificamente de uma lagoa de estabilização.

3.2 ESPECÍFICOS

- Extrair lignina da palha do milho por meio de diferentes métodos;
- Caracterizar a lignina obtida através de técnicas espectroscópicas, espectrométricas e gravimétricas;
- Condicionar o lodo com a lignina extraída e analisar o seu desaguamento;
- Realizar um tratamento de oxidação química da lignina a fim de melhorar a sua eficiência como polímero condicionante.

4 METODOLOGIA

O desenvolvimento do trabalho se deu em quatro principais etapas, sendo a extração da lignina por polpação soda; a caracterização físico-química dessa lignina; a extração da lignina pelo método Klason; e o condicionamento e desaguamento do lodo. É importante ressaltar que o processo de condicionamento foi realizado apenas com a lignina obtida pelo método Klason, devido ao bom rendimento apresentado pelo mesmo.

4.1 EXTRAÇÃO DA LIGNINA SODA

A palha do milho foi coletada em setembro de 2018, no sequeiro da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – *Campus* Lagoa do Sino, localizada na Rodovia Lauri Simões de Barros, km 12 - SP-189 - Aracaçú, Buri – SP, com coordenadas: latitude 23°36'19.65"S e longitude 48°32'57.72"O (Figura 5).

Figura 5 - Localização da coleta da palha (lignina soda)



Fonte: Google Earth, 2019.

Apesar da palha ser colhida já seca, realizou-se um tratamento de secagem em estufa de circulação de ar (New Lab - N1040) a 40 °C constantes por 48 horas. Em seguida, a palha foi triturada com auxílio de um liquidificador comum (Philips Walita) e submetida ao processo de polpação soda, conforme a metodologia de Maziero *et al.* (2012).

Extraíu-se três amostras de lignina pelo mesmo método, alterando apenas a concentração da solução de NaOH utilizada, 0,25, 0,50 e 1 mol.L⁻¹, respectivamente. Inicialmente, misturou-se em um recipiente de vidro com tampa 20 g de palha triturada e 200 mL de solução de NaOH 0,25 mol.L⁻¹, preparada com NaOH em lentilhas P.A. (Neon), proporção 1:10 (m:v). A mistura foi submetida à autoclave (Digitale AV30) a 121 °C por 1 hora, para auxiliar o processo de deslignificação.

Após, filtrou-se em pano de algodão e obteve-se um licor preto (Figura 6). Determinou-se o pH do licor através de um pHmetro (Jenway) e corrigiu-se o para aproximadamente 5,5 com HCl 37% P.A. (Qhemis). Posteriormente, colocou-se o licor no evaporador rotativo (Fisatom – 802) à temperatura de 90 °C para extração da água, a fim de concentrá-lo. Em seguida, aferiu-se o volume resultante, adicionou-se o dobro de álcool etílico 96° GL hidratado (Synth) e deixou-se a mistura em repouso por 20 horas, aproximadamente, para a precipitação da hemicelulose.

Figura 6 - Mistura filtrada e licor obtido



Fonte: Próprio autor.

Finalizado o repouso, filtrou-se a vácuo e lavou-se cuidadosamente o precipitado formado (hemicelulose) com álcool etílico 96° até apresentar uma coloração marrom claro. Após isso, o mesmo foi tratado para neutralizar o pH e, então, descartado. A solução resultante da filtração e lavagem foi colocada novamente no evaporador rotativo a 70 °C para extração do álcool. Ao longo do processo, pôde-se observar um sólido escuro, lignina, precipitando no fundo do balão volumétrico (Figura 7). Esperou-se até não se observar mais a precipitação.

Figura 7 - Lignina soda precipitada no fundo do balão volumétrico



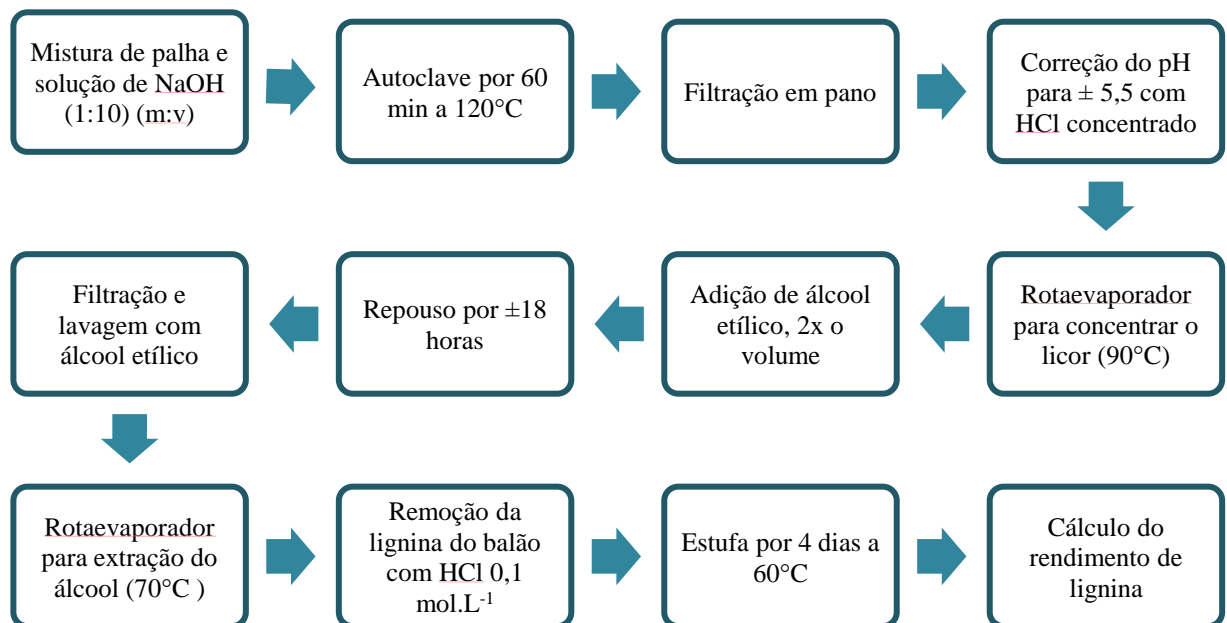
Fonte: Próprio autor.

Lavou-se o balão com solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹ para remoção da lignina e filtrou-se a vácuo. O papel filtro contendo os sólidos de lignina foi colocado sobre um vidro de relógio e deixado em estufa de secagem e esterilização (Solab SL-100) a 60 °C por 4 dias. Feito isso, pesou-se a massa de lignina seca e calculou-se o rendimento da extração em relação à massa inicial de palha de milho (20 g), por meio da Equação 1.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{massa de lignina}}{\text{massa de palha}} \times 100 \quad (1)$$

O procedimento realizado pode ser conferido através da Figura 8, na qual é apresentado por meio de um fluxograma.

Figura 8 - Processo de extração da lignina soda



Fonte: Próprio autor.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA SODA

4.2.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, *campus* São Carlos, pela técnica de laboratório Luciana Vizotto. Preparou-se, em um almofariz, uma mistura da amostra de lignina com KBr seco na proporção 1:100 (m:m),

respectivamente. Em seguida, com auxílio de um espectrofotômetro (Shimadzu IRPrestige-21), fez-se a leitura entre o intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de H (RMN ^1H)

A análise foi conduzida no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, *campus* São Carlos, pelo professor Dr. Tiago Venâncio. Dissolveu-se 10 mg da amostra de lignina em 500 μL de DMSO-d_6 e obteve-se os espectros por meio do equipamento Bruker Avance III - 400, operando a 400 MHz, campo magnético de 9.4 T a 80 $^\circ\text{C}$.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

O experimento foi realizado no Departamento de Física, Química e Matemática da Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, com auxílio do aluno de doutorado João Otávio Poletto Tomeleri. A morfologia da lignina foi determinada a partir de 15 mg de amostra, em Microscópio modelo Hitachi TM3000, operando com voltagens de 5 e 15 kV. Neste mesmo equipamento, realizou-se a Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS) com o intuito de analisar a composição mineralógica da amostra de lignina.

4.2.4 Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis)

A análise foi executada no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, *campus* São Carlos, pela técnica de laboratório Dorai Periotto. Dissolveu-se 0,3 mg da amostra em 3 mL de acetona e transferiu-se a solução para uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Em seguida, com auxílio de um espectrofotômetro (U-2001 da Hitachi), realizou-se a leitura entre o intervalo de 190 a 900 nm.

4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

Realizou-se a análise no Instituto de Química de São Carlos (LATEQS), da Universidade de São Paulo, *campus* São Carlos, com auxílio da técnica de laboratório Dra. Ana Paula Garcia Ferreira. Pesou-se aproximadamente 9,0 mg de amostra e realizou-se a

varredura de temperatura entre 20 e 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ e em atmosfera dinâmica de nitrogênio a uma vazão de 50,0 mL.min⁻¹. A análise foi realizada por meio de um analisador TGA da TA Instruments, modelo Q600.

4.3 EXTRAÇÃO DA LIGNINA KLASON

A palha do milho foi coletada em fevereiro de 2019 na residência de um agricultor familiar, no município de Campina do Monte Alegre - SP, que possui as coordenadas latitude 23°35'38.61"S e longitude 48°28'51.97"O (Figura 9).

Figura 9 - Localização da coleta da palha (lignina Klason)



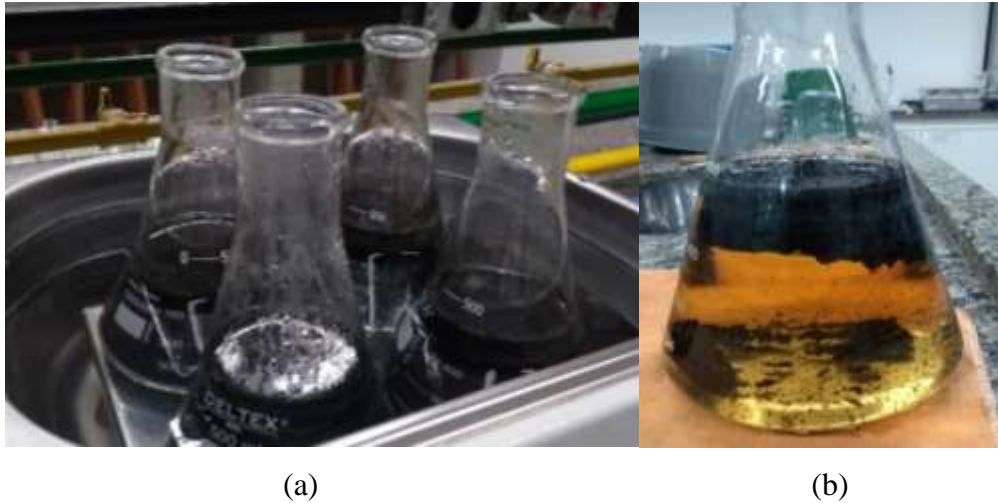
Fonte: Google Earth, 2020.

Inicialmente, realizou-se um tratamento de secagem em estufa de circulação de ar (New Lab - N1040) a 40 °C por 48 horas. Em seguida, a palha foi triturada em um liquidificador (Philips Walita) e submetida ao processo de extração Klason, conforme a norma TAPPI T 222 om-02 (2002), com algumas adaptações descritas a seguir.

Preparou-se uma mistura com 5 g de palha triturada e 75 mL de H₂SO₄ 72% em um béquer de 250 mL, obedecendo a proporção 1:15 (m:v). A mistura foi colocada em agitação por 2 horas em um agitador magnético, para auxiliar na hidrólise ácida. Após esse tempo, adicionou-se água destilada até a diluição do ácido para 3% (aproximadamente 1,8 L de água

destilada) e o conteúdo foi transferido para quatro erlenmeyers de 500 mL cada. O material foi colocado em banho-maria a 60 °C durante 4 horas (Figura 10).

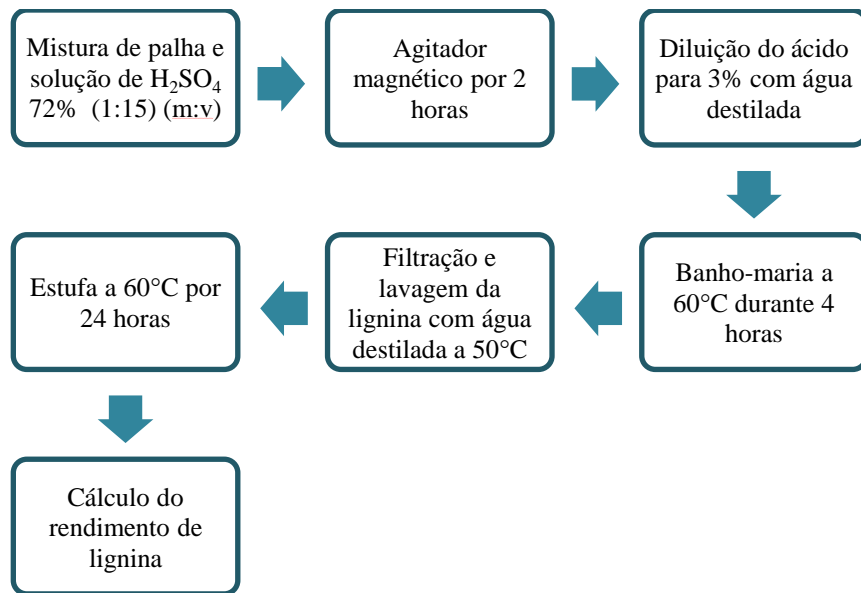
Figura 10 - Etapas finais da extração: (a) mistura em banho-maria; (b) precipitação da lignina Klason



Fonte: Próprio autor.

Em seguida, filtrou-se a lignina resultante em funil de vidro e papel filtro, lavando com água destilada quente (50 °C) até que o pH do líquido coletado estivesse próximo à neutralidade (aproximadamente 3 L de água destilada). A lignina obtida foi colocada em estufa a 60 °C por 24 horas. Todo o procedimento foi realizado três vezes para obter a quantidade de lignina desejada. Na Figura 11 é apresentado um fluxograma para a melhor compreensão do método.

Figura 11 - Processo de extração da lignina Klason



Fonte: Próprio autor.

4.4 COLETA E ARMAZENAMENTO DO LODO

O lodo foi coletado na lagoa de estabilização do município de Campina do Monte Alegre - SP, com as coordenadas latitude $23^\circ35'36.45''\text{S}$ e longitude $48^\circ29'36.80''\text{O}$ (Figura 12).

Figura 12 - Localização da coleta do lodo



Fonte: Google Earth, 2020.

O material foi coletado com auxílio de uma draga Van Veen (Milan), com capacidade de 2,45 L, e foi armazenado em um balde de plástico comum de 20 L, onde permaneceu até o final das análises, que ocorreram em uma semana. No total, foram retirados cerca de 7 L de lodo.

4.5 LEITOS DE SECAGEM

Foram construídos quatro leitos de secagem conforme as especificações da NBR 12209/1992 (ABNT, 1992), adaptados para uma escala de bancada. Para cada leito, utilizou-se um tubo de PVC branco de 50 mm de diâmetro e 1,25 m de comprimento. Na extremidade inferior do tubo, fixou-se dois fragmentos sobrepostos de telas de nylon branca, malha 2x2 mm, com auxílio de uma abraçadeira (1x1.1/2") (Figura 13).

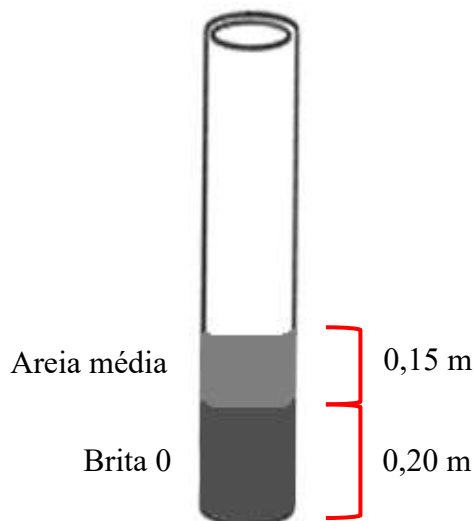
Figura 13 - Detalhe da tela de nylon com abraçadeira



Fonte: Próprio autor.

Adicionou-se, então, uma camada de 0,20 m de brita 0 (pedrisco) e, acima desta, uma camada de 0,15 m de areia média (Figura 14 (a)). Após, os leitos foram identificados e fixados a suportes universais com auxílio de garras. Posteriormente, foram dispostos sobre a bancada do laboratório e amarrados com barbante, conforme ilustrado na Figura 14 (b).

Figura 14 - Leitos de secagem: (a) configuração adotada; (b) disposição dos leitos



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor.

4.6 CONDICIONAMENTO E DESAGUAMENTO DO LODO

Primeiramente, homogeneizou-se o lodo armazenado com um bastão de vidro e, com auxílio de um béquer de 1 L, pesou-se exatamente 732,9 g de lodo. Essa massa foi considerada como referência para evitar possíveis diferenças entre cada amostragem. Em seguida, adicionou-se 94 mL de água destilada ao lodo para facilitar a manipulação do mesmo e agitou-se em um liquidificador (Philips Walita), na velocidade média por 1 minuto. Esse procedimento foi realizado para as concentrações 0; 0,1; 0,5 e 1,0 g.L⁻¹ de lignina, que foi macerada previamente e adicionada em pó ao lodo antes da agitação no liquidificador.

Após o condicionamento, o conteúdo foi depositado na extremidade superior dos leitos de secagem, sendo que um deles foi o controle (sem lignina) e os outros três receberam a respectiva concentração. Na sequência, foram adicionados 75 mL de água destilada para garantir que o material não permanecesse na parede do tubo. Para avaliar o desaguamento,

esperou-se um tempo médio de 18 horas e aferiu-se o volume de água coletada no béquer para cada sistema. A análise foi executada em triplicata, sendo que os leitos de secagem foram esvaziados, lavados e montados a cada batelada.

4.7 SÓLIDOS TOTAIS

Passado o período de desaguamento de cada batelada, coletou-se 50 mL da torta seca de lodo de cada um dos leitos e realizou-se a análise de Sólidos Totais, conforme a metodologia descrita em APHA (2012).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 EXTRAÇÃO DA LIGNINA SODA

O processo de extração foi aplicado inicialmente à palha do milho ainda verde e observou-se um rendimento nulo para as concentrações de 0,25 e 0,50 mol.L⁻¹ da solução de NaOH, e um valor maior (0,75%) para a concentração de 1 mol.L⁻¹ que, ainda assim, foi consideravelmente baixo. Diante disso, desenvolveu-se a mesma metodologia com a palha do milho seca, porém parcialmente fungada. O resultado de rendimento para a solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ foi ligeiramente melhor (2,22%), comprovando que o teor de lignina aumenta com a maturidade do vegetal, conforme descrito por Soest (1994).

Além disso, notou-se que a deslignificação e, conseqüentemente, o rendimento de lignina são maiores com o aumento da concentração da solução de NaOH. No entanto, segundo Mazzuco *et al.* (2002), o ataque de fungos ao vegetal pode comprometer o seu valor nutricional através de alterações na composição química. Com isso, embora a palha seca tenha apresentado maior rendimento, esse resultado pode não ser representativo da mesma em condições saudáveis. Entretanto, para o presente estudo, utilizou-se a lignina obtida com solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ a partir da palha seca, que foi a de maior rendimento, para o processo de caracterização.

Os sólidos de lignina resultantes da filtração mostraram-se parcialmente marrons (Figura 15), que são semelhantes àqueles obtidos por Costa (2014) no seu trabalho com o bagaço da cana-de-açúcar. É importante salientar que, durante o processo de precipitação da lignina, observou-se que as partes precipitadas primeiro no balão apresentaram coloração mais escura e maior rigidez. Por outro lado, aquelas precipitadas posteriormente

apresentaram-se mais claras e menos concisas. Diante disso, aparentemente, o tempo de precipitação influenciou nas características dos aglomerados de lignina.

Figura 15 - Amostra de lignina soda após filtração

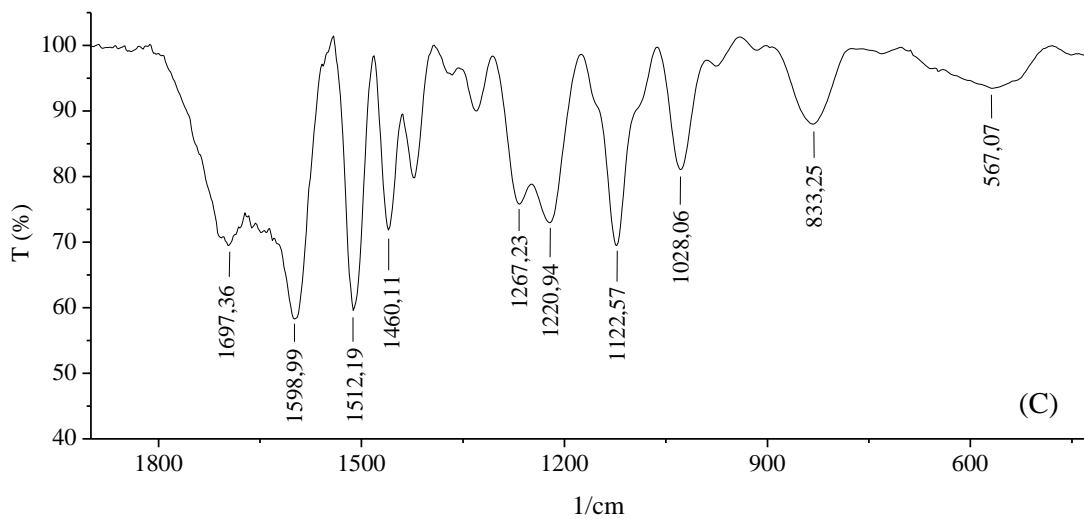
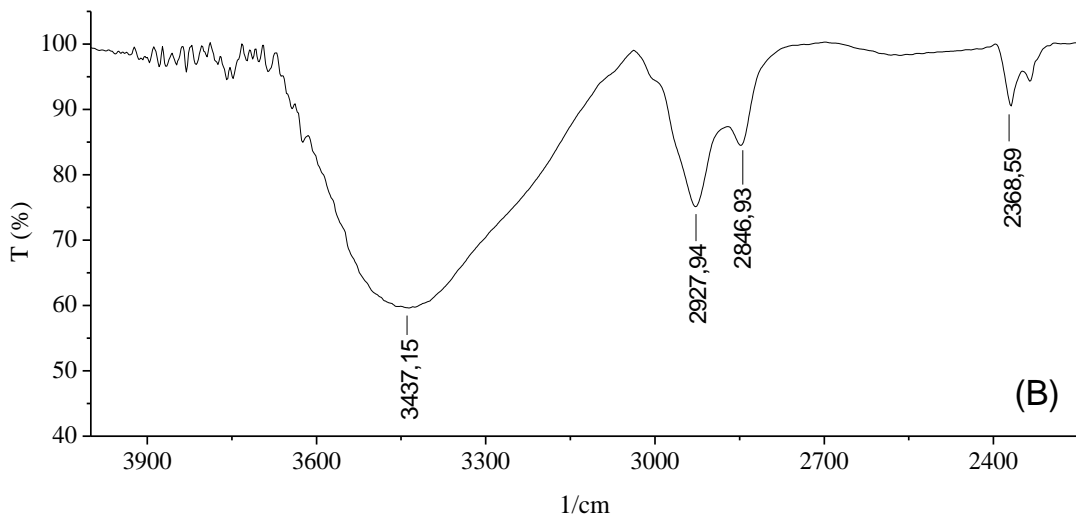
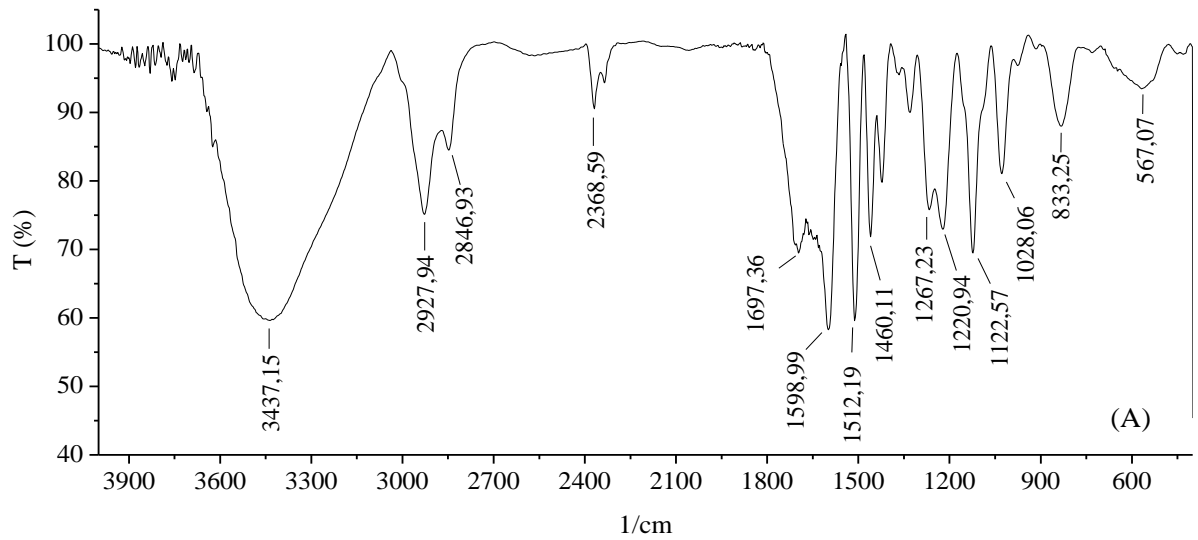


Fonte: Próprio autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA LIGNINA SODA

Para a caracterização da amostra de lignina, a fim de determinar características químicas importantes, realizou-se a espectroscopia de FTIR. A partir do espectro gerado (Figura 16) e da Tabela 1, referente às principais absorções no infravermelho para ligninas, verificou-se uma absorção intensa próxima a 3437 cm^{-1} que está relacionada à presença de ligações OH (fenólico e alifático). Notou-se uma absorção menos pronunciada em 2927 cm^{-1} referente aos grupos $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ e outra próxima a 1700 cm^{-1} indicando a presença de $\text{C}=\text{O}$ não conjugada. Além disso, constatou-se dois sinais entre o intervalo de $1600\text{-}1512\text{ cm}^{-1}$, relativos a esqueletos aromáticos na amostra, representando os sinais de maior intensidade do espectro. Isto se justifica pelo caráter aromático atribuído à molécula de lignina (MARABEZI, 2009).

Figura 16 - Espectro de FTIR da lignina soda: (a) 4000 a 400 cm^{-1} ; (b) 4000 a 2250 cm^{-1} ; (c) 1900 a 400 cm^{-1}



Fonte: Próprio autor.

Foram observadas absorções próximas a 1460 e 1220 cm^{-1} devido a deformações assimétricas de grupos $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ e ligações OH fenólico + grupos éter, respectivamente. Registrou-se, também, sinais em torno de 1122 cm^{-1} que indicam a presença de ligações C-H de anéis guaiacólicos (Figura 16). Apesar de sinais pouco expressivos para anéis siringílicos e *p*-hidroxifenílicos, o espectro de IV apresentou um comportamento característico para uma amostra de lignina do tipo GSH (SALIBA *et al.*, 2001). Vale ressaltar, entretanto, que o espectro pode apresentar algumas singularidades quando se obtém lignina de diferentes origens (TEJADO *et al.*, 2007).

Como há poucos trabalhos na literatura sobre a lignina da palha do milho, utilizou-se dados de caracterização da lignina extraída por polpação soda do bagaço da cana-de-açúcar, dos trabalhos de Costa (2014) e Costa *et al.* (2017), para uma comparação (Tabela 4). Com isso, observa-se uma baixa variação nos valores de absorção entre as ligninas obtidas de diferentes matérias-primas, o milho e a cana-de-açúcar, ambas classificadas como gramíneas e, portanto, constituídas de lignina do tipo GSH (CHEN, 1991).

Tabela 4 - Principais sinais de absorção (cm^{-1}) no IV para ligninas de diferentes origens

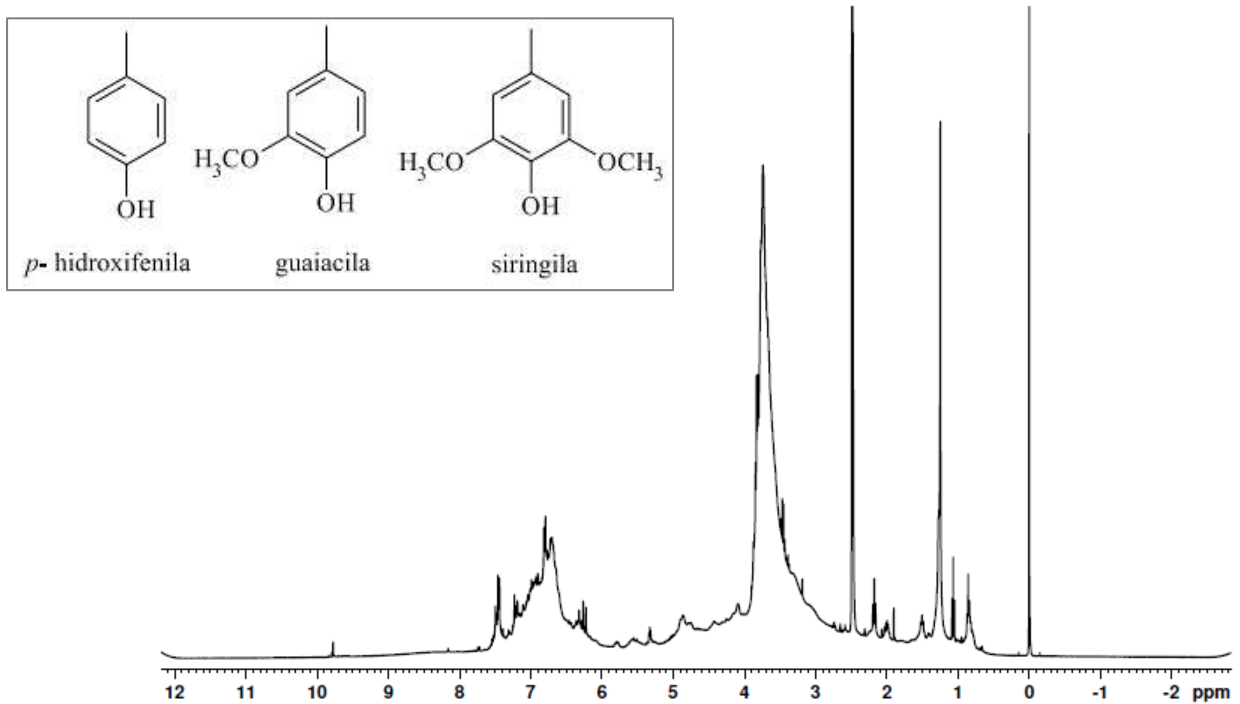
Lignina soda	Lignina (COSTA, 2014) (COSTA <i>et al.</i>, 2017)	Atribuição
3437	3404	OH fenólico e alifático
2927	2913	C-H (aromáticos)
1697	1692	C=O não conjugada
1598	1595	Esqueleto aromático
1330	1340	C-O de unidades siringila
1220	1226	OH fenólico + éter

Fonte: Próprio autor.

Outra análise realizada foi a espectrometria de RMN ^1H , que se trata de uma técnica analítica capaz de determinar as estruturas moleculares de compostos naturais, como a lignina (FUKUSHIMA; HATFIELD, 2003). Vale ressaltar que as ligninas possuem alto peso molecular e por se tratar de um polímero apresentam dificuldades na realização da RMN, devido à baixa mobilidade de suas moléculas em soluções, impossibilitando a leitura de sinais

bem definidos (COSTA, 2014). O espectro obtido para a lignina soda é mostrado na Figura 17.

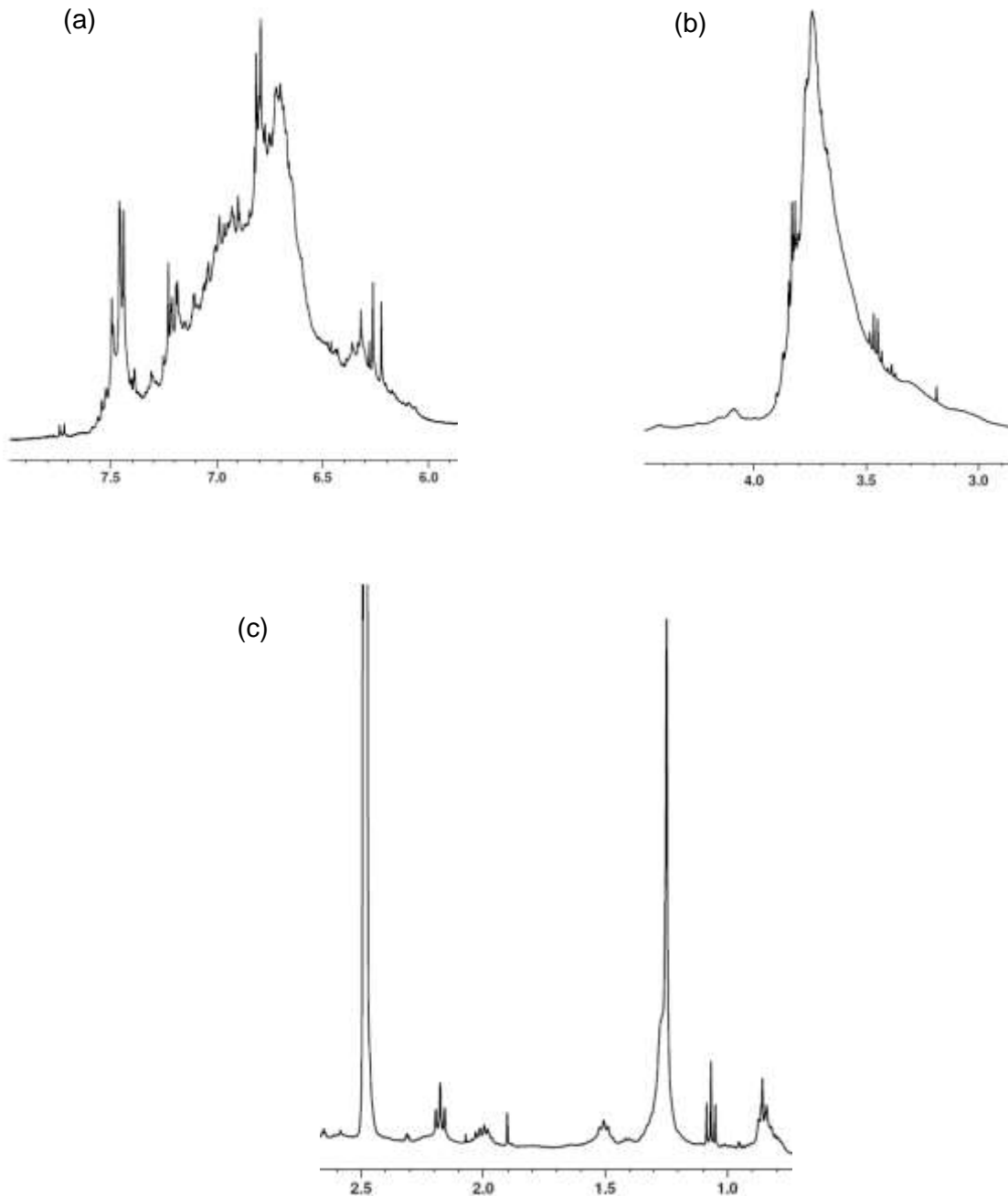
Figura 17 - Espectro de RMN ^1H para a lignina soda (solubilizada em DMSO- d_6 , temperatura de 80°C e operando a 400 MHz)



Fonte: Próprio autor.

Para se ter uma melhor compreensão dos resultados da RMN, realizou-se ampliações do espectro (Figura 18). Por meio desta, observou-se alguns sinais entre a região de 7,6 - 6,4 ppm referentes a hidrogênios aromáticos, que são encontrados nas unidades guaiacila, siringila e *p*-hidroxifenila, constituintes da lignina. Os sinais entre 6,4 - 5,9 estão associados aos prótons das ligações β -vinílico e benzílicos (Figura 18 (a)) (TEJADO *et al.*, 2007).

Figura 18 - Ampliações do espectro de RMN ^1H para a lignina soda: (a) 6,0 – 8,0 ppm; (b) 3,0 – 4,0 ppm; (c) 0,8 – 2,5 ppm



Fonte: Próprio autor.

Outros sinais mais intensos são observados no intervalo de 4,0 - 3,0 ppm que correspondem a hidrogênios metoxílicos e outros ligados ao carbono carbonílico da molécula de lignina (Figura 18 (b)). O sinal observado em 2,5 ppm deve-se ao solvente DMSO- d_6 utilizado na análise (COSTA, 2014), enquanto aqueles na região de 2,3 - 1,9 ppm correspondem aos hidrogênios acetoxílicos aromáticos. Também, observou-se sinais menos

intensos entre 1,7 - 1,4 ppm que representam os hidrogênios acetil ligados a alifáticos. Ademais, notou-se deslocamentos químicos de intensidade variada entre 1,4 - 0,8 ppm, relativos a hidrogênios alifáticos saturados, sendo o de maior intensidade perto de 1,3 ppm (Figura 18 (c)).

Para efeito de comparação, elaborou-se a Tabela 5 com os principais sinais do espectro de RMN ^1H para a lignina extraída por polpação soda a partir do bagaço da cana-de-açúcar. Assim como na análise de FTIR, não se constatou grandes variações nos sinais entre as ligninas de diferentes fontes. Além disso, analisando os trabalhos de Tejado *et al.* (2007) e Quinelato (2016), que caracterizaram ligninas de diferentes origens e métodos de extração, notou-se também pouca variação entre os espectros que, por sua vez, está relacionada a divergências na estrutura da lignina quando se altera o vegetal (SALIBA *et al.*, 2001).

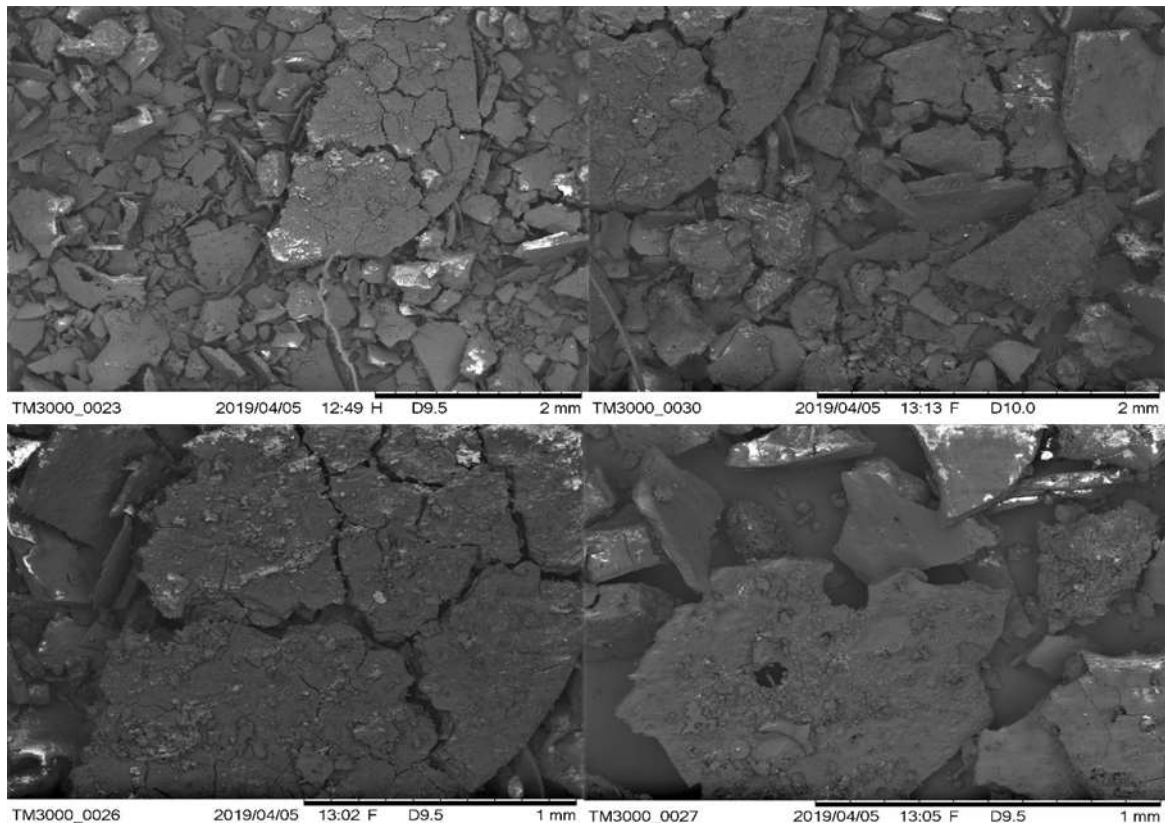
Tabela 5 - Principais sinais (ppm) do espectro de RMN ^1H para ligninas de diferentes origens

Lignina soda	Lignina (COSTA, 2014)	Atribuição
7,6 - 6,4	8,0 - 6,0	Aromáticos e vinílicos
6,4 - 5,9	-	β -vinílico e benzílicos
4,0 - 3,0	4,0 - 3,4	Metoxílicos e outros ligados ao carbono carbonílico
2,3 - 1,9	2,2 - 1,9	Acetoxílicos aromáticos
1,7 - 1,4	1,6 - 1,4	Acetoxílicos alifáticos
1,4 - 0,8	1,3 - 0,8	Alifáticos saturados

Fonte: Próprio autor.

Para avaliar a morfologia da lignina, utilizou-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que possibilita o estudo direto da superfície de materiais poliméricos. As imagens capturadas estão exibidas na Figura 19.

Figura 19 - MEV da lignina soda, ampliações de 30, 50, 80 e 100 vezes

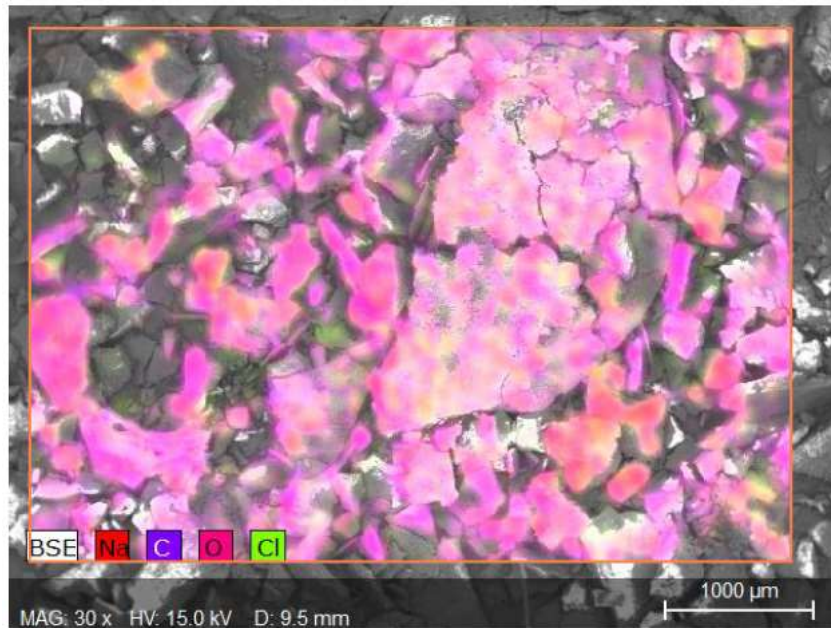


Fonte: Próprio autor.

Observa-se estruturas predominantemente retilíneas, irregulares e afiadas, além de superfícies um pouco ásperas e fraturas bem definidas. Os pontos brancos nas imagens correspondem ao efeito de carregamento, que é provocado pelo acúmulo de cargas em amostras isolantes, isto é, não condutoras como a lignina. Em decorrência disso, são gerados campos elétricos intensos na amostra que podem prejudicar a qualidade das imagens e, conseqüentemente, dos dados analisados (HINRICHS; VASCONCELLOS, 2014). Esse foi o motivo pelo qual não foram registradas imagens com maiores ampliações. No entanto, ainda assim, foi possível identificar a morfologia da lignina e observar detalhes importantes.

A fim de se entender a composição mineralógica da amostra, realizou-se a Espectroscopia de raios-X por Dispersão de Energia (EDS). Nessa técnica, pode-se identificar os elementos químicos presentes na amostra através da posição dos sinais ao longo do espectro, bem como sua intensidade. O resultado da análise está disposto na Figura 20.

Figura 20 - Mapa elementar da lignina soda

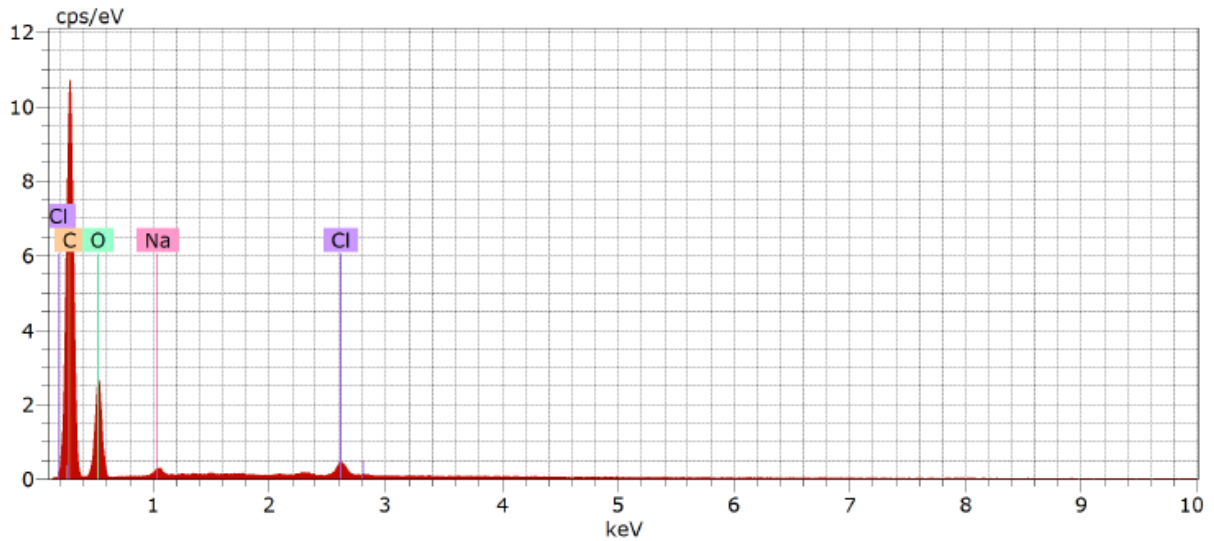


Fonte: Próprio autor.

O mapa da Figura 20 consiste em uma análise qualitativa da amostra, identificando os elementos presentes em sua estrutura por meio de diferentes cores. Sendo assim, observa-se a predominância das cores rosa e roxo, que correspondem ao oxigênio (O) e ao carbono (C), respectivamente. Além disso, verifica-se manchas vermelhas e verdes em menores proporções, referentes ao sódio (Na) e ao cloro (Cl), respectivamente.

Como a lignina é um polímero orgânico, é normal que se identifique a presença de carbono e oxigênio em sua molécula. Entretanto, os elementos sódio e cloro não são encontrados naturalmente na lignina e, por isso, correspondem a resíduos do processo de extração. O sódio proveniente do reagente hidróxido de sódio (NaOH) e o cloro do ácido clorídrico (HCl), ambos utilizados na deslignificação da palha do milho. A intensidade relativa de cada elemento pode ser analisada no espectro da Figura 21.

Figura 21 - Espectro de EDS da lignina soda

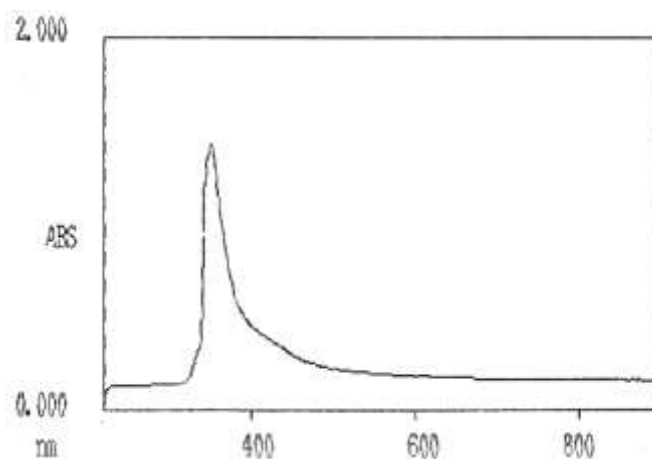


Fonte: Próprio autor.

Assim como verificado no mapa elementar, observa-se no espectro a presença de carbono e oxigênio em maior intensidade, enquanto sódio e cloro apresentam-se de maneira menos pronunciada. Diante disso, fica evidente a influência do método de extração sobre a amostra de lignina, provocando alterações em sua composição natural, mesmo que em pequenas proporções.

Outra análise frequentemente usada para caracterização de amostras orgânicas é a espectroscopia no UV-Vis. Trata-se de um método simples que permite a identificação e determinação de muitas espécies, bem como a elucidação de sua estrutura (SKOOG *et al.*, 2014). O espectro obtido para a lignina soda é mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Espectro de UV-Vis da lignina soda



Fonte: Próprio autor.

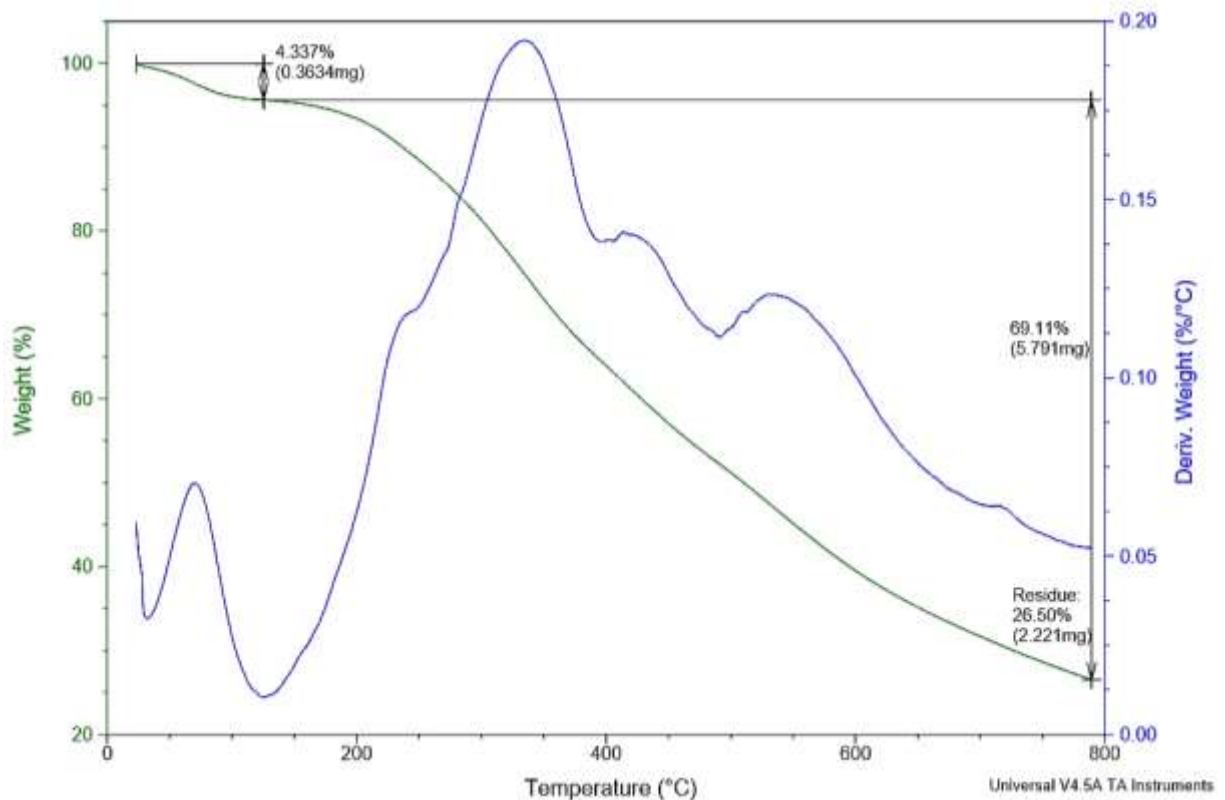
Um espectro típico para ligninas, no geral, apresenta um máximo de absorção próximo a 280 nm e outros dois sinais menos intensos na região de 230 nm e 200-215 nm (FENGEL; WEGENER, 1984). No espectro da Figura 22, entretanto, verifica-se um único pico em 350 nm, referente à absorção máxima, apresentando um deslocamento do que era esperado pela literatura.

Dentre as possíveis justificativas para essa divergência, pode-se citar a dificuldade encontrada no preparo da amostra previamente à análise, a qual não se dissolveu totalmente no solvente utilizado, a acetona. Vale ressaltar que, inicialmente, preparou-se a amostra com 1,4-Dioxano, que é um solvente bastante empregado em análises UV, porém a dissolução da lignina foi menor ainda. Ademais, os espectros de absorção no UV-Vis sofrem influência de algumas variáveis, como temperatura, pH, concentração de eletrólitos e presença de interferentes (SKOOG *et al.*, 2014).

Além disso, uma das alterações mais significativas no espectro de UV de ligninas deve-se à perda do seu caráter aromático, provocada por cloração ou tratamentos com clorito (FENGEL; WEGENER, 1984). Pensando nisso, a presença residual de cloro oriundo do processo de extração da lignina, evidenciada anteriormente nas análises de MEV e EDS, pode ter influenciado na obtenção do espectro.

Já para avaliar o comportamento da lignina frente à alteração de temperatura, executou-se a análise termogravimétrica (TGA), por meio da qual se pode acompanhar a variação da massa da amostra quando se alteram as condições térmicas. O espectro da análise TGA para a lignina soda é exibido na Figura 23.

Figura 23 - Espectro da TGA da lignina soda



Fonte: Próprio autor.

Por meio da curva termogravimétrica (TG), linha verde da Figura 23, observa-se dois principais estágios de degradação térmica. O primeiro vai até aproximadamente 125 °C e está relacionado à perda de umidade da amostra, no qual houve uma redução de 4,34% da massa. O segundo estágio inicia-se próximo a 125 °C e se estende até 800 °C, onde se verificou uma perda de massa de 69,11%, equivalente a 5,79 mg do peso inicial (8,38 mg). Este estágio refere-se à degradação, de fato, da lignina (GAMBARATO, 2014).

Além disso, nota-se que em 800 °C não houve a total degradação da lignina, obtendo uma massa residual de 26,5% e evidenciando a estabilidade térmica do composto. O principal motivo para um intervalo de degradação amplo refere-se aos grupos funcionais presentes na lignina, que se diferenciam na estabilidade térmica e, por isso, apresentam diferentes temperaturas de degradação (MARABEZI, 2012). Este comportamento é comprovado pela curva DTG, representada em azul na Figura 23, que mostra as diferentes etapas de degradação, indicadas pelos picos, entre o intervalo de 125 a 800 °C.

A curva DTG refere-se à primeira derivada da curva TG e indica a taxa de degradação térmica, na qual observou-se a máxima em 334 °C, que está relacionada à ruptura de ligações interunidades, levando à perda de fenóis monoméricos e carboidratos, além da degradação de

anéis aromáticos. Resultados similares foram encontrados por Xiao, Sun e Sun (2001) e Monteil-Rivera *et al.* (2013).

5.3 EXTRAÇÃO DA LIGNINA KLASON

A extração com o método Klason foi realizada com o intuito de aumentar o rendimento de lignina e conseguir uma quantidade suficiente para os experimentos com o lodo. Isso, pois, o rendimento obtido com a polpação soda, descrito anteriormente, mostrou-se inferior ao desejado.

A massa total de lignina obtida foi de 3,69 g, que corresponde a um rendimento de 24,6%. Esse resultado foi obtido após três extrações, sendo que em cada uma usou-se inicialmente 5 g de palha do milho. Tal valor de rendimento está próximo ao encontrado por Horst *et al.* (2014), de 21,1%, que também tratou, dentre outras matérias-primas, a palha do milho com o método Klason. A Figura 24 mostra a lignina extraída após a filtragem e secagem, onde se observa sólidos concisos e de coloração preta, mais escuros do que aqueles obtidos pelo método soda.

Figura 24 - Amostra de lignina Klason: (a) após filtragem; (b) após secagem e trituração



(a)

(b)

Fonte: Próprio autor.

Com o intuito de melhorar o rendimento, foram empregadas quantidades maiores de palha e, proporcionalmente, de ácido sulfúrico, mas os valores encontrados foram menores ou nulo. Isto pode estar relacionado às limitações do laboratório, como o tamanho do

equipamento do banho-maria que era pequeno, entre outros. Dessa forma, optou-se por continuar as extrações a partir de 5 g de palha de milho.

Foi observado que o tamanho da palha influencia no processo de hidrólise ácida e, conseqüentemente, nas etapas posteriores, uma vez que quanto mais triturada ela estava maior foi o rendimento encontrado. Além disso, quando a mesma foi utilizada em dimensões maiores, notou-se que após o banho-maria ainda havia resíduos de palha, dificultando sua remoção durante a filtração.

Como principais desvantagens deste método, tem-se o grande volume de ácido sulfúrico e o longo tempo demandado na filtração (GOMIDE; DEMUNER, 1986). Ademais, devido ao ácido, faz-se necessária uma lavagem com bastante água destilada, que se não realizada de forma adequada pode favorecer a combustão do papel filtro quando submetido à estufa.

Por fim, sabe-se que o método de extração de lignina Klason é bastante empregado para plantas coníferas, como o pinus, necessitando de tratamentos adicionais quando aplicado a outros tipos de vegetais, como é o caso da palha do milho (BRUMANO, 2015).

5.4 CONDICIONAMENTO E DESAGUAMENTO DO LODO

Apesar de se embasar nas especificações da NBR 12209/1992, que trata sobre projetos de estações de tratamento de esgoto, na qual se recomenda o uso de três camadas de britas 1,2,3 e 4, neste estudo optou-se por uma única camada de brita 0. Essa alteração foi realizada devido ao diâmetro do tubo escolhido (50 mm), o que tornaria inviável o uso de britas maiores, podendo até comprometer os resultados da pesquisa.

Outro ponto importante a se comentar é sobre a influência da areia dos leitos no desaguamento, pois, embora a camada de brita tenha a função de suportá-la, alguns grãos podem penetrar nos poros das britas e sair no percolado. Dessa forma, previamente às análises, foi adicionada água nos leitos para remover essa areia. Ademais, caso fosse observado grande quantidade da mesma no líquido coletado, após o desaguamento, poderia ser aplicada uma filtragem em papel filtro. Entretanto, neste experimento isto não foi necessário.

No tratamento do lodo, o processo de condicionamento tem grande importância devido à melhora que proporciona no desaguamento, seja pela ação química de flocculantes ou diferentes mecanismos físicos (ZHOU *et al.*, 2014). Dependendo do agente químico aplicado,

o teor de água no lodo pode ser reduzido em até 80% após a etapa de desidratação (CHEN; YANG; GU, 2001).

Para o tratamento com a lignina, em função da pequena quantidade extraída, foram preparadas baixas concentrações para que a análise pudesse ser repetida, no mínimo, três vezes, a fim de controlar possível variabilidade dos resultados. Sendo assim, os volumes coletados nos leitos de secagem após cada batelada estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 - Volumes (mL) obtidos após condicionamento com lignina

Batelada	Concentração de lignina (g.L ⁻¹)			
	0	0,1	0,5	1,0
1	165,00	155,00	142,00	145,00
2	172,00	168,00	152,00	175,00
3	183,00	171,00	163,00	157,00
Média	173,33	164,67	152,33	159,00

Fonte: Próprio autor.

Por meio da Tabela 6, observa-se que o sistema controle (0 g.L⁻¹ de lignina) apresentou a maior média de volume coletado, 173,33 mL, seguido das concentrações 0,1; 1,0 e 0,5 g.L⁻¹ de lignina. Como justificativa, neste primeiro momento, tem-se a ocorrência de possíveis erros durante a construção e fixação dos leitos que, apesar de se buscar a equivalência entre os mesmos, podem haver diferenças. Além disso, podem ter ocorrido erros na aferição dos valores, tanto por parte das vidrarias como do responsável pela leitura.

Por outro lado, os compostos flocculantes são geralmente polieletrólitos, cujos mecanismos de atuação são dependentes do tamanho da cadeia molecular e da densidade de cargas (KUUTTI *et al.*, 2011). Tais agentes podem ser constituídos de unidades monoméricas com diferentes grupos ionizáveis, sendo classificados como catiônicos, aniônicos ou anfólitos (VANACÔR, 2005).

Em relação aos flocculantes naturais, tem-se observado que atuam como polímeros catiônicos, como descrito no trabalho de Lima Júnior e Abreu (2018), no qual apresentaram uma revisão sobre potencialidades da quitosana, *Morínga oleífera* e Taninos vegetais. Um exemplo de produto à base de taninos é o Tanfloc, que se trata de um polímero orgânico-catiônico e atua como flocculante natural (VANACÔR, 2005)

A lignina, por sua vez, como agente de flocculação, possui algumas limitações em suas propriedades físico-químicas, como a insolubilidade em água e a baixa densidade de cargas (KONG *et al.*, 2015). Entretanto, quando submetida a tratamentos específicos pode apresentar

bons resultados, como relatado na pesquisa de Kong *et al.* (2015), na qual a lignina catiônica foi usada como floculante na remoção de corante de águas residuais.

Diante disso, embora os volumes identificados não foram uniformes entre os leitos, já era esperado que não houvesse influência da lignina no desaguamento do lodo, uma vez que em condições naturais a sua atuação não é efetiva. Para tanto, faz-se necessário realizar algum tratamento químico, a fim de torná-la catiônica, como um processo de oxidação química.

Para complementar os resultados anteriores, realizou-se a análise de sólidos totais (ST) com amostras da torta seca de lodo. Segundo Silveira (2012), o desaguamento tem como finalidade o aumento do teor de sólidos totais no lodo, em decorrência da redução do volume tratado. Sendo assim, entende-se que quanto mais eficiente for o desaguamento, maior é a concentração final de sólidos no lodo. Entretanto, por meio da Tabela 7, observa-se que o leito de secagem 3 apresentou a maior média de ST, 911,9 mg.L⁻¹, o que não corrobora com o esperado, já que o mesmo apresentou a menor média de volume coletado (152,33 mL) (Tabela 6).

Tabela 7 - Valores de sólidos totais, fixos e voláteis*

Leitos	Média (mg.L ⁻¹)			
	1	2	3	4
Sólidos Totais	885,1	855,4	911,9	891,9
Sólidos Fixos	878,7	848,9	905,9	884,6
Sólidos Voláteis	6,3	6,5	6,1	7,3

*A tabela completa está disponível no Apêndice A

Fonte: Próprio autor.

Partindo do mesmo princípio, esperava-se que o leito 1 apresentasse o maior valor para a média de ST, visto que obteve o melhor resultado de volume desaguado (173,33 mL). No entanto, a sua média para ST foi a terceira maior, 885,1 mg.L⁻¹. Dessa forma, mais uma vez não se encontrou uma justificativa técnica para os resultados, considerando a ocorrência de erros durante a realização da análise.

Por outro lado, a partir da análise de sólidos, pode-se notar uma característica interessante do lodo tratado. O principal parâmetro utilizado para avaliação do teor de matéria orgânica do lodo é a concentração de sólidos voláteis (SV), o que está diretamente relacionado ao tempo de retenção celular, isto é, a idade do resíduo. Nesse sentido, quando

este tempo é reduzido, encontra-se baixos teores de ST e valores mais elevados de SV (GONÇALVES, 1999).

Desse modo, quando se trata de lagoas de estabilização, como a utilizada neste estudo, o lodo apresenta uma alta idade e baixos teores de SV, que chegam a menos que 50% do valor de ST (GONÇALVES, 1999). Diante disso, pode-se dizer que o lodo utilizado contém uma baixa concentração de matéria orgânica, apresentando valores de SV menores que 1% de ST para todos os leitos de secagem. O que também pode ser confirmado através da Figura 25, na qual nota-se um aspecto arenoso das amostras de torta seca.

Figura 25 - Amostras de torta seca do lodo



Fonte: Próprio autor.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A lignina extraída pelo método de polpação soda apresentou aumento do rendimento com a maturidade da palha do milho, sendo os melhores resultados com a palha seca, e com aumento da concentração da solução de NaOH. A partir das análises de FTIR e RMN ^1H , observou-se, principalmente, grupos hidroxilas, aromáticos, metoxílicos e alifáticos, que se trata da composição química típica de ligninas, no geral. A sua morfologia, avaliada por meio da MEV, apresentou-se com estruturas predominantemente retilíneas, irregulares e afiadas, o que confirma o seu caráter amorfo.

Para sua análise mineralógica, através da técnica de EDS, foi observada a presença predominante dos elementos carbono e oxigênio, característicos de amostras orgânicas, além de sódio e cloro como resíduos do processo de extração. Diante disso, fica evidente a influência dos agentes extrativos sobre a composição da lignina e, ainda, a necessidade de uma etapa de lavagem mais efetiva. Esse resultado também foi confirmado pela análise de

UV-Vis. Através da análise termogravimétrica, foi verificada a estabilidade térmica da lignina, que não se degradou completamente mesmo em temperaturas próximas a 800°C.

Para a lignina extraída pelo método Klason, notou-se um maior rendimento quando comparado à polpação soda. Com isso, tal método pode ser considerado mais eficiente, embora tenha apresentado algumas limitações e desvantagens. Os resultados obtidos com o condicionamento e desaguamento do lodo não comprovaram a efetividade da lignina como polímero condicionante, o que pode estar relacionado a erros ocorridos durante a construção dos leitos de secagem ou leitura dos dados. Dessa forma, para uma análise mais precisa e representativa dessa aplicação, faz-se necessário uma reprodução dos testes.

Por fim, como forma de contornar as limitações da lignina como polímero condicionante do lodo, devido às suas propriedades físico-químicas, foi proposto inicialmente realizar uma oxidação química, a fim de torná-la catiônica, para posterior aplicação no lodo. Entretanto, devido à emergência sanitária no país por Covid-19, a parte final do trabalho não pôde ser desenvolvida, comprometendo os objetivos iniciais da pesquisa. Portanto, como expectativas futuras, espera-se obter resultados satisfatórios da aplicação da lignina no desaguamento do lodo, o que dará a este composto lignocelulósico uma aplicação nobre e de grande relevância ambiental.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **ABNT NBR 12209**: Projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- ACHON, C. L.; BARROSO, M. M.; CORDEIRO, J. S. Leito de drenagem: sistema natural para redução de volume de lodo de estação de tratamento de água. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 54-62, 2008.
- ALESSIO, P; CAVALHIERI, A; PASQUINI, D; CURVELO, A. A. S. & CONSTANTINO, C. J. L. Fabricação de filmes ultrafinos de ligninas de bagaço de cana-de-açúcar via evaporação térmica a vácuo. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, São Paulo, v. 27, n. 4, p. 169-174, 2008.
- AMUDA, O. S.; DENG, A.; ALADE, A. O.; HUNG, Y. T. Conversion of sewage sludge to biosolids. *In*: WANG, L. K.; SHAMMAS, N. K.; HUNG, Y. T. **Biosolids Engineering and Management**. Humana Press, 1. ed. Nova Deli: Humana Press, 2008. p. 65-119.
- ANDREOLI, C. V., TAMANIN, C. R., HOLSBACH, B., PEGORINI, E. S., NEVES, P. S. Uso de lodo de esgoto na produção de substrato vegetal. *In*: ANDREOLI, C. V. **Biossólidos**: alternativas de uso de resíduos do saneamento. Rio de Janeiro: Editora ABES, 2006.
- ANDREOLI, C. V.; FERNANDES, F. (coord.). **Manual prático para a compostagem de biossólidos**. Rio de Janeiro: ABES, 1999.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2012, 1082 p.
- BATISTA, L. F. **Lodos gerados nas estações de tratamento de esgotos no distrito federal: um estudo de sua aptidão para o condicionamento, utilização e disposição final**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Universidade de Brasília, Brasília, 2015.
- BITTON, G. **Wastewater microbiology**. New York: Wiley, 2001.
- BODÎRLĂU, R.; TEACĂ, C. A. Fourier Transform Infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides. **Romanian Journal in Physics**, Bucharest, v. 54, n. 1-2, p. 93-104, 2009.
- BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. **Perspectivas para a agropecuária**, v. 5. Brasília, DF: CONAB, 2017, 111 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeções do Agronegócio: Brasil 2019/20 a 2029/30: projeções de longo prazo**. Brasília, DF: MAPA, 2020. 102 p.

BRUMANO, G. C. B. **Avaliação de lignina solúvel em materiais lignocelulósicos pela técnica de pirólise associada à cromatografia gasosa e à espectrometria de massas.** Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

CAMPBELL, H. W. Sludge management: futures issues and trends. **Revista Water and Technology**, v. 41, n. 8, p. 1-8, 2000.

CARROT, P. J. M.; SUHAS, M. M. L.; CARROT, R.; GUERRERO, C. I.; DELGADO, L. A. Reactivity and porosity development during pyrolysis and physical activation in CO₂ or steam of kraft and hydrolytic lignins. **Journal Analytical Applied Pyrolysis**, v. 82, n. 2, p. 264-271, 2008.

CARVALHO, S. C.; RIBEIRINHO, V. S.; ANDRADE, C. A.; GRUTZMACHER, P.; PIRES, A. M. M. Composição química da matéria orgânica de lodos de esgoto. **Revista Brasileira de Ciências Agrárias**, v. 10, n. 3, p. 413-419, 2015.

CASSINI, S. T. **Digestão de resíduos orgânicos e aproveitamento do biogás.** Rio de Janeiro: EDITORA ABES, 2003.

CHEN, C.L. Lignins: Occurrence in wood tissues isolation reactions, and structure. *In*: LEWIS, M., GOLDSTEIN, I. S. (ed.). **Wood structure and composition.** Nova York: Wiley, 1991.

CHEN, Y.; YANG, H.; GU, G. Effect of acid and surfactant treatment on activated sludge dewatering and setting. **Water Research**, v. 35, n. 11, p. 2615-2620, 2001.

COSTA, E. S. **Nano-microencapsulados de extrato de *Azadirachta indica* usando lignina do bagaço da cana-de-açúcar:** estabilidade e eficácia contra insetos pragas. 2014. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.

COSTA, E. S.; PERLATTI, B.; DA SILVA, E. M.; MATOS, A. P.; DA SILVA, M. F. G. F.; FERNANDES, J. B.; ZUIN, V. G.; DA SILVA, C. M. P.; FORIM, M. R. Use of lignins from sugarcane bagasse for assembling microparticles loaded with *Azadirachta indica* extracts for use as nem-based organic insecticides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 126-135, 2017.

CREMASCO, M. A.; NAZARENO, B. P. Análise termogravimétrica do óleo essencial de pimenta longa (*Piper hispidinervium* C. DC). **Acta Amazonica**, v. 41, n. 2, p. 275-278, 2011.

DALIMOVA, G. N. Oxidation of hydrolyzed lignin from cotton-seed husks by hydrogen peroxide. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 41, p. 85–87, 2005.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DELGADO, G. M.; RODRIGUEZ, C. M. S.; LORENZO, L. F.; ARIENZO, M.; SÁNCHEZ, M. M. J. Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants. **Science of The Total Environment**, v. 382, n. 1, p. 82-92, 2007.

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

DOHERTY, W. O. S.; MOUSAVIOUN, P.; FELLOWS, C. M. Value-adding to cellulosic ethanol: lignin polymers. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 259-276, 2011.

FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions.** New York: Waster & Grugter, 1984.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 100-105, 2008.

FUKUSHIMA, R. S.; HATFIELD, R. D. Espectros de duas formas de lignina obtidos por ressonância magnética nuclear. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 38, n. 4, p. 505-511, 2003.

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e validação de modelos de oxidação de ligninas.** 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

GAMBARATO, B. C. **Isolamento e caracterização de ligninas de palha de cana-de-açúcar.** Tese (Doutorado em Ciência) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

GIRÃO, A. V.; CAPUTO, G.; FERRO, M. C. Application of Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS). *In*: SANTOS, T. A. P. S.; DUARTE, A. C. (ed.). **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 75, [s. l.]: Elsevier, 2017. p. 153-168.

GOMIDE, J. L.; DEMUNER, B. J. Determinação do teor de lignina em material lenhoso: método klason modificado. **O Papel**, v. 47, n. 8, p. 36-38, 1986.

GONÇALVES, A. R.; OVIEDO, M. A. S. Production of chelating agents through the enzymatic oxidation of Acetosolv sugarcane bagasse lignin. **Biotechnology for Fuels and Chemicals**, p. 365-371, 2002.

GONÇALVES, R. F. **Gerenciamento do lodo de lagoas de estabilização não mecanizadas.** [Espírito Santo]: UFES, 1999. 79 p. Disponível em: http://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/gerenciamento_lodo_de_lagoas.pdf. Acesso em: 30 set. 2020.

GONÇALVES, R. F.; LUDUVICE, M.; VON SPERLING, M. Remoção da umidade de lodo de esgoto. *In: ANDREOLI, C. V.; VON SPERLING, M.; FERNANDES, F. (Ed.). Lodo de Esgotos: tratamento e disposição final. v. 6. Belo Horizonte: DESA – UFMG, 2001. p. 159-259.*

HASAN, A. **Lignin-based flocculant and dispersant for wastewater treatment**. 2018. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Faculdade de Pós-Graduação, Universidade de Lakehead, 2018. Disponível em: <https://www.lakeheadu.ca/sites/default/files/uploads/24/revised%20thesis%20April%20202018.pdf>. Acesso em: 04 set. 2020.

HE, W.; GAO, W.; FATEHI, P. Oxidation of Kraft lignin with hydrogen peroxide and its application as a dispersant for Kaolin suspensions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, p. 10597-10605, 2017.

HENRIKSSON, G. Lignin. *In: EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. Wood chemistry and biotechnology*. Berlin: De Gruyter, 2009. p. 121-146.

HINRICHS, R.; VASCONCELLOS, M. A. Z. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) em baixo vácuo. *In: HINRICHS, R. Técnicas instrumentais não destrutivas aplicadas a gemas do Rio Grande do Sul*. Porto Alegre: IGEO/UFRGS, 2014.

HORST, D. J.; BEHAINNE, J. J. R.; ANDRADE JÚNIOR, P. P.; KOVALESKI, J. L. An experimental comparison of lignin yield from the Klason and Willstatter extraction methods. **Energy for Sustainable Development**, v. 23, p. 78-84, 2014.

JERÔNIMO, L. H.; FOELKEL, C. E. B.; FRIZZO, S. M. B. Adição de antraquinona na polpação alcalina de *Eucalyptus saligna*. **Ciência Florestal**, v. 10, n. 2, p. 31-37, 2000.

JORDÃO, E. P.; CONSTANTINO, A. P. **Tratamento de esgotos domésticos**. 5. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009.

JORDÃO, E. P.; PESSOA, C. **Tratamento de esgotos domésticos**. 4. ed. Rio de Janeiro: ABES, 1995.

KOMURA, R. K. **Investigação dos métodos de separação, uso e aplicação da lignina proveniente da biomassa lignocelulósica**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 2015.

KONG, F.; PARHIALA, K.; WANG, S.; FATEHI, P. Preparation of cationic softwood kraft lignin and its application in dye removal. **European Polymer Journal**, v. 67, p. 335-345, 2015.

KUUTTI, L.; HAAVISTO, S.; HYVARINEN, S.; MIKKONEN, H.; KOSKI, R.; PELTONEN, S.; SUORTTI, T.; KYLLONEN, H. Properties and flocculation efficiency of

cationized biopolymers and their applicability in papermaking and in conditioning of pulp and paper sludge. **BioResources**, v. 6, n. 3, p. 2836-2850, 2011.

LANGE, H.; DECINA, S.; CRESTINI, C. Oxidative upgrade of lignin: recent routes reviewed. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 1151-1173, 2013.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 1. ed. Campinas: Editora Átomo, 2005.

LIMA JÚNIOR, R. N.; ABREU, F. O. M. S. Produtos naturais utilizados como coagulantes e floculantes para tratamento de águas: uma revisão sobre benefícios e potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 3, p. 709-735, 2018.

LIMA, G. J. de A. **Uso de polímero natural do quiabo como auxiliar de floculação e filtração em tratamento de água e esgoto**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LINS, G. A. **Impactos ambientais em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs)**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001.

MANCERA, A.; FIERRO, V.; PIZZI, A.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P.; VELÁSQUEZ, J.; QUINTANA, G. CELZARD, A. Physicochemical characterisation of sugar cane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 470-476, 2010.

MANFIO, D. V. **Uso de polímeros naturais no desaguamento de lodo de tanque séptico em leito de secagem alternativo**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-açúcar**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MARCONCINI, J. M.; ITO, E. N.; PAES, M. C. D.; TEIXEIRA, F. F.; MATTOSO, L. H. C. Metodologia de caracterização morfológica de palha de milho baseada em microscopia ótica e eletrônica. *In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO*, 3., 2007, Londrina. **Anais [...]**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. p. 103-105.

- MATOS, J. R.; MARCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. *In*: STORPIRTIS, S.; GONÇALVES, J. E. **Biofarmacotécnica: ciências farmacêuticas**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. p. 32 – 65.
- MATTHEWS, P. J. Sewage sludge disposal in the UK: a new challenge for the next twenty years. **Journal of the Institution of Water Environmental Management**, v. 6, p. 551-559, 1992.
- MAZIERO, P.; OLIVEIRA NETO, M.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; CAVALHEIRO, C. C. S.; NEUMANN, M. G.; CRAIEVICH, A. F.; ROCHA, G. J. M.; POLIKARPOV, I.; GONÇALVES, A. R. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 61– 69, 2012.
- MAZZUCO, H.; LORINI, I.; BRUM, P. A. R.; ZANOTTO, D. L.; BARIONI JÚNIOR, W.; AVILA, V. S. Composição química e energética do milho com diversos níveis de umidade na colheita e diferentes temperaturas de secagem para frangos de corte. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 31, n. 6, p. 2216-2220, 2002.
- MELO, W. J.; MARQUES, M. O.; MELO, V. P. O uso agrícola do biossólido e as propriedades do solo. *In*: TSUTIYA *et al.* (ed.). **Biossólido na agricultura**. São Paulo: ABES, 2001. p. 289-363.
- METCALF; EDDY, INC. **Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse**. 4. ed. New York: Ed. McGraw-Hill, 2002.
- METCALF; EDDY, INC. **Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse**. 3. ed., New York: Ed. McGraw-Hill, 1991.
- MONTEIL-RIVERA, F.; YE, M. M. P.; HALASZ, A.; HAWARI, J. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials. **Industrial Crops and Products**, v. 41, p. 356-364, 2013.
- MORAIS, S. A. L. de. **Contribuição ao estudo químico e espectroscópico da lignina de madeira moída do *Eucalyptus grandis***: Isolamento, quantificação e análise estrutural. 1992. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992.
- MORTARA, F. C. **Utilização de leitos de drenagem no desaguamento de lodos anaeróbios**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- NAKANISHI, S. C.; GONÇALVES, A. R.; ROCHA, G.; BALLINAS, M. L.; GONZALES, G. Obtaining polymeric composite membranes from lignocellulosic components of sugarcane bagasse for use in wastewater treatment. **Desalination and Water Treatment**, v. 27, p. 66-71, 2011.
- NOVAK, J. T. Dewatering of sewage sludge. **Drying Technology**, v. 24, n. 10, p. 1257-1262, 2006.

- PARANÁ (Estado). Companhia de Saneamento do Paraná. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. Curitiba: SANEPAR, 1999.
- PASQUINI, D.; BALOGH, D. T.; ANTUNES, P. A.; CONSTANTINO, C. J. L.; CURVELO, A. A. S.; AROCA, R. F.; OLIVEIRA, O. N. Surface morphology and molecular organization of lignins in Langmuir-Blodgett films. **Langmuir**, v. 18, p. 6593-6596, 2002.
- PATERNIANI, E.; NASS, L. N.; SANTOS, M. X. O valor dos recursos genéticos de milho para o Brasil: Uma abordagem histórica da utilização de germoplasma. *In*: UDRY, C. V.; DUARTE, W. F. (Org.). **Uma história brasileira do milho: o valor de recursos genéticos**. Brasília: Paralelo 15, p.11-41, 2000.
- PEDROZA, M. M.; VIEIRA, G. E. G.; SOUSA, J. F.; PICKLER, A. C.; LEAL, E. R. M.; MILHOMEN, C. C. Produção e tratamento de lodo de esgoto: uma revisão. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 11, n. 16, p. 89-100, 2010.
- PEREIRA, A. C. A.; GARCIA, M. L. Efeitos da disposição de lodo de estações de tratamento de efluentes (ETE) de indústria alimentícia no solo: estudo de caso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 3, 2017.
- PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.
- PRETO, E. V.; MORTOZA, G. L. **Geração de Energia Elétrica Utilizando Biomassa**. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Elétrica) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.
- QUINELATO, C. **Métodos de extração da lignina do bagaço da cana-de-açúcar do noroeste do estado de São Paulo**. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2016.
- RAMBO, M. K. D. **Caracterização de resíduos lignocelulósicos por espectroscopia NIR aliada à quimioterapia para a obtenção de insumos químicos**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- RESENDE, F. L. P. **Comparação entre as técnicas de análise termogravimétrica e leito fluidizado para pirólise de biomassa**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- RIBEIRO, C. M. R.; SOUZA, N. A. Esquema geral para elucidação de substâncias orgânicas usando métodos espectroscópico e espectrométrico. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 1026-1031, 2007.
- RODRIGUES, C.; WOICIECHOWSKI, A. L.; LETTI, L. A. J.; KARP, S. C.; GOELZES, F. D.; SABRAL, K. C. A.; CORAL, J. D.; CAMPIONI, T. S.; MACENO, M. A. C.; SOCCOL, C. R. Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para obtenção de biomoléculas de valor

comercial. In: RESENDE, R. R. **Biotecnologia aplicada à agro&indústria**: fundamentos e aplicações. v. 4. São Paulo: Blucher, 2016.

ROMÃO, D. R. **Potencial de fibras de resíduo agrícola: palha de milho (*Zea mays* L.) para produção de celulose**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Florestal) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILO-VELOSO, D. Ligninas: Métodos de Obtenção e Caracterização Química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917-928, 2001.

SÃO PAULO (Estado). Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo. **Norma Técnica Sabesp NTS 230**. São Paulo: SABESP, 2009. 35 p.

SEBASTIÃO, V.; CANEVAROLO JÚNIOR. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

SHELDON, R. A.; KOCHI, J. K. **Metal-catalyzed oxidation of organic compounds**. 1. ed. Nova York: Academic Press, 1981.

SILVA FILHO, P. A. **Diagnóstico operacional de lagoas de estabilização**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia sanitária) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, F. T.; PEREIRA, C. A.; COTRIM, A. R.; FERRAZ, A. E.; WILKINS, R. M. Studies of processing parameters on the release rates of diuron in controlled release formulations. BRAZILIAN SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF LIGNIN AND OTHER WOOD COMPONENTS, 3., 1993, Belo Horizonte. **Proceedings** [...]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1993.

SILVEIRA, C. **Desaguamento de lodo de estações de tratamento de águas por leito de drenagem/secagem com manta geotêxtil**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 9. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SOARES, S. R.; MATOS, Z. M. R.; BERNARDES, R. S. Modelagem do processo de desidratação de lodo anaeróbio em leitos de secagem simulados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 5, n. 2, p. 313-319, 2001.

SOEST, P. J. van. **Nutritional ecology of the ruminant**. 1. ed. Ithaca: Cornell University Press, 1994.

TAI, D. S.; CHEN, C. L.; GRATZL, J. S. Chemistry of delignification during kraft pulping of bamboos. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, Raleigh, v. 10, n. 1, p. 75-99, 1990.

TAPPI. **TAPPI 222-om22. Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. Atlanta: TAPPI, 2002. p. 14.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ENCHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

TOMCZAK, F.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SATYANARAYANA, K. G. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: morphology and properties of Brazilian coconut fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 7, p. 1710-1721, 2007.

TRIPATHY, T.; RANJAN, B. Flocculation: a new way to treat the waste water. **Journal of Physical Sciences**, v. 10, p. 93-127, 2006.

UDRY, C. V.; DUARTE, W. (orgs.). **Uma história brasileira do milho: o valor dos recursos genéticos**. 1. ed. Brasília: Paralelo 15, 2000.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: USP, 2012. 48 p. Disponível em: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75135/tde-04042013-151955/publico/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf. Acesso em: 15 jan. 2019.

VALE, A. T.; DANTAS, V. F. S.; ZAMBRZYCKI, G. C. Potencial energético dos resíduos da cultura do milho (*Zea mays*). **Evidência**, Joaçaba, v. 13, n. 2, p. 153-164, 2013.

VAN HAANDEL, A. C.; ALEM SOBRINHO, P. Produção, composição e constituição de esgoto. In: ANDREOLI, C. V. **Biossólidos: alternativas de uso de resíduos de saneamento**. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

VAN HAANDEL, A.; LETTINGA, G. **Tratamento anaeróbio de esgotos: Um manual para regiões de clima quente**. **Environmental Science**, Campina Grande, 1994.

VANACÔR, R. N. **Avaliação do coagulante orgânico Veta Organic utilizado em Estação de Tratamento de Água para abastecimento público**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

VON SPERLING, M. **Lagoas de Estabilização: Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**. 2. ed., v. 3. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1995.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. ed., v. 1. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, UFMG, 1996.

WANG, S.; KONG, F.; FATEHI, P.; HOU, Q. Cationic high molecular weight lignin polymer: a flocculant for the removal of anionic azo-dyes from simulated wastewater. **Molecules**, v. 23, n. 8, p. 2-13, 2018.

WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Design of municipal wastewater treatment plants**, Alexandria: WEF, 1991.

WEN, J. L.; SUN, S. L.; XUE, B. L.; SUN, R. C. Recent advances in characterization of lignin polymer by solution-state Nuclear Magnetic Resonance (NMR) methodology. **Materials**, v. 6, n. 1, p. 359-391, 2013.

WPCF. **Sludge conditioning**, Washington D.C.: Task Force on Nutrient Control, 1988. 144 p.

WPCF. **Sludge dewatering**, Washington D.C.: Task Force on Nutrient Control, 1983. 164 p.

XIAO, B.; SUN, X. F.; SUN, R. Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, n. 2, p. 307-319, 2001.

ZHOU, X.; JIANG, G.; WANG, Q.; YUAN, Z. A review on sludge conditioning by sludge pre-treatment with a focus on advanced oxidation. **RSC Advances**, v. 4, n. 92, p. 50644-50652, 2014.

APÊNDICE A - RESULTADOS DA ANÁLISE DE SÓLIDOS TOTAIS

(mg.L ⁻¹)	1ª batelada				2ª batelada				3ª batelada				Média (mg.L ⁻¹)			
	Leitos de secagem															
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Sólidos Totais	918,8	844,8	1014,8	874,6	802,8	792,8	824,8	857,2	933,6	928,6	896,2	943,8	885,1	855,4	911,9	891,9
Sólidos Fixos	911,2	837,8	1008,6	866,6	797,4	787,2	819	849,8	927,6	921,8	890	937,4	878,7	848,9	905,9	884,6
Sólidos Voláteis	7,6	7,0	6,2	8,0	5,4	5,6	5,8	7,4	6,0	6,8	6,2	6,4	6,3	6,5	6,1	7,3