

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Daniela Costa Moreira

**PRODUÇÃO DE POLIELETRÓLITOS DE  
BASE CELULÓSICA A PARTIR DE  
RESÍDUOS FLORESTAIS E APLICAÇÃO  
NO TRATAMENTO DE ÁGUAS DE  
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia  
Química, orientado pelo Doutor José António Ferreira Gamelas e  
apresentada ao Departamento de Engenharia Química da  
Universidade de Coimbra.

Março de 2021



Daniela Costa Moreira

# **Produção de polieletrólitos de base celulósica a partir de resíduos florestais e aplicação no tratamento de águas de efluentes industriais**

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, Apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

## **Supervisor:**

Doutor José António Ferreira Gamelas

## **Instituições:**

Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

CIEPQPF-Centro de Investigação em Engenharia de Processos Químicos e dos Produtos da Floresta

## **Financiamento:**

Enquadrado no Projeto “Materiais e Tecnologias Industriais Sustentáveis” -MATIS

(CENTRO-01-0145-FEDER-000014)

**Coimbra,2021**

1 2  9 0

UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



*“Importante não é ver o que ninguém nunca viu, mas sim, pensar o que ninguém nunca pensou sobre algo que todo mundo vê”*

**Arthur Schopenhauer**



## **Agradecimentos**

No decorrer deste trabalho foi imprescindível a colaboração e apoio de algumas pessoas e entidades, às quais não posso deixar de prestar o meu sincero agradecimento e reconhecimento pela ajuda prestada.

Ao meu orientador, Doutor José Gamelas, por todo o conhecimento transmitido, apoio e dedicação no desenvolvimento das atividades laboratoriais e na escrita da tese.

Ao Mestre Ricardo Oliveira de Almeida, pela ajuda imprescindível no decorrer das atividades laboratoriais e na partilha de conhecimento.

Aos meus colegas de laboratório, Doutor Jorge, Mestre Solange Magalhães, Doutor Luís Carlos Alves, pela disponibilidades e ajuda que prestaram no laboratório e no esclarecimento de todas as dúvidas que surgissem.

À Professora Doutora Graça Rasteiro, pelo conhecimento e conselhos relativos ao efluente.

À Doutora Maria João e à Doutora Ana Borba, pelo auxílio na realização de atividades laboratoriais complementares.

Ao Senhor José pela disponibilidade prestada no corte dos troncos de madeira, bem como na disponibilidade de material.

À LACTOGAL produtos alimentares S.A, em especial, à Gestora de Ambiente, Rita Costa, pela disponibilidade prestada na recolha do efluente.

Ao meu namorado Luís Miguez, pelo apoio incondicional que demonstrou ao longo dos últimos tempos e por me encorajar nos momentos mais difíceis da elaboração da dissertação.

A todos os meus amigos/as, que sempre me encorajaram, pelos momentos de descontração proporcionados e pelo apoio incondicional.

Aos meus pais, por me proporcionarem chegar até aqui, por acreditarem em todas as minhas capacidades, pela força e apoio incondicional de demonstraram ao logo destes anos.

Estendo ainda o meu sincero agradecimento a todos aqueles que não foram invocados, mas que de alguma forma contribuíram na realização e desenvolvimento deste trabalho.

A todos o meu sincero obrigada.





## Resumo

A constante exploração e consumo de combustíveis fósseis e dos recursos hídricos e o aumento da produção de efluentes industriais e a necessidade do tratamento destes, tem impulsionado a substituição de polieletrólitos sintéticos por polieletrólitos de base natural, produzidos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis, que possam ser considerados como agentes flocculantes ecológicos para o tratamento de efluentes.

O presente estudo incidiu na produção de polieletrólitos catiónicos à base de celulose, preferencialmente solúveis em água e com um teor de lenhina apreciável, a partir de dois tipos de madeira tratada, uma obtida empregando o líquido iônico [BMIM]MeSO<sub>4</sub> a 120 °C durante 24 h e a outra obtida com o solvente eutéctico cloreto de colina + Imidazol a 160 °C durante 24 h. Foi feita a avaliação da sua eficácia como agentes de floculação no tratamento de um efluente de uma indústria de laticínios. A madeira original teve origem numa espécie infestante, a *Acacia dealbata*.

Após o tratamento da madeira com os dois sistemas referidos, deu-se início a um processo de oxidação da madeira tratada a lenhocelulose dialdeído (CDA), de maneira a aumentar a reatividade da lenhocelulose. As reações de oxidação com periodato foram realizadas a 50, 60, e 70 °C durante 3 h. Tendo em conta o grau de oxidação, mas também o rendimento de reação obtido, os resultados mais satisfatórios do índice de oxidação foram de 5.36 mmol/g para a madeira tratada com o sistema [BMIM]MeSO<sub>4</sub> e de 7.85 mmol/g para a madeira tratada com o sistema cloreto de colina + Imidazol. Estas duas CDAs foram cationizadas com recurso ao reagente de Girard T (GT), utilizando uma razão molar GT/aldeído de 1 e 4, a 70 °C durante 1 h, de forma a obter flocculantes com características diferenciadas. Os produtos resultantes apresentaram um índice de cationização de 1.72-3.23 mmol/g.

Os produtos obtidos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia FTIR-ATR, dispersão de luz dinâmica e pela realização de testes de solubilidade a 0.5% (w/w) em água. Os diâmetros hidrodinâmicos mínimo e máximo foram de 170 e 303 nm, respetivamente. Os produtos provenientes da madeira tratada com o sistema cloreto de colina + Imidazol, obtidos com uma razão molar GT/aldeído de 1 não foram totalmente solúveis.

A avaliação da sua eficácia no tratamento de efluente foi feita com recurso à medição de turbidez para diferentes condições operacionais: concentrações de flocculante variáveis entre 10 e 50 mg/L e para o pH original do efluente, pH 7 e pH 10. As maiores reduções de turbidez (até cerca

de 90%) ocorreram tipicamente a pH 7, embora a pH 10 também se tenham obtido excelentes resultados nalguns casos. Para as experiências que originaram melhores resultados na remoção de turbidez foi ainda medida a carência química de oxigénio (CQO), tendo sido obtidos valores de redução bastante satisfatórios para pH 7 e 10. Globalmente, as lenhoceluloses catiónicas provenientes da madeira tratada quer com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> como com cloreto de colina + Imidazol, obtidas com uma razão molar GT/aldeído de 4, apresentaram um melhor desempenho. Deste modo, os floculantes produzidos podem ser considerados uma alternativa bastante eficiente no tratamento do efluente em causa.

### ***Palavras-chave***

Polieletrólitos catiónicos, líquidos iónicos, solventes eutéticos, lenhocelulose dialdeído, lenhocelulose catiónica, *Acacia dealbata*, tratamento de efluentes, fontes renováveis.

## Abstract

The constant exploration and consumption of fossil fuels and water resources and the increase in the production of industrial effluents as well as the need to treat the latter, has driven the replacement of synthetic polyelectrolytes by natural-based polyelectrolytes, produced from renewable and biodegradable sources, that could be considered as ecological flocculating agents for the treatment of effluents.

The present study focused on the production of cationic cellulose-based polyelectrolytes, preferably soluble in water and with an appreciable lignin content, from wood treated using two distinct treatment systems that provided good results in the separation of lignin, one using the ionic liquid [BMIM] MeSO<sub>4</sub> at 120 °C for 24 hours and another with the eutectic solvent choline chloride + Imidazole at 160 °C for 24 h. An evaluation was made of their effectiveness as flocculation agents in the treatment of an effluent from a dairy industry. The wood of an infesting species, *Acacia dealbata*, was used as the starting material.

After treating the wood with the two mentioned systems, an oxidation process of the lignocellulose to dialdehyde lignocellulose (CDA) was started, to increase the lignocellulose reactivity. The oxidation reactions with periodate were carried out at 50, 60, and 70 °C for 3 h. Considering the degree of oxidation, but also the reaction yield obtained, the most satisfactory results of the oxidation index were 5.36 mmol / g for the wood treated with the [BMIM] MeSO<sub>4</sub> system and 7.85 mmol / g for the wood treated with the choline chloride + Imidazole system. These two CDAs were cationized with Girard T (GT) reagent, using a GT / aldehyde molar ratio of 1 and 4, at 70 °C for 1 h, to obtain flocculants with different characteristics. The resulting products showed a cationization index in the range of 1.72-3.23 mmol / g.

The products obtained were characterized by the techniques of FTIR-ATR spectroscopy, dynamic light scattering and by carrying out solubility tests at 0.5% (w/w) in water. The minimum and maximum hydrodynamic diameters were 170 and 303 nm, respectively. The products from wood treated with the choline chloride + Imidazole system, obtained with a GT / aldehyde molar ratio of 1 were not fully soluble.

The evaluation of their efficiency in the effluent treatment was carried out based on the measurement of turbidity under different operational conditions: flocculant concentrations varying between 10 and 50 mg / L and for the original pH of the effluent, pH 7 and pH 10. The greatest

turbidity reductions (up to about 90%) typically occurred at pH 7, although some excellent results have also been obtained at pH 10. For the experiments that provided better results in the removal of turbidity, the chemical oxygen demand (COD) was also measured, with very satisfactory reduction values having been obtained. Overall, cationic lignocelluloses from wood treated with either [BMIM] MeSO<sub>4</sub> or choline chloride + Imidazole, obtained with a GT / aldehyde molar ratio of 4, performed better. Therefore, the flocculants produced can be considered a promising alternative for the treatment of the effluent in question.

***Keywords***

Cationic polyelectrolytes, ionic liquids, eutectic solvents, dialdehyde lignocellulose, cationic lignocellulose, *Acacia dealbata*, effluent treatment, renewable sources.

# Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Âmbito e motivação.....	1
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Organização da dissertação.....	4
2. Revisão bibliográfica.....	5
2.1. Composição da Madeira .....	5
2.1.1. Diferenças entre folhosas e resinosas .....	10
2.1.2. <i>Acacia dealbata</i> .....	11
2.2. Pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica.....	12
2.3. Síntese de polieletrólitos catiónicos à base de celulose .....	14
2.3.1. Aplicação da celulose catiónica.....	19
2.4. Tratamento das águas residuais .....	19
2.4.1. Tipos de tecnologias usadas no tratamento de águas residuais .....	20
2.4.2. Coagulação / Flocculação .....	22
2.4.2.1. Flocculantes .....	23
2.4.2.2. Coagulação-floculação e floculação direta .....	24
2.4.2.3. Seleção do flocculante .....	25
2.4.2.4. Mecanismos de floculação.....	26
2.4.2.5. Fatores externos que afetam o mecanismo de floculação .....	30
3. Trabalho experimental.....	35
3.1. Materiais .....	35
3.1.1. <i>Acacia dealbata</i> .....	35
3.1.2. Reagentes.....	36
3.2. Metodologia experimental .....	37

3.2.1.	Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O e no solvente eutéctico Cloreto de colina + Imidazol .....	37
3.2.2.	Síntese dos polieletrólitos catiónicos.....	38
3.2.3.	Ensaio de floculação .....	42
3.3.	Técnicas de caracterização.....	43
3.3.1.	Análise Elementar (AE).....	43
3.3.2.	Espetroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	44
3.3.3.	Dispersão de luz Dinâmica (DLS).....	46
4.	Apresentação e discussão de resultados .....	49
4.1.	Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O e no solvente eutéctico Cloreto de colina + Imidazol e caracterização.....	49
4.2.	Síntese dos derivados lenhocelulósicos e eficiências reacionais .....	51
4.3.	Caracterização dos derivados lenhocelulósicos .....	54
4.3.1.	Espetroscopia FTIR- ATR.....	54
4.3.2.	DLS e testes de solubilidade.....	56
4.4.	Avaliação do desempenho dos floculantes .....	58
4.4.1.	Caracterização do efluente.....	58
4.4.2.	Ensaio de floculação no efluente .....	58
5.	Conclusões .....	65
	ANEXO I-Fichas de segurança laboratorial.....	78
	ANEXO II- Revisão bibliográfica das variáveis reacionais .....	82
	ANEXO III- Determinação da Carência química em oxigénio (CQO) do efluente.....	83
	ANEXO IV- Caracterização dos polieletrólitos .....	85
	ANEXO V-Resultados .....	86
	ANEXO VI-Distribuição de tamanho dos polieletrólitos.....	89

## **Nomenclatura**

Abs-Absorvância

Ald- Aldeído

AGU- Anhydroglucose Unit

AE-Análise Elementar

ATR-Total Attenuated Reflectance

CHPTAC- Cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamónio

CC-Celulose Catiónica

CQO-Carência Química de Oxigénio

C-Concentração

CDA-Celulose Dialdeído

DLS-Dynamic Light Scattering

EPTAC-Cloreto 2,3-epoxipropiltrimetilamónio

FTIR-Fourier transform infrared

FD-Fator de Diluição

GT-Girard T

IPd-Índice de Polidispersividade

IV-Infravermelho

LI-Líquido iónico

M-Peso molecular

m-Massa

T-temperatura

t-Tempo

SE-solvente eutéctico

w/w-Massa/massa

$\rho$ -Massa volúmica

UC- unidade catiónica





## Lista de figuras

<b>Figura 2.1.</b> A estrutura molecular da celulose ( $n = DP$ , grau despolimerização) (Roy et al., 2009 adaptada).....	6
<b>Figura 2.2.</b> Sistema de numeração de átomos de carbono numa unidade de anidroglicose de celulose (Roy et al., 2009).....	6
<b>Figura 2.3.</b> Monómeros da hemicelulose (N. Ahmad & Zakaria, 2019 adaptada).....	7
<b>Figura 2.4.</b> Estrutura da lenhina. (Dhyani & Bhaskar, 2019 adaptada).....	9
<b>Figura 2.5.</b> Monómeros de fenilpropano presentes na lenhina (Dhyani & Bhaskar, 2019 adaptada).....	9
<b>Figura 2.6.</b> Cationização da celulose com CHPTAC. (a) Formação de cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (EPTAC) a partir de cloreto de N- (3-cloro-2-hidroxi-propil) trimetilamônio (CHPTAC), (b) alcalinização da celulose, (c) cationização da celulose e (d) hidrólise de EPTAC (Kinga Grenda, 2018 adaptada).....	15
<b>Figura 2.7.</b> a) Formação esquemática da celulose dialdeído (CDA) através da oxidação da celulose pelo periodato de sódio. b) Cationização de celulose dialdeído com o reagente Girard T para a produção de polieletrólitos à base de celulose catiónica. (Grenda et al., 2017 adaptada).....	17
<b>Figura 2.8.</b> Operações unitárias numa estação de tratamento de águas residuais. (Popescu et al., 2009 adaptada).....	21
<b>Figura 2.9.</b> Mecanismo de neutralização de carga: a) partículas com carga negativa; b) floculantes catiónicos, c) Neutralização de carga (as setas mostram a atração entre cargas opostas) (Eric Guibal et al., 2006).....	28
<b>Figura 2.10.</b> Fases do processo de floculação de ponte: a) adsorção de um polímero e formação de loops, trains e tails b) ponte de polímero entre partículas-agregação c) restabilização e dissolução dos flocos (B. R. Sharma et al., 2006).....	29
<b>Figura 2.11.</b> Floculação por neutralização por mosaicos (Pellizzer, 2016).....	30
<b>Figura 3.1.</b> Aparas e serradura com 0.25-0.84 mm de <i>Acacia dealbata</i> .....	36

<b>Figura 3.2.</b> Tubos <i>pyrex</i> .....	37
<b>Figura 3.3.</b> Instalação usada para síntese de lenhocelulose dialdeído.....	40
<b>Figura 3.4.</b> Produto obtido por oxidação da lenhocelulose da madeira tratada com Cloreto de colina + Imidazol.....	40
<b>Figura 3.5.</b> Instalação usada na síntese da lenhocelulose catiónica.....	42
<b>Figura 3.6.</b> Sistema típico de DLS (Ohue & Ohtake, 1984 adaptada) .....	47
<b>Figura 4.1.</b> Espectros ATR-FTIR das madeiras tratadas com [BMIM]MeSO <sub>4</sub> e ChCl+imidazol.....	51
<b>Figura 4.2.</b> Comparação dos espectros obtidos por espectroscopia FTIR-ATR das amostras de madeira tratada (Madeira 1 (LI) e Madeira 2 (SE)), de CDA-LI2 e de CC-LI2 e CC-SE2.....	55
<b>Figura 4.3.</b> Comparação dos espectros FTIR obtidos no modo de ATR, das lenhoceluloses catiónicas (a) obtidos a partir de madeira tratada com LI (CC-LI1 e CC-LI2) e (b) madeira tratada com SE (CC-SE1 e CC-SE2).....	56
<b>Figura 4.4.</b> Redução da turbidez ao fim de 24 h de tratamento do efluente com diferentes dosagens de polieletrólito (CC-LI1, CC-SE1, CC-LI2 e CC-SE2) para o pH original, 7 e 10.....	59
<b>Figura 4.6.</b> Efeito do pH (original, 7 e 10) na redução da turbidez para a dosagem de floculante de 50 mg/L ao fim de um tempo de sedimentação do efluente de 1 e 24 h.....	60
<b>Figura 4.7.</b> Comparação entre o efluente original (a) e o efluente após 24 h de tratamento, a pH 7 (b, c, d, e) e a pH 10 (f, g, h, i) com os polieletrólitos (CC-LI1, CC-SE1, CC-LI2 e CC-SE2, respetivamente) a uma concentração de 50mg/L.....	62
<b>Figura 4.8.</b> Efeito do pH 7 e 10 na Redução do CQO ao fim de 24 h de tratamento do efluente com os polieletrólitos CC-LI1, CC-SE1, CC-LI2 e CC-SE2, a uma concentração de 50 mg/L.....	63
<b>Figura 0.1.</b> Retas de calibração da solução padrão de hidrogenofteralato. ....	84
<b>Figura 0.2.</b> Distribuições de tamanho em função da intensidade relativas a CC-LI1 e CC-LI11, respetivamente. ....	89

<b>Figura 0.3.</b> Distribuições de tamanho em função da intensidade relativas a CC-LI2 e CC-LI22, respectivamente. ....	89
<b>Figura 0.4.</b> Distribuições de tamanho em função da intensidade relativas a CC-SE1 e CC-SE11, respectivamente. ....	90
<b>Figura 0.5.</b> Distribuições de tamanho em função da intensidade relativas a CC-SE2 e CC-SE22, respectivamente. ....	90



## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1</b> Composição química típica de <i>hardwoods</i> e <i>softwoods</i> , em percentagem mássica (base seca) (Series & Science, 2018).....	11
<b>Tabela 2.2.</b> Mecanismos de floculação para diferentes tipos de floculante (Di et al., 2016).....	27
<b>Tabela 2.3.</b> Resultados de estudos de coagulação e/ou floculação, com a utilização de polieletrólitos catiónicos de base celulósica.....	33
<b>Tabela 4.1.</b> Condições reacionais de tempo e temperatura utilizadas na dissolução parcial da madeira com [BMIM]MeSO <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O e Cloreto de colina + Imidazol e resultados obtidos.....	49
<b>Tabela 4.2.</b> Composição química das madeiras tratadas com líquido iónico e solvente eutético...50	
<b>Tabela 4.3.</b> Condições reacionais de tempo e temperatura usadas na síntese da lenhocelulose dialdeído e o respetivo rendimento da reação.....	51
<b>Tabela 4.4.</b> Resultados relativos à eficiência reacional da síntese da lenhocelulose dialdeído <sup>(a)</sup> ...52	
<b>Tabela 4.5.</b> Condições reacionais de tempo e temperatura utilizadas na síntese de polieletrólitos catiónicos, tendo como base duas lenhoceluloses dialdeído produzidas e os respetivos resultados de cationização. <sup>(a)</sup> .....	53
<b>Tabela 4.6.</b> Caracterização das lenhoceluloses catiónicas produzidos.....	57
<b>Tabela 4.7.</b> Parâmetros do efluente tal e qual. <sup>(a)</sup> .....	58
<b>Tabela 0.1.</b> Referências bibliográficas, relativas às condições operacionais e resultados da reação de oxidação partindo de 4 g de pasta (4% de consistência), 7.2 g de LiCl e 300 mL de água destilada. <sup>(a)</sup> .....	82
<b>Tabela 0.2.</b> Referências bibliográficas, alusivas às condições operacionais e resultados da reação de cationização, partindo da respetiva CDA mencionadas na Tabela 0.1.....	82
<b>Tabela 0.3.</b> Parâmetros selecionados no software do Zetasizer Nano ZS na medição do Z-Average.....	85
<b>Tabela 0.4</b> Pesos moleculares dos monómeros necessários para o cálculo do grau de substituição e dos índices de oxidação e cationização.....	89



# 1. Introdução

O Capítulo 1 tem como principal propósito a exposição de alguns conteúdos relevantes da presente dissertação, para uma melhor leitura e entendimento, estando estes relacionados com o âmbito e motivação do projeto, bem como com os objetivos que se pretendem atingir com a elaboração da mesma. No encerramento do capítulo, está descrita a estrutura/divisão da dissertação.

## 1.1. Âmbito e motivação

O capital natural, que é comumente definido como a quantidade de recursos naturais ou ativos ambientais capazes de fornecer um fluxo de bens ou serviços, desempenha um papel fundamental na sobrevivência e desenvolvimento das sociedades humanas (Brand, 2009). No entanto nas, o crescimento económico levou à sobre-exploração dos recursos naturais, nomeadamente de combustíveis fósseis e recursos hídricos (Cocklin *et al.*, 2006). Como resultado, a quantidade de capital natural tem vindo a diminuir rapidamente.

Um grande número de programas foi implementado para abordar as funções vitais e a degradação generalizada do capital natural. A maioria dos resultados levou a considerar que existe um nível mínimo crítico de capital natural que não deve ser ultrapassado ou a humanidade pode não ser capaz de se beneficiar dos serviços do ecossistema necessário para a sua sobrevivência (Dong *et al.*, 2014).

A água é um componente crucial do meio ambiente, mas a qualidade das águas superficiais e subterrâneas há muito se tem vindo a perder, devido às atividades naturais e humanas. Os fatores naturais que influenciam a qualidade da água são os fatores hidrológicos, atmosféricos, climáticos, topográficos e litológicos (Magesh *et al.*, 2013). Relativamente às atividades antrópicas que afetam negativamente a qualidade da água são a mineração, pecuária, produção e disposição de resíduos (industriais, municipais e agrícolas), poluição por metais pesados (Uddin *et al.*, 2021). A água é amplamente utilizada nas indústrias de processo como matéria-prima, transportador de energia e meio de lavagem. O uso eficiente da mesma é importante para reduzir o custo de abastecimento, distribuição e rejeição da água associada ao processo, mas também para minimizar as emissões ambientais associadas ao uso e rejeição de água (efluente). Vários são os esforços que têm sido feitos para melhorar a eficiência da água nas indústrias de processo ao longo de décadas, uma vez

que o acesso a recursos de água limpa se tornou mais difícil, e regulamentos ambientais mais rígidos foram introduzidos para controlar os recursos hídricos de maneira a proteger os ecossistemas (Kim, 2013).

O aumento da necessidade de água, tanto para o cultivo de alimentos, como para abastecer indústrias e sustentar populações urbanas levou a uma crescente escassez de água doce em várias partes do mundo. As alterações climáticas também foram responsáveis pela seca de rios antes de chegarem ao mar. Em muitas áreas, as águas subterrâneas são extraídas a uma taxa que excede a reposição, esgotando os aquíferos (Postel, 2000). Assim, cresce a importância no tratamento da água, de maneira a reduzir o impacto negativo das alterações no depósito dos lençóis freáticos e águas superficiais (Hoekstra *et al.*, 2012).

Um dos processos físico-químicos mais amplamente usados para tratar águas residuais industriais é a coagulação-floculação, devido à sua eficácia, custo e facilidade de operação (Folens *et al.*, 2017). Nos processos de coagulação-floculação o objetivo é induzir uma destabilização das partículas em solução, promovendo a sua aglomeração e posterior remoção, através de dois processos complementares, a coagulação e a floculação. Na coagulação ocorre a destabilização da carga superficial das partículas levando à formação de microflocos. A coagulação é seguida pela floculação, na qual as partículas destabilizadas se agregam para formar flocos de maiores dimensões que podem ser removidos posteriormente por sedimentação (Yang *et al.*, 2016a). A eficiência da floculação é altamente dependente dos floculantes selecionados. Os coagulantes são divididos em coagulantes inorgânicos, maioritariamente constituídos por alumínio e ferro, e floculantes orgânicos, como é o caso de polieletrólitos sintéticos, naturais ou enxertados (Wei *et al.*, 2018a). Os coagulantes inorgânicos tem sido amplamente utilizados ao longo de décadas, devido ao seu baixo custo (Joo *et al.*, 2007). Em vários estudos estes têm sido preferidos no processo de coagulação-floculação para a sua adsorção em partículas coloidais carregadas negativamente, resultando na redução simultânea da carga superficial e formação de microflocos (Wei *et al.*, 2018b). Logo, são necessárias grandes doses de coagulante inorgânico para garantir uma floculação eficiente, causando grandes quantidades de iões metálicos nas águas residuais tratadas (poluição secundária) podendo trazer sérios problemas para a saúde humana (Adewole & Muritala, 2019). Outras desvantagens dos coagulantes inorgânicos, são a alta sensibilidade ao pH, ineficiência para partículas muito finas, sendo somente aplicado em alguns sistemas dispersos (Wei *et al.*, 2018a). Consequentemente, surge a necessidade urgente de desenvolver floculantes biodegradáveis e altamente eficientes no tratamento de águas residuais. Os floculantes orgânicos



têm diferentes pesos moleculares (MW), estrutura, natureza iônica, densidade de carga, composição química e grau de substituição (DS) de vários grupos funcionais (Bolto & Gregory, 2007), e são altamente eficientes com pequenas doses, ao contrário dos coagulantes inorgânicos. Contudo, relativamente aos floculantes orgânicos sintéticos, tais como a poliacrilamida e os seus derivados, estes possuem monómeros, como é o caso da acrilamida que é extremamente tóxica, causando efeitos neurotóxicos (Bolto & Gregory, 2007). Portanto, a utilização de polímeros naturais para a produção de floculantes (Adewole & Muritala, 2019), tais como o amido, quitosano e a celulose, tem atraído a sua implementação nos últimos 10 anos devido à sua ampla disponibilidade, baixo preço, não toxicidade e biodegradabilidade (Yang *et al.*, 2016a). Por outro lado, os floculantes poliméricos catiónicos podem ser usados em processos de floculação direta, os quais possuem funções duplas de coagulação e floculação (Sharma & Sanghi, 2012).

A biomassa lenhocelulósica é o recurso renovável mais abundante na terra, tendo sido criadas novas tecnologias devido ao seu potencial económico, para a utilização como matéria-prima para combustível e produção de produtos químicos (Burke *et al.*, 2011). O material lenhocelulósico é composto por três componentes principais: celulose, hemiceluloses e lenhina. A celulose, sendo o polissacarídeo mais abundante na terra, tem merecido especial atenção para o desenvolvimento de floculantes, devido às suas características próprias, que se caracterizam pelo elevado grau de polimerização e garantem um grande potencial para modificações químicas (Roy *et al.*, 2009). Todavia, a celulose é dificilmente solúvel em solventes orgânicos ou inorgânicos comuns, devido a uma forte rede intermolecular de ligações de hidrogénio e à sua estrutura cristalina que fazem com que a modificação da mesma seja dificultada (Wang *et al.*, 2019).

A celulose é obtida a partir das principais fontes convencionais de origem vegetal, como o algodão, a madeira, palha de arroz e de milho e o bagaço de cana-de-açúcar. O pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica é fundamental para garantir uma maior acessibilidade da celulose e aumentar a conversão em polissacarídeos complexos, para posteriormente produzir, por exemplo, polieletrólitos naturais à base de celulose. Existem vários tipos de pré-tratamentos, como é o caso do cozimento *kraft* seguido de branqueamento, que é dos processos mais utilizados na deslenhificação da biomassa lenhocelulósica; contudo, a utilização de condições alcalinas agressivas e de sulfureto de sódio, provoca uma maior degradação da estrutura da celulose (Lucas *et al.*, 2021). A utilização de solventes iónicos e eutéticos para o pré-tratamento poderá ser uma alternativa, através da otimização das melhores condições desse pré-tratamento, de maneira a que

o processo seja viável e eficiente (Lee & Wu, 2020). Neste sentido, a utilização de solventes eutéticos e iônicos tem tido uma maior relevância nos últimos tempos para a separação dos componentes da biomassa lenhocelulósica. Apesar da quantidade de lenhina final ser maior relativamente ao cozimento kraft, apresentam um menor impacto ambiental e provocam uma menor degradação da celulose.

A *Acacia dealbata* é caracterizada por ser uma espécie de crescimento rápido, que floresce facilmente após a ocorrência de incêndios, sendo geralmente colhida de maneira a manter as florestas limpas e menos vulneráveis a incêndios (Silva *et al.*, 2010). Assim, torna-se uma excelente opção como precursora de produtos flocculantes, constituindo uma oportunidade para reduzir os custos de irradicação e de impacto ambiental, ao atribuir-se-lhe uma utilidade. Neste contexto, a dissertação incidirá na utilização da *Acacia dealbata* como matéria-prima na síntese de polieletrólitos.

## **1.2. Objetivos**

A presente dissertação tem como objetivo o estudo da síntese de polieletrólitos naturais catiónicos à base de celulose, solúveis em água, a partir de frações ricas em celulose, obtidas pelo tratamento da madeira com líquidos iônicos e eutéticos. É de realçar a utilização de serradura de uma espécie madeireira infestante, a *Acacia dealbata* (folhosa) como matéria-prima na obtenção de flocculantes. E por fim, pretende-se avaliar a eficiência dos flocculantes produzidos no tratamento de um efluente industrial.

## **1.3. Organização da dissertação**

A dissertação está organizada em cinco capítulos: introdução, revisão bibliográfica (contextualização da temática da dissertação), trabalho experimental, apresentação e discussão de resultados e conclusões. Está ainda incluído, as referências bibliográficas e os anexos, que é uma parte complementar ao trabalho experimental e à análise e discussão de resultados.

## 2. Revisão bibliográfica

### 2.1. Composição da Madeira

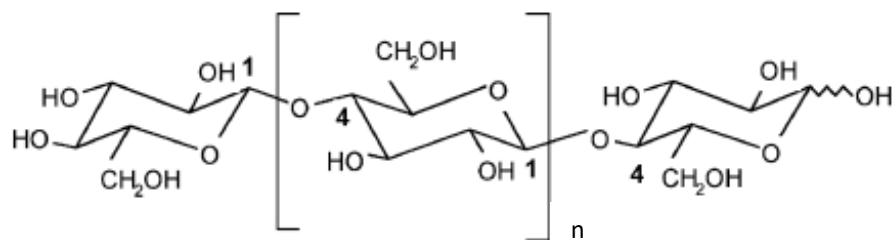
A madeira consiste num arranjo ordenado de macromoléculas (células) cujas paredes celulares são compostas por quantidades variáveis de polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), lenhina e extratáveis de baixo peso molecular. A grande diversidade de plantas lenhosas reflete-se na sua morfologia e composição química variada. (Popescu *et al.*, 2009).

#### *Celulose*

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra (Ma *et al.*, 2014). Por ser um recurso barato, biodegradável e renovável tem recebido muita atenção pelas suas propriedades físicas e pela sua forte reatividade química. Nos últimos anos, a consciencialização ambiental conduziu a pesquisas sobre a modificação de biofibras, como a celulose, para aumentar sua funcionalidade e o seu uso (Roy *et al.*, 2009).

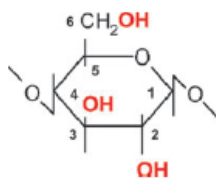
A celulose está presente em muitos materiais vegetais e existe como um polissacarídeo insolúvel com um grau de polimerização (DP) de cerca de 10000. O material consiste em cadeias lineares de unidades de glicopiranoose ligadas por ligações glicosídicas  $\beta$ -1,4 e possui uma fórmula geral de  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde  $n$  é o número de unidades monoméricas repetidas de  $\beta$ -D-glucopiranoose que varia com a fonte de celulose (Kumar *et al.*, 2017). A Figura 2.1 mostra a estrutura molecular da celulose gerada a partir de unidades de  $\beta$ -D-glucopiranoose repetidas que são unidas covalentemente através de funções acetais entre o grupo equatorial do átomo de carbono C4 e o átomo de carbono C1 (ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas). A estabilidade química da molécula de celulose é determinada pela sensibilidade, ao ataque hidrolítico, das ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas entre as unidades repetitivas de glicose (Roy *et al.*, 2009).

O grau de linearidade permite que as moléculas se mantenham ligadas entre si, fazendo com que a celulose possua uma energia de coesão mais forte, pelo fato de os grupos hidroxilo (OH) serem capazes de formar extensas redes de ligação de hidrogénio entre as cadeias e dentro das cadeias. Esses aspetos são responsáveis pela rigidez das cadeias de moléculas de celulose.



**Figura 2.1.** Estrutura molecular da celulose ( $n = DP$ , grau de polimerização) (Roy *et al.*, 2009 adaptada).

De acordo com sua estrutura molecular, a celulose é um produto químico ativo devido à presença dos três grupos hidroxilo em cada resíduo de glicose. Na maioria dos casos, os grupos hidroxilo nas posições 2 e 3 atuam como secundários, enquanto o grupo hidroxilo na posição 6 atua como primário (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Sistema de numeração de átomos de carbono numa unidade de anidroglicose de celulose. (Roy *et al.*, 2009).

Estes grupos hidroxilos são os principais responsáveis pelas reações da celulose. Se todos os três grupos hidroxilo da unidade de anidroglicose forem substituídos aquando da reação, o grau de substituição é de 3. Portanto, o grau de substituição indica o número médio de grupos OH da unidade de anidroglicose da molécula de celulose que foram substituídos.

### ***Hemicelulose***

A hemicelulose é um polímero heterogéneo composto por açúcares, tais como a xilose, arabinose, manose e galactose, que são açúcares do tipo C5 e C6. A hemicelulose é conhecida como o segundo polissacarídeo mais abundante e consiste em 25% a 35% da madeira seca. Esta funciona como um dos materiais de suporte nas paredes celulares das plantas (Ahmad & Zakaria, 2019). A hemicelulose possui uma cadeia mais curta em comparação à celulose. As moléculas de hemicelulose são mais curtas com um grau de polimerização entre 150 e 200 e são constituídas por diferentes unidades de açúcar e são mais ramificadas em comparação com a celulose. De acordo com esta composição, a degradação da hemicelulose é mais fácil durante o processo de hidrólise. Além disso, a hemicelulose possui uma estrutura amorfa que faz com que seja facilmente hidrolisada. A hidrólise da espinha dorsal da hemicelulose produzirá pentoses (xiloses, arabinoses)

e hexoses (galactose, manose, glicose) (Jönsson & Martín, 2016). A hemicelulose pode ser degradada mais rapidamente sob exposição ao calor devido à sua sensibilidade nestas condições (Agbor *et al.*, 2011). As propriedades da hemicelulose de diferentes fontes de biomassa são diferentes, dependendo do padrão de ramificação, DP e composição de carboidratos (Nabarlantz *et al.*, 2007). Além disso, a composição da hemicelulose varia de acordo com as características, origem e espécies de biomassa. Na Figura 2.3, é apresentada a estrutura dos principais componentes das hemiceluloses, que incluem açúcares C5 (xilose, arabinose), açúcares C6 (manose, glicose, galactose) e monossacarídeos. A hemicelulose nas *softwoods* é composta principalmente por galactoglucomanana, tendo galactose, glucose e manose como os principais monómeros. Enquanto isso, a hemicelulose nas *hardwoods* é composta principalmente por glucuronoxilana, tendo xilose como principal monómero. Portanto, existem composições ligeiramente diferentes de hemicelulose entre madeiras.

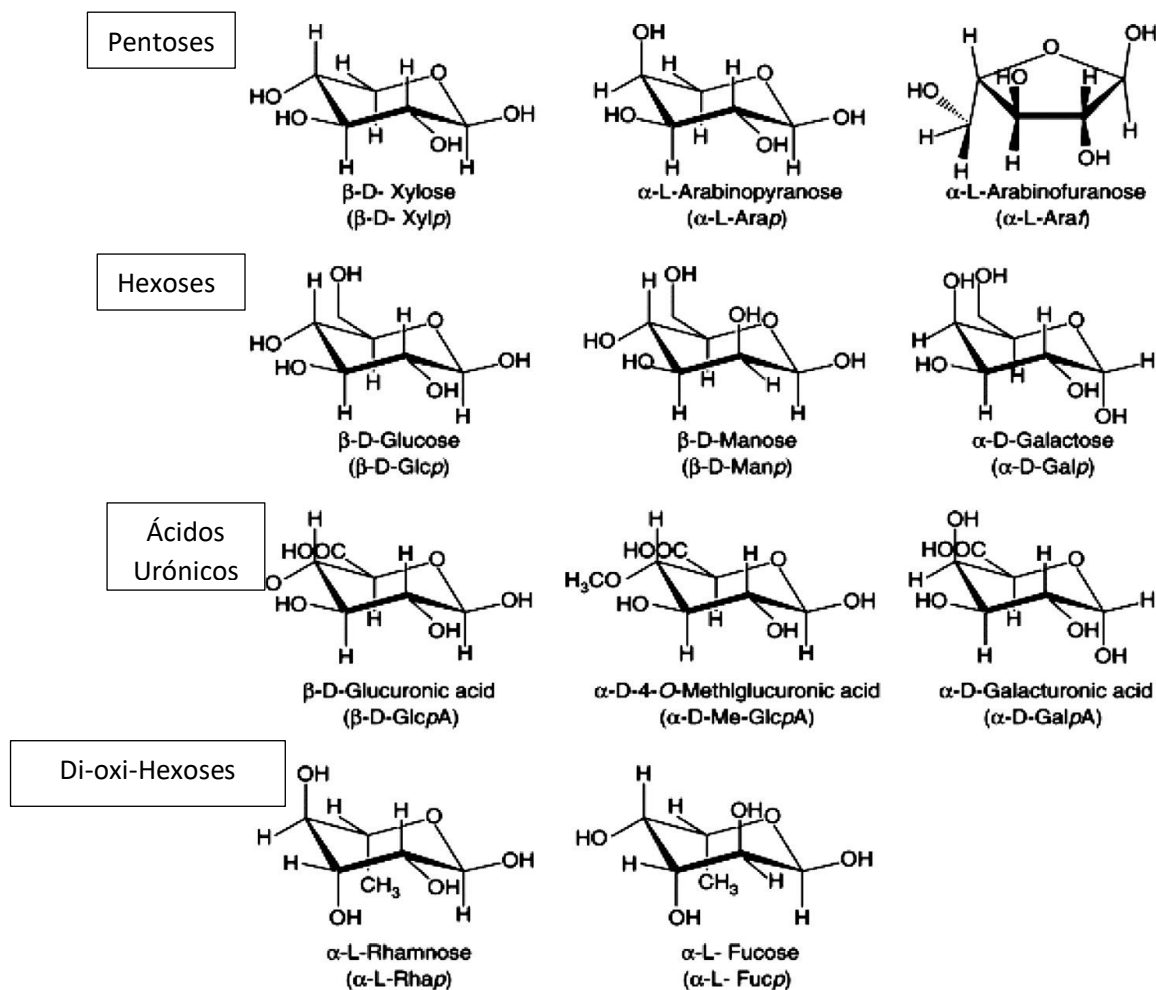


Figura 2.3. Monómeros da hemicelulose (Ahmad & Zakaria, 2019 adaptada).

## ***Lenhina***

A lenhina pode constituir 20% a 35% da matriz orgânica da madeira e de outras plantas vasculares (Wang *et al.*, 2017). É um polímero tridimensional altamente ramificado, composto por unidades de fenilpropano ligadas por ligações éter alquil-aril (Figura 2.4). Os monómeros de fenilpropano podem ser classificados em unidades de p-hidroxifenil, guaiacil e siringil com base no número de grupos metoxilo presente (Figura 2.5). Esses elementos estruturais estão ligados entre si por ligações éter, carbono-carbono e éster. As ligações éter estão predominantemente presentes como ligações entre as cadeias laterais de fenilpropano e um anel de benzeno ( $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -O-4,  $\gamma$ -O-4), entre anéis de benzeno (4-O-5) e entre cadeias laterais de fenilpropano ( $\alpha$ -O- $\beta$ ,  $\alpha$ -O- $\gamma$ ). Estas podem ser responsáveis por 60% a 70% do total de ligações. As ligações carbono-carbono consistem principalmente de ligações 5-5,  $\beta$ -1,  $\beta$ -5,  $\beta$ -6,  $\alpha$ -6,  $\alpha$ - $\beta$ , etc., e representam 30% a 40% do total de ligações. As ligações éster são em muito menor abundância e estão presentes principalmente em plantas herbáceas (Wang *et al.*, 2017). A lenhina é relativamente hidrofóbica e aromática. A lenhina fornece rigidez estrutural à biomassa da lenhocelulose (Lee *et al.*, 2014). A lenhina das *softwoods* é principalmente produzida a partir de álcool coníferico (> 95%), sendo o restante constituído por unidades do tipo p-coumarílico e quantidades vestigiais de unidades derivadas de álcool sinapílico. As lenhinas das *hardwoods*, também denominadas por lenhinas guaiacil-siringil, são compostas por unidades derivadas de álcool coníferico e álcool sinapílico em proporções variáveis. Nestas lenhinas, o conteúdo de metoxilo por unidade de fenilpropano está na faixa de 1,2 a 1,5 (Dhyani & Bhaskar, 2019).

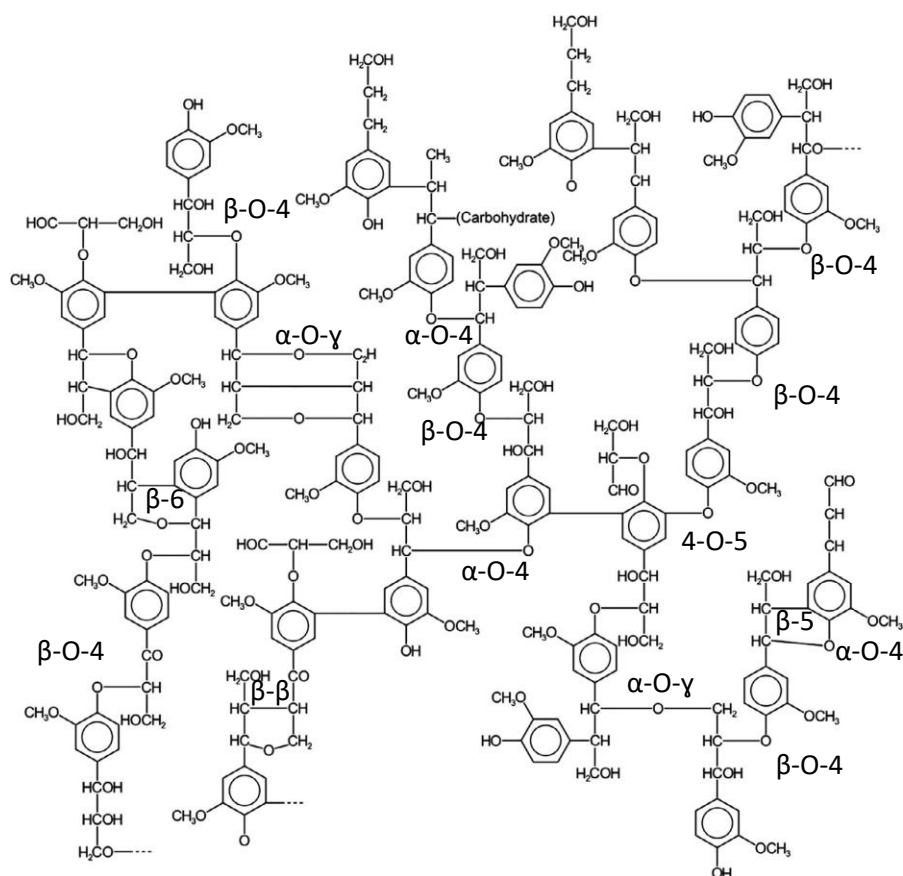
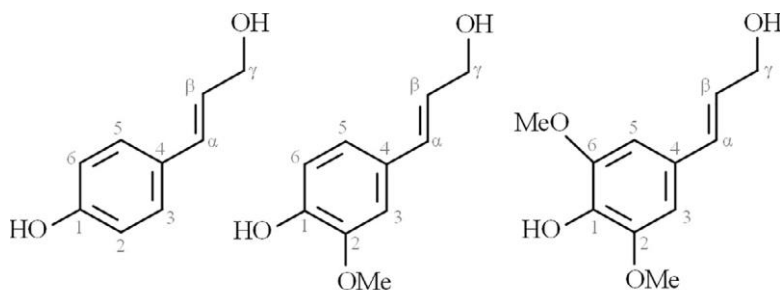


Figura 2.4. Estrutura da lenhina (Dhyani & Bhaskar, 2019 adaptada).



p-Hidroxifenil/Álcool cumarílico	Guaiacil/Álcool coniferílico	Siringil/Álcool sinapílico
----------------------------------	------------------------------	----------------------------

Figura 2.5. Monómeros de fenilpropano presentes na lenhina (Dhyani & Bhaskar, 2019 adaptada).

### Extratáveis e cinzas

Os extratáveis são os produtos naturais periféricos à parede celular do material lenhocelulósico, que podem ser facilmente removidos usando solventes inertes, como acetona, solução de benzeno-álcool, água fria e éter. Estes compostos são formados como resultado dos processos metabólicos da planta e podem ser classificados como metabolitos primários e secundários. Os metabolitos primários são os intermediários nos processos metabólicos da planta e incluem aminoácidos, ácidos carboxílicos, gorduras simples, açúcar simples, etc. Os metabolitos

secundários são mais complexos que os primários e têm uma distribuição taxonômica restrita. Eles formam a base da quimiotaxonomia à medida que caracterizam os sistemas enzimáticos que os produzem. Exemplos de extratáveis secundários são os alcalóides, flavonóides complexos, monoterpenos, sesquiterpenos, acetogeninas, glicosídeos fenólicos, cumarinas, glicosídeos cianogénicos e outros fenólicos complexos (Dhyani & Bhaskar, 2019). O conteúdo extratável na biomassa tenha uma composição menor que 10% (frações voláteis da biomassa) (Guo *et al.*, 2010).

As cinzas são uma pequena quantidade de minerais inorgânicos, que também está presente na biomassa, na forma de compostos de cálcio, cloro, magnésio, fósforo, potássio, silício, sódio, enxofre, etc. A biomassa também pode conter vestígios de alumínio, cobalto, cobre, ferro, manganês, molibdênio, níquel, titânio, vanádio e zinco (Wang *et al.*, 2017).

### **2.1.1. Diferenças entre folhosas e resinosas**

Existe uma grande diversidade de espécies madeireiras, que se diferenciam essencialmente na sua morfologia e composição química (Popescu *et al.*, 2009). Existem dois grandes grupos de árvores, vulgarmente conhecidas por resinosas (*softwood*) e as folhosas (*hardwood*). Como exemplo das primeiras as árvores que pertencem à família do Pinheiro e das segundas árvores, pertencem a *Betula*, *Eucalyptus* e *Populus*. Nas resinosas as fibras variam entre 2 e 5 mm, comumente designadas por ‘fibras longas’; pelo contrário, as folhosas apresentam fibras de comprimentos compreendidos entre 0.5 e 2 mm, designadas por ‘fibras curtas’ (Carvalho, 1999).

As *hardwood*, a nível da composição química, são compostas por um teor de celulose que varia de 43 a 47% e o teor de lenhina está compreendido entre 15 e 25%, enquanto o das hemiceluloses varia de 25 a 35% em peso. As *softwood* possuem quantidades maiores de lenhina, cerca de 5–10% a mais do que nas *hardwoods*, e aproximadamente menos quantidade de celulose (40–44%). Pode ainda ser encontrada menos quantidade de hemiceluloses nas resinosas do que nas folhosas. A composição química das *softwoods* também é diferente das *hardwoods* nos tipos de lenhina presente (principalmente baseada em unidades de guaiacil), de hemiceluloses (manose é o constituinte mais comum) e extratáveis da madeira (Popescu *et al.*, 2009). A tabela 2.1 compila a composição química típica das resinosas e folhosas.



**Tabela 2.1** Composição química típica de *hardwoods* e *softwoods*, em percentagem mássica (base seca) (Series & Science, 2018).

	% (w/w)	
	<i>hardwood</i>	<i>softwood</i>
celulose	43-47	40-44
hemicelulose	25-35	25-29
lenhina	15-25	25-35
extratáveis	2-8	1-5

### 2.1.2. *Acacia dealbata*

A *Acacia dealbata*, comumente designada por mimosa, é nativa da Austrália. A composição química desta espécie é de 38,8 % de celulose, 21 % de hemiceluloses (16.7 % de xilana, 1.7 % de galactana, 1.5 % de arabiana e 2.1 % de glucomanana) e 26.5% de lenhina (23.3 de lenhina insolúvel e 3.2 % de lenhina solúvel) (Duarte *et al.* 2013). Esta espécie encontra-se distribuída na região do Pacífico da Austrália, por todo o sul da Ásia, África e América do Norte e do Sul. A Acácia ocupa vastas áreas desses domínios e pode ser encontrada numa ampla variedade de habitats, das regiões costeiras às subalpinas e das regiões de grande pluviosidade às áreas áridas do interior, crescendo em regiões tropicais, subtropicais e temperadas quentes (McDonald *et al.*, 2007). No entanto, a maioria das espécies de acácia é distribuída principalmente nos trópicos secos, sendo que algumas delas tornaram-se ervas daninhas altamente invasivas em todo o mundo (Blakesley *et al.*, 2002).

A Acácia habita em áreas com altitudes de 350 a 1 000 m acima do nível do mar. Esta foi introduzida pela primeira vez na Europa em 1800 (Sheppard *et al.*, 2006). Foi plantada como árvore ornamental no século XIX em muitas áreas do sul da Europa, que ofereciam climas favoráveis ao seu desenvolvimento, com exposição solar suficiente e poucas geadas. Atualmente, é amplamente naturalizada no sudoeste da Europa (Sheppard *et al.*, 2006). Surgem nas zonas ribeirinhas, nos cursos de água ou nas encostas. *Acacia dealbata* é uma espécie problemática em Portugal (de Almeida & Freitas, 2006), noroeste da Espanha, onde ameaça a flora nativa tornando-se um sério problema ambiental, e na França e Itália, onde é localmente dominante no litoral do Mediterrâneo (Sheppard *et al.*, 2006).

A nível dos impactos dos ecossistemas, esta forma povoamentos muito densos impedindo o desenvolvimento da vegetação nativa, diminuindo o fluxo das linhas de água e agravando alguns

problemas de erosão, tem efeitos alelopáticos, impedindo o desenvolvimento de outras espécies e produz muita folhada rica em azoto promovendo a alteração do solo, o que poderá ter efeitos negativos no desenvolvimento e sobrevivência das espécies nativas e, simultaneamente, favorecer o crescimento de *Acacia dealbata* e/ou outras espécies invasoras (Invasoras, 2015).

O controlo de uma espécie invasora exige uma gestão bem planeada, que inclua a determinação da área invadida, identificação das causas da invasão, avaliação dos impactes, definição das prioridades de intervenção, seleção das metodologias de controlo adequadas e sua aplicação. Posteriormente, será fundamental a monitorização da eficácia das metodologias e da recuperação da área intervencionada, de forma a realizar, sempre que necessário, o controlo de seguimento (Invasoras, 2015).

## **2.2. Pré-tratamento da biomassa lenhocelulósica**

Na madeira, as fibras encontram-se ligadas por uma substância incrustante (lenhina) da biomassa lenhocelulósica para formar uma estrutura coesa. Para separar as fibras é necessário fornecer energia mecânica e/ou química (De *et al.*, 1999).

O principal processo usado para produzir fibras celulósicas é um processo em meio alcalino chamado de processo kraft. A celulose é isolada da lenhina pelo processo kraft e depois valorizada principalmente na produção de papel. Grande parte das hemiceluloses e a lenhina são degradadas e solubilizadas durante o processo e formam uma mistura muito complexa, chamada “licor negro”.

A principal etapa no processo é a deslenhificação química realizada num digestor. O agente de deslenhificação (licor branco) é uma mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfureto de sódio (Na<sub>2</sub>S) (Bonhivers & Stuart, 2013).

As aparas da madeira são submetidas a uma solução alcalina, na qual iões hidróxido (OH<sup>-</sup>) e hidrosulfureto (HS<sup>-</sup>) são os iões ativos no cozimento, a uma temperatura de 150 ° C a 170 ° C por duas horas em condições de um elevado pH para separar a lenhina da celulose. Um pH mais alto leva à ionização de grupos hidroxilo fenólicos da lenhina, o que facilita a solubilização da lenhina da biomassa lenhocelulósica. Após a separação da celulose da biomassa lenhocelulósica, a lenhina e grande parte da hemicelulose são armazenadas na forma de licor negro. Depois disso, o licor negro é enviado para uma série de evaporadores. Eventualmente, é obtido um sólido concentrado

e rico em lenhina que é usado em caldeiras para geração de vapor e calor. Além disso, o conteúdo de enxofre e soda cáustica é reciclado, levando a uma melhoria economia do processo. No entanto, a lenhina obtida através do processo kraft possui baixo valor de aquecimento e emite gases mais tóxicos em comparação com o carvão (Ahmad & Pant, 2018).

A reação favorável durante o cozimento kraft é quando a lenhina é degradada em fragmentos menores, tornando-a mais solúvel e o que possibilita a dissolução no licor de cozimento. No final do cozimento kraft, mais de 90% da lenhina existente na madeira foi removida. Contudo, isso depende das condições de cozimento aplicadas. No entanto, reações desfavoráveis entre polissacarídeos e iões ativos de cozimento também ocorrem, incluindo a despolimerização de celulose com perdas de celulose durante o processo (Dang, 2017). Além disso este método recorre a grandes quantidades de reagentes e requer altas temperaturas e pressões (Canada, 2010).

Nas últimas décadas, os líquidos iônicos (ILs), compostos iônicos com baixa temperatura de fusão (geralmente abaixo de 100 °C) têm atraído grande atenção em todo o mundo no pré-tratamento de biomassa lenhocelulósica, principalmente devido às suas pressões de vapor desprezáveis, estabilidade térmica numa ampla faixa de temperaturas e propriedades físico-químicas ajustáveis, alterando seu anião e catião (Fort *et al.*, 2007). Acima de tudo, muitos mostram boa capacidade para solubilizar biomateriais sob condições relativamente suaves, como quitina, celulose, lenhina ou mesmo lenhocelulose, etc. Até ao momento, alguns ILs têm sido usados para extrair lenhina da biomassa lenhocelulósica, principalmente cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio e acetato de 1-etil-3-metilimidazólio (Li *et al.*, 2019).

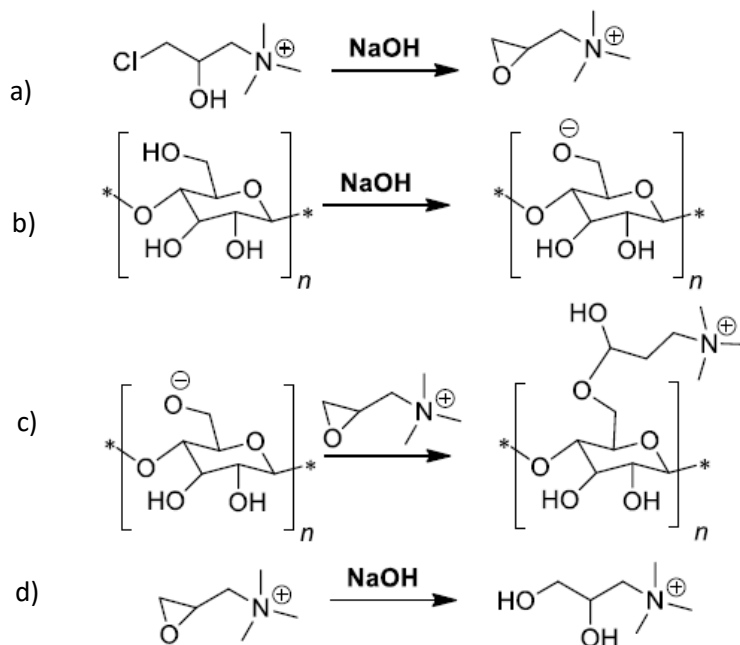
Mais tarde, os solventes eutécticos profundos que se formam através da mistura entre sais de amónio quaternário e ureia, dando origem a uma mistura líquida à temperatura ambiente com propriedades de solventes. Devido às propriedades físico-químicas semelhantes aos dos líquidos iônicos, os eutécticos também foram denominados solventes eutécticos profundos (Figueiredo *et al.*, 2009). As vantagens dos solventes eutécticos em comparação com os solventes iônicos tradicionais são: biodegradáveis, sustentáveis e os componentes dos solventes eutécticos são baratos (Abbott *et al.*, 2003). A preparação destes solventes é feita pela mistura de diferentes componentes de acordo com uma razão molar definida e, em seguida, agitando a uma certa temperatura até à formação de um líquido homogéneo. Além disso, estes solventes são promissores para o pré-tratamento de materiais lenhocelulósicos, como sabugo de milho, palha de milho, casca

de arroz, palha de arroz, palha de trigo, madeira, etc., pelo isolamento da lenhina da biomassa com aquecimento convencional ou aquecimento por micro-ondas (Li *et al.*, 2019).

### **2.3. Síntese de polieletrólitos catiónicos à base de celulose**

A modificação química da celulose é a introdução de novos grupos funcionais na cadeia da celulose, através da reação com os grupos hidroxilo, o que enriquece a sua funcionalidade e permite expandir o alcance da aplicação. Derivados de celulose são tipicamente produtos de esterificação e eterificação de grupos hidroxilo com um reagente químico (Gao *et al.*, 2016).

A cationização da celulose pode ser realizada por três vias de modificação da celulose. A primeira é baseada na modificação direta da celulose por dissolução de moléculas de celulose de cadeia curta em soluções aquosas de NaOH/ureia, NaOH/tiourea ou LiOH/ureia previamente arrefecidas a zero graus, seguido posteriormente pela cationização em meio homogéneo com cloreto de N-(3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamónio (CHPTAC) (Aguado *et al.*, 2017), o esquema reacional é apresentado na Figura 2.6. Uma outra abordagem refere-se à cationização de celulose pré-modificada, sendo utilizado como matéria-prima o dialdeído de celulose (Liimatainen *et al.*, 2011). Esta última abordagem envolve a polimerização pela introdução de agentes catiónicos monoméricos ou poliméricos no esqueleto da celulose (Halab-Kessira & Ricard, 1999).



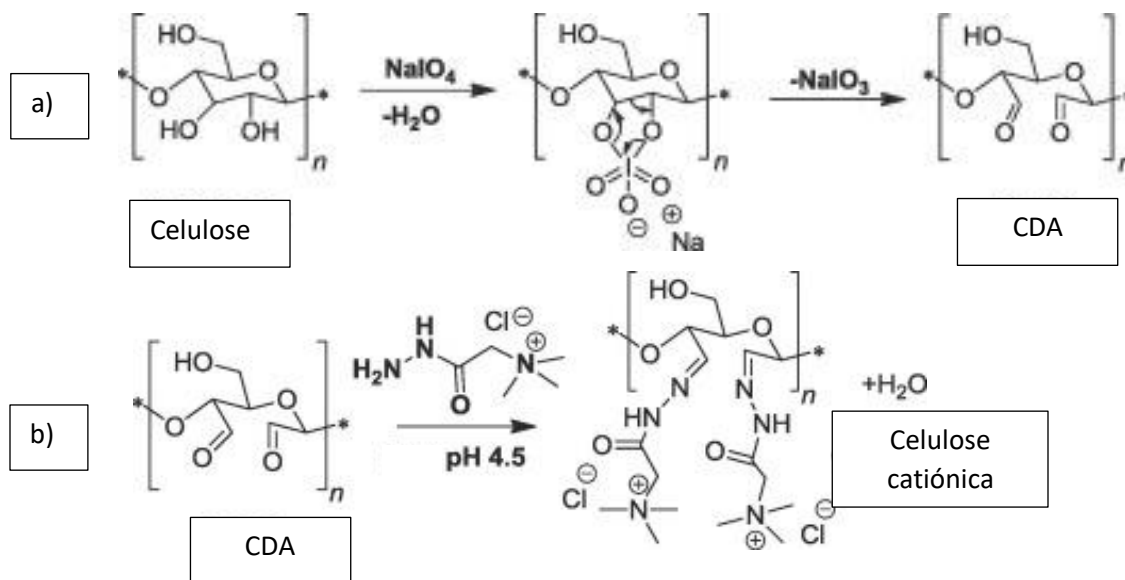
**Figura 2.6.** Cationização da celulose com CHPTAC. (a) Formação de cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio (EPTAC) a partir de cloreto de N- (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamônio (CHPTAC), (b) alcalinização da celulose, (c) cationização da celulose e (d) hidrólise de EPTAC (Kinga Grenda, 2018 adaptada).

Relativamente ao primeiro método de cationização, este é baseado num processo de eterificação com a introdução de estruturas pré-construídas de nitrogénio quaternário no esqueleto da celulose. Neste método são utilizados sais de epoxipropil ou 3-cloro-2-hidroxipropil-trialquilamónio (cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio, EPTAC e cloreto de N- (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamônio, CHPTAC) como agentes de eterificação na presença de ativação alcalina dos grupos hidroxilo da celulose. Geralmente envolve três etapas e algumas reações secundárias. Numa primeira etapa ocorre a reação do cloreto de N- (3-cloro-2-hidroxipropil) trimetilamônio (CHPTAC) com os iões hidroxilo formando o EPTAC (Liimatainen *et al.*, 2011) (Figura 2.6a). Posteriormente o grupo hidroxilo na posição C-6 da unidade de anidrogucose (AGU) é ionizado com NaOH dando origem a um grupo alcóxi (Figura 2.6b). Por fim, ocorre a substituição pelo grupo de alquilamónio na unidade de AGU (Figura 2.6c) (Moral *et al.*, 2016). Esta reação requer condições altamente alcalinas e um componente adicional (por exemplo, ureia) para melhorar a acessibilidade do agente eterificante à celulose, devido à forte ligação de hidrogénio intra e intermolecular que mantém unidas as cadeias de celulose, o que dificulta a reação, sendo conduzida por uma adição nucleofílica de grupos hidroxilo de celulose ativados com álcali à fração epóxi do EPTAC, onde ocorre a eterificação da celulose com a introdução concomitante de grupos de alquilamónio nas unidades de anidrogucose (Grenda *et al.*, 2017).

Frequentemente, o tratamento de mercerização com soluções de NaOH concentradas é usado para melhorar a reatividade da celulose e a eficiência da reação antes da etapa final de cationização. Este tratamento alcalino aumenta consideravelmente a eficiência da reação, dependendo do tempo e da alcalinidade do tratamento, provoca alterações nas ligações intramoleculares e intermoleculares das fibras celulósicas e altera as formas cristalinas de celulose (alomorfos) de celulose I para celulose II (Moral *et al.*, 2015).

No entanto, tem sido relatado em muitos estudos que a principal reação de eterificação também é acompanhada pela hidrólise alcalina do agente eterificante/cationizante, ou seja, durante o processo de cationização, o EPTAC é consumido de duas maneiras: cationização da celulose, que é a reação desejável, e a reação de hidrólise do EPTAC que é indesejável (Fig.1d) (Gao *et al.*, 2016). Uma outra desvantagem da reação de eterificação é fornecer produtos com baixo grau de substituição (DS), geralmente inferior a 0,6 (Grenda *et al.*, 2017), difíceis de solubilizar em água, o que, do ponto de vista de uma aplicação do produto final como polieletrólito no tratamento de efluentes, não é favorável.

Uma segunda estratégia para cationizar a celulose foi desenvolvida por Sirviö *et al.* (2011) e Liimatainen *et al.* (2011). Este processo está dividido em duas etapas principais: a primeira é uma oxidação com periodato de sódio dos grupos hidroxilo nas posições C2 e C3 da AGU para dois grupos aldeídos, com quebra simultânea da ligação C2-C3. Esta reação fornece altos graus de substituição, nos quais quase 100% da AGU pode ser convertida em dialdeído celulose (CDA) (Figura 2.7a). Na segunda etapa, o dialdeído reage com o reagente de Girard T, cloreto de (2-hidrazinil-2-oxoetil)-trimetilazânio, formando uma ligação imina e fornecendo a introdução de grupos de amônio quaternário com carga positiva no esqueleto da celulose (Liimatainen *et al.*, 2011; Sirvio *et al.*, 2011) (Figura 2.7b).



**Figura 2.7.** a) Formação esquemática da celulose dialdeído (CDA) através da oxidação da celulose pelo periodato de sódio. b) Cationização de celulose dialdeído com o reagente Girard T para a produção de polieletrólitos à base de celulose catiônica. (Grenda *et al.*, 2017 adaptada).

Sabe-se ainda que, os grupos de amônio quarternários são os candidatos mais promissores para a cationização no esqueleto da celulose, uma vez que estão presentes nos flocculantes sintéticos. Para a introdução desses grupos existem inúmeras possibilidades, contudo, a via baseada na pré-modificação da celulose dialdeído é usada devido ao seu amplo uso, biocompatibilidade e eficiência (Grenda *et al.*, 2017). Esta via permite introduzir mais de um grupo catiónico por cada unidade de AGU. Assim, os produtos obtidos são caracterizados por um alto grau de substituição e conseqüentemente apresentam uma alta densidade de carga e solubilidade em água à temperatura ambiente. Contudo, a densidade de carga e o grau de substituição (DS) dependem não só das condições de cationização mas também das propriedades da amostra de celulose pré-modificada usada como matéria-prima (Grenda, 2018).

Para este fim, a oxidação seletiva com periodato tem sido frequentemente aplicada como o primeiro passo, no qual a estrutura de celulose cristalina é parcialmente destruída, associada, no entanto, a uma diminuição do grau de polimerização (Grenda, 2018). No entanto, essa reação suave mantém razoavelmente as propriedades mecânicas e morfológicas do material de partida. Esta metodologia introduz grupos aldeído altamente reativos na cadeia (dois por unidade de AGU nas posições C-2 e C-3), abrindo a unidade de anidroglicose na ligação C2-C3, produzindo assim a celulose dialdeído (CDA). Vários parâmetros de reação, como: concentração de periodato, temperatura, pH e tempo de oxidação (a oxidação com periodato é um processo altamente sensível

à luz) podem influenciar as propriedades do CDA obtido. Este processo também pode ser afetado pela composição da matéria-prima original e seu tamanho de partícula.

(Sirviö *et al.*, 2011) também introduziram algumas modificações no procedimento descrito anteriormente, usando temperaturas mais altas e aplicando sais metálicos (como LiCl, ZnCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>) como ativadores de celulose, a fim de melhorar a eficiência da reação. Verificou-se que o LiCl sobre todos os sais metálicos estudados foi o que apresentou melhor eficiência em reduzir a quantidade de ligações de hidrogénio inter e intra-moleculares entre as moléculas de celulose e, assim, melhorar significativamente a oxidação da celulose. Além disso, o uso de temperaturas mais altas com LiCl produz um alto conteúdo de dialdeído num menor tempo de oxidação e para menor quantidade de periodato. Embora o periodato seja tóxico e relativamente caro, por meio de sua regeneração e reciclagem, o processo é levado a um nível sustentável/ecológico.

Em comparação com a primeira abordagem de cationização baseada na reação com EPTAC, a segunda abordagem fornece cationicidade e graus de substituição muito mais altos no esqueleto de celulose (observe-se que, para cada unidade AGU, dois grupos catiónicos são introduzidos simultaneamente nas posições C2 e C3). Além disso, o nível de cationicidade pode ser controlado, a fim de obter produtos solúveis em água ou menos solúveis, com base na seleção de condições apropriadas de temperatura, tempo de reação, razões de periodato/celulose e GT/aldeído. O CDA intermediário também pode ser usado como base para a introdução de grupos aniônicos como sulfonatos no esqueleto de celulose por reação subsequente, por exemplo, com metabissulfito de sódio. Da mesma forma, são obtidos altos graus de substituição e densidade de carga (conteúdo de grupos aniônicos acima de 3 mmol/g) no esqueleto de celulose para produtos solúveis em água (Liimatainen *et al.*, 2011).

Não obstante, estes métodos de cationização geralmente apresentam várias desvantagens, como o consumo de grandes quantidades de solventes orgânicos, resultando em baixos rendimentos e perda de produtos no processo de reação. Além das preocupações ambientais e de saúde bem fundamentadas, os compostos orgânicos utilizados geralmente levam ao difícil desafio da separação dispendiosa e impõem efeitos negativos ao meio ambiente. De acordo com o conceito de química verde atualmente prevalecente, pesquisadores da área de química e engenharia química estão a ser incentivados a adotar metodologias mais ecológicas na síntese química (Ma *et al.*, 2014). Os solventes eutéticos profundos (DESs) foram anunciados como os solventes e reagentes de



substituição mais benignos e promissores para o meio ambiente, para alguns compostos orgânicos mais voláteis em processos químicos e industriais (Yang *et al.*, 2019).

### **2.3.1. Aplicação da celulose catiónica**

Os compostos sintéticos poliméricos de amónio quaternário polimérico são uma classe de polieletrólitos convencionais. Esses materiais são amplamente utilizados em muitas aplicações, como materiais adsorventes para corantes ou iões de metais pesados, floculantes no tratamento de águas residuais e em cosméticos. Tem como desvantagens o facto de serem à base de petróleo, não biodegradáveis e, em muitos casos, tóxicos para organismos aquáticos (Guezennec *et al.*, 2015). A celulose cationizada na forma de materiais solúveis em água constitui um grupo importante de derivados de celulose produzidos industrialmente que podem ser usados para substituir polieletrólitos sintéticos (Willberg-Keyriläinen *et al.*, 2019).

## **2.4. Tratamento das águas residuais**

As águas residuais são uma mistura complexa de materiais inorgânicos e orgânicos. Estas, podem ser divididas em águas residuais domésticas (também conhecidas como esgoto), águas residuais industriais e águas residuais municipais, que são uma mistura dos dois (Odlare, 2014).

Existe uma grande variedade de substâncias nos efluentes de águas residuais não tratadas ou tratadas que são tóxicas para as plantas e animais, incluindo seres humanos, e apresenta impactos negativos no meio ambiente. Os principais contaminantes nos efluentes das águas residuais são nutrientes (nitrogénio e fósforo), metais pesados, hidrocarbonetos, matéria orgânica, micróbios e desreguladores endócrinos que levam a efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente (Beard, 1944). Nas águas residuais, a matéria orgânica e outras formas de contaminantes, são um terreno fértil para a maioria dos organismos patogênicos, como bactérias, fungos, protozoários e vírus. A presença desses organismos nas águas residuais é geralmente responsável por uma série de doenças, daí a necessidade de tratamento antes da descarga nos corpos d'água recetores (Odlare, 2014).

Sabe-se que a presença de compostos nitrogenados nos efluentes das águas residuais em concentrações acima do limite exigido é prejudicial para os corpos d'água recetores. A amónia, que geralmente está presente nas águas residuais, é conhecida por ser tóxica para os organismos aquáticos quando está em excesso de concentração. Além disso, os metais pesados, como zinco e mercúrio, levam à conformação de proteínas e causam cancro (Saeed & Shaker, 2008). Quando essas águas residuais são poluídas por microrganismos, elas representam séria ameaça à saúde de seres humanos e animais.

Outro grande problema causado pelos efluentes de águas residuais não tratadas é a eutrofização, cuja proliferação excessiva de nutrientes pode levar à estimulação do crescimento de algas, o que pode levar ao aumento do custo na purificação da água (Akpor & Muchie, 2011).

Para evitar os impactos negativos dos efluentes de águas residuais não tratados ou tratados de maneira inadequada, há a necessidade de tratamento eficaz e eficiente antes da descarga nos corpos de água recetores. O tratamento de águas residuais implica a capacidade de obter melhorias na qualidade dessas águas. Assim, vários métodos são empregues na remoção de poluentes das águas residuais. Contudo, apesar de muitos dos métodos desempenharem papéis vitais no tratamento das águas residuais, muitas vezes apresentam falhas, o que exige, em alguns casos, a aplicação combinada de processos para o tratamento ( Akpor & OTohinoyi, 2014).

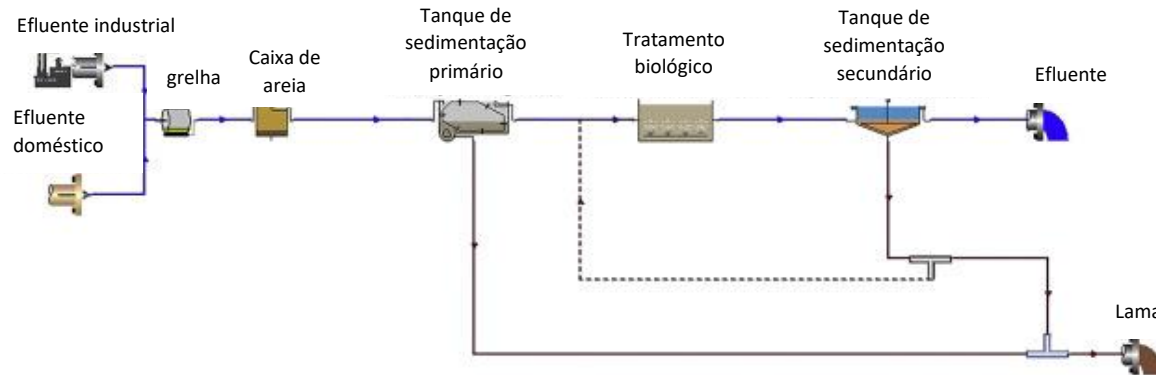
#### **2.4.1. Tipos de tecnologias usadas no tratamento de águas residuais**

O tratamento de águas residuais é o processo de remoção de contaminantes das águas residuais; o qual inclui processos mecânicos, físicos, químicos e biológicos, e o objetivo é produzir efluentes tratados que sejam ambientalmente seguros a serem despejados para o meio ambiente (Inglezakis *et al.*, 2016).

As tecnologias desenvolvidas para as águas residuais municipais também são usadas para o tratamento de águas residuais industriais. Semelhante às águas residuais municipais, o tratamento de águas residuais industriais evolui após uma série de fases, desde nenhum tratamento e descarga direta até a reutilização e reciclagem.

O tratamento de águas residuais pode ser realizado em sistemas centralizados ou descentralizados. Após o tratamento, os efluentes são geralmente descarregados nas águas superficiais. As águas residuais industriais são geralmente tratadas no local, embora quantidades limitadas também sejam enviadas para sistemas municipais centralizados (Popescu *et al.*, 2009). A

estação de tratamento de águas residuais típica é dividida nas unidades que se apresentam na Figura 2.8:



**Figura 2.8.** Operações unitárias numa estação de tratamento de águas residuais. (Popescu *et al.*, 2009 adaptada)

- Tratamento preliminar – remoção de sólidos grosseiros (panos, paus, boias, ceras) por peneiramento e remoção de areia (areia, cascalho, cinzas, etc.). Nesta etapa os processos empregues são puramente mecânicos.
- Tratamento primário - O tratamento primário segue o tratamento preliminar e envolve tratamento físico e químico para corrigir o pH de condições alcalinas para um pH quase neutro por adição de ácido e sedimentação física de sólidos em suspensão em decantadores primários para reduzir a carga de CBO (carência bioquímica de oxigénio) e sólidos suspensos nos processos a jusante. O objetivo do tratamento primário passa pela remoção de sólidos orgânicos e inorgânicos sedimentáveis por sedimentação e remoção de materiais flutuantes por decantação. Aproximadamente 25 a 50% da BOD , 50 a 75% do total de sólidos em suspensão e 65% de óleo e cera são removidos durante o tratamento primário, além do qual também são removidos no processo algum azoto orgânico, fosfatos orgânicos e metais pesados (Cieślik & Konieczka, 2017).
- Tratamento secundário – consiste numa etapa de tratamento biológico para a remoção de matéria orgânica biodegradável (em solução ou suspensão) e sólidos em suspensão; também pode ser combinado com os processos de remoção de nutrientes (geralmente incluídos na definição da etapa terciária). Os contaminantes de grande preocupação nas águas residuais são significativamente reduzidos durante

esse estágio em termos de carência bioquímica de oxigênio (CBO) e carência química de oxigênio (CQO). Os objetivos do tratamento biológico são os seguintes: oxidação de constituintes biodegradáveis presentes nas partículas suspensas e matéria dissolvida ; capturar e converter sólidos suspensos e coloidais em um bloco biológico; remoção de nutrientes, por exemplo, azoto e fósforo (Peters & Werner, 1995).

- Tratamento terciário - remoção de sólidos em suspensão residuais utilizando filtros. A desinfecção também é vulgar nesta etapa. Além disso, uma etapa de tratamento avançado pode ser incluída nesta definição, onde métodos adicionais são usados para purificação adicional das águas residuais, como adsorção, troca iônica, separação com membranas, oxidação avançada, etc., para a remoção de materiais dissolvidos e suspensos. Esta etapa é crucial quando o objetivo é a reutilização das águas residuais tratadas (Popescu *et al.*, 2009).
- Tratamento avançado- inclui a remoção de cores, evaporação térmica e a recuperação de sal.

#### **2.4.2. Coagulação / Flocculação**

As águas residuais produzidas em diferentes tipos de indústrias normalmente contêm sólidos em suspensão muito finos, sólidos dissolvidos, partículas inorgânicas e orgânicas, metais e outras impurezas. Devido ao tamanho muito pequeno das partículas (coloidais) e à presença de carga superficial, a tarefa de as agregar por forma a aumentar a massa de sedimentação e filtragem torna-se difícil de realizar (Wei *et al.*, 2018b). Portanto, a remoção dessas partículas coloidais das águas residuais é um sério desafio para as indústrias (Divakaran & Pillai, 2001). De entre os métodos usados para o tratamento das águas residuais a coagulação / flocculação é um dos processos de separação sólido-líquido mais amplamente utilizado para a remoção de sólidos suspensos e dissolvidos, coloides e matéria orgânica presentes em águas residuais industriais (Wei *et al.*, 2018b). É um método simples e eficiente para o tratamento de águas residuais e tem sido amplamente utilizado para o tratamento de vários tipos de efluentes, como efluentes de moinhos de óleo de palma, águas residuais têxteis, águas residuais de fábricas de celulose, águas residuais oleosas, lixiviados de aterros sanitários e outros (Yang *et al.*, 2016b). A eficiência da flocculação depende em grande parte dos coagulantes / flocculantes selecionados.

Nesse processo, após a adição de coagulante e/ou floculante, as partículas dispersas são agregadas ou aglomeradas de modo a formar partículas de maior tamanho (flocos) que se depositam e facilitam a sua remoção.

#### **2.4.2.1. Floculantes**

Os floculantes são divididos principalmente em duas classes: Coagulantes inorgânicos, como sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), cloreto de poli-alumínio (PAC), sulfato ferroso polimerizado (PFS) e floculantes de poliméricos, que incluem os floculantes orgânicos sintéticos ou naturais e floculantes enxertados (Yang *et al.*, 2016b).

Os sais inorgânicos de metais multivalentes são os mais utilizados como coagulantes, devido ao seu baixo custo (Joo *et al.*, 2007). Os coagulantes inorgânicos quando usados no processo de coagulação/ floculação na adsorção de partículas coloidais carregadas negativamente resultam numa redução simultânea da carga superficial e na formação de microflocos. Contudo, há a necessidade de grandes doses de coagulantes inorgânicos para se obter uma remoção eficiente. Outras desvantagens dos coagulantes inorgânicos incluem a alta sensibilidade ao pH, a ineficiência para partículas muito finas e serem apenas aplicáveis a alguns sistemas dispersos. Além disso, o aumento na concentração de metais na água tratada pode implicar sérias preocupações na saúde humana.

Os floculantes poliméricos contêm diferentes pesos moleculares (MW), estrutura, natureza iônica, densidade de carga, composição química e grau de substituição (DS) dos vários grupos funcionais (Bolto & Gregory, 2007), e são altamente eficientes com pequenas doses. Além disso, os flocos quando formados no processo de floculação são maiores, o que confere excelentes características de deposição (Bolto & Gregory, 2007).

Floculantes poliméricos, sintéticos e naturais, são os mais populares no tratamento de efluentes industriais devido à sua inércia natural a mudanças de pH, alta eficiência com baixa dosagem e fácil manuseio (Singh *et al.*, 2000). No entanto, os floculantes poliméricos sintéticos têm os principais problemas de não biodegradabilidade e são hostis para o meio ambiente, enquanto os floculantes naturais têm uma eficiência moderada e prazo de validade curto. Para combinar as melhores propriedades de polímeros sintéticos e naturais, floculantes enxertados foram sintetizados (Lee *et al.*, 2014). Como os floculantes desempenham o papel principal no processo de floculação, a busca por floculantes de alta eficiência e baixo custo tornou-se um desafio em muitos estudos.

As principais variáveis de processo comumente medidas para justificar a eficiência da floculação incluem taxa de sedimentação de flocos, volume de sedimentos (índice de volume de lodo, SVI), percentagem de sólidos depositados, turbidez ou clareza do sobrenadante, percentagem de remoção de poluentes ou recuperação de água, dependendo da aplicação industrial (Di *et al.*, 2016).

#### **2.4.2.2. Coagulação-floculação e floculação direta**

O tratamento de águas residuais pode ser feito por coagulação-floculação ou por floculação direta.

##### ***Coagulação-floculação***

Coagulação-floculação é o método de tratamento convencional em que os sais de metais inorgânicos catiónicos são comumente usados como coagulantes e polímeros não iônicos ou aniônicos de cadeia longa são geralmente empregados como floculantes (Lee *et al.*, 2014). As partículas em suspensão, geralmente têm carga negativa em meio aquoso. Aquando da adição do coagulante inorgânico, ocorre a hidrólise nas águas residuais dando origem a espécies catiónicas, que são adsorvidas por partículas coloidais carregadas negativamente, resultando na redução simultânea da carga superficial e na formação de micro-flocos (Suopajarvi *et al.*, 2013). Contudo, o processo de coagulação pode resultar em pequenos flocos quando esta ocorre a baixas temperaturas ou pode produzir coágulos frágeis que se quebram quando submetidos a forças físicas. Para além disso, é necessário melhorar o processo para obter efluentes de boa qualidade e uma rápida sedimentação dos flocos formados. Para isso, os floculantes poliméricos aniônicos/não iônicos são amplamente utilizados para aglomerar os micro-flocos formados pelo coagulante para formar flocos maiores e mais densos, facilitando sua remoção nos estágios subsequentes de sedimentação, flotação e filtração (Lee *et al.*, 2012).

Torna-se assim imperativo o uso de floculantes, uma vez que aumenta a densidade e a solidez dos flocos formados, reduz o consumo de coagulantes e aumenta a capacidade de produção da estação de tratamento (Radoiu *et al.*, 2004).

##### ***Floculação direta***

A floculação direta foi proposta, de forma a economizar tempo e custos no tratamento de águas residuais. Neste tipo de floculação são usados, por norma, polímeros catiónicos de alto peso molecular com uma densidade de carga média. Estes possuem duas funções: a primeira consiste

em neutralizar as cargas negativas das partículas coloidais e a segunda consiste em unir as partículas desestabilizadas, agregando-as para formar flocos (Lee *et al.*, 2014).

A adição de coagulante e ajuste de pH não é necessária, apenas há a utilização de polímeros catiónicos e / ou aniônicos para a clarificação de águas residuais. Estudos feitos (Lee *et al.*, 2014) constataam que os polímeros usados para floculação direta são viáveis em todas as faixas de valores de pH, incluindo o meio ácido, neutro e básico. O uso de polímeros com alto peso molecular pode agregar as partículas coloidais em qualquer condição de pH. Pelo contrário, no processo de coagulação-floculação os precipitados de hidróxidos metálicos são obtidos apenas no pH desejado após a adição de coagulante e alteração do pH. Além disso, a floculação direta gera menos volume de lodo, porque os flocos formados com um forte mecanismo de ponte são densos e compactados. Uma outra vantagem é o facto de os polímeros serem de natureza orgânica, logo parte do lodo gerado é prontamente descartado após tratamento simples, o que levará à redução do custo total do tratamento (Lee *et al.*, 2014).

A floculação direta foi aplicada para substituir a coagulação-floculação em certos tipos de tratamento de águas residuais. No entanto, a sua aplicação é principalmente limitada a águas residuais de base orgânica com alta concentração de sólidos em suspensão e coloidais; como alimentos, papel e celulose e efluentes têxteis. Assim, o processo convencional de coagulação-floculação ainda é preferível e amplamente empregado pela maioria das indústrias, uma vez que pode ser aplicado tanto a águas residuais de base inorgânica e orgânica com constituintes sólidos em suspensão e dissolvidos.

#### **2.4.2.3. Seleção do floculante**

Para iniciar um tratamento de águas residuais a primeira etapa passa por examinar as características das águas residuais onde se determinará a seleção do tratamento/processo. Como visto anteriormente, a coagulação-floculação é normalmente adequada para qualquer tipo de águas residuais que contenham constituintes em suspensão e dissolvidos, enquanto a floculação direta é aplicável apenas ao tratamento de efluentes de base orgânica que contêm sólidos em suspensão. De seguida, é necessário escolher o tipo de floculante a ser usado. Como a carga superficial das suspensões coloidais é geralmente negativa, o coagulante ou floculante catiónico, por norma é eleito. Para o processo de coagulação-floculação, o coagulante catiónico é geralmente acoplado a

floculantes não iónicos. Por outro lado, floculantes catiónicos ou aniónicos são geralmente selecionados para o processo de floculação direta.

Existe uma grande variedade de floculantes disponíveis no mercado com diferentes pesos moleculares e densidades de carga. Normalmente, os floculantes de alto peso molecular são preferíveis porque estão associados ao mecanismo de ponte que é mais eficaz em comparação com outros mecanismos de floculação.

#### **2.4.2.4. Mecanismos de floculação**

Os diferentes tipos de floculantes e poluentes interagem através de vários mecanismos de floculação e processos cinéticos (Bolto & Gregory, 2007). Em resumo, a cinética da floculação por floculantes poliméricos pode ser descrita pelo seguinte processo: uma adequada concentração de floculante é adicionada às águas residuais a serem tratadas, após isso, o floculante macromolecular entra em contato com os coloides suspensos por adsorção através de interações eletrostáticas, ligação de hidrogénio, forças de *Van der Waals*, etc. Isso leva a um rearranjo da conformação do polímero adsorvido de tal forma que as partículas em suspensão adsorvidas agregam-se dando origem a grandes flocos que se depositam (Gregory & Barany, 2011). Os mecanismos de floculação subjacentes às atividades dos vários floculantes poliméricos, podem ser categorizados como neutralização de carga, floculação de ponte e por neutralização por mosaicos. No entanto, os processos reais de floculação geralmente são acompanhados por dois ou mais mecanismos de floculação. O mecanismo predominante depende principalmente: da natureza da dispersão coloidal e dos solutos dissolvidos, isto é, sejam eles hidrofóbicos vs. hidrofílicos, da sua densidade de carga superficial e dos seus grupos funcionais; As características do tipo de floculante adicionado às águas residuais (Tabela 2.2), como carga, grupos funcionais, capacidade de adsorção e MW (peso molecular) são fatores determinantes do mecanismo de atuação (Bolto & Gregory, 2007).



**Tabela 2.2.** Mecanismos de floculação para diferentes tipos de floculante (Di *et al.*, 2016).

<b>Categoria de floculante</b>	<b>Tipo de floculante</b>	<b>Mecanismo de floculação</b>
Coagulantes/floculantes químicos	Sais de metais inorgânicos	Neutralização de carga
	Polieletrólitos com baixo MW <sup>(a)</sup> e baixa CD <sup>(b)</sup>	Neutralização de carga
	Polieletrólitos com alto MW <sup>(a)</sup> e baixa CD <sup>(b)</sup>	Ponte
	Polieletrólitos com baixo MW <sup>(a)</sup> e alta CD <sup>(b)</sup>	Neutralização por mosaicos
	Polieletrólitos com alto MW <sup>(a)</sup> e alta CD <sup>(b)</sup>	Neutralização por mosaicos + ponte
Bio-floculantes	Catiônico (ex: quitosano)	Neutralização de carga +ponte
	Aniônico (ex: celulose, tanino, alginato de sódio)	Ponte
	Aniônicos / neutros à base de plantas	Ponte
Floculantes enxertados	Copolímeros de enxerto anfotérico/catiônico/aniônico	Neutralização de carga+ ponte / ou apenas de ponte

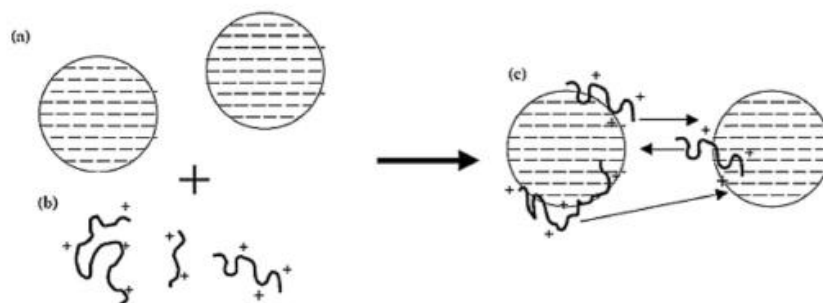
a) MW=peso molecular; b) CD=densidade de carga

### ***Neutralização de carga***

O mecanismo de floculação denominado neutralização de carga é baseado no modelo da dupla camada elétrica na teoria DLVO (*Derjugin-Landau-Verwey-Overbeek*) (Bolto & Gregory, 2007). Este mecanismo ocorre quando o floculante e o local de adsorção são de carga oposta. As partículas coloidais dispersas nas águas residuais são carregadas e os efeitos de repulsão eletrostática entre si resultam na estabilidade relativamente dinâmica do sistema. No entanto, quando os floculantes com carga oposta são adicionados às águas residuais, esses aumentam a força iônica do meio e a concentração de íons com carga oposta na camada dupla. Isto resulta numa redução na carga das partículas e em uma diminuição no potencial zeta, levando a uma maior frequência de colisão e a uma maior eficácia de colisão entre as partículas coloidais suspensas e, portanto, à instabilidade do sistema.

Quando as cargas superficiais dos poluentes dispersos são completamente neutralizadas por uma dada dose de floculante, as repulsões eletrostáticas são reduzidas ao mínimo. Sob essas condições, as partículas em suspensão agregam-se para formar flocos maiores (Figura 2.9), o que permite a sua deposição, levando à sua remoção. Este mecanismo de floculação (Duan & Gregory, 2003), geralmente, requer uma dose ideal do floculante no sistema de floculação. Após a adição de uma concentração ideal de floculante, a desestabilização e a agregação ocorrem continuamente, de modo que grandes flocos de tamanho são formados e precipitados. No entanto, quando os floculantes são fornecidos em excesso nas águas residuais, as partículas em suspensão são

completamente envolvidas e o potencial zeta dos coloides desvia-se do zero. As partículas recarregadas são novamente estabilizadas pelos efeitos de repulsão eletrostática e a eficiência da floculação é reduzida. Para evitar esse "efeito de restabilização", a concentração ideal de floculantes deve ser determinada. Além disso, se a simples neutralização de carga for o mecanismo dominante num processo de floculação, a dose ideal do floculante aumentará linearmente dependendo da turbidez inicial das águas residuais (Guibal *et al.*, 2006).

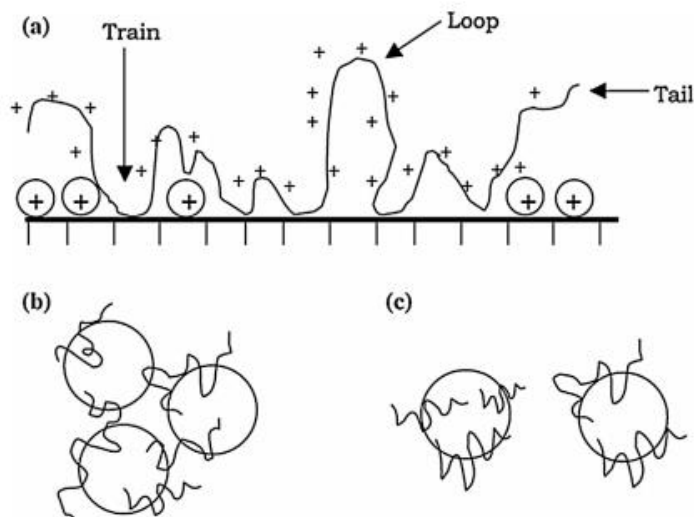


**Figura 2.9.** Mecanismo de neutralização de carga: a) partículas com carga negativa; b) floculantes catiônicos; c) Neutralização de carga (as setas mostram a atração entre cargas opostas) (Guibal *et al.*, 2006).

### ***Floculação em ponte***

A ponte de polímeros ocorre quando polímeros de cadeia longa com alto peso molecular e baixa densidade de carga (Caskey & Primus, 1986) adsorvem as partículas de tal maneira que *loops* (segmentos pendentes) e extremidades longas (*tails*) estendem-se à solução (Figura 2.10a). De tal maneira, que possibilita a ligação e interação desses segmentos poliméricos "pendentes" com outras partículas, criando assim uma "ponte" entre as partículas) (Figura 2.10b) (Lee *et al.*, 2014).

Para uma ponte eficaz, o comprimento das cadeias do polímero deve ser suficiente para que se possa estender de uma superfície de partícula para outra. Assim, um polímero com cadeias mais longas (alto peso molecular) será mais eficaz do que um com cadeias mais curtas (baixo peso molecular) (Razali *et al.*, 2011). Além disso, deve haver superfície desocupada em cada partícula para poder haver a fixação de segmentos de cadeias poliméricas adsorvidas noutras partículas. A quantidade de polímero não deve ser excessiva, ou seja, a quantidade adsorvida não deve ser muito alta, caso contrário, as superfícies das partículas serão excessivamente revestidas com polímero, de modo que não haja locais disponíveis para 'ponte' com outras partículas, havendo assim a restabilização das partículas (Figura 2.10c) (Sher *et al.*, 2013). A quantidade adsorvida não deve ser muito baixa, caso contrário, não seriam formados contatos de ponte suficientes. Assim, é necessário uma dosagem ideal para a ponte da floculação (Bolto & Gregory, 2007).

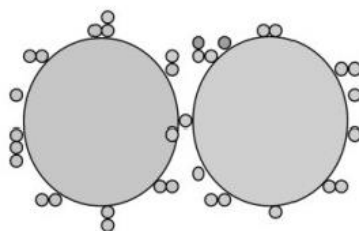


**Figura 2.10.** Fases do processo de flocculação de ponte: a) adsorção de um polímero e formação de loops, trains e tails; b) ponte de polímero entre partículas-agregação; c) restabilização dos flocos (Sharma *et al.*, 2006).

A ponte de polímero pode dar agregados muito maiores e mais fortes (flocos) do que aqueles formados por outros processos. Além disso, os contatos de ponte também são mais resistentes à quebra em níveis elevados de cisalhamento.

### *Neutralização por mosaicos*

Este mecanismo de flocculação refere-se ao uso de polieletrólitos de alta densidade de carga que possuem baixo peso molecular. Os polímeros são adsorvidos em superfícies negativas das partículas com uma densidade bastante baixa de locais carregados, mas, como são muito menores que a área superficial das partículas, a capacidade de ponte é reduzida e forma uma espécie de “remendo” na superfície (Ahmad *et al.*, 2008). Uma consequência importante da adsorção ‘remendada’ é que, à medida que as partículas se aproximam, há uma atração eletrostática entre manchas positivas e áreas negativas, o que pode fornecer um vínculo entre partículas, dando origem ao processo de flocculação (Figura 2.11).



**Figura 2.11.** Flocculação por neutralização por mosaicos (Pellizzer, 2016).

Os flocos produzidos dessa maneira não são tão fortes como os formados por pontes, mas mais fortes que os flocos formados na presença de sais metálicos ou por simples neutralização de carga. De qualquer forma, a floculação de ponte torna-se mais provável se a densidade de carga do polieletrólito for reduzida (Blanco *et al.*, 2008).

#### **2.4.2.5. Fatores externos que afetam o mecanismo de floculação**

Muitos são os fatores ambientais externos que alteram as propriedades da estrutura e solução dos flocculantes poliméricos e, portanto, o mecanismo e o desempenho na floculação. Nesta seção, os fatores que se irão abordar, incluem a dose de flocculante, pH, força iônica e temperatura.

##### ***Dosagem***

A dose de flocculante é um dos parâmetros mais importantes para o desempenho na floculação. Para cada processo de floculação, geralmente existe uma dose ideal. No entanto, em muitos processos práticos de floculação, a janela de floculação (intervalo efetivo de dose de flocculante) é maior do que o esperado, principalmente devido ao envolvimento de vários mecanismos de floculação. O domínio da neutralização simples da carga reflete uma dose ótima de flocculante e uma janela de floculação relativamente estreita. Flocculantes em grandes dosagens reestabilizam os poluentes suspensos e, assim, reduzem o desempenho da floculação (Guibal & Roussy, 2007; Yang *et al.*, 2012).

##### ***pH***

O impacto do pH no desempenho da floculação é mais significativo em flocculantes iônicos. O quitosano é um polieletrólito fracamente catiónico quando dissolvido em meio ácido e a sua densidade de carga muda em função do pH. Embora para flocculantes à base de quitosano, a eficiência da floculação seja sensível a muitos outros parâmetros além do pH, em geral, a sua eficiência melhora para valores mais baixos de pH. Isso deve-se aos melhores efeitos de neutralização de carga, que, por sua vez, estão relacionados a uma maior densidade de carga e a uma conformação mais estendida da cadeia de quitosano e seus derivados nessas condições em soluções aquosas (Guibal *et al.*, 2006).

##### ***Força iônica***

A força iônica do meio influencia tanto a densidade de carga quanto a conformação da cadeia dos flocculantes iônicos. No entanto, o aumento da força iônica também reduz efetivamente

a espessura das duplas camadas elétricas dos coloides poluentes. No caso de floculantes à base de quitosano, aumentos adequados na força iônica geralmente melhoram sua eficiência de floculação (Yang *et al.*, 2012).

### ***Temperatura***

A necessidade de uma dose mais baixa de floculante a temperaturas mais altas (Chen *et al.*, 2007) pode ser atribuída ao fato de que a viscosidade do líquido diminui com o aumento da temperatura, aumentando os movimentos brownianos dos coloides e, portanto, sua frequência de colisão, logo as partículas maiores são mais facilmente formadas.

Na Tabela 2.3 são compilados uma série de estudos realizados, relativos ao desempenho de polieletrólitos catiónicos à base de celulose, produzidos por processos referidos anteriormente, em processos de floculação e/ou coagulação. Nela estão contidos os melhores resultados no que diz respeito à taxa de floculação, usando diferentes floculantes obtidos a partir de matérias-primas distintas. Estes dados servirão para comparação com os resultados obtidos no trabalho experimental da presente tese.

**Tabela 2.3.** Resultados de estudos de coagulação e/ou floculação utilizando polieletrólitos catiónicos de base celulósica.

Efluente	Matéria-prima	Floculante	Coagulante	Melhores desempenhos	Referência	
suspensões de sílica (1% w/w)	Pasta branqueada de eucalipto	Celulose-85% hemiceluloses -14%	Celulose catiónica obtida a partir de celulose dialdeído	-	<i>jar test</i> - À dosagem ótima (50mg/L), com densidade de carga 3.74 (mmol/g) e 5 min <i>LDS</i> -À dosagem ótima (12 mg/L) com um tamanho de flocos 22 um) <i>Turbiscan</i> - à dosagem ótima (50mg/L) , 10 min, obteve-se uma transmitância de 50% (40nm)	(Grenda <i>et al.</i> , 2020)
Suspensões de sílica (0.24% w/w)						
Suspensões de sílica (1% w/w)						
Suspensão de caolino (1% w/w)	Pasta química branqueada de <i>Betula verrucosa</i> , proveniente de folhas secas	Celulose-74.8% Glucomanana-1.1% Xilana-23.6% Lenhina-0.4% Extratáveis-0.08%	Celulose catiónica obtida a partir de celulose dialdeído	-	À Dosagem ótima (2.5 mg/g), 20°C, 400rpm e 300s, obteve-se um aumento da transmitância (800 nm) de =11% para= 57% À gama ótima de pH (3-9), 4.5 mg/g de floculante, 20°C, 400rpm e 300s, obteve-se uma transmitância (800nm) maior que 56%	(Liimatain <i>en et al.</i> , 2011)

**Tabela 2.3.** Resultados de estudos de coagulação e/ou floculação utilizando polieletrólitos catiônicos de base celulósica (continuação).

Efluente	Matéria-prima	Floculante	Coagulante	Melhores desempenhos	Referência	
Soluções padrão de corantes (1% w/w)	Pasta kraft branqueada de eucalipto, seguida de extração alcalina	Celulose-93% Xilana-6%	Celulose catiônica obtida a partir de celulose dialdeído	Bentonite	<p><i>Methyle blue</i>-pH 5.6, 0.2 %bentonite, 2.67 ppm de CC, 1 h e 99% de cor removida</p> <p><i>Acid black 2</i> -pH 4.1, 0.6% bentonite, 2.67 ppm de CC, 1 h e 99% de cor removida</p> <p><i>Basic green 1</i> - pH 6.4, 0.3% bentonite, 2.67 ppm de CC, 5 min e 98% de cor removida</p> <p><i>Crystal violet</i>-pH 1.8, 0.11 % bentonite, 0.51 ppm de CC, 5 min e 97% de cor removida</p> <p><i>Dusayn Direct red</i> -pH 2.1, 0.5% bentonite, 2.67 ppm de CC, 10 min e 95% de cor removida.</p>	(Grenda <i>et al.</i> , 2017)
Suspensões de carbonato de cálcio (1% w/w)	Pasta química branqueada de <i>Betula verrucosa</i> , proveniente de folhas secas	Celulose -74.8% Glucomanana-1.1% Xilana-23.6% Lenhina-0.4% Extratáveis-0.08%	Celulose catiônica obtida a partir de celulose dialdeído	-	À dosagem ótima (0.5 mg/g), obteve-se um aumento de transmitância (800nm) de 16% para 54%	(Liimatainen <i>et al.</i> , 2011)
Suspensão de montmorillonite e corante padrão ( <i>Reactive red</i> )	Pasta de linters de algodão	-	Celulose catiônica obtida por reação com CHPTAC	-	Nas dosagens de 86, 71, e 43 mg/mL a pH 4 ; 86,71 e 57 mg/mL a pH 7; 114,100 e 85 mg/mL a pH 10, a eficiência em função da absorvância (515 nm) foi próxima de 100%	(Sirviö <i>et al.</i> , 2011)





### 3. Trabalho experimental

Neste capítulo são referidos todos os materiais utilizados na síntese dos polieletrólitos, metodologias e técnicas aplicadas em cada etapa do trabalho experimental, nomeadamente na dissolução da madeira, na síntese e caracterização dos derivados celulósicos e nos testes de floculação. É importante referir que foi apenas utilizado um método de cationização na obtenção da celulose catiónica.

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. *Acacia dealbata*

A madeira usada para o trabalho experimental foi a *Acacia dealbata* (folhosa). Esta foi obtida para o presente trabalho através do destroçamento ramos de Acácia cortados com o auxílio de uma serra, dando origem a aparas. De seguida, as aparas foram introduzidas num moinho (Restch Modelo 5657) reduzindo-as a menores dimensões, dando origem a serradura. Por último, a serradura foi sujeita a um processo de crivagem, através da utilização de peneiros de 0.25 mm e 0.84 mm de forma a separar frações de serradura com 0.25-0.84 mm (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Aparas e serradura com dimensões de 0.25-0.84 mm de *Acacia dealbata*.

### 3.1.2. Reagentes

Os reagentes usados para a dissolução da madeira/ síntese dos derivados lenhocelulósicos foram:

- **Cloreto de colina (ChCl) e Imidazol** da Arcos Organics para a preparação do solvente eutético
- **Metilsulfato de 1-butil-3-metilimidazol ([BMIM]MeSO<sub>4</sub>)** da IOLITEC.

Os reagentes usados para a modificação química da celulose foram os seguintes:

- Periodato de sódio (NaIO<sub>4</sub>)** da Sigma (pureza  $\geq 99,8\%$ ) (este deve-se manter num local isolado de luz-decomposição foto-induzida);
- Cloreto de lítio (LiCl)** da Sigma Aldrich (99% de pureza);
- Reagente de Girard T** ( $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CONHNH}_2]\text{Cl}^-$ ) da Sigma Aldrich (99% de pureza);
- Cloreto de Hidroxilamónio** ( $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{HCl}^-$ ) da Sigma Aldrich (99% de pureza).

Para além destes reagentes, outros compostos foram usados para a realização deste estudo:

- **Etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>)** da PanReac AppliCHEM (99% de pureza), usado para banho de aquecimento, uma vez que possui uma elevada temperatura de ebulição (197.6° C);
- Nitrato de Prata (AgNO<sub>3</sub>)** da VWR Chemicals- usado como agente precipitante para o teste de iões cloreto;
- Ácido acético glacial (CH<sub>3</sub>COOH)** da VWR Chemicals e **Acetato de sódio anidro (CH<sub>3</sub>COONa)** da PanReac AppliChem (99% de pureza) utilizados para a preparação de uma solução tampão de acetato;
- 2-Propanol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH)** da VWR Chemicals, usado como agente precipitante da lenhocelulose catiónica e de lavagem;
- Ácido clorídrico (HCl) (0.1 M)** e **Hidróxido de sódio (NaOH) (0.1 M)**, usados no ajuste de pH.

## 3.2. Metodologia experimental

### 3.2.1. Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O e no solvente eutético Cloreto de colina + Imidazol

Os procedimentos experimentais que aqui se descrevem, tanto para o tratamento da madeira com líquido iónico como com solvente eutético, baseiam-se em procedimentos publicados pela Mestre Adriana Moreira (Moreira., 2021). Foram escolhidas as condições de temperatura e tempo de reação que permitiam obter uma remoção significativa de lenhina (Moreira., 2021).

#### *Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O*

Numa primeira fase, foram introduzidos em 7 tubos de *pyrex*, 0.6 g (base húmida) de serradura de fração de 0.25-0.84 mm, à qual se adicionou 1 g de água destilada e 4 g de líquido iónico (Figura 3.2). A relação de madeira/líquido iónico usada é de 1/10. Posto isto, os tubos foram fechados e colocados num copo de 250 mL, que foi introduzido na estufa a 120° C durante 24 horas. Após ocorrer a dissolução parcial da madeira, os tubos foram retirados da estufa e arrefecidos.



Figura 3.2. Tubos *pyrex*.

De seguida, foi adicionado a cada tubo 10 mL de metanol, com uma ligeira agitação, deixando a suspensão a estabilizar durante 2 h. Posto isto, o conteúdo presente em todos os tubos foi filtrado a vácuo usando um funil cerâmico com um filtro Macherey-Nagel MN1640-110 mm de diâmetro com 20 a 25 µm tamanho de poro. Após este passo, foi ainda adicionado a cada tubo, mais 5 ml de metanol, de forma a retirar todo o conteúdo residual de madeira que ainda pudesse estar presente nos tubos. Por fim, o resíduo de madeira obtido foi lavado com água destilada até o filtrado ficar incolor.

O resíduo de madeira é posteriormente colocado numa caixa de Petri e seco e armazenado num exsiccador.

### ***Dissolução da madeira no solvente eutético Cloreto de colina + Imidazol***

Para a dissolução da madeira em Cloreto de Colina +Imidazol, que foi previamente preparado na razão molar de 3:7, usou-se a mesma relação de madeira/solvente eutético de 1/10. Tal como no processo de dissolução anterior, em cada um dos 7 tubos *pyrex*, pesou-se 0.6 g (base húmida) de serradura (0.25-084mm), com a adição de 5g de solvente eutético. Estes foram igualmente colocados num copo de 250 ml e introduzidos na estufa a 160° C durante 24 h. Após esse tempo, os tubos foram retirados da estufa e arrefecidos. De seguida, adicionou-se 10 ml de metanol em cada tubo e procedeu-se à filtração a vácuo do conteúdo de resíduo de madeira presente nesses mesmos 7 tubos, conforme o descrito em 3.2.1. Foi ainda adicionado a cada tubo 5 ml de metanol para retirar todo o resíduo que pudesse ter ficado agarrado aos tubos. Por fim, o resíduo é lavado com água destilada até o filtrado ficar incolor.

O resíduo de madeira é colocado numa caixa de Petri e seco e armazenado no exsiccador.

#### **3.2.2. Síntese dos polieletrólitos catiónicos**

Os procedimentos e condições operatórias utilizados tiveram como base estudos efetuados anteriormente por outros autores (Sirviö *et al.*, 2011) (Liimatainen *et al.*, 2011) (Grenda *et al.*, 2017) (Grenda *et al.*, 2020), adaptados ao caso em estudo. No ANEXO II, é apresentado o resumo das condições operatórias utilizadas e eficiências de reação obtidas nesses trabalhos. De notar, que o presente trabalho, difere na matéria-prima utilizada.

#### ***Síntese da lenhocelulose dialdeído***

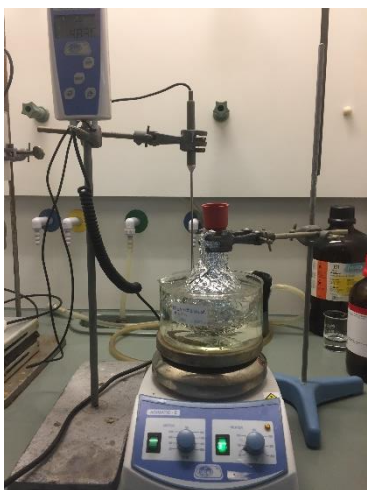
Numa etapa inicial, procede-se à determinação da humidade do conteúdo de madeira obtido após a dissolução parcial no líquido iónico/solvente eutético. Com o valor da humidade é possível quantificar em base seca o resíduo de madeira tratada obtido, que será indispensável para a quantificação dos reagentes necessários nas etapas seguintes.

O conteúdo de madeira obtido após a sua dissolução parcial no LI/SE é pesado e colocado num gobelé de 100 ml, ao qual é adicionado água destilada numa consistência de 4% (4g base seca-100g de suspensão). Procede-se ao intumescimento das fibras de madeira tratadas durante a noite, com agitação magnética, de forma a facilitar a acessibilidade posterior das fibras aos reagentes. No dia seguinte, é transferido todo o conteúdo para um balão de fundo redondo de 250 ml e é

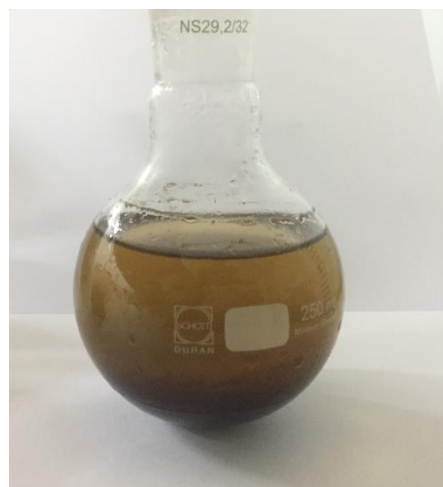
adicionada água destilada numa proporção de 4 g de resíduo em base seca para 300 ml água destilada. O balão é coberto por papel de alumínio, de forma a evitar a decomposição foto-induzida do reagente que será introduzido posteriormente (periodato). De seguida, o balão é introduzido num banho de etilenoglicol e dá-se início ao processo de aquecimento com agitação magnética. Quando a temperatura do banho é próxima da temperatura requerida, é introduzido LiCl (relação de 4 g de resíduo em base seca para 7.2 g LiCl) e de seguida NaIO<sub>4</sub> (relação de 4 g de resíduo em base seca para 8.2 g NaIO<sub>4</sub>). A mistura é deixada a reagir durante 3 horas, à temperatura requerida para a síntese. Após a reação, a mistura obtida (contendo lenhocelulose dialdeído) é arrefecida (Figura 3.4) e posteriormente filtrada a vácuo (filtro de papel de 7 a 12 µm). O sólido obtido é lavado com água destilada, até haver a remoção total dos compostos com iodo (responsáveis pela cor amarelada da mistura), ou seja, até que a água residual fique incolor. O sólido obtido é de seguida pesado e armazenado no frigorífico.

O material e o equipamento usado na síntese da lenhocelulose dialdeído está visível na Figura 3.3, que inclui:

- Placa de aquecimento com agitação (modelo Agimatic-E da Selecta);
- Sensor térmico (modelo Agimatic-E da Selecta);
- Tina com etilenoglicol;
- Balão de fundo redondo;
- Uma garra que suporta o balão de fundo redondo e outra garra que segura o sensor de temperatura.



**Figura 3.3.** Instalação usada para a síntese de lenhocelulose dialdeído.



**Figura 3.4.** Produto obtido por oxidação da lenhocelulose da madeira tratada com Cloreto de colina + Imidazol.

### ***Determinação do teor de aldeídos***

Para a determinação da eficiência da reação de oxidação com periodato, inicialmente determinou-se a humidade da lenhocelulose dialdeído, de forma a determinar o rendimento da reação de oxidação da lenhocelulose, que pode ser descrito pela seguinte reação:

$$\text{Rendimento}(\%) = \frac{\text{Massa de CDA não seca} \times \text{teor de sólidos}}{\text{Massa de madeira extraída em base seca}} \quad (3.1)$$

De seguida, procedeu-se à determinação do teor de aldeídos através da reação dos grupos aldeído com um sal de hidroxilamina (cloreto de hidroxilamónio), para dar origem a um derivado de oxima. Assim, pesou-se 0.1 g (base seca) de CDA não seca num gobelé de 100 mL, adicionou-se 1.39g de  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  e 100 mL de uma solução tampão de acetato de sódio (0.1 M); para a preparação desta solução a pH 4.5, introduziu-se num balão volumétrico de 1 L 8.20 g de acetato de sódio anidro ( $M=82.03$  g/mol) e 7.5 mL de ácido acético glacial, perfazendo o volume restante com água destilada. A mistura foi colocada em agitação magnética durante 48 h à temperatura ambiente e o gobelé coberto com parafilme. De seguida, o produto obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até a água residual ficar incolor, sendo posteriormente seco a  $60^\circ\text{C}$  na estufa. Este procedimento de determinação do teor de aldeídos foi realizado em duplicado para cada amostra de CDA.

Sabe-se ainda que, para 1 mol de aldeído que reage com 1 mol de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , resulta 1 mol de oxima. Assim, por análise elementar é possível determinar o teor de aldeídos através da quantidade de azoto presente no produto.

### ***Cationização da lenhocelulose dialdeído***

Inicialmente pesou-se uma quantidade estipulada de CDA não seca num gobelé de 100 mL, ao qual se adicionou uma certa quantidade de reagente de Girard T (GT) estipulada. De seguida introduziu-se água destilada numa relação de 1g de CDA para 100 mL água destilada e ajustou-se o pH da mistura para 4.5 com HCl (0.1/0.01 M). Deu-se então início à reação durante 1 h a 70 °C com agitação magnética. Depois da reação ter terminado, a mistura foi arrefecida e transferida para tubos de centrifuga e centrifugada durante 10 min a 3500 rpm. Ao sobrenadante obtido foi adicionado isopropanol numa relação de água/isopropanol de 1/7.5 (v/v), por forma a precipitar o produto catiónico solúvel. Essa mistura foi colocada novamente em tubos de centrifuga e centrifugada a 30 min a 4500 rpm. De seguida removeu-se o sobrenadante e o precipitado resultante desta centrifugação e da primeira, forão lavados com uma solução aproximada de água/isopropanol destilado (1/9 v/v) durante 15 min a 4500 rpm. As lavagens dão-se por concluídas quando todo o reagente GT não reagido estiver completamente removido. Isto é possível avaliar através da adição de uma pequena porção de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) ao sobrenadante obtido, por cada lavagem. Caso o sobrenadante ainda contenha reagente GT, ou seja, existam cloretos, este ao reagir com o  $\text{AgNO}_3$  faz precipitar  $\text{AgCl}$ , fazendo com que o sobrenadante incolor mude de cor. Esta monitorização do reagente GT é essencial uma vez que permite garantir resultado fidedignos do teor de nitrogénio do produto catiónico obtido.

Por fim, o produto catiónico devidamente lavado foi seco a 60°C e posteriormente armazenado num exsiccador. Uma pequena quantidade deste produto é utilizada para a análise elementar. De salientar que nas lavagens foi usado isopropanol destilado uma vez que se utiliza uma grande quantidade do mesmo, pelo que se torna dispensável o uso de isopropanol puro.

O processo pode ser observado na Figura 3.5, que mostra o equipamento e material necessário para a síntese lenhocelulose catiónica:

- Placa de aquecimento Agimatic-E da Selecta;
- Sensor térmico (Agimatic-E);
- Garra para sustentar o sensor da temperatura;
- Centrifugadora Universal 32 da Hettich.



**Figura 3.5.** Instalação usada na síntese da lenhocelulose catiónica.

### 3.2.3. Ensaio de floculação

Após a síntese dos novos produtos, efetuaram-se ensaios de floculação num efluente industrial, proveniente de uma indústria de lacticínios. Os ensaios foram feitos para diferentes pHs e concentrações de polímero catiónico. Antes de iniciar esses mesmos testes, o efluente fornecido pela Lactogal, foi previamente caracterizado, quanto ao seu pH e turbidez.

O procedimento para os ensaios de floculação foi o seguinte:

1. Antes de iniciar os ensaios (pelo menos 1 h), foi necessária a preparação prévia da solução aquosa de polieletrólito catiónico a 0.5% (w/w), sob agitação magnética;
2. Introduzir 50 mL de efluente, devidamente homogeneizado, num copo de vidro;
3. Retirar 1 mL de efluente e proceder à sua diluição para a determinação da turbidez, uma vez que o efluente apresenta elevada turbidez, excedendo o limite de deteção do equipamento; foi necessário efetuar uma diluição no frasco de medição (FD=10).
4. Ajustar, caso seja necessário, o pH do efluente com HCl (2 M) com o auxílio de um magneto, de maneira a facilitar a homogeneidade da solução.



5. Adicionar a quantidade requerida da solução aquosa polimérica ao efluente e proceder à agitação manual da mistura durante, aproximadamente 20 s;
6. Retirar 1 mL de sobrenadante ao efluente, proceder à sua diluição, homogeneização da mistura, e medição da turbidez ( $T_f$ ) aos 5 min, 30 min, 1 h, 2 h e 24 h.
7. No fim das 24h, o parâmetro da Carência Química de Oxigénio (CQO) é determinado para algumas amostras.

A eficácia do tratamento é verificada através do cálculo das eficiências de remoção da turbidez e do CQO, de acordo com as expressões (3.1) e (3.2), respetivamente:

$$ER_{turbidez}(\%) = \frac{T_i - T_f}{T_i} \times 100 \quad (3.2)$$

$$ER_{CQO}(\%) = \frac{CQO_i - CQO_f}{CQO_i} \times 100 \quad (3.3)$$

sendo,

T-Turbidez (FAU);

CQO-Carência química de oxigénio (mg O<sub>2</sub>/L);

i-inicial;

f- final.

O equipamento utilizado para a medição da turbidez foi o fotómetro MD600 da Lovibond e o CQO foi obtido pela metodologia descrita no ANEXO III.

### 3.3. Técnicas de caracterização

#### 3.3.1. Análise Elementar (AE)

A análise elementar feita às lenhoceluloses dialdeídos (derivado de oxima) e às lenhoceluloses catiónicas, permitiu determinar a %(w/w) de nitrogénio presente nessas amostras, com a utilização do analisador EA 1108 CHNS-O da Fisons.

A análise elementar é baseada numa combustão a altas temperaturas num ambiente rico em oxigénio. Esta combustão pode ser realizada em condições estáticas, ou seja, há a introdução de um determinado volume de oxigénio, ou em condições dinâmicas, ou seja, com um fluxo constante

de oxigénio por um determinado período. Por norma, existe a introdução de catalisadores que são adicionados ao tubo de combustão para auxiliar na conversão (Napier *et al.*, 2002).

Para a análise, a amostra sólida foi previamente seca e em certos casos, moída e colocada numa cápsula de estanho. Esta foi pesada numa microbalança. De seguida a cápsula foi purgada com uma corrente de gás inerte, neste caso o hélio, e introduzida num reator de tubo vertical onde se inicia o processo de combustão (forno a cerca de 1000°C). Este tubo é constituído por camadas de catalisador que promovem a conversão do C em CO<sub>2</sub>, do H em H<sub>2</sub>O, do N em NO<sub>x</sub> e do S em SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>. Simultaneamente, a corrente de gás inerte (He) é enriquecida com O<sub>2</sub>, onde a amostra e a cápsula de estanho se fundem, promovendo a combustão (T>1800°C) (oxidação e conversão da amostra), dando origem a uma mistura gasosa composta pelos gases referidos anteriormente.

Se outros elementos como o cloro estiverem presentes, esses também serão convertidos em produtos de combustão, como o cloreto de hidrogénio. Uma variedade de absorventes são usados para remover esses produtos de combustão adicionais, bem como alguns dos elementos principais, (enxofre por exemplo).

Os produtos da combustão saem do reator de tubo de combustão e passam sobre fios de cobre de alta pureza aquecido (cerca de 600° C). A função deste cobre é remover qualquer O<sub>2</sub> não consumido na combustão inicial e converter NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub> a SO<sub>2</sub>. Posto isto, as misturas de gases passam por absorventes para deixar apenas CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N e SO<sub>2</sub>. A deteção dos gases pode ser realizada de várias maneiras. No presente estudo foi feita a separação dos gases por cromatografia gasosa e a quantificação através do detetor de condutividade térmica. A quantificação dos elementos requer calibração para cada elemento usando compostos de "padrão micro-analítico" de alta pureza, como a acetanilida e o ácido benzóico (Napier *et al.*, 2002).

### **3.3.2. Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia FTIR foi utilizada para caracterizar as madeiras tratadas com líquido iónico ou solvente eutéctico, amostras de lenhocelulose dialdeído e as lenhoceluloses catiónicas. O equipamento usado foi um espectrómetro da PerkinElmer, no modo de refletância total atenuada (ATR). Foram obtidos espectros na região do infravermelho médio (500 a 4000 cm<sup>-1</sup>).

A análise FTIR é usada para a identificação de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos, utilizando luz infravermelha. Esta análise é útil para identificar e caracterizar materiais desconhecidos, detetar contaminantes em um material, encontrar aditivos e identificar processos de decomposição e oxidação. Um espectrómetro FTIR típico inclui uma fonte, célula de amostra, detetor, amplificador, conversor A / D e um computador. A radiação da fonte atinge o detetor depois de passar pelo interferômetro. O sinal é amplificado e convertido num sinal digital pelo conversor A/D , após o qual é transferido para o computador onde a transformada de Fourier é realizada (Titus *et al.*, 2019).

A espectroscopia FTIR-ATR fornece informações relacionadas à presença ou ausência de grupos funcionais específicos, bem como à estrutura química dos materiais sólidos (polímeros, pastas, madeira etc.). Mudanças na frequência das bandas de absorção e mudanças nas intensidades das bandas relativas, indicam mudanças na estrutura química ou mudanças no ambiente ao redor da amostra (Anderson & Voskerician, 2009). Assim, a espectroscopia FTIR-ATR pode ser usada para determinar a química da superfície resultante, especialmente após terem sido induzidas modificações químicas ou físicas.

A reflexão total atenuada ou ATR é uma das técnicas mais comuns em espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O ATR é baseado na reflexão interna total onde a luz infravermelha (IV) e a amostra interagem apenas no ponto onde a luz IR é refletida. A medição no modo de transmissão, por outro lado, é baseada na luz infravermelha que passa pela amostra (Chen *et al.*, 2015).

Na espectroscopia FTIR-ATR, a amostra está em contato com um cristal. A radiação IV viaja através do cristal e interage com a amostra na superfície em contato com o cristal. Devido às diferenças nos índices de refração de ambos os materiais, ocorre a reflexão interna total. Esta reflexão forma a chamada “onda evanescente” que se estende para a amostra. Com base na composição da amostra, uma pequena parte do feixe de luz infravermelha é absorvida quando a onda evanescente interage com a amostra, resultando numa reflexão total ligeiramente atenuada. O feixe atenuado retorna ao cristal, de seguida, sai da extremidade oposta do cristal e é direcionado ao detetor no espectrómetro de IV. O detetor regista o feixe infravermelho atenuado como um sinal, que pode ser usado para gerar um espectro de infravermelho (Subramanian & Rodriguez, 2009).

A espectroscopia FTIR é uma ferramenta poderosa para qualificar e quantificar substâncias orgânicas no estado sólido, líquido ou gasoso. As vantagens da utilização da análise de FTIR-ATR, é o facto de exigir uma mínima preparação da amostra (colocação da amostra no cristal e recolha dos dados); permitir uma limpeza rápida e fácil (remover a amostra e limpar a superfície do cristal); fazer a análise de amostras nos seus estados naturais, ou seja, sem a necessidade de preparação prévia da amostra; ser ainda excelente para amostras espessas ou de forte absorção.

### 3.3.3. Dispersão de luz Dinâmica (DLS)

A técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) foi usada para a determinação do tamanho das moléculas de celulose catiónica que foram dispersas numa solução aquosa, com o auxílio do equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern.

Esta técnica é usada para medir o tamanho e a distribuição de tamanho, normalmente numa faixa submicrométrica (partículas de 0.3 nm a 3  $\mu$ m), de moléculas e partículas que estão dispersas ou dissolvidas num líquido. O movimento browniano dessas partículas ou moléculas faz com que a intensidade da luz que elas espalham flutue rapidamente. A análise dessas flutuações da intensidade fornece a velocidade do movimento browniano relacionada com o tamanho da partícula e caracterizada pelo coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão está relacionado com o tamanho da partícula através da equação de Stokes-Einstein (Castaneda-gill, 2018).

Um sistema DLS típico é composto por seis componentes principais (laser, célula, detetor, atenuador, correlacionador e computador) (Figura 3.6). O laser é usado para fornecer uma fonte de luz para iluminar as partículas da amostra que está colocada dentro de uma célula. A maior parte do feixe, passa diretamente pela amostra, mas parte é dispersa em todas as direções, com diferente intensidade, causado pelo movimento *browniano* das partículas (movimento das partículas devido à colisão aleatória com as moléculas do líquido que envolve a partícula). Posto isto, um detetor é usado para medir a intensidade da luz dispersa. Este detetor é posicionado num determinado ângulo relativamente à luz incidente. A intensidade da luz dispersa deve estar dentro de uma faixa específica para o detetor conseguir medi-la com sucesso. Se muita luz for detetada, o detetor ficará sobrecarregado. Para superar isso é utilizado um “atenuador”, que é usado para reduzir intensidade do laser e, portanto, reduzir a intensidade da dispersão. O sinal resultante é constituído por flutuações da intensidade de luz dispersa em torno de um valor médio, onde a frequência de variação do sinal permite distinguir os diferentes tamanhos de partículas. Partículas de menor

tamanho dão origem a uma maior frequência de flutuação. Posteriormente, este sinal é processado numa placa de processamento do sinal digital (correlacionador). O correlacionador compara a intensidade da luz dispersa em intervalos de tempo sucessivos para derivar a taxa de variação da intensidade da luz dispersa (função de autocorrelação exponencial). A informação recolhida no correlacionador é transmitida a um computador, onde o *software* procede à análise dos dados, através do fornecimento dos tamanhos das partículas e respetiva distribuição, consoante o ajuste de um modelo à função de autocorrelação. Para amostras monodispersas, este ajuste é feito segundo uma única exponencial, com a obtenção de um diâmetro médio, caso estas sejam polidispersas, como é o caso das soluções poliméricas, utiliza-se um modelo que considera o somatório de exponenciais, para que seja obtido uma distribuição de tamanhos (Ohue & Ohtake, 1984).

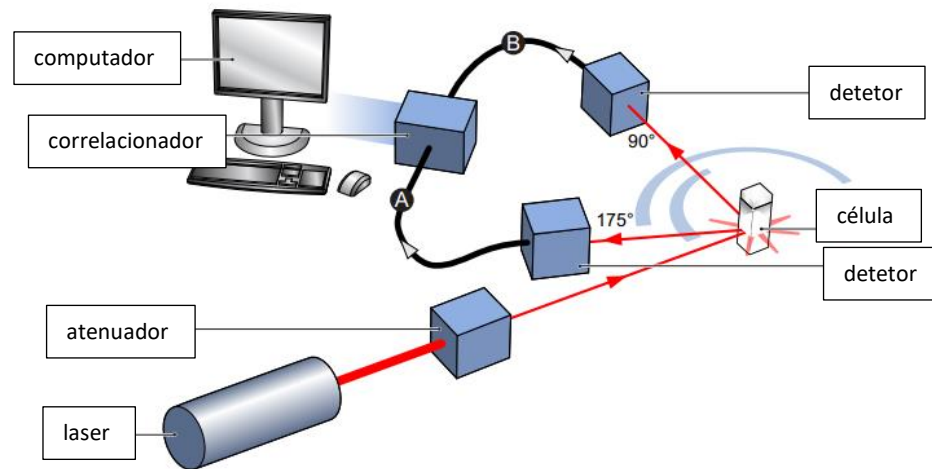


Figura 3.6. Sistema típico de DLS (Ohue & Ohtake, 1984 adaptada).



## 4. Apresentação e discussão de resultados

O capítulo 4 contempla todos os resultados obtidos ao longo do trabalho laboratorial realizado e descrito no capítulo 3, incluindo a caracterização da matéria-prima, dos polieletrólitos catiónicos e do efluente, e, por fim, o desempenho /otimização dos flocculantes sintetizados no tratamento do efluente. Todos os resultados obtidos são suportados com uma análise e discussão.

### 4.1. Dissolução da madeira no líquido iónico [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O e no solvente eutético Cloreto de colina + Imidazol e caracterização.

Na Tabela 4.1, estão descritas as condições operacionais utilizadas no tratamento da madeira em [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O e Cloreto de colina + Imidazol. Ter em conta que se partiu de uma relação de madeira (líquido iónico/solvente eutético) de 1/10 e o tempo de tratamento foi de 24 h, temperatura de 120 e 160 ° C, respetivamente. Para a madeira tratada com líquido iónico foram realizadas 3 experiências e para a dissolução parcial da madeira em solvente eutético foram realizadas apenas 2. A Tabela 4.2 sumariza a composição em lenhina e polissacarídeos das madeiras obtidas por esses tratamentos.

**Tabela 4.1.** Condições reacionais utilizadas na dissolução parcial da madeira com [BMIM]MeSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O e Cloreto de colina + Imidazol e resultados obtidos.

Madeira Tratada	Tempo (h)	T(°C)	Massa de madeira em base seca de partida (g)	Massa de madeira obtida (g)	Teor de sólidos <sup>(a)</sup>	Massa de madeira obtida em base seca (g) <sup>(b)</sup>	Rendimento de dissolução (%) <sup>(c)</sup>
Ac1-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	120	3.890	1.738	0.890	1.547	60.2
Ac2-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	120	3.891	1.582	0.974	1.541	60.4
Ac3-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	120	3.901	2.623	0.711	1.865	52.2
Ac4-ChCl+imidazol	24	160	3.892	7.581	0.236	1.789	54.0
Ac5-ChCl+imidazol	24	160	3.893	7.382	0.269	1.986	49.0

(a) colocou-se uma porção da madeira obtida na estufa a 105°C, após isso foi possível calcular o teor de sólidos pela expressão: massa final de madeira obtida /massa inicial; (b) teor de sólidos ×massa de madeira obtida;

(c) Rendimento de dissolução (%) = (massa de madeira em base seca de partida – massa de madeira obtida em base seca)/ massa de madeira em base seca de partida×100.

A determinação do teor de sólidos da madeira obtida após o tratamento, foi realizada em alturas diferentes, pelo que, esse valor é variável. De notar que, a quantidade de madeira obtida em base seca foi superior no processo com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> na amostra Ac3 e na dissolução com ChCl+imidazol na amostra Ac5. Os valores de madeira extraída/dissolvida em base seca foram algo

varáveis, tanto para a dissolução em [BMIM]MeSO<sub>4</sub> como para a dissolução em ChCl+imidazol, o que pôde ser atribuído em parte a perdas existentes na transferência do material sólido presente no filtro para ser posteriormente armazenado.

Os rendimentos de dissolução obtidos neste trabalho na ordem dos 60% para a dissolução em [BMIM]MeSO<sub>4</sub> são comparáveis aos resultados obtidos na dissertação de Adriana Moreira (Moreira., 2021) de 56.9±0.8% em idênticas condições. Relativamente à dissolução em ChCl+imidazol, o rendimento obtido de 49% também é comparável ao resultado apresentado na dissertação de Adriana Moreira (Moreira., 2021) de 46.7±0.3%.

**Tabela 4.2.** Composição química das madeiras tratadas com líquido iónico e solvente eutéctico. <sup>(a)</sup>

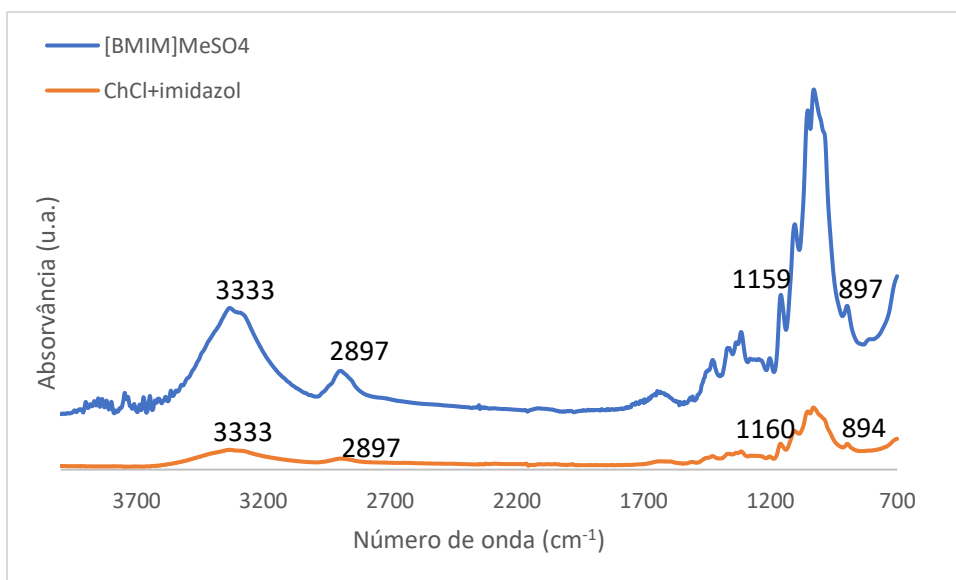
Madeira tratada	Tempo (h)	T (°C)	Lenhina insolúvel (% w/w)	Lenhina solúvel (% w/w)	Total de lenhina (% w/w)	Celulose (% w/w)	Xilana (% w/w)
[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	24	120	4.70	1.32	6.02	92.31	3.69
ChCl+imidazol	24	160	5.60	1.42	7.02	80.89	14.72

(a)Valores obtidos num outro trabalho (Moreira., 2021)

A madeira de partida utilizada foi a Acácia, que através das duas dissoluções, uma com líquido iónico ([BMIM]MeSO<sub>4</sub>) e a outra com solvente eutéctico (ChCl+imidazol), dão origem a madeiras tratadas que serviram de matéria-prima para o trabalho realizado. Através do compromisso entre as condições operatórias da dissolução da madeira e do teor de lenhina residual pretendido, foi possível obter teores de lenhina muito mais baixos que o existente na madeira original. Desses processos, a que originou menor percentagem de lenhina foi o tratamento com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> (6.02 %).

Na Figura 4.1 estão representados os espectros FTIR-ATR relativos às madeiras tratadas com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> e com ChCl+imidazol, os quais permitiram confirmar a existência de celulose. Em cada espectro estão evidenciadas algumas bandas (picos) mais importantes, como é o caso da banda situada nos 3333 cm<sup>-1</sup>, que está associada ao estiramento da ligação O-H, uma outra banda nos 2897 cm<sup>-1</sup>, característica do estiramento da ligação C-H da celulose. O pico nos 1160 cm<sup>-1</sup> está relacionado com o estiramento assimétrico da ligação glicosídica da celulose (C-O-C). Abanda situada nos 897-894 cm<sup>-1</sup>, está relacionada com a deformação angular da ligação C1-H presente na celulose.





**Figura 4.1.** Espectros ATR-FTIR das madeiras tratadas com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> e ChCl+imidazol.

## 4.2. Síntese dos derivados lenhocelulósicos e eficiências reacionais

Nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 estão expressos os dados relativos às condições operacionais utilizadas na síntese das lenhoceluloses dialdeídos e das lenhoceluloses catiónicas, com respectivo rendimento, índice de oxidação e índice de cationização. De realçar que, as condições de tempo e de temperatura usadas para a oxidação da lenhocelulose da madeira tratada com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> foram de 50, 60 e 70 °C durante 3 h e para a madeira tratada com ChCl +imidazol, foram de 50 e 60°C durante 3 h. Relativamente à cationização, esta realizou-se durante 1 h, a 70°C, para uma relação de GT/aldeído de 1 e 4.

**Tabela 4.3.** Condições reacionais de tempo e temperatura usadas na síntese da lenhocelulose dialdeído e o respetivo rendimento da reação.

Madeira tratada	CDA	Tempo (h)	T(°C)	Massa de madeira/ base seca(g)	Massa de CDA não seca(g)	Teor de sólidos <sup>(a)</sup>	Rendimento de conversão (%) <sup>(b)</sup>
Ac 1-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	CDA-LI1	3	70	1.424	3.260	0.221	50.5
Ac2-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	CDA-LI2	3	50	1.437	7.234	0.172	86.8
Ac3-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	CDA-LI3	3	60	1.786	4.449	0.228	56.9
Ac4-ChCl +imidazol	CDA-SE1	3	50	1.764	5.215	0.310	91.6
Ac5-ChCl +imidazol	CDA-SE2	3	60	1.955	5.322	0.324	88.3

(a)efetuou-se a pesagem do produto reacional filtrado e colocou-se uma porção de CDA na estufa a 105°C após isso foi possível calcular o teor de sólidos pela expressão: massa final da porção de CDA /massa inicial;

(b) (massa de CDA obtida não seca × teor de sólidos) /massa de madeira usada em base seca× 100.

Através da observação dos resultados da Tabela 4.3, com o aumento da temperatura de reação, ocorreu uma diminuição do rendimento de conversão. Esta diminuição poderá estar associada a degradação estrutural da lenhocelulose dialdeído, que leva a perdas do produto reacional. Tanto na madeira tratada com [BMIM]MeSO<sub>4</sub> como com ChCl +imidazol, o rendimento da reação é maior para a temperatura de 50°C. Através da determinação do teor de aldeídos das amostras foi possível tirar conclusões mais precisas (Tabela 4.4).

**Tabela 4.4.** Resultados relativos à eficiência reacional da síntese da lenhocelulose dialdeído <sup>(a)</sup>.

Madeira tratada	CDA	Média %N ± $\sigma$	Índice de oxidação (mmol/g) <sup>(b)</sup>	Grau de substituição <sup>(c)</sup>
Ac1-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	CDA-LI1	8.09±1.46	6.33	0.51
Ac2-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	CDA-LI2	6.95±0.21	5.36	0.43
Ac3-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	CDA-LI3	4.14±0.19	3.10	0.25
Ac4-Cloreto de colina +imidazol	CDA-SE1	6.41±0.31	4.91	0.40
Ac5-Cloreto de colina +imidazol	CDA-SE2	9.83±0.18	7.85	0.63

<sup>(a)</sup> Metodologia de cálculo usada, é descrita no ANEXO V;  $\sigma$  = desvio padrão <sup>(b)</sup> Quantidade de grupos aldeído (mmol) por g de amostra de celulose dialdeído (base seca) ; <sup>(c)</sup> Número aproximado de grupos hidroxilo (OH-2,3 de unidades anidroglicose) substituídos por grupos aldeído.

No que diz respeito à eficiência reacional o aumento de temperatura não se traduziu necessariamente num aumento dessa mesma eficiência. Sabe-se que, a diminuição da eficiência (menor teor de aldeídos), pode estar associada à oxidação dos grupos aldeído a grupos carboxilo. Para o caso da lenhocelulose dialdeído da madeira tratada com ChCl+imidazol, de facto, o aumento da temperatura de 50°C para 60°C originou um aumento do teor de grupos aldeído e do índice de oxidação; contudo, para o caso da lenhocelulose dialdeído da madeira tratada com [BMIM]MeSO<sub>4</sub>, o mesmo aumento da temperatura provocou um decréscimo do grau de substituição por grupos aldeído (e do índice de oxidação), levando provavelmente a uma degradação estrutural do CDA-LI3. Essa redução da eficiência foi acompanhada de perdas do produto reacional após a filtração bastante significativas, uma vez que, o rendimento obtido foi cerca de 57% (Tabela 4.3).

Os índices de oxidação mais relevantes para cada tipo de madeira tratada ([BMIM]MeSO<sub>4</sub> e ChCl+imidazol), com base também nos valores obtidos do rendimento da reação, foram: 5.36 mmol/g a 50 °C e 7,85 mmol/g a 60°C, para CDA-LI2 e CDA-SE2, respetivamente. Comparando estes valores com os referenciados na literatura (ANEXO II- Tabela 0.1- 11.77, 11.80, 9.97 e 10.96), utilizando condições operacionais semelhantes, observa-se que os presentes valores são inferiores. Esta diferença está associada ao facto de se terem utilizado matérias-primas distintas na

síntese das amostras de CDA. A utilização do processo de dissolução parcial da madeira com LI/SE, implica maiores teores de lenhina na matriz (Tabela 4.2) relativamente à utilização de pastas celulósicas obtidas por cozimento *Kraft* (Tabela 2.3), o que poderá justificar esta grande distinção nos desempenhos reacionais. A madeira tratada com [BMIM]MeSO<sub>4</sub>, detém uma maior percentagem de celulose, de onde se poderia esperar que as lenhocelulósicas dialdeído obtidas apresentassem um maior grau de substituição, no entanto, isso não se verificou. Isto pode ser devido à existência de uma celulose mais despolimerizada na madeira inicial tratada com líquido iónico e logo mais reativas a reações secundárias.

O processo de cationização abordado de seguida foi realizado para uma única lenhocelulose dialdeído de cada tipo de madeira tratada. Nomeadamente aquelas que foram destacadas anteriormente (CDA-LI2 e CDA-SE2).

**Tabela 4.5.** Condições reacionais de tempo e temperatura utilizadas na síntese de polieletrólitos catiónicos, tendo como base duas lenhoceluloses dialdeído produzidas e os respetivos resultados de cationização. <sup>(a)</sup>

Madeira tratada	CDA	Lenhocelulose catiónica	Tempo (h)	T(°C)	GT/aldeído (razão molar)	% N (média)	Índice de cationização (mmol/g) <sup>(b)</sup>	Grau de substituição <sup>(c)</sup>
Ac2-[BMIM]MeSO <sub>4</sub>	CDA-LI2	CC-LI1	1	70	1	9.276	2.21	0.53
		CC-LI11 <sup>(d)</sup>				7.243	1.72	0.38
		CC-LI2	1	70	4	11.422	2.72	0.74
		CC-LI22 <sup>(d)</sup>				9.898	2.36	0.59
Ac5-ChCl+imidazol	CDA-SE2	CC-SE1	1	70	1	10.880	2.59	0.68
		CC-SE11 <sup>(d)</sup>				8.157	1.94	0.44
		CC-SE2	1	70	4	13.577	3.23	1.01
		CC-SE22 <sup>(d)</sup>				10.656	2.54	0.66

<sup>(a)</sup> Metodologia de cálculo usada é descrita no ANEXO V; <sup>(b)</sup> Quantidade de grupos alquilamónio (mmol) por g de amostra de lenhocelulose catiónica (base seca); <sup>(c)</sup> Número de grupos hidroxilo (OH-2,3 de unidades anidroglicose) substituídos por grupos de amónio quaternário (DS varia entre 0 e 2); <sup>(d)</sup> Frações de sólido obtidas antes de ser adicionado isopropanol (1/7.5 v/v).

As lenhoceluloses catiónicas obtidas foram divididas em duas para cada relação GT/Aldeído, uma vez que se constatou que o produto obtido antes de ser adicionado o isopropanol, precipitava, tendo sido obtido duas frações distintas: o sólido antes de adicionar o isopropanol (CC-LI11, CC-LI22, CC-SE11 e CC-SE22) e o sólido depois de adicionar o isopropanol (CC-LI1, CC-LI2, CC-SE1, CC-SE2).

De notar que, com o aumento da razão molar de GT por grupos aldeído, constatou-se um aumento do teor de grupos alquilamónio no esqueleto dos polieletrólitos obtidos. Contudo, nas lenhoceluloses catiónicas antes de adicionar o isopropanol, observou-se um menor teor de grupos alquilamónio.

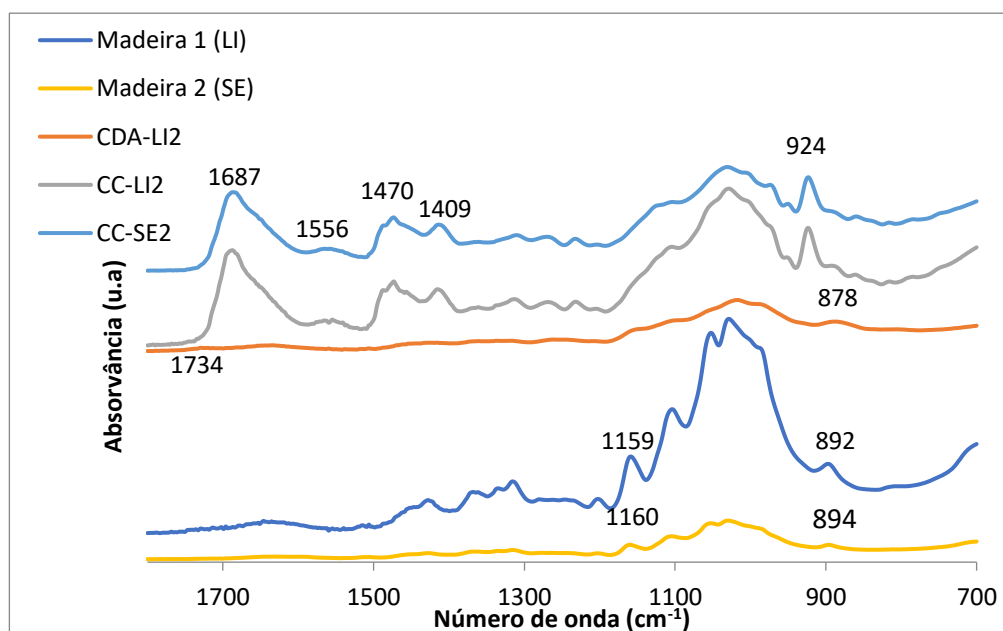
As lenhoceluloses catiónicas que apresentaram maior índice de cationização foram CC-LI2 (2.72 mmol/g) e CC-SE2 (3.23 mmol/g). Tal como esperado, os polieletrólitos que tiveram origem a partir do ChCl+imidazol, apresentaram maiores índices de cationização, uma vez que a amostra que lhes deu origem (CDA-SE2) tinha um maior índice de oxidação. Os graus de substituição relativos a essas mesmas amostras podem ser considerados satisfatórios, principalmente para o caso do CDA-SE2, pois cerca de metade das unidades de anidroglicose podem ser substituídas por dois grupos alquilamônio, cada, visto que o grau de substituição atinge a unidade.

### **4.3. Caracterização dos derivados lenhocelulósicos**

#### **4.3.1. Espectroscopia FTIR- ATR**

Foram obtidos os espectros FTIR-ATR (Figura 4.2) das amostras de CDA e de algumas lenhoceluloses catiónicas que serão posteriormente utilizadas para os testes de floculação. Esta caracterização tem como fundamento confirmar a existência de transformações químicas, tanto nas madeiras tratadas como também nas lenhoceluloses dialdeído.

Da análise dos espectros, verifica-se a presença de vários picos de absorvância nos espectros das lenhoceluloses catiónicas inexistentes nos espectros de CDA e das madeiras tratadas. Após a madeira tratada sofrer oxidação da lenhocelulose (CDA), surge uma absorvância fraca nos 1734  $\text{cm}^{-1}$ , estando esta associada ao estiramento da ligação C=O dos grupos aldeído; no mesmo espectro, surge um outro pico de absorção nos 878  $\text{cm}^{-1}$ , associado ao desvio da deformação angular de C1-H da celulose. O pico característico a 1159-1560  $\text{cm}^{-1}$  presente nas madeiras tratadas (LI/SE), não está bem definido nos espectros de CDA, devido à abertura do anel da unidade de anidroglicose nas posições C2 e C3. Contudo, as maiores diferenças ocorrem na transformação do CDA em CC com o aparecimento de um pico bastante significativo nos 1687  $\text{cm}^{-1}$ , característico do estiramento da ligação C=O, contida nos grupos amida. Outro pico, mas menos evidente, é na absorção nos 1556  $\text{cm}^{-1}$ , característico da deformação angular da ligação N-H. Surgem ainda o pico nos 1470  $\text{cm}^{-1}$ , que está relacionado com a deformação angular assimétrica e o pico nos 1409  $\text{cm}^{-1}$  associado à deformação simétrica dos grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ). Por fim, a banda visível nos 924  $\text{cm}^{-1}$ , representativa do estiramento assimétrico da ligação C4-N, que está presente na extremidade dos grupos alquilamônio.

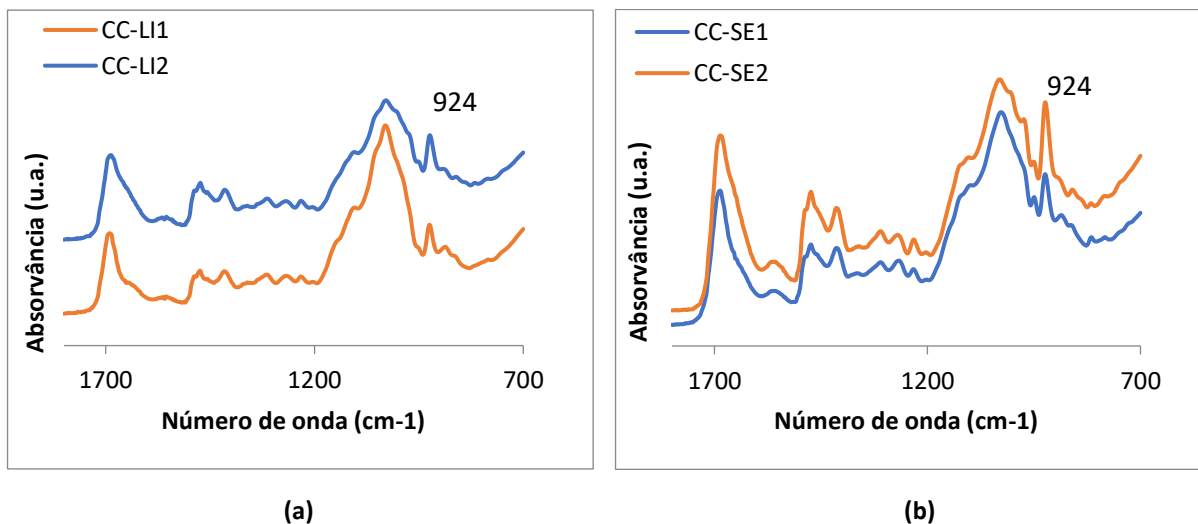


**Figura 4.2.** Comparação dos espectros obtidos por espectroscopia FTIR-ATR das amostras de madeira tratada (Madeira 1 (LI) e Madeira 2 (SE)), de CDA-LI2 e de CC-LI2 e CC-SE2.

A análise dos espectros FTIR-ATR das lenhoceluloses catiónicas, obtidas a partir da madeira tratada com LI, para GT/ald 1(CC-LI1) e 4 (CC-LI2) (Figura 4.3 (a)) e com SE, para GT/ald 1(CC-SE1) e 4 (CC-SE2) (Figura 4.3 (b)), permitiu confirmar os resultados obtidos na análise elementar, relativamente ao teor de nitrogénio, com a comparação das intensidades dos picos no mesmo espectro.

Pela Figura 4.3, pode-se comparar a absorvância da banda mais intensa, que está relacionada com a presença de celulose não modificada com a do pico característico dos grupos alquilamónio, situado aos  $924\text{ cm}^{-1}$ , sendo este associado ao estiramento assimétrico da ligação  $\text{C}_4\text{-N}$ . No caso geral, quanto maior for a intensidade relativa desse pico, maior é o teor de grupos catiónicos nesse polieletrólito considerado. Pelos espectros dos polieletrólitos, tanto na dissolução com LI (Figura 4.3(a)) e com SE (Figura 4.3 (b)), menor teor de grupos alquilamónio está associado aos polieletrólitos CC-LI1 e CC-SE1 (GT/Ald 1) e o maior aos CC-LI2 e CC-SE2 (GT/Ald 4), estando estes concordantes com os valores de índice de cationização obtidos por análise elementar. Os valores obtidos na análise elementar demonstraram que para uma maior quantidade usada de reagente GT por grupos aldeído (razão molar), maior é o teor de grupos alquilamónio, o que se verificou, tanto no caso dos polieletrólitos por dissolução com LI, como por dissolução com SE (GT/Ald 4- CC-LI2 (2.72 mmol/g) e CC-SE2 (3.23 mmol/g)), enquanto para uma menor quantidade de GT, houve um menor teor de grupos alquilamónio (GT /Ald 1- CC-LI1(2.21

mmol/g) e CC-SE1 (2.59 mmol/g)). Esses valores vieram assim a confirmar-se pela análise FTIR, pela intensidade da banda nos 924 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 4.3.** Comparação dos espectros FTIR obtidos no modo de ATR, das lenhoceluloses catiónicas (a) obtidos a partir de madeira tratada com LI (CC-LI1 e CC-LI2) e (b) madeira tratada com SE (CC-SE1 e CC-SE2).

#### 4.3.2. DLS e testes de solubilidade

Com a utilização das técnicas DLS e do teste de solubilidade, efetuados em soluções aquosas, foi possível caracterizar as lenhoceluloses catiónicas (polieletrólitos), de forma a possibilitar uma análise posterior das eficiências de remoção no efluente. A Tabela 4.6, contém todos os parâmetros relativos à caracterização dos polieletrólitos resultantes e os índices de cationização de maneira a facilitar a análise dos resultados.

**Tabela 4.6.** Caracterização das lenhoceluloses catiónicas produzidas.

Polieletrólito	Índice de cationização (mmol/g)	Tamanho (nm)±σ <sup>(a)</sup>	IPd±σ	Solubilidade <sup>(b)</sup>
CC-LI1	2.21	254.2 ± 9.8	0.38 ± 0.01	total
CC-LI11	1.72	288.1 ± 7.2	0.42 ± 0.01	parcial
CC-LI2	2.72	226.4 ± 5.6	0.37 ± 0.04	total
CC-L22	2.36	217.7 ± 3.4	0.28 ± 0.03	total
CC-SE1	2.59	303.5 ± 7.4	0.25 ± 0.01	parcial
CC-SE11	1.94	231.9 ± 6.0	0.31 ± 0.04	parcial
CC-SE2	3.23	170.0 ± 4.9	0.28 ± 0.03	total
CC-SE22	2.54	279.7 ± 3.9	0.32 ± 0.04	parcial

<sup>(a)</sup>Distribuição de tamanho no ANEXO VI; σ=desvio padrão; Tamanho= diâmetro hidrodinâmico médio; IPd=Índice de polidispersividade associado ao tamanho. <sup>(b)</sup> À temperatura ambiente e 0.5% (w/w) em água.

De forma a analisar a relação entre o diâmetro hidrodinâmico e o índice de cationização, foi tido em conta uma análise individual dos polieletrólitos dissolvidos com LI/SE. Assim, para os polieletrólitos tratados com LI o aumento do índice de cationização traduz-se numa diminuição dos diâmetros hidrodinâmicos, contudo isso não foi constante para todos esses polieletrólitos. O mesmo sucedeu-se para os polieletrólitos tratados com SE. Logo, um aumento dos grupos hidroxilo substituídos, provoca, na maioria dos casos, uma diminuição de carga, pelo que há uma menor repulsão eletrostática na cadeia polimérica, adquirindo uma conformação menos extensa.

De notar que, os polieletrólitos CC-LI11, CC-LI22, CC-SE1, CC-SE11 e CC-SE22 produzidos não solubilizaram totalmente para uma concentração de 0.5%(w/w), em solução aquosa. Essa solubilização foi conseguida para a preparação dos testes de DLS, a partir de finas partículas desses polieletrólitos. Essa insolubilidade pode estar relacionada pela quantidade de lenhina presente, tendo em conta que se partiu de uma matéria-prima bastante heterogénea, que devido às suas propriedades físico-químicas não solubiliza. Outro fator, pode estar associado à celulose que não foi suficientemente substituída, sendo a maioria destes polieletrólitos insolúveis resultantes da precipitação antecipada durante a adição do isopropanol no processo de cationização.

Fazendo agora uma análise ao tamanho dos polieletrólitos de LI e SE, nas mesmas condições reacionais, obtiveram-se valores pouco semelhantes. Para o caso dos polieletrólitos CC-LI11 comparativamente com o CC-SE1, este último apresenta tamanhos muito maiores. Isto poderá dever-se à insolubilidade das CC-SE1, devido à celulose ou lenhina presente, bem como à degradação estrutural das lenhoceluloses catiónicas de SE.

Relativamente ao índice de polidispersividade, este é um indicador da heterogeneidade do tamanho das partículas na solução. Pelo que, valores que sejam superiores a 0.7, traduz-se numa dispersão de tamanhos muito alargada, não sendo o DLS recomendável, caso haja essa ordem de polidispersividade. No entanto, para o caso em estudo, esses valores estão compreendidos entre 0.25 a 0.42, sendo correto e aceitável a representatividade e análise dos valores dos diâmetros médios obtidos.

## 4.4. Avaliação do desempenho dos flocculantes

Após a síntese dos polieletrólitos, foi necessário avaliar o seu desempenho como flocculantes, através da realização de testes num efluente real. A escolha das lenhoceluloses catiónicas, recaiu sobre duas de cada tipo de madeira tratada (LI e SE), com maior teor de grupos catiónicos (maior índice de cationização): CC-LI1 (GT/Ald 1), CC-LI2 (GT/Ald 4), CC-SE1 (GT/Ald 1) e CC-SE2 (GT/Ald 4).

### 4.4.1. Caracterização do efluente

Para a realização dos testes de floculação recorreu-se a um efluente proveniente de uma indústria de lacticínios (Lactogal). Este foi previamente caracterizado (pH, turbidez (FAU) e CQO), estando esses valores compilados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7.** Parâmetros do efluente tal e qual.<sup>(a)</sup>

Parâmetro	Valor
pH	2.6
Turbidez (FAU)	264
CQO (mgO <sub>2</sub> /L)	4359

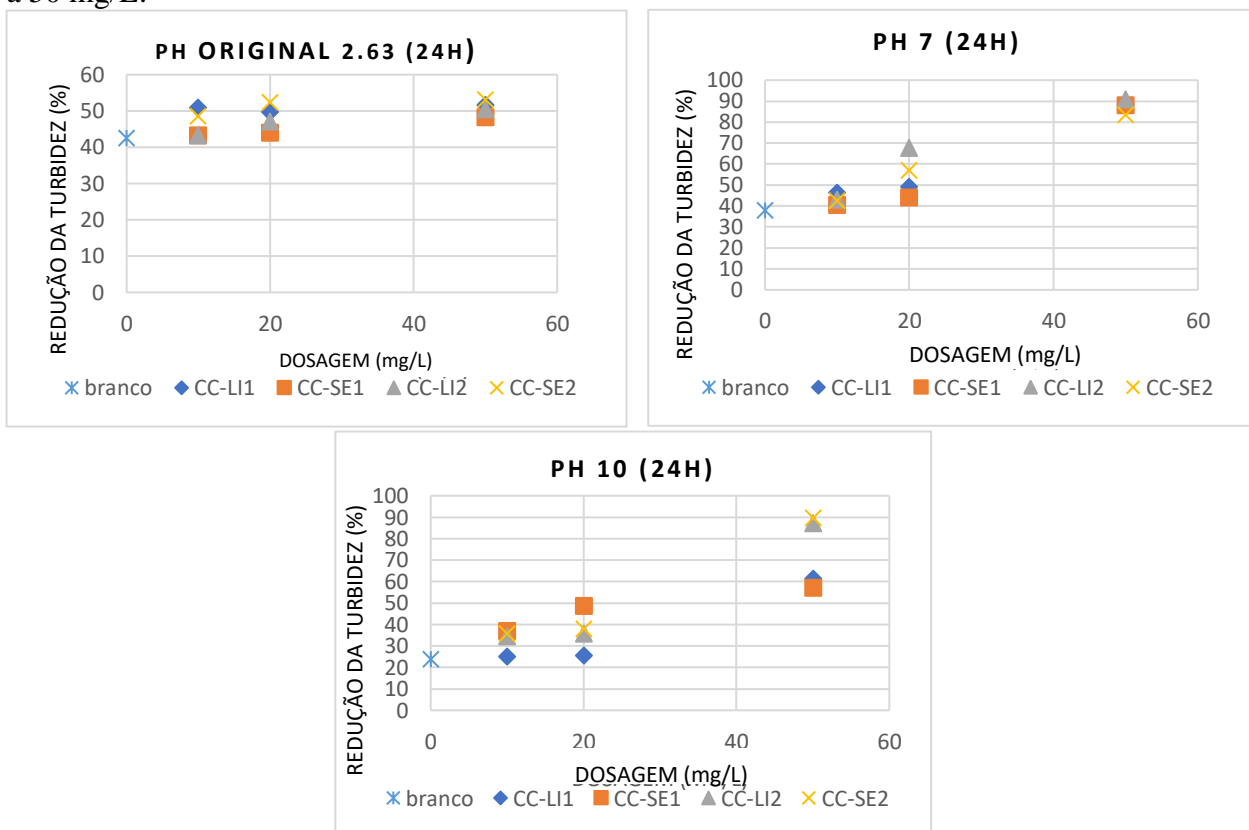
<sup>(a)</sup>Os valores de turbidez e de CQO, são médias dos valores obtidos nos ensaios.

### 4.4.2. Ensaio de floculação no efluente

Os quatro polieletrólitos selecionados foram avaliados quanto ao seu desempenho no tratamento do efluente da indústria de lacticínios: CC-LI1 (GT/Ald 1 e 2.21 mmol/g em grupos catiónicos), CC-LI2 (GT/Ald 4 e 2.72 mmol/g em grupos catiónicos), CC-SE1 (GT/Ald 1 e 2.59 mmol/g em grupos catiónicos) e CC-SE2 (GT/Ald 4 e 3.23 mmol/g em grupos catiónicos). A Figura 4.4 mostra os resultados obtidos da redução de turbidez ao fim de 24 h, através do uso dos polieletrólitos como flocculantes, tendo sido realizados testes para diferentes valores de pH (pH original (2.6), pH 7 e pH 10) e com dosagens de polieletrólito variadas (0, 10, 20 e 50 mg/L). A escolha das dosagens foi feita com base nos resultados obtidos num trabalho anterior (Almeida *et al.*, 2021). Pela análise dos gráficos da Figura 4.4, constata-se que a dosagem de flocculante que permitiu obter maior redução de turbidez foi de 50 mg/L, independentemente do polieletrólito usado. As diferenças alcançadas na redução de turbidez com o aumento de 0 para 10 mg/L e de 10 para 20 mg/L, são bastante menores quando comparado com o aumento de dosagem de 20 para 50 mg/L.



De notar que as maiores reduções de turbidez obtidas (próximo de 90%) foram nos testes realizados a pH 7 e 10. Pelo contrário, ao pH inicial essa redução foi pouco significativa, independentemente do aumento da dosagem de floculante. Os testes realizados a pH 7 originaram uma variação na redução da turbidez com o aumento da dosagem de floculante, de um mínimo de 38 % para 0 mg/L para um máximo de 91 % para 50 mg/L. Já para pH 10, esta variação foi mais significativa para os polieletrólitos CC-LI2 e CC-SE2 (de um mínimo de 23 % para 0 mg/L para um máximo de 90 % para 50 mg/L); no caso dos polieletrólitos CC-LI1 e CC-SE1, a variação foi menos significativa (de um mínimo de 24 % para 0 mg/L para um máximo de 61 % para 50 mg/L). Esta diferença entre polieletrólitos pode estar relacionada com o facto dos polieletrólitos CC-LI2 e CC-SE2 apresentarem um maior teor de grupos catiónicos, o que levou a uma maior eficiência de remoção a. O polieletrólito CC-LI1, menos cationizado que os restantes, parece ser globalmente o que apresenta pior desempenho a pH 10. Outra diferença é o facto do polieletrólito CC-SE1 ter apresentado uma baixa solubilidade e, por conseguinte, um menor poder de remoção quando usado a 50 mg/L.

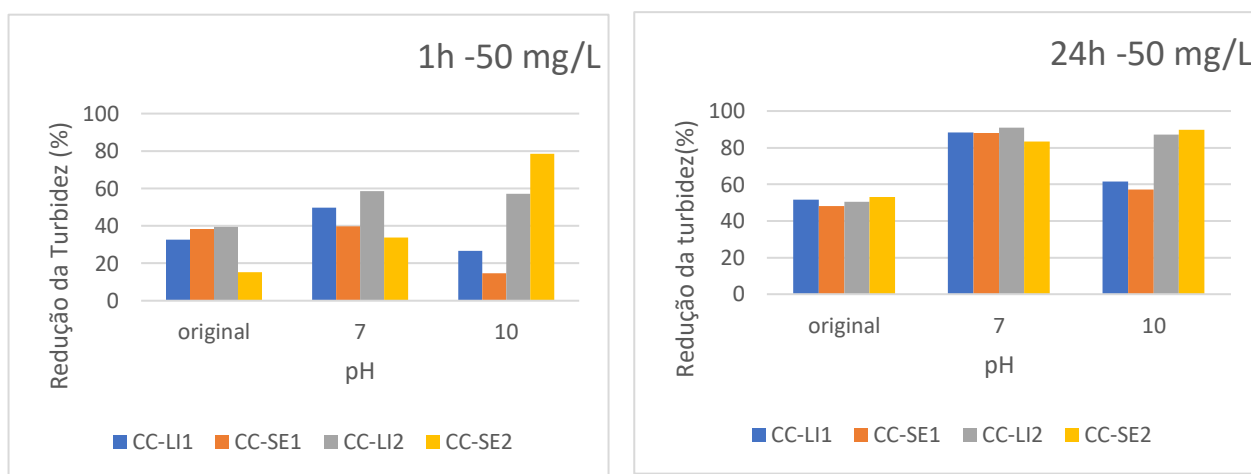


**Figura 4.4.** Redução da turbidez ao fim de 24 h de tratamento do efluente com diferentes dosagens de polieletrólito (CC-LI1, CC-SE1, CC-LI2 e CC-SE2) para o pH original, 7 e 10.

Posteriormente fez-se uma comparação mais detalhada do efeito do pH para a dosagem de 50 mg/L ao fim de um tempo de sedimentação do efluente de laticínios de 1 h e 24 h, conforme descrito na Figura 4.5.

Ao fim de 24 h, as maiores reduções de turbidez ocorreram a pH 7 e pH 10 (concentração de 50 mg/L); contudo, a pH 10 as reduções foram mais significativas usando os polieletrólitos CC-LI2 e CC-SE2, pelas razões já referidas anteriormente. Já após 1 hora de sedimentação, as maiores reduções de turbidez deram-se a pH 10, com os polímeros CC-LI2 e CC-SE2 e a pH 7 com CC-LI2. As reduções de turbidez obtidas a pH inicial e pH 7 não foram muito significativas ao fim de 1 h (abaixo de 50 %), exceto no caso referido.

De salientar que as reduções da turbidez foram calculadas com base na turbidez inicial para cada pH em estudo. Assim, as reduções de turbidez para as experiências a pH 7 e pH 10, foram calculadas com base na turbidez inicial a esses valores de pH. Sendo que, para o pH 7 a turbidez foi 1.09 vezes menor que a medida ao pH inicial e para pH 10 a turbidez foi 1.13 vezes menor que a turbidez inicial.



**Figura 4.5.** Efeito do pH (original, 7 e 10) na redução da turbidez para a dosagem de floculante de 50 mg/L ao fim de um tempo de sedimentação do efluente de 1 e 24 h.

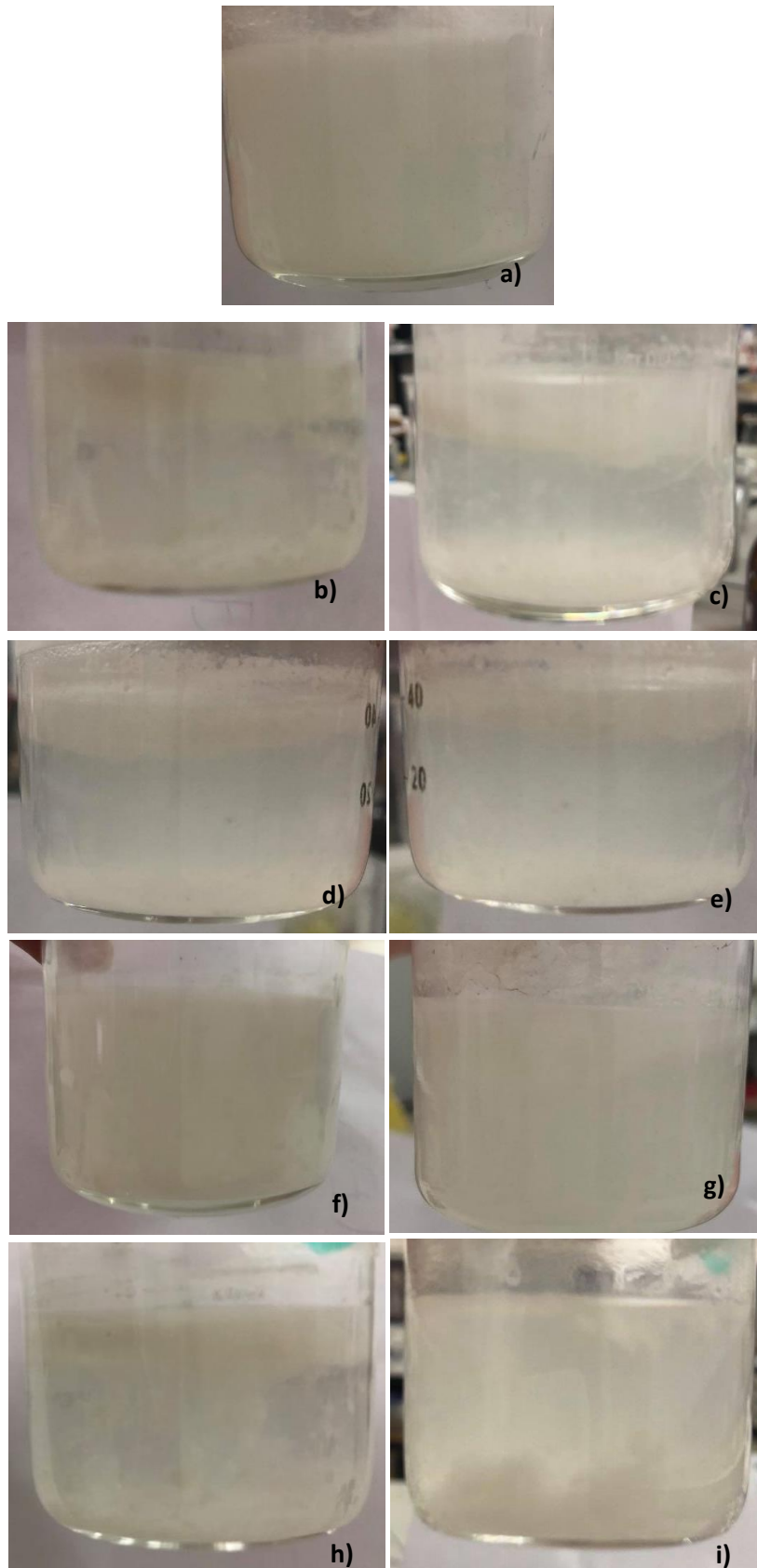
Tendo em consideração os resultados obtidos, pode-se concluir que ajustar o pH do efluente para pH 7 permite, globalmente, obter uma maior redução da turbidez, tanto para 1 h como para 24 h de tempo de sedimentação, apesar de haver a exceção de um polieletrólito (CC-SE2) que após 1 hora de sedimentação para pH 10, originou comparativamente uma maior redução da turbidez. De

notar que para o pH 10, ao fim de 1 h de sedimentação ocorrem, para os flocculantes CC-LI1 e CC-SE1, uma diminuição da turbidez pouco significativa. No entanto, com o mesmo pH e concentração de flocculante, mas com um tempo de sedimentação de 24 h, a redução já foi significativamente superior. De ressaltar ainda que, apesar dos polieletrólitos CC-LI2 e CC-SE2 apresentarem muito bons resultados após 1 e 24 h, o ajuste de pH para 10 com uma solução de NaOH apresenta maiores custos adicionais do que para pH 7, o que deve ser levado em consideração a nível industrial como uma desvantagem. Assim é preferível o tratamento a pH 7.

Por fim, também se concluiu que para pH original (2.6), a redução de turbidez foi praticamente insignificante, independentemente da concentração de flocculante usada, mesmo após as 24 h de sedimentação.

Em conclusão, os testes realizados para pH 7, com qualquer um dos polieletrólitos, permitiram obter melhores resultados em termos de redução da turbidez, principalmente com dosagens de 50 mg/L de flocculante para um tempo de sedimentação de 24 h. O efeito das características do polieletrólito foi relevante a pH 10, em que, constatou-se, claramente, melhores resultados quando se usaram polieletrólitos com um maior grau de substituição (CC-LI2 e CC-SE2).

Na Figura 4.7 é possível visualizar as diferenças obtidas antes (Figura 4.6 (a)) e a após tratamento com os polieletrólitos (50 mg/L), depois de 24 h de sedimentação ao pH 7 ((b), (c), (d) e (e)) e ao pH 10 ((f), (g), (h) e (i)).

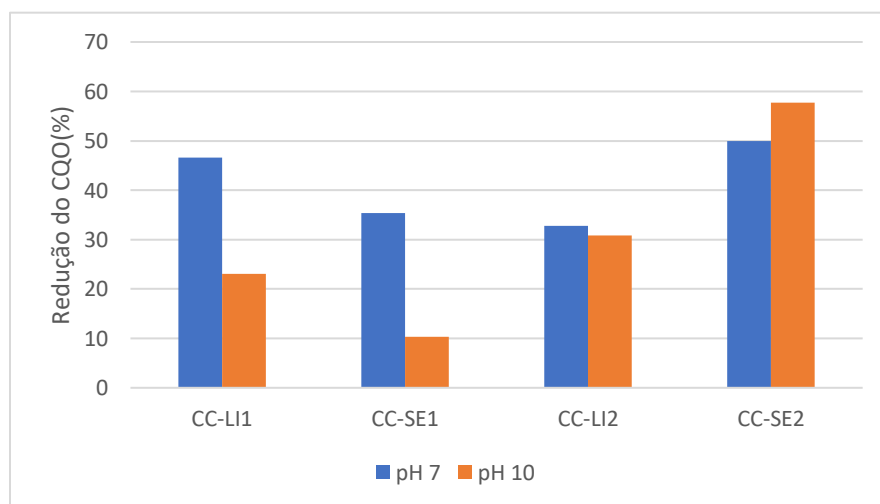


**Figura 4.6.** Comparação entre o efluente original (a) e o efluente após 24 h de tratamento, a pH 7 (b, c, d, e) e a pH 10 (f, g, h, i) com os polieletrólitos (CC-LI1, CC-SE1, CC-LI2 e CC-SE2, respetivamente) a uma concentração de 50mg/L.

Tal como visto pelos gráficos das Figuras 4.4 e 4.5, é possível visualizar a olho nu onde ocorreu maior sedimentação do efluente, o que se traduz numa maior redução da turbidez, através da formação de flocos no topo e no fundo do copo. Os ensaios que proporcionaram maior redução de turbidez foram a pH 7 com todos os polieletrólitos; pelo contrário, a pH 10, apenas foi visível com o CC-LI2 e o CC-SE2, tal como comprovado anteriormente.

De seguida realizou-se a determinação do CQO para as amostras que forneceram os melhores resultados na redução da turbidez após 24 h de tratamento, neste caso para pH 7 e pH 10, a uma concentração de 50 mg/L de floculante. Na figura 4.7 estão apresentados os resultados relativos à redução de CQO do efluente com os tratamentos, tendo sido obtido reduções bastante significativas, principalmente para pH 7. A redução de CQO máxima alcançada, foi com o polieletrólito CC-SE2, tanto para o pH 7 como para pH 10. No entanto, para os polieletrólitos CC-LI 1 e CC-SE1 a maior redução de CQO deu-se a pH 7, tal como tinha acontecido com a redução da turbidez.

O efluente de lacticínios é um efluente que não requer grandes doses de floculante para obter boas reduções de CQO, necessitando apenas de um único tratamento de floculação. Pelo que, um tratamento primário adequado (floculação), pode contribuir para um tratamento secundário mais leve/suave, não sendo necessário despender grandes recursos (benefícios económicos).



**Figura 4.7.** Efeito do pH 7 e 10 na Redução do CQO ao fim de 24 h de tratamento do efluente com os polieletrólitos CC-LI1, CC-SE1, CC-LI2 e CC-SE2, a uma concentração de 50 mg/L.



## 5. Conclusões

O trabalho realizado subdividiu-se, essencialmente, em quatro fases. A primeira é relativa à dissolução parcial da madeira (pré-tratamento); a segunda diz respeito à síntese de lenhoceluloses dialdeído (CDA); a terceira é referente à síntese das lenhoceluloses catiónicas, e, por fim, a quarta está relacionada com o tratamento de um efluente proveniente de uma indústria de lacticínios, utilizando as lenhoceluloses catiónicas produzidas (polieletrólitos), que operam como floculantes. Os polieletrólitos sintetizados tiveram origem na dissolução de resíduos de madeira da espécie invasora *Acacia dealbata*, através do uso de um líquido iónico ([BMIM]MeSO<sub>4</sub>) e de um solvente eutético (cloreto de colina + Imidazol), de maneira a obter materiais mais ricos em polissacarídeos, ao mesmo tempo que se removeu grande parte da lenhina (modificações químicas). A lenhina residual presente na madeira tratada com LI ([BMIM]MeSO<sub>4</sub>) e SE (cloreto de colina + Imidazol), de 6.02 % e 7.02 %, não representou uma barreira para as reações de oxidação e cationização subsequentes.

Na síntese de lenhoceluloses dialdeído, a reação foi realizada a 50° C, 60°C e 70°C durante 3 h. Um aumento da temperatura de reação provocou uma diminuição do rendimento de reação. Contudo, para o caso da lenhocelulose dialdeído obtida a partir da madeira tratada com cloreto de colina + Imidazol, o índice de oxidação obtido foi significativamente maior a 60°C do que a 50°C, apesar de ter ocorrido uma ligeira perda do produto reacional. Através da análise dos parâmetros da eficiência reacional, tanto do rendimento como do índice de oxidação, os resultados considerados mais satisfatórios e a destacar foram: CDA-LI2 com índice de oxidação de 5.36 mmol/g e rendimento de 86.8% e CDA-SE2 com índice de oxidação de 7.85 mmol/g e rendimento de 88.3 %. CDA-LI2 e CDA-SE2 foram assim selecionadas para o processo de cationização posterior.

Na síntese das lenhoceluloses catiónicas, a reação foi desenrolada a 70°C durante 1 h, com uma proporção molar GT/aldeído = 1 e 4). Cada CDA foi cationizada para as duas razões de GT/aldeído consideradas e obteve-se um conjunto de produtos com graus de substituição distintos. Verificou-se que um aumento dessa razão molar provocou um aumento do teor de grupos alquilamónio no produto final. Os índices de cationização mais relevantes foram de 2.21 mmol/g para CC-LI1 (GT/aldeído 1), 2.72 mmol/g para CC-LI2 (GT/aldeído 4), 2.59 mmol/g para CC-SE1 (GT/aldeído 1) e 3.23 mmol/g para CC-SE2 (GT/aldeído 4). Para o caso de CC-SE2, o grau de substituição foi de aproximadamente 1.

Os polieletrólitos CC-LI1, CC-LI2, CC-SE1 e CC-SE2 foram avaliados no tratamento de um efluente de lacticínios. Os testes foram feitos a diferentes pHs (original (2.6), pH 7 e pH 10) e com diferentes dosagens de floculante (0, 10, 20 e 50 mg/L). A dosagem de 50 mg/L foi a que originou os melhores resultados na redução da turbidez. Os floculantes usados com uma dosagem de 50 mg/L após 24 h de sedimentação, foram capazes de remover cerca de 90% da turbidez da suspensão do efluente a pH 7 e pH 10. Contudo, para pH 7 obtiveram-se globalmente melhores resultados no que diz respeito à taxa de floculação. Foram feitas ainda medidas de CQO para as experiências que originaram os melhores resultados na redução da turbidez (pH 7 e pH 10 com 50 mg/L de floculante). A redução máxima de CQO após 24 h de tratamento foi obtida para o polímero CC-SE2 tanto para pH 7 como para pH 10 (cerca de 50% e 58%, respetivamente).

Os resultados obtidos permitiram valorizar uma madeira de espécie de árvore invasora, que, pelo contrário, seria apenas queimada para a produção de energia e aquecimento. A utilização dessa espécie, que prolifera em qualquer lugar e que perturba os ecossistemas, contribui para reduzir o impacto negativo na biodiversidade do sistema que a envolve, e ao mesmo tempo, produzir novos produtos valiosos e úteis, como é o caso dos floculantes naturais de base celulósica para o tratamento de efluentes industriais. Assim, a possibilidade de obtenção de novos produtos a partir de resíduos de madeira /espécies invasoras problemáticas é de grande interesse no contexto de uma perspectiva de economia circular direcionada a materiais de base biológica.

### ***Sugestões para trabalhos futuros***

- Comparar o desempenho dos floculantes naturais à base de celulose com o de um floculante sintético;
- Estudar aprofundadamente a reprodutibilidade entre sínteses;
- Determinar as massas moleculares das lenhoceluloses catiónicas;
- Aplicar um agente coagulante de forma a perceber a influência que tem no tratamento do efluente em causa;
- Aplicar os floculantes produzidos noutra tipo de efluente industrial, ou mesmo num efluente padrão, de maneira a comparar os resultados presentes com os da literatura, através da monitorização dos parâmetros de turbidez e CQO;
- Para melhorar os testes de floculação, poder-se-á estudar outras formas de agitação (magnética e/ou mecânica) para melhor favorecer o contacto entre o floculante e o efluente;
- Estudar a biodegradabilidade dos floculantes naturais produzidos, com o tempo.



## Referências bibliográficas

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride / urea mixtures †. *ChemCom*, November 2002, 30, 70–71.
- Adewole, J. K., & Muritala, K. B. (2019). Some applications of natural polymeric materials in oilfield operations: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 9, 2297–2307.
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29(6), 675–685.
- Aguado, R., Lourenço, A. F., Ferreira, P. J., Moral, A., & Tijero, A. (2017). Cationic cellulosic derivatives as flocculants in papermaking. *Cellulose*, 24(7), 3015–3027.
- Ahmad, A. L., Wong, S. S., Teng, T. T., & Zuhairi, A. (2008). Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 137(3), 510–517.
- Ahmad, E., & Pant, K. K. (2018). *Waste Biorefinery* (1ª edição). Índia: Elsevier B.V.
- Ahmad, N., & Zakaria, M. R. (2019). *Lignocellulose for Future Bioeconomy* (1ª edição). Malásia: Elsevier B.V.
- Akpor, O. B., & Muchie, M. (2011). Environmental and public health implications of wastewater quality. *African Journal of Biotechnology*, 10(13), 2379–2387.
- Akpor, Oghenerobor Benjamin, & OTohinoyi, D. A. (2014). Pollutants in Wastewater Effluents: Impacts and Remediation Processes. *International Journal of Environmental Research and Earth Science*, 27(44), 249–253.
- Anderson, J. M., & Voskerician, G. (2009). The challenge of biocompatibility evaluation of biocomposites. *Biomedical Composites*, 14, 325–353.
- Beard, R. R. (1944). Visual tests for malingering. *Journal of the American Medical Association*, 124(11), 731.
- Blakesley, D., Allen, A., Pellny, T. K., & Roberts, A. V. (2002). Natural and induced polyploidy in *Acacia dealbata* Link. and *Acacia mangium* Willd. *Annals of Botany*, 90(3), 391–398.

- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., & Tijero, J. (2008). Flocculation Monitoring: Focused Beam Reflectance Measurement as a Measurement Tool. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(4), 1–7.
- Bolto, B., & Gregory, J. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*, 41(11), 2301–2324.
- Bonhivers, J. C., & Stuart, P. R. (2013). *Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of Energy and Water Use, Waste and Emissions*(1ª edição).USA: Woodhead Publishing Limited.
- Brand, F. (2009). Critical natural capital revisited: Ecological resilience and sustainable development. *Ecological Economics*, 68(3), 605–612.
- Bratskaya, S., Avramenko, V., Schwarz, S., & Philippova, I. (2006). Enhanced flocculation of oil-in-water emulsions by hydrophobically modified chitosan derivatives. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 275(1–3), 168–176.
- Burke, D. R., Anderson, J., Gilcrease, P. C., & Menkhous, T. J. (2011). Enhanced solid-liquid clarification of lignocellulosic slurries using polyelectrolyte flocculating agents. *Biomass and Bioenergy*, 35(1), 391–401.
- Canada, A. (2010). Lignin Extraction from Straw by Ionic Liquids and Enzymatic Hydrolysis of the Cellulosic Residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 2915–2922.
- Carvalho, M.da G.V.S. (1999). Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Coimbra.
- Caskey, J. A., & Primus, R. J. (1986). The Effect of Anionic Polyacrylamide Molecular Conformation and Configuration on Flocculation Effectiveness. *Environmental Progress* 5(2), 98–103.
- Castaneda-gill, J. (2018). *Zetasizer Pro And Zetasizer Ultra Scattering Analysis numerous analytical combinations*.Malvern Panalytical.
- Chen, Yanxiao, Liu, S., & Wang, G. (2007). A kinetic investigation of cationic starch adsorption and flocculation in kaolin suspension. *Chemical Engineering Journal*, 133(1–3), 325–333.
- Chen, Yanyan, Zou, C., Mastalerz, M., Hu, S., & Gasaway, C. (2015). Applications of Micro-

Fourier Transform Infrared Spectroscopy ( FTIR ) in the Geological Sciences — A Review. *Internationa Jornal of Molecular Sciences*, 16, 30223–30250.

- Cieřlik, B., & Konieczka, P. (2017). A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production*, 142, 1728–1740.
- Cocklin, C., Dibden, J., & Mautner, N. (2006). From market to multifunctionality? Land stewardship in Australia. *Geographical Journal*, 172(3), 197–205.
- Dang, B. T. T. (2017). *On the Course of Kraft Cooking The impact of ionic strength*. (THESIS FOR THE DEGREE OF DOCTOR). Chalmers University of Technology: Department of Chemistry and Chemical Engineering, Sweden.
- de Lucas, R. C., de Oliveira, T. B., Lima, M. S., Pasin, T. M., Scarcella, A. S. de A., Ribeiro, L. F. C., Carvalho, C., Damasio, A. R. de L., Buckeridge, M. S., Prade, R. A., Segato, F., & Polizeli, M. de L. T. de M. (2021). The profile secretion of *Aspergillus clavatus*: Different pre-treatments of sugarcane bagasse distinctly induces holocellulases for the lignocellulosic biomass conversion into sugar. *Renewable Energy*, 165, 748–757.
- Dhyani, V., & Bhaskar, T. (2019). *Biomass, Biofuels, Biochemicals: Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels* (2<sup>a</sup> edição). Oxford: Academic Press.
- Divakaran, R., & Pillai, V. N. S. (2001). Flocculation of Kaolinite Suspensions in Water by Chitosan. *Pergamon*, 35(16), 3904–3908.
- Domingues De Almeida, J., & Freitas, H. (2006). Exotic naturalized flora of continental Portugal - A reassessment. *Botanica Complutensis*, 30, 117–130.
- Dong, X. B., Yu, B. H., Brown, M. T., Zhang, Y. S., Kang, M. Y., Jin, Y., Zhang, X. S., & Ulgiati, S. (2014). Environmental and economic consequences of the overexploitation of natural capital and ecosystem services in Xilinguole league, China. *Energy Policy*, 67, 767–780.
- Duan, J., & Gregory, J. (2003). Coagulation by hydrolysing metal salts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 100–102, 475–502.
- Duarte, G. V., Moura, A. I., Moreira, R., Nunes, J., Figueiredo, M. M. e Carvalho, M. G. (2013).

Evaluation of Several Forest Residues as Potential Raw Material for Bioethanol Production in Portugal. *Journal of Bioprocess Engineering and Biorefinery*, 2, 1-6.

Figueiredo, M., Gomes, C., Costa, R., Martins, A., Pereira, C. M., & Silva, F. (2009). Electrochimica Acta Differential capacity of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol on solid electrodes. *Eletrochimica Acta*, 54, 2630–2634.

Folens, K., Huysman, S., Van Hulle, S., & Du Laing, G. (2017). Chemical and economic optimization of the coagulation-flocculation process for silver removal and recovery from industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, 179, 145–151.

Fort, D. A., Remsing, R. C., Swatloski, R. P., Moyna, P., & Rogers, R. D. (2007). Can ionic liquids dissolve wood? Processing and analysis of lignocellulosic materials with 1- n -butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chemistry*, 9, 63–69.

Gao, Y., Li, Q., Shi, Y., & Cha, R. (2016). Preparation and Application of Cationic Modified Cellulose Fibrils as a Papermaking Additive. *International Journal of Polymer Science*, 2, 1-8.

Gregory, J., & Barany, S. (2011). Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169 (1), 1–12.

Grenda, K., Arnold, J., Gamelas, J. A. F., Cayre, O. J., & Rasteiro, M. G. (2020). Flocculation of silica nanoparticles by natural, wood-based polyelectrolytes. *Separation and Purification Technology*, 231, 1383-5866.

Grenda, K.(2018).*Modification of Natural Polymers and Natural by - Products for Coagulation and Flocculation Purposes*.Tese de Douturamento. Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Coimbra.

Grenda, K., Arnold, J., Gamelas, J. A. F., & Rasteiro, M. G. (2017). Environmentally friendly cellulose-based polyelectrolytes in wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 76 (6), 1490–1499.

Guezennec, A. G., Michel, C., Bru, K., Touze, S., Desroche, N., Mnif, I., & Motelica-Heino, M. (2015). Transfer and degradation of polyacrylamide-based flocculants in hydrosystems: A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(9), 6390–6406.

- Guibal, E., & Roussy, J. (2007). Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). *Reactive and Functional Polymers*, 67(1), 33–42.
- Guibal, Eric, Van Vooren, M., Dempsey, B. A., & Roussy, J. (2006). A review of the use of chitosan for the removal of particulate and dissolved contaminants. *Separation Science and Technology*, 41(11), 2487–2514.
- Guo, X. J., Wang, S. R., Wang, K. G., Liu, Q., & Luo, Z. Y. (2010). Influence of the extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Ranliao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38(1), 42–46.
- Halab-Kessira, L., & Ricard, A. (1999). Use of the trial and error method for the optimization of the graft copolymerization of a cationic monomer onto cellulose. *European Polymer Journal*, 35 (6), 1065–1071.
- Hoekstra, A. Y., Mekonnen, M. M., Chapagain, A. K., Mathews, R. E., & Richter, B. D. (2012). Global monthly water scarcity: Blue water footprints versus blue water availability. *PLoS ONE*, 7 (2), 234-432.
- Inglezakis, V. J., Pouloupoulos, S. G., Arkhangelsky, E., Zorpas, A. A., & Menegaki, A. N. (2016). *Environment and Development*(1ª edição).Índia: Elsevier B.V.
- Invasoras. (2015). Acacia dealbata (mimosa). *Invasoras*. Acedido a 15 de junho de 2020 em: <http://invasoras.pt/wp-content/uploads/2012/10/Acacia-dealbata.pdf>.
- Jönsson, L. J., & Martín, C. (2016). Pretreatment of lignocellulose: Formation of inhibitory by-products and strategies for minimizing their effects. *Bioresource Technology*, 199, 103–112.
- Joo, D. J., Shin, W. S., Choi, J. H., Choi, S. J., Kim, M. C., Han, M. H., Ha, T. W., & Kim, Y. H. (2007). Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer. *Dyes and Pigments*, 73 (1), 59–64.
- Kim, J. K. (2013). *Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of Energy and Water Use, Waste and Emissions* (2ª edição). USA: Woodhead Publishing Limited.
- Kumar, R., Sharma, R. K., & Singh, A. P. (2017). Cellulose based grafted biosorbents - Journey from lignocellulose biomass to toxic metal ions sorption applications - A review. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 62–93.

- Lee, C. B. T. L., & Wu, T. Y. (2020). A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 1364-0321.
- Lee, C. S., Robinson, J., & Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489–508.
- Lee, K. E., Morad, N., Teng, T. T., & Poh, B. T. (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, 370–386.
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A., & Zain, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: Structure and chemical process. *Scientific World Journal*, 45,1-8.
- Li, L., Yu, L., & Wu, Z. (2019). DELIGNIFICATION OF POPLAR WOOD WITH LACTIC ACID-BASED DEEP EUTECTIC SOLVENTS. *Wood Research* 64 (3), 499–514.
- Liimatainen, H., Sirviö, J., Sundman, O., Visanko, M., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2011). Flocculation performance of a cationic biopolymer derived from a cellulosic source in mild aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102 (20), 9626–9632.
- Ma, W., Yan, S., Meng, M., & Zhang, S. (2014). Preparation of betaine-modified cationic cellulose and its application in the treatment of reactive dye wastewater. *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (15), 1–8.
- Magesh, N. S., Krishnakumar, S., Chandrasekar, N., & Soundranayagam, J. P. (2013). Groundwater quality assessment using WQI and GIS techniques, Dindigul district, Tamil Nadu, India. *Arabian Journal of Geosciences*, 6 (11), 4179–4189.
- McDonald, M., O’Sullivan, W., & Maslin, B. (2007). Variation in *Acacia saligna* (Mimosaceae) has Implications for its Domestication Maurice. *Acacia Utilisation and Management – Adding Value*, 7, 1–124.
- Moral, A., Aguado, R., Ballesteros, M., & Tijero, A. (2015). Cationization of alpha-cellulose to develop new sustainable products. *International Journal of Polymer Science*, 23.1-9.
- Moral, A., Aguado, R., & Tijero, A. (2016). Alkalization and Cationization of Cellulose: Effects on intrinsic viscosity. *Fibers and Polymers*, 17 (6), 857–861.

- Moreira, A. (2021). *Fracionamento de madeira de Acacia Dealbata com líquido iónicos e solventes eutécticos para a sua valorização*. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Coimbra.
- Nabarlatz, D., Ebringerová, A., & Montané, D. (2007). Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. *Carbohydrate Polymers*, 69 (1), 20–28.
- Napier, C. J., Mabokela, R. O., & King, K. L. (2002). Apartheid No More: Case Studies of Southern African Universities in the Process of Transformation. *Canadian Journal of African Studies / Revue Canadienne Des Études Africaines*, 36 (1), 159.
- Odlare, M. (2014). *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* (2<sup>a</sup> edição). Oxford: Elsevier Inc.
- Ohue, K., & Ohtake, K. (1984). Analog and digital amplitude-domain-multiplexed signal transmission systems using DC-balance mB-nB codes. *Electronics and Communications in Japan (Part I: Communications)*, 67 (5), 37–46.
- Özacar, M., & Şengil, I. A. (2003). Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229 (1–3), 85–96.
- R.Almeida, F.Cisneros, C.V.T. Mendes, M.G.V.S. Carvalho, M.G. Rasteiro, J.A.F. Gamelas, Valorisation of invasive plant species in the production of polyelectrolytes, *Ind.Crops Prod.* 167 (2021) 113476.
- Pellizzer, L. (2016). *Synthesis of cellulose-based flocculants and performance tests*. Tese de Mestrado. Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologias, Coimbra.
- Peters, T., & Werner, U. (1995). Developments in Waste-Water Treatment Technology. *Brennstoff-Warme-Kraft*, 47 (3), 14–21.
- Popescu, C. M., Singurel, G., Popescu, M. C., Vasile, C., Argyropoulos, D. S., & Willför, S. (2009). Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood. *Carbohydrate Polymers*, 77 (4), 851–857.
- Postel, S. L. (2000). Entering an era of water scarcity: The challenges ahead. *Ecological Applications*, 10 (4), 941–948.

- Radoiu, M. T., Martin, D. I., Calinescu, I., & Iovu, H. (2004). Preparation of polyelectrolytes for wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 106 (1), 27–37.
- Razali, M. A. A., Ahmad, Z., Ahmad, M. S. B., & Ariffin, A. (2011). Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal*, 166 (2), 529–535.
- Roy, D., Semsarilar, M., Guthrie, J. T., & Perrier, S. (2009). Cellulose modification by polymer grafting: A review. *Chemical Society Reviews*, 38 (7), 2046–2064.
- Saeed, S. M., & Shaker, I. M. (2008). Assessment of Heavy Metals Pollution in Water and Sediments and Their Effect on *Oreochromis Niloticus* in the Northern Delta Lakes. *International Symposium on Tilapia in Aquaculture*, 1999, 475–490.
- Series, I. O. P. C., & Science, M. (2018). Sodium Hydroxide and Calcium Hydroxide Hybrid Oxygen Bleaching with System Sodium Hydroxide and Calcium Hydroxide Hybrid Oxygen Bleaching with System. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 301, 1-7.
- Sharma, B. R., Dhuldhoya, N. C., & Merchant, U. C. (2006). Flocculants - An ecofriendly approach. *Journal of Polymers and the Environment*, 14 (2), 195–202.
- Sharma, S. K., & Sanghi, R. (2012). Advances in water treatment and pollution prevention. *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*, 9789400742, 1–457.
- Sheppard, A. W., Shaw, R. H., & Sforza, R. (2006). Top 20 environmental weeds for classical biological control in Europe: A review of opportunities, regulations and other barriers to adoption. *Weed Research*, 46 (2), 93–117.
- Sher, F., Malik, A., & Liu, H. (2013). Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (4), 684–689.
- Silva, C. R., Matugi, K., Rodrigues, D. S., Zangirolami, T. C., Giordano, R. C., & Giordano, R. L. C. (2010). Simultaneous isomerization and fermentation of xylose with glucose isomerase immobilized in chitosan. *Journal of Biotechnology*, 150, 183–184.



- Singh, R. P., Karmakar, G. P., Rath, S. K., Karmakar, N. C., Pandey, S. R., Tripathy, T., Panda, J., Kanan, K., Jain, S. K., & Lan, N. T. (2000). Biodegradable drag reducing agents and flocculants based on polysaccharides: Materials and applications. *Polymer Engineering and Science*, 40 (1), 46–60.
- Sirviö, J., Honka, A., Liimatainen, H., Niinimäki, J., & Hormi, O. (2011). Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent. *Carbohydrate Polymers*, 86 (1), 266–270.
- Sirvio, J., Hyvakkö, U., Liimatainen, H., Niinimäki, J., & Hormi, O. (2011). Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators. *Carbohydrate Polymers*, 83 (3), 1293–1297.
- Subramanian, A., & Rodriguez-saona, L. (2009). Rapid Prediction of Composition and Flavor Quality of Cheddar Cheese Using ATR–FTIR Spectroscopy. *Journal of Food Science: Food Chemistry*, 8, 1–6.
- Suopajarvi, T., Liimatainen, H., Hormi, O., & Niinimäki, J. (2013). Coagulation-flocculation treatment of municipal wastewater based on anionized nanocelluloses. *Chemical Engineering Journal*, 231, 59–67.
- Titus, D., James Jebaseelan Samuel, E., & Roopan, S. M. (2019). *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles* (1<sup>a</sup> edição). Oxford: Elsevier Inc.
- Uddin, M. G., Nash, S., & Olbert, A. I. (2021). A review of water quality index models and their use for assessing surface water quality. *Ecological Indicators*, 122, 107218.
- Wang, S., Dai, G., Yang, H., & Luo, Z. (2017). Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, 33–86.
- Wang, Z., Huang, W., Yang, G., Liu, Y., & Liu, S. (2019). Preparation of cellulose-base amphoteric flocculant and its application in the treatment of wastewater. *Carbohydrate Polymers*, 215, 179–188.
- Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A., & Yang, H. (2018a). Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research*, 143 (2015), 608–631.
- Wei, H., Gao, B., Ren, J., Li, A., & Yang, H. (2018b). Coagulation/flocculation in dewatering of

- sludge: A review. *Water Research*, 143 (2015), 608–631.
- Willberg-Keyriläinen, P., Pitkänen, P., Hulkko, J., Asikainen, M., & Setälä, H. (2019). The effect of mixing and consistency on cellulose cationization. *Heliyon*, 5 (3), 1–15.
- Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., & Li, A. (2016a). A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research*, 95 (2015), 59–89.
- Yang, R., Li, H., Huang, M., Yang, H., & Li, A. (2016b). A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment. *Water Research*, 95 (2015), 59–89.
- Yang, Zhaohang, Asoh, T. A., & Uyama, H. (2019). Cationic functionalization of cellulose monoliths using a urea-choline based deep eutectic solvent and their applications. *Polymer Degradation and Stability*, 160, 126–135.
- Yang, Zhen, Shang, Y., Huang, X., Chen, Y., Lu, Y., Chen, A., Jiang, Y., Gu, W., Qian, X., Yang, H., & Cheng, R. (2012). Cationic content effects of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants on the flocculation properties. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 24(8), 1378–1385.
- Yang, Zhen, Yang, H., Jiang, Z., Cai, T., Li, H., Li, H., Li, A., & Cheng, R. (2013). Flocculation of both anionic and cationic dyes in aqueous solutions by the amphoteric grafting flocculant carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide. *Journal of Hazardous Materials*, 254–255 (1), 36–45.

# **Anexos**

## ANEXO I-Fichas de segurança laboratorial

O Anexo I aborda os riscos/perigos associados ao manuseamento dos reagentes utilizados nas modificações químicas da madeira e na obtenção dos materiais celulósicos, e as medidas preventivas em resposta a situações de perigo inerente 3.1.2.

### *Periodato de sódio (NaIO<sub>4</sub>)*

#### Classificação (Perigoso para o meio ambiente)

- Sólido oxidante, Categoria 1, H271
- Corrosivo para a pele, Categoria 1C, H314
- Toxicidade sistêmica de órgão-alvo específico
- Exposição repetida, Categoria 1, tiróide, H372
- Perigoso ao ambiente aquático – Agudo., Categoria 1, H400

#### Rotulagem

Pictogramas de risco:



**Palavra de advertência:** Perigo

#### **Frases de perigo:**

- H271 Pode provocar incêndio ou explosão, muito comburente.
- H314 Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos.
- H372 Provoca dano aos órgãos (tiróide) por exposição repetida ou prolongada.
- H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos.

#### **Frases de precaução:**

##### Prevenção:

- P210 Mantenha afastado do calor.

-P221 Tomar todas as precauções para não misturar com combustíveis, compostos de metal pesado, ácidos e alcalis.

-P273 Evite a liberação para o meio ambiente. P280 Use luvas de proteção/ roupa de proteção/ proteção ocular/ proteção facial.

Resposta de emergência:

-P301 + P330 + P331 EM CASO DE INGESTÃO: Enxague a boca. NÃO provoque vômito.

-P305 + P351 + P338 EM CASO DE CONTATO COM OS OLHOS: Enxague cuidadosamente com água durante vários minutos. No caso de uso de lentes de contato, remova-as, se for fácil. Continue enxaguando.

-P308 + P310 EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.

*Cloreto de lítio (LiCl)*

**Rotulagem**

Pictogramas de risco:



**Palavra de advertência:** Atenção

**Frases de perigo:**

-H315 Provoca irritação cutânea.

-H319 Provoca irritação ocular grave

**Frases de precaução:**

Resposta de emergência:

-P302 + P352 SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com sabonete e água.

-P305 + P351 + P338 SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar.

*Girard T ([ $(CH_3)_3N^+CH_2ONH_2$ ]Cl)*

**Frases de perigos:**

Não é uma substância perigosa. Apenas levemente prejudicial em caso de contacto com a pele (irritação), com os olhos (irritação), de inalação.

É combustível e em situação de incêndio ocorre a formação de óxidos de carbono e azoto e de cloreto de hidrogénio (HCl).

### **Frases de precaução:**

Evitar a formação de poeiras e a respiração do vapor/névoa/gás, promover uma ventilação adequada, varrer o material e armazená-lo num recipiente adequado e devidamente fechado, com a utilização do material de proteção individual (luvas máscara para evitar a inalação do produto).

### ***Periodato de sódio (NaIO<sub>4</sub>)***

#### **Classificação da substância:**

- Toxicidade aguda, Categoria 4, Oral, H302
- Toxicidade aguda, Categoria 4, Dérmico, H312
- Carcinogenicidade, Categoria 2, H351
- Irritação cutânea, Categoria 2, H315
- Irritação ocular, Categoria 2, H319
- Sensibilização da pele, Categoria 1, H317
- Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida, Categoria 2, Oral, H373
- Toxicidade aguda para o ambiente aquático, Categoria 1, H400
- Corrosivo para os metais, Categoria 1, H290

### **Rotulagem**

Pictogramas de risco:



**Palavra de advertência:** Atenção

**Frases de perigo:**

- H302 + H312 Nocivo por ingestão ou contacto com a pele
- H351 Suspeito de provocar cancro.
- H315 Provoca irritação cutânea.
- H319 Provoca irritação ocular grave.
- H317 Pode provocar uma reação alérgica cutânea.
- H373 Pode afetar os órgãos após exposição prolongada ou repetida.
- H400 Muito tóxico para os organismos aquáticos. H290 Pode ser corrosivo para os metais.

**Frases de precaução:**

Prevenção:

- P273 Evitar a libertação para o ambiente.
- P281 Usar o equipamento de proteção individual exigido.

**Frases de precaução:**

Resposta de emergência:

- P302 + P352 SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com sabonete e água.
- P305 + P351 + P338 SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.
- P308 + P313 EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: consulte um médico.

## ANEXO II- Revisão bibliográfica das variáveis reacionais

As condições operatórias obtidas da literatura tidas em conta para a produção da celulose dialdeído e da celulose catiónica, juntamente com as eficiências das reações estão compreendidas nas Tabelas 0.1 e 0.2, respetivamente.

Na Tabela 0.1 estão contidos os dados relativos à produção da celulose dialdeído (CDA), tendo por base a quantidade de  $\text{NaIO}_4$ , a temperatura e o tempo a que se deram as reações.

**Tabela 0.1.** Condições operacionais, referências bibliográficas e resultados obtidos da literatura da reação de oxidação partindo de 4 g de pasta (4% de consistência), 7.2 g de  $\text{LiCl}$  e 300 mL de água destilada. <sup>(a)</sup>

CDA	m $\text{NaIO}_4$ (g)	T (°C)	t (h)	Índice de oxidação (mmol/g)	Referência
CDA 1	8.20	70	3	11.77	(Sirviö <i>et al.</i> , 2011)
CDA 2	6.56	70	3	9.53	
CDA 3	8.20	75	3	11.80	(Liimatainen <i>et al.</i> , 2011)
CDA 4	9.84	75	3	13.10	
CDA 5	8.20	70	3	9.97	(Grenda <i>et al.</i> , 2017)
CDA 6	8.20	75	3	10.96	(Grenda <i>et al.</i> , 2020)

<sup>(a)</sup>A composição relativa às pastas encontra-se mencionada na Tabela 2.3.

Na Tabela 0.2, estão incluídos os dados alusivos à produção de celuloses catiónicas), tendo em conta o CDA (Tabela 0.1) que lhes deu origem, a razão molar GT/Aldeído, a temperatura e o tempo de reação.

**Tabela 0.2.** Condições operacionais, referências bibliográficas e resultados obtidos da literatura da reação de cationização, partindo das respetivas CDA mencionadas na Tabela 0.1.

CDA	T (°C)	t (h)	GT/Aldeídos (razão molar)	Índice de cationização (mmol/g)	Solubilidade	Referência
CDA1	70	0.5	1.95	2.75	insolúvel	(Sirviö <i>et al.</i> , 2011)
	70	0.5	3.9	3.13	solúvel	
CDA 2	70	0.5	1.95	2.96	insolúvel	
	70	0.5	3.9	2.82	solúvel	
CDA 3	70	0.5	3.9	3.13	solúvel	(Liimatainen <i>et al.</i> , 2011)
CDA 4	70	1	3.9	3.85	solúvel	(Grenda <i>et al.</i> , 2017)
	70	1	1.95	3.33	solúvel	
CDA 6	70	1	3.9	3.74	solúvel	(Grenda <i>et al.</i> , 2020)
	70	1	1.95	3.63	solúvel	



## **ANEXO III- Determinação da Carência química em oxigênio (CQO) do efluente**

### ***Preparação da solução de digestão***

Colocar 200 mL de água destilada num balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 20.432g de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e deixar dissolver com o auxílio de agitação magnética. Introduzir 80 g de sulfato de mercúrio ( $HgSO_4$ ) e 400 mL de  $H_2SO_4$ , faseadamente e com recurso a agitação, até dissolução completa do  $HgSO_4$ . Quando a solução se mantiver estável, perfazer com água destilada até ao volume de 1000 mL.

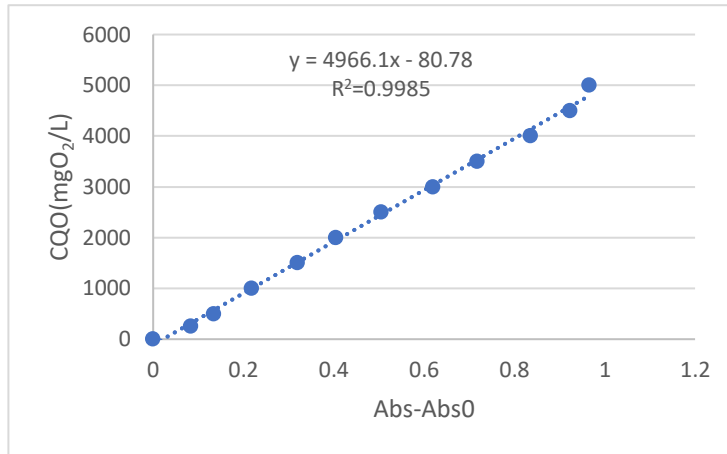
### ***Preparação da solução ácida***

Em 1 L de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado dissolver 9.6 g de sulfato de prata ( $Ag_2SO_4$ ). Deixar repousar aproximadamente 2 dias.

### ***Determinação da reta de calibração***

A reta de calibração é obtida através de uma solução padrão de hidrogenoftalato de potássio de CQO conhecido, a partir da qual se realizam diversas diluições e medições de absorvância (605 nm). É necessário preparar um branco, cujo valor de absorvância ( $Abs_0$ ) é subtraído ao valor de absorvância da solução padrão ( $Abs$ ).

Pesar 1.5 g de hidrogenoftalato de potássio e colocar a amostra na estufa durante 2 h a  $100^\circ C$ . Retirar da estufa e deixar arrefecer, após isso, pesar 800 mg e dissolvê-las em 1 L de água destilada. De seguida procede-se à obtenção da reta de calibração que está ilustrada na Figura 0.1.



**Figura 0.1.** Retas de calibração da solução padrão de hidrogenoftalato.

**Procedimento:**

1. Consoante a ordem referida, introduzir num tubo: 1.2 mL de solução digestão, 2.8 mL de solução ácida e 1mL de amostra. A preparação deve ser feita para 2 tubos por cada amostra de efluente;
2. Misturar vigorosamente o conteúdo de cada tubo. Ter em atenção que a reação é exotérmica;
3. Introduzir os tubos no reator durante 2h e 150°C;
4. Retirar os tubos e deixar a arrefecer para que haja a sedimentação de todas as partículas na ausência de luz;
5. Ler a absorvância (605 nm) no fotómetro;
6. Determinar o CQO segundo a expressão 0.1:

$$CQO \left( \frac{mgO_2}{L} \right) = (4966.1 \times (Abs - Abs0) - 80.78) \times FD$$

Onde FD corresponde ao fator de diluição. No entanto, para o efluente em causa, não foi necessário proceder à sua diluição, uma vez que os valores posteriormente calculados se incluíam na reta de calibração.

A realização do ‘branco’ engloba os passos 1,2,3,4 e 5, mas a amostra de efluente é substituída por água destilada.

## ANEXO IV- Caracterização dos polieletrólitos

Neste anexo descreve-se o procedimento sequencial e apresentam-se os parâmetros selecionados no *software* do Zetasizer Nano ZS, usados para a caracterização das lenhocelulose catônicas, através do recurso à técnica DLS, enunciada na secção 3.3.3.

### *Dispersão Dinâmica da Luz (DLS)*

1. Preparar um certo volume de amostra por diluição em água ultrapura (0.5 % w/w), com agitação magnética durante aproximadamente 15 min, de maneira a garantir a sua dissolução;
2. Lavar com água ultrapura e secar uma cuvete de vidro;
3. Selecionar os parâmetros no *software* do Zetasizer Nano ZS.

**Tabela 0.3** Parâmetros selecionados no *software* do Zetasizer Nano ZS na medição do Z-Average.

Amostra	Medições	Análise de dados
<b>Material:</b> <i>Cellulose</i>	<b>Ângulo:</b> 173° <i>Backscatter (NIBS default)</i>	<i>CONTIN</i>
<b>Dispersante:</b> <i>Water</i>	<b>Duração:</b> Manual: 10 <i>RUNS</i>	
<b>Temperatura:</b> 25°C	<b>Nº de medições :</b> 6	
<b>Tempo de equilíbrio da T:</b> 60 s	<b>Intervalo entre medições:</b> 15 s	
<b>Célula:</b> Glass cuvettes (PCS1115)		

4. Submeter a amostra a 5 min de ultrassons;
5. Injetar na célula uma pequena quantidade de amostra, com o auxílio de um filtro de seringa com 0.45 µm de porosidade.
6. Realizar as medições do diâmetro hidrodinâmico.

## ANEXO V-Resultados

O ANEXO presente serve de suporte ao capítulo 4.

### Determinação da eficiência reacional

Para esta determinação, segue um cálculo mais detalhado por grau de substituição dos grupos aldeído e grupos catiónicos, e dos índices de oxidação e de cationização correspondentes. Os cálculos foram efetuados com o pressuposto que apenas os grupos hidroxilo vicinais (OH-2,3) das unidades de anidroglicose da celulose reagiram.

### Celulose dialdeído (CDA)

A metodologia de cálculo inicia-se com a determinação do teor de nitrogénio presente no produto formado (derivado de oxima) para 1 g de produto, sabendo a % N(w/w) vem (Equação 0.2):

$$m_N(g) = \frac{\%N(w/w)}{100} \quad (0.2)$$

Através da equação 0.3, determina-se a massa de dioxima:

$$m_{dioxima}(g) = \frac{m_N \times M_{dioxima}}{2 \times M_N} \quad (0.3)$$

A massa de unidades de anidroglicose (AGU) obtém-se pela Equação 0.4:

$$m_{AGU}(g) = m_{produto}(g) - m_{dioxima}(g) \quad (0.4)$$

Para a determinação do grau de substituição da celulose dialdeído ( $DS_{CDA}$ ), que corresponde à fração molar de dioxima na respetiva cadeia, as massas de dioxima e unidades e de anidro-D-glucopiranosose são convertidas em número de mol. A fração molar de dioxima é dada pela Equação 0.5:

$$x_{dioxima=DS_{CDA}} = \frac{n_{dioxima}}{n_{dioxima} + n_{AGU}} \quad (0.5)$$

De notar que o número de mol de dioxima corresponde ao número de dialdeído e deste modo, o grau de substituição efetivo, ou seja, o grau de substituição por grupos aldeído,

corresponde ao dobro do valor obtido, devido ao facto de que por cada dioxima existem duas oxima (HRC=NOH) provenientes da substituição de dois grupos aldeído (HRC=OH). Por fim, procede-se à determinação do índice da oxidação pela Equação 0.6:

$$\text{Índice de oxidação (mmol/g)} = \frac{10 \times DS_{CDA} \times 2 \times 1000}{m'_{\text{produto}}} \quad (0.6)$$

Onde  $m'_{\text{produto}}$  é a massa de 10 mol de unidades de lenhocelulose dialdeído, dada pela Equação 0.7:

$$m'_{\text{produto}}(g) = (10 - (DS_{CDA} \times 10))M_{AGU} + DS_{CDA} \times 10 \times M_{\text{dialdeído}} \quad (0.7)$$

### **Celulose catiónica (CC)**

Assim como anteriormente, considera-se o teor de nitrogénio presente na celulose catiónica (Equação 0.2). A massa de unidades catiónicas em 1 g de produto é da pela Equação 0.8:

$$m_{UC}(g) = \frac{m_N \times M_{UC}}{6 \times M_N} \quad (0.8)$$

Sendo  $M_{UC}$  a massa molar das unidades catiónicas.

Tendo sido assumido a inexistência de unidades de dialdeído, ou seja, que estas se transformaram totalmente em unidades catiónicas (UC). Assim, a massa de celulose catiónica é dada pela Equação 0.9:

$$m_{CC} = m_{AGU} + m_{UC} \quad (0.9)$$

Determina-se então o grau de substituição da celulose catiónica ( $DS_{CC}$ ), que corresponde ao número de unidades catiónicas (fração molar) na respetiva cadeia. Para isso, é convertida a massa de UC e AGU para número de mol. A partir do número de mol das unidades catiónicas e número de mol total, é possível obter o grau de substituição por unidades catiónicas, pela Equação 0.10:

$$x_{UC=DS_{CC}} = \frac{n_{UC}}{n_{UC} + n_{AGU}} \quad (0.10)$$

Ter em conta que os monómeros catiónicos são constituídos por dois grupos de alquilamónio cada, pelo que o grau de substituição efetivo, ou seja, o grau de substituição por grupos de amónio quaternário, é o dobro do valor obtido pela Equação 0.10. Por fim, é possível determinar o índice de cationização pela Equação 0.11:

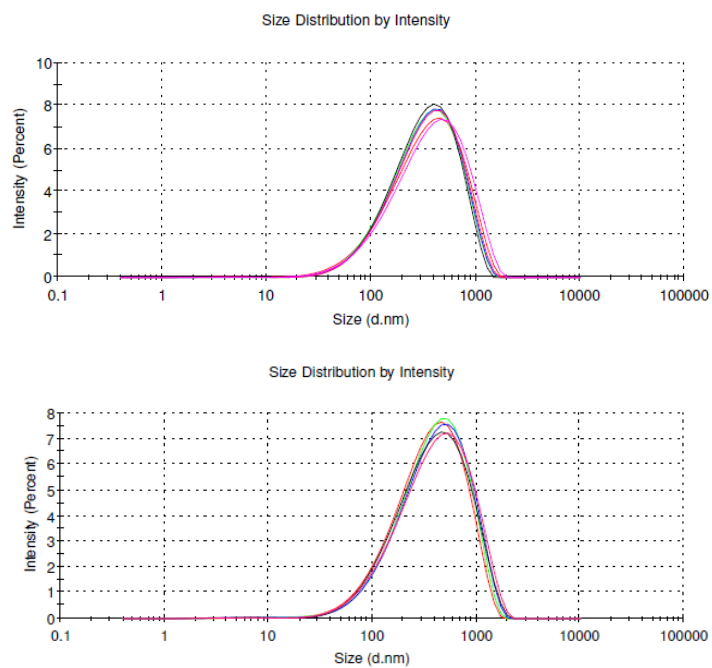
$$\text{Índice de cationização (mmol/g)} = n_{UC} \times 2 \times 1000 \quad (0.11)$$

Os pesos moleculares dos vários monómeros usados nos cálculos acima apresentados encontram-se na Tabela 0.4.

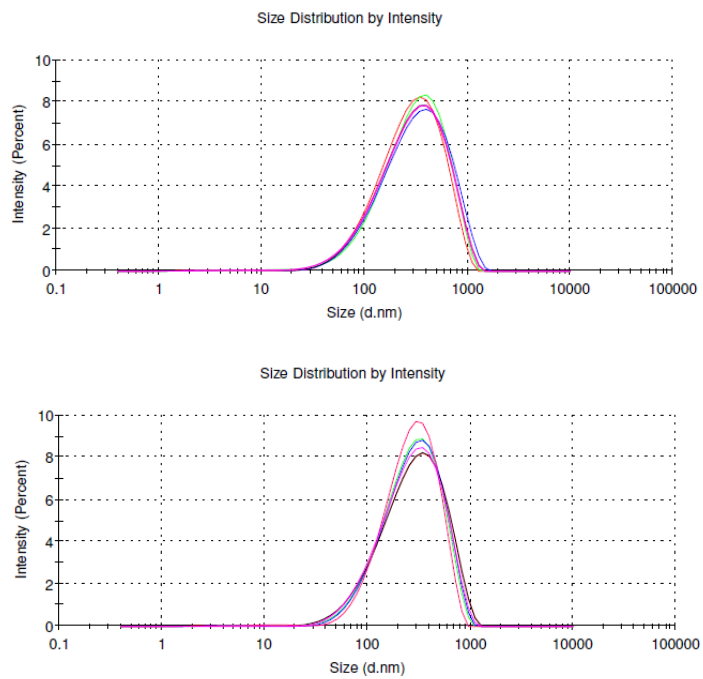
**Tabela 0.4** Pesos moleculares dos monómeros necessários para o cálculo dos graus de substituição e dos índices de oxidação e cationização.

	M (g/mol)
<b>AGU</b>	162
<b>Dioxima</b>	190
<b>Unidade catiónica (UC)</b>	458.9
<b>Dialdeído</b>	160

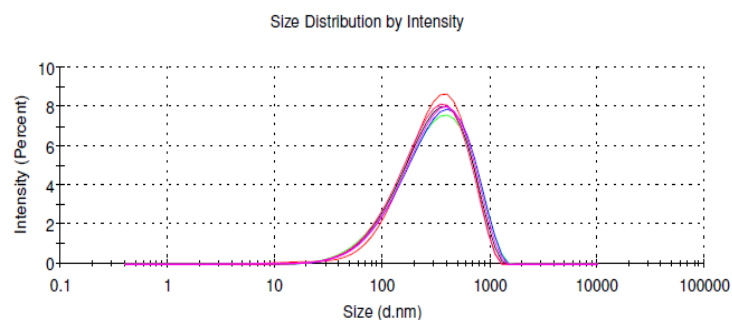
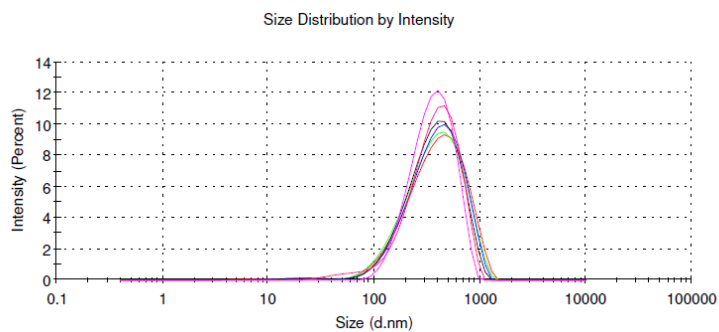
## ANEXO VI-Distribuição de tamanho dos polieletrólitos



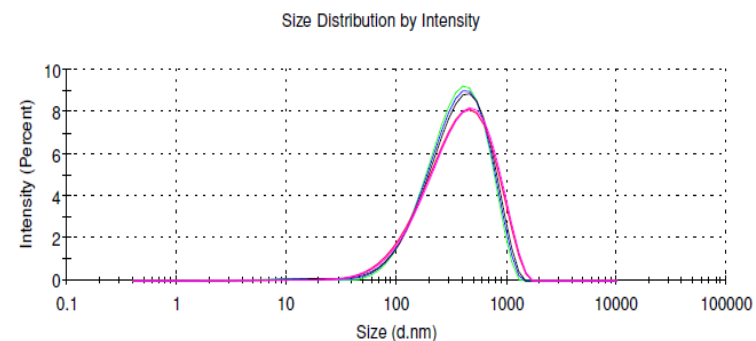
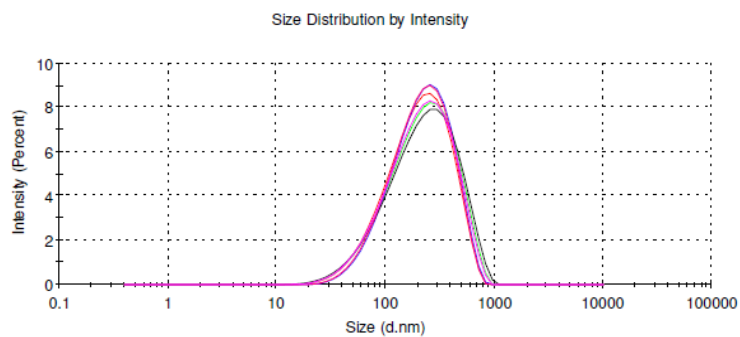
**Figura 0.2.** Distribuições de tamanho em função da intensidade para CC-LI1 e CC-LI11, respectivamente.



**Figura 0.3.** Distribuições de tamanho em função da intensidade para CC-LI2 e CC-LI22, respectivamente.



**Figura 0.4.** Distribuições de tamanho em função da intensidade para CC-SE1 e CC-SE11, respectivamente.



**Figura 0.5.** Distribuições de tamanho em função da intensidade para CC-SE2 e CC-SE22, respectivamente.