



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA



Mariana Bandeira Simões

**MONITORIZAÇÃO ON-LINE DE PROCESSOS DE FLOCULAÇÃO
NO TRATAMENTO DE EFLUENTES REAIS**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro e pelo Professor Doutor Rui Carlos Cardoso Martins e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Maio de 2019

MONITORIZAÇÃO ON-LINE DE PROCESSOS DE FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES REAIS

Mariana Bandeira Simões

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro e pelo Professor Doutor Rui Carlos Cardoso Martins e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

Maio de 2019

Agradecimentos

O meu percurso académico não seria possível sem algumas pessoas que estiveram sempre presentes para me apoiar incondicionalmente e para me ajudar. Foram os anos mais enriquecedores da minha vida, onde adquiri os melhores conhecimentos possíveis para um futuro melhor.

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Doutora Maria de Graça Rasteiro e ao Professor Doutor Rui Martins, por todo o apoio que me deram ao longo deste último ano, e pelo conhecimento que me transmitiram para a realização deste trabalho, foram fundamentais e obrigada por isso.

Em segundo lugar quero agradecer à empresa Adventech Portugal, pela disponibilização dos efluentes e dos polímeros, sem esta ajuda este trabalho nunca teria sido realizado.

De seguida, quero agradecer a todos os meus amigos que sempre me apoiaram, que estiveram lá para me ouvir a reclamar, e para me ver a festejar, todos os momentos que vivi nesta minha vida académica, em especial quero agradecer à Daniela, à Vanessa, à Laura e à Carolina, que estiverem sempre lá para mim.

Agradeço ainda às minhas amigas de Condeixa, que puxaram sempre por mim naqueles momentos em que não se via nenhuma luz ao fundo do túnel, obrigada Mariana, Johanna, Vanessa, Joana e Diana.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer à minha família e ao meu namorado, que incansavelmente estiveram do meu lado, sem nunca desistirem de mim e acreditando sempre que eu seria capaz de qualquer coisa. Em especial quero agradecer à minha mãe que fez tudo o que conseguiu para eu poder ter um futuro melhor, depositando em mim a esperança, ano após ano, de que eu iria conseguir ser bem-sucedida.

A todos aqueles que tive a oportunidade de conhecer e me ajudaram tanto a cumprir os meus objetivos, obrigada, obrigada por me tornarem a pessoa que sou hoje!

Resumo

A crescente produção de efluentes das indústrias é uma problemática para os que cuidam do nosso ambiente, uma vez que estes efluentes vão destabilizar o meio onde vão ser inseridos, prejudicando a fauna e a flora desse local. Por isso, torna-se essencial o tratamento destes efluentes antes dos mesmos serem despejados no ambiente, normalmente em meios hídricos.

Com esta ideia bem presente, e seguindo um estudo já desenvolvido, surge então a necessidade de tratar efluentes industriais, baseando-nos no processo de floculação como método para separar as impurezas. Este método tem de ser conjugado com outros métodos para se conseguir obter um efluente “limpo”, recorrendo-se ainda a processos de separação, tais como a sedimentação, a filtração, etc.

O processo de floculação recorre a floculantes, que vão flocular as partículas, e neste estudo escolheram-se os floculantes poliméricos sintéticos, pois são os que demonstram maior eficácia. Recorreram-se a dois polímeros comerciais fornecidos pela Adventech Portugal, um aniónico e um catiónico, e a quatro polímeros desenvolvidos por Lourenço (2018), estudo que serviu de base para o trabalho que se segue.

Os efluentes utilizados foram disponibilizados pela Adventech Portugal, e são eles, um da produção de azeite e outro da lavagem de curtumes.

Em primeiro lugar realizaram-se *Jar tests*, ou seja, testes offline onde se adiciona gradualmente a solução polimérica ao efluente, fazendo variar o pH e a dosagem de polímero, de modo a encontrar as condições ótimas para o processo de floculação com cada um dos polímeros testados. Primeiramente variamos o pH no copo e de seguida acrescentamos gradualmente a solução polimérica ao efluente, medindo sempre a turbidez do sobrenadante, até atingir a concentração ótima, aquela onde existe um ponto de viragem na turbidez do sobrenadante.

Uma vez encontradas as condições ótimas, segue-se para a segunda etapa, ou seja, a monitorização online deste processo de floculação no equipamento de LDS (*Laser Diffraction Spectroscopy*). Neste equipamento avaliamos a evolução do tamanho dos flocos que se vão formando ao longo do tempo, permitindo perceber a eficácia da floculação. Depois da monitorização feita, e em modo offline, procedemos ao estudo dos flocos formados, através da análise do parâmetro scattering exponent (SE), que se extrai do sinal obtido por LDS e que permite avaliar se os flocos são mais compactos ou mais porosos, sendo que um valor de SE elevado está associado a flocos mais compactos, e um valor de SE mais baixo a flocos mais

porosos. Podemos ainda relacionar o tamanho do floco com a porosidade do mesmo, ou seja, os flocos maiores são normalmente mais porosos e os flocos mais pequenos mais compactos.

Esta monitorização online através de LDS torna-se num processo bastante vantajoso na seleção dos polímeros mais adequados para um dado processo de floculação para tratamento de um determinado efluente, facilitando a avaliação das características dos flocos que se formam, e permitindo observar a evolução da floculação ao longo do tempo, o que permite tomar decisões mais fundamentadas sobre qual o polímero mais adequado para um determinado processo de tratamento.

Palavras-chave: Floculação, polímeros, efluentes, monitorização on-line, LDS (*Laser Diffraction Spectroscopy*)

Abstract

The increasing production of effluents from the industries is a problem for those who take care of our environment, since these effluents destabilize the environment where they are inserted, thus damaging its fauna and flora. Considering this, it is essential to treat these effluents before they are released into the environment, usually in water resources.

Bearing this in mind and following an already developed research, the need arises to treat industrial effluents, with the flocculation process as the method used to separate impurities in association with other procedures in order to obtain a "clean" effluent. Separation practises, such as sedimentation, filtration, among others, are also used.

The flocculation process uses flocculants, which flocculate the particles, and, in this study, synthetic polymeric flocculants were selected as they demonstrated to be the most effective. Two commercial polymers supplied by Adventech Portugal were used, an anionic and a cationic, and four polymers developed by Lourenço (2018), study that served as basis for the work that follows.

The effluents used were provided by Adventech Portugal, one originating from olive oil production and the other from a tannery.

In a first stage, *Jar tests* were performed, in other words, offline tests where the polymer solution is gradually added to the effluent, conducting variation of the PH and of the dosage of polymer. This is done in order to find optimal conditions for the flocculation process with each of the polymers tested. Primarily, we vary the pH in the beaker and then gradually add the polymer solution to the effluent, always measuring the turbidity of the supernatant until reaching optimal concentration, in other words, when there is a turning point in the turbidity of the supernatant.

Once optimal conditions are found, the second stage begins: the online monitoring of this flocculation process by the *Laser Diffraction Spectroscopy* (LDS) equipment. Using this equipment, we evaluate the evolution of the size of the flocs that form over time, allowing the assessment of the effectiveness of the flocculation. After monitoring is done, and in offline mode, we proceed with the study of the flocs formed, through the analysis of the *scattering exponent* (SE) parameter, extracted from the signal obtained by LDS. This analysis supplies information if flocs are more compact or more porous, with a high SE value being associated with more compact flocs, and a lower SE value with more porous flocs. We can also relate the

size of the floc with its porosity, in other words, larger flocs are usually more porous while smaller flocs are more compact.

This online monitoring done with LDS is a very effective process in the selection of the most suitable polymers for a given flocculation process to treat a particular effluent, as it facilitates the evaluation of the characteristics of the flocs that are formed and allows the observation over time of the evolution of flocculation. This procedure allows the possibility to make more informed decisions about which polymer is more suitable for a particular treatment process.

Key words: Flocculation, polymers, effluents, online monitoring, LDS (Laser Diffraction Spectroscopy)

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	xiii
1. Introdução	1
1.1. Objetivo	2
1.2. Organização da dissertação	2
2. Estado de arte	5
2.1. Introdução	5
2.2. Emulsões Óleo em Água	5
2.3. Tratamentos convencionais de efluentes oleosos	9
2.3.1. Tratamento primário	12
2.3.2. Tratamento secundário	12
2.3.3. Tratamento terciário	14
2.3.4. Tratamentos biológicos	15
2.4. Flocculação	15
2.4.1. Neutralização de cargas	16
2.4.2. Formação de pontes (<i>bridging</i>)	17
2.4.3. <i>Patching</i> electroestático	18
2.5. Flocculação no tratamento de efluentes	19
2.5.1. Flocculação no tratamento de efluentes oleosos	20
2.5.2. Efluente da produção de azeite	22
2.5.3. Efluente da lavagem dos curtumes	26
2.6. Monitorização do processo de flocculação	31
3. Materiais e Métodos	35
3.1. Caracterização dos efluentes	35
3.1.1. Potencial zeta	36
3.1.2. Turbidez	38
3.1.3. pH	38
3.2. Caracterização dos polímeros	39
3.3. Jar tests	40
3.4. Laser Diffraction Spectroscopy (LDS)	41
3.5. Plano de ensaios	45
3.5.1. Ensaio para o efluente proveniente da produção de azeite	45

3.5.2.	Ensaio para o efluente da lavagem de curtumes	47
4.	Resultados e Discussão	49
4.1.	Efluente da produção de azeite.....	49
4.1.1.	<i>Jar tests</i>	49
4.1.2.	Processo de floculação monitorizado pelo LDS	58
4.1.3.	Estrutura do floco (<i>Scattering exponent</i>).....	62
4.2.	Efluente proveniente da lavagem de curtumes	67
4.2.1.	<i>Jar tests</i>	67
4.2.2.	Processo de floculação monitorizado pelo LDS	71
4.2.3.	Estrutura dos flocos (<i>Scattering exponent</i>).....	74
5.	Conclusões e Trabalho futuro.....	79
	Bibliografia.....	83
	Anexos.....	89
	Anexo A – Materiais e Métodos.....	I
	A.1. Caracterização dos efluentes	I
	A.2. Caracterização dos polímeros.....	II
	Anexo B – Discussão de resultados	IV
	B.1. Cálculo da estrutura do floco (<i>scattering exponent</i>) do efluente da produção de azeite .IV	IV
	B.2. Cálculo da estrutura do floco (<i>scattering exponent</i>) do efluente da lavagem de curtumes	VII

Lista de Figuras

Figura 1 - Determinação da CMC do surfactante através da medição da tensão interfacial ou de superfície (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).	6
Figura 2 – Molhabilidade (a) e ângulo de contacto (b) (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).	6
Figura 3 - Potencial zeta em função do pH (www.silver-colloids.com).	7
Figura 4 - Dupla camada elétrica à volta da gota de óleo e distribuição do potencial elétrico daquela zona (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).	8
Figura 5 - Energia potencial da interação entre as gotas de óleo em água (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).	9
Figura 6 - Mecanismo de neutralização de cargas na floculação.	17
Figura 7 - Mecanismo de formação de pontes (bridging) na floculação.	18
Figura 8 - Mecanismo de patching electroestático na floculação.	19
Figura 9 – Processo de produção de azeite (www.esac.pt).	22
Figura 10 – Processo de tratamento dos curtumes [Adaptado de www.ppgeq.ufrgs.br].	27
Figura 11 - Representação esquemática da relação entre os ângulos de incidência e o tamanho da partícula (www.malvern.com).	31
Figura 12 – Representação esquemática do equipamento de FBRM (a) e a medição do tamanho da partícula através de FBRM (b) (Greaves et al., 2008).	32
Figura 13 - Efluente da produção de azeite.	35
Figura 14 - Efluente da lavagem dos curtumes.	35
Figura 15 - Equipamento de Zetasizer.	36
Figura 16 - Esquema de uma célula de eléctrodos do equipamento Zetasizer (Malvern Instruments, 2010).	37
Figura 17 - Turbidímetro Lovibond® Water Testing MD600.	38
Figura 18 - Equipamento para medição de pH.	38
Figura 19 - Equipamento de LDS.	41

Figura 20 – Exemplo do gráfico logarítmico da intensidade de luz dispersa em função do q (Lourenço, 2018; Rasteiro et al., 2011).	44
Figura 21 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com o polímero aniónico de 0,1% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.....	50
Figura 22 – Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero aniónico 0,1% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	51
Figura 23 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero aniónico de 0,4% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.....	51
Figura 24 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero aniónico de 0,25% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.....	52
Figura 25 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero aniónico 0,25% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	52
Figura 26 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero catiónico de 0,1% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.....	53
Figura 27 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero catiónico 0,1% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	53
Figura 28 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero catiónico de 0,25% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.....	54
Figura 29 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero catiónico de 0,4% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.....	54
Figura 30 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero 50A1SC de 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.....	55
Figura 31 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero 50A1SC 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	55

Figura 32 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero 50A1LC de 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.	56
Figura 33 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero 50A1LC 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	56
Figura 34 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero 80A1LC de 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.	56
Figura 35 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero 80A1LC 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	57
Figura 36 – Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero aniônico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite.	59
Figura 37 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero catiónico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite.	60
Figura 38 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero 80A1LC desenvolvido por Lourenço, 2018, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite.	61
Figura 39 – Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero aniônico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite utilizado.	63
Figura 40 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero catiónico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite utilizado.	64

Figura 41 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero 80A1LC desenvolvido por Lourenço, 2018, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite utilizado.	65
Figura 42 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção da lavagem de curtumes tratado com a solução do polímero catiónico da Adventech de 0,2% (w/w), a cinco pH diferentes.	68
Figura 43 - Tratamento do efluente da lavagem de curtumes com a solução do polímero catiónico com 0,2% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero; (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	68
Figura 44 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção da lavagem de curtumes tratado com a solução do polímero catiónico da Adventech de 0,1% (w/w), a cinco pH diferentes.	69
Figura 45 - Tratamento do efluente da lavagem de curtumes com a solução do polímero catiónico com 0,1% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero; (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	69
Figura 46 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção da lavagem de curtumes tratado com a solução do polímero 60M1SC com 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.	70
Figura 47 - Tratamento do efluente da lavagem de curtumes com a solução do polímero 60M1SC com 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero; (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.	70
Figura 48 – Sedimentação das partículas do efluente da lavagem de curtumes depois de adicionado o polímero, do ensaio a pH 7 com concentração da solução polimérica de 0,2% (w/w).	71
Figura 49 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero catiónico da Adventech, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes.	72
Figura 50 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero catiónico da Adventech, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes.	73

Figura 51 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero 60M1SC desenvolvido por Lourenço, 2018, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes.....	74
Figura 52 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero catiónico da Adventech, para dois pH diferentes e com a mesma concentração de polímero, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes utilizado.	75
Figura 53 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero catiónico Adventech, para dois pH diferentes e com a mesma concentração de polímero, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes utilizado.	75
Figura 54 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero 60M1SC desenvolvido por Lourenço, 2018, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem de curtumes utilizado.	76
Figura B. 1 – Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de scattering em função do q , para o polímero aniónico 0,1% (w/w) no minuto 20, para o efluente da produção de azeite: (1) – pH do efluente: C=48 mg/L; (2) – pH do efluente: C=114 mg/L; (3) – pH=7: C=16 mg/L; (4) – pH=7: C=28mg/L; (5) – pH=8,5: C=10 mg/L; (6) – pH=8,5: C=22 mg/L.	IV
Figura B. 2 - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de scattering em função do q , para o polímero catiónico 0,1% (w/w) no minuto 20, para o efluente da produção de azeite: (1) – pH do efluente: C=67 mg/L; (2) – pH=7: C=56 mg/L; (3) – pH=8,5: C=56 mg/L.....	V
Figura B. 3 - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de scattering em função do q , para o polímero 80A1LC 0,4% (w/w) no minuto 2, para o efluente da produção de azeite: (1) – pH do efluente: C=65 mg/L; (2) – pH do efluente: C=166 mg/L; (3) – pH=7: C=42 mg/L; (4) – pH=7: C=139 mg/L; (5) – pH=8,5: C=69 mg/L.	VI
Figura B. 4 - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de scattering em função do q , para o polímero catiónico 0,2% (w/w) no minuto 20, para o efluente da lavagem de curtumes: (1) – pH do efluente: C=6 mg/L; (2) – pH=8,5: C=6 mg/L.....	VII
Figura B. 5 - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de scattering em função do q , para o polímero catiónico 0,2% (w/w) no minuto 20, para o efluente da lavagem	

de curtumes: (1) – pH do efluente: C=3 mg/L; (2) – pH do efluente: C=12 mg/L; (3) - pH=8,5: C=5 mg/L; (4) - pH=8,5: C=12 mg/L. VII

Figura B. 6 - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de scattering em função do q, para o polímero 60M1SC 0,4% (w/w) no minuto 20, para o efluente da lavagem de curtumes: (1) – pH do efluente: C=30 mg/L; (2) – pH=8,5: C=30 mg/LVIII

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais [Adaptado do Decreto-Lei nº. 236/98, N°176 de 1-8-1998].....	1
Tabela 2 - Fontes de efluentes oleosos [Adaptado de Patterson, 1985].	10
Tabela 3 -Tamanho da gota em emulsões óleo em água [Adaptado de Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010].	11
Tabela 4 - Características de um efluente da produção de azeite segundo B. Kiril Mert et al. (Kiril et al., 2010).	23
Tabela 5 - Eficiência de remoção da turbidez, em processos de floculação/coagulação, no tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite.....	24
Tabela 6 – Características de um efluente da lavagem dos curtumes segundo Haydar et al., 2009.	28
Tabela 7 - Eficiência de remoção da turbidez, em processos de floculação/coagulação, no tratamento de efluentes proveniente da lavagem/tratamento de curtumes.	29
Tabela 8 - Caracterização dos efluentes.	36
Tabela 9 - Caracterização dos polímeros.....	39
Tabela 10 – Plano de ensaios para o efluente da produção de azeite.	46
Tabela 11 - Plano de ensaios para o efluente da produção de azeite (continuação).....	47
Tabela 12 - Plano de ensaios para o efluente da lavagem de curtumes.....	48
Tabela 13 – Valores de SE e do tamanho médio do floco (μm) para o instante 20 minutos em cada ensaio realizado por LDS, para o efluente da produção de azeite.....	66
Tabela 14 - Valores de SE e do tamanho médio do floco (μm) para o instante 20 minutos em cada ensaio realizado por LDS, para o efluente da lavagem de curtumes.....	77
Tabela A. 1 - Distribuição de tamanho dos dois efluentes, nos diferentes pH.	I
Tabela A. 2 – Distribuição de potencial zeta para todos os polímeros utilizados neste estudo.	II
Tabela A. 3 – Distribuição do raio hidrodinâmico para todos os polímeros utilizados neste estudo.....	III

1. Introdução

As preocupações com o meio ambiente têm tido bastante relevância nos últimos tempos, pois não existe um planeta B, pelo que a preservação do nosso planeta é bastante importante, e cada vez mais é necessário a consciencialização das pessoas para este problema.

A poluição corresponde à introdução de alterações no meio ambiente, um exemplo é a descarga de substâncias poluentes que podem resultar em efeitos nocivos para os ecossistemas e consequentemente para o ser humano e para a sua saúde.

A atividade industrial e doméstica produz resíduos (sólidos, líquidos e gasosos) com potenciais efeitos adversos para o meio ambiente.

O crescimento da população aumenta a produção de resíduos prejudiciais para o meio ambiente e, por outro lado, a escassez de água é um problema atual, tornando-se indispensável o tratamento das águas residuais, por forma a minorar esta falta de água e para evitar a contaminação dos cursos hídricos.

Atualmente, os efluentes são uma problemática na maioria das empresas, pois existe legislação a cumprir dada a preocupação constante com o meio ambiente. Os efluentes podem ser de diversas categorias, tais como efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões gasosas. A Tabela 1 mostra alguns valores limites de emissão (VLE) que têm de ser cumpridos para a descarga de efluentes líquidos industriais.

Tabela 1 - Valores limites de emissão (VLE) na descarga de águas residuais [Adaptado do Decreto-Lei n.º 236/98, N.º176 de 1-8-1998].

Parâmetro	Expressão dos resultados	VLE
pH	Escala de <i>Sorensen</i>	6,0-9,0
Temperatura	°C	Aumento de 3°C
CBO ₅ , 20 °C	mg/L O ₂	40
CQO	mg/L O ₂	150
SST	mg/L	60
Ferro total	mg/L Fe	2,0
Cheiro	-	Não detetável na diluição 1:20
Cor	-	Não visível na diluição 1:20
Óleos e gorduras	mg/L	15
Níquel total	mg/L Ni	2,0

O tratamento deste tipo de efluentes torna-se então numa importante vertente na prevenção de problemas futuros com o meio ambiente, sendo que a floculação é um dos processos de separação sólido-líquido essenciais no tratamento de efluentes industriais (Lee *et al.*, 2014).

A floculação afeta diretamente a qualidade do produto final, bem como a economia de muitos dos processos industriais, pelo que é necessário otimizar ao máximo a utilização dos floculantes, tendo em conta a sua interação com os efluentes e os mecanismos utilizados que promovem a floculação (Rasteiro *et al.*, 2010).

A utilização de polímeros, mais especificamente polielectrólitos, nos processos de floculação são uma via bastante eficaz na separação sólido-líquido (Rasteiro *et al.*, 2011).

Ultimamente, os estudos centram-se mais em monitorizar o processo de floculação de modo a avaliar a cinética envolvida na floculação bem como a estrutura dos flocos. Uma das técnicas que permite esta monitorização é o *Laser Diffraction Spectroscopy* (LDS), onde é possível observar a evolução do tamanho das partículas e estudar a estrutura dos flocos formados (Rasteiro *et al.*, 2011; Rasteiro *et al.*, 2007).

1.1. Objetivo

O objetivo principal do estudo realizado é o tratamento de efluentes reais através do processo de floculação. E este estudo passa por avaliar diferentes polímeros, em dois tipos de efluentes, em várias condições, de pH e de concentração de polímero, numa fase offline.

De seguida, passa-se para uma monitorização on-line no equipamento de LDS, onde se vai perceber a evolução da floculação, bem como a estrutura dos flocos que vão sendo formados ao longo do tempo.

Por último, e mais uma vez em offline, estuda-se a evolução da estrutura dos flocos que são formados, através da exportação de um parâmetro denominado de *scattering exponent*.

1.2. Organização da dissertação

A dissertação está organizada por três capítulos principais, iniciando no Capítulo 2, onde é feita uma breve revisão bibliográfica, apresentando-se alguns conceitos necessários à melhor compreensão deste estudo, bem como alguns estudos que foram realizados neste âmbito do tratamento de efluentes, mais especificamente aos efluentes usados neste trabalho, que são eles

o efluente proveniente da produção de azeite e o efluente da lavagem dos curtumes, ambos fornecidos pela empresa Adventech, Portugal.

De seguida, no Capítulo 3 apresentam-se as técnicas utilizadas para a realização deste trabalho, passando pelos materiais necessários à execução do mesmo e aos equipamentos a que se recorreram. Inclui-se ainda as metodologias usadas em casa ensaio e em que condições foram realizados.

A nível de capítulos principais, termina-se com o Capítulo 4, onde se apresentam os resultados obtidos e a discussão dos mesmos, separados por efluentes, iniciando-se com o efluente da produção de azeite e de seguida o efluente da lavagem de curtumes.

Por último apresenta-se, no Capítulo 5, as conclusões mais gerais em relação a este estudo, bem como uma proposta de trabalhos futuros, e por fim, as referências bibliográficas essenciais para o fundamento deste trabalho. Ainda se apresenta uma seção de anexos, que auxiliaram o estudo.

2. Estado de arte

2.1. Introdução

O desenvolvimento deste trabalho teve como base efluentes líquidos de base oleosa, efluentes estes que se apresentam em forma de emulsão (óleo em água), tornando-se num enorme problema para o ambiente. Para a caracterização deste tipo de efluentes é necessário medir vários parâmetros, tais como pH, sólidos totais, turbidez e a carência química de oxigénio (CQO), entre outros. Esta caracterização pode ser física, química ou biológica.

Tratando-se de uma mistura óleo-água, existem outras propriedades relevantes a determinar e que são descritas de seguida.

2.2. Emulsões Óleo em Água

Uma emulsão é uma mistura homogénea de dois ou mais componentes líquidos imiscíveis, formando um sistema heterogéneo, composto por um líquido imiscível, a fase contínua, e por gotas dispersas na fase contínua ou externa. Numa emulsão óleo em água temos gotas de óleo dispersas numa fase contínua de água (> 30% de água), tornando-se numa mistura homogénea (Coca-Prados e Guttierrez-Cervelló, 2010).

As propriedades das emulsões de óleo em água dependem da tensão interfacial ou de superfície, do ângulo de contacto e do potencial zeta, da fase dispersa (Coca-Prados e Guttierrez-Cervelló, 2010).

Tensão interfacial ou de superfície (γ)

A tensão interfacial ou de superfície de um líquido (γ) é definida como a força que atua na superfície do líquido por unidade de comprimento, ou seja, é o trabalho requerido para aumentar a área de uma superfície isotermicamente. Numa emulsão, a presença de um surfactante reduz significativamente a tensão superficial, tornando-a estável (Coca-Prados e Guttierrez-Cervelló, 2010).

A medida da tensão interfacial ou de superfície pode ser bastante útil para o conhecimento da concentração micelar crítica (CMC) de um surfactante, como se mostra na Figura 1. Quando se

atinge a CMC a tensão superficial diminui abruptamente (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

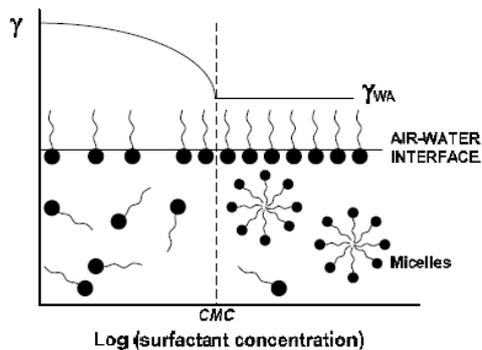


Figura 1 - Determinação da CMC do surfactante através da medição da tensão interfacial ou de superfície (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

Ângulo de contacto

O ângulo de contacto é uma medida quantitativa do humedecimento de um sólido num líquido, correspondendo ao ângulo formado pelo líquido no limite das três fases onde o líquido ou gás intersectam o sólido (Figura 2 b)). Quando o valor do ângulo de contacto é pequeno significa que o líquido humedece bem o sólido. As emulsões óleo em água apresentam uma boa molhabilidade nas superfícies metálicas, sendo que uma diminuição na molhabilidade significa que a emulsão está destabilizada, devida à degradação do óleo ou de alguma contaminação (Figura 2 a)) (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

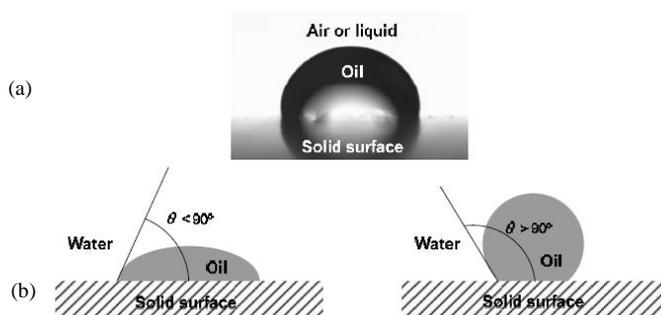


Figura 2 – Molhabilidade (a) e ângulo de contacto (b) (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

Potencial zeta

O potencial zeta permite perceber a estabilidade da emulsão e é determinado pela medição da velocidade das gotas ou dos colóides quando sujeitos a um campo elétrico de potencial conhecido. Quando o módulo do potencial zeta é elevado, isto significa que a emulsão é mais estável, havendo dificuldade na coalescência das gotas devido à repulsão entre as mesmas. Esta estabilidade depende muito do pH (Figura 3) (Coca-Prados e Guttierrez-Cervelló, 2010; www.silver-colloids.com).

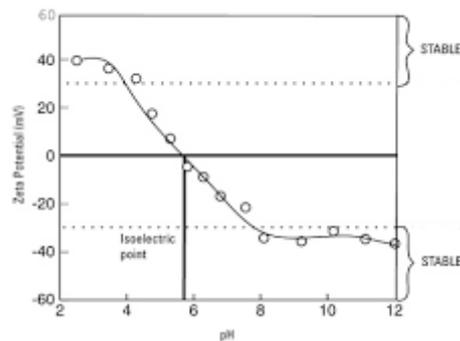


Figura 3 - Potencial zeta em função do pH (www.silver-colloids.com).

Numa emulsão óleo em água, as gotas de óleo exibem, geralmente, carga negativa na sua superfície. De acordo com a teoria de *Helmholtz* da dupla camada elétrica (Figura 4), as cargas negativas de interface, atraem iões de carga contrária da solução envolvente, dando origem a uma dupla camada elétrica, ainda de carga, em média, do mesmo sinal da superfície, por isso é que as gotas se repelem entre si (Figura 4) (Coca-Prados e Guttierrez-Cervelló, 2010).

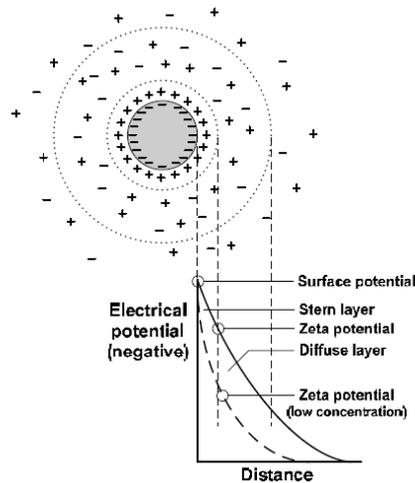


Figura 4 - Dupla camada elétrica à volta da gota de óleo e distribuição do potencial elétrico daquela zona (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

A estabilidade de uma emulsão óleo em água deve-se às repulsões electrostáticas entre as gotas de óleo. A camada interna é chamada de camada de *Stern*, sendo o potencial electrostático designado por potencial zeta associado à dupla camada elétrica, que contém ainda a camada difusa, a camada mais externa, e que corresponde à zona de cisalhamento que se move com a partícula (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010). O potencial zeta vai ser o valor do potencial electrostático neste plano de cisalhamento, sendo traduzido como:

$$\zeta = \frac{v\eta}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (1)$$

Onde se pode definir ϵ_r como a constante dielétrica, ϵ_0 como a permissividade elétrica no vácuo, η como a viscosidade da emulsão e v como a mobilidade electroforética (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

A estabilidade da emulsão vai então ser um balanço entre as forças repulsivas das cargas da superfície das gotas e as forças atrativas (forças de *Van der Waals*) que atuam entre as gotas. A energia potencial do sistema vai então resultar da interação destes dois tipos de forças, tal como se mostra na Figura 5 (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

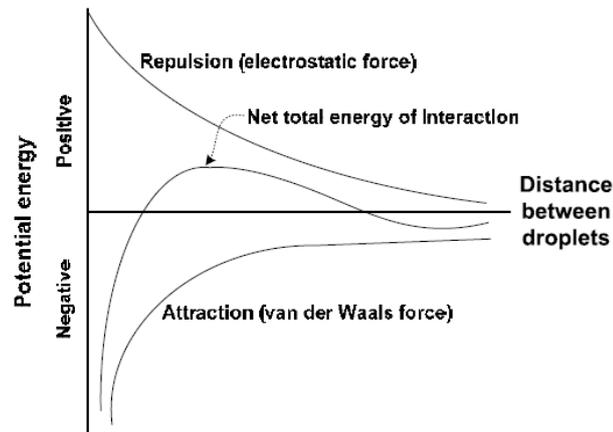


Figura 5 - Energia potencial da interação entre as gotas de óleo em água (Coca-Prados e Guttiérrez-Cervelló, 2010).

A Figura 5 permite perceber a estabilidade de uma emulsão, ou seja, a curva que está entre as forças repulsivas e atrativas representa a estabilidade da emulsão e, quando o primeiro pico, que representa uma barreira energética, é ultrapassado as partículas da emulsão estão estáveis, e quanto maior for essa barreira, mais estável é a solução.

2.3. Tratamentos convencionais de efluentes oleosos

Os maiores problemas associados aos efluentes líquidos são: compostos orgânicos dissolvidos, sólidos suspensos, microrganismos, pH, óleos e gorduras, nutrientes, cor, temperatura, surfactantes, odor, sulfatos e sulfitos, metais pesados e compostos tóxicos (Grenberg *et al.*, 1992).

Os efluentes oleosos têm como principais problemas o óleo e as gorduras, o pH e os sólidos suspensos, podendo ainda conter compostos fenólicos, sulfatos e amônias, sendo o óleo e as gorduras os compostos mais complicados de serem removidos (Rhee *et al.*, 1989).

Atualmente muitas indústrias produzem uma elevada quantidade de águas residuais oleosas, o que afeta gravemente o ambiente que as rodeia, tal como a poluição do ar devido à evaporação do óleo e de hidrocarbonetos. Podem ainda afetar os lençóis freáticos, a água do mar ou até mesmo a água potável, através da percolação (passagem de água pelo solo e rochas permeáveis fluindo para reservatórios subterrâneos) de contaminantes para a água produzida nos recursos hídricos do solo (Jamaly *et al.*, 2015).

Este tipo de efluentes não está presente unicamente em indústrias petrolíferas ou do aço, mas também em indústrias alimentares, farmacêuticas, cosmética, entre outras (Coca-Prados e

Gutiérrez-Cervelló, 2010; Patterson, 1985). A concentração máxima de óleo presente nos efluentes é variável, tal como se apresenta na Tabela 2.

Tabela 2 - Fontes de efluentes oleosos [Adaptado de Patterson, 1985].

Processo Industrial	Concentração de óleos (mg/L)
Refinação do petróleo	20-4000
Tratamento e acabamento de metais	100-20000
Laminação do alumínio	5000-50000
Extração de fio de cobre	1000-10000
Tratamento alimentar (peixe e marisco)	500-14000
Refinação de óleo alimentar	4000-6000
Fabricação de tintas	1000-2000
Limpeza da água do porão dos navios	30-2000
Limpeza de carros	50-2000
Manutenção de aeronaves	500-1500
Tratamento de couro (efluente de curtumes)	200-40000
Lavagem de lã	1500-12500
Preservação da madeira	50-1500

O óleo presente neste tipo de efluentes pode ser de origem mineral, animal ou vegetal. Pode ainda ser classificado de acordo com a sua forma física (Tabela 3), tais como: óleo livre (flutuante), que é quando ele flutua rapidamente para a superfície da água mesmo em condições de agitação; óleo disperso, apresentando-se em pequenas gotículas estabilizadas através das suas cargas elétricas sem a presença de um surfactante; óleo emulsionado, que é comparável ao óleo disperso, mas a estabilidade está relacionada com as interações com os surfactantes presentes na interface óleo/água; por último, o óleo dissolvido, que não se apresenta em pequenas gotículas, mas está dissolvido quimicamente ou disperso em gotículas extremamente finas (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

Tabela 3 - Tamanho da gota em emulsões óleo em água [Adaptado de Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010].

Tipo de óleo	Diâmetro da gota, D_p (μm)
Óleo livre	≥ 150
Óleo disperso	20-150
Óleo emulsionado	≤ 20
Óleo dissolvido	≤ 5

Muitas vezes as águas residuais oleosas são classificadas consoante o tamanho médio das gotas, tais como, dispersão primária ($D_p > 50 \mu\text{m}$), dispersão secundária ($D_p = 3-50 \mu\text{m}$), emulsões mecânicas ($D_p < 3 \mu\text{m}$), emulsões químicas ($D_p < 2 \mu\text{m}$) e hidrocarbonetos dissolvidos (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

Na descarga de efluentes o principal parâmetro a considerar é a quantidade de matéria orgânica e o seu efeito no meio de descarga, sendo que se medem esses compostos através da carência química de oxigénio (CQO) e da carência bioquímica de oxigénio (CBO). O CQO é uma medida da quantidade de oxigénio necessária para oxidar quimicamente os resíduos, num tempo e temperatura específicos, por um oxidante específico, tal como o permanganato de potássio. Enquanto que o CBO é a quantidade de oxigénio necessária pelos microrganismos para oxidarem os resíduos orgânicos aerobicamente, sob tempo e temperatura específicos (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

Os tratamentos mais comuns neste tipo de efluentes baseiam-se na remoção das impurezas de óleo, tentando minimizar os efeitos adversos nas águas residuais oleosas. Estes podem ser tratamentos físicos, químicos, biológicos ou eletroquímicos. Os exemplos que mais se destacam são o tratamento eletroquímico, filtração por membranas, através de meios biológicos, adsorção, flotação e floculação/coagulação química, entre outras (Jamaly *et al.*, 2015).

Muitas das vezes é necessário combinar vários tratamentos de forma a obter um efluente o mais tratado possível, de modo a diminuir o impacto ambiental do mesmo (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010), uma vez que apenas os processos de separação gravitacional não são suficientes, devido ao tamanho reduzido das gotas ($< 5 \mu\text{m}$), impossibilitando a sua sedimentação (Painmanakul *et al.*, 2010).

2.3.1. Tratamento primário

Um primeiro tratamento consiste em separar fisicamente os sólidos suspensos, ou seja, os óleos livres, através da sedimentação, pelo efeito da gravidade ou de centrífugas, removendo todas as gotas maiores que 150 μm (Brunsmann *et al.*, 1962). A separação por gravidade baseia-se na diferença de densidades entre as duas fases, o óleo e a água, sendo que o óleo flutua à superfície e é retirado. Os parâmetros mais importantes a considerar são a diferença de densidades, o tamanho das gotículas e a viscosidade, sendo que a eficiência do tratamento irá depender do tempo de retenção da água residual. No caso da separação por centrífugas, também ela é através da diferença de densidades, mas aqui já se exerce uma força, centrífuga sobre as gotas, na centrifuga ou no hidrociclone (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

2.3.2. Tratamento secundário

O segundo tratamento pretende reduzir a carga orgânica que não foi removida no primeiro. Consiste num tratamento que vai permitir remover o óleo disperso e emulsionado, quebrando a emulsão. Nesta fase, os métodos adotados podem ser químicos ou físicos, tais como, métodos eletroquímicos, flotação, coagulação/floculação, adsorção, filtração e separação por membranas (ultrafiltração e microfiltração). Quando possível, ou seja, quando a biodegradabilidade do efluente é elevada, usam-se processos biológicos (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010; Ahmad *et al.*, 2003; Zouboulis e Avranas, 2000).

Nos métodos eletroquímicos recorre-se à destabilização da emulsão de óleo na água residual, através de uma corrente elétrica. As tecnologias eletroquímicas incluem processos oxidativos usando vários elétrodos, podendo eles ser diretos ou indiretos. Por exemplo, no caso dos processos oxidativos anódicos indiretos, os poluentes são primeiro adsorvidos na superfície do ânodo e depois é que são destruídos pela reação anódica de transferência de eletrões. No geral, no processo de oxidação indireta, os oxidantes fortes como o hipoclorito/cloro, o ozono, o peróxido de hidrogénio, são todos gerados electroquimicamente *in situ* e são utilizados imediatamente. Os mais frequentes são os processos de eletrocoagulação e eletroflotação. Os materiais dos elétrodos podem ser o ferro, o alumínio, diamante dopado com boro, platina-irídio e titânio-rubídio (Jamaly *et al.* 2015; Rajkumarl e Palanivelu, 2006).

A flotação é usada quando existem partículas muito finas suspensas, onde a sedimentação não é provável, sendo separadas através da aderência à superfície das bolhas de gás que ascendem,

pois, o óleo tem menor densidade que a água. No caso da remoção do óleo, a técnica mais usada é a flotação por ar dissolvido (DAF), usada para aumentar a flutuabilidade das gotas de óleo emulsionado através da fixação em pequenas bolhas de ar, com tamanhos entre 30 e 100 μm de diâmetro. Estas bolhas de ar são produzidas por ar dissolvido sob pressão, libertando-se água supersaturada com ar para o recipiente à pressão atmosférica (Zouboulis e Avranas, 2000; Karhu *et al.*, 2014; Painmanakul *et al.*, 2010). Podemos ainda recorrer à electroflotação, que depende apenas da geração de hidrogénio e oxigénio durante a eletrólise da água, e que vão originar bolhas que se formam na superfície do eléctrodo. Estas bolhas entram em contacto com as gotas de óleo, resultando na combinação óleo-gás, que vai emergir à superfície, sendo o óleo removido através de uma técnica de remoção do sobrenadante (Mansour e Chalbi, 2006). Por fim, existe ainda a flotação por ar induzido, consistindo em quatro passos: a produção das bolhas de ar, o contacto entre as bolhas de ar e as gotas de óleo, seguido da sua fixação, terminando no aumento da combinação óleo-ar. As bolhas de ar são maiores do que na DAF, com diâmetros entre 700-1500 μm , formadas mecanicamente, através de um agitador mecânico e um sistema de injeção de ar (Painmanakul *et al.*, 2010).

A coagulação/floculação é a técnica mais recorrente e vai permitir remover os sólidos suspensos e dissolvidos, os colóides e ainda a matéria orgânica. A coagulação é induzida, normalmente, por sais metálicos inorgânicos, tal como o sulfato de alumínio e o cloreto de polialumínio (PAC), provocando uma destabilização das partículas, sendo o coagulante natural mais utilizado a quitosana, um polímero catiónico de alto peso molecular (Chi e Cheng, 2006). A floculação é promovida por floculantes poliméricos, naturais ou sintéticos, sendo que os sintéticos são menos amigos do ambiente, pois não são biodegradáveis, e os naturais têm um tempo de vida curto e demonstram uma eficiência moderada. Esta pode ocorrer com ou sem adição de um coagulante, ocorrendo sempre uma agregação de partículas, formando-se flocos maiores, que por sua vez vão sedimentar, sendo facilitada a separação das impurezas (Jamaly *et al.*, 2015; Zouboulis e Avranas, 2000; Ahmad *et al.*, 2006; Chipasa, 2001).

A separação por membranas removerá apenas os sólidos suspensos residuais e o óleo restante após os pré-tratamentos. Na filtração por membranas tem-se uma separação física de um conteúdo líquido de uma suspensão através da membrana e através da aplicação de uma dada pressão. As membranas mais usadas são as membranas de ultrafiltração (UF) e de microfiltração (MF), feitas de materiais cerâmicos ou poliméricos. Também se usam membranas de osmose inversa (RO). Os materiais das membranas mais usados são o fluoreto

de polivinilideno (PVDF), a polissulfona (PS), o poliácridonitrilo (PAN), materiais cerâmicos e compósitos cerâmico-poliméricos (Jamaly *et al.*, 2015).

No caso das membranas cerâmicas, a principal vantagem é a sua capacidade de filtrar sem qualquer tipo de pré-tratamento químico, permitem ainda maiores fluxos, devido à sua maior porosidade e à sua superfície hidrofílica, em comparação com membranas orgânicas. Ainda apresentam maior resistência ao stress mecânico, térmico e químico e permitem um melhor desempenho. Por outro lado, estas apresentam problemas de vedação, devido às diferenças na expansão térmica e requerem um manuseio cuidadoso (Rezaei *et al.*, 2011).

2.3.3. Tratamento terciário

O terceiro tratamento vai, por fim, reduzir os níveis de compostos orgânicos e inorgânicos, tais como os compostos fenólicos, removendo o óleo disperso, emulsionado e solúvel (Temmink e Grolle, 2005). Os tratamentos mais utilizados são a adsorção e a filtração por membranas. Este passo pode ser muitas vezes não utilizado, uma vez que só se utiliza caso se queira reutilizar a água residual e caso seja necessário um grau de pureza mais elevado (Coca-Prados e Gutiérrez-Cervelló, 2010).

No tratamento por adsorção, o óleo é removido usando adsorventes como o polipropileno, o carvão ativado ou um hidrogel de policrilamida à base de quitosana (Jamaly *et al.*, 2015). A adsorção por carvão ativado é a técnica mais utilizada, existindo dois tipos de carvão ativado em pó (PAC) e o PAC ativado (por vapor ou ativado quimicamente) (Temmink e Grolle, 2005).

Na filtração por membranas temos a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa. Sendo que as membranas mais utilizadas são as poliméricas e as cerâmicas. São ainda conhecidos estudos com membranas inorgânicas porosas de carbono para tratar efluentes oleosos (Sun *et al.*, 1998).

Nas membranas de osmose inversa, temos dois tipos de membranas: as compostas e as assimétricas. Quando falamos em membranas de osmose inversa compostas, falamos de um filme de camada dupla, em que uma delas é espessa, porosa e não seletiva, e a outra é uma barreira ultrafina, tratando-se assim de um processo de dois passos. No caso das assimétricas temos um polímero que contém um óleo, e que vai ser fundido num filme homogêneo, apresentando no fim uma estrutura anisotrópica, constituída por uma película superficial densa e uma subcamada porosa, com a mesma constituição (Petersen, 1993).

2.3.4. Tratamentos biológicos

Podemos ainda recorrer a tratamentos biológicos, nos quais temos reatores biológicos na presença de oxigénio que vão reduzir a carga orgânica e a toxicidade. Estes reatores utilizam lamas ativadas, com alto teor de sólidos suspensos, em que estas mesmas lamas absorvem os compostos dissolvidos biodegradáveis e depois utilizam microrganismos que vão reduzir a carga orgânica do efluente. A sua eficiência depende, principalmente, das condições de volume das lamas. De seguida, pode recorrer-se a processos como ozonização ou osmose inversa para remover a matéria orgânica residual, de modo a obter um efluente mais “puro” (Hasara *et al.*, 2009; U.S. Goronszy, 1987).

2.4. Floculação

O desenvolvimento deste trabalho focou-se no tratamento de efluentes através do processo de floculação direto, pois é um dos tratamentos mais utilizados em processos de separação sólido-líquido, removendo os sólidos suspensos e dissolvidos, os colóides e ainda matéria orgânica presente em efluentes industriais. Podia ainda recorrer-se ao processo de coagulação-floculação, mas quisemos testar apenas os floculantes individualmente, reduzindo assim os custos e o tempo de tratamento (Lee *et al.*, 2014).

Este processo baseia-se na agregação de partículas suspensas destabilizadas, e compreende duas etapas distintas, o transporte e a fixação. A primeira etapa leva à colisão de duas partículas, e pode ser conseguido através dos movimentos Brownianos das partículas (floculação pericinética), que surge de uma agitação térmica, ou de gradientes de velocidade impostos pela mistura envolvente (floculação ortocinética), o que origina diferenças nas velocidades de sedimentação das partículas (sedimentação diferencial) (Thomas *et al.*, 1999).

A floculação pericinética começa logo depois da destabilização da emulsão, durando segundos, devido a um tamanho limitante do floco para o qual o movimento Browniano é significativo. Para além disto, a barreira da energia potencial existente entre as partículas coloidais vai aumentando à medida que as partículas coalescem entre si, sendo proporcional à área do floco (Bratby, 2016).

A floculação ortocinética que surge de gradientes de velocidade induzidos no líquido, permite o contacto entre as partículas do líquido, independentemente do seu tratamento. Estes gradientes de velocidades podem ser induzidos por agitação mecânica, através da sua passagem por um

leito granular ou ainda por velocidades diferenciais de sedimentação numa bacia de decantação (Bratby, 2016).

Na generalidade, a formação de flocos envolve vários passos que ocorrem sequencialmente, tal como, a dispersão do floculante na solução, a difusão do floculante na interface sólido-líquido, a adsorção do floculante à superfície das partículas, a colisão entre as partículas que adsorveram o floculante e as outras partículas, adsorção do floculante nas outras partículas formando microflocos e, por fim, o crescimento dos microflocos dando origem a flocos grandes e fortes pelas sucessivas colisões e adsorções (Lee *et al.*, 2014).

Os principais mecanismos da floculação que permitem remover os contaminantes dissolvidos e as partículas suspensas são a neutralização de cargas, a formação de pontes (*bridging*) e o *patching* electroestático, que dependem da adsorção dos floculantes nas superfícies das partículas, uma vez que se houver alguma afinidade entre os segmentos do polímero e a superfície da partícula, há adsorção das cadeias poliméricas (Lee *et al.*, 2014). E muitos estudos demonstraram que a agregação das partículas depende do tipo de floculante usado (Rasteiro *et al.*, 2010).

2.4.1. Neutralização de cargas

Na neutralização de cargas o floculante e o efluente são de cargas contrárias, sendo este o mecanismo mais comum na floculação. A floculação ocorre através da redução da carga superficial das partículas, ou seja, a redução do potencial zeta, e daí a diminuição das forças de repulsão electroestática entre partículas coloidais, permitindo assim a preponderância das forças de atração de *Van der Waals*, estimulando a agregação das partículas, formando-se os flocos (Figura 6) (Lee *et al.*, 2014; Rasteiro *et al.*, 2010).

Posto isto, é de prever que a dosagem ótima de floculante corresponde aquando as cargas se anulam entre si, ou seja, é quando chegamos ao ponto isoelétrico (potencial zeta igual a 0). Se for adicionado muito floculante poderá acontecer o efeito reverso, a emulsão irá destabilizar-se e as partículas ficarão de novo dispersas na suspensão, mas com a carga contrária à sua carga inicial (Lee *et al.*, 2014; Rasteiro *et al.*, 2010).

Ao nível dos flocos, estes formam-se pouco compactos e bastante frágeis, sendo a sedimentação bastante lenta. Para otimizar este processo, poderia adicionar-se um novo floculante que interviesse de forma a criar pontes (*bridging*), e unindo assim os flocos (Lee *et al.*, 2014).

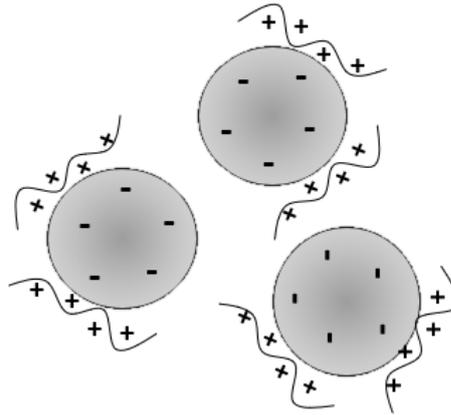


Figura 6 - Mecanismo de neutralização de cargas na floculação.

2.4.2. Formação de pontes (*bridging*)

Neste mecanismo recorre-se a polímeros de alto peso molecular e de cadeia longa, apresentando densidade de carga baixa. Devido a isto, os polímeros irão ser adsorvidos pelas partículas, para além da dupla camada elétrica, formando *loops* e *tails* à volta das mesmas, estendendo-se até ao meio contínuo. Assim, há a possibilidade de fixação e interação destes segmentos de polímero “pendurados” noutras partículas, criando-se assim a “ponte” entre as partículas. Esta ponte só é possível se o comprimento da cadeia polimérica for suficientemente grande para chegar da superfície de uma partícula até outra, sendo necessário utilizar polímeros de cadeia longa, em vez de polímeros de baixo peso molecular, com cadeia mais curta (Figura 7) (Lee *et al.*, 2014; Rasteiro *et al.*, 2010).

A estrutura ótima que se forma tem um tempo limitado, uma vez que depende da área superficial e da concentração de polímero, do tamanho do polímero, da energia de adsorção dos segmentos de polímero à superfície da partícula e da frequência de colisão entre as partículas. Esta frequência de colisão entre partículas é potenciada por uma maior concentração de partículas ou então por uma agitação eficiente durante a mistura (Biggs *et al.*, 2000).

Mais uma vez, a quantidade de polímero não deve ser em excesso, uma vez que tem de haver superfície de partículas disponíveis para que ocorra esta ponte. Se houver polímero em excesso, estas superfícies estarão revestidas de polímero e não será possível a ligação entre elas (Lee *et al.*, 2014).

Os flocos formados pelo mecanismo de pontes são bastante mais fortes e compactos do que os obtidos através do mecanismo de neutralização de cargas. Os contactos de pontes são bastante fortes, resistentes à quebra para níveis elevados de cisalhamento (Lee *et al.*, 2014).

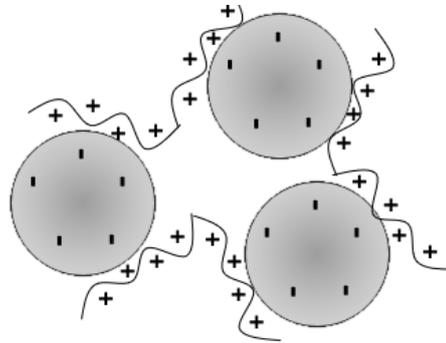


Figura 7 - Mecanismo de formação de pontes (*bridging*) na floculação.

2.4.3. Patching electrostático

No mecanismo de *patching* electrostático recorre-se a polímeros de alta densidade de carga e de peso molecular intermédio, pois vão ser adsorvidos em superfícies de carga contrária com uma elevada densidade de sítios carregados. Surge depois o mecanismo de correção electrostática, uma vez que o polímero não irá neutralizar todos os sítios carregados da emulsão, criando-se “manchas” entre as regiões de superfície revestidas pelo polímero e outras não (Figura 8) (Lee *et al.*, 2014).

Em contrapartida, à medida que as partículas se aproximam há uma atração electrostática entre as partículas revestidas pelo polímero e as que não estão, que apresentam cargas contrárias, havendo interação e atração entre as das mesmas, formando flocos. Estes flocos irão ser mais fracos do que os formados por pontes, mas mais fortes do que os resultantes da neutralização de cargas (Lee *et al.*, 2014).

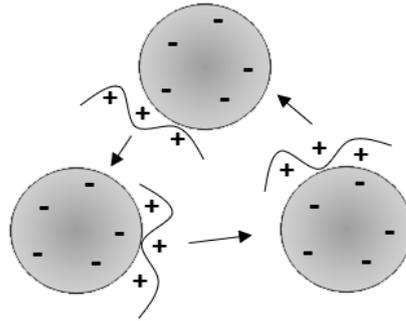


Figura 8 - Mecanismo de *patching* electrostático na floculação.

2.5. Floculação no tratamento de efluentes

Como referido, os efluentes apresentam, geralmente, uma elevada carga de sólidos suspensos e dissolvidos, colóides e ainda matéria orgânica. A adição de flocculantes irá ajudar na separação destes componentes de modo a obter-se uma água residual mais limpa.

Deste modo, é necessário optar por flocculantes eficazes, sendo que existem duas categorias de flocculantes, os inorgânicos e os orgânicos.

Os flocculantes inorgânicos são normalmente sais de metais, tais como o alumínio e o ferro. Estes apresentam uma elevada taxa de sucesso, no entanto têm algumas desvantagens, tais como a elevada sensibilidade ao pH; a elevada quantidade que tem de ser adicionada do mesmo à solução para obter resultados satisfatórios, traduzindo-se numa elevada produção de lamas, que também têm de ser tratadas posteriormente; só funcionam em alguns sistemas; e não coagulam partículas muito finas (Sharma *et al.*, 2006).

Os flocculantes orgânicos apresentam uma vantagem grande, pois conseguem floccular sólidos mesmo quando se adicionam quantidades pequenas. Estes podem ser de dois tipos, flocculantes orgânicos sintéticos ou naturais, sendo exemplos dos sintéticos a acrilamida e o ácido acrílico, e dos naturais o amido e a celulose (Sharma *et al.*, 2006).

Os flocculantes orgânicos podem ser caracterizados dependendo do monómero presente no polímero, sendo que se o monómero for um grupo ionizável (tal como, carboxilo, amina, sulfónico) o polímero é denominado de polielectrólito, podendo dividir-se em quatro categorias, não iónicos (carga neutra), catiónicos (carregado positivamente), aniónicos (carregado negativamente) e anfotérico (tanto é catiónico como aniónico). Estes polímeros devem

apresentar um elevado peso molecular de modo a destabilizar a suspensão coloidal, no entanto eles variam em peso molecular, em estrutura (linear ou ramificada), densidade de carga, tipo de carga e composição (Sharma *et al.*, 2006).

Os polímeros atuam nas suspensões através de adsorção e conformação à superfície, a qual depende muito do pH, da força iónica, da concentração do polímero, da concentração de sólidos e da natureza do solvente e do substrato. As variáveis do processo são a taxa de sedimentação dos sólidos, a viscosidade e a turbidez, que afetam a adsorção e a conformação do polímero (Thomas *et al.*, 1999). No entanto, o que mais interessa no processo de floculação é o peso molecular e a densidade de carga do polímero (Sharma *et al.*, 2006).

Em termos de eficiência da floculação, esta é medida através da redução da turbidez, dos sólidos suspensos totais, da carência química de oxigénio e da cor, podendo os floculantes poliméricos apresentar uma eficiência até 90%. No teste de floculação é também muito importante o controlo do pH, devido à sensibilidade dos polímeros ao pH, e também a influência do pH na carga superficial das partículas (Lee *et al.*, 2014).

2.5.1. Floculação no tratamento de efluentes oleosos

Conforme já evidenciado, o tratamento de efluentes oleosos é indispensável nos dias de hoje, uma vez que, tratando-se de uma emulsão óleo em água, este óleo emulsionado pode causar graves problemas, até mesmo no tratamento do próprio efluente, tais como, impedir a passagem do efluente nas interfaces das unidades de tratamento, devido a entupimentos, aumento da incrustação nos equipamentos, desenvolvimento de problemas nos tratamentos biológicos, para além de influenciar negativamente os requisitos para a descarga da água residual (Ahmad *et al.*, 2005). É ainda de salientar que os recursos hídricos são cada vez menores, sendo necessário cada vez mais a reutilização de águas, e para isto é essencial o tratamento adequado das águas residuais.

Estes efluentes provêm de diversas indústrias, mas as que mais os produzem são as refinarias, pois são indústrias que requerem uma enorme quantidade de água, pelo que a produção de efluente vai ser conseqüentemente maior (Hami *et al.*, 2007).

No tratamento destes efluentes é recorrente proceder-se a um pré-tratamento, como uma separação por gravidade do óleo, seguida de uma flotação por ar dissolvido para reduzir a concentração de sólidos suspensos, e posteriormente removem-se os compostos orgânicos

dissolvidos, através de um processo biológico, terminando numa adsorção por carvão ativado, como um tratamento terciário, tal como descreve *Hami et al.*, 2007.

No desenvolvimento deste trabalho foram tratados, através da floculação, efluentes provenientes da produção de azeite e da lavagem de curtumes, enorme problemática para o nosso país ao nível da necessidade do tratamento desses efluentes.

2.5.2. Efluente da produção de azeite

Os efluentes provenientes da produção de azeite apresentam elevadas concentrações de compostos orgânicos, tais como, ácidos orgânicos, açúcares, compostos fenólicos, alta concentração de sólidos dissolvidos e suspensos, e ainda, valor baixo do pH (Kiril *et al.*, 2010; Amuda e Amoo, 2007).

O processo de fabrico do azeite é bastante simples, e de modo a compreendermos o efluente, apresenta-se em baixo esse mesmo processo:

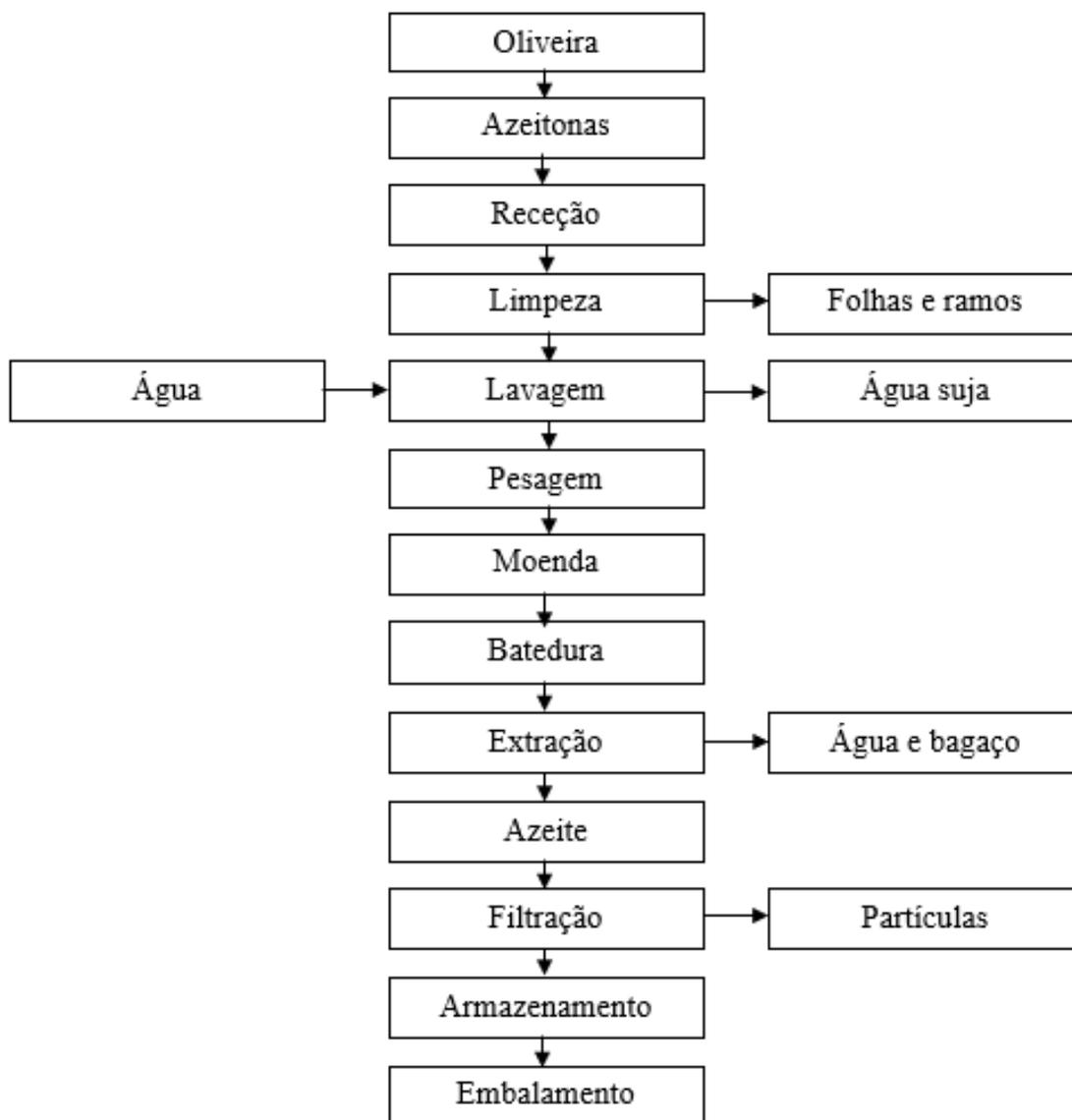


Figura 9 – Processo de produção de azeite (www.esac.pt).

De acordo com Kiril *et al.*, 2010, este tipo de efluentes apresenta como maiores características as apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características de um efluente da produção de azeite segundo B. Kiril Mert *et al.* (Kiril *et al.*, 2010).

Parâmetro	Valores	Unidades
Carência bioquímica de oxigênio (CBO)	50000 - 100000	mg/L
Carência química de oxigênio (CQO)	80000 – 200000	mg/L
Sólidos totais (ST)	24000 – 120000	mg/L
Compostos fenólicos	200 - 15000	mg/L
Gorduras	500 - 1000	mg/L
pH	4,5 - 5,2	-

O tratamento destes efluentes tem enorme impacto em vários países europeus e mediterrânicos, sendo as maiores dificuldades relacionadas com a alta carga de matéria orgânica, a operação sazonal (entre dezembro e março), a presença de compostos orgânicos que são difíceis de se biodegradar, tal como os ácidos gordos de cadeia longa e os compostos fenólicos, e ainda a quantidade elevada de efluente para tratar, entre cerca de 10 a 100 m³ por dia, produzido durante um certo período do ano (Kiril *et al.*, 2010).

Aquando da descarga destes efluentes para o meio ambiente, vários problemas podem advir, tais como, a poluição das águas superficiais e subterrâneas, a coloração das águas naturais, uma ameaça para a vida aquática, alterações na qualidade do solo, fitotoxicidade e um odor incómodo, pelo que o seu tratamento é crucial (Kiril *et al.*, 2010).

Muitos processos diferentes têm vindo a ser estudados ao longo dos tempos, tais como a compostagem, métodos físico-químicos (coagulação e floculação), filtração, lagoas de evaporação aberta, electrocoagulação, ultrafiltração/osmose inversa e processos avançados de oxidação (Kiril *et al.*, 2010). O desenvolvimento deste trabalho foca-se no processo de tratamento por floculação.

A coagulação/floculação é um processo muito utilizado no tratamento de efluentes, em que o polímero é adicionado para desestabilizar os materiais coloidais e fazer com que as partículas pequenas se aglomerem em flocos e sedimentem. Muitas vezes, este tratamento pode ser usado como pré-tratamento antes de um tratamento biológico, a fim de aumentar a biodegradabilidade das águas durante o tratamento biológico (Amuda e Amoo, 2007).

2. Estado de arte

Diversos tipos de floculantes foram testados no tratamento de floculação dos efluentes provenientes da produção de azeite. Na Tabela 5 é possível resumir os estudos analisados para o tratamento deste efluente por floculação, tendo em conta a percentagem de remoção da turbidez, parâmetro estudado neste trabalho.

Os parâmetros que mais importam para este estudo são a carência química de oxigénio (CQO), os sólidos suspensos totais (SST), a turbidez, os óleos e os sólidos suspensos dissolvidos (SSD).

Tabela 5 - Eficiência de remoção da turbidez, em processos de floculação/coagulação, no tratamento de efluentes provenientes da produção de azeite.

Parâmetros iniciais	Valores dos parâmetros iniciais	Coagulante/Floculante	% Remoção da turbidez	Referência
CQO (mg/L)	53100			
SST (mg/L)	6700	Quitosana comercial de grão fino (400 mg/L)	94	Rizzo <i>et al.</i> , 2010
Turbidez (NTU)	10000			
Turbidez (NTU)	250	Quitosana (15 mg/L) e Alúmen de potássio: KAl(SO ₄) ₂ (25 mg/L)	90	Meysami e Kasaeian, 2005
Óleos (mg/L)	500			
Compostos fenólicos (mg/L)	440	Alumínio: Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O (2000 mg/L), cloreto de ferro: FeCl ₃ (3000 mg/L) e PAC (cloreto de polialumínio) (250 mg/L)	99	Yazdanbakhsh <i>et al.</i> , 2015
SST (mg/L)	28500			
Turbidez (NTU)	25250			
SSD (mg/L)	5100			
CQO (g O ₂ /L)	11,8	Polímeros catiónicos hidrofóbicos à base de acrilamida (50%): 25M1SC (110 mg/L); 60M1SC (130 mg/L); 25M2SC (110mg/L); 60M2SC (110 mg/L)	90	Lourenço <i>et al.</i> , 2017
Sólidos totais (g/L)	5,99			
Turbidez (NTU)	3440			

De acordo com Rizzo *et al.*, 2010, a floculação foi potenciada pela adição de quitosana comercial de grão fino, um coagulante orgânico natural. O estudo baseou-se na avaliação do efeito do pH e da dosagem de coagulante. Recorreram a este coagulante devido à problemática na produção de lamas, que em muitos casos de floculação não podem ser reutilizadas devido à presença de metais. Com este estudo foi possível concluir que uma dosagem de 400 mg/L de quitosana removia 94% da turbidez do efluente, usando o pH original do efluente (4,4).

No estudo de Meysami *et al.*, 2005, partiu-se de uma turbidez do efluente de 250 NTU e de pH com valores entre 6,0 e 6,5, e combinou-se a adição de quitosana com o alúmen de potássio (sulfato duplo de alumínio e potássio), uma vez que foram os agentes coagulantes que mais eficiência demonstraram nos pré-testes. Depois, através de uma dosagem fixa de alumínio (25 ppm e 50 ppm), variou-se a concentração de quitosana, até se chegar à dosagem ótima de ambos os aditivos, que correspondeu a uma maior percentagem de redução na turbidez, são estas 15 mg/L de quitosana e 25 mg/L de alumínio, obtendo-se 90% de redução na turbidez.

Yazdanbakhsh *et al.*, 2015, estudaram a eficácia dos compostos de alumínio, cloreto de ferro e do cloreto de polialumínio no processo de floculação/coagulação, em separado. Para o composto de alumínio, variando o pH entre 5 e 10, conseguiu-se perceber que quanto maior o pH maior a redução de turbidez, sendo a dosagem ideal de alumínio de 2000 mg/L, para uma percentagem de redução de 99 %, a pH de 10. O mesmo não se verificou para o cloreto de ferro, pois quanto mais se aumentava o pH menor era a eficiência de remoção da turbidez, no entanto a dosagem que apresenta maior percentagem de redução (cerca de 99%) foi de 3000 mg/L, a pH igual a 6. O cloreto de polialumínio reage ao pH da mesma maneira que o alumínio, porém a dosagem necessária é muito menor para a mesma percentagem de redução da turbidez, sendo de 250 mg/L, a um pH de 7, para uma redução de turbidez de 99%.

No estudo de Lourenço *et al.*, 2017, ao contrário dos estudos anteriores, os polímeros foram todos desenvolvidos de acordo com o que se pretendia, através de uma polimerização de emulsão inversa, tendo-se adicionado um monómero para garantir a hidrofobicidade do polímero e a afinidade com o óleo, o meta acrilato de estireno (SMA). Todos os polímeros desenvolvidos foram catiónicos e a diferença entre eles é a razão entre os monómeros, sendo que o valor inicial (25 ou 60) representa a fração catiónica que o polímero apresenta e o termo SC representa o monómero hidrofóbico (terpolímero: Poly(AAm-MAPTAC-SMA)) que se adicionou para tornar o polímero hidrofóbico, sendo que o mesmo melhora os resultados obtidos. Resumindo, a redução de turbidez rondou os 90% em todos os polímeros que contêm a fase orgânica (25M1SC, 25M2SC, 60M1SC e 60M2SC), sendo o pH ótimo 3. No entanto, a

dosagem ótima de polímero é variável entre eles, tendo, respetivamente, de se adicionar 110 mg/L, 130 mg/L, 110mg/L e 110 mg/L, dos polímeros anteriormente referidos, em cada um dos testes.

2.5.3. Efluente da lavagem dos curtumes

O efluente que advém da lavagem dos curtumes é caracterizado pela sua cor forte, pelo alto valor de pH, a elevada quantidade de sólidos dissolvidos e suspensos, pela quantidade elevada de compostos orgânicos, inorgânicos e azotados, são ainda carregados de sulfatos, crómio, amónia, nitratos e cloretos. A presença elevada de gorduras também é uma característica deste tipo de efluentes, sendo problemáticos quando falamos no seu tratamento, devido à sua baixa biodegradabilidade (Haydar e Aziz, 2009; Banuraman e Meikandaan, 2013).

Para melhor compreender o efluente, uma breve descrição do processo de tratamento das peles dos animais é representada na Figura 10.

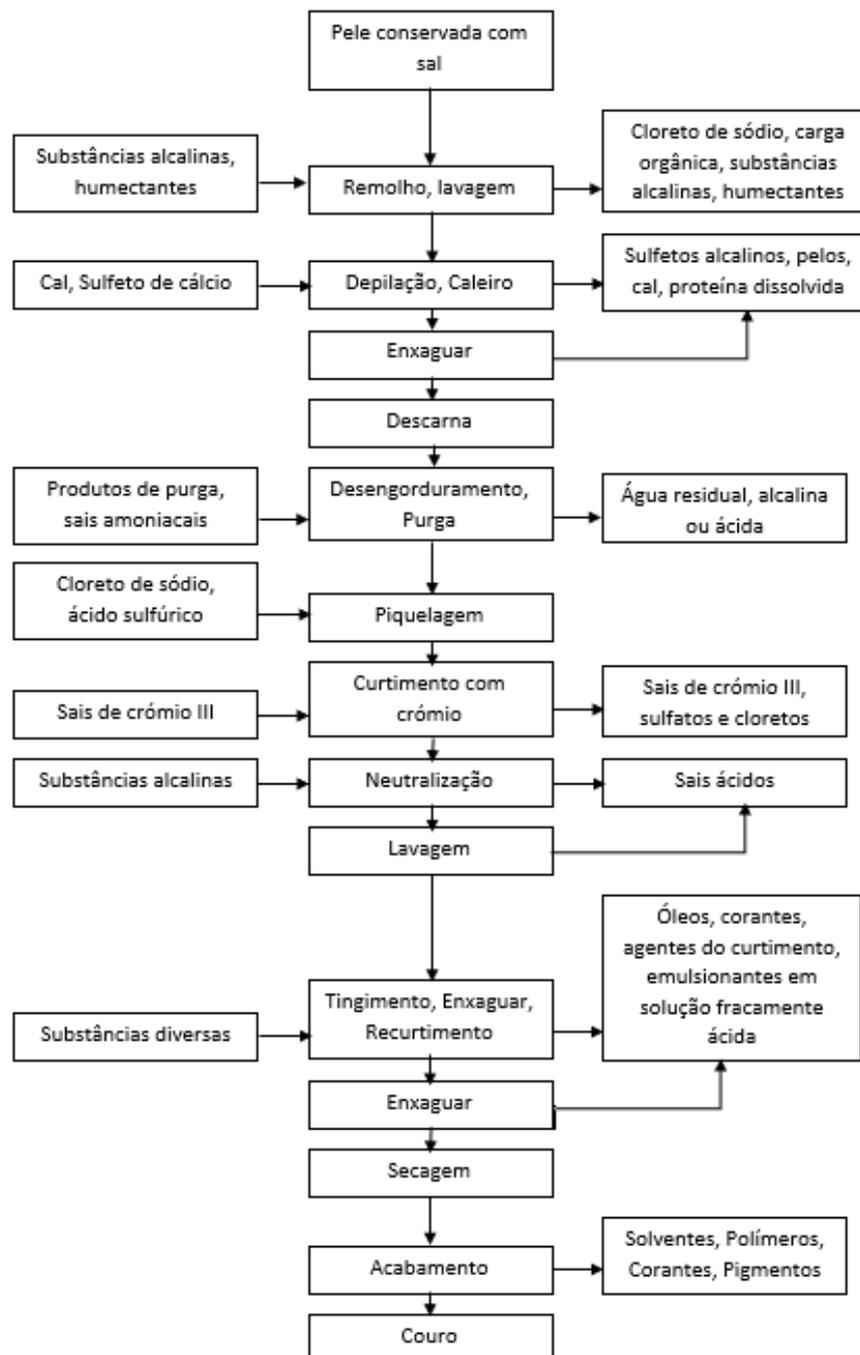


Figura 10 – Processo de tratamento dos curtumes [Adaptado de www.ppgeq.ufrgs.br].

O processo de tratamento dos couros engloba quatro fases principais: a fase da ribeira, a fase do curtume, a fase do recurtume e o acabamento. A primeira fase consiste num tratamento químico e mecânico das peles, a sua limpeza e hidratação. A segunda fase engloba a descarna em meio aquoso, de modo a dar estabilidade térmica e resistência à decomposição. A terceira fase também ocorre em meio aquoso, onde se atribui às peles as características desejadas, a cor, a textura e o brilho. Por último, o acabamento consiste em operações mecânicas de modo a obter as propriedades físicas finais e a eliminar defeitos existentes (www.ppgeq.ufrgs.br).

As etapas que geram a maior quantidade de efluente são a fase de remolho e a de caleiro, fases preliminares do tratamento, assim como as lavagens, gerando efluentes com elevado teor de crômio, sólidos suspensos, CQO e CBO.

De acordo com Haydar *et al.*, 2009, os parâmetros que caracterizam este tipo de efluentes são os apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Características de um efluente da lavagem dos curtumes segundo Haydar *et al.*, 2009.

Parâmetro	Valores	Unidades
pH	7,55 - 9,66	-
Turbidez	250 - 350	NTU
SST (sólidos suspensos totais)	568 - 2132	mg/L
CBO Carência bioquímica de oxigênio)	390 - 1320	mg/L
CQO (carência química e oxigênio)	1760 - 3320	mg/L
Crômio	22,9 - 122,4	mg/L

Mais uma vez, a elevada quantidade de efluente produzida por esta indústria advém da grande necessidade de utilização de água. Segundo Aber *et al.*, 2010 e Durai *et al.*, 2011, utiliza-se entre 30 a 40 litros de água por cada quilograma de pele processada. O tratamento dos couros necessita de recorrer a vários produtos químicos, como surfactantes, ácidos, corantes, sais, entre outros, de modo a converter a pele do animal num produto, para posterior utilização em calçado, malas, roupas, produção de chapéus, tapetes, entre outros (Aber *et al.*, 2010; Durai *et al.*, 2011).

Os processos de tratamento deste efluente mais estudados são a coagulação/floculação, processos de oxidação, tratamentos biológicos e adsorção por carvão ativado, podendo ainda haver combinação dos processos químicos com os biológicos (Aber *et al.*, 2010).

No caso dos tratamentos biológicos envolvendo bactérias é necessário a estabilização do resíduo, através da sua decomposição em sólidos inorgânicos através de processos aeróbios ou anaeróbios, sendo que por processos aeróbios, a decomposição é mais rápida e não é acompanhada por odores desagradáveis. Os processos biológicos mais utilizados no tratamento deste efluente são o processo de lamas ativadas (aeróbio) e o da manta de lamas em fluxo ascendente (anaeróbio), sendo que no primeiro a sua eficiência está dependente do crescimento microbiano e da utilização do substrato (Durai *et al.*, 2011).

O tratamento por coagulação, mais uma vez, é o mais utilizado, uma vez que permite uma eficácia grande com baixos custos e em menor tempo. Os coagulantes mais usados são à base

de alumínio e sulfato férrico, e, muitas das vezes, combinam-se estes coagulantes com polímeros, para aumentar a eficácia do tratamento (Aber *et al.*, 2010; Durai *et al.*, 2011; Haydar e Aziz, 2009).

De seguida apresentam-se alguns estudos realizados envolvendo o uso da coagulação/floculação no tratamento de efluentes da lavagem/tratamento dos curtumes.

Tabela 7- Eficiência de remoção da turbidez, em processos de floculação/coagulação, no tratamento de efluentes proveniente da lavagem/tratamento de curtumes.

Parâmetros iniciais	Valores dos parâmetros iniciais	Coagulante/Floculante	% Remoção da turbidez	Referência
CQO (mg/L)	3800	PAC (cloreto de polialumínio) (80 mg/L) e Na ₂ CO ₃ (600 mg/L)	80	Aber <i>et al.</i> , 2010
SST (mg/L)	573			
Turbidez (NTU)	56			
CQO (mg/L)	2540	Alumínio (Al ₂ (SO ₄) ₃) (170 mg/L) e A-100 (poliacrilamida e acrilato) (5 mg/L)	99,4	Haydar <i>et al.</i> , 2009
SST (mg/L)	1350			
Turbidez (NTU)	300			
CQO (mg/L)	4311	“Bittern” (à base de magnésio) (5 mg/L)	99	Ayoub <i>et al.</i> , 2013
SST (mg/L)	2193			
Turbidez (NTU)	355			

De acordo com o estudo de Aber *et al.*, 2010, a combinação de dois coagulantes é mais eficaz do que usar apenas um isoladamente. Os coagulantes principais testados foram o Al₂(SO₄)₃, FeSO₄, FeCl₃ e o PAC, sendo que o PAC foi o que apresentou melhor percentagem de redução da turbidez (cerca de 80%) e a sua concentração ideal foi de 800 mg/L. De seguida, combinaram vários coagulantes adjuvantes, tais como CaO, CaCO₃, Na₂SiO₃ e Na₂CO₃, e o que melhor se comportou foi o Na₂CO₃, onde a percentagem de remoção da turbidez foi superior a 80%, para uma concentração de 600 mg/L. Testaram ainda a influência do pH na eficiência de remoção da turbidez, sendo que o melhor resultado foi obtido para o pH 7,5.

No estudo de Haydar *et al.*, 2009, recorreu-se ao alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como principal coagulante e de seguida estudou-se o efeito de dois polímeros aniônicos e um catiónico, de forma a auxiliarem na coagulação. Os polímeros aniônicos e catiónicos estudados eram à base de poliácridamida, com um co-polímero de metil acrilato para os catiónicos e o co-polímero acrilato para os aniônicos, denominando-se de C-496 (catiônico), A-100 e A-150 (aniônicos). Aquando da adição de alumínio sozinho e com C-496, verificou-se que com a adição do polímero a redução da turbidez era maior, atingindo 97% de remoção, através da adição de 100 mg/L de alumínio e 5 mg/L de C-496. De seguida estudaram-se os polímeros aniônicos, verificando-se que o alumínio em conjunto com o A-150 conseguiram atingir uma redução de 99,4% de turbidez, com 170 mg/L de alumínio e 5 mg/L de A-150.

O estudo de Ayoub *et al.*, 2013, destaca-se dos restantes, pois foi utilizado um coagulante denominado por “bittern”, coagulante este que provém da produção de sal através da evaporação pelo sol, como sub-produto, e que é enriquecido em magnésio. Para atuar necessita de valores elevados de pH, rondando o pH 11. A quantidade de coagulante adicionado foi sempre de 5 mg/L. No entanto, os ensaios com este coagulante, para além da coagulação combinaram a coagulação com a adsorção com carvão ativado e ainda com a oxidação com ozono. Os resultados obtidos quando combinada a coagulação/floculação com a adsorção foram idênticos ao processo de coagulação/floculação sozinho, com uma percentagem de redução de cerca de 99%. O mesmo se verificou na sequência oxidação – coagulação/floculação – adsorção, em que a coagulação/ floculação apresentava o mesmo perfil que esta sequência, rondando de novo os 90% de redução. Testaram ainda as sequências coagulação/floculação - oxidação e coagulação/floculação – oxidação – adsorção, e aqui já se verificaram resultados diferentes, tendo as duas últimas sequências apresentado melhores resultados. No entanto, verificou-se que para a remoção da turbidez, a melhor sequência seria a coagulação/floculação com o “bittern” seguida da adsorção com carvão ativado.

2.6. Monitorização do processo de floculação

No processo de tratamento de efluentes por floculação importa perceber as características dos flocos que se formam, nomeadamente a dimensão fractal dos mesmos (ver secção 3.4.1.), mais concretamente, a estrutura do floco, e o seu tamanho, e existem várias técnicas que permitem efetuar esses estudos. As técnicas mais comuns para determinar a dimensão fractal de agregados são a dispersão da luz, a microscopia com espalhamento de luz laser e a análise de imagem (Bushell, 2002). No que toca à caracterização do tamanho do floco, as técnicas mais comuns podem ser de dois tipos, *in-situ* e de amostragem, sendo que nas últimas os flocos podem ser quebrados, causando erros de medição, enquanto que nas *in-situ* esse problema não existe (Liang, 2015).

Nas técnicas de análise da dispersão da luz, a técnica mais robusta que permite caracterizar o tamanho das partículas, e também a dimensão fractal dos flocos, é a espectroscopia de difração da luz (LDS) (Rasteiro *et al.*, 2007). Estas técnicas dependem da incidência de um laser nas partículas, relacionando o tamanho da partícula com o ângulo da dispersão da luz, e à medida que o tamanho da partícula diminui, o ângulo de espalhamento aumenta logaritmicamente (Figura 11). Podemos ainda relacionar a intensidade da dispersão com o tamanho da partícula, sendo que as partículas grandes dispersam mais luz em ângulos mais pequenos e por isso com maior intensidade.

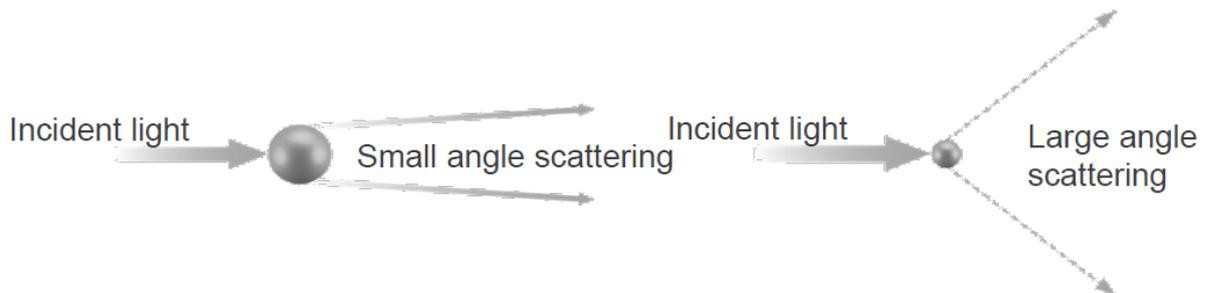


Figura 11 - Representação esquemática da relação entre os ângulos de incidência e o tamanho da partícula (www.malvern.com).

Estas técnicas de dispersão de luz podem ser estáticas ou dinâmicas, sendo que nas estáticas obtemos o tamanho da partícula através das características dos ângulos de dispersão, enquanto que na dispersão da luz dinâmica, o tamanho das partículas é determinado a partir das flutuações da intensidade da luz dispersa com o tempo, em resultado do movimento Browniano das partículas. Esta última técnica só se aplica para partículas nanométricas. Quando falamos em

monitorização da floculação, interessa falar em dispersão da luz estática, permitindo fazer uma medição contínua ao longo do tempo (Rasteiro *et al.*, 2007).

Por último, a técnica de análise de imagem é a técnica mais antiga e a mais versátil de todas, e a imagem direta dos flocos pode ser obtida através de microscópicos eletrónicos de transmissão, óticos e *in-situ*. A dimensão fractal é medida através da visualização da área projetada das partículas (Bushell, 2002).

A técnica de FBRM (Focused beam reflectance microscopy) também é uma técnica de dispersão da luz, onde um feixe é projetado na suspensão, e quando encontra uma partícula dá origem à luz dispersa refletida que é detetada pelo detetador ótico. A única diferença entre esta técnica e a anterior é que o tamanho da partícula é obtido através da medição do período de tempo em que ocorre dispersão entre a passagem de uma partícula e outra (Liang, 2015).

A Figura 12 mostra o equipamento de FBRM (a) e, como o mesmo mede o tamanho da partícula (b).

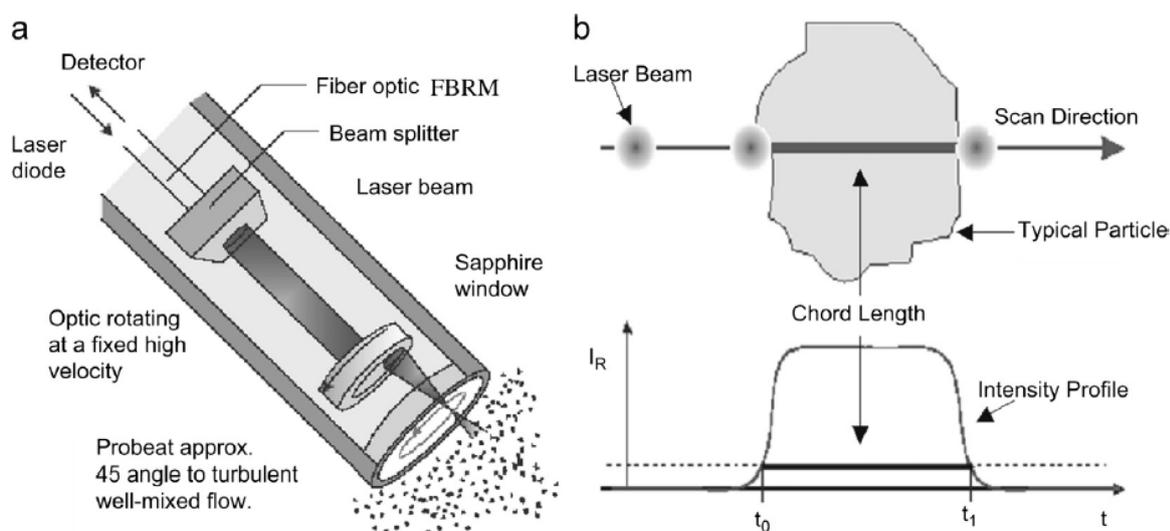


Figura 12 – Representação esquemática do equipamento de FBRM (a) e a medição do tamanho da partícula através de FBRM (b) (Greaves *et al.*, 2008).

No presente trabalho vai-se monitorizar a floculação através do método de dispersão de luz LDS, uma vez que o mesmo permite caracterizar o tamanho das partículas e ainda determinar a dimensão fractal das mesmas. Vários estudos já foram realizados no grupo com esta técnica, nomeadamente, relacionados com a fabricação do papel, em que se usa esta técnica para monitorizar a floculação das partículas finas, essencial para a retenção adequada na formação

da folha (Rasteiro *et al.*, 2007). Também no tratamento de efluentes industriais foi realizado um estudo que recorre à monitorização por LDS do processo de floculação das partículas que se querem remover, recorrendo a polímeros sintetizados. A técnica usada permitiu controlar a evolução do tamanho do floco, baseado na mediana, ao longo de tempo, e ainda estudar a estrutura dos flocos que se formaram, através do estudo do parâmetro denominado *scattering exponent* (ver secção 3.4.1).

Em termos de comparação de métodos existe um estudo realizado por Antunes 2009, onde se compara a técnica de LDS com a de FBRM, em processos de floculação relacionados com o fabrico de papel. Compararam-se os resultados obtidos pelas duas técnicas, os diâmetros médios ponderados, em função da quantidade de polímero que era adicionada à suspensão, e percebeu-se que o equipamento de LDS permite selecionar facilmente uma gama ótima de concentrações de floculante, e descrever o processo de floculação desde o momento de adição do polímero. Existem ainda problemas de reprodutividade e de aderência dos flocos às paredes do equipamento, na técnica de FBRM, diminuindo a qualidade do sinal de saída, tornando-se numa desvantagem para esta técnica (Antunes, 2009).

Foi ainda possível estudar as curvas da cinética da floculação em ambas as técnicas, percebendo-se que a técnica de LDS permite a distinção entre a floculação com polímeros lineares e com polímeros ramificados, enquanto que a de FBRM não permite observar essa distinção, este facto pode ser justificado pela maior turbulência e concentração da suspensão que se verifica na técnica de FBRM, e assim a colisão entre as partículas aumenta e a reorganização dos agregados também é mais rápida, e os flocos atingem a estabilidade mais rápido, não permitindo observar a distinção entre os polímeros. Também foi possível observar a gama de tamanhos detetada por ambas as técnicas e verificou-se que no equipamento de LDS é possível observar partículas em gamas mais baixas (partículas mais pequenas), pois o equipamento de FBRM tem um limite inferior de deteção de 0,5 μm , não permitindo medir partículas inferiores a esse valor, tornando-se mais uma desvantagem deste equipamento (Antunes, 2009).

Em termos de conclusões entre todas as técnicas que permitem monitorizar a floculação, a técnica de LDS é considerada mais vantajosa, uma vez que permite perceber a evolução do processo todo de floculação e ainda determinar as características dos flocos que se formam, permitindo também perceber a influencia da quantidade de cada um dos polímeros utilizados na floculação, e distinguir a influência da natureza de cada um deles (Antunes, 2009).

3. Materiais e Métodos

Nesta secção ir-se-ão apresentar as metodologias utilizadas para o desenvolvimento deste estudo, bem como a caracterização dos efluentes. O estudo dividiu-se em duas etapas, uma primeira fase de testes offline, onde se descobriam as condições ótimas da floculação e, de seguida, passou-se para uma monitorização online do processo de floculação, com o recurso ao equipamento de *Laser Diffraction Spectroscopy*. Esta metodologia aplicou-se a ambos os efluentes, começando pelo efluente da produção de azeite e terminando no efluente da lavagem de curtumes.

3.1. Caracterização dos efluentes

Os efluentes estudados neste trabalho foram disponibilizados pela empresa *Grupo Adventech, Portugal*, sendo eles o efluente proveniente da produção de azeite (Figura 13) e o da lavagem de curtumes (Figura 14).

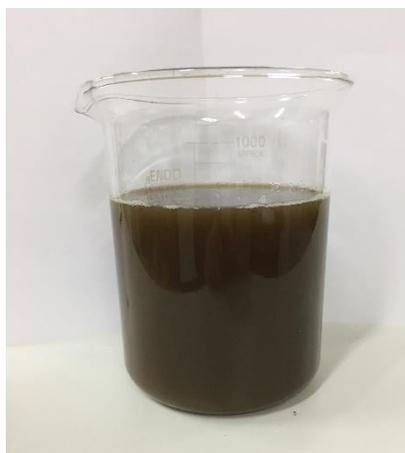


Figura 13 - Efluente da produção de azeite.

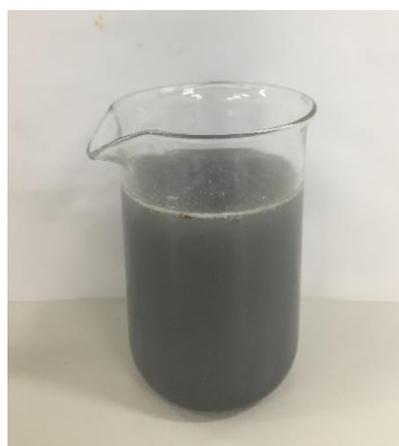


Figura 14 - Efluente da lavagem dos curtumes.

De modo a caracterizar da melhor maneira os efluentes, os parâmetros determinados foram o pH inicial, a turbidez inicial e o potencial zeta, de cada um (Tabela 8). No caso do potencial zeta, os testes realizados focaram-se em 5 pH diferentes, uma vez que o mesmo depende do pH e a estabilidade do efluente depende da sua carga, que por sua vez é função da alteração do pH.

Tabela 8 - Caracterização dos efluentes.

Parâmetro	Efluente da produção de azeite	Efluente da lavagem de curtumes
pH inicial	4,24	7,37
Turbidez inicial (NTU)	3928	7063
Cor	Castanho	Cinza
Potencial zeta inicial (mV)	23,5	-12,5
Potencial zeta (mV)	pH=3	26,70
	pH=5	20,43
	pH=7	21,10
	pH=8,5	12,77
	pH=10	8,953

3.1.1. Potencial zeta

Para a medição do potencial zeta foi necessário recorrer ao equipamento de *Electrophoretic light scattering*, Malvern Zetasizer Nano ZS, modelo ZEN3600 (Malvern Instruments Ltd, UK), Figura 15, detalhando-se de seguida o seu funcionamento e as metodologias adotadas para a sua utilização.

Pela análise da Tabela 8 é possível verificar a variação do potencial zeta com o pH, salientando-se que o mesmo não alterou o sinal da carga do efluente, pois permaneceu sempre positivo, no caso do efluente da produção de azeite, e negativo no caso da lavagem de curtumes.



Figura 15 - Equipamento de Zetasizer.

No entanto, em alguns pH a carga do efluente é maior, ou seja, a suspensão está mais destabilizada, favorecendo o processo de floculação.

A preparação das amostras para a medição do potencial zeta consistiu apenas no acerto do pH, recorrendo a NaOH ou HCl, para aumentar ou diminuir o mesmo, respetivamente. Após o acerto de pH inseriu-se cerca de 10 mL de amostra numa célula capilar com dois elétrodos, Figura 16, posteriormente inserida no equipamento.

Tal como já se referiu antes, o potencial zeta corresponde à carga iónica da superfície das partículas, e o equipamento vai medir esse valor através da mobilidade electroforética, aplicando uma diferença de potencial à célula e calculando o potencial zeta através da equação de Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta} \quad (2)$$

Onde z é o potencial zeta, U_E é a mobilidade electroforética, ε é a constante dielétrica, η é a viscosidade e $f(ka)$ é uma função de Henry que pode tomar os valores de 1,5 e 1, dependendo da aproximação que é feita, *Smoluchowki* ou *Huckel*. Neste estudo usou-se a aproximação de *Smoluchowki*, logo $f(ka)$ é igual a 1,5 (Malvern Instruments, 2010).

A mobilidade electroforética é obtida através da medição da velocidade com que as partículas na amostra se deslocam na célula quando se aplica um campo eléctrico aos eléctrodos da célula, adquirindo assim dois polos, um negativo e outro positivo, movendo as partículas para os eléctrodos de carga contrária. A técnica usada para medir esta velocidade é a *Laser Doppler Velocimetry*, que consiste em fazer passar um feixe de laser com comprimento de onda fixo na zona de medição e avaliar a luz dispersa, analisando a diferença de fase entre o feixe incidente e o da luz dispersa (Malvern Instruments, 2010).

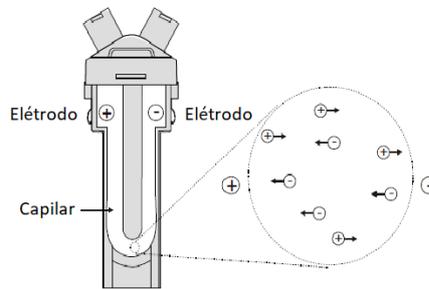


Figura 16 - Esquema de uma célula de eléctrodos do equipamento Zetasizer (Malvern Instruments, 2010).

3.1.2. Turbidez

A turbidez resulta principalmente de partículas coloidais em suspensão, e é medida objetivamente em NTU (*Nephelometric Turbidity Unit*) (Grenberg *et al.*, 1992).

Para a medição deste parâmetro recorreu-se ao turbidímetro Lovibond® Water Testing MD600, Figura 17, onde se adicionavam 10 mL de uma amostra previamente diluída, dado o elevado valor da turbidez apresentado pelos efluentes. Este equipamento usa o método de atenuação da radiação para a medição da turbidez.



Figura 17 - Turbidímetro Lovibond® Water Testing MD600.

3.1.3. pH

Este parâmetro mede a concentração de iões hidrogénio, e nos efluentes deve ser próximo do valor 7, de modo a não destabilizar o ecossistema envolvente.

Pode medir-se este parâmetro através de sensores com eléctrodos, que devem ser calibrados frequentemente em laboratório, ou através de tiras de papel que mudam de cor (Grenberg *et al.*, 1992).

Neste caso foi usado um sensor de eléctrodos da *Hanna Instruments*, Figura 18, em que para o acerto do pH foram usadas soluções de NaOH e HCl previamente preparadas a partir de uma solução de 6M, diluindo-a até 1M.



Figura 18 - Equipamento para medição de pH.

Apesar da caracterização dos efluentes ter passado apenas por estas três características, existem mais algumas propriedades que se consideram importantes nesta caracterização, tal como os sólidos suspensos totais (SST), que representam partículas em suspensão no líquido, e a carência química de oxigénio (CQO), que representa a quantidade de oxigénio necessária para

a oxidação química dos compostos orgânicos a CO₂ e H₂O. Podemos ainda medir a cor do efluente, que representa os componentes dissolvidos.

No entanto, neste caso não foi necessário recorrer a estas características, uma vez que para o objetivo final desta investigação as mesmas não eram cruciais.

3.2. Caracterização dos polímeros

Os polímeros utilizados foram polímeros sintéticos, dois disponibilizados pela Adventech Portugal (Catiónico e Aniónico Adventech) e os outros desenvolvidos por Lourenço, 2018, (50A1SC, 50A1LC, 80A1LC e 60M1SC), sendo que estes são polímeros com um monómero hidrofóbico, três são aniónicos (50A1SC, 50A1LC e 80A1LC) e outro é catiónico (60M1SC), à base de acrilamida. Por forma a compreender melhor o modo como o polímero iria atuar no efluente, determinaram-se algumas características dos mesmos.

As características determinadas foram o potencial zeta e o raio hidrodinâmico, recorrendo mais uma vez ao equipamento Zetasizer, apresentando-se essas medições na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização dos polímeros.

Polímero	Potencial zeta (mV)	Raio hidrodinâmico (nm)
Catiónico Adventech	57,27	45,46
Aniónico Adventech	-53,13	594,93
50A1SC	-69	219
50A1LC	-66	129
80A1LC	-75	174
60M1SC	97	138

A medição do raio hidrodinâmico permite aferir o tamanho da partícula, relacionado com o peso molecular do polímero. Recorrendo ao equipamento de *Dynamic Light Scattering* (DLS), este vai aferir o tamanho da partícula com base na medição dos movimentos Brownianos da mesma (Malvern Instruments, 2010).

Os movimentos Brownianos das partículas são caracterizados pelo coeficiente de difusão, ou seja, um coeficiente de difusão baixo está associado a partículas grandes, com movimentos Brownianos lentos, e um coeficiente de difusão alto associa-se a partículas mais pequenas, com movimentos Brownianos rápidos (Malvern Instruments, 2010).

A equação de Stokes-Einstein permite relacionar o coeficiente de Difusão (D) com o tamanho da partícula (d), através de:

$$D = \frac{kT}{3\pi\mu d} \quad (3)$$

Onde k representa a constante de *Boltzman*, T é a temperatura e μ a viscosidade média (Berne e Pecora, 2000).

A medição é então obtida fazendo incidir um laser na cuvete com a amostra, de seguida analisa-se as flutuações de intensidade da luz difusa, e por fim, através de uma função de correlação, processa-se esse sinal digital. Quando as partículas são grandes a frequência das flutuações do sinal é baixa, e quando as partículas são pequenas verifica-se o contrário, uma alta frequência nas flutuações do sinal (Malvern Instruments, 2010).

Primeiramente, preparou-se as amostras de polímero com 0,1 g/L com água ultrapura, deixando a agitar durante a noite. Antes da análise aplicou-se ultrassons durante 5 minutos, de modo a quebrar alguns agregados que possam existir, de seguida, recorrendo a uma seringa e a um filtro de 0,2 μm , inseriu-se a amostra de polímetro na cuvete de vidro e colocou-se no equipamento.

A amostra foi analisada a 25 °C, foi usada a *backscattering detection* (ângulo de 173°) e recorreu-se ao modelo CONTIN para estabelecer a correlação entre o sinal do equipamento e o tamanho da partícula, uma vez que este se aplica a distribuições de partículas multimodais, permitindo uma caracterização completa. Foram realizadas três medições por amostra, de forma a estabelecer um valor médio do tamanho da partícula (Berne e Pecora, 2000).

3.3. Jar tests

Os *Jar Tests* servem para avaliar a eficiência da floculação, e baseiam-se em testes off-line realizados em copos de plástico, onde se adicionou 75 mL de efluente, depois acertou-se o pH e, por fim, foi-se adicionando a solução polimérica, previamente preparada, de modo a promover a floculação, através de uma agitação de cerca de 10 segundos, após cada adição. Depois de deixar sedimentar os flocos, cerca de 2 minutos, media-se a turbidez do sobrenadante.

As soluções poliméricas eram preparadas com um dia de antecedência com água destilada, de modo a garantir a maior homogeneização possível, e as concentrações eram variáveis, consoante o efluente tratado e o polímero utilizado. Na apresentação dos resultados é referida a concentração utilizada em casa um dos casos.

Cada um dos copos era um teste individual, em que se testava uma dada concentração ótima de polímero para um dado pH. Essa mesma concentração era determinada através da adição gradual de polímero, e posterior medição da turbidez, a mesma ia diminuindo até um certo ponto, aumentando de seguida, a partir desse ponto, quando se adicionava mais polímero. Era nesse ponto que se tinha a concentração ótima que se utiliza nos testes de monitorização contínua.

A turbidez aumenta depois de um certo valor devido ao facto de se chegar ao limite de equilíbrio da solução, a partir dali ela destabilizava e os flocos desagregavam, aumentando a turbidez.

3.4. *Laser Diffraction Spectroscopy (LDS)*

Por último, de modo a perceber a evolução do processo de floculação e a estrutura do floco formado, realizaram-se experiências no equipamento de *Laser Diffraction Spectroscopy*, Figura 19, Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), estabelecendo-se previamente um programa de aquisição de dados nesse mesmo equipamento.



Figura 19 - Equipamento de LDS.

Neste caso vamos ter uma distribuição de tamanhos de partículas, para cada instante, e sendo partículas micrométricas o tamanho da partícula vai estar associado ao diâmetro esférico equivalente.

Neste equipamento, mais uma vez, faz-se incidir um feixe de luz laser sobre a amostra, existindo dois tipos de laser, um vermelho que mede o diâmetro das partículas maiores e um azul que permite medir as partículas mais pequenas (Malvern Instruments, 2015). É assim possível determinar o tamanho da partícula, tendo em conta o ângulo da luz que é dispersada pela partícula, quando a mesma é atingida pelo laser. Uma partícula grande apresenta um ângulo da luz dispersa pequeno, e uma partícula pequena apresenta o oposto. Existe posteriormente um detetor central que vai avaliar a luz que não é dispersa pela partícula (luz transmitida) (Xu, 2000).

Existem quatro tipos de fenômenos para a dispersão da luz, a difração, a refração, a reflexão e a absorção, no entanto na metodologia LDS o fenômeno predominante é o de difração (Xu, 2000).

O tratamento do sinal que é obtido pelo equipamento pode ser baseado em duas teorias, na teoria de *Fraunhofer* e na teoria de *Mie*, sendo que a primeira só é válida para partículas muito grandes ($D \geq 50\mu\text{m}$), e ainda quando o índice de refração da partícula é muito díspar da do meio. Já a teoria de *Mie* permite estudar partículas não esféricas, e aplica-se a qualquer tamanho de partículas (Xu, 2000).

Os testes aqui realizados foram os que apresentaram melhores resultados aquando dos *Jar tests*, ou seja, os *Jar tests* serviram para determinar a concentração ótima de polímero, e o melhor pH, de modo a testar no LDS o melhor desempenho possível do polímero.

Os polímeros preparavam-se da mesma maneira que nos *Jar tests*, e a amostra de efluente era diluída em água destilada, num gobelé de 800 mL, com 100 mL de efluente, devido aos valores de obscuração inicial do efluente ultrapassarem os limites do equipamento.

Na fase de análise dos dados de LDS importa referir o significado dos valores extraídos deste equipamento, de modo a compreender melhor a evolução da floculação. Os parâmetros que mais importam para uma melhor interpretação da cinética da floculação são o $D [4,3]$ e o $d (0,5)$, parâmetros estes que o equipamento de LDS nos calcula automaticamente.

O parâmetro de $D [4,3]$ representa uma média aritmética pesada nos diâmetros em termos do volume de partículas, e é calculado através de:

$$D [4,3] = \frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3} \quad (4)$$

Sendo que N_i é o número de flocos na classe i e D_i é o diâmetro característico da classe i (Antunes, 2009).

O $d (0,5)$ é uma medida que divide a população de partículas em duas partes iguais, onde 50% são partículas de diâmetro superior ou igual ao $d (0,5)$ (Allen, 1990).

Durante a realização dos testes foi possível determinar a velocidade ótima que permite a boa mistura do polímero e que não leve à quebra dos flocos que se vão criando. Inicialmente usou-se uma velocidade 500 rpm, baixando-se para 400, e de seguida foi-se aumentando, até atingir o 900 rpm, concluindo-se que era a velocidade ideal para que ocorresse a floculação. A

velocidades baixas corre-se o risco de as partículas sedimentarem, e a velocidades elevadas podem-se partir os flocos, o que não é favorável, a velocidade ótima selecionada foi 900 rpm.

Para cada ensaio, realizou-se sempre primeiro um *background* com água destilada, de seguida introduziu-se o efluente diluído, 100 mL de efluente para 700 mL de água destilada, no caso do efluente da produção de azeite, e de 75 mL de efluente para 725 mL de água destilada, para o efluente da lavagem de curtumes, devido aos valores máximos de obscuração do equipamento, e iniciou-se o teste, a 900 rpm. As primeiras medições recolhidas foram apenas do efluente, de seguida introduziu-se a quantidade de polímero determinada nos *Jar tests* e aumentou-se a velocidade de rotação para cerca 2000 rpm, durante 10-20 segundos, de forma a misturar bem o polímero no efluente, baixando-se rapidamente a velocidade para os 900 rpm para as restantes medições.

3.4.1. Estrutura do floco (*Scattering exponent*)

Através da técnica de LDS é possível determinar a dimensão fractal dos agregados das partículas, diretamente relacionado com a estrutura do floco, indicando se este é mais ou menos poroso. Esta determinação tem por base a matriz de intensidade de luz dispersa do LDS, a qual é tratada representando-se em escala logarítmica a intensidade da luz dispersa em função do parâmetro q , vetor de onda de dispersão, (Equação 5) dependente do ângulo de dispersão, Figura 20.

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin(\theta/2) \quad (5)$$

Em que n_0 é o índice de refração do material das partículas, θ é o ângulo de dispersão e λ_0 é o comprimento de onda da luz incidente no vácuo (Lourenço, 2018; Antunes, 2009; Chakraborti *et al.*, 2003; Rasteiro *et al.*, 2011).

A matriz de intensidade de luz dispersa é extraída do software da Malvern, e tratada offline, para cada um dos instantes de medição durante o processo de floculação. A matriz é importada para um ficheiro Excel, onde se obtém os *scattering exponent*, que nos vai dar a informação relativa à estrutura do floco, uma vez que estamos a considerar uma escala de tamanhos grande. Se tivéssemos uma escala de tamanhos pequena falávamos antes em dimensão fractal. De seguida apresenta-se um gráfico onde se exemplifica a representação da intensidade da luz dispersa em função de q , Figura 20.

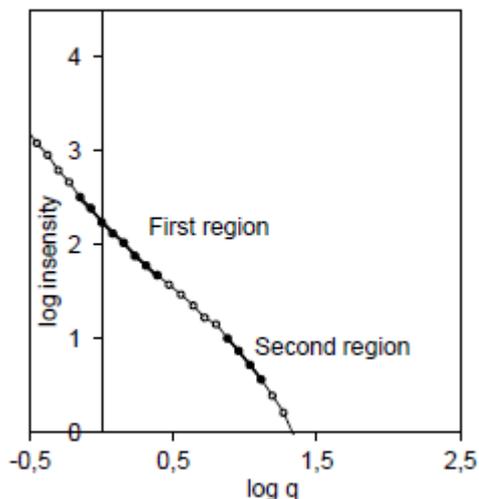


Figura 20 – Exemplo do gráfico logarítmico da intensidade de luz dispersa em função do q (Lourenço, 2018; Rasteiro *et al.*, 2011).

Na Figura 20 é possível distinguir duas regiões, da primeira é retirado o *scattering exponent* (SE) (para os pequenos ângulos de dispersão) e da segunda é retirada a dimensão fractal (d_F) (para ângulos de dispersão elevados). Estes parâmetros correspondem ao declive da recta de ajuste em cada uma das regiões. A evolução do *scattering exponent* com o tempo vai ser obtido a partir dos sucessivos declives das retas de ajuste à primeira região, pois cada medição dá origem a um gráfico deste tipo, e conseqüentemente a um valor do declive da reta (Rasteiro *et al.*, 2011).

Este conceito de dimensão fractal, em termos de massa, expressa a quantidade de partículas primárias que preenchem o espaço do volume nominal ocupado por um agregado, e a massa fractal do agregado, $m(R)$, é diretamente proporcional ao raio, R , elevado à potência d_F (a dimensão fractal), de acordo com (Chakraborti *et al.*, 2003; Antunes, 2009):

$$m(R) \propto R^{d_F} \quad (6)$$

Para qualquer partícula o valor da sua dimensão fractal varia sempre entre 1 e 3, sendo que quando é 1 a partícula é mais porosa (Bushell *et al.*, 2002).

3.5. Plano de ensaios

De seguida apresenta-se o plano de ensaios que foi seguido na realização dos testes com ambos os efluentes, incluindo as concentrações testadas, que foram sendo ajustadas dado os resultados que se iam obtendo, e os vários pH, permitindo chegar às condições ótimas para o tratamento de floculação de ambos os efluentes.

Os ensaios passaram por duas fases, a fase dos *Jar tests* e de seguida os ensaios no equipamento de LDS, com as melhores condições obtidas na fase de *Jar tests*.

3.5.1. Ensaio para o efluente proveniente da produção de azeite

Os *Jar tests*, para o efluente da produção de azeite, iniciaram-se com o polímero aniónico fornecido pela Adventech a uma concentração de 0,1% (w/w), sendo testados os pH de 3, 5, 7, 8,5 e 10, tal como em todos os ensaios posteriores que se realizaram. Posteriormente aumentou-se a concentração da solução polimérica para 0,4% (w/w), para os mesmos pH, e por último testou-se uma concentração de 0,25% (w/w).

Nos ensaios de monitorização no equipamento de LDS utilizaram-se as condições que deram os melhores resultados nos *Jar tests*, correspondendo essas ao pH do efluente, cerca de 5, com concentrações de polímero no efluente de 48 mg/L e 114 mg/L; pH 7, com concentrações de polímero no efluente de 16 mg/L e 88 mg/L; e a pH 8,5, com concentrações de polímero no efluente de 10 mg/L e 22 mg/L.

Numa segunda fase dos *Jar tests* testou-se um polímero catiónico, também fornecido pela Adventech, e mais uma vez, testaram-se várias concentrações da solução polimérica, pela seguinte ordem 0,1%, 0,25% e 0,4% (w/w) e, tal como para o polímero aniónico, a pH de 3, 5, 7, 8,5 e 10. Tal como no polímero anterior, a monitorização no equipamento de LDS ocorreu com os melhores resultados obtidos na fase anterior, sendo elas o pH do efluente, com concentração de polímero no efluente de 67 mg/L; pH 7, com concentração de polímero no efluente de 56 mg/L; e pH 8,5, com concentração de polímero no efluente de 56 mg/L.

Na fase de *Jar tests*, para este efluente, utilizaram-se ainda três polímeros desenvolvidos por Lourenço, 2018, sendo eles 50A1SC, 50A1LC e 80A1LC, polímeros aniónicos que contém 1% (molar) de um monómero hidrofóbico e com duas densidades de carga (50 e 80%), todos com uma concentração da solução polimérica de 0,4% (w/w), e para os pH referidos em cima. Na

3. Materiais e Métodos

monitorização por LDS testou-se apenas o polímero 80A1LC para o pH do efluente, com concentrações de polímero no efluente de 65 mg/L e 166 mg/L; pH 7, com concentrações de polímero no efluente de 42 mg/L e 139 mg/L; e pH 8,5, com concentração de polímero no efluente de 69 mg/L.

As Tabela 10 e 11 resumem todos os ensaios referidos anteriormente.

Tabela 10 – Plano de ensaios para o efluente da produção de azeite.

Teste	Solução de polímero	pH	Concentração (mg/L)
	Aniónico 0,1% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	Aniónico 0,4% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	Aniónico 0,25% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	Catiónico 0,1% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
<i>Jar tests</i>	Catiónico 0,25% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	Catiónico 0,4% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	50A1SC 0,4% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	50A1LC 0,4% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	80A1LC 0,4% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-

Tabela 11 - Plano de ensaios para o efluente da produção de azeite (continuação).

Teste	Solução de polímero	pH	Concentração (mg/L)
LDS	Aniónico solução 0,1% (w/w)	Efluente	48
			114
		7	16
			88
		8,5	10
			22
	Catiónico solução 0,1% (w/w)	Efluente	67
		7	56
		8,5	56
		Efluente	65
			166
		80A1LC solução 0,4% (w/w)	7
		139	
	8,5	69	

3.5.2. Ensaio para o efluente da lavagem de curtumes

No segundo efluente realizaram-se menos ensaios do que para o efluente anterior por limitações de tempo, mas o procedimento foi idêntico ao utilizado para o efluente anterior, iniciando com uma fase de *Jar tests* passando-se de seguida aos testes no equipamento de LDS onde se testaram as melhores condições obtidas na fase de *Jar tests*.

Iniciou-se a etapa dos *Jar tests* com o polímero catiónico fornecido pela Adventech, usando uma concentração da solução polimérica de 0,2% (w/w), testando-se, mais uma vez, os pH de 3, 5, 7, 8,5 e 10, de seguida diminuiu-se a concentração da solução para 0,1% (w/w), dado o mau resultado obtido com a concentração anterior, utilizando-se os mesmos valores de pH. Por último, testou-se um polímero catiónico, com incorporação de monómero hidrofóbico, desenvolvido por Lourenço, 2018, o 60M1SC usando uma concentração de solução polimérica

3. Materiais e Métodos

de 0,4% (w/w). Neste efluente testaram-se apenas polímeros catiónicos, dada a carga negativa do efluente.

Na etapa de LDS testaram-se as melhores condições obtidas nos *Jar tests*, usando soluções poliméricas com as concentrações testadas anteriormente. Os pH selecionados foram apenas o pH do efluente, cerca de 7, e o de 8,5, pois foram aqueles que permitiram obter melhores resultados. Com polímero catiónico estudou-se a evolução do tamanho dos flocos para as concentrações de polímero no efluente de 3,15 mg/L, 5 mg/L, 6 mg/L e 12 mg/L, para ambos os pH. Por último, para o polímero 60M1SC testou-se apenas uma concentração de polímero de 30 mg/L para ambos os pH.

A Tabela 12 resume os ensaios realizados para o efluente da lavagem de curtumes.

Tabela 12 - Plano de ensaios para o efluente da lavagem de curtumes.

Teste	Solução de polímero	pH	Concentração (mg/L)
<i>Jar tests</i>	Catiónico 0,2% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	Catiónico 0,1% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
	60M1SC 0,4% (w/w)	3 / 5 / 7 / 8,5 / 10	-
LDS	Catiónico solução 0,2% (w/w)	Efluente	6
		8,5	6
	Catiónico solução 0,1% (w/w)	Efluente	3,15
			12
		8,5	5
			12
	60M1SC solução 0,4% (w/w)	Efluente	30
		8,5	30

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo irão ser apresentados os resultados obtidos na floculação do efluente com os diversos polímeros utilizados, de acordo com o planeamento experimental das Tabelas 10, 11 e 12. Neste âmbito avaliou-se o efeito da concentração do polímero, do tipo de polímero e do pH dos efluentes. Em primeiro lugar apresentam-se os resultados para o efluente proveniente da produção de azeite e de seguida os resultados obtidos para o efluente da lavagem de curtumes.

4.1. Efluente da produção de azeite

4.1.1. *Jar tests*

Tal como referido anteriormente, primeiramente foram realizados os *Jar tests*, com o objetivo de definir a concentração ótima de polímero, bem como o pH mais favorável à floculação. Os polímeros utilizados foram os caracterizados anteriormente, sendo que se testaram várias concentrações iniciais da solução polimérica.

Os polímeros aniónicos de alto peso molecular, normalmente, promovem a floculação através do mecanismo de formação de pontes (*bridging*). Sabe-se ainda que se a densidade de carga do polímero for bastante elevada, a formação de pontes é mais reduzida, prevalecendo a neutralização de cargas (Rasteiro *et al.*, 2011).

Em primeiro lugar testou-se o polímero aniónico fornecido pela Adventech, e iniciou-se o estudo com uma concentração da solução polimérica de 0,1% (w/w) (Figura 21), tendo-se adicionado o polímero progressivamente ao efluente. Selecionou-se um polímero aniónico dada a carga positiva do efluente, 20,43 mV. Isto levaria a prevalecer o mecanismo de neutralização de cargas no processo de floculação, onde o polímero aniónico com carga negativa elevada, -53,13 mV, iria atrair as partículas de efluente formando os flocos.

A Figura 21 apresenta a variação percentual da turbidez do efluente em função da concentração de polímero para diferentes valores de pH.

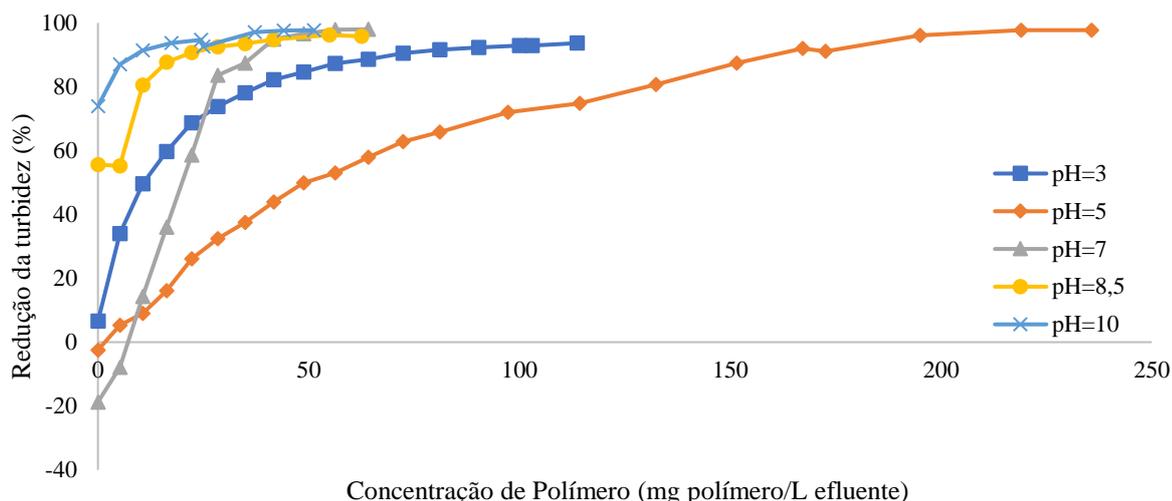


Figura 21 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com o polímero aniônico de 0,1% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.

O pH do efluente é cerca de 5, e para este valor de pH foi necessário adicionar uma maior quantidade de polímero a fim de obter uma maior percentagem de redução de turbidez. Isto pode ser justificado pela estabilidade do efluente a este pH (ver Tabela 8 – secção 3.1), sendo primeiro necessário destabilizá-la para de seguida ocorrer a floculação. O mesmo não se verifica nos outros pH, onde o efluente é destabilizado pela alteração de pH. A pH 3 a estabilidade do efluente também é relativamente elevada (ver Tabela 8 – secção 3.1), daí a redução da turbidez ocorrer mais lentamente (Figura 21).

Nos pH mais elevados verifica-se uma redução menos acentuada da turbidez apenas com o acerto do pH (daí o gráfico não começar no 0% de redução da turbidez), havendo logo deposição de partículas no fundo do copo, o que pode ser explicado pela alteração das cargas das partículas do efluente quando se aumenta o pH, não havendo a repulsão natural das mesmas. Contudo, com a adição do polímero consegue-se melhorar ainda mais a redução da turbidez. No entanto, a pH 7, que é o mais favorável a nível de descarga para o meio hídrico, conseguiu-se obter uma percentagem de redução de 96%, com uma concentração de polímero de 64 mg/L, tornando-se no resultado mais favorável para este polímero. Este polímero opera melhor para pH neutro ou básico.

A Figura 22 mostra o aspeto do efluente para cada um dos pH quando se usou o polímero aniônico com uma concentração da solução polimérica de 0,1% (w/w). É evidente o agregado de flocos criado pelo polímero, que agrega todos os flocos num maior. Isto pode sugerir que a cadeia polimérica é bastante grande, permitindo envolver uma quantidade de partículas maior.

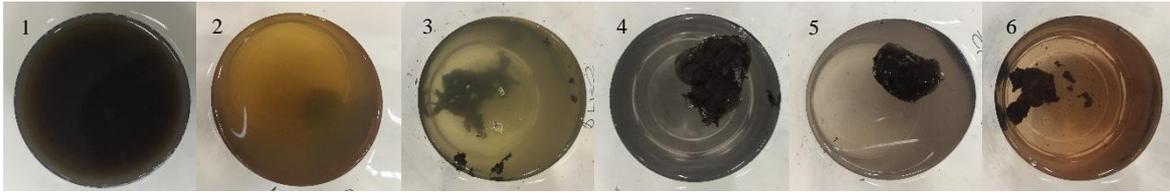


Figura 22 – Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero aniônico 0,1% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

De seguida, alterou-se a concentração da solução polimérica inicial, para 0,4% (w/w), por forma a poder atingir concentrações de polímero mais elevadas no sistema. A Figura 23 mostra a evolução da redução da turbidez (%) em função da quantidade de polímero para os diferentes valores de pH.

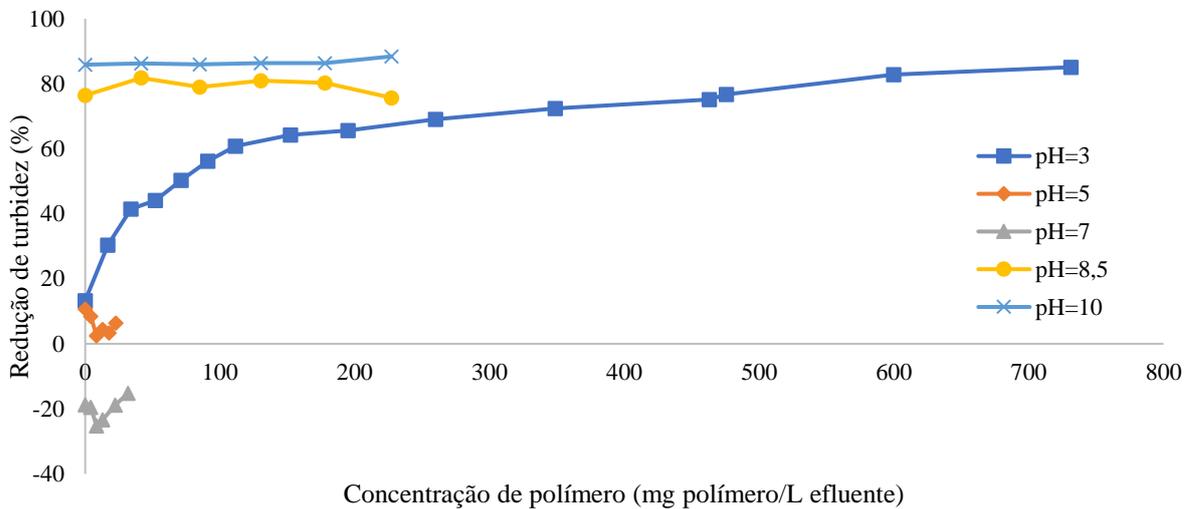


Figura 23- Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero aniônico de 0,4% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.

No entanto, os resultados não foram favoráveis, uma vez que a floculação não ocorreu, exceto a pH 3, onde se verificou uma percentagem de redução no final de quase 85%. No entanto a concentração de polímero utilizada é demasiado grande, cerca de 731 mg/L. Sendo assim, não interessa utilizar uma concentração da solução polimérica tão elevada.

Nos pH mais altos verifica-se que a floculação não ocorreu devido ao polímero, mas sim devido ao acerto do pH.

Posto isto, estudou-se mais uma concentração da solução polimérica de 0,25% (w/w) (Figura 24) de forma a encontrar a concentração ótima, que garantisse o melhor tratamento possível

4. Resultados e Discussão

para o efluente, sem gastar tantos recursos, polímero neste caso, e obtendo o melhor resultado possível para a diminuição da turbidez possível.

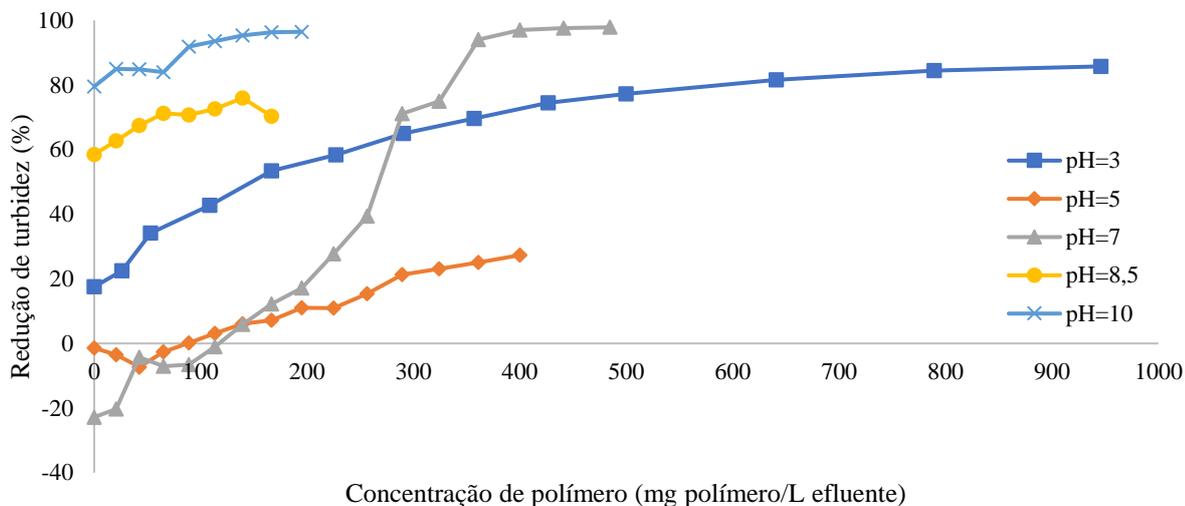


Figura 24 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero aniônico de 0,25% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.

Através da observação da Figura 24, podemos concluir que ocorre floculação, ao contrário da Figura 23, no entanto a quantidade de polímero necessária para se atingir a redução da turbidez máxima é bastante elevada, tornando-se mais uma vez num inconveniente.

A Figura 25, mostra, mais uma vez, o aspeto do efluente, para diversos pH, quando tratada com uma solução polimérica de 0,25% (w/w).

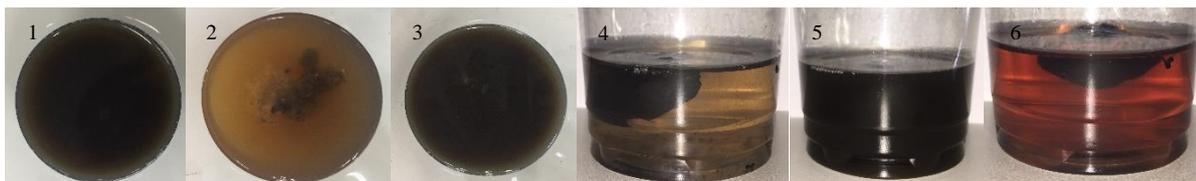


Figura 25 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero aniônico 0,25% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

Após analisadas todas as concentrações das soluções poliméricas, 0,1%, 0,4% e 0,25% (w/w), podemos concluir que a melhor concentração para a solução de polímero é a de 0,1% (w/w), uma vez que se verificou a percentagem de redução da turbidez mais elevada, usando uma concentração de polímero mais baixa. Podemos ainda concluir que houve uma neutralização de cargas, dada a atração das partículas coloidais pelo polímero, no entanto, dado o tamanho do agregado podemos ainda afirmar que o mecanismo de formação de pontes (*bridging*) também

ocorreu, através do qual os pequenos agregados se atraem entre si formando uma partícula maior, como se observa em particular pela Figura 22.

Posteriormente, testou-se um polímero catiónico fornecido pela Adventech, de forma a verificar o que se referiu anteriormente em relação aos mecanismos de floculação.

Iniciou-se o estudo com uma concentração da solução polimérica de 0,1% (w/w) (Figura 26) dado que tinha sido a ideal nos testes anteriores, com o polímero aniónico.

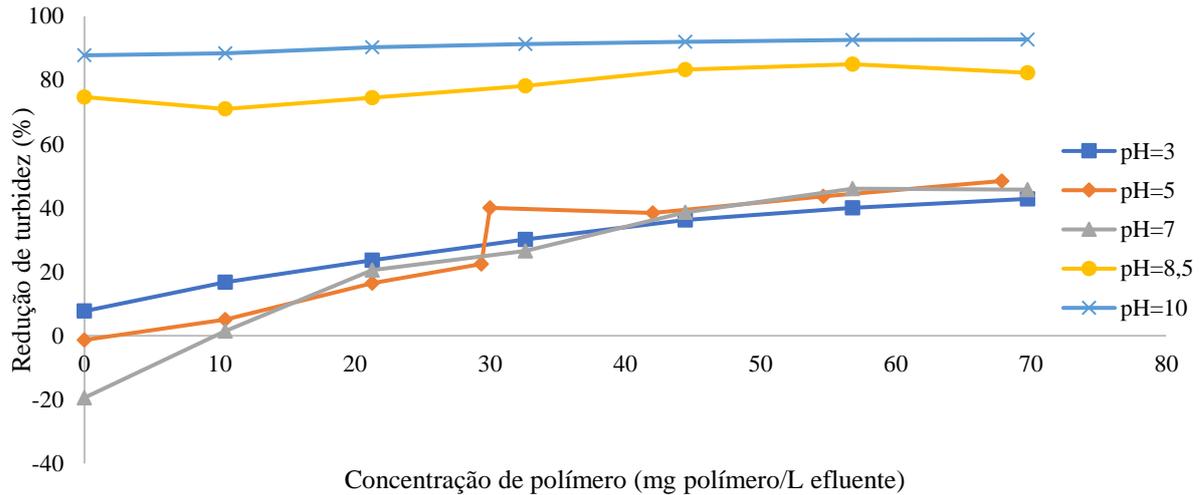


Figura 26 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero catiónico de 0,1% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.

Através da análise da Figura 26 podemos verificar, mais uma vez, que ocorreu floculação, no entanto a percentagem de redução da turbidez não foi muito elevada, cerca de 65%, para os pH mais baixos, enquanto que para os pH mais elevados (8,5 e 10) a floculação ocorre logo com o ajuste do pH. Confirma-se então que o mecanismo de neutralização de cargas é o mais favorável para este tipo de efluente.

A falta de eficácia deste polímero é também comprovada, mais uma vez, com as fotografias apresentadas em baixo (Figura 27).

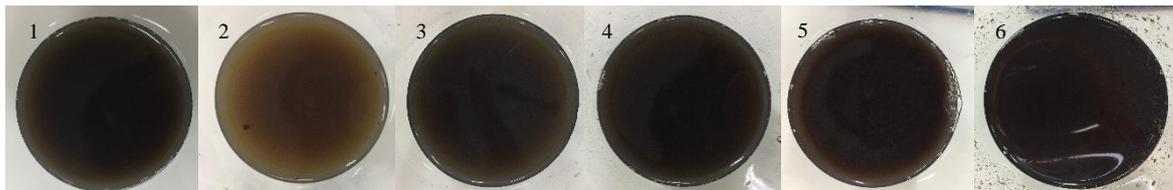


Figura 27 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero catiónico 0,1% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

4. Resultados e Discussão

Posteriormente, voltou-se a aumentar a concentração da solução polimérica, pelas razões anteriormente referidas, para 0,25% (w/w). Os resultados encontram-se na Figura 28.

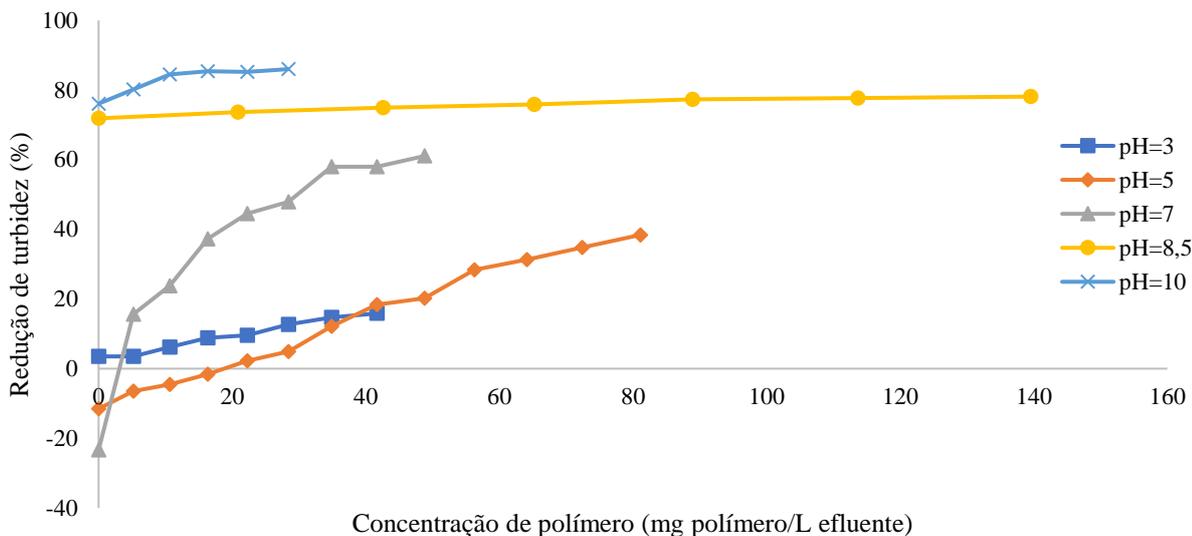


Figura 28 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero catiónico de 0,25% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.

Uma vez mais, verifica-se o referido anteriormente, no entanto a percentagem de redução da turbidez é inferior, em relação à solução com a concentração de 0,1% (w/w), tal como se verificava no polímero aniónico.

Finalmente, testou-se a concentração polimérica mais elevada, de 0,4% (w/w) (Figura 29).

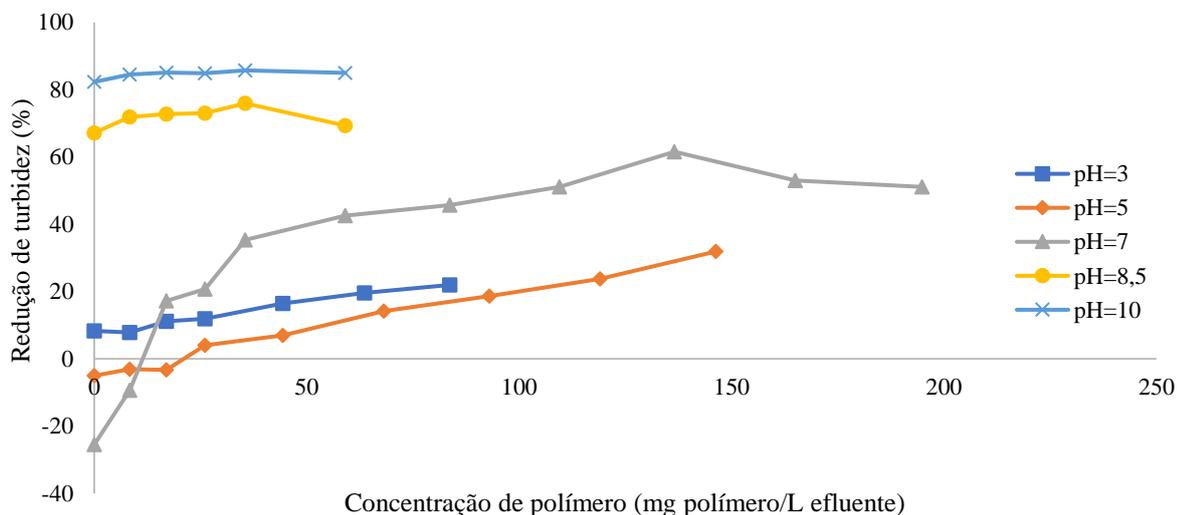


Figura 29 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero catiónico de 0,4% (w/w) da Adventech, a cinco pH diferentes.

Através da análise desta última figura podemos afirmar que o polímero catiónico não promoveu a floculação com tanta eficácia como o polímero aniônico, no entanto ocorre alguma floculação, principalmente a pH 7, embora a redução da turbidez não ultrapasse os 50%.

Como seria de esperar, face à carga do efluente, o polímero catiónico não é o mais adequado para o tratamento deste efluente, mesmo com peso molecular elevado.

Neste estudo utilizaram-se ainda polímeros com incorporação de um monómero hidrofóbico produzidos por Lourenço, 2018, os quais foram posteriormente testados em efluentes reais. Os polímeros aniônicos que se seguem, 50A1SC (Figura 30), 50A1LC (Figura 32) e 80A1LC (Figura 34), foram produzidos nesse estudo no qual nos baseamos, aplicando-se agora ao efluente que estamos a considerar neste trabalho. A concentração da solução polimérica foi a usada no estudo em questão, de 0,4% (w/w).

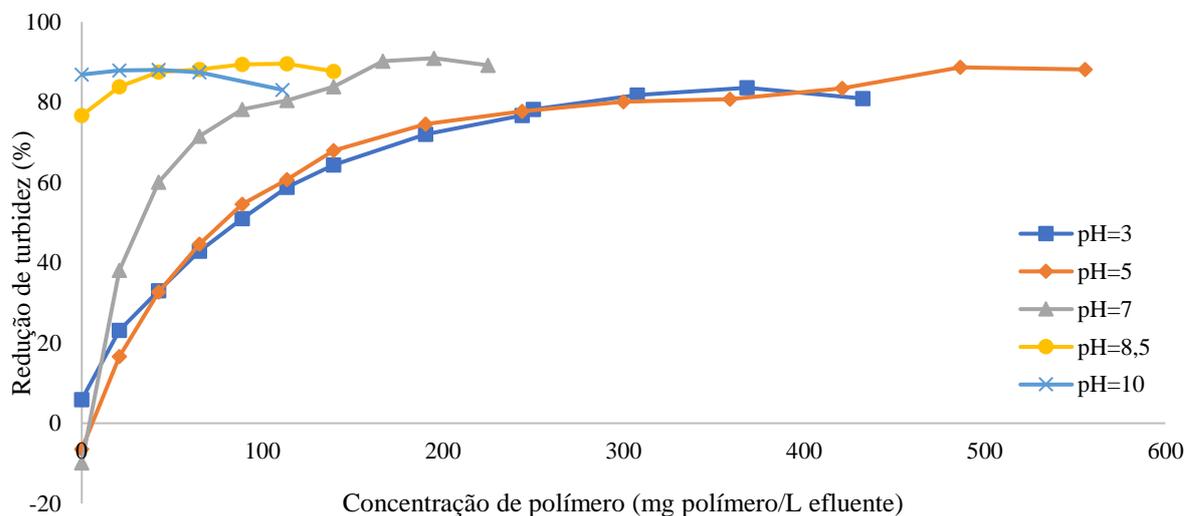


Figura 30 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero 50A1SC de 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.

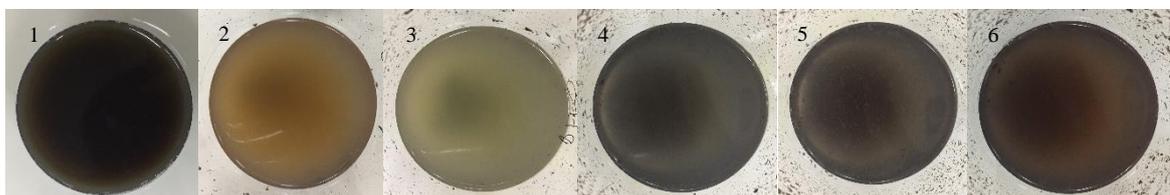


Figura 31 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero 50A1SC 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

4. Resultados e Discussão

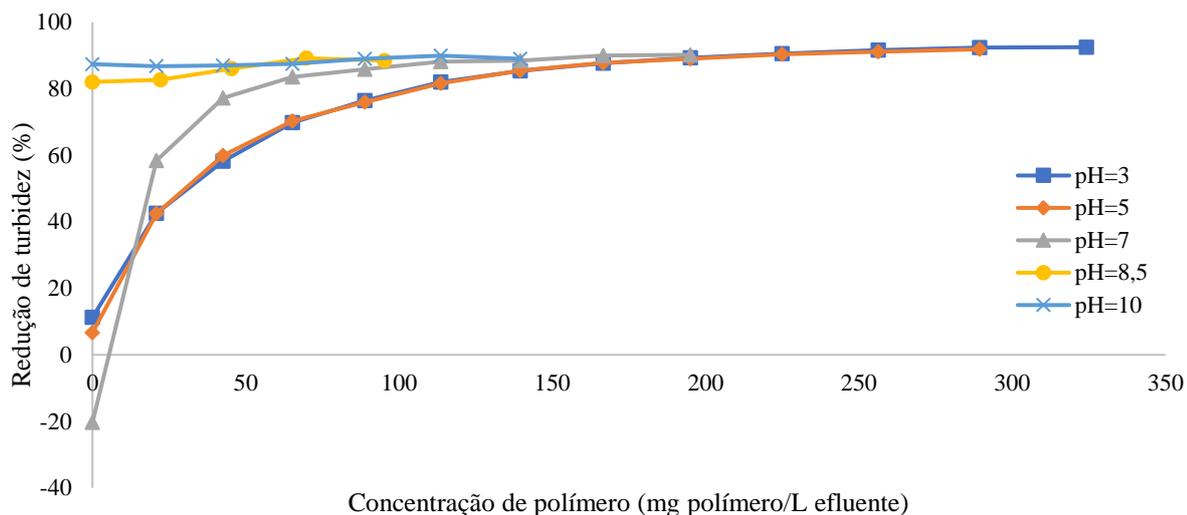


Figura 32 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero 50A1LC de 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.

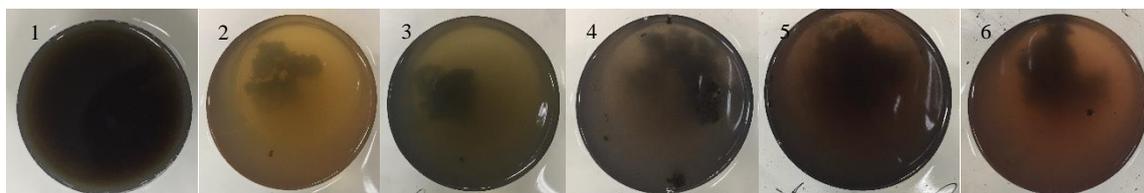


Figura 33 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero 50A1LC 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

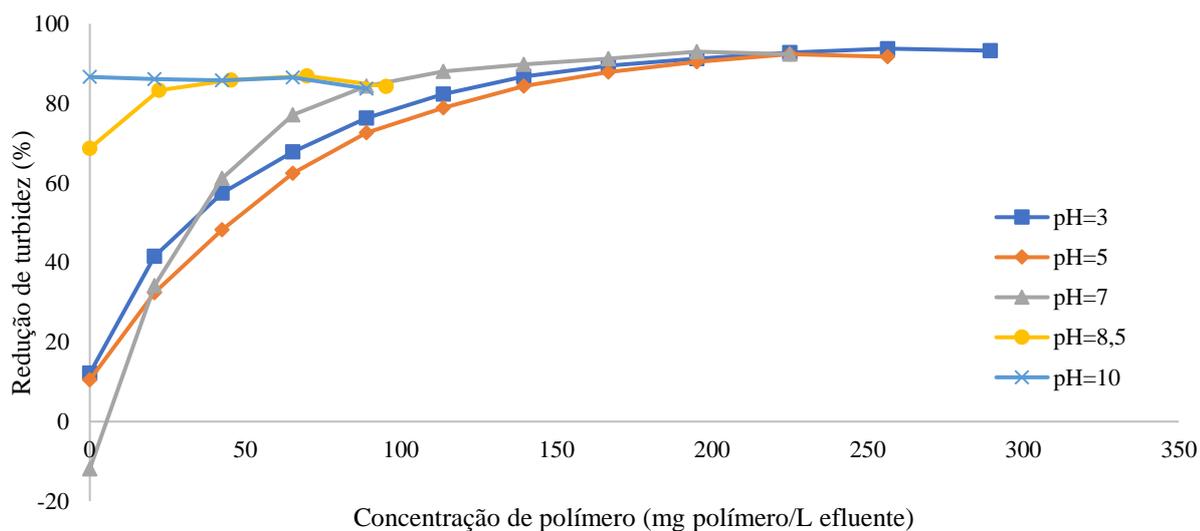


Figura 34 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção de azeite tratado com a solução do polímero 80A1LC de 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.

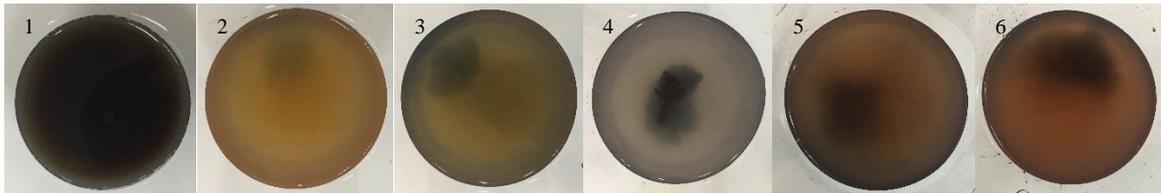


Figura 35 - Tratamento do efluente da produção de azeite com a solução do polímero 80A1LC 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero, (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

Os polímeros utilizados são todos aniônicos, à base de acrilamida, sendo terpolímeros, com incorporação de um monómero hidrofóbico (1% molar) (Lourenço, 2018; Dao *et al.*, 2016). O que difere entre eles é a quantidade do monómero aniônico, sendo nos dois primeiros de 50% (%mol) e no último de 80% (%mol). Os dois primeiros diferem entre si no monómero hidrofóbico incorporado (SC: metacrilato de estearilo e LC: lauril metacrilato, respetivamente), sendo que o monómero SC tem mais grupos metil, sendo por isso de maior peso molecular que o monómero LC (Lourenço, 2018).

Após a análise das Figuras 30 a 35 podemos verificar que o último polímero tem uma eficácia maior na redução da turbidez do efluente, cerca de 93%, necessitando de menor quantidade de polímero, 200 mg/L, o que vai de encontro aos resultados de Lourenço, 2018, apesar do efluente tratado ser diferente. Apesar dos dois efluentes utilizados serem provenientes da mesma indústria, não apresentavam as mesmas características, nomeadamente a nível do potencial zeta inicial, pois para o presente estudo o efluente apresentava um potencial zeta de 23,5 mV, enquanto que no estudo de Lourenço, 2018, o efluente tinha um potencial zeta de -57 mV, diferiam ainda no pH do efluente e na turbidez inicial, sendo o pH de 4,7 e a turbidez de 3440 NTU no estudo de Lourenço, 2018, enquanto que neste estudo tínhamos um pH de 4,2 e uma turbidez inicial de 3928 mV. Sendo assim não é possível uma comparação direta entre os dois estudos. A maior diferença entre os dois estudos reside na quantidade de polímero adicionada, dado que Lourenço, 2018, não ultrapassou os 100 mg/L, e neste caso foi necessário cerca de 200 mg/L, o que resulta da diferença entre os dois efluentes (Lourenço, 2018).

Comparando os três polímeros de Lourenço, 2018, aqui testados percebe-se que os melhores resultados tenham sido obtidos com o polímero 80A1LC dado que é dos três o que possui maior carga.

Comparando os resultados da Figura 34 (polímero 80A1LC) com os da Figura 21 (polímero aniônico comercial fornecido pela Adventech), verifica-se que para o pH 3 e para o pH do efluente se obtém melhores resultados com o polímero 80A1LC. Contudo, para o pH 7 os

valores de redução da turbidez são semelhantes aos dois casos, sendo, contudo, necessária uma maior concentração do novo polímero 80A1LC.

De seguida avançou-se para a fase de LDS com as melhores condições adquiridas na fase de *Jar tests*, sendo elas os pH do efluente, pH 7 e pH 8,5, em todos os polímeros estudados (aniónico e catiónico comerciais fornecidos pela Adventech e o novo 80A1LC), testando-se as melhores concentrações de polímero no efluente (Tabela 10 e 11– secção 3.5.1).

4.1.2. Processo de floculação monitorizado pelo LDS

A próxima etapa deste estudo vai de encontro ao objetivo principal deste trabalho, correspondendo aos testes no equipamento de LDS, de forma a monitorizar o processo de floculação. Estes ensaios foram realizados com as condições que levaram aos melhores resultados nos anteriores *Jar tests*.

As condições de operação foram as estabelecidas anteriormente, tendo-se usado a velocidade de 900 rpm, previamente otimizada. Quando se adicionou o polímero aumentou-se a velocidade para 2000 rpm de modo a homogeneizar o mesmo, a qual foi posteriormente reduzida para os 900 rpm. A diluição aplicada foi de 100 mL de efluente para 700 mL de água destilada, uma vez que foi a que mais se ajustou aos limites de obscuração do equipamento.

Estes testes seguiram a mesma ordem dos *Jar tests*, ou seja, iniciou-se com o polímero aniónico da Adventech, usando uma solução com a concentração de 0,1% (w/w). A Figura 36 mostra o diâmetro dos flocos em função do tempo para diferentes valores de pH e de concentrações de polímeros.

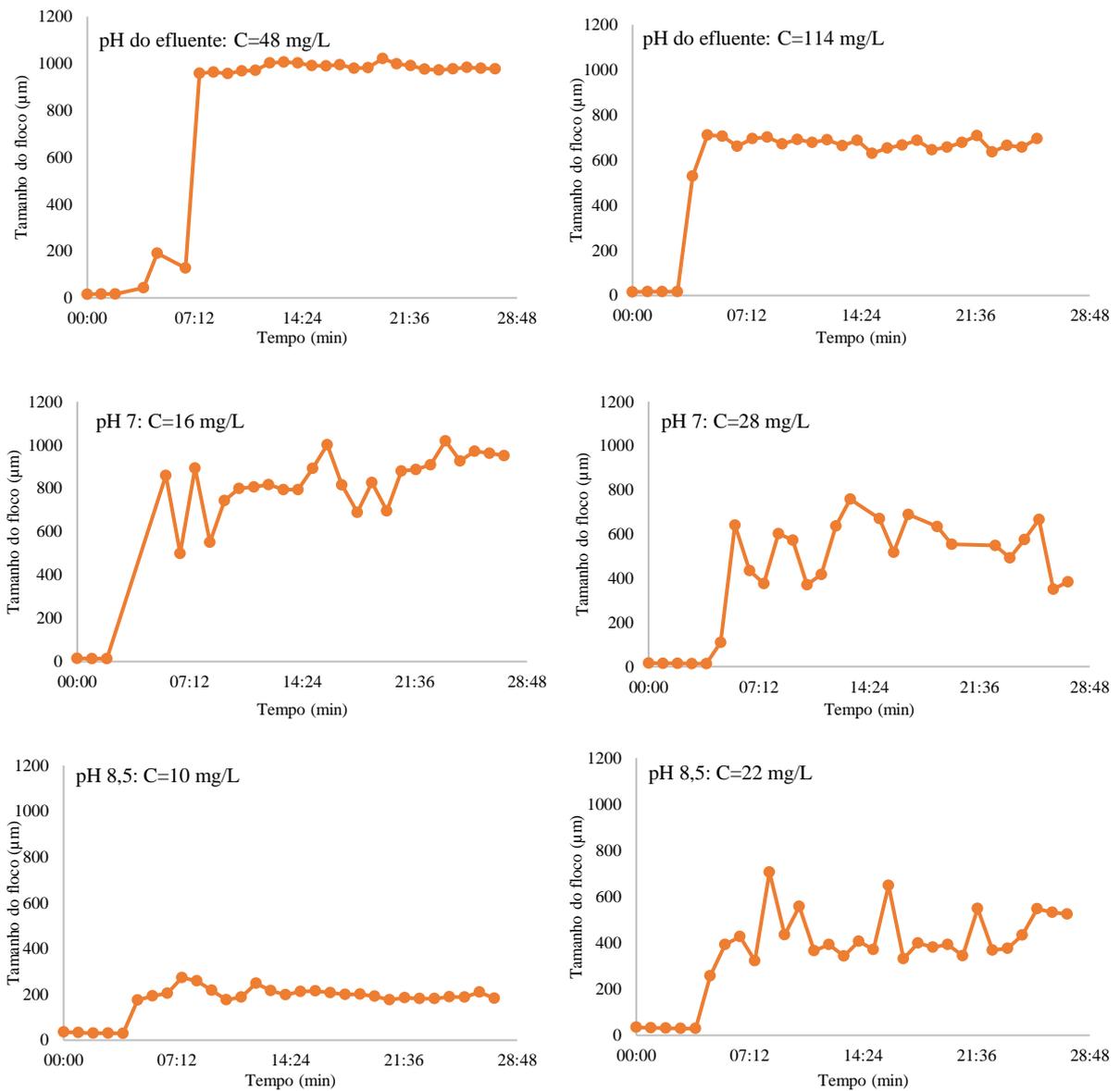


Figura 36 – Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero aniônico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite.

Pela análise da Figura 36 pode-se salientar o momento em que é introduzido o polímero, verificando-se um aumento brusco do tamanho dos flocos a partir desse instante (minuto 4). É visível, ainda, que para a concentração mais baixa do polímero utilizado para cada pH, o tamanho das partículas é maior, exceto para o pH 8,5. Isto pode ser explicado por um efeito da saturação da superfície das partículas do efluente com o polímero para as maiores concentrações, o que dificulta a formação de partículas maiores (Biggs *et al.*, 2000).

Salienta-se ainda o efeito do pH no tratamento do efluente, uma vez que para o pH do efluente e para o pH 7 é possível obter flocos maiores e facilitar a ocorrência da floculação, sendo que para o pH de 8,5 os flocos são mais pequenos, sendo por isso mais compactos, o que pode ser

4. Resultados e Discussão

explicado pelo facto de o potencial zeta ser o mais baixo de todos (Tabela 8 – secção 3.1), tornando o efluente mais instável, originando partículas/agregados mais compactos, e por sua vez, mais pequenos.

Comparativamente aos *Jar tests*, estes resultados vão de encontro aos resultados desses testes, nomeadamente nos pH onde ocorre uma floculação mais eficaz, a qual ocorre mais uma vez para o pH do efluente, cerca de 5, e para o pH 7 (maior redução da turbidez).

De seguida testou-se o polímero catiónico da Adventech (Figura 37), e os testes vieram confirmar que não ocorre floculação quando adicionamos o polímero catiónico, uma vez que o tamanho médio das partículas se mantem constante ao longo do tempo, em qualquer um dos valores de pH e concentração de polímero, confirmando os resultados obtidos no *Jar tests*.

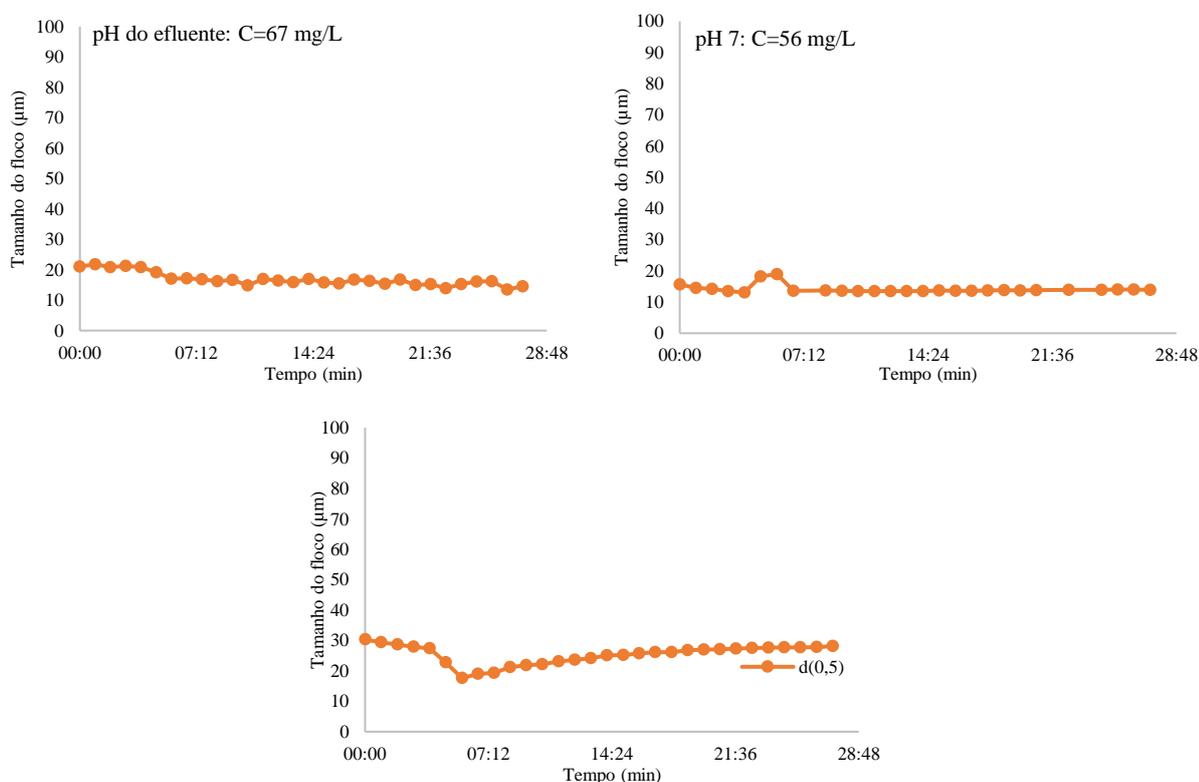


Figura 37 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero catiónico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite.

Finalmente testou-se um dos polímeros desenvolvidos por Lourenço, 2018, o 80A1LC utilizando uma solução com 0,4% (w/w), uma vez que, dos três polímeros testados, foi o que apresentou melhores resultados (Figura 38).

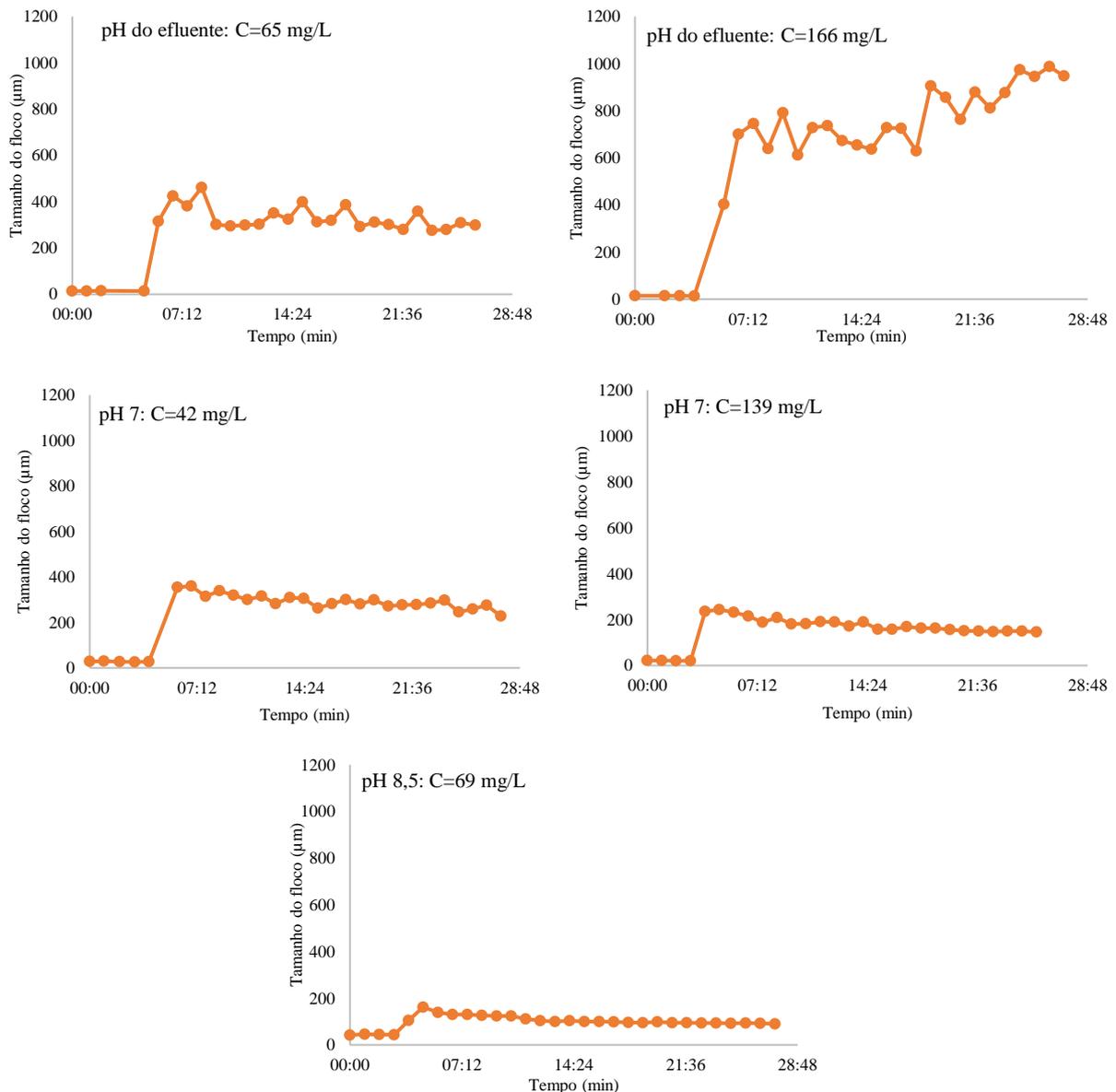


Figura 38 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero 80A1LC desenvolvido por Lourenço, 2018, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite.

O aspeto que mais se salienta neste polímero é o ligeiro decréscimo do tamanho do floco com o avançar do teste. Isto pode ser justificado pela quebra e reconfirmação dos flocos, devido à força hidrodinâmica produzida pela mistura dentro do copo.

Comparando todos os polímeros podemos, mais uma vez, concluir que o polímero aniónico comercial é o que dá origem a flocos maiores, sendo mais fácil uma posterior separação sólido-líquido, com menor quantidade de polímero, 16 mg/L, a pH 7, ou 48 mg/L, para o pH do efluente. O pH 7 também é favorável uma vez que se encontra dentro dos valores estabelecidos legalmente para a descarga de um efluente no meio hídrico.

A eficácia do polímero aniónico comercial pode estar relacionada com o seu peso molecular elevado, esta análise baseia-se no raio hidrodinâmico (594,93 nm) que também é bastante elevado, levando a acreditar que o peso molecular também seja elevado, favorecendo a floculação, uma vez que os polímeros com elevado peso molecular agregam as partículas com maior facilidade.

Tal como se verificou anteriormente para os outros polímeros, neste polímero volta-se a verificar que os pH do efluente e o 7 permitem obter flocos maiores, ou seja, são mais favoráveis à ocorrência da floculação, tal como se observou nos *Jar tests*.

4.1.3. Estrutura do floco (*Scattering exponent*)

De seguida apresentam-se os resultados que traduzem a evolução do *scattering exponent* (SE) em função do tempo, para cada um dos ensaios realizados por LDS, iniciando-se essa apresentação com o polímero aniónico (Figura 39). Tal como referido anteriormente, estes gráficos são resultantes do tratamento da matriz de dispersão da luz extraída do equipamento de LDS (secção 4.1.2), e por isso as concentrações estudadas são as mesmas que se apresentaram para a evolução do tamanho com o tempo.

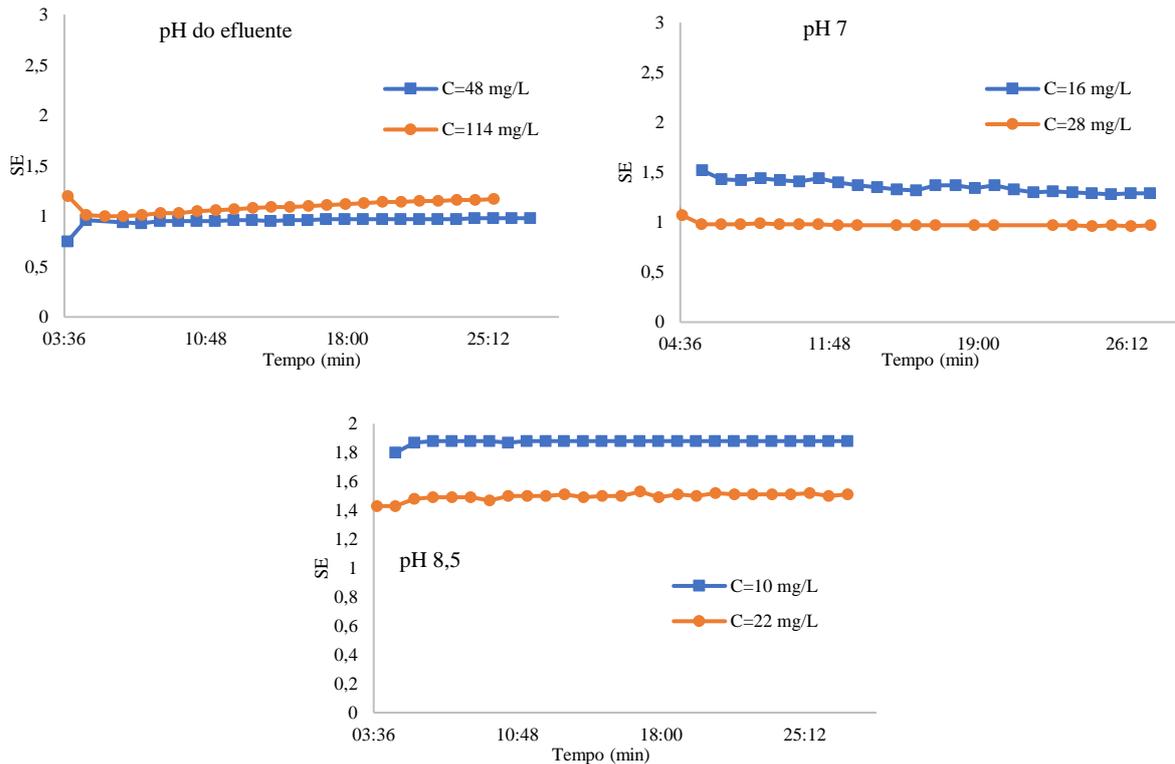


Figura 39 – Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero aniônico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite utilizado.

Através da observação da Figura 39 verifica-se um ligeiro aumento de SE ao longo do processo de floculação, estabilizando ao fim de cerca de 1 min para um valor constante. Sabendo que o aumento do SE significa que temos flocos mais compactos, podemos concluir que com o crescimento dos flocos, aumenta o espaço dentro dos mesmos, favorecendo a penetração de outras partículas, que irão aumentar por sua vez o tamanho do floco e diminuir subsequentemente o espaço livre, até atingir um valor constante passado poucos minutos (Chakraborti *et al.*, 2003). O início do tempo no gráfico corresponde ao momento em que foi adicionado o polímero, desprezando a parte do gráfico que correspondia apenas ao efluente, uma vez que não interessa para o estudo do SE.

Podemos ainda observar que de um modo geral, para as concentrações maiores de polímero se verificam os flocos mais porosos. Nos casos em que a floculação foi mais eficiente, os flocos são também mais compactos, com exceção dos resultados para o pH 8,5, para o qual a floculação foi menos eficiente (flocos menores) mas os flocos são ligeiramente mais compactos. De novo, no que diz respeito ao pH, o pH 7 mostrou resultados mais favoráveis, com flocos grandes e de porosidade intermédia. Este é um aspeto interessante do ponto de vista ambiental no que diz respeito à descarga do efluente nos cursos hídricos.

De seguida apresenta-se a evolução do SE em função do tempo para o polímero catiónico da Adventech, para os diferentes pH e concentrações (Figura 40).

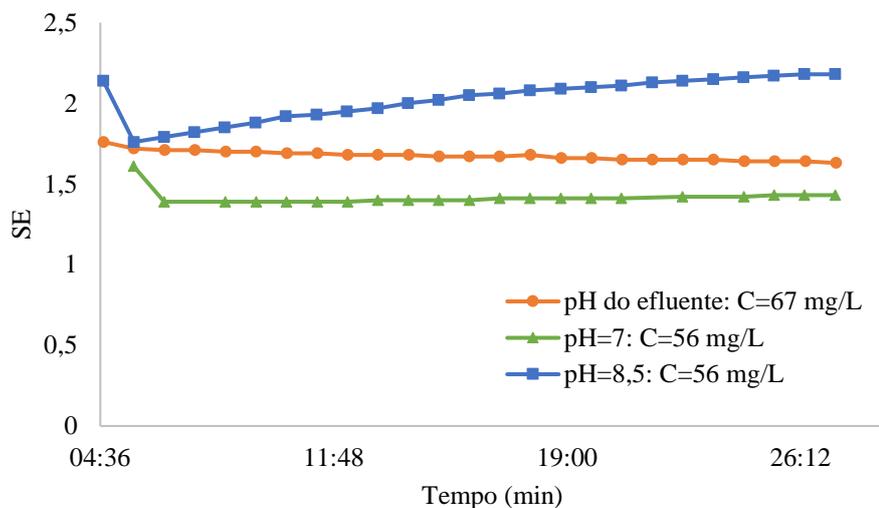


Figura 40 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero catiónico da Adventech, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite utilizado.

Relativamente ao polímero catiónico, como a floculação não ocorreu, os valores de SE se mantêm-se constantes ao longo do tempo, tanto no pH 7 como no pH do efluente. Já no pH 8,5 verifica-se um ligeiro crescimento do SE com o tempo de floculação o que corresponde à formação de alguns agregados aquando do acerto do pH, tal como se observa na curva da cinética de floculação (Figura 37).

Por último apresentam-se os resultados para a floculação com o polímero desenvolvido por Lourenço, 2018, 80A1LC, que foi o que apresentou melhores resultados, dos três ter-polímeros que foram testados anteriormente (Figura 41).

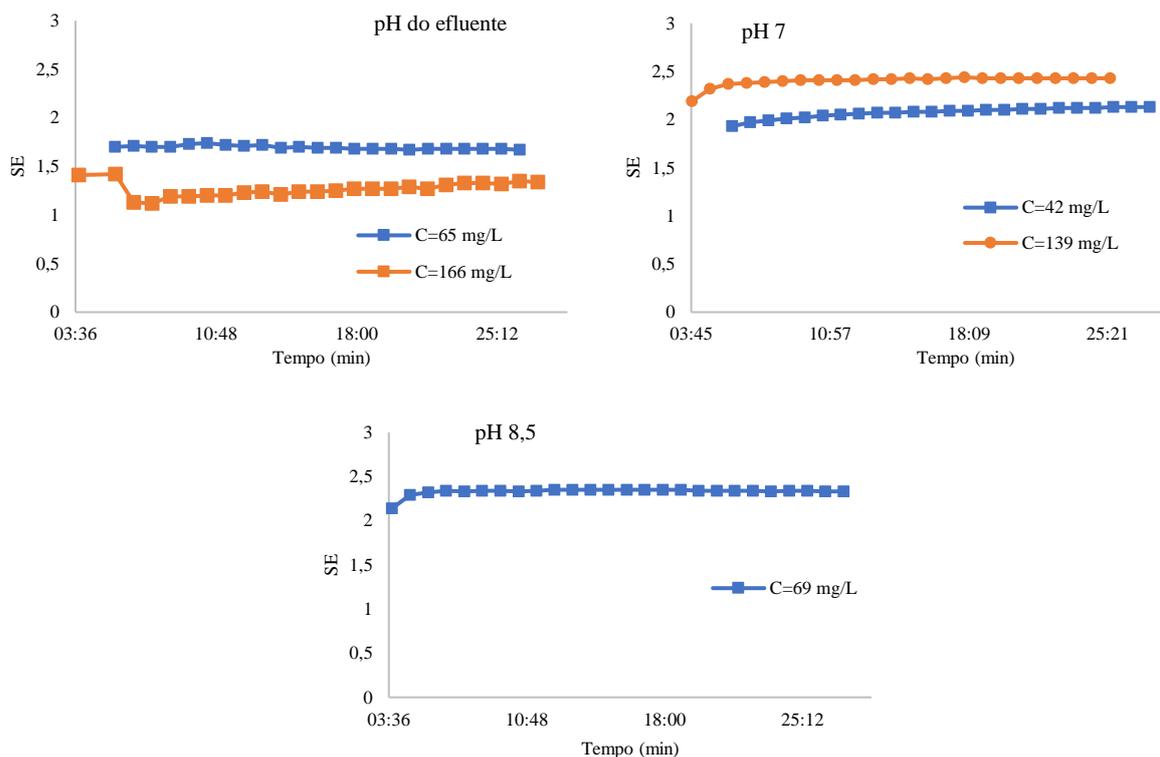


Figura 41 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero 80A1LC desenvolvido por Lourenço, 2018, para três pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da produção de azeite utilizado.

Os valores de SE obtidos com este polímero são substancialmente superiores aos obtidos com os outros dois polímeros testados neste estudo, aproximando-se de 2,5, o que se pode comprovar comparando com as Figuras 39 e 40. Tal facto pode estar relacionado com a presença do monómero hidrofóbico no polímero, que deverá apresentar maior afinidade para a matéria oleosa. Assim, apesar dos flocos serem menores do que com o polímero comercial eles apresentam ser mais compactos. Também a menor carga deste polímero (ver Tabela 9 – secção 3.2.) contribui para a formação de flocos mais compactos.

A concentração de polímero utilizada neste estudo, para obter uma percentagem de redução idêntica ao estudo realizado por Lourenço, 2018, foi bastante superior à utilizada nesse estudo, e a gama de pH testados também diferiu bastante. Por isso, a evolução da estrutura do floco também está bastante diferente, sendo que no presente estudo os valores de SE são superiores, sugerindo que os flocos são mais compactos e mais estáveis. Tal facto pode dever-se às características diferentes do efluente (embora ambos de lagares de azeite, como referido anteriormente).

Por último, apresenta-se a Tabela 13, onde se recolheram os valores de SE para cada ensaio, bem como o valor do tamanho médio de floco, no fim do processo de floculação. Considerou-

4. Resultados e Discussão

se o minuto 20 em cada ensaio, de forma a que se garanta um momento da floculação onde os parâmetros se encontram estabilizados. No Anexo B.1 apresentam-se os gráficos do SE que permitiram elaborar a Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de SE e do tamanho médio do floco (μm) para o instante 20 minutos em cada ensaio realizado por LDS, para o efluente da produção de azeite.

Polímero	pH	Concentração de polímero (mg polímero/L efluente)	SE	Tamanho médio do floco - d_{50} (μm)
Aniónico 0,1% (w/w)	Efluente (5)	48	0,97	997,93
		114	1,14	678,93
	7	16	1,33	879,70
		28	0,97	554,24
	8,5	10	1,88	176,8
		22	1,52	344,89
Catiónico 0,1% (w/w)	Efluente (5)	67	1,65	15,01
	7	56	1,41	13,8
	8,5	56	2,11	27,11
80A1LC 0,4% (w/w)	Efluente (5)	65	1,67	301,24
		166	1,29	762,95
	7	42	2,11	276,82
		139	2,43	150,89
	8,5	69	2,34	94,72

A análise da Tabela 13 não permite tirar uma conclusão geral, uma vez que no polímero aniónico se observa uma diminuição do tamanho médio do floco com o aumento da concentração de polímero, e um aumento do valor do SE. Isto sugere que a concentração mais baixa é mais vantajosa do que a mais alta, pois os flocos criados são mais porosos e maiores. No entanto, a pH 8,5 verifica-se o efeito contrário, quando a concentração de polímero aumenta,

não havendo uma tendência única, independente do pH, para o mesmo polímero. É de notar que a pH 8,5 já existem partículas floculadas aquando do acerto do pH, devido à maior instabilidade deste efluente para o pH 8,5 (menor potencial zeta), e este facto pode justificar o comportamento diferente dos flocos formados durante o processo a este valor de pH. Também a carga do próprio polímero pode ser afetada pelo pH do meio.

No geral, a Tabela 13 permite concluir que quando maior o tamanho médio do floco, mais poroso ele vai ser.

É também evidente dos resultados da Tabela 13, que o ter-polímero, contendo um monómero hidrofóbico, dá sempre origem a flocos mais compactos do que o polímero aniónico comercial o que deverá estar relacionado com a maior afinidade deste monómero com a matéria oleosa, o que pode constituir uma vantagem deste polímero apesar das concentrações mais elevadas requeridas. Estes aspetos devem também ser correlacionados com os tratamentos posteriores a que irá ser sujeito o efluente (sedimentação, filtração, etc.).

4.2. Efluente proveniente da lavagem de curtumes

4.2.1. Jar tests

No âmbito do presente trabalho, estudou-se um segundo efluente, de pH cerca de 7, proveniente da lavagem de curtumes, o qual apresenta um odor bastante intenso, elevada carga orgânica e uma a quantidade elevada de sedimentos. Dada a sua carga iónica negativa, -14,18 mV, e seguindo a mesma linha de raciocínio adotada para o efluente anterior, foi-se testar primeiro o polímero catiónico fornecido pela Adventech, preparando uma solução com 0,2% (w/w) (Figura 42).

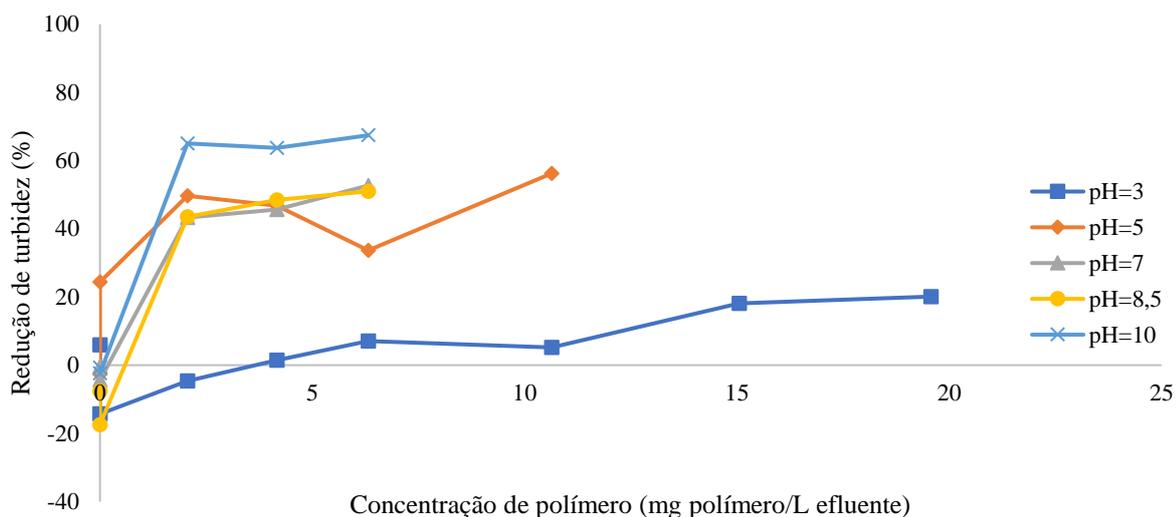


Figura 42 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção da lavagem de curtumes tratado com a solução do polímero catiónico da Adventech de 0,2% (w/w), a cinco pH diferentes.

Através da observação da Figura 42 é evidente uma distinção entre o comportamento deste sistema quando comparado com o efluente anterior. De facto, o acerto do pH por si só não alterou minimamente a turbidez do mesmo, e as percentagens máximas de remoção atingidas foram bastante inferiores, atingindo-se no máximo os 67% de redução da turbidez. É de notar ainda, que os pH mais básicos promoveram uma melhor floculação do que os pH mais ácidos, o que vai de encontro ao esperado, uma vez que a alteração para pH mais básico induz no efluente uma carga mais negativa, permitindo uma melhor atuação do polímero catiónico (ver Tabela 8 – secção 3.1.).

Durante a realização dos *Jar tests* verificou-se uma elevada quantidade de sedimentos no efluente, que após um tempo de espera, reduzia em quase 20% a turbidez inicial, sem qualquer adição de polímero.

A Figura 43 representa o processo de tratamento deste efluente com o polímero atrás mencionado (polímero catiónico).

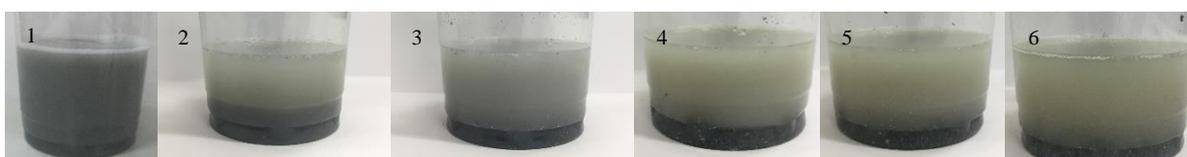


Figura 43 - Tratamento do efluente da lavagem de curtumes com a solução do polímero catiónico com 0,2% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero; (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

Dado o resultado relativamente fraco obtido com esta concentração foi-se testar o mesmo polímero com soluções de concentrações inferiores de polímero de 0,2% (w/w) seguindo a estratégia usada para o efluente anterior. A Figura 44 apresenta os resultados do tratamento deste efluente quando se usou uma solução polimérica com 0,1% (w/w) do polímero catiónico.

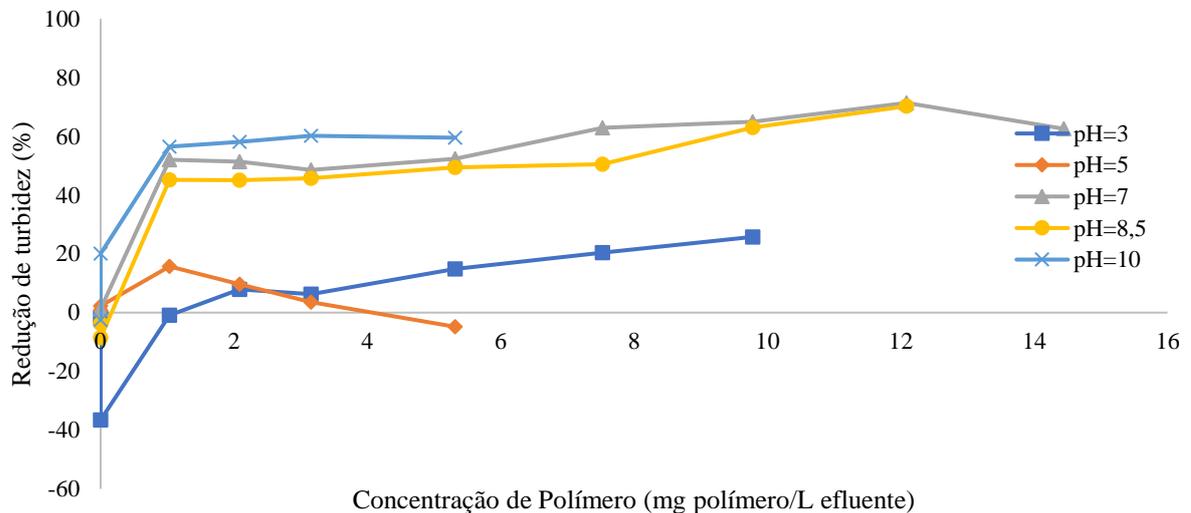


Figura 44 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção da lavagem de curtumes tratado com a solução do polímero catiónico da Adventech de 0,1% (w/w), a cinco pH diferentes.

As percentagens de redução da turbidez aqui verificadas foram muito semelhantes às obtidas na situação anterior. De facto, o máximo de remoção de turbidez atingido foi de 70%, sugerindo que este polímero não é muito eficiente na floculação das partículas do efluente. Contudo ao utilizar a solução de maior concentração parece ser possível atingir a mesma redução de turbidez do que com uma concentração ligeiramente inferior de polímero. Por outro lado, as Figuras 44 e 45 mostram, mais uma vez, que os pH mais básicos são os que levam a melhores resultados.

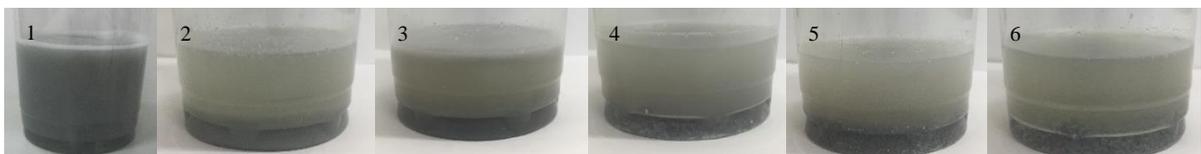


Figura 45 - Tratamento do efluente da lavagem de curtumes com a solução do polímero catiónico com 0,1% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero; (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

A Figura 45 mostra claramente os flocos que se depositaram no fundo do copo, principalmente a pH 10.

4. Resultados e Discussão

Por último, testou-se um polímero catiónico desenvolvido por Lourenço, 2018, 60M1SC, com uma carga catiónica de cerca de 60%. Trata-se de novo de um terpolímero com um monómero hidrofóbico (SC). Tal como para o polímero aniónico do mesmo tipo (terpolímero) preparou-se uma solução de 0,4% (w/w) do polímero. Os resultados dos *Jar tests* são apresentados na Figura 46.

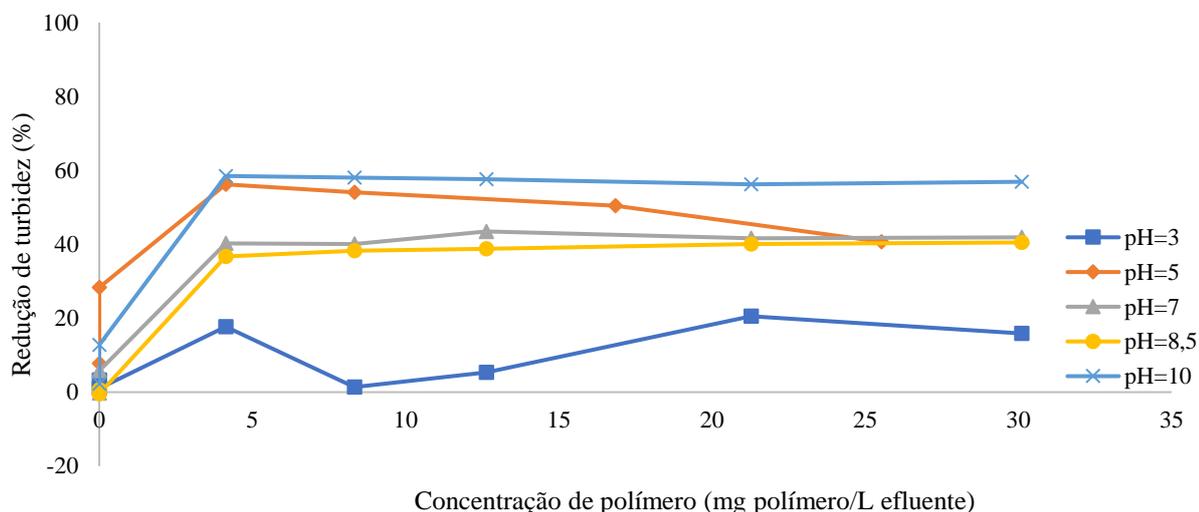


Figura 46 - Percentagem de redução da turbidez no efluente da produção da lavagem de curtumes tratado com a solução do polímero 60M1SC com 0,4% (w/w) desenvolvido por Lourenço, 2018, a cinco pH diferentes.

Também com este polímero se pode concluir que não existe floculação suficiente para um tratamento eficaz uma vez que se obtêm percentagens de redução da turbidez no máximo de 60%. Por outro lado, mais uma vez se verifica que os melhores resultados são a valores de pH mais altos, sendo a concentração requerida semelhante à necessária quando se usa o polímero catiónico comercial.

A Figura 47 mostra as imagens do processo de floculação deste polímero para os vários pH.

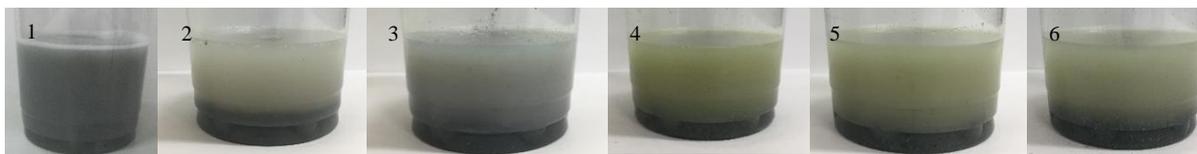


Figura 47 - Tratamento do efluente da lavagem de curtumes com a solução do polímero 60M1SC com 0,4% (w/w), a diferentes pH; (1) – efluente inicial, sem polímero; (2) – pH 3; (3) – pH 5; (4) – pH 7; (5) – pH 8,5; (6) – pH 10.

Em todos os *Jar tests* realizados o tempo de sedimentação das partículas do efluente e das partículas floculadas era muito superior ao do efluente anterior. Enquanto que no efluente da produção de azeite a sedimentação era imediata, neste efluente da lavagem de curtumes houve ensaios em que era preciso esperar cerca de 20 minutos para conseguir ter uma amostra de sobrenadante sem partículas, para proceder à medição da turbidez.

Na Figura 48 pode observar-se o processo de sedimentação ao longo do tempo, num ensaio aleatório, mas em tudo semelhante aos restantes ensaios.

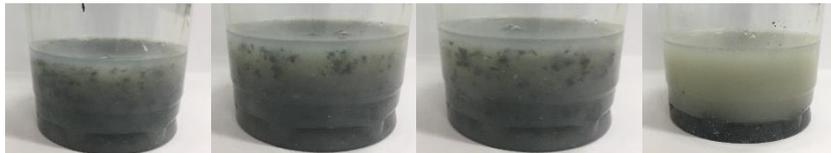


Figura 48 – Sedimentação das partículas do efluente da lavagem de curtumes depois de adicionado o polímero, do ensaio a pH 7 com concentração da solução polimérica de 0,2% (w/w).

Após analisados todos os ensaios é possível concluir que o processo de floculação com os polímeros testados não é um método eficaz no tratamento deste tipo de efluente, no entanto, conjugado com outro tipo de processo de separação pode-se tornar numa via bastante viável. Por exemplo a floculação pode ser seguida de um processo de filtração, para eliminar as partículas mais grosseiras que este efluente contém.

4.2.2. Processo de floculação monitorizado pelo LDS

Apesar dos resultados menos bons nos *Jar tests* decidiu-se realizar ensaios de monitorização por LDS, para perceber o comportamento de formação dos agregados em mais detalhe. Iniciaram-se os testes com o polímero catiónico comercial (Figura 49). As condições de operação foram semelhantes às do efluente anterior, 900 rpm em processo de floculação e 2000 rpm na fase de homogeneização do polímero, no entanto a diluição no gobelé do equipamento foi diferente, uma vez que este efluente continha mais partículas em suspensão, e, por isso, ultrapassava largamente os limites de obscuração permitidos pelo equipamento. A diluição foi assim de 75 mL de efluente para 725 mL de água destilada.

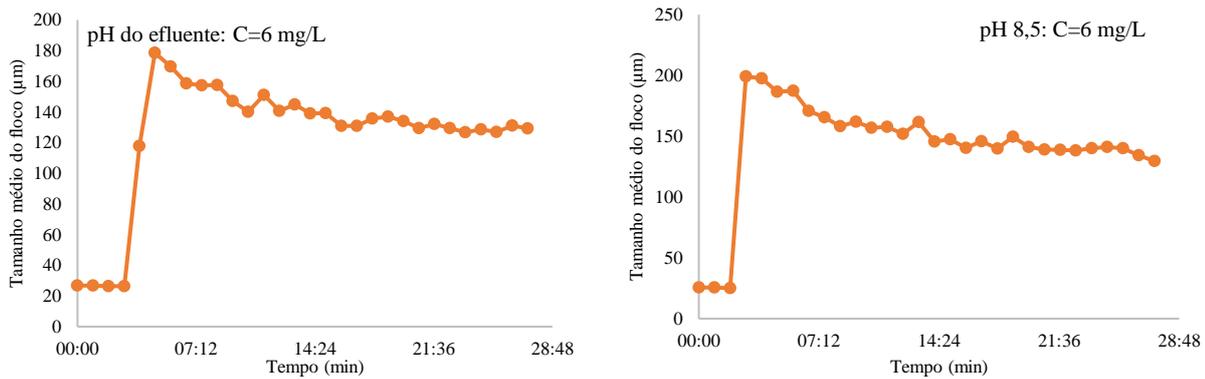


Figura 49 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero catiónico da Adventech, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes.

Pela análise da Figura 49, percebe-se pela evolução do tamanho dos flocos com o tempo, que o processo de floculação é semelhante para ambos os valores de pH. As curvas da cinética de floculação mostram que ocorre de facto floculação, embora se obtenham flocos de menor tamanho do que para o efluente anterior, o que concorda com os resultados dos *Jar tests*.

De seguida, testou-se a solução do polímero catiónico comercial de 0,1% (w/w), cujos resultados se encontram na Figura 50, o que permitiu testar concentrações, no sistema, diferentes da anterior, variando entre 3,15 e 12 mg/L de efluente.

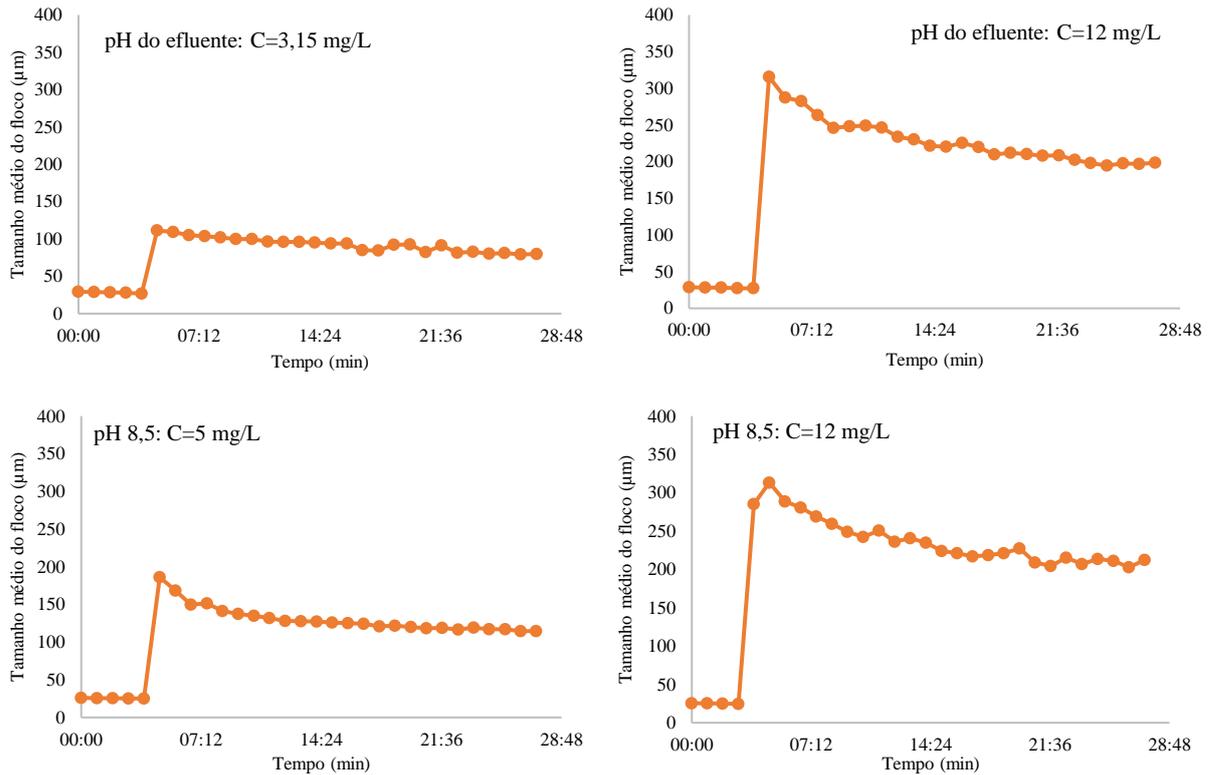


Figura 50 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero catiónico da Adventech, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes.

Neste caso, já se consegue fazer uma comparação entre as concentrações, e é possível verificar que com uma concentração maior os flocos são maiores, ou seja, há mais partículas floculadas, que depois se agregam umas as outras formando flocos maiores. Estes resultados sugerem a necessidade de se usar uma maior concentração de polímero para uma floculação eficaz. De novo o mecanismo de floculação predominante deverá ser o de *bridging*, face à existência de reconformação dos flocos.

O pH parece de novo não ter um efeito significativo no processo de floculação, embora neste caso o pH só tenha variado de cerca de 7 (pH do efluente) a 8,5.

Por último foi-se analisar o polímero 60M1SC usando uma solução de 0,4% (w/w) (Figura 51).

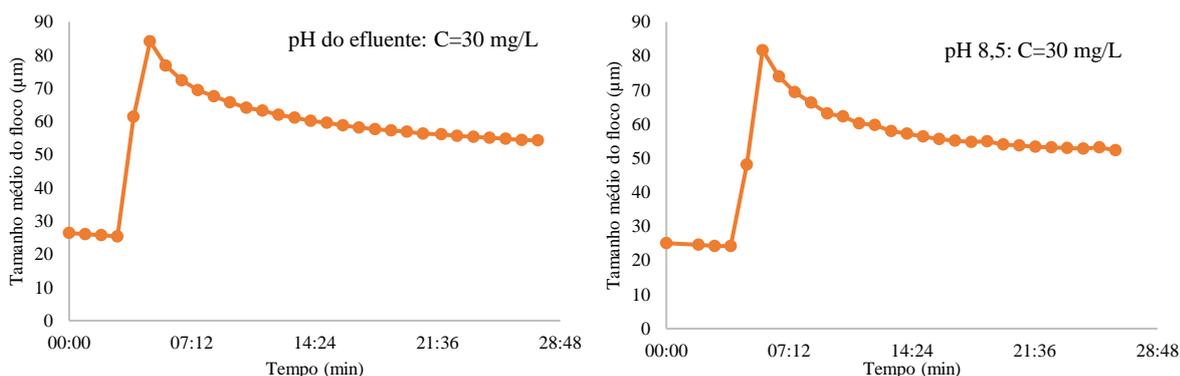


Figura 51 - Evolução do tamanho dos flocos em termos da mediana da distribuição de tamanhos das partículas, $d(0,5)$, obtida através do LDS para o polímero 60M1SC desenvolvido por Lourenço, 2018, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes.

É de salientar, pela observação da Figura 51, que, para a concentração testada, a floculação é praticamente inexistente, não se observando um aumento significativo no tamanho das partículas.

Os ensaios de LDS, permitindo observar a evolução do tamanho dos flocos, vieram corroborar a ideia que se obteve aquando dos *Jar tests*, de que a floculação é mais reduzida neste efluente do que para o efluente de lagar de azeite.

4.2.3. Estrutura dos flocos (*Scattering exponent*)

O estudo da evolução da estrutura do floco torna-se um pouco dispensável neste efluente devido à diminuta formação de flocos, no entanto não faria sentido não o apresentar.

A apresentação dos resultados da evolução do SE com o tempo segue a mesma estratégia usada para apresentar os resultados de LDS, iniciando-se pelos resultados com a solução do polímero catiónico com 0,2% (w/w), seguindo-se os resultados usando a solução do mesmo polímero com 0,1% (w/w) e terminando com os resultados com o terpolímero 60M1SC. Estes resultados encontram-se nas Figuras 52, 53 e 54, respetivamente.

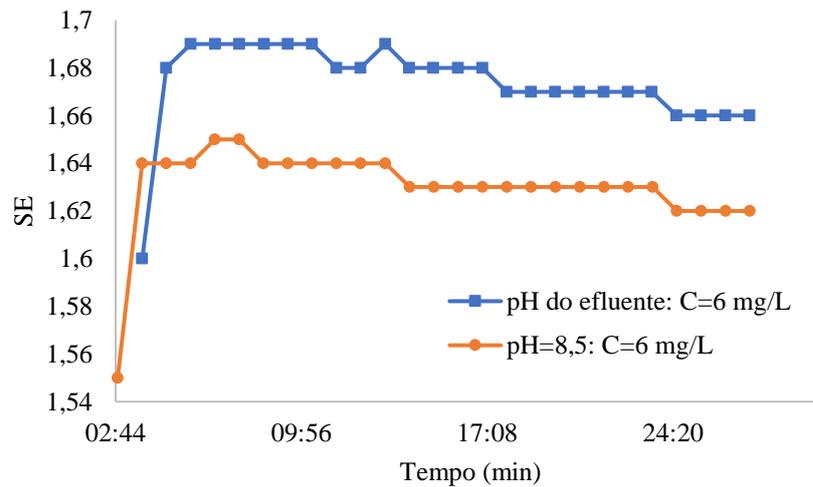


Figura 52- Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero catiónico da Adventech, para dois pH diferentes e com a mesma concentração de polímero, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes utilizado.

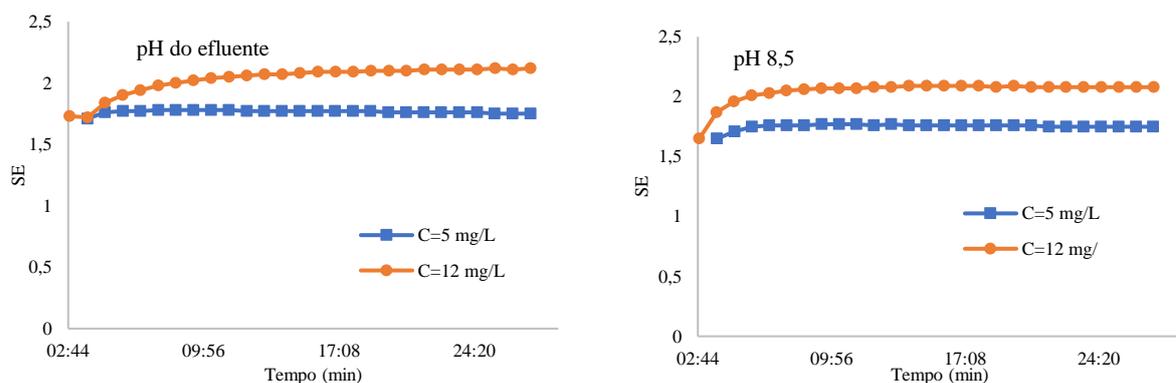


Figura 53 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero catiónico Adventech, para dois pH diferentes e com a mesma concentração de polímero, no tratamento do efluente da lavagem dos curtumes utilizado.

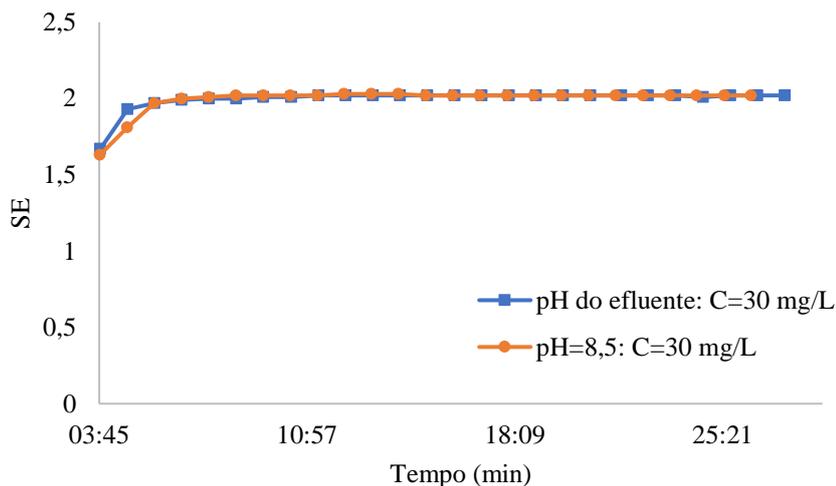


Figura 54 - Evolução da estrutura do floco (SE) para o polímero 60M1SC desenvolvido por Lourenço, 2018, para dois pH diferentes e com concentrações de polímero distintas, no tratamento do efluente da lavagem de curtumes utilizado.

Após a análise das Figura 52 a 54 percebe-se que relativamente ao pH ele tem pouca influência na estrutura dos flocos como já era evidenciado pelas curvas da cinética de floculação.

Quando a floculação foi mais eficiente (concentração do polímero catiónico de 12 mg/L, Figura 53), os flocos obtidos são mais compactos. Relativamente aos resultados obtidos com o terpolímero 60M1SC, observa-se de novo a formação de flocos mais compactos ($SE \approx 2$) o que pode ser, de novo, indicativo de uma mais forte interação do monómero hidrofóbico com a fração oleosa do efluente.

Por último, tal como para o efluente da produção de azeite, apresenta-se a Tabela 14, onde é possível observar os diferentes valores de SE para cada uma das medições, bem como o valor de tamanho médio de floco para o minuto 20 de cada ensaio, que corresponde a um tempo para o qual a floculação já estabilizou. No Anexo B.2 apresentam-se os gráficos que auxiliaram à construção da Tabela 14.

Tabela 14 - Valores de SE e do tamanho médio do floco (μm) para o instante 20 minutos em cada ensaio realizado por LDS, para o efluente da lavagem de curtumes.

Polímero	pH	Concentração de polímero (mg polímero/L efluente)	SE	Tamanho médio do floco – d_{50} (μm)
Catiónico 0,2% (w/w)	Efluente (7)	6	1,67	129,53
	8,5	6	1,63	139,02
Catiónico 0,1% (w/w)	Efluente (7)	3,15	1,76	82,54
		12	2,1	208,1
	8,5	5	1,76	118,32
		12	2,08	209,09
60M1SC 0,4% (w/w)	Efluente (7)	30	2,02	56,38
	8,5	30	2,02	53,75

Através análise da Tabela 14 percebe-se que quanto maior a concentração de polímero, maior é o tamanho médio dos flocos e maior é o valor de SE, sugerindo que quanto maior a concentração de polímero, mais compactos e maiores são os flocos. Isto era de esperar, pois quanto mais polímero disponível, mais partículas se agregam, e com o crescimento das mesmas, aumenta o seu espaço vazio, favorecendo a penetração de outras partículas.

5. Conclusões e Trabalho futuro

Neste capítulo apresentam-se as principais conclusões que se obtiveram deste trabalho, bem como algumas propostas de trabalhos futuros, sugeridas com base nos resultados obtidos.

5.1. Conclusões

O principal objetivo deste estudo era o tratamento de fluentes reais através do processo de floculação, objetivo este que foi cumprido, pois foi possível encontrar um polímero que reduzisse em mais de 90% a turbidez do efluente.

Em primeiro lugar importa avaliar qual o polímero que apresentou os melhores resultados e as melhores condições.

No efluente da produção de azeite, é de notar que de todos os polímeros testados, o que apresentou melhores resultados foi o polímero aniónico comercial com uma concentração da solução de 0,1% (w/w), reduzindo em 97% a turbidez inicial do mesmo, com uma concentração de 62,5 mg/L de polímero, para pH 7.

No caso do efluente da lavagem de curtumes os resultados foram menos satisfatórios, no entanto, a solução do polímero catiónico comercial a 0,1% (w/w), permitiu uma redução de cerca de 70% de turbidez quando se adicionou uma concentração de polímero de 12 mg/L, a pH 7, o pH do efluente, tendo sido de entre todos os polímeros testados, o mais satisfatório.

Em segundo lugar é importante, avaliar o tipo de flocos que se formaram em ambos os efluentes, através da análise do valor do SE, maior para os flocos mais compactos. O floco mais compacto é vantajoso, pois estes são mais estáveis e sedimentam mais rapidamente.

No primeiro efluente, os flocos formados foram grandes e porosos, o que corresponde a um bom resultado, facilitando a separação sólido-líquido que é necessária após a floculação, no entanto, o facto de serem porosos é um inconveniente, pois diminui a estabilidade dos mesmos, quando sujeito a forças externas.

No segundo efluente, os flocos formados são mais pequenos e mais compactos, o que pode ser menos conveniente, e é coerente com os resultados obtidos nos *Jar tests*.

Por último é importante analisar a eficácia da monitorização com o LDS, uma vez que este era o objetivo fulcral deste trabalho. Esta técnica permitiu compreender a evolução do processo de floculação com bastante detalhe, e ainda avaliar as características dos flocos que se iam

formando, tornando-se assim numa técnica muito enriquecedora e eficaz no que toca à análise do processo de floculação. Com este método conseguimos compreender a influência da dosagem de polímero nas características dos flocos, bem como avaliar a estabilidade dos mesmos ao longo do tempo.

No caso do efluente da produção de azeite foi evidente a evolução do tamanho dos flocos ao longo do tempo, monitorizados por LDS, sendo possível concluir que nem sempre uma concentração maior de polímero implica uma floculação mais eficaz, pois no polímero aniónico comercial podemos observar que para concentrações mais baixas obtivemos flocos maiores, e mais compactos ao longo do tempo, ou seja, com maiores valores de SE, tornando-se vantajosas ambas as propriedades.

5.2. Trabalho futuro

Este estudo, como já referido anteriormente, baseou-se num outro já realizado por Lourenço, 2018, no entanto, os efluentes estudados foram distintos e os polímeros também. Apesar de alguns detalhes terem sido aperfeiçoados, existem ainda alguns aspetos que devem ser aprofundados, pois é um estudo bastante importante, pois pretende-se desenvolver uma metodologia para pré-seleção de floculantes a usar nos processos de tratamento de efluentes minimizando os testes piloto.

Em relação aos efluentes importa percebê-los melhor primeiro, ou seja, uma caracterização mais profunda dos mesmos, tal como a medição do seu CQO e dos sólidos totais, que não foi possível na elaboração deste trabalho.

Em relação aos testes nos efluentes importa ainda aumentar a diversidade de polímeros a testar, nomeadamente no efluente da lavagem de curtumes, variando de forma mais sistemática as características dos polímeros.

Este estudo baseou-se apenas no processo de floculação dos efluentes, mas seria interessante estudar todo um processo de “purificação” do efluente, ou seja, perceber quais os melhores processos a aplicar a um dado efluente para o tornar o mais “limpo” possível, para a descarga para o meio hídrico. Esta vertente é mais importante no efluente da lavagem de curtumes, uma vez que a floculação não se tornou num método muito eficaz no processo de separação das partículas do efluente.

Seria também interessante para o efluente da produção de azeite, para o qual já se obtiveram bons resultados, efetuar agora testes piloto que permitissem corroborar os testes laboratoriais.

Bibliografia

- Abera, S.; Salari, D.; Parsa, M. R., **2010**. Employing the Taguchi method to obtain the optimum conditions of coagulation–flocculation process in tannery wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 162, 127–134.
- Ahmad, A. L.; Ismail, S.; Ibrahim, N.; Bhatia, S., **2003**. Removal of suspended solids and residual oil from palm oil mill effluent. *Journal Chemical. Technology Biotechnology*, 78 (9), 971–978.
- Ahmad, A. L.; Sumathi, S.; Hameed, B. H., **2005**. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. *Water Res*, 39, 2483–2494.
- Ahmad, A. L.; Sumathi, S.; Hameed, B. H., **2006**. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC. *Chem. Eng. J.*, 118, 99–105.
- Allen, T., **1990**. Particle size measurement. Chapman & Hall, 4th Ed., London.
- Amuda, O.; Amoo, I., **2007**. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *J. Hazard. Mater*, 141 (3), 778–783.
- Antunes, E. S., **2009**. Flocculation studies in papermaking. *Ph thesis, Universidade Coimbra*.
- Ayoub, G. M.; Hamzeh, A.; Al-Hindi, M., **2013**. The Impact of Process Sequences on Pollutant Removal Efficiencies in Tannery Wastewater Treatment. *Water Air Soil Pollut.*, 224, 1379.
- Banuraman, S.; Meikandaan, T.P., **2013**. Treatability Study of Tannery Effluent by Enhanced Primary Treatment. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*, 3 (1), 119-122.
- Berne, B.; Pecora, R., **2000**. Dynamic light scattering: with applications to Chemistry, Biology, and Physics. Dover, N.Y..
- Biggs, S.; Habgood, M.; Jameson, G. J.; Yan, Y., **2000**. Aggregate Structures Formed via a Bridging Flocculation Mechanism. *Chem. Eng. J.*, 80, 13.
- Black, A.P.; Birkner, F. B.; Morgan, J. J., **1965**. Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers. *Journal American Water Works Association*. Vol. 57, No. 12.

- Bratby, J., **2016**. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment. Third Edition*. Londres.
- Brunsmann, J. J.; Cornelissen, J.; Eilers, H., **1962**. Improved oil separation in gravity separators. *Journal Water Pollution Control Federation*, 34, 44–55.
- Bushell, G. C.; Yan, Y. D.; Woodfield, D.; Raper, J.; Amal, R., **2002**. On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates. *Advances in colloid and interface science*, 95, 1-50.
- Caskey, J. A.; Primus, R.J., **1986**. The effect of Anionic Poliacrylamide Molecular Conformation and Configuration on Flocculation Effectiveness. *Environmental Progress*. Vol. 5, No 2.
- Chakraborti, R. K.; Gardner, K. H.; Atkinson. J. F.; Benschoten. J. E. V., **2003**, Changes in fractal dimension durinf aggregation. *Water Research*. 37, 4, 873-883.
- Chi, F. H.; Cheng, W. P., **2006**. Use of chitosan as coagulant to treat wastewater from milk processing plant. *Journal Polymer Environmental*, 14 (4), 411–417.
- Chipasa, K. B., **2001**. Limits of physicochemical treatment of wastewater in the vegetable oilrefining industry. *Polish Journal Environmental Studies*, 10 (3), 141–147.
- Coca-Prados, J.; Gutiérrez-Cervelló, G., **2010**. *Water purification and management*; Springer: Dordrecht, Netherlands,
- Dao, V. H.; Cameron, N. R.; Saito, K., **2016**. Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation applications. *Polymer Chemistry*, 7, 11-25.
- Durai, G.; Rajasimman, M., **2011**. Biological Treatment of Tannery Wastewater – A Review. *Journal of Environmental Science and Technology*, 4 (1), 1-17
- Goronszy, M. C., **1987**. Biological treatment of wastewater. U.S. Patent No. 4,663,044.
- Greaves, D.; Boxall, J.; Mulligan, J.; Montesi, A.; Creek, J.; Sloan, E. D.; Koh, C. A., **2008**. Measuring the particle size of a known distribution using the focused beam reflectance meeasurement technique. *Chemical Engineering Science*, 63, 5410-5419.
- Grenberg, A.E.; Clesceri, L.S.; Eaton, A. D., **1992**. Santandard Metods for the Examination of water and wastedwater, 18th ed. *American Public Health Association*, Washington, DC.

- Hami, M. L.; Al-Hashimi, M. A.; Al-Doori, M. M., **2007**. Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater. *Desalination*, 216, 116–122.
- Hasara, H.; Unsala, S. A.; Ipeka, U.; Karatasa, S; Cınarc, O.; Yamand, C.; Kınacı, C., **2009**. Stripping/flocculation/membrane bioreactor/reverse osmosis treatment of municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 309–317.
- Haydar, S.; Aziz, J. A., **2009**. Coagulation–flocculation studies of tannery wastewater using combination of alum with cationic and anionic polymers. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1035–1040.
- Instituto Politécnico de Coimbra, Escola Superior Agrária, **2010**. Processamento do azeite. Obtido de http://www.esac.pt/noronha/pgs/0910/trabalhos_mod1/azeite.pdf. (Acedido a 25 de agosto de 2018).
- Jamaly, S.; Giwa, A.; Hasan, S. W., **2015**. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. *Journal Environmental Sci*37, 15–30.
- Karhu, M.; Leiviskä, T.; Tanskanen, J., **2014**. Enhanced DAF in breaking up oil-in-water emulsions. *Separation Purifying Technology*, 122, 231–241.
- Lee, C. S.; Robinson, J.; Chong, M. F., **2014**. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environment Protection*, 92 (6), 489–508.
- Liang, L.; Peng, Y.; Tan, J.; Xie, G., **2015**. A review of the modern characterization techniques for flocs in mineral processing. *Minerals Engineering*, 84, 130-144.
- Lourenço, A. S., **2018**. Development of novel flocculants to treat oily waters using health-friendly processes. *Ph thesis, Universidade Coimbra*.
- Lourenço, A.; Arnold, J.; Gamelas, J.; Cayre, O. J.; Rasteiro, M. G., **2017**. Pre-treatment of industrial olive oil mill effluent using low dosage health-friendly cationic polyelectrolytes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.
- Malvern Instruments. Mastersizer S, Mastersizer 2000 and Mastersizer 3000: User Manual, **2007**. Malvern, UK.
- Malvern Instruments. Zetasizer Nano: User manual, **2010**. Malvern, UK.

- Mansour, L. Ben; Chalbi, S., **2006**. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (5), 577–581.
- Mert, B. K.; Yonar, T.; Yalili Kiliç, M.; Kestioglu, K., **2010**. Pre-treatment studies on olive oil mill effluent using physicochemical, Fenton and Fenton-like oxidations processes. *Journal Hazardous Materials*, 174 (1), 122–128.
- Meysami, B.; Kasaeian, A. B., **2005**. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology*, 96 (3), 303–307.
- Organização Nacional da Indústria do Petróleo, **2016**. Filtro Coalescente. Obtido de <http://www.difiltro.com.br/filtro-coalescente.html> (Acedido a 8 de agosto 2018)
- Painmanakul, P.; Sastaravet, P.; Lersjintanakarn, S.; Khaodhiar, S., **2010**. Effect of bubble hydrodynamic and chemical dosage on treatment of oily wastewater by Induced Air Flotation (IAF) process. *Chemical engineering research and design*, 693–702.
- Patterson, J.W., **1985**. *Industrial wastewater treatment technology*; Butterworth, Stoneham,
- Petersen, R. J., **1993**. Composite reverse osmosis and nanofiltration Membranes. *Journal of Membrane Science*, 83, 81-150.
- Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Processamento de peles em couro. **2018**. Obtido de www.ppgeq.ufrgs.br/projetos/curtumes/projeto_fluxograma_under.htm. (Acedido a 25 de agosto de 2018)
- Rajkumar¹, D.; Palanivelu, K., **2004**. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 113, 123–129.
- Rasteiro, M. G.; Garcia, F. A. P.; Pérez, M. D. M., **2007**. Applying LDS to Monitor Flocculation in Papermaking. *Particulate Science and Technology*, 25, 303-308.
- Rasteiro, M. G.; Garcia, F. A. P.; Ferreira, P. J.; Antunes. E; Hunkeler, D.; Wandrey, C., **2010**. Flocculation by Cationic Polyelectrolytes: Relating Efficiency with Polyelectrolyte Characteristics. *Journal of Applied Polymer Science*, 116, 3603-3612.
- Rasteiro, M. G.; Pinheiro, I.; Ferreira, P. J.; Garcia, F. A.; Wandrey, C.; Ahmadloo, H.; Hunkeler, D., **2015**. Correlating aggregates structure with PEL characteristics using an experimental design methodology. *Procedia Engineering*, 102, 1697-1706.

- Rasteiro, M.G.; Pinheiro, I.; Garcia, F. A. P.; Ferreira, P.; Hunkeler, D., **2011**. Usinf Light Scattering to Screen Polyelectrolites (PEL) Peformance in Flocculation. *Polymers*, 3.
- Rezaei, S.; Abadi, H.; Sebzari, M. R.; Hemati, M.; Rekabdar, F.; Mohammadi, T., **2011**. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater. *Desalination*, 265, 222–228.
- Rhee, C. H.; Martyn, P. C.; Kremer, J. G., **1989**. Removal of oil and grease in oil processing wastewater. *Sanit. Dist. Los Angeles County, USA*.
- Rizzo, L.; Lofrano, G.; Belgiorno, V., **2010**. Olive mill and winery wastewaters pre-treatment by coagulation with chitosan. *Separation Science and Technology*, 45 (16), 2447–2452.
- Sharma, B. R.; Dhuldhoya, N. C.; Merchant, U. C., **2006**. Flocculants—an ecofriendly approach. *Journal Polymer Environmental*, 14 (2), 195–202.
- Sun, D.; Duan, X.; Li, W.; Zhou, D., **1998**. Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. *Journal of Membrane Science*, 146 (1), 65–72.
- Temmink, H.; Grolle, K., **2005**. Tertiary activated carbon treatment of paper and board industry wastewater. *Bioresource Technology*, 96 (15), 1683–1689.
- The influence of pH in zeta potencial. Colloidal Silver. **2012**. Obtido de <http://www.silver-colloids.com/Tutorials/Intro/pcs18A.html> (Acedido a 20 de Agosto 2018).
- Thomas, D. N.; Judd, S. J.; Fawcett, N., **1999**. Flocculation Modelling: A Review. *Water Resource*, 33, 1579.
- Xu, R., **2000**. Particle Characterization: Light Scattering Methods, Kluwer. Ac. Pub., Holanda.
- Yazdanbakhsh, A.; Mehdipour, F.; Eslami, A.; Maleksari, H. S.; Ghanbari, F., **2015**. The combination of coagulation, acid cracking and Fenton-like processes for olive oil mill wastewater treatment: phytotoxicity reduction and biodegradability augmentation. *Water Science Technology*, 71 (7), 1097–1105.
- Zouboulis, A. I.; Avranas, A., **2000**. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. *Colloids and Surfaces*, 172, 153–161.

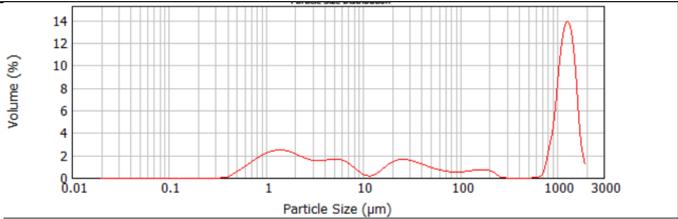
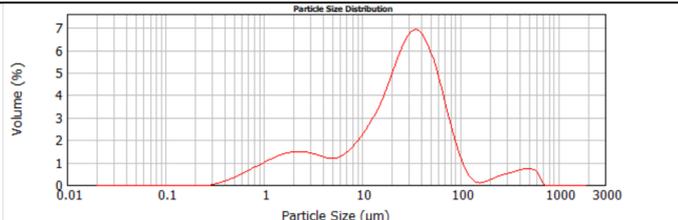
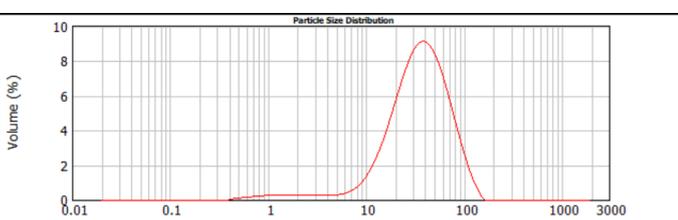
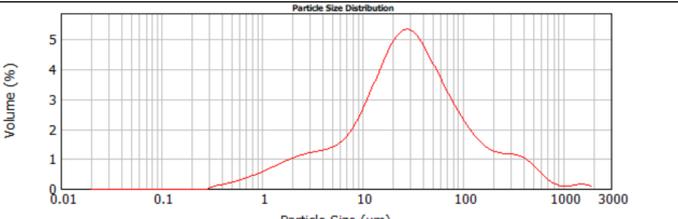
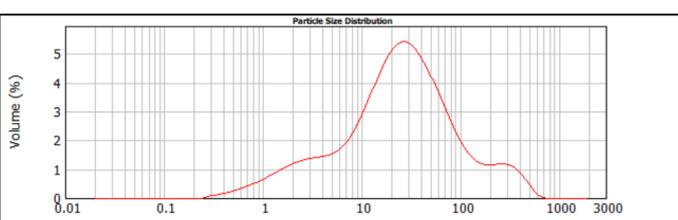
Anexos

Anexo A – Materiais e Métodos

A.1. Caracterização dos efluentes

Na Tabela A.1 apresenta-se a distribuição de tamanhos dos efluentes, nos diferentes pH, obtidas através de LDS.

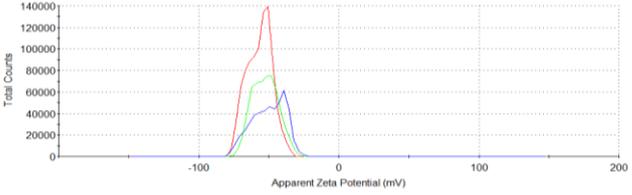
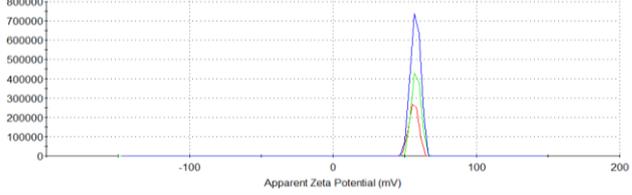
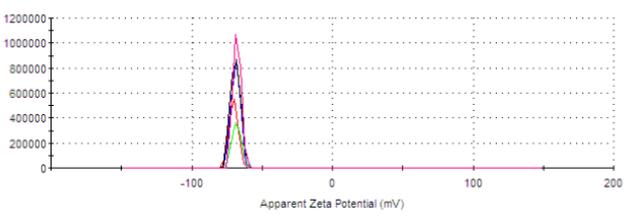
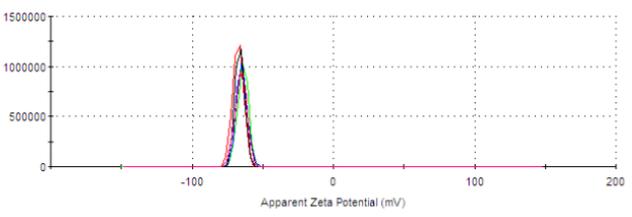
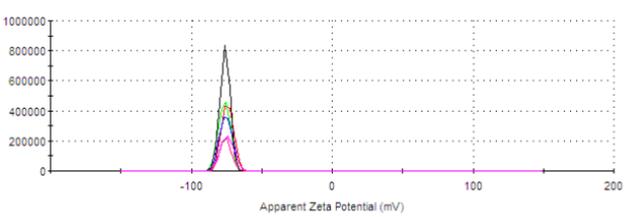
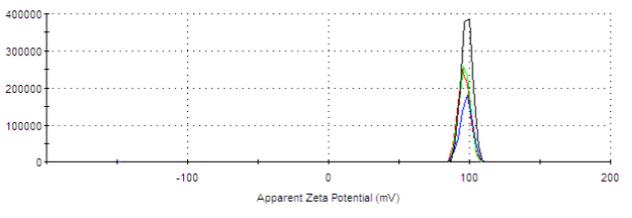
Tabela A. 1 - Distribuição de tamanho dos dois efluentes, nos diferentes pH.

Efluente	pH	Distribuição de Tamanhos V%=f (tamanho μm)
Produção de azeite	pH do efluente	
	pH=7	
	pH=8,5	
Lavagem de curtumes	pH do efluente	
	pH=8,5	

A.2. Caracterização dos polímeros

Na tabela A.2 estão apresentados os gráficos da distribuição do potencial zeta dos polímeros utilizados, obtidos através do equipamento de DLS (aniónico e catiónico), e os restantes foram tirados do estudo de Lourenço (2018).

Tabela A. 2 – Distribuição de potencial zeta para todos os polímeros utilizados neste estudo.

Polímeros	Potencial zeta (mV)
Aniónico Adventech	
Catiónico Adventech	
50A1SC	
50A1LC	
80A1LC	
60M1SC	

Na tabela A.3 estão apresentados os gráficos da distribuição do raio hidrodinâmico dos polímeros utilizados, obtidos através do equipamento de DLS (aniônico e catiónico), e os restantes foram tirados do estudo de Lourenço (2018).

Tabela A. 3 – Distribuição do raio hidrodinâmico para todos os polímeros utilizados neste estudo.

Polímeros	Raio hidrodinâmico (nm)
Aniônico Adventech	
Catiônico Adventech	
50A1SC	
50A1LC	
80A1LC	
60M1SC	

Anexo B – Discussão de resultados

B.1. Cálculo da estrutura do floco (*scattering exponent*) do efluente da produção de azeite

As figuras apresentadas em baixo auxiliam as Tabela 10 e 11 da discussão de resultados. Nelas apresentam-se os gráficos logarítmicos da intensidade de *scattering* em função do q, tendo-se retirado dessa representação o declive de cada uma das retas, para o efluente da produção de azeite.

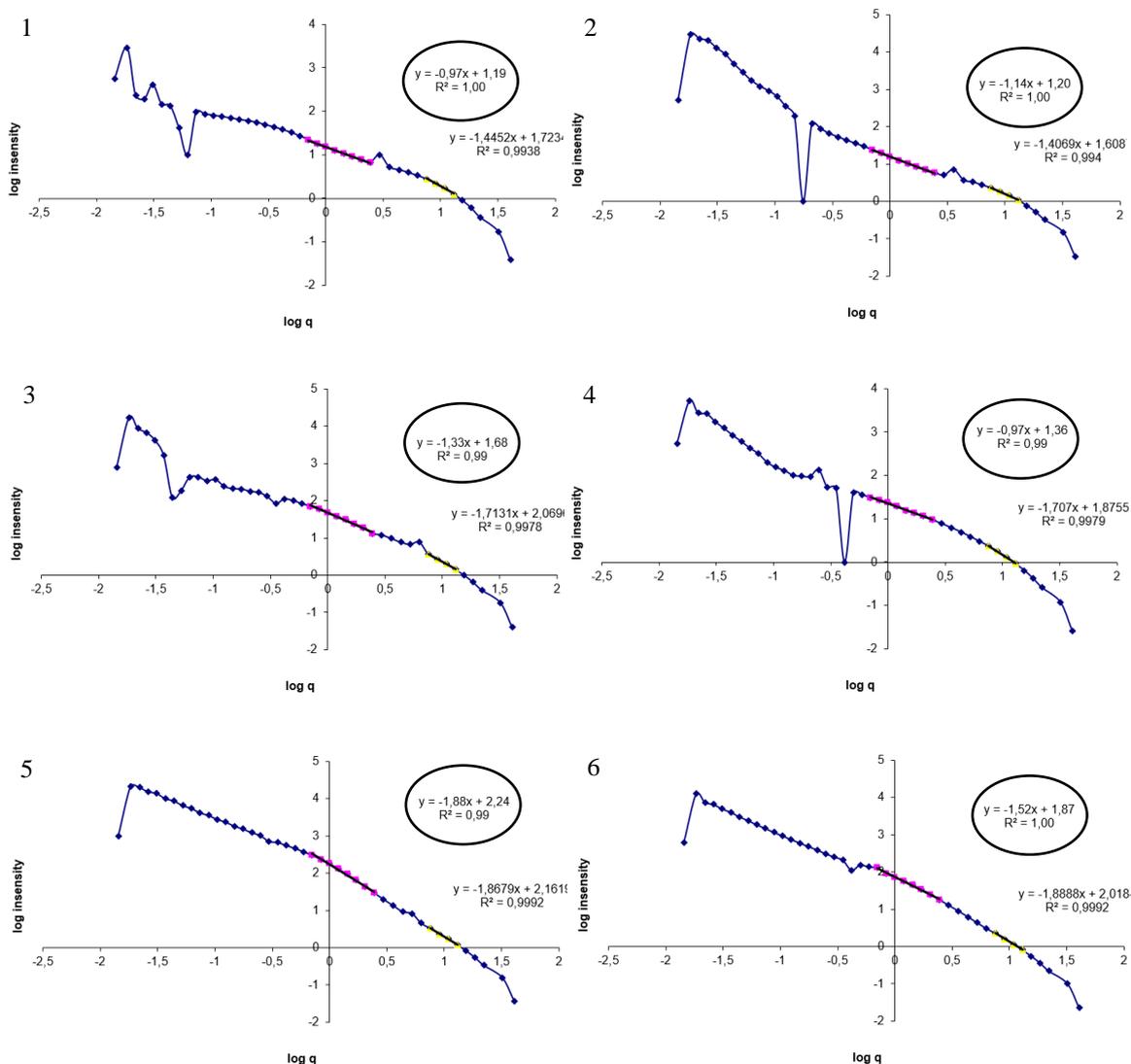


Figura B. 1 – Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de *scattering* em função do q, para o polímero aniônico no minuto 20, para o efluente da produção de azeite: (1) – pH do efluente: C=48 mg/L; (2) – pH do efluente: C=114 mg/L; (3) – pH=7: C=16 mg/L; (4) – pH=7: C=28mg/L; (5) – pH=8,5: C=10 mg/L; (6) – pH=8,5: C=22 mg/L.

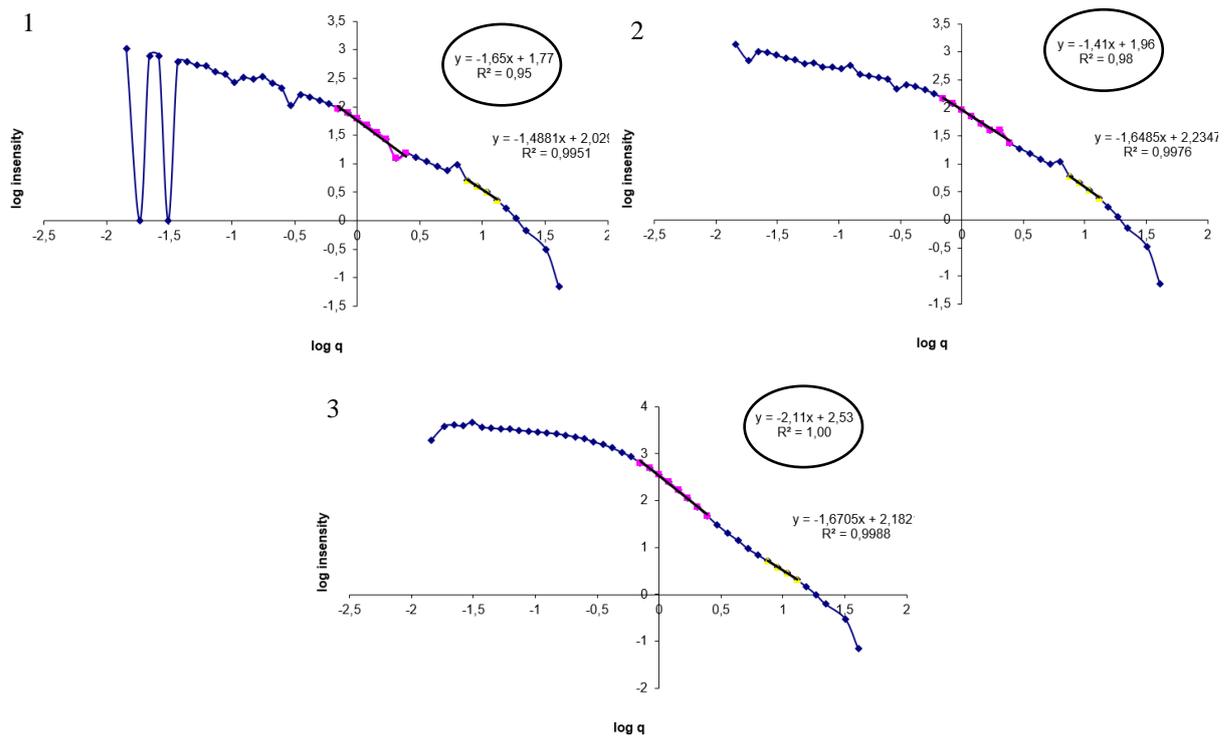


Figura B. 2- Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de *scattering* em função do q, para o polímero catiónico no minuto 20, para o efluente da produção de azeite: (1) – pH do efluente: C=67 mg/L; (2) – pH=7: C=56 mg/L; (3) – pH=8,5: C=56 mg/L.

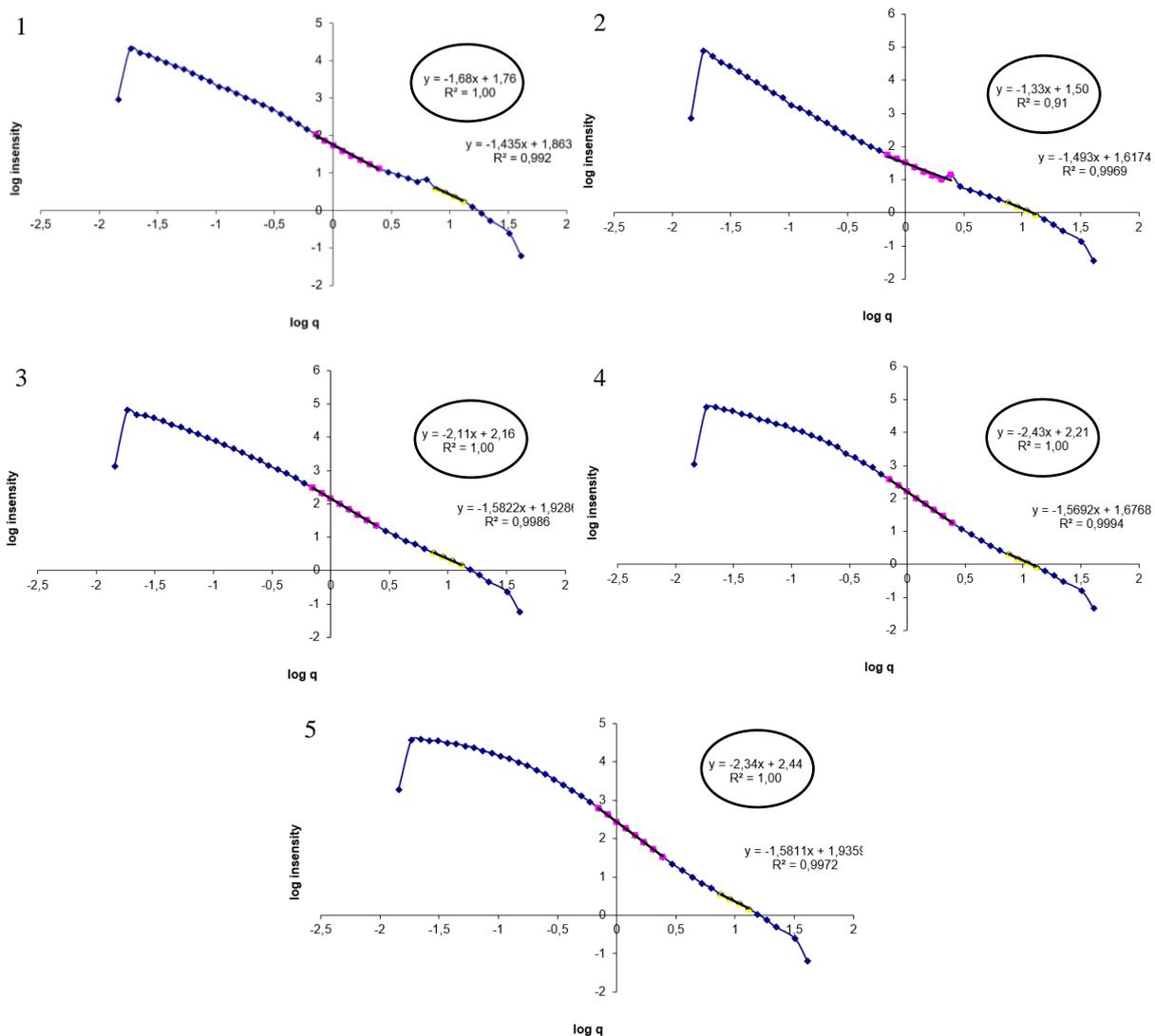


Figura B. 3- Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de *scattering* em função do q, para o polímero 80A1LC no minuto 20, para o efluente da produção de azeite: (1) – pH do efluente: C=65 mg/L; (2) – pH do efluente: C=166 mg/L; (3) – pH=7: C=42 mg/L; (4) – pH=7: C=139 mg/L; (5) – pH=8,5: C=69 mg/L.

B.2. Cálculo da estrutura do floco (*scattering exponent*) do efluente da lavagem de curtumes

As figuras apresentadas em baixo auxiliam as Tabela 10 e 11 da discussão de resultados, onde se apresenta os gráficos logarítmicos da intensidade de *scattering* em função do q, onde se retirou o declive de cada uma das retas, para o efluente da lavagem de curtumes.

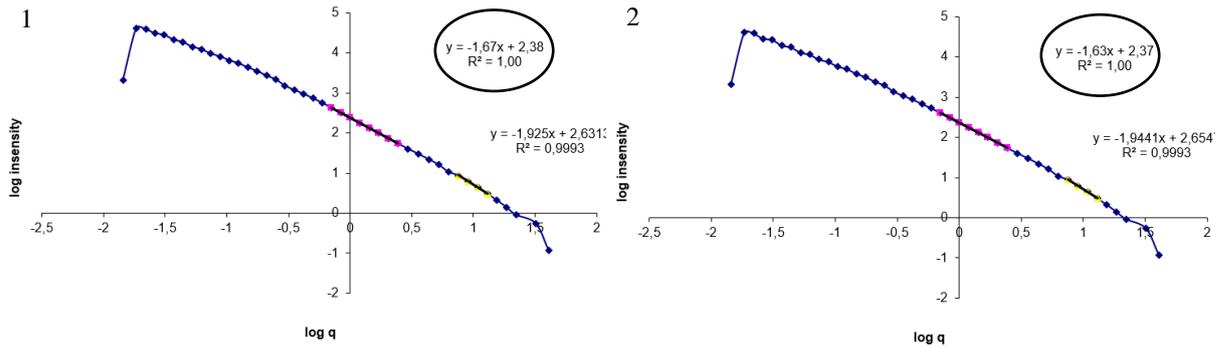


Figura B. 4 - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de *scattering* em função do q, para o polímero catiónico no minuto 20, para o efluente da lavagem de curtumes: (1) – pH do efluente: C=6 mg/L; (2) – pH=8,5: C=6 mg/L.

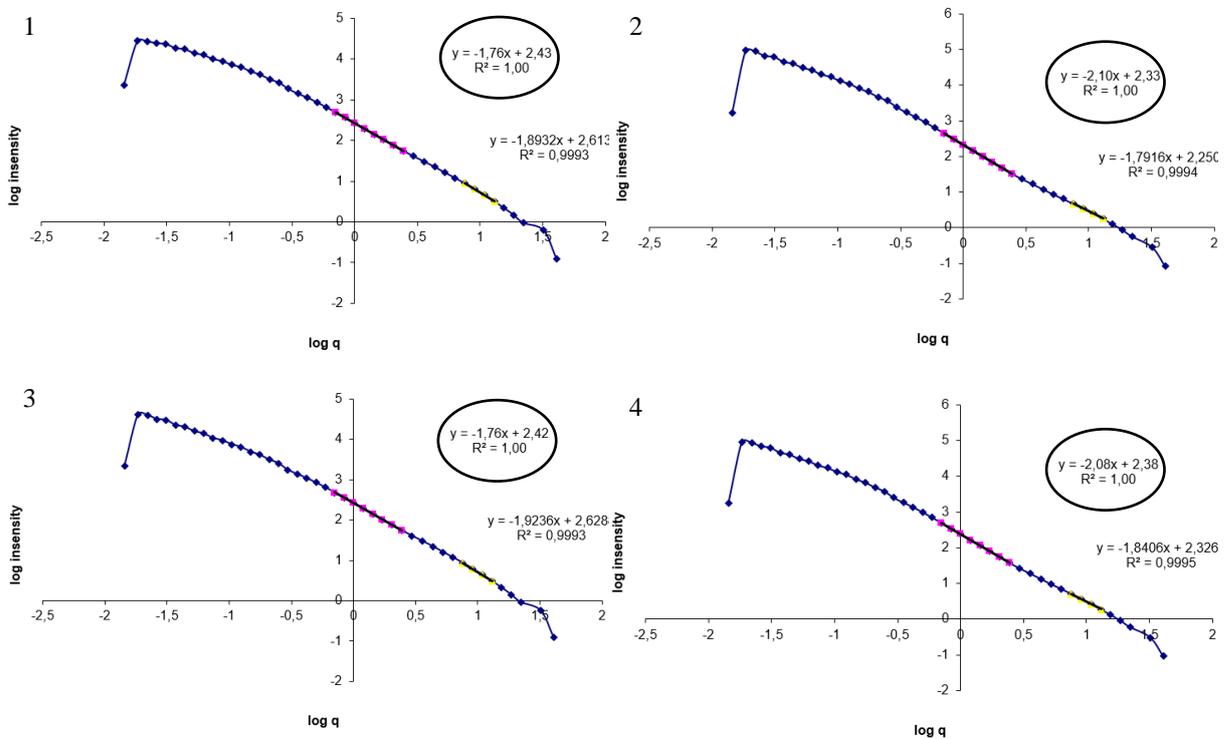


Figura B. 5 - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de *scattering* em função do q, para o polímero catiónico no minuto 20, para o efluente da lavagem de curtumes: (1) – pH do efluente: C=3 mg/L; (2) – pH do efluente: C=12 mg/L; (3) - pH=8,5: C=5 mg/L; (4) - pH=8,5: C=12 mg/L.

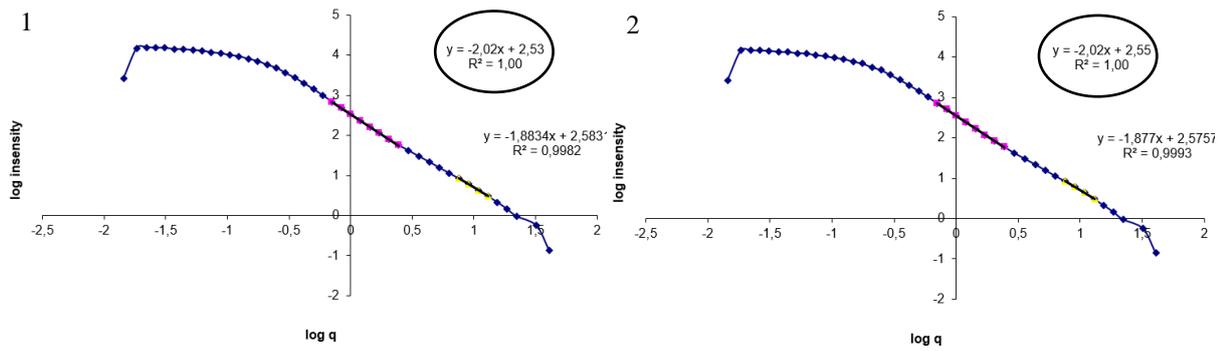


Figura B. 6 - - Determinação do valor de SE, com base no gráfico da intensidade de *scattering* em função do q, para o polímero 60M1SC no minuto 20, para o efluente da lavagem de curtumes: (1) – pH do efluente: C=30 mg/L; (2) – pH=8,5: C=30 mg/L.