



UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA

Carolina Correia Malaquias

**EFICIÊNCIA DOS FLOCULANTES DE  
ORIGEM NATURAL NO TRATAMENTO  
DE ÁGUAS RESIDUAIS DE UMA  
INDÚSTRIA DE DETERGENTES**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química na Área de especialização de Processo, Ambiente e Energia orientada pela Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro e co-orientada pelo Engenheiro Jorge Filipe Cruz Costa Leite da Mistolin Company, SA e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

outubro de 2021



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

# **Eficiência dos Floculantes de Origem Natural no Tratamento de Águas Residuais de uma Indústria de Detergentes**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química na área  
de especialidade Processo, Ambiente e Energia

**Autora**

**Carolina Correia Malaquias**

**Orientadores**

**Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro  
Engenheiro Jorge Filipe Cruz Costa Leite**



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE  
COIMBRA



**Coimbra, outubro, 2021**



## Agradecimentos

Esta dissertação marca o final de mais uma etapa na minha formação acadêmica. Porém, o seu desenvolvimento não teria sido possível sem o apoio de algumas pessoas e entidades, às quais não posso deixar de prestar o meu agradecimento pela ajuda prestada, direta e indiretamente.

Em primeiro lugar aos meus orientadores, Professora Doutora Maria da Graça Rasteiro e Engenheiro Jorge Leite, por todo o conhecimento transmitido, apoio e dedicação no desenvolvimento da tese, assim como na escrita da mesma.

Ao Doutor José Gamelas por disponibilizar a matéria-prima, que foi crucial para a execução do trabalho assim como pelos conhecimentos e conselhos relativos à mesma. À Mestre Cátia Mendes por me auxiliar na caracterização da mesma matéria-prima e na partilha de informações. À Investigadora Telma Vaz na ajuda na caracterização do efluente e pela troca de conhecimentos.

À Mestre Solange Magalhães por toda a ajuda, disponibilidade e transmissão de conhecimentos. Por todos os momentos de amizade passados dentro e fora do laboratório.

Ao Mestre Jorge Pedrosa e ao Doutor Luís Alves por toda a ajuda no laboratório, assim como pelos momentos de descontração.

À Mistolin Company, SA e aos seus colaboradores por me integrarem tão bem e me por terem ajudado na atividade prática.

Aos meus pais, por me ajudarem a chegar até aqui, por acreditarem em mim e por toda a força e apoio incondicional nestes anos. Ao resto da minha família, às tias e à avó por acreditarem em mim e por poder contar sempre com elas. Ao meu irmão Pedro e à Inês por todo o apoio e paciência.

Ao meu namorado Miguel, por todo o apoio, compreensão, amizade e carinho, por estar sempre disponível e a ajudar-me sempre quando preciso.

Agradeço a todos aqueles que não foram aqui invocados, mas que de alguma forma contribuíram para realização da presente dissertação como também os que me acompanharam ao longo do meu percurso académico.

A todos o meu sincero obrigada.



## Resumo

A água é um bem essencial para que exista vida e por isso, cabe ao ser humano preservá-la e tratá-la para ser reutilizada. Uma das tecnologias desenvolvidas para o tratamento deste bem designa-se por floculação. Este processo utiliza normalmente floculantes de base petrolífera, que não são biodegradáveis e são tóxicos para o ecossistema. Face a estas preocupações e à sobre exploração das reservas de combustíveis fósseis, surge a necessidade de desenvolver um polímero de base natural para substituir os já existentes. Assim sendo, produziu-se um floculante amigo do ambiente, biodegradável e não tóxico, que promove a economia circular ao valorizar os resíduos de biomassa.

O projeto focou-se na síntese de um floculante de celulose, uma vez que a celulose é o biopolímero mais abundante na Terra. Os floculantes foram produzidos com o objetivo de serem solúveis em água e apresentarem um teor de lignina considerável (<5 %). Neste caso, a fonte de celulose foi uma pasta kraft de *Acacia dealbata*. Após a síntese do floculante, avaliou-se o seu desempenho de floculação em efluentes reais de uma indústria de detergentes.

O processo de modificação da celulose na obtenção do floculante eco-friendly inicia-se com a oxidação da pasta moída, com periodato de sódio, na presença de cloreto de lítio, obtendo-se a celulose dialdeído (DAC). A oxidação deu-se a 70 °C durante 3 horas. Esta reação tem como objetivo promover a reatividade da celulose. Nesta primeira etapa, obtiveram-se DACs com graus de substituição de 1,36 e 1,54, mostrando que a fonte de celulose é uma mistura que apresenta uma complexidade química elevada. De seguida, procede-se a uma cationização com o reagente T de Girard (GT) numa razão molar GT/aldeídos = 1,1, a 70 °C durante 1 hora, obtendo-se celulose dialdeído cationizada (CDAC) com um grau de substituição de 0,701 e 0,742. Verificou-se ainda que o potencial zeta destes polímeros foi +27,13 mV e +41,01 mV.

Os ensaios de floculação foram realizados de modo a avaliar o desempenho dos floculantes, em comparação com um floculante sintético aniónico comercial. Este floculante aniónico é o mesmo utilizado na ETARi da indústria de detergentes, de modo a replicar o

seu processo de tratamento. Após determinar a gama de concentração ótima do floculante, procedeu-se aos testes onde se mediu a turbidez ao longo do tempo, numa gama de concentrações, variando o pH do efluente. No fim de cada ensaio avaliou-se ainda a carência química de oxigénio (CQO). Avaliou-se também o tamanho dos flocos ao longo do tempo. Com estes testes foi possível concluir que o CDAC atingiu reduções de turbidez mais altas para pH 6,5 e 8 mostrando ser mais eficiente que o floculante comercial. As reduções de CQO obtidas para o CDAC estão na ordem dos 75 %. Em termos de tamanho de flocos, atingiram-se valores satisfatórios, sendo que estes mostraram-se ser estáveis ao contrário dos flocos formados com o floculante comercial.

Com base nos resultados, constata-se que os floculantes de celulose apresentam um bom desempenho no tratamento de efluentes de uma indústria de detergentes. O tamanho e estabilidade dos flocos formados tornam esta solução apelativa no sentido em que a sua remoção é mais fácil, e por sua vez, mais eficiente. Estes floculantes naturais mostram ser uma alternativa eficaz para a substituição dos floculantes sintéticos.

**Palavras-chave:** Floculante de base natural, Polieletrólito catiónico, celulose dialdeído, pasta kraft, economia circular, Tratamento de águas residuais.



## Abstract

Water is an essential good for life to exist and, therefore, it is up to human beings to preserve it and treat it to be reused. One of the technologies developed for the treatment of this good is called flocculation. This process normally uses petroleum-based flocculants, which are non-biodegradable and are toxic to the ecosystem. Given these concerns and the overexploitation of fossil fuel reserves, there is a need to develop a natural-based polymers to replace the existing ones. Therefore, an environmentally friendly, biodegradable and non-toxic flocculant was produced, which promotes the circular economy by valuing biomass residues.

The project focused on the synthesis of a cellulose-based flocculant, since cellulose is the most abundant biopolymer on Earth. The flocculants were produced with the aim of being water soluble and presenting a considerable lignin content. In this case, the cellulose source comes from a kraft pulp of *Acacia dealbata*. After the synthesis of the flocculant, its flocculation performance in real effluents from a detergent industry was evaluated.

The process of modifying cellulose to obtain the eco-friendly flocculant begins with an oxidation of the ground pulp with sodium periodate, in the presence of lithium chloride, obtaining the cellulose dialdehyde (DAC). The oxidation occurred at 70 °C for 3 hours. This reaction aims to promote cellulose reactivity. In this step, DACs with a degree of substitution of 1,36 and 1,54 were obtained, showing that the cellulose source is a mixture that has a high chemical complexity. The cationization was carried out with Girard's T reagent (GT) at the molar ratio GT/aldehydes=1,1, at 70 °C for 1 hour, obtaining cationized cellulose dialdehyde (CDAC) with a degree of substitution of 0,701 and 0,742. It was also verified that the zeta potential of these polymers was +23,13 mV and +41,01 mV.

The flocculation tests were carried out to evaluate the performance of the flocculants, compared to a commercial anionic synthetic flocculant. This anionic flocculant is the same used in the WWTP (Wastewater Treatment Plant) in the detergent industry, in order to replicate de treatment that is carried out. After determining the optimum concentration range, tests were performed where turbidity was measured over time, in a

range of concentrations, varying the pH of the effluent. At the end of each test, the chemical oxygen demand (COD) was also evaluated. The size of the formed flocs was also investigated over time. With these tests, it was possible to conclude that CDAC allowed greater turbidity reductions for a pH of 6,5 and 8, being more efficient than the commercial flocculant. The COD reductions obtained using CDAC are in order of 75 %. In terms of size of the flocs, satisfactory values were reached, which, additionally, proved to be stable, unlike the flocs formed with de commercial flocculant.

Based on the results, it is concluded that cellulose-based flocculants present a good performance in the treatment of effluents from the detergent industry. The size and stability of the formed floc are appealing, as their removal becomes easier, and therefore, more efficient. The natural-based flocculants prove to be an effective alternative to replacing synthetic flocculants.

**Keywords** Natural-based Flocculant, Cationic Polyelectrolyte, Dialdehyde Cellulose, Kraft Pulp, Circular Economy, Wastewater Treatment.

## Índice

ÍNDICE DE FIGURAS .....	ix
ÍNDICE DE TABELAS .....	xiii
SIMBOLOGIA E SIGLAS/ACRÓNIMOS .....	xv
Simbologia.....	xv
Siglas/Acrónimos .....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Âmbito e Motivação .....	1
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Organização da dissertação.....	4
1.4. Mistolin Company, SA .....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1. Tratamento de efluentes.....	7
2.1.1. Pré-tratamento .....	8
2.1.2. Tratamento Primário.....	8
2.1.3. Tratamento Secundário.....	9
2.1.4. Tratamento Terciário .....	10
2.2. Coagulação e Floculação .....	10
2.2.1. Coagulação .....	12
2.2.2. Floculação.....	13
2.2.3. Fatores influenciadores da floculação .....	18
2.2.4. Coagulação-Floculação vs Floculação Direta .....	18
2.2.5. Coagulantes e Floculantes .....	19
2.3. ETARi da Mistolin Company, SA.....	21
2.3.1. Tratamento do Efluente .....	21
2.3.2. Tratamento das Lamas.....	24
2.4. Possíveis contaminantes dos efluentes da Mistolin Company, SA .....	25
2.4.1. Características dos Detergentes .....	25
2.4.2. Composição geral dos detergentes .....	26
2.5. Madeira como matéria-prima.....	29
2.5.1. <i>Acacia dealbata</i> .....	29
2.5.2. Composição química da madeira.....	29
2.5.3. Celulose .....	30
2.5.4. Hemiceluloses.....	31
2.5.5. Lignina.....	31
2.6. Processo <i>kraft</i> .....	32
2.7. Modificação da celulose para obtenção de polieletrólitos .....	32
3. TRABALHO EXPERIMENTAL.....	39
3.1. Materiais .....	39
3.1.1. Pasta kraft de <i>Acacia dealbata</i> .....	39
3.1.2. Efluente de uma indústria de detergentes .....	39

3.1.3.	Reagentes e Solventes .....	40
3.2.	Procedimento experimental .....	41
3.2.1.	Caracterização da pasta de <i>Acacia dealbata</i> .....	41
3.2.2.	Caracterização do efluente da Mistolin Company, SA .....	43
3.2.3.	Obtenção da celulose dialdeído catiónica .....	46
3.2.4.	Ensaio de floculação .....	50
3.2.5.	Técnicas de caracterização utilizadas .....	52
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....	57
4.1.	Caracterização da pasta kraft de <i>Acacia dealbata</i> .....	57
4.2.	Caracterização do efluente bruto .....	58
4.2.1.	Sólidos Totais, Potencial zeta e CQO .....	58
4.2.2.	ATR-FTIR .....	59
4.2.3.	Distribuição de tamanhos das partículas .....	64
4.3.	Modificação da celulose .....	64
4.4.	Ensaio de desempenho da floculação .....	66
4.4.1.	Testes de turbidez .....	66
4.4.2.	Evolução da floculação .....	70
5.	CONCLUSÃO .....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	81
	ANEXO A – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	91
	ANEXO B – ESPECTROS DOS EFLUENTES .....	97
	ANEXO C – RESULTADOS VISUAIS DOS ENSAIOS DA FLOCULAÇÃO .....	103
	ANEXO D – SEGURANÇA LABORATORIAL .....	107

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Fachada da Mistolin Company, SA na Zona industrial de Vagos, Aveiro [10].	5
Figura 2.1. Esquema da dupla camada elétrica em torno de uma partícula com carga negativa suspensa num líquido polar. Adaptado de [22].	11
Figura 2.2. Variação da energia de interação entre partículas em função da sua distância. Adaptado de [22].	11
Figura 2.3. Esquema de adsorção por ligações de iões entre o floculante aniónico e a partícula aniónica. Adaptado de [22].	14
Figura 2.4. Esquema das diferentes conformações do floculante quando se encontra adsorvido à partícula. Adaptado de [26].	15
Figura 2.5. Esquematização das etapas da floculação por <i>bridging</i> . Adaptado de [16].	16
Figura 2.6. Esquema do mecanismo de floculação por neutralização da carga. Adaptado de [2].	17
Figura 2.7. Esquema da ETARi da Mistolin Company, SA.	21
Figura 2.8. Funcionamento da eletrocoagulação. Adaptado de [31].	22
Figura 2.9. Esquematização de uma molécula de tensoativo juntamente com a estrutura molecular generalizada. Adaptado de [41].	26
Figura 2.10. Estrutura química do sulfato de éter alquílico (AES). Adaptado de [38].	27
Figura 2.11. Estrutura química do sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS). Adaptado de [41].	28
Figura 2.12. Estrutura química do amónio quaternário (QUATS). Adaptado de [41].	28
Figura 2.13. Estrutura química do alquilpoliglicosídeos (APG). Adaptado de [41].	28
Figura 2.14. Estrutura química da betaína. Adaptado de [44].	29
Figura 2.15. Estrutura da celulose, com a numeração dos carbonos na unidade AGU, a unidade da celobiose (unidade repetitiva da celulose) e os grupos das extremidades. Adaptado de [52].	30
Figura 2.16. Estrutura química do álcool p-cumaril (a), álcool coniferílico (b) e do álcool sinapílico (c) [53].	31
Figura 2.17. Esquema reacional da síntese de celulose catiónica a partir da reação da celulose com EPTMAC. Adaptado de [52].	33
Figura 2.18. Esquema reacional da síntese de celulose dialdeído catiónica. Adaptado de [52].	34
Figura 3.1. Curva de calibração da absorvância em função da concentração, do equipamento Lovibond MD 600, num comprimento de onda de 610 nm.	45

Figura 3.2. Montagem laboratorial da síntese da celulose dialdeído (DAC). .....	47
Figura 3.3. Mecanismo da reação para determinação de aldeídos na DAC. ....	47
Figura 3.4. Montagem da reação de cationização da celulose dialdeído (DAC). ....	50
Figura 3.5. Esquema do funcionamento do ATR-FTIR. Adaptado de [82]. ....	54
Figura 4.1. Estrutura química genérica do <i>coktail</i> de tensoativos utilizada no produto (P1). .....	59
Figura 4.2. Comparação dos espectros do detergente desengordurante (P1) e o <i>coktail</i> de tensoativos, obtidos pela técnica ATR-FTIR. ....	59
Figura 4.3. Estrutura química do tensoativo Aniónico 1 (a), Aniónico 2 (b) e Anfotérico 1 (c). ....	60
Figura 4.4. Comparação dos espectros do detergente da loiça manual (P2) e do tensoativo Aniónico 1, obtidos pela técnica ATR-FTIR. ....	60
Figura 4.5. Comparação dos espectros do detergente da loiça (P2) e do tensoativo Aniónico 2, obtidos pela técnica ATR-FTIR. ....	61
Figura 4.6. Comparação dos espectros do detergente da loiça manual (P2) e do tensoativo Anfotérico 1, obtidos pela técnica ATR-FTIR. ....	62
Figura 4.7. Comparação dos espectros do efluente da ETARi da Mistolin Company, à entrada (E) e saída (S) do dia 24/03/2021. ....	63
Figura 4.8. Distribuição de tamanhos das partículas do efluente bruto à entrada da ETARi antes e depois da aplicação dos ultrassons. ....	64
Figura 4.9. Evolução da turbidez com a quantidade de massa de CDAC adicionada do efluente. ....	66
Figura 4.10. Redução da turbidez (%) do efluente bruto a diferentes pHs, após a introdução do CDAC a diferentes concentrações. ....	67
Figura 4.11. Resultados da redução da CQO do sobrenadante dos testes de turbidez com a CDAC, nas diferentes condições, ao fim de 24 horas. ....	68
Figura 4.12. Redução da turbidez (%) do efluente bruto a diferentes pHs, após a introdução do flocculante comercial de base poliacrilamida a diferentes concentrações. ....	69
Figura 4.13. Resultados da CQO do sobrenadante dos testes de turbidez com o flocculante comercial de poliacrilamida, nas diferentes condições, ao fim de 24 horas. ....	70
Figura 4.14. Evolução do tamanho da partícula formado (d(0,9), d(0,5), e d(0,1)), pela adição do flocculante CDAC a 500 ppm (m/m) num pH 6,5, ao longo do tempo. ....	71
Figura 4.15. Imagens microscópicas dos flocos formados com uma ampliação 10 vezes, na floculação com CDAC a 500 ppm, pH 6,5. ....	71
Figura 4.16. Evolução do tamanho da partícula formado (d(0,9), d(0,5), e d(0,1)), pela adição do flocculante CDAC a 750 ppm (m/m) num pH 6,5, ao longo do tempo. ....	72
Figura 4.17. Imagens microscópicas dos flocos formados numa ampliação 10 vezes, na floculação com CDAC a 750 ppm, pH 6,5. ....	72

---

Figura 4.18. Evolução do tamanho da partícula formado ( $d(0,9)$ , $d(0,5)$ , e $d(0,1)$ ), pela adição do floculante de poliacrilamida a 200 ppm (m/m) num pH 6,5, ao longo do tempo. ....	74
Figura 4.19. Imagens microscópicas dos flocos formados numa ampliação 10 vezes, na floculação com o floculante de poliacrilamida a 200 ppm (m/m), a pH 6,5. ....	74
Figura - Anexo B - 1. Espectros do efluente de entrada (E_12/03) e de saída (S_12/03) da ETARi da Mistolin, no dia 12/03/2021. ....	97
Figura - Anexo B - 2. Espectros do efluente de entrada (E_15/03) e de saída (S_15/03) da ETARi da Mistolin, no dia 15/03/2021. ....	98
Figura - Anexo B - 3. Espectros do efluente de entrada (E_16/03) e de saída (S_16/03) da ETARi da Mistolin, no dia 16/03/2021. ....	99
Figura - Anexo B - 4. Espectros do efluente de entrada (E_17/03) e de saída (S_17/03) da ETARi da Mistolin, no dia 17/03/2021. ....	100
Figura - Anexo B - 5. Espectros do efluente de entrada (E_22/03) e de saída (S_22/03) da ETARi da Mistolin, no dia 22/03/2021. ....	101
Figura - Anexo B - 6. Espectros do efluente de entrada (E_23/03) e de saída (S_23/03) da ETARi da Mistolin, no dia 23/03/2021. ....	102
Figura - Anexo C - 1. Efluente bruto à entrada da ETARi da Mistolin Company, SA, sem qualquer tratamento. ....	103
Figura - Anexo C - 2. Imagens dos ensaios da floculação ao fim de 24 horas, para as diferentes condições, utilizando o floculante de celulose. ....	104
Figura - Anexo C - 3. Imagens dos ensaios da floculação ao fim de 24 horas, para as diferentes condições, utilizando o floculante de poliacrilamida. ....	106





---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Composição química (base seca) da pasta kraft de <i>Acacia dealbata</i> . ....	57
Tabela 4.2. Caracterização do efluente bruto à entrada na ETARi da Mistolin Company, SA. ....	58
Tabela 4.3. Caracterização dos DAC's e dos CDAC's obtidos, a partir da mesma matéria-prima. ....	65
Tabela 4.4. Caracterização dos CDAC's usados nos testes de floculação. ....	65
Tabela 4.5. Resultados do desempenho do CDAC, relativos à redução da turbidez ao longo do tempo para diferentes concentrações e pHs. ....	67
Tabela 4.6. Resultados do desempenho do floculante de base poliacrilamida, relativos à redução da turbidez ao longo do tempo para diferentes concentrações e pHs. ....	69
Tabela - Anexo A - 1. Condições reacionais da obtenção dos floculantes utilizados para os ensaios de floculação, juntamente com a sua caracterização. ....	91
Tabela - Anexo A - 2. Condições reacionais da obtenção dos floculantes utilizados para os ensaios de floculação, juntamente com a sua caracterização. ....	92
Tabela - Anexo A - 3. Condições reacionais na obtenção da DAC. (Condições fixas: 4 g de pasta (4% consistência) e 7,2 g de LiCl e 300 mL de água destilada) ....	92
Tabela - Anexo A - 4. Condições reacionais na obtenção da CDAC, que correspondem aos DAC da Tabela - Anexo A - 3. ....	93
Tabela - Anexo A - 5. Resultados dos ensaios de floculação com polieletrólitos catiónicos de base celulose da literatura. ....	94
Tabela - Anexo D - 1. Frases de advertências de perigos (H). ....	118
Tabela - Anexo D - 2. Frases de recomendações de prudência (P). ....	119



---

## SIMBOLOGIA E SIGLAS/ACRÓNIMOS

### Simbologia

$\%N$  – Percentagem de azoto

$C_{glucose}$  – Quantidade de glucose

$C_{xilose}$  – Quantidade de xilose

$H_{pasta}$  – Humidade da pasta em percentagem

$MM_i$  – Massa molar, em que  $i$  pode ser dioxima, azoto, AGU, DAC e unidade catónica

$V_{hid}$  – Volume hidrolisado

$V_{amostra}$  – Volume da amostra

$m_h$  – Massa húmida

$m_s$  – Massa seca

$\varepsilon_{lig}$  – Absortividade da lignina

$Abs$  – Absorvância

$Ac$  – Quantidade de unidades catiónicas

$Ao$  – Quantidade de unidades de dioxima

$FD$  – Fator de diluição

$b$  – Comprimento da célula ótica

$fc$  – Fator de correlação

### Siglas/Acrónimos

AE – Análise Elementar (do inglês *Elemental Analysis*)

AES – Sulfato de alquila éter (do inglês *alkyl ether sulfate*)

AGU – Anidrogucose (do inglês *anhydroglucose*)

AOPs – Processos de Oxidação Avançados (do inglês *Advanced Oxidation Process*)

APG – Alquilpoliglicosídeos (do inglês *alkylpolyglycoside*)

ATR – Reflexão total atenuada (do inglês *attenuated total reflectance*)

CBO – Carência Biológica de Oxigénio (BOD, do inglês *Biological Oxygen Demand*)

CDAC – Celulose 2,3-dialdeído catiónica (do inglês *cationic dialdehyde cellulose*)

CHPTAC – Cloreto 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamónio (do inglês *3-chloro-2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride*)

CMC – Concentração micelar crítica (do inglês *Critical Micelle Concentration*)

CNC – Nanocristais de celulose catiónica (do inglês *cationic cellulose nanocrystals*)

CQO – Carência Química de Oxigénio (do inglês *Chemical Oxygen Demand*)

DAC – Celulose dialdeído (do inglês *dialdehyde cellulose*),

DLS – Dispersão da luz dinâmica (do inglês *dynamic light scattering*)

DLS – Dispersor de luz dinâmica (do inglês *dynamic light scattering*)

DLVO – Deryagin-Landau e Verwey-Overbook

DS – Grau de substituição (do inglês *degree of substitution*)

EC – Eletrocoagulação (do inglês *electrocoagulation*)

EDL – Dupla camada elétrica (do inglês *Electrical Double Layer*)

ELS – Dispersão de luz eletroforética (do inglês *electrophoretic light scattering*),

EPTMAC – Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamónio (do inglês *2,3-epoxypropyl - trimethyl ammonium chloride*)

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

ETARi – Estação de Tratamento de Águas Residuais industriais

FAU – Unidades de atenuação de Formazina (do inglês *formazin attenuation units*)

FTIR – Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (do inglês *Fourier-transform infrared spectroscopy*)

GT – Reagente T de Girard

HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *high performance liquid chromatography*)

IAS – Espécies exóticas invasoras (do inglês *invasive alien species*)

IBC - Contentor intermédio de mercadoria a granel (do inglês *Intermediate Bulk Container*)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (ou inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

LAS – Sulfonato de alquilbenzeno linear (do inglês *linear alkylbenzene sulfonates*)

LDS – Espectroscopia de difração a laser (do inglês *laser diffraction spectroscopy*).

P1 – Detergente desengordurante

P2 – Detergente da loiça manual

PDI – Índice de polidispersividade (do inglês *polydispersity index*)

PEI – Polietilenimina (do inglês *polyethylenimine*)

QUATS – Amónio quaternário ou sal de amónio quaternário (do inglês *quaternary ammonium*)

SDT – Sólidos Dissolvidos Totais

SST – Sólidos Suspensos Totais

ST – Sólidos Totais

UV – Ultravioleta (do inglês *ultraviolet*)



## 1. INTRODUÇÃO

O primeiro capítulo apresenta uma breve contextualização acerca do presente tema, de modo a promover uma melhor compreensão da tese, relacionando o âmbito e a motivação da dissertação e os seus objetivos. Por fim, aborda-se a estrutura da mesma.

### 1.1. Âmbito e Motivação

A água é um dos elementos vitais para o ecossistema e um dos requisitos para que exista vida na Terra. Contudo, muitos países confrontam-se com a escassez deste recurso natural devido à distribuição desigual do abastecimento de água doce, mas também a nível socioeconómico.

O crescimento rápido da população e a ambição de uma boa qualidade de vida levam também ao elevado consumo de água, pressionando assim os recursos hídricos. Estes recursos são desafiados diariamente, visto que a água é um recurso natural finito. A aplicação de tratamentos para a sua reutilização, e uso controlado por parte dos consumidores, ajudam na gestão deste bem escasso. Com o crescimento da população surgiu a necessidade de desenvolver o setor industrial. Contudo, estas inovações também trouxeram alguns prejuízos afetando diretamente o meio ambiente. Os recursos hídricos são dos mais afetados devido, essencialmente, ao derrame de produtos químicos tóxicos e poluição excessiva. Estes prejuízos eram desconhecidos por parte das comunidades devido à falta de informação levando a pensar que o planeta Terra era capaz de absorver todos os resíduos produzidos. No entanto, existem contaminantes com que a natureza não é capaz de lidar sozinha [1].

A qualidade da água tem sido comprometida, sendo que a maior fonte de contaminação surge dos resíduos provenientes das práticas agrícolas e industriais, da eliminação de resíduos e lamas provenientes de esgotos. Porém, as alterações climáticas, que se têm vindo a intensificar, também são precursoras da alteração da qualidade da água. Por exemplo, o aumento do efeito de estufa leva a um aumento das secas, resultando na falta de água em lagos e rios, diminuindo as reservas de consumo. Deste modo, as fontes naturais de água estão cada vez mais indisponíveis levando a sociedade a desenvolver tecnologias para

o seu tratamento, de modo que a sua descarga no meio ambiente seja adequada, para uma futura reutilização da mesma. O objetivo primordial do seu tratamento é melhorar o processo de reutilização, para obtenção de uma água que seja química, biológica e esteticamente agradável para o consumidor, reduzindo a utilização das fontes naturais de água potável [1].

As águas residuais ou efluentes são, normalmente, constituídas por partículas coloidais de calibre reduzido, tornando-se difícil removê-las. Técnicas tradicionais e avançadas têm sido implementadas neste tratamento. A coagulação-floculação são uma destas técnicas, sendo a mais utilizada pelas indústrias (indústrias como a do azeite, têxtil, pasta e nas águas para consumo humano) nos processos de separação sólido-líquido no tratamento de águas residuais, uma vez que apresenta um custo reduzido face à sua eficácia e uma operação simples [2].

Esta técnica de tratamento consiste na adição de um coagulante inorgânico como sais metálicos de modo a destabilizar as partículas. De seguida, adiciona-se o floculante para agregar as partículas anteriormente destabilizadas. Nesta fase, formam-se partículas de maior tamanho designadas por flocos que são facilmente removidas por sedimentação ou um outro processo de separação físico (flotação, filtração) [2], [3]. Contudo, pode-se proceder também a uma floculação direta, de modo a diminuir o tempo de tratamento, e o custo operacional. Neste caso, adiciona-se um floculante com elevado peso molecular, atuando como neutralizador de cargas das partículas e formando agregados destas mesmas partículas [2]. A floculação direta para além de apresentar menor custo, acaba por ser mais benéfica para o ser humano e para o meio ambiente, dado que é necessário adicionar menores quantidades de substâncias químicas durante o tratamento, levando assim, a um menor volume em lamas [2].

O floculante mais comum no tratamento de águas residuais é a poliácridamida (iónico ou não-iónico), visto que apresenta elevada eficácia nos tratamentos. Contudo, esta é composta por monómeros de acrilamida, que são altamente tóxicos e propícios a trazer efeitos neurotóxicos. Estes são produzidos a partir de recursos petroquímicos contribuindo para o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis [4]. Devido a estas razões, a comunidade científica tem estudado possíveis produtos de substituição para este tipo de floculante sintético, optando por floculantes de base natural, ou seja, que sejam amigos do ambiente, biodegradáveis e não tóxicos para o ecossistema [2]. Assim, na produção destas soluções tem vindo a destacar-se as possíveis fontes naturais: quitosano, tanino, alginato de



sódio, celulose e amido, que após uma modificação apropriada poderão ser possíveis alternativas aos floculantes sintéticos [4]. No caso do presente trabalho, a fonte para a obtenção do floculante é a celulose.

A celulose é o biopolímero mais abundante no planeta, sendo que tem sido o mais investigado e modificado química e fisicamente de modo a ter aplicabilidade no tratamento de efluentes [2]. Este polímero apresenta viabilidade econômica e ambiental para a produção de substâncias químicas “verdes”, em substituição de substâncias à base de petróleo [5]. É utilizado na indústria papelreira, mas também se encontra nas atividades agrícolas. Os resíduos provenientes de ambas as atividades e que já não têm valor, poderão ser reutilizados para a produção de um polímero com valor acrescentado e de base natural, promovendo assim a economia circular. O problema principal é a baixa reatividade e solubilidade que a celulose tem, uma vez que apresenta uma estrutura cristalina [5].

A celulose encontra-se em muitas das matérias-primas de origem natural tais como, as madeiras de árvores assim como sementes, bagaço da cana de açúcar, palha de arroz e de milho e ainda o algodão [4]. A celulose provém de material lignocelulósico, sendo que esta é obtida, geralmente a nível industrial, pelo cozimento kraft.

No presente trabalho, partiu-se de uma pasta kraft proveniente da espécie *Acacia dealbata*. Esta é considerada uma das espécies invasoras, também designadas por espécies transformadoras, pois alteram a condição, a forma e mesmo a natureza dos ecossistemas [6]. A sua propagação descontrolada devido a perturbações do solo facilita a germinação das suas sementes. Um caso muito usual destas perturbações em Portugal são os incêndios. Porém, a elevada disponibilidade da luz solar também é outro fator uma vez que são resistentes à seca [7], [8]. Posto isto, a utilização deste tipo de espécies como fonte para a produção de um floculante de base natural, que será utilizado no tratamento de águas residuais, torna-se vantajoso no sentido económico e ambiental. Existe ainda interesse em estabelecer uma simbiose com indústrias que utilizem este tipo de matéria-prima, de modo a valorizar os seus resíduos que já não têm utilidade.

## **1.2. Objetivos**

A presente dissertação tem como principal objetivo avaliar o desempenho dos floculantes naturais, em efluentes reais de uma indústria de detergentes. Porém, ir-se-á

estudar a síntese destes floculantes poliméricos, assim como analisar suas propriedades. A síntese parte de uma pasta kraft de *Acacia dealbata*, que é previamente caracterizada. Realizar-se-á ainda uma caracterização ao efluente industrial de modo a avaliar os seus contaminantes. Por fim, procede-se à utilização dos floculantes desenvolvidos no tratamento do efluente industrial, sendo o seu desempenho comparado com o de um floculante, que é utilizado na ETARi da indústria de detergentes.

### **1.3. Organização da dissertação**

A presente dissertação está dividida em 5 capítulos, apresentando-se de seguida o conteúdo de cada um deles.

Capítulo 1 – uma breve contextualização sobre o tratamento de águas residuais, assim como a sua importância. Refere-se ainda a necessidade de desenvolver um floculante de base natural.

Capítulo 2 – engloba uma apresentação larga de conceitos relevantes para a compreensão do trabalho como os tipos de tratamentos de efluentes, focando apenas duas tecnologias, a coagulação e floculação. Aborda-se ainda o funcionamento da ETARi da Mistolin, tal como os possíveis contaminantes que possam estar presentes nesta. De seguida desenvolve-se um pouco sobre a ciência da madeira, uma vez que a obtenção do floculante natural parte de uma pasta extraída de aparas de madeira da *Acacia dealbata*. Por fim, apresentam-se algumas investigações e descobertas sobre o mesmo tema.

Capítulo 3 – apresentam-se os procedimentos realizados para a obtenção de floculante de origem natural (*eco-friendly*) e para os testes de desempenho, assim como as tecnologias utilizadas na caracterização da pasta de celulose e do efluente da empresa, na modificação da celulose e também na caracterização do polímero final.

Capítulo 4 – exibem-se os resultados e sua discussão da caracterização da pasta e do efluente, da obtenção do polímero natural e da sua utilização no tratamento do efluente.

Capítulo 5 – neste capítulo referem-se as conclusões tiradas com base nos resultados, assim como algumas sugestões para se realizar nos futuros trabalhos.

## 1.4. Mistolin Company, SA

O projeto apresentado insere-se numa indústria de detergentes, mais concretamente na empresa Mistolin Company, SA, apresentada na Figura 1.1. É uma empresa 100% portuguesa, fundada em 1992 e localizada na zona industrial de Vagos, no distrito de Aveiro.

A Mistolin pertence ao Grupo MSTN, criado em 2001. O Grupo MSTN reúne várias empresas de diversos ramos de atuação, conjugando a inovação e a confiança. O grupo integra sete áreas de atuação, sendo a Mistolin pertencente à área da Indústria Química [9].



**Figura 1.1.** Fachada da Mistolin Company, SA na Zona industrial de Vagos, Aveiro [10].

A área de especialização da Mistolin é a conceção e a produção de soluções de higiene e bem-estar. Revela grande impacto na inovação e desenvolvimento da produção ao nível de detergentes líquidos, quer para a utilização doméstica, quer para a utilização profissional. O produto com maior destaque é o “Tira Gorduras Clássico Mistolin”, sendo este inclusive o líder no mercado dos desengordurantes. No entanto, a gama de produtos de detergência desenvolvida pela Mistolin é ampla, nomeadamente para a indústria de pavimentos, automóveis, WC, higiene pessoal, lavandaria, desinfetantes e ambientadores.

A Mistolin é reconhecida e certificada em Sistemas de Gestão da Qualidade pela NP EN ISO 9001:2015, em Segurança e Saúde no trabalho pela NP ISO 14001:2019 e em Segurança e Saúde no trabalho pela NP ISO 45001:2019. Mais recentemente, certificou-se na IFS *Household and Personal Care Product*, tendo sido a primeira empresa portuguesa na área dos detergentes a ser distinguida com esta certificação [11].

A empresa apresenta quatro pólos industriais situados na Argélia, Angola, Moçambique e Portugal. De notar ainda que esta estabelece ligações comerciais com vários

países do mundo, sendo estes a Colômbia, Cabo Verde, Marrocos, Espanha, França e China [9], [12].

A Mistolin, em 25 anos, desenvolveu cerca de 300 fórmulas e visa continuar a desenvolver diferentes caminhos na área dos negócios com os seus parceiros, de modo a atingir as melhores soluções de produtos para cuidados domésticos e para limpeza profissional, estando sempre presente o conceito de proteção ambiental e tendo como missão ser um parceiro 360° no desenvolvimento de produtos e soluções [13].

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

O estado de arte consiste primeiramente, numa apresentação de conceitos relevantes para o trabalho focando-se em duas técnicas de tratamento de águas residuais, a coagulação e floculação. Abordou-se ainda o funcionamento da ETARi da Mistolin, de modo a comparar as tecnologias utilizadas pela mesma com as metodologias que se irão realizar. Estudou-se ainda a composição dos detergentes, nomeadamente os tensoativos bem como a composição química da pasta kraft enriquecida em celulose. Por fim, procedeu-se a uma revisão bibliográfica que permite avaliar o que já foi concluído por outros autores, em relação ao desenvolvimento de um floculante de base celulose para o tratamento de água residuais. Esta revisão foca-se nos últimos dez anos.

### **2.1. Tratamento de efluentes**

A água residual, normalmente designada por efluente, corresponde a uma solução ou suspensão aquosa de matéria orgânica, inorgânica e biológica. Desta constituição, a matéria biológica é a principal fonte de transmissão de doenças uma vez que engloba bactérias, vírus, fungos e outros vermes. Porém, também poderão existir metais pesados que são altamente tóxicos e cancerígenos. As águas residuais estão constantemente a alterar a sua composição e esta depende da sua origem, isto é, se provém de indústrias (tipo de indústrias), de atividade agrícola ou de atividade doméstica [14].

Os efluentes são tratados em estações de tratamento específicas, designadas por Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Este tipo de tratamento dos efluentes divide-se em pré-tratamento, tratamento primário, secundário e terciário. O tratamento das águas residuais não obriga necessariamente à utilização dos três tipos, pelo que estes podem ser combinados, livremente, de modo a otimizar a qualidade da água tratada. No final dos diferentes estágios de tratamento, as lamas resultantes podem ser reaproveitadas como fertilizantes das terras circundantes ou para produção de biogás [14], [15].

Segue-se uma breve descrição das técnicas mais comuns dos três tipos de tratamento já enunciados.

### **2.1.1. Pré-tratamento**

Antes de se abordar os processos seguintes, deve-se realizar uma triagem ao efluente. Esta tem como intuito a remoção dos sólidos de maior dimensão. Este pré-tratamento é crucial visto que estes sólidos podem danificar os equipamentos *a posteriori* como condutas, bombas, e por sua vez podem prejudicar a eficácia dos tratamentos subsequentes [16].

### **2.1.2. Tratamento Primário**

Após o pré-tratamento, segue-se o tratamento primário, que permite a remoção maioritária da matéria orgânica e inorgânica, tais como óleos e gorduras. Esta matéria, aquando da sua remoção, passa-se a designar por lamas. Estas deverão ser posteriormente tratadas (secas) antes de serem descarregadas, de modo a remover a água retida.

Os processos de tratamento primário são físicos e químicos. Este tratamento permite, em média, a redução de 25 a 50 % da Carência Biológica de Oxigénio (CBO, ou BOD, do inglês *Biological Oxygen Demand*), 50 a 70% de sólidos suspensos e 65% de óleo e gorduras, porém depende do efluente que se está a tratar. O tratamento primário permite também a remoção de algum azoto e fósforo orgânicos e metais pesados [17].

Algumas tecnologias utilizadas no tratamento primário são a filtração, centrifugação, sedimentação e flotação. No caso da filtração, esta é utilizada para remover gorduras, óleos e bactérias permitindo atingir uma remoção de 99% de poluentes. A centrifugação é implementada quando as partículas apresentam um tamanho menor que 1  $\mu\text{m}$  como é o caso das gotículas de óleo. No caso da sedimentação, a remoção dos poluentes é realizada pela força da gravidade que depende do tamanho destes [18]. Por fim, a flotação permite a remoção dos contaminantes pela introdução de ar comprimido, atingindo 75 % de remoção das partículas suspensas e 99 % dos óleos e gorduras [18], [19].

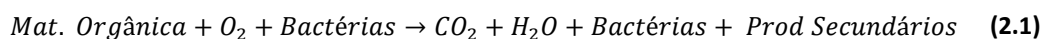
Quando a separação sólido-liquido se torna difícil, pode-se promover-la com a adição de substâncias químicas designadas por coagulantes. Este processo designa-se por coagulação. Juntamente com esta técnica surge também a floculação, que é a técnica em estudo nesta dissertação que se irá abordar na Secção 2.2.

### 2.1.3. Tratamento Secundário

O efluente que resulta do tratamento anterior segue para o tratamento secundário. Nesta fase, procede-se à remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos residuais, mas o principal objetivo é a remoção da matéria biodegradável e orgânica. Para tal, implementa-se um tratamento biológico aeróbio ou anaeróbio, com o auxílio de microrganismos que convertem os contaminantes em água, dióxido de carbono ou metano no estado gasoso [14], [15], [19].

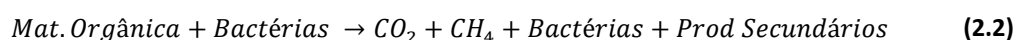
Quando existe oxigénio dissolvido no efluente significa que se está perante um tratamento biológico aeróbio, ocorrendo decomposição da matéria orgânica biodegradável através de bactérias aeróbias. Na digestão aeróbia ocorre diminuição da CBO, da Carência Química de Oxigénio (CQO, ou COD, do inglês *Chemical Oxygen Demand*), dos compostos orgânicos suspensos, dissolvidos e voláteis, dos nitratos e dos fosfatos. A desvantagem deste procedimento é a quantidade de sólidos biológicos (lamas) que produz, levando a um acréscimo de custos no seu tratamento e logística [20].

O tratamento aeróbico é caracterizado por consumir elevadas quantidades de energia e produzir elevadas quantidades de resíduos. A Equação (2.1) representa o processo de digestão aeróbio [19].



O tratamento anaeróbio, ao contrário do anterior, produz menos lamas e requer menos energia. Mas necessita de bactérias anaeróbias que convertem a matéria orgânica em outros compostos orgânicos simples como o azoto, carbono e metano [20].

Este tratamento representa um processo fermentativo em que o material orgânico, à medida que é degradado, produz biogás (metano e dióxido de carbono), e que ocorre na ausência de oxigénio. Este tratamento é bastante eficaz na remoção de compostos orgânicos biodegradáveis, sendo que a quantidade de lamas produzidas é baixa. Estas são mais estáveis, o que torna o processo bastante vantajoso, visto que permite a produção de energia na forma de biogás [19]. A Equação (2.2) corresponde ao processo de digestão anaeróbio.



#### **2.1.4. Tratamento Terciário**

Após o tratamento secundário, se as propriedades da água tratada não forem satisfatórias, poderá ser necessário submeter o efluente ao tratamento terciário. Todavia, este último tratamento é requerido quando surgem compostos que não são removidos nas fases anteriores (azoto, fósforo, metais ou patogénicos). Este tipo de tratamento promove também diminuição da turbidez, melhorando a cor e o cheiro [21].

Exemplos de técnicas do tratamento terciário são a destilação, cristalização, evaporação, extração por solvente, oxidação, precipitação, permuta iónica, osmose inversa e adsorção [19], [21]. Para além destas tecnologias surge ainda outro conjunto designado por Processos de Oxidação Avançados (AOPs, do inglês *Advanced Oxidation Process*). Estes consistem em produzir radicais livres de hidroxilo, que são altamente reativos e, por sua vez, degradam a maioria dos poluentes, convertendo-os em compostos menos prejudiciais, como por exemplo o dióxido de carbono. As técnicas mais comuns dos AOPs são a oxidação química através do ozono ou através da combinação com o ozono e o peróxido de hidrogénio, como também a oxidação reforçada com ultravioleta (UV) como o UV-Fenton, UV-peróxido de hidrogénio, UV-ozono, UV-oxidação de ar húmido e oxidação catalítica húmida [21].

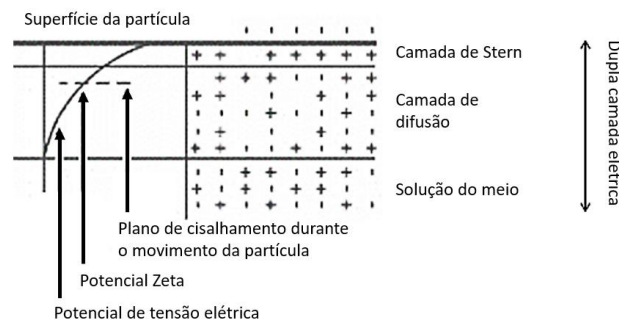
## **2.2. Coagulação e Floculação**

A coagulação é um dos processos mais usados no tratamento primário de efluentes, sendo que é a etapa mais importante, uma vez que se irá remover a maior parte dos contaminantes sólidos, assim como a matéria orgânica e inorgânica. Porém, normalmente, é necessário proceder, posteriormente, a uma floculação, para que a remoção dos poluentes seja mais fácil e eficaz. Antes de expor os princípios da coagulação e da floculação, segue-se uma breve contextualização de alguns conceitos acerca do fenómeno de agregação de partículas, para uma melhor compreensão.

A maior parte das partículas apresentam uma carga superficial quando estão dispersas num líquido polar como a água. A carga superficial da partícula leva à formação da dupla camada eléctrica (EDL, do inglês *Electrical Double Layer*). A EDL consiste na formação de duas camadas em torno da partícula, como o nome indica. A primeira designa-se por camada de Stern e é constituída maioritariamente por iões do líquido de carga oposta à da partícula que estão fortemente ligados à superfície desta. Enquanto a segunda camada,

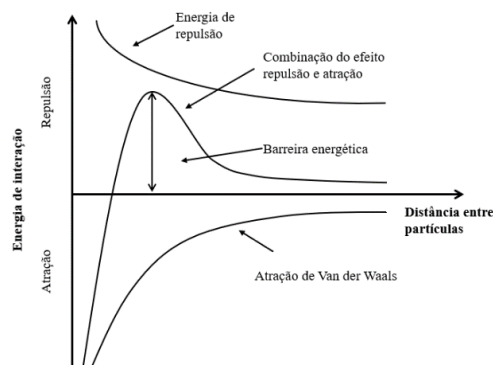


que se designa por camada difusa, é constituída por íões de ambas as cargas que estão associados fracamente à partícula [22]. Assim, à medida que se afasta da superfície da partícula o potencial elétrico diminui exponencialmente. Quando se pretende saber a carga superficial da partícula mede-se normalmente o potencial zeta ( $\zeta$ ) que corresponde à zona da camada difusa. Esta corresponde sempre à partícula quando esta se move, o chamado plano de cisalhamento. A Figura 2.1 esquematiza a EDL de uma dada partícula [22].



**Figura 2.1.** Esquema da dupla camada elétrica em torno de uma partícula com carga negativa suspensa num líquido polar. Adaptado de [22].

Quando duas partículas, com um determinado tamanho, se aproximam, surgem forças atrativas de *Van der Waals*, assim como forças eletrostáticas repulsivas que dão origem a uma barreira energética que mantém as partículas afastadas. Contudo, segundo a Teoria de Deryagin-Landau e Verwey-Overbeek (DLVO), que se baseia no perfil de energia potencial de interação em função da distância entre partículas, a junção das partículas ocorre quando a barreira energética é muito baixa ou mesmo nula, ou seja, quando potencial zeta é quase nulo. Com isto, a repulsão das cargas elétricas das partículas diminui e as forças atrativas do tipo *Van der Waals* predominam, promovendo a agregação das partículas. A Figura 2.2 apresenta a variação da energia potencial da interação de duas partículas com a distância entre elas [2], [16], [22].



**Figura 2.2.** Variação da energia de interação entre partículas em função da sua distância. Adaptado de [22].

### 2.2.1. Coagulação

A coagulação consiste na destabilização das partículas coloidais por meio de precipitação da matéria dissolvida. Fisicamente, este processo consiste na redução da repulsão da EDL entre as partículas, através do coagulante, que neutraliza a carga das partículas diminuindo a repulsão e favorecendo as forças atrativas, formando microflocos, ou seja, irá promover a destabilização das partículas. É usual conjugar este processo com a floculação. Esta consiste na obtenção de flocos mais volumosos e visíveis através da introdução de um floculante que, por sua vez, serão mais fáceis de remover [16], [22].

A coagulação é reconhecido por ser um processo de baixo custo permitindo a remoção de patogénicos, de sólidos suspensos e dissolvidos, coloides e matéria orgânica contribuindo ainda para a diminuição da turbidez e remoção da cor do efluente [2], [23].

Os coagulantes mais usuais são de origem sintética e de natureza inorgânica, sendo os mais comuns de base de alumínio (III) e de ferro (III). Assim, quando se adiciona o coagulante no efluente a tratar este, depois de se dissociar, é submetido a uma hidrólise obtendo-se um sal metálico. Assim, é-lhe conferido cargas altamente positivas que permitem atrair os poluentes de carga negativa. No caso dos sais metálicos referidos, os iões multivalentes formados são  $Al^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ , respetivamente [23].

O pH é um fator crucial na coagulação já que quando o meio apresenta um valor de pH superior ao da solubilidade mínima dos sais metálicos, os produtos da hidrólise são polímeros de elevado peso molecular ou espécies precipitadas. No entanto, para um pH inferior, os produtos são polímeros de tamanho médio ou mesmo monómeros. Contudo, muitas vezes é necessário implementar um controlo deste parâmetro, visto que quando se adicionam os sais metálicos ao meio a tratar, o meio tem tendência a acidificar, podendo-se afastar da gama ótima. É de notar que um meio altamente alcalino apresenta maior efeito tampão do que os meios menos alcalinos [2], [22], [23].

Durante este processo é possível verificar dois tipos de mecanismos, a neutralização da carga ou *sweeping*. O primeiro mecanismo, neutralização da carga, consiste na adição dos sais metálicos para uma determinada concentração que, através de uma hidrólise, irão formar rapidamente espécies com carácter altamente catiónico. Por sua vez, estas serão adsorvidas pelas partículas com carga oposta, neste caso negativa. De seguida, ocorre a diminuição da carga elétrica do meio, sendo que os flocos são, posteriormente, separados por um processo de separação sólido-líquido ou o mesmo efluente poderá ainda

ser submetido à floculação, dependendo do tamanho dos agregados [24]. O outro mecanismo referido consiste igualmente na adição dos sais metálicos, mas para uma concentração tal que promova a sua precipitação. Assim, as partículas suspensas, tal como os restantes contaminantes irão “emaranhar-se” no precipitado do metal formado, possibilitando a sua remoção por um processo de separação sólido-líquido [24]. Ambos os mecanismos apresentados exigem a modificação do pH do meio, de modo a atingir mais rapidamente o ponto isoelétrico para que ocorra precipitação dos sais, tornando-se uma desvantagem para este processo [2], [23], [24]. Os flocos formados por esta técnica são pequenos e frágeis, podendo-se quebrar quando sujeitos a forças físicas. Assim, após este processo é usual submeter o efluente à floculação [2].

### 2.2.2. Floculação

A floculação pode ser conjugada com a coagulação, como já se referiu, ou pode-se proceder à floculação direta. Porém, é importante referir que este tipo de tratamento químico tem como objetivo primordial a remoção de sólidos suspensos e a redução da turbidez, através da adição de flocculantes, que são polímeros e podem ter caráter catiónico ou aniónico. Assim, a floculação irá formar flocos mais densos e maiores, a partir dos microflocos formados na coagulação, obtendo-se facilmente água clarificada, através de um processo físico de separação sólido-líquido como a sedimentação, a flotação ou a filtração [2], [16].

A floculação depende da afinidade do flocculante em relação às partículas, visto que existem muitos pontos de contacto entre ambos [25], [26]. Este processo envolve as seguintes etapas, que ocorrem sequencialmente:

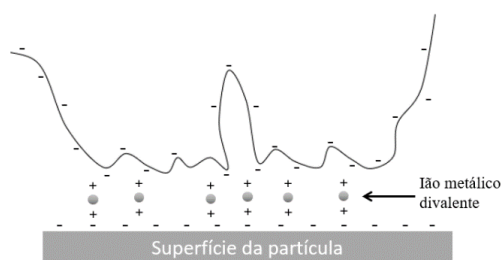
- Dispersão do flocculante no meio a tratar;
- Difusão deste na direção da interface sólido-líquido;
- Adsorção do flocculante na superfície da partícula;
- Colisão das partículas que possuem o flocculante já adsorvido com outras partículas;
- Adsorção do flocculante por estas partículas de modo a formar flocos;
- Simultaneamente, ocorre o crescimento dos flocos, tornando-os mais resistentes através da sucessiva colisão e adsorção [2], [16].

Após o primeiro contacto entre o polímero e a partícula, o polímero vai-se ajustando ao longo do tempo até atingir um equilíbrio. Contudo, antes da conformação do polímero, ocorre a adsorção do mesmo pelas partículas, sendo que poderá ser realizada por quatro maneiras distintas: interação eletrostática, ligações de hidrogénio, ligações por iões e interação hidrofóbica [25], [26].

A interação eletrostática é a mais comum e baseia-se na introdução de um flocculante com carga oposta à das partículas. Este consiste então num polieletrólito, uma vez que é um polímero com carga elétrica. Assim, a adsorção deste às partículas acontece pela atração entre as cargas dos grupos iónicos de cada um, ocorrendo neutralização das mesmas. Neste caso, o polímero apresenta conformações planas perto da superfície das partículas, formando flocos mais resistentes [25], [26]. É importante referir que, se a concentração do polímero for em demasia poderá ocorrer repulsão entre as cargas, impedindo a agregação entre as partículas.

A formação de flocos por ligações de hidrogénio é então, como o nome indica, a formação de pontes de hidrogénio com a partícula. Um exemplo comum é a adsorção da poliácridamida, que é um flocculante, às partículas de sílica, isto é, através dos grupos silanol da sílica e dos grupos de amida do polímero [26].

A formação de pontes de iões entre o polímero e as partículas é outra forma de adsorção. É aplicável quando se tem presente iões divalentes metálicos e se quer utilizar um polímero de carga igual à das partículas, por forma a ultrapassar a existência da repulsão eletrostática. Assim, o ião metálico servirá como ponte entre o polímero e a partícula, como se apresenta na Figura 2.3. De acordo com a figura, o ião metálico irá ligar fortemente os grupos negativos do polímero, que por sua vez, através dos iões metálicos se ligam aos pontos de carga negativa da superfície das partículas. Este procedimento é implementado quando existem elevadas concentrações em sais, que muitas vezes é após a coagulação [22], [25], [26].



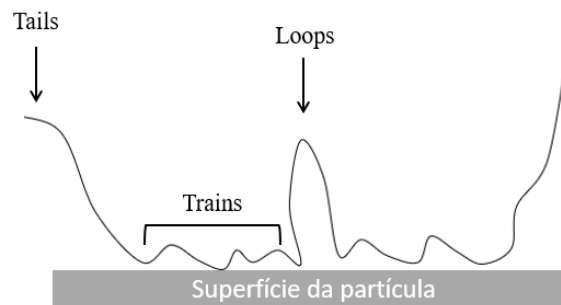
**Figura 2.3.** Esquema de adsorção por ligações de iões entre o flocculante aniónico e a partícula aniónica. Adaptado de [22].

Por fim, existe a interação hidrofóbica que permite a adsorção de unidades apolares das cadeias poliméricas nas superfícies de partículas hidrofóbicas. A hidrofobicidade da partícula influencia fortemente a cobertura e a conformação do polímero. A adsorção ocorre mais rapidamente em superfícies mais hidrofóbicas, surgindo uma mudança na configuração plana do polímero para uma configuração estendida à medida que se atinge o equilíbrio [25].

A colisão do polímero com as partículas é a primeira fase da adsorção, dado que as cadeias dos flocculantes se ajustam até atingir o equilíbrio, como já foi referido [25]. A probabilidade do polímero se separar da partícula é muito baixa, e é por isso que se considera que este processo é irreversível. Aquando da adsorção do polímero, este apresenta certas conformações que podem ser identificáveis, ou seja, são conhecidos três tipos de conformações do polímero:

- Adsorção do polímero à partícula na forma de *trains*;
- Projeção do polímero para o meio na forma de *tails*;
- Conformação do polímero em *loops*, entre os *trains*.

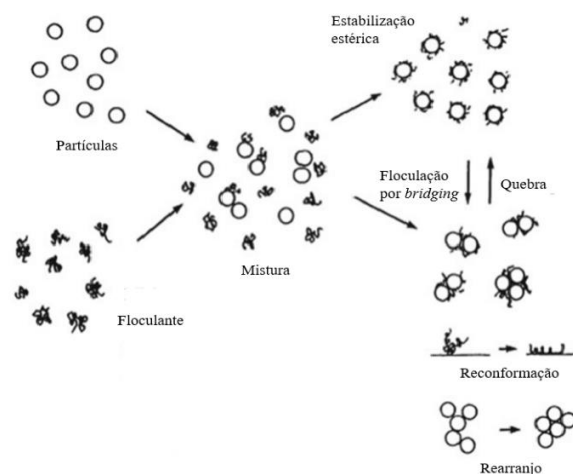
A Figura 2.4 esquematiza as diferentes conformações para uma melhor compreensão [22], [25], [26].



**Figura 2.4.** Esquema das diferentes conformações do flocculante quando se encontra adsorvido à partícula. Adaptado de [26].

Os mecanismos de floculação reconhecidos são neutralização da carga simples, neutralização da carga por *patching* e mecanismo de *bridging*. Durante o processo de floculação pode existir mais do que um mecanismo, sendo que é possível determinar o mecanismo dominante através da velocidade de floculação. Por exemplo, no caso do mecanismo *bridging* apresenta uma velocidade de floculação maior do que no mecanismo *patching*. Por sua vez, a velocidade quando existe o mecanismo *patching* é maior do que a velocidade com base no mecanismo da neutralização de carga simples [16].

A floculação por bridging ocorre quando longas cadeias poliméricas (elevado peso molecular) de baixa densidade de carga são adsorvidas por partículas formando *loops* e *tails*, que se estendem para o meio líquido. Isto cria a possibilidade de interação e ligação do polímero com outras partículas formando “pontes” entre estas [2], [25]. Este tipo de floculação surge se a partícula tiver a superfície desocupada livre, de modo a que os segmentos da cadeia polimérica, que já estão adsorvidos à partícula, se liguem a outras partículas, sendo que é mais eficiente se os floculantes apresentarem cadeias lineares e longas [2], [16], [25]. A Figura 2.5 exhibe os diferentes passos da floculação por *bridging*.



**Figura 2.5.** Esquemática das etapas da floculação por *bridging*. Adaptado de [16].

O número de contactos entre as partículas depende da quantidade de polímero adsorvido. Se a quantidade de floculantes for para acima da ótima, para além de existir repulsão eletrostática entre as estruturas poliméricas, não existirá área superficial suficiente para adsorver todas as cadeias poliméricas. Porém, a concentração não poderá ser muito baixa pois assim, dificilmente, se irão formar “pontes de contacto” entre as partículas. Posto isto, existe um valor ótimo para esta concentração que depende do meio. Assim, antes de definir uma concentração dever-se-á avaliar a suspensão a tratar e testar diferentes concentrações de floculante até se atingir a floculação ótima [2], [25].

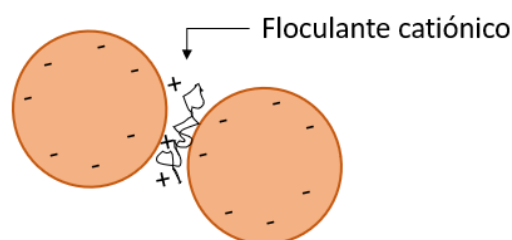
É importante reter que este mecanismo resulta em agregados maiores e mais resistentes do que aqueles formados pela coagulação, mesmo em condições turbulentas. No entanto, quando os flocos são quebrados, muito dificilmente se voltam a unir. A quebra poderá ser devido ao corte das cadeias poliméricas por causa de quebras de interação entre o polímero e a partícula [2], [25].

Para que ocorra neutralização de carga é necessário que as cargas do floculante e da superfície da partícula sejam opostas. Na maior parte dos casos, as partículas presentes nas águas residuais apresentam carga superficial negativa, assim, os floculantes inorgânicos, como os sais metálicos, ou os polieletrólitos catiónicos são preferíveis [2].

Vários estudos reportaram que a eficiência da floculação corresponde a um valor ótimo de polieletrólito, como já se referiu. Esta quantidade corresponde à concentração necessária para neutralizar a carga ou para que se atinja o ponto isoeletrico, uma vez que neste ponto as partículas tendem a agregar-se através de ligações de *Van der Waals*. Porém, a quantidade de floculante ótima não é tomada como um só valor, mas sim numa gama de concentrações em que a floculação é eficaz. Caso o polímero esteja em excesso na solução, o fenómeno resultante é igual ao explicado no mecanismo de *bridging*, ou seja, reversão da carga das partículas e a sua dispersão [2], [3].

A neutralização da carga pode ser simples ou por *patching*. A primeira é referida quando a carga superficial das partículas está completamente neutralizada pelo floculante, levando à diminuição da repulsão eletrostática. Neste caso, os flocos são maiores e mais compactos e após sedimentados são facilmente removidos [3]. No caso da neutralização da carga por *patching*, após a adição do floculante ao efluente, este será rapidamente e facilmente adsorvido pelas partículas com carga oposta resultando numa cobertura heterogénea, ou seja, existirão zonas de cargas igual à do polímero rodeadas por zonas de carga superficial igual à da partícula. Esta cobertura desigual leva à atração das partículas e, por sua vez, as colisões levam à formação de flocos [3], [25].

Posto isto, a neutralização da carga simples é predominante quando a superfície das partículas é rapidamente e completamente neutralizada pelo floculante. Os dois tipos de neutralização da carga podem ser diferenciados através do valor do potencial zeta visto, pois para o primeiro caso este deve apresentar valores próximos de zero [3]. A Figura 2.6 esquematiza os mecanismos de floculação por neutralização da carga [2].



**Figura 2.6.** Esquema do mecanismo de floculação por neutralização da carga. Adaptado de [2].

Neste caso, os flocos formados são mais frágeis e de sedimentação lenta. Contudo, se os flocos forem quebrados, estes têm maior possibilidade de se voltar a agregar. Devido a estas características, a adição de um polímero de elevado peso molecular poderá ser vantajoso para promover o *bridging* entre as partículas já neutralizadas [2].

### **2.2.3. Fatores influenciadores da floculação**

Alguns fatores podem influenciar a floculação, como a concentração do agente floculante, como já abordado anteriormente. Se estivermos perante a neutralização de carga simples, a gama de concentrações é estreita assim como na floculação por *bridging*, uma vez que a concentração em excesso fará regredir a floculação. Porém, no caso do mecanismo de neutralização da carga por *patching* a gama é alargada, sendo que a concentração em excesso não influencia a eficiência da floculação [2], [27].

O pH é um outro fator crucial na floculação. Um exemplo onde se deteta esta influência é no caso do quitosano, dado que este é um polieletrólito catiónico fraco quando dissolvido em meio ácido, alterando a sua densidade de carga em função do valor do pH. Assim, a neutralização de cargas será mais facilmente promovida a pH ácido, assim como uma conformação em *tails* e *loops* que possibilitam o mecanismo de *bridging* [27].

A força iónica também influencia a densidade da carga nas superfícies e por sua vez a conformação das cadeias poliméricas. O aumento da força iónica reduz a EDL das partículas coloidais presentes [3]. Assim, quando se tem um polímero com elevado peso molecular e a força iónica é elevada é mais provável que ocorra floculação por *bridging*, visto que leva ao aumento da adsorção de polieletrólitos, reduzindo ainda a repulsão entre as partículas [25], [28].

Por fim, verificou-se que à medida que a temperatura aumenta a quantidade de floculante necessário diminui, visto que com o aumento da temperatura, aumenta a entropia do sistema, promovendo a frequência de colisões entre os flocos formados. Pode ainda acrescentar-se que com o aumento da temperatura, a solubilidade do polímero é melhorada, favorecendo uma conformação mais estendida e assim, uma melhor floculação [3].

### **2.2.4. Coagulação-Floculação vs Floculação Direta**

O pré-tratamento químico das águas residuais envolve normalmente coagulação-floculação, sendo que é adicionado primeiro um coagulante inorgânico de modo a alterar o



estado físico dos sólidos suspensos e dissolvidos, para obter precipitados complexos dos hidróxidos metálicos, designando-se por microflocos. Segue-se depois a adição de floculantes para promover a formação de flocos através dos vários mecanismos, para aumentar a eficiência do tratamento e aumentar a velocidade de sedimentação dos flocos, resultando flocos visíveis e mais densos o que torna a sua remoção mais fácil e eficaz [16].

A floculação direta permite a poupança de custos e de tempo. Neste caso, usam-se normalmente polímeros catiónicos com elevado peso molecular e densidade de carga média, sendo que têm uma função dupla: neutralização das cargas negativas das partículas coloidais e a formação de “pontes de contacto” para agregar as partículas destabilizadas, para formar flocos. De notar que, a alteração do pH do efluente não é normalmente necessária para a floculação direta, ao contrário da coagulação-floculação, pois o precipitado de hidróxidos metálicos só ocorre numa determinada gama de pH. O volume de lamas formadas pela floculação direta é muito menor, sendo que os flocos formados são densos e compactos. Uma outra vantagem deste procedimento é que os polímeros que se utilizam são, normalmente, de natureza orgânica, fazendo com que as lamas possam ser descarregadas sem qualquer pré-tratamento, levando à diminuição dos custos [2].

Porém, o processo coagulação-floculação continua a ser bastante atrativo no tratamento das águas residuais, visto que se pode aplicar a efluentes de base orgânica e inorgânica com sólidos suspensos e dissolvidos. Cada tratamento tem as suas vantagens e desvantagens sendo que o tipo de efluente a tratar é o fator mais importante na seleção do método. Embora as limitações da floculação direta possam afetar o tratamento, este apresenta vantagem pelo facto de que a quantidade necessária de substâncias químicas a adicionar é menor, o processo é simples, volume de lamas produzidas é menor assim como o seu custo operacional [2], [16].

### **2.2.5. Coagulantes e Floculantes**

Os coagulantes mais usuais no tratamento de efluentes são os sais metálicos por causa do seu baixo custo. Ainda assim, a sua utilização tem caído em desuso graças a diversos fatores como a grande quantidade de coagulante necessária, para que se obtenha uma separação das fases eficiente, e por sua vez, os grandes volumes de lamas contendo hidróxido metálico, que são potencialmente tóxicas para os ecossistemas, sendo que a sua descarga origina outro problema difícil de resolver. Posto isto, surge ainda elevados teores

de metal nas águas tratadas que poderão trazer problemas para a saúde humana, devido à possível ligação entre a neurotoxicidade do alumínio com a doença do Alzheimer [16]. Para além destas limitações, o coagulante é bastante sensível a alterações do pH e é ineficiente na presença de partículas finas. Exemplos de coagulantes são o alúmen, o cloreto de polialumínio, o cloreto de ferro, sulfato de ferro, ou seja, os sais metálicos [2], [23], [29].

A utilização de floculantes foi um marco na história nesta área de tratamento de águas residuais, não apenas por causa da sua elevada eficácia mesmo em pequenas quantidades, como também à sua adaptabilidade, sendo que os flocos que formam são grandes, resistentes e sedimentam rapidamente. A sua utilização deve-se também ao facto de serem bastante solúveis em meios aquosos, não afetando o pH do meio. Quando este é introduzido após a coagulação, a quantidade de coagulante necessário diminui e por sua vez o volume de lamas e a concentração de metais na água tratada também. Esta classe divide-se em dois tipos que se apresentam de seguida, juntamente com algumas das suas características [2], [29]:

- Floculante orgânico sintético – o seu peso molecular e a sua distribuição e a percentagem da carga iónica são variados; são provenientes de matérias-primas de base petrolífera, tornando-se mais caros e tóxicos para o meio ambiente, dado que a sua biodegradabilidade é muito lenta ou nula, podendo ainda entrar na cadeia alimentar o que se torna um problema, visto que são compostos cancerígenos.
- Floculante orgânico natural – tem um peso molecular médio a elevado, com o seu comprimento e constituição molecular fixa, contudo os grupos funcionais podem mudar para se obter diferentes propriedades; têm como matéria-prima biomassa orgânica renovável, tornando-se biodegradável, não tóxico e com menor custo.

Após as diferenças enunciadas, tem surgido a procura de um floculante suficientemente eficaz, que não prejudique o meio ambiente nem a saúde humana, partindo de fontes naturais [2], [29].

## 2.3. ETARi da Mistolin Company, SA

O presente estudo parte do efluente da Estação de Tratamento de Águas Residuais industriais (ETARi) da empresa Mistolin Company, SA.

A ETARi da Mistolin é constituída por quatro etapas. O efluente, após uma fase de gradagem, é descarregado para um tanque de homogeneização, que depois segue para um sistema de eletrocoagulação, e, posteriormente, para o tanque onde se processa a coagulação e a floculação e por fim a flotação. As lamas que são removidas ao longo do processo são submetidas a um processo de desidratação para recuperar a água retida nas mesmas. A Figura 2.7 esquematiza o processo descrito, sendo que as suas tecnologias serão abordadas de seguida.

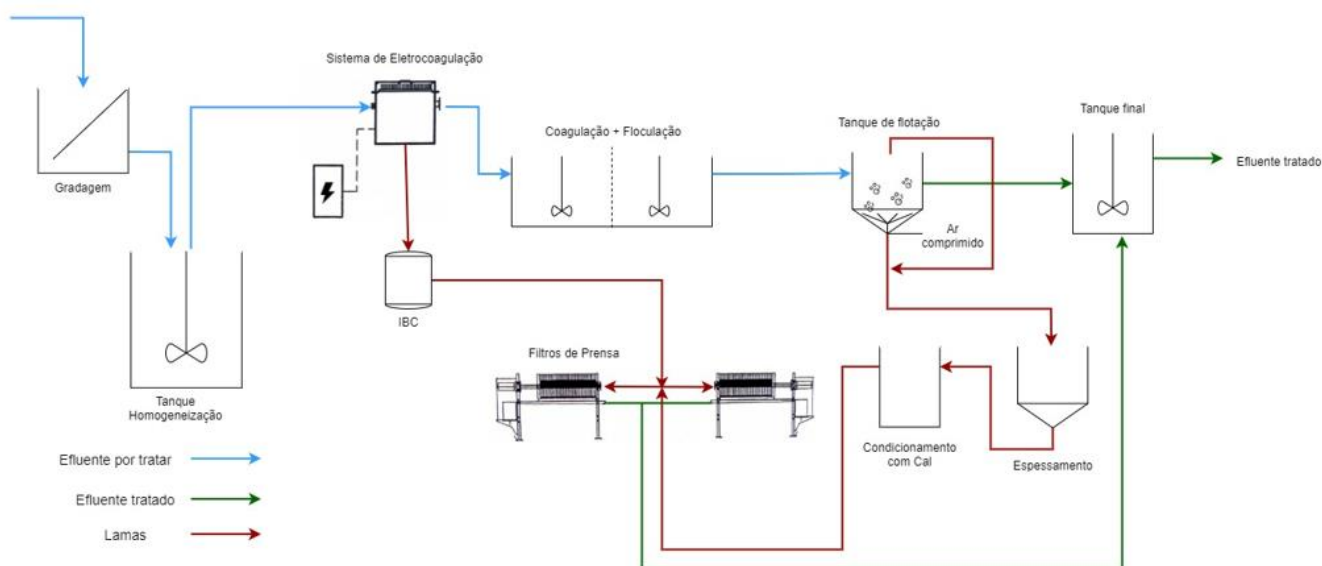


Figura 2.7. Esquema da ETARi da Mistolin Company, SA.

Os efluentes que chegam à ETARi provém de duas fontes: do setor de formulação, como a lavagem dos reatores e do enchimento dos detergentes, e da regeneração da lavagem da unidade de tratamento de águas do abastecimento ao processo (desmineralização).

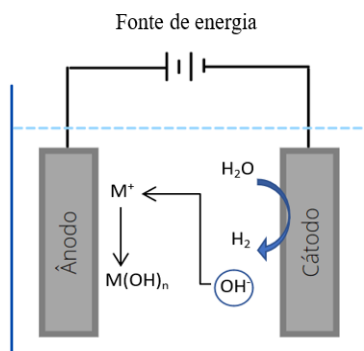
### 2.3.1. Tratamento do Efluente

O tratamento dos efluentes inicia-se com a unidade de gradagem que possibilita a eliminação da matéria sólida de maior dimensão e de fácil sedimentação. Esta etapa é crucial para o resto do processo, visto que promove, significativamente, a eficiência das

etapas subsequentes como também impede a danificação das bombas, válvulas e tubagens posteriores.

Após o efluente estar limpo de materiais sólidos de maior calibre, segue para um tanque homogeneizador. Neste tanque, como o nome indica, ocorre a mistura das correntes de efluentes, visto que apresentam características distintas, sendo que o efluente que provém do setor da formulação é o que apresenta, por norma, maior nível e variabilidade de contaminação. Este tanque evita ainda a sedimentação das partículas presentes [30].

A fase seguinte é a eletrocoagulação (EC), que permite a geração *in situ* do agente coagulante. O equipamento consiste num tanque constituído por eléctrodos, isto é, por cátodos e por ânodos. Assim, ocorre oxidação da célula aniónica, através da ligação dos eléctrodos a uma fonte de energia externa, libertando iões metálicos para o efluente, enquanto a célula catiónica vai decompor a molécula da água, fornecendo aniões de hidróxido e moléculas de hidrogénio no estado gasoso [31]. Consequentemente, ocorre a formação de hidróxidos metálicos. No caso da ETARi da Mistolin, os eléctrodos usados na eletrocoagulação são de ferro, logo, ir-se-á formar hidróxido de ferro. A Figura 2.8 esquematiza o processo descrito.



**Figura 2.8.** Funcionamento da eletrocoagulação. Adaptado de [31].

Os hidróxidos metálicos são atraídos pelos contaminantes presentes no efluente, neutralizando-os. Os poluentes neutralizados agregam-se devido às interações eletrostáticas formando pequenos flocos. Das reacções que ocorrem, é de notar que se forma uma molécula de  $H_2$  pela redução de duas moléculas de água no cátodo e, sendo que este se encontra no estado gasoso, permite a ascensão dos flocos até à superfície. Quando a eletrocoagulação se dá por terminada, o efluente segue para a etapa seguinte, o reator. As lamas ficam depositadas e são removidas de 15 em 15 dias, por sucção [32], [33].

Posteriormente, segue-se a coagulação e floculação. A coagulação promove a neutralização da carga das partículas. O coagulante que é usado na ETARi é o policloreto de alumínio, que irá neutralizar as partículas com carga negativa. Porém, pode ser necessário a adição de ácido clorídrico (HCl) e de hidróxido de sódio (NaOH) para a regulação do pH. Assim, o tanque contém um medidor deste parâmetro de modo a controlá-lo, para que se encontre numa gama de pH entre 6 e 8. Após esta fase, as partículas conseguem ligar-se por interações eletrostáticas devido à agitação, da mesma forma que na eletrocoagulação. Contudo, os flocos são difíceis de se separar da fase líquida por serem muito pequenos. A agitação neste procedimento promove a mistura do coagulante no efluente como também a colisão entre as partículas para uma primeira agregação [15].

Posto isto, a floculação tem como principal objetivo a formação de flocos maiores do que os flocos já formados na coagulação. Baseia-se na adição de um floculante ao efluente, que se encontra em agitação. O floculante utilizado pela empresa é uma poliacrilamida. Este é um polímero aniónico, que irá possibilitar a formação de flocos de maior dimensão a partir dos flocos já formados, com maior resistência e, por sua vez, irá possibilitar a sua remoção eficaz da água tratada. Sendo assim, este polímero permite a ligação com contaminantes de carga positiva ou então a criação de pontes de iões metálicos como foi referido na Secção 2.2.2. É de realçar ainda que agitação, embora tenha o mesmo objetivo que a coagulação, é mais lenta de modo a prevenir a quebra dos flocos já formados. De referir ainda que ocorre a adição de permanganato de potássio, de modo a promover a cinética de floculação e diminuir a turbidez da água, assim como controlar o odor e o cheiro da mesma. Consequentemente, possibilita a redução da quantidade de floculante a usar [15], [34].

O floculante utilizado pela empresa é um polímero sintético e linear solúvel em água e é constituído por vários monómeros de acrilamida. Este polímero apresenta uma larga aplicabilidade, sendo bastante utilizado na indústria papeleira, agricultura, processamento de alimentos, mineração e ainda no tratamento das águas residuais. Embora apresente bons resultados nestas diferentes aplicações, o monómero da poliacrilamida demonstra uma enorme toxicidade para o sistema nervoso do ser humano [35].

O efluente proveniente do reator segue então para um tanque de flotação, com o intuito de remover os flocos formados obtendo-se água clarificada. O tanque cilíndrico e cónico na base, está equipado com um sistema de ar comprimido, que promove a ascensão

dos flocos à superfície do tanque, que são removidos por um raspador superficial. Alguns flocos não ascendem devido à maior densidade, levando à sua sedimentação. Para a remoção destes contaminantes abre-se uma purga automática da corrente de saída, situada no fundo do tanque. Após o processo descrito, obtém-se a água tratada, que é utilizada essencialmente para lavagem de pátios e do chão de fábrica.

As amostras de efluente usadas para a caracterização do efluente como também para os ensaios de desempenho de floculação foram recolhidas no tanque de homogeneização (efluente de entrada) e no tanque final de água tratada (efluente de saída).

### **2.3.2. Tratamento das Lamas**

Os sólidos provenientes da eletrocoagulação são armazenados num contentor intermédio de mercadoria a granel (IBC, do inglês *Intermediate Bulk Container*) e posteriormente enviados para o filtro prensa. Porém, as lamas da flotação seguem primeiro para um espessador, depois para o tratamento com cal (CaO) e só de seguida é que vão para o filtro prensa, como exibido na Figura 2.7. Estes dois tratamentos antes do filtro prensa promovem a sua eficácia uma vez que diminuem a humidade presente, recolhendo a água residual, sendo que esta é enviada para o tanque final.

O espessamento tem como objetivo primordial o aumento da concentração dos sólidos. Porém, é necessário que a mistura permaneça como uma suspensão sólido/líquido para uma fácil circulação. Na ETARi da Mistolin implementou-se um espessamento por gravidade, ou seja, submetem-se as lamas provenientes dos processos antecedentes a uma sedimentação, de modo a promover a decantação entre estas e a água [36].

A adição da cal às lamas promove também a desidratação destas, aumentando a sua rigidez, porosidade e permeabilidade, estabilizando os metais pesados que possam existir. Posteriormente, formar-se-á um “esqueleto” entre os flocos das lamas, dado que a cal apresenta carga positiva adsorvendo os contaminantes com carga oposta e possibilitando a redução da matéria orgânica e de bactérias que possam estar presentes. Este procedimento é realizado antes dos filtros prensa com o intuito de maximizar a sua eficiência [37]. Posto isto, este condicionamento pode ser realizado com cal ou com cloreto de ferro, sendo que na ETARi em estudo utiliza-se a cal [36].

Os filtros prensa que se encontram na ETARi na Mistolin são do tipo *fixed volume*. É um processo em descontínuo, que é constituído por vários pratos ou placas com a

mesma forma e tamanho, revestidos por um filtro. As lamas são introduzidas sob pressão no equipamento, e escoam para todos os pratos. De seguida, estas são pressionadas umas contra as outras, permitindo a remoção da água presente nas lamas. A água que é extraída é enviada para o tanque final. As lamas que ficam nos pratos passam a designar-se por bolo e são removidos dos pratos manualmente, pelo operador designado. O bolo apresenta uma consistência rígida e com baixo teor em água, que são condicionados em *Big-Bag's* para serem posteriormente recolhidos por uma empresa externa especializada no tratamento deste tipo de resíduos [36].

## 2.4. Possíveis contaminantes dos efluentes da Mistolin Company, SA

Aquando da realização da caracterização dos efluentes que chegam à ETARi, efetuou-se um estudo dos possíveis contaminantes que se poderia encontrar. Sabendo que a maioria dos efluentes provém das linhas dos processos, estudou-se a composição base dos detergentes. Esta análise baseou-se na utilização da técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy*) com reflexão total atenuada (ATR, do inglês, *attenuated total reflectance*) (ATR-FTIR).

### 2.4.1. Características dos Detergentes

Os detergentes apresentam várias características, porém as mais importantes são a eficiência na limpeza, a formação de espumas e a suavidade que deixa na pele do utilizador. Estes três aspetos são importantes para os consumidores. Porém, existem outras como o cheiro, a cor e a viscosidade, que para o utilizador estão relacionados com o poder de limpeza que o produto tem.

A eficácia da limpeza é o principal objetivo dos detergentes, independentemente dos tipos de materiais a limpar, ou seja, a cerâmica, o vidro, o metal, o plástico ou a madeira. A remoção da sujidade dos diferentes materiais poderá ser realizada por quatro mecanismos que são: emulsão, *roll-up*, solubilização e formação de fases intermediárias ricas em tensoativos [38]. Os tensoativos são os principais constituintes dos detergentes que possibilitam a limpeza. Contudo, na constituição do produto é raro surgir apenas um tipo de tensoativo, mas sim uma mistura deles, para otimizar a eficácia da limpeza e estabilizar o

produto. Permitem ainda diminuir a variabilidade das propriedades do produto em função da variação da dureza e do pH da água de lavagem [39].

A formação de espumas é uma característica bastante importante “aos olhos do utilizador”, uma vez que representa para este o poder de detergência do produto. Sendo assim, pretende-se que o detergente forme espuma aquando da sua utilização, mas terá que ter estabilidade e volume aceitável durante um certo período de tempo. Nesta fase, pode-se adicionar certos tensioativos que promovam estas características desde que não afetem o desempenho de limpeza do produto [39].

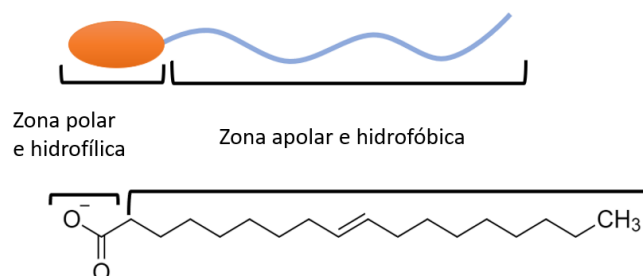
Por fim, a suavidade é um aspeto bastante importante para o utilizador, uma vez que não é usual o cliente utilizar luvas quando utiliza este tipo de produtos. Sendo assim o produto não deverá danificar a derme, deixando-a com um toque suave. Para contornar esta problemática deve-se adicionar tensioativos que oferecem esta característica, como por exemplo as betaínas. Uma outra solução é a adição de produtos que combatem a secagem e irritação da derme como as proteínas ou as enzimas [39].

## 2.4.2. Composição geral dos detergentes

O componente maioritário de um detergente é a água, sendo este o seu solvente principal. O segundo composto principal são os tensioativos.

### 2.4.2.1. Conceitos sobre os tensioativos

Os tensioativos são moléculas que combinam duas partes distintas, uma parte hidrofóbica e apolar, solúvel em solventes apolares, e uma parte hidrofílica (polar), que possui afinidade com a água. São, por isso, denominadas moléculas anfífilas. A sua estrutura genérica está representada na Figura 2.9 [40].



**Figura 2.9.** Esquemática de uma molécula de tensioativo juntamente com a estrutura molecular generalizada. Adaptado de [41].

A parte apolar é geralmente constituída por uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos, lineares ou ramificados, contendo 8 a 18 átomos de carbono, que poderão

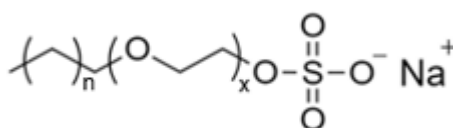


ter ligações simples ou duplas entre eles [41]. O número de cadeias, comprimento e grau de ramificação, são parâmetros importantes na determinação das propriedades físico-químicas dos tensoativos [40]. Sendo assim, algumas destas substâncias são utilizadas como agentes emulsificantes, dispersantes e solubilizantes [42]. Estes compostos têm tendência para adsorver nas interfaces e em polímeros de carga oposta ou polímeros modificados hidrofobicamente, produzindo estruturas mais ou menos ordenadas. Esta adsorção deve-se à redução da energia livre entre as duas fases, que se traduz também numa redução da tensão superficial [43]. Os tensoativos em soluções diluídas existem como moléculas individuais, mas quando a sua concentração excede um determinado valor (concentração micelar crítica (CMC)), as moléculas de tensoativo organizam-se em agregados, que podem ser micelas esféricas ou cilíndricas e em bicamadas [44].

Os tensoativos são classificados normalmente de acordo com a carga do grupo polar, sendo designados por aniônicos, catiónicos, não-iônicos e zwitteriônicos [44].

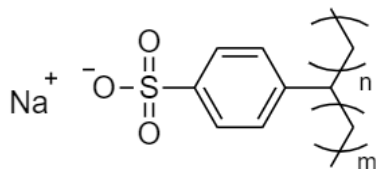
Os tensoativos aniônicos possuem grupos hidrofílicos, carregados negativamente. O que distingue os diferentes tensoativos aniônicos é a zona polar, uma vez que podem exibir diferentes grupos funcionais. Os grupos mais comuns são os carboxilatos ( $C_nH_{2n+1}COO^-X$ ), sulfatos ( $C_nH_{2n+1}OSO_3^-X$ ), sulfonatos ( $C_nH_{2n+1}SO_3^-X$ ) e fosfatos ( $C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$ ), sendo que o X é usualmente  $Na^+$  [44], [45]. Em relação à zona apolar, esta apresenta cadeias de alquilo em que o número de carbonos situa-se na gama dos 12 aos 18, sendo que as cadeias lineares são preferíveis face às ramificadas, devido à melhor eficácia na limpeza. Um aumento na cadeia carbonada traduz numa diminuição nos valores da CMC do tensoativo. No entanto, também leva a uma diminuição da solubilidade do mesmo em solução [44]. Posto isto, deve-se obter um equilíbrio entre estes fatores de modo a atingir uma boa detergência.

Um exemplo deste tipo de tensoativo é o sulfato de éter alquílico (AES, do inglês *alkyl ether sulfate*), Figura 2.10, que será estudado aquando da análise dos efluentes. O AES apresenta uma CMC baixa, elevada solubilidade e um baixo Krafft *point* (temperatura à qual o tensoativo deixa de ser solúvel em solução aquosa).



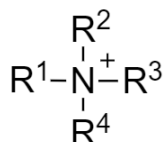
**Figura 2.10.** Estrutura química do sulfato de éter alquílico (AES). Adaptado de [38].

Um outro exemplo, que também será estudado, é o sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS, do inglês *linear alkylbenzene sulfonate*), Figura 2.11, que apresenta como grupo funcional na zona polar o grupo sulfonato.



**Figura 2.11.** Estrutura química do sulfonato de alquilbenzeno linear (LAS). Adaptado de [41].

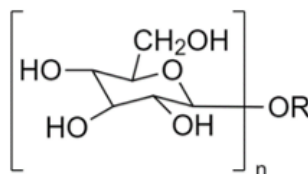
Os tensioativos catiónicos apresentam na parte hidrofílica um átomo ou um grupo carregado positivamente. Os grupos mais comuns neste tipo de tensioativos são os grupos amina e amónio quaternário (QUATS), Figura 2.12, [40], [45]. Este tipo de tensioativo é muitas vezes implementado em formulações de amaciantes de roupa, visto que apresentam propriedades amaciantes [39].



**Figura 2.12.** Estrutura química do amónio quaternário (QUATS). Adaptado de [41].

Os tensioativos não iónicos são caracterizados por possuírem uma parte hidrofílica que não possui carga elétrica. Apresentam uma estrutura polar que interage fortemente com a água, através de pontes de hidrogénio, especialmente a baixas temperaturas [44].

As propriedades deste tipo de tensioativo estão fortemente dependentes da temperatura, isto é, quando esta aumenta, a sua solubilidade em solução diminui, levando também a uma diminuição da CMC [44]. No caso dos alquilpoliglicosídeos (APG, do inglês *alkylpolyglycoside*) não se verifica esta dependência. Estes possuem uma parte hidrofílica constituída por monómeros de glicose e uma parte hidrofóbica composta por álcoois gordos. Comparando com os etoxilados de álcoois gordos, o poder de formação de espuma de APG é superior [39]. A Figura 2.13 apresenta a estrutura química do APG.



**Figura 2.13.** Estrutura química do alquilpoliglicosídeos (APG). Adaptado de [41].

Os tensioativos anfotéricos, são tensioativos que apresentam propriedades combinadas de tensioativos iônicos e não iônicos. Isto significa que, a zona polar deste tipo de tensioativo apresenta carga positiva quando o pH do meio é ácido e carga negativa quando o pH é alcalino [43]. A betaína é um tensioativo pouco irritante para a derme, pois possui uma CMC muito baixa, mas uma boa capacidade dispersante. A sua estrutura apresenta-se na Figura 2.14.

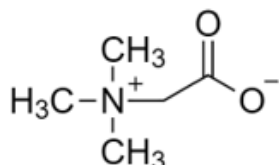


Figura 2.14. Estrutura química da betaína. Adaptado de [44].

## 2.5. Madeira como matéria-prima

### 2.5.1. *Acacia dealbata*

Existem espécies de árvores que fazem parte das espécies exóticas invasoras, (IAS, do inglês *invasive alien species*) que, para além de serem um recurso valioso ao nível económico, constituem uma grande ameaça para a conservação biológica, com impactos sociais, económicos e ecológicos, o que também contribui para a extinção de outras plantas, ameaçando a biodiversidade [46], [47]. Estes aspetos verificam-se na *Acacia dealbata* (folhosa), visto que tem uma grande adaptabilidade em diferentes condições ambientais. A fácil germinação, o crescimento rápido e a capacidade de rebrotar após o corte são também fatores que identificam esta espécie como IAS [6].

Na Europa, existem mais de 1 200 espécies exóticas identificadas, sendo que, aproximadamente 10 a 15 % são potencialmente invasoras. É importante realçar que estas plantas invasoras acarretam elevados custos, que estão continuamente a aumentar [46].

Assim, a presente dissertação promove a economia circular, visto que pretende utilizar os resíduos de *Acacia dealbata* para se obter um polímero *eco-friendly*, para o tratamento de água residuais.

### 2.5.2. Composição química da madeira

A madeira é composta por moléculas de carbono, oxigénio e hidrogénio. Contém ainda compostos inorgânicos que, após esta ser submetida a uma combustão, conduzem a

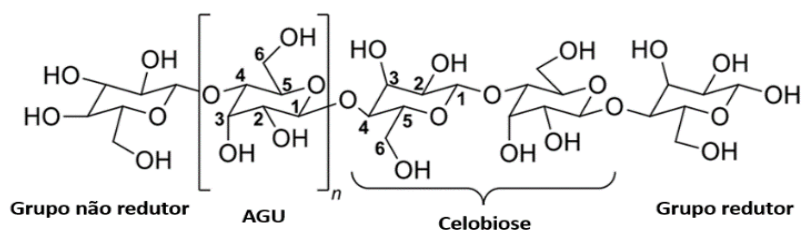
resíduos designados por cinzas. Existem também extratáveis da madeira que poderão ser terpenos, ácidos gordos, entre outros [48].

Os outros compostos orgânicos de interesse presentes são a celulose, hemicelulose e lignina. A primeira é a que se encontra em maior quantidade, sendo que as outras duas variam de espécie para espécie [49].

### 2.5.3. Celulose

A celulose é produzida a partir de açúcar nucleótido à base de glucose, isto é, anidrogucose (AGU, do inglês *anhydroglucose*), sendo que a união destas moléculas é feita por ponta-a-ponta, com a eliminação de uma molécula de água por cada ligação estabelecida. À medida que a cadeia se alonga, esta agrega-se com outras cadeias em crescimento, formando uma estrutura cristalina numa configuração de célula unitária. O “entrelaçamento” das diferentes cadeias de celulose é mantido por interações dipolares, ou seja, por pontes de hidrogénio. Resulta então um polímero de cadeia longa, a celulose,  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo que  $n$  corresponde ao número de monómeros, ou grau de substituição, que a cadeia pode ter, podendo atingir 10 000 unidades [49], [50].

Posto isto, a estrutura química da celulose consiste na repetição do AGU que contém três grupos hidroxilos em cada monómero. Porém, esta distribuição difere nas extremidades, dado que surgem 4 grupos hidroxilo. Numa das pontas exhibe-se o grupo final não redutor, que tem o grupo hidroxilo ligado ao C4, e na outra o grupo final redutor que apresenta o grupo hidroxilo em C1 [51]. A Figura 2.15 apresenta a estrutura química da celulose.



**Figura 2.15.** Estrutura da celulose, com a numeração dos carbonos na unidade AGU, a unidade da celobiose (unidade repetitiva da celulose) e os grupos das extremidades. Adaptado de [52].

A estrutura/organização molecular da celulose irá influenciar as suas propriedades como a hidrofiliabilidade, quiralidade e ainda a degradabilidade [51]. Embora apresente um elevado número de monómeros, as moléculas de celulose maiores apresentam

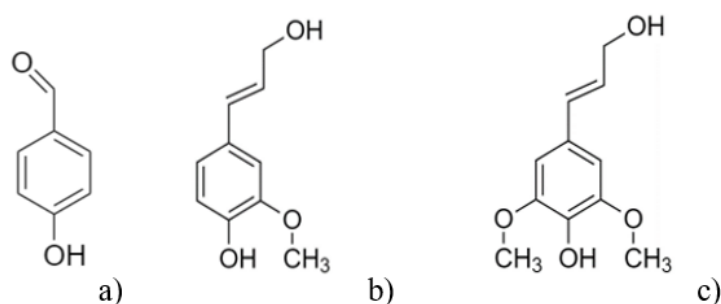
um comprimento até 10  $\mu\text{m}$ . A celulose é usada em diversos materiais do dia-a-dia como o algodão e todo o papel produzido, ou seja, de impressão, embalagens e mesmo o *tissue* [51].

#### 2.5.4. Hemiceluloses

As hemiceluloses surgem juntamente com a celulose nas paredes das células das plantas. Na fotossíntese, para além da glucose que é produzida nas folhas, formam-se outros açúcares, em menores quantidades, como açúcares de seis carbonos (galactose e a manose) ou de cinco carbonos (xilose e arabinose). Estes açúcares, juntamente com a glucose, são usados nas células que se encontram em desenvolvimento com a síntese dos polissacarídeos com baixo peso molecular, isto é, as hemiceluloses. Ao contrário da celulose, as hemiceluloses apresentam menor número de unidades de açúcar, estando na ordem das centenas. Ao contrário da celulose, estas apresentam uma cadeia ramificada [49].

#### 2.5.5. Lignina

A lignina é conhecida por ser hidrofóbica, um polímero tridimensional de alto peso molecular, constituído por monómeros de fenilpropano. Surgem três estruturas comuns da lignina, que são o álcool p-cumaril, álcool coniferílico e o álcool sinapílico. As estruturas destes compostos apresentam-se na Figura 2.16 [53].



**Figura 2.16.** Estrutura química do álcool p-cumaril (a)), álcool coniferílico (b)) e do álcool sinapílico (c)) [53].

Dependendo do tipo de planta, a razão entre os diferentes monómeros de fenilpropano pode variar. A lignina encontra-se entre as células individuais e dentro das paredes celulares promovendo a ligação entre estas. Dentro das paredes das células, a lignina coexiste com a celulose e com a hemicelulose, proporcionando rigidez às células. Permite ainda que os elementos dos vasos condutores da água e dos nutrientes suportem a pressão negativa associada ao seu transporte. Promove ainda a proteção da madeira, face aos ataques bacterianos, patogénicos e ainda de insetos e também combate a decomposição. No seu

estado natural, a lignina apresenta uma cor bastante acastanhada, sendo que na indústria papelreira é necessário proceder a um branqueamento da pasta aquando da produção de papel de impressão. Sabe-se ainda que a remoção da lignina da madeira, e por sua vez da pasta, é bastante difícil, dado que não existe uma estrutura química fixa e ainda porque pode levar à degradação do produto de interesse, a celulose [49], [50].

## 2.6. Processo *kraft*

De seguida aborda-se superficialmente o processo de cozimento *kraft* para obtenção de uma pasta lignocelulósica rica em celulose, uma vez que a pasta utilizada para a produção do floculante foi obtida através deste processo.

O cozimento *kraft* das aparas da madeira é um processo químico em que ocorre a desfibrilação e a degradação da lignina presente, obtendo-se uma pasta química. A pasta utilizada no presente estudo consiste numa pasta deste tipo obtida a partir das aparas da *Acacia dealbata*. Primeiramente, procede-se à remoção da casca dos toros transformando a madeira em aparas ou estilhas para as submeter a uma pré-vaporização. De seguida, as aparas da madeira aquecidas são impregnadas com o licor de cozimento, isto é, licor branco. Este baseia-se numa solução aquosa sendo constituída maioritariamente por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio (NaOH e Na<sub>2</sub>S, respetivamente) [54]. Posto isto, ocorre uma reação de deslenhificação. É de realçar que este processo tem uma seletividade reduzida, ou seja, a remoção da lignina é acompanhada da remoção do material de interesse, a celulose. Após o cozimento, obtém-se a pasta que é separada do licor negro, que consiste em lignina dissolvida. Esta é lavada múltiplas vezes com o filtrado negro diluído, de modo a remover licor negro residual. De seguida, a pasta é descomprimida e segue para os crivos e lavadores, de modo a eliminar as frações não cozidas, obtendo-se a pasta crua lavada [54], [55]. O licor negro é submetido a um ciclo de recuperação, já que apresenta matéria de interesse residual como os reagentes ativos [54], [56].

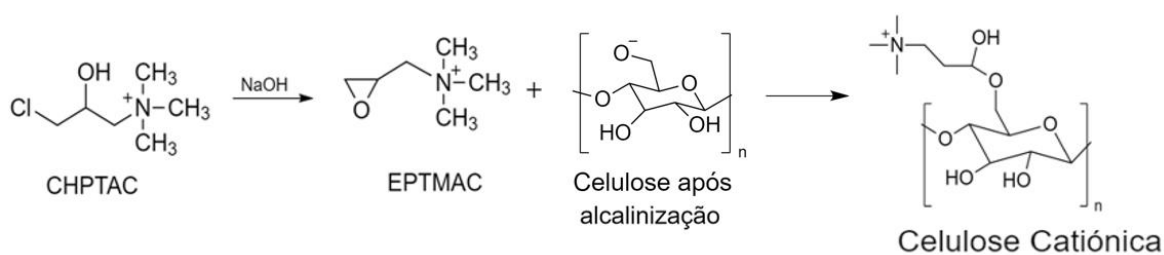
## 2.7. Modificação da celulose para obtenção de polieletrólitos

A celulose é o biopolímero mais abundante no planeta Terra e tem sido estudado para a possível substituição dos polímeros sintéticos, que são usados no tratamento por

floculação. Porém, sabendo já a estrutura química deste composto, as ligações de hidrogénio e sua elevada cristalinidade torna a celulose pouco reativa [5], [57]. De modo a ultrapassar estas limitações, vários processos físicos e químicos foram testados de modo a modificar a estrutura celulósica aumentando a acessibilidade dos grupos hidroxilo.

De seguida abordam-se duas formas mais estudadas sobre a modificação da celulose para obter um polieletrólito catiónico.

A primeira baseia-se na reação da celulose com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamónio (EPTMAC) ou com o seu precursor, cloreto 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamónio (CHPTAC). A reação inicia-se com a alcalinização da celulose, ou seja, a dispersão da celulose num meio alcalino como uma solução de NaOH. Segue-se depois a sua reação com CHPTAC, obtendo-se a celulose catiónica. A introdução das cargas positivas deve-se à formação de EPTMAC a partir do CHPTAC, que posteriormente reage com a celulose. O CHPTAC forma um grupo funcional epóxi obtendo-se EPTMAC. O grupo hidroxilo na posição C6 da AGU é ionizado com NaOH, obtendo-se um grupo alcóxido. Por fim, surge uma substituição do grupo 3-(trimetilamónio)propil na mesma posição da AGU, obtendo-se celulose catiónica [52], [58], [59]. A Figura 2.17 mostra o esquema da reação referida.



**Figura 2.17.** Esquema reacional da síntese de celulose catiónica a partir da reação da celulose com EPTMAC. Adaptado de [52].

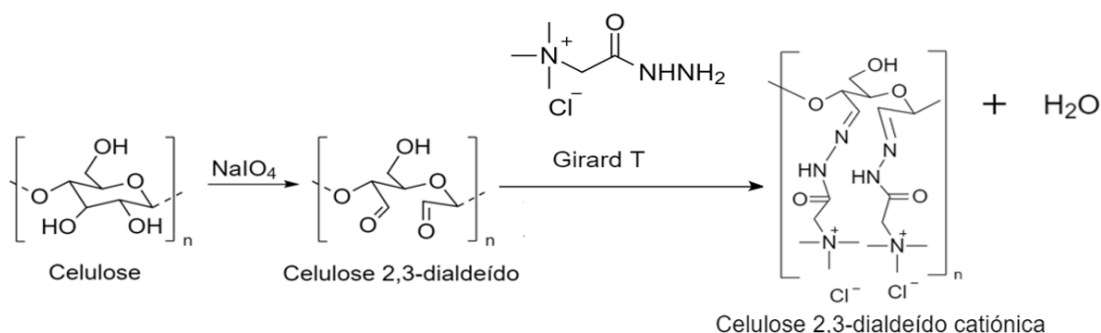
Neste processo ocorre ainda uma reação secundária, a hidrólise do EPTMAC. O aumento da concentração de EPTMAC-diól diminui o rendimento da reação, e por sua vez o grau de substituição do polieletrólito obtido. Posto isto, a formação do EPTMAC deverá ser maior que a sua hidrólise, de modo a não comprometer a reação principal [52], [59].

Este processo de obtenção de celulose catiónica oferece, normalmente, graus de substituição baixos (<0,6) e produtos pouco solúveis em água. O grau de substituição corresponde, em média, ao número de introdução de determinado grupo por unidade de AGU na celulose. Isto deve-se à introdução de cargas em apenas uma posição da unidade de AGU (Carbono 6) [52]. Uma outra limitação é a necessidade de utilizar um outro composto para

melhorar a reação, por exemplo a ureia. Esta necessidade deve-se à forte ligação de hidrogénio intra e inter-molecular que mantém as cadeias da celulose unidas [58], [59].

Face às limitações exibidas, Morantes *et al.* (2019) obteve nanocristais de celulose catiónica (CNC) através da reação descrita, verificando que as melhores condições reacionais, em termos de potencial zeta, foram com a razão CHPTAC em relação à unidade AGU igual a 12, durante 4 horas, obtendo um rendimento de 97,5 % e um potencial zeta de + 40,4 mV, permitindo uma redução da turbidez de 99,7 % de uma suspensão de sílica [59].

Uma outra via para a obtenção de celulose catiónica consiste numa reação de duas etapas: oxidação da celulose com periodato de sódio ( $\text{NaIO}_4$ ) obtendo celulose dialdeído (DAC, do inglês *dialdehyde cellulose*), sendo esta posteriormente cationizada com o reagente T de Girard (GT) (cloreto de (hidrazinocarbonilmetil) trimetilamónio), introduzindo grupos de amónio quaternário na estrutura da unidade de repetição da celulose (AGU). Esta modificação foi estudada primeiramente por Sirvo *et al.* (2011), tendo sido otimizada e testada em diferentes suspensões por outros autores, de modo a avaliar o seu desempenho na floculação [52], [57]. A figura seguinte apresenta o esquema de reação da modificação da celulose referida anteriormente.



**Figura 2.18.** Esquema reacional da síntese de celulose dialdeído catiónica. Adaptado de [52].

Segundo a Figura 2.18, a reação de oxidação da celulose com  $\text{NaIO}_4$  consiste na abertura do anel da AGU entre as posições C2 e C3 com introdução de dois grupos aldeídos em cada, obtendo celulose 2,3-dialdeído ou celulose dialdeído (DAC, do inglês, *dialdehyde cellulose*). Sendo assim, forma-se  $\text{NaIO}_3$  como produto secundário. De seguida, ocorre a reação do DAC e o GT, introduzindo grupos amónio quaternário no carbono C2 e C3, através da formação de iminas obtendo a celulose dialdeído catiónica (CDAC, do inglês, *cationic dialdehyde cellulose*) [52], [57].

Face à primeira modificação da celulose, esta permite atingir graus de substituição elevados, podendo converter quase 100 % das unidades AGU em celulose



dialdeído [60]. Contudo, a elevada reatividade da celulose dialdeído permite a formação de outras estruturas para além da estrutura de aldeídos. Estas alterações estruturais são dependentes do pH do meio. Porém, a estrutura aldeído “livre” é a que permite posteriores modificações da celulose, como a sua cationização. Sendo assim, é importante que a mistura reacional esteja a um pH adequado [52].

Verificou-se ainda que a reação é bastante dependente da temperatura, porém a adição de sais metálicos, como o cloreto de lítio (LiCl), aumenta a cinética da reação, permitindo que esta ocorra a temperaturas mais baixas e com tempos de reação menores [52], [61].

Sirvo *et al.* (2011) verificou que com o aumento da temperatura na reação de cationização, o índice de cationização era favorecido. Constatou também que a cationização partindo de um DAC com elevado teor em aldeídos necessita de uma maior razão GT/aldeídos, sendo que neste caso a reação é favorecida a temperaturas mais baixas. Os melhores resultados de desempenho de floculação foram obtidos, partindo de uma DAC com 9,53 mmol/g em aldeídos, obtendo um CDAC com 2,96 mmol/g de índice de cationização. Verificou ainda que com o aumento da razão GT/aldeídos, maior o índice de cationização obtido. Isto já foi também concluído por Liimatainen *et al.* (2011) e por Grenda *et al.* (2017) [5], [57], [60].

Grenda *et al.* (2018) otimizou as condições da oxidação da celulose, concluindo que as condições que levavam a um maior teor em aldeídos foram 75 °C durante 3 horas a pH 3. Em relação à cationização obteve um grau de substituição de 1,07 após 1 hora de reação a 70 °C, o que corrobora os resultados de Sirvo *et al.* (2011) [52], [57].

Veríssimo *et al.* (2018) verificou que, aquando da síntese do DAC, o aumento da temperatura leva a uma degradação estrutural desta. Na reação de cationização verificou também que com o aumento da razão GT/aldeídos, o índice de cationização também aumenta [62].

Moreira *et al.* (2021) verificou que o aumento da temperatura na reação de síntese da DAC, leva a uma menor eficiência corroborando a conclusão da Veríssimo *et al.* (2018) acerca da perda de produto [63].

Grenda *et al.* (2019) procedeu à produção de pastas kraft com diferentes composições químicas, de modo a avaliar a sua influência nos polieletrólitos obtidos e no seu desempenho na floculação. Verificou que a composição química da pasta não

influenciava o teor de aldeídos da DAC. Em relação à cationização, constata-se que os CDACs obtidos das pastas lignocelulósicas tinham índices de cationização ligeiramente menores do que os obtidos de pasta branqueada. Efetuou testes de floculação em suspensões de corantes, concluindo que a remoção é mais eficaz num sistema duplo com a bentonite como coagulante, sendo favorecida em meios ácidos [61].

Grenda *et al.* (2020) averiguou que quanto maior o índice de cationização do polieletrólito usado na floculação, menor a quantidade a adicionar. Contudo, se o floculante estiver em excesso, a cinética da floculação diminui podendo não ocorrer agregação das partículas. Isto deve-se à quantidade excessiva de polímero na superfície das partículas, o que promove a repulsão [64].

O procedimento da obtenção dos floculantes apresentado por Grenda *et al.* (2018) foram também explorados por Veríssimo *et al.* (2018) e Moreira *et al.* (2021), porém, estudaram a sua eficácia em efluentes reais provenientes de uma indústria de curtumes e de uma indústria de lacticínios, respetivamente. Os resultados foram promissores no sentido em que Veríssimo *et al.* (2018) atingiu cerca de 57 % de remoção de turbidez ao fim de 1 hora, a uma concentração de 10,20 ppm, num sistema duplo com a bentonite (0,30 % (w/w)), a um pH 7 [62]. Para o caso de Moreira *et al.* (2021) os resultados foram satisfatórios, independentemente da matéria-prima e das condições de síntese do polímero. A concentração ótima do polímero de base natural mostrou ser 50 mg/L, atingindo remoções de turbidez de 90 % ao fim de 24 horas [63].

Almeida *et al.* (2021) reforçou as conclusões já reportadas pelos autores referidos. Neste caso, produziu diversos polímeros nas mesmas condições reacionais, verificando que as pastas com menor teor em lignina resultam em polieletrólitos com maior teor em grupos catiónicos. Em relação ao desempenho na floculação, observou que os resultados foram semelhantes para uma mesma concentração e pH, independentemente da matéria-prima usado na produção do polímero [65].

Zhang *et al.* (2017) produziu floculantes de base celulósica com polietilenimina hiper-ramificada, realizando igualmente uma oxidação da celulose com periodato de sódio. Porém, a DAC obtida é posteriormente reagida com polietilenimina (PEI), formando uma estrutura catiónica ramificada. Provou-se que as condições reacionais ótimas foram 50 °C durante 3 horas, a pH 8 e para uma razão PEI/DAC igual a 0,5, obtendo-se um polímero com 3,97 mmol/g de grupos amina. Testaram-se os floculantes obtidos em efluentes de

estamparia e tingimento e efluentes de maquinagem. Verificou-se que o polímero obtido pode ser utilizado no efluente bruto, sem necessitar de ajustar o pH. É de notar que para este processo reacional não se obtiveram muitos resultados de pesquisa, porém, torna-se interessante do ponto de vista em que se obtém polímeros com um grau de ramificação elevado a partir de uma reação de duas etapas, o que promove o mecanismo *bridging* entre as partículas na floculação [66].

A Tabela - Anexo A - 5 resume alguns estudos recentes sobre a produção de polieletrólitos catiónicos de base celulósica, assim como o seu desempenho na floculação de efluentes modelo como também em efluentes industriais reais. Ainda no ANEXO A – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA encontram-se as condições reacionais utilizadas na obtenção dos floculantes celulósicos assim como alguns dados relativos à sua caracterização.



### 3. TRABALHO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentam-se os materiais utilizados na modificação da celulose, como a matéria-prima, os reagentes e o efluente utilizado nos ensaios da floculação. Refere-se ainda os procedimentos usados na obtenção do polieletrólito de base natural, e as técnicas empregues na caracterização da pasta, do efluente, do floculante e ao longo dos ensaios de floculação. A obtenção do polieletrólito catiónico de base celulósica foi de acordo com as reações anteriormente referidas na Secção 2.7, isto é, a produção da celulose dialdeído seguida da sua cationização.

#### 3.1. Materiais

##### 3.1.1. Pasta kraft de *Acacia dealbata*

Para a modificação da celulose utilizou-se uma pasta kraft proveniente da *Acacia dealbata*, sendo que foi posteriormente caracterizada. A sua caracterização inclui a determinação do teor de humidade, o teor de celulose e hemicelulose, através da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, do inglês *high performance liquid chromatography*) e o teor de lignina a partir de uma hidrólise ácida à pasta.

A pasta antes de ser utilizada, quer para a sua caracterização, quer para a modificação, foi submetida a uma moagem e crivagem a 20 *mesh* no moinho de martelos Wiley de Thomas Scientific. Este tamanho de malha foi selecionado de modo a assegurar que a celulose presente na pasta estivesse disponível para hidrolisar e oxidar.

##### 3.1.2. Efluente de uma indústria de detergentes

O efluente industrial que foi usado para os testes de floculação pertence a uma indústria de detergentes, a Mistolin Company, SA. Os testes foram realizados sempre para o mesmo efluente, de modo a que os resultados obtidos fossem coerentes. Anteriormente, abordou-se a constituição base dos produtos desta indústria, o que possibilita prever a composição do efluente bruto. Porém, empregou-se uma série de técnicas de caracterização, de modo a seleccionar que tipo de polímero que se deverá produzir. O efluente foi

caracterizado obtendo os seguintes parâmetros: potencial zeta, sólidos totais, CQO e o tamanho das partículas. Levou-se também o efluente a uma análise no ATR-FTIR de modo a avaliar os compostos que poderão estar presentes.

### **3.1.3. Reagentes e Solventes**

Os reagentes utilizados para a hidrólise ácida da pasta foram o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a 72 % (m/m) fornecido pela Chem-Lab e água ultrapura. Para a determinação da percentagem de celulose e hemicelulose utilizou-se carbonato de cálcio ou cal ( $\text{CaO}$ ) com uma pureza maior que 99 % fornecido pela Sigma-Aldrich.

No caso da caracterização dos efluentes, os reagentes utilizados foram apenas para a determinação da CQO. Assim, a solução digestiva foi preparada com 200 mL de água destilada num balão volumétrico de 1000 mL, juntamente com 20,432 g de dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), com pureza maior que 99,8 % fornecido pela Sigma-Aldrich. A mistura foi agitada com um agitador magnético. Após a dissolução, adicionaram-se 80 g de sulfato de mercúrio ( $\text{HgSO}_4$ ) a 99 % fornecido pela PanReac AppliChem e 400 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) com uma pureza entre 95 e 97 % da Honeywell Fluka Chemicals. Quando a mistura se encontrava estável, perfez-se o volume do balão com água destilada. Em relação à solução ácida, dissolveu-se 9,6 g de sulfato de prata ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) da PanReac AppliChem com uma pureza mínima de 99 %, em 1 L de ácido sulfúrico (o mesmo produto que foi utilizado na preparação da solução digestiva), deixando-se a agitar durante 2 dias.

Para obtenção da celulose dialdeído utilizou-se periodato de sódio ( $\text{NaIO}_4$ ) com uma pureza maior que 99 % fornecido pela Fisher Scientific e cloreto de lítio ( $\text{LiCl}$ ) com 99 % de pureza fornecido pela Sigma-Aldrich. Utilizou-se ainda etilenoglicol com 99,5 % de pureza fornecido pela PanReac AppliChem que foi usado como banho para colocar o balão reacional.

Na obtenção da celulose dialdeído catiónica utilizou-se o reagente T de Girard de pureza 99 % da Acros Organics e propanol-2 ou isopropanol para precipitar o produto dissolvido, após a reação, com 99,94 % de pureza, cujo fornecedor foi José Manuel Gomes dos Santos, LDA.

Para a determinação dos aldeídos da DAC utilizou-se cloreto de hidroxilamina com 99 % de pureza da Sigma-Aldrich e uma solução tampão composta por acetato de sódio, com uma pureza maior que 99 % da Chem-Lab e ácido acético glacial com 99,9 % de pureza

da VWR Chemicals. A solução-tampão consiste na adição de 8,20 g de acetato de sódio (MM=82,03 g/mol) e 7,5 g de ácido acético glacial (densidade 1,05 kg/L), perfazendo o volume total de 1 L com água destilada.

Em relação aos testes de turbidez variou-se o valor de pH com uma solução de ácido clorídrico (HCl 0,1M) para acidificar e com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH 0,1M) para alcalinizar. A solução de HCl parte do ácido clorídrico com 37% de pureza da VWR Chemicals e a solução de NaOH parte das pérolas de hidróxido de sódio com pureza maior que 98% da LabKem. No ANEXO D – SEGURANÇA LABORATORIAL apresentam-se informações acerca das medidas de segurança necessária para o manuseamento e riscos dos reagentes enunciados.

## 3.2. Procedimento experimental

Neste capítulo ir-se-á apresentar os procedimentos para a obtenção do floculante de base natural, assim como os métodos usados para caracterizar a pasta, o efluente e o polieletrólito obtido. Também se irão expor as técnicas de caracterização utilizadas juntamente com os equipamentos que permitiram a análise.

### 3.2.1. Caracterização da pasta de *Acacia dealbata*

#### 3.2.1.1. Teor de humidade

Para a determinação do teor de humidade foi colocado num cadinho cerca de 3 g de pasta kraft e levado à estufa a 70 °C durante a noite, de modo a garantir que toda a humidade era removida [52]. A amostra húmida ( $m_h$ ) e seca ( $m_s$ ) foram pesadas. O teor de humidade foi calculado pela Equação (3.1).

$$H_{pasta}(\%) = \frac{m_h - m_s}{m_h} \times 100 \quad (3.1)$$

#### 3.2.1.2. Teor de lignina

O teor de lignina divide-se em lignina Klason e lignina solúvel. O método de análise da lignina realizado foi com base no *Standard LAP-004 Protocol de National Renewable Energy Laboratory* [67]. Realizaram-se três réplicas devido à complexidade química da pasta.

Em relação à primeira fração de lignina, pesaram-se 300 mg de pasta húmida e adicionou-se  $3,00 \pm 0,001$  mL de ácido sulfúrico num tubo de centrifugadora. O tubo foi colocado num banho de água a  $30 \pm 3$  °C durante 1 hora. Durante este período agitou-se a mistura do tubo de 10 em 10 min, sem retirar o tubo do banho. Após esta etapa, retirou-se o conteúdo do tubo para um frasco de autoclave, onde se procede à diluição do ácido sulfúrico a 4 % (m/m) (adição de  $84,00 \pm 0,04$  mL de água ultrapura). O frasco foi colocado na autoclave durante 1 hora a 121 °C.

O cadinho filtrante foi previamente seco na estufa a 105 °C durante, no mínimo, 4 horas. Depois de retirado e arrefecido no exsiccador, durante 20 minutos, regista-se a sua massa ( $m_{\text{cadinho+filtro seco}}$ ). O produto da reação da autoclave é arrefecido e filtrado a vácuo com o cadinho filtrante pré-seco. Recolhe-se o filtrado para um frasco e armazena-se no frio. O frasco da autoclave é lavado com 50 mL de água destilada de modo a remover os resíduos de lignina insolúvel presentes. Após a filtração, colocamos o cadinho filtrante na estufa a 105 °C durante 12 horas. De seguida, deixa-se arrefecer o cadinho no exsiccador por 20 minutos e pesa-se novamente ( $m_{\text{cadinho+filtro seco+lig}_{ins}}$ ). O teor de lignina Klason ou insolúvel é calculado pela razão da massa de lignina insolúvel ( $m_{\text{lig}_{ins}}$ ) e a massa de amostra ( $m_{\text{amostra}}$ ), como se apresenta nas Equações (3.2) e (3.3).

$$\text{Lignina Klason (\%)} = \frac{m_{\text{lig}_{ins}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad (3.2)$$

$$m_{\text{lig}_{ins}} = m_{\text{cadinho+filtro seco+lig}_{ins}} - m_{\text{cadinho+filtro seco}} \quad (3.3)$$

A lignina solúvel é calculada a partir do filtrado do procedimento descrito. Procede-se à diluição de 0,5 mL do filtrado com 4,5 mL de água ultrapura num tubo. Num outro tubo prepara-se o branco com 0,5 mL de ácido sulfúrico a 4 % (m/m) e 4,5 mL de água ultrapura. Recorrendo a duas células de quartzo (uma para a amostra outra para o branco), mede-se a absorvância de solução para o comprimento de onda de 205 nm ( $Abs$ ) no Espectrómetro UV-VIS (Jasco V650 Spectrophotometer). Após esta medição, é possível medir a percentagem de lignina solúvel através da Equação (3.4), tendo em consideração o fator de diluição ( $FD$ ), o volume de hidrolisado ( $V_{hid}$ ), a absorvidade da lignina ( $\epsilon_{\text{lig}}=110$  L/g·cm), o comprimento da célula ótica ( $b=1$  cm) e a massa da amostra inicial ( $m_{\text{amostra}}$ ).



$$Lignina\ solúvel\ (\%) = \frac{Abs \times FD \times V_{hid}}{\varepsilon_{lig} \times b \times m_{amostra}} \times 100 \quad (3.4)$$

Posto isto, da soma da percentagem de lignina Klason com a percentagem lignina solúvel obtém-se a percentagem de lignina total, como apresentado na Equação (3.5).

$$Lignina\ total\ (\%) = Lignina\ Klason\ (\%) + Lignina\ solúvel\ (\%) \quad (3.5)$$

### 3.2.1.3. Teor de celulose e de hemicelulose

A determinação do teor em celulose e hemicelulose parte do mesmo filtrado obtido anteriormente, resultado da hidrólise ácida. Mede-se o pH da solução e adiciona-se carbonato de cálcio à amostra até o pH se situar na gama 5,5 a 6,5. Deixa-se repousar a mistura e retira-se o sobrenadante. O pH é medido com o pH meter SCAN3BW (Scansci). De seguida, filtra-se este sobrenadante recorrendo a um filtro com 0,22 µm de porosidade e leva-se o filtrado ao HPLC. A análise do HPLC foi realizada com o Knauer (Berlim, Alemanha) e fornece o teor de glucose ( $C_{glucose}$ ) e xilose ( $C_{xilose}$ ) presente. Através das Equações (3.6) e (3.7) obtém-se a percentagem de celulose e de hemicelulose, respetivamente.

$$Celulose\ (\%) = \frac{C_{glucose} \times V_{hid} \times fc}{m_{amostra} \times (1 - H_{pasta})} \times 100 \quad (3.6)$$

$$Hemicelulose\ (\%) = \frac{C_{xilose} \times V_{hid} \times fc}{m_{amostra} \times (1 - H_{pasta})} \times 100 \quad (3.7)$$

O parâmetro  $fc$  corresponde ao fator de correlação, que converte a percentagem de monossacarídeos, que o HPLC deteta, nos polímeros, neste caso, a celulose e a hemicelulose. De notar que o parâmetro  $H_{pasta}$  corresponde ao teor de humidade determinado anteriormente.

## 3.2.2. Caracterização do efluente da Mistolin Company, SA

### 3.2.2.1. Sólidos Totais (ST)

A avaliação dos Sólidos Totais (ST) presentes num efluente é um dos parâmetros necessários à sua caracterização. Este conceito, como o nome indica, engloba todo o tipo de sólidos, isto é, os suspensos e os dissolvidos. O procedimento para a determinação deste

parâmetro foi de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* método 2540 D [68].

Para a análise dos sólidos suspensos totais procede-se a uma filtração a vácuo de 100 mL de efluente bruto ( $V_{amostra}$ ). Seca-se o filtro antes da filtração ( $m_{filtro\ seco}$ ) e depois deste ( $m_{filtro\ seco+amostra\ seca}$ ), a 70 °C durante a noite, registando a massa em ambas as etapas. A Equação (3.8) permite obter o valor dos Sólidos Suspensos Totais (SST)

$$SST (mg/mL) = \frac{m_{filtro\ seco+amostra\ seca} - m_{filtro\ seco}}{V_{amostra}} \quad (3.8)$$

A partir deste procedimento obtém-se também os Sólidos Dissolvidos Totais (SDT) que passam para o filtrado. Para a análise dos SDT pesa-se 10 g de filtrado ( $V_{amostra}$ ) e leva-se a secar ( $m_{petri+amostra\ seca}$ ) a 70 °C durante a noite, registando as massas. A Equação (3.9) exhibe o cálculo deste parâmetro. A soma destes dois parâmetros corresponde aos ST que corresponde à Equação (3.10) [68].

$$SDT (mg/mL) = \frac{m_{petri+amostra\ seca} - m_{petri}}{V_{amostra}} \quad (3.9)$$

$$ST = SST + SDT \quad (3.10)$$

### 3.2.2.2. Potencial Zeta

Para a análise do potencial zeta das partículas do efluente, procedeu-se a uma diluição 200 vezes e 400 vezes com água destilada, visto que se a análise fosse realizada com o efluente bruto a qualidade dos resultados era comprometida. Os resultados de ambas as diluições foram consideradas, uma vez que apontavam resultados semelhantes. Após a diluição introduziu-se o efluente com uma seringa ou com uma pipeta *Pasteur* na célula de medição (*Clear disposable Zeta cell*). Após verificar que a célula não tinha bolhas introduziu-se no equipamento Zetasizer (Malvern Panalytical) [69].

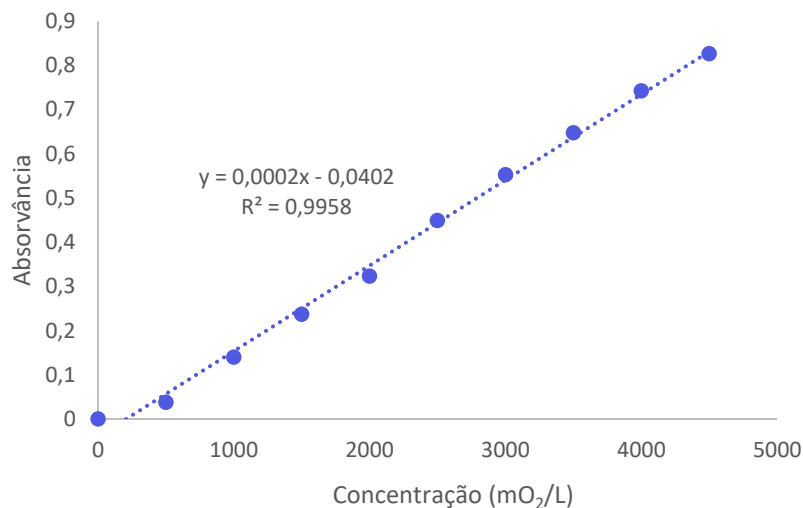
### 3.2.2.3. Carência Química de Oxigénio

A CQO é uma métrica de análise de água. A sua medição é crucial para a caracterização desta, uma vez que representa a quantidade de oxigénio necessária para oxidar a matéria orgânica presente, sendo que a quantidade de oxigénio é expressa em oxigénio equivalente ( $O_{2eq}mg/L$ ). Os fatores que influenciam a reação são o tempo de digestão, a reatividade do reagente e a concentração de CQO presente na amostra [68]. Para a avaliação

da CQO dos efluentes da Mistolin, recorreu-se ao método *standard 5220 D* que se sintetiza de seguida [68].

Para o caso do efluente procedeu-se a uma diluição de 1:12 de modo a garantir que a absorvância medida estaria dentro da curva de calibração. Assim, reagiu-se 1 mL de amostra já diluída com 1,2 mL de solução digestiva de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) e com 2,8 mL de solução ácida. Para cada amostra realizou-se uma réplica por questões de precisão, sendo que a amostra de referência foi preparada com água destilada. De seguida, levam-se os tubos ao reator WTW CR3000 thermo reator para as amostras serem digeridas pelo dicromato durante 2 horas a 150 °C.

Depois dos tubos arrefecerem, mede-se a absorvância das soluções com o equipamento Lovibond MD 600, num comprimento de onda de 610 nm [70], sendo que os valores de CQO ( $mgO_2/L$ ) são obtidos pela curva de calibração previamente obtida que se apresenta na Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Curva de calibração da absorvância em função da concentração, do equipamento Lovibond MD 600, num comprimento de onda de 610 nm.

#### 3.2.2.4. ATR-FTIR

Para a caracterização dos efluentes, procede-se a uma qualificação dos compostos presentes utilizando o Bruker ATR-FTIR Spectrometer ALPHA II [71]. Assim, ir-se-á analisar os efluentes de entrada e de saída da ETARi num certo período de tempo, dois produtos acabados (desengordurante e detergente da loiça) e ainda os tensioativos (matéria-prima) usados na formulação de ambos os produtos.

Na utilização do equipamento é imprescindível que a amostra não contenha água, visto que as ligações da molécula da água absorvem muita energia, “escondendo” no

espectro resultante os outros picos das outras ligações. Assim, antes da análise procedeu-se à secagem das amostras e analisou-se a amostra como sólido.

Pesou-se 5 g de amostra de efluente à entrada e saída e levou-se à estufa a 105 °C durante 1 hora, enquanto que para os produtos e matérias-primas pesou-se 5 g da amostra levando igualmente à estufa a 105 °C durante 2 horas, de acordo com o procedimento realizado na empresa. Após o tempo de secagem, retirou-se o sólido resultante e colocou-se sobre o cristal do ATR-FTIR e pressionou-se contra este, realizando a análise.

#### **3.2.2.5. Distribuição do tamanho de partículas**

Para a caracterização do tamanho das partículas do efluente, procedeu-se a uma análise por espectroscopia de difração laser (LDS, do inglês *laser diffraction spectroscopy*). Nesta análise utilizou-se o Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical) [72].

Começou-se por diluir 50 mL de efluente em 850 mL de água destilada, devido aos limites de obscuração do equipamento. Colocou-se a suspensão no equipamento com uma velocidade de 1500 rpm. Realizou-se uma primeira análise nestas condições sendo que de seguida aplicou-se 15 kHz de ultrassons durante 30 segundos. A introdução dos ultrassons na suspensão promove a desagregação das partículas, de modo que o equipamento meça o tamanho “real” das partículas.

#### **3.2.3. Obtenção da celulose dialdeído catiónica**

Os procedimentos para a modificação da celulose foram baseados nos procedimentos já apresentados por Sirvo *et al.* (2011), Liimatainen *et al.* (2011) e Grenda *et al.* (2017).

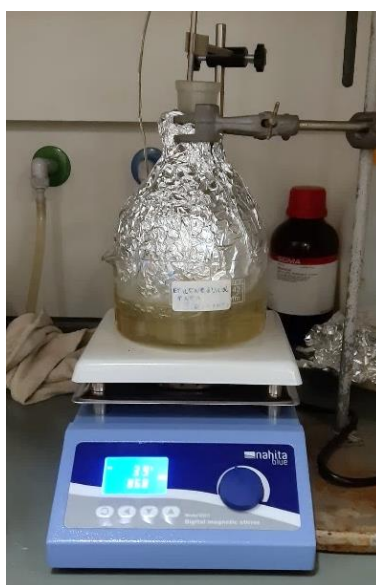
#### **Síntese da celulose dialdeído**

Suspende-se 4 g em base seca de pasta, previamente triturada a 20 *mesh*, com 100 mL de água destilada. Este intumescimento da pasta de *Acacia dealbata* foi realizado durante a noite, com agitação magnética à temperatura ambiente. Esta etapa promove a acessibilidade das fibras da pasta para as reações posteriores.

Após o intumescimento, transfere-se a suspensão para um balão de fundo redondo de 1 L, adicionando 300 mL de água. Cobre-se o balão com folha de alumínio para evitar a decomposição foto-induzida do periodato de sódio. Coloca-se o balão num banho de etilenoglicol programando a temperatura para 70 °C. Quando a temperatura atinge os 50

°C adiciona-se 7,2 g de LiCl e 8,2 g de NaIO<sub>4</sub> (9,82 mmol NaIO<sub>4</sub>/g de pasta) e tapa-se o balão com a rolha de borracha. Deixa-se reagir durante 3 horas com agitação magnética a 900 rpm.

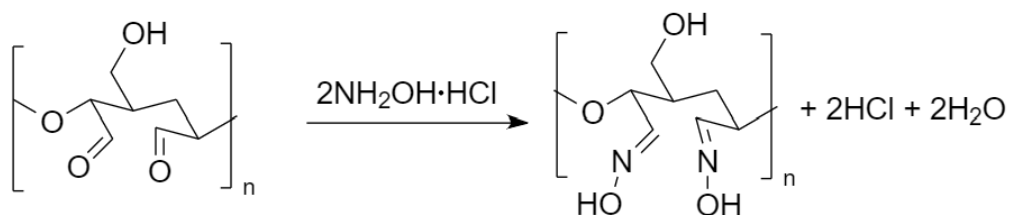
Após 3 horas, deixa-se a arrefecer a mistura reacional e filtra-se a vácuo com um papel de filtro de 7 a 12 μm. O sólido é lavado várias vezes com água destilada para remover os compostos de iodo. Para tal, procede-se à comparação da condutividade do filtrado com a da água destilada. O sólido é pesado e armazenado no frigorífico. A Figura 3.2 apresenta a montagem laboratorial da reação.



**Figura 3.2.** Montagem laboratorial da síntese da celulose dialdeído (DAC).

### Determinação do teor de aldeídos

Após a oxidação da celulose, procede-se à reação dos grupos aldeídos com um sal de hidroxilamina (cloreto de hidroxilamónio), para formar um derivado de oxima. Desta forma determina-se o teor em aldeídos de forma indireta. A Figura 3.3 apresenta o esquema da reação descrita.



**Figura 3.3.** Mecanismo da reação para determinação de aldeídos na DAC.

Para esta análise preparam-se três réplicas. Pesam-se 0,1 g base seca de DAC num gobelé, adicionando 1,4 g de cloreto de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) e 100 mL da solução tampão de acetato de sódio ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ) (0,1 M). Cobre-se o gobelé com parafilme e deixa-se a reagir durante 48 horas à temperatura ambiente, com agitação magnética. Quando a reação termina, filtra-se o produto com filtros de acetato e lava-se com 600 mL de água destilada. De seguida, coloca-se este produto na estufa a 60 °C durante a noite para ser levado à análise elementar.

A Análise Elementar (AE) servirá para quantificar o azoto no produto obtido, uma vez que 1 mol de aldeído reage com 1 mol de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , obtendo-se 1 mol de oxima. Após se obter a percentagem de azoto da amostra obtém-se o grau de substituição e o teor em aldeídos a partir das equações seguintes [52]. O equipamento utilizado foi o EA 1108 CHNS-O da Fisons.

$$\text{Quantidade de unidades de dioxima } (A_o) = \frac{\frac{\%N}{100} \times MM_{\text{dioxima}}}{2 \times MM_{\text{azoto}}} \quad (3.11)$$

$$\text{Fração molar de unidade dioxima} = \frac{\text{mol de unid de dioxima}}{\text{mol total}} = \frac{\frac{A_o}{MM_{\text{dioxima}}}}{\frac{A_o}{MM_{\text{dioxima}}} + \frac{1 - A_o}{MM_{\text{AGU}}}} \quad (3.12)$$

$$DS = \frac{\text{Mol de uniddades dioxima} \times 2}{\text{mol total}} = \frac{2 \times \frac{A_o}{MM_{\text{dioxima}}}}{\frac{A_o}{MM_{\text{dioxima}}} + \frac{1 - A_o}{MM_{\text{AGU}}}} \quad (3.13)$$

$$\text{Teor de grupos aldeídos} = \frac{A_o}{MM_{\text{DAC}}} \times 2 \times 1000 \text{ [mmol/g]} \quad (3.14)$$

Sendo que  $MM_i$  corresponde à massa molar do composto  $i$ , em que  $i$  pode ser a dioxima (190 g/mol), a AGU (162,14 g/mol) e a DAC (160 g/mol).

De notar que, neste caso, o grau de substituição (DS, do inglês, *degree of substitution*) consiste no número médio de grupos aldeídos por unidade AGU da estrutura da celulose.

### Cationização da celulose dialdeído

A reação de cationização inicia-se por pesar 0,8 g (base seca) de DAC não seca adicionando 80 mL de água destilada e reagente T de Girard (GT) na razão molar (GT/aldeído=1,1). Verificar se o pH da solução é de 4,5 senão ajusta-se com ácido clorídrico (HCl 0,1 M) ou hidróxido de sódio (NaOH 0,1 M). Deixa-se a mistura reagir durante 1 hora a 70 °C com agitação magnética de 600 rpm. Após a reação, arrefece-se a mistura e adiciona-se uma solução de água/isopropanol (1/9 v/v) de modo a precipitar o produto dissolvido. De seguida, transfere-se a solução para tubos de Falcon para centrifugar a mistura a 6000 rpm durante 5 min. Após este período retira-se o sobrenadante e volta-se a encher com o produto reacional, que foi anteriormente precipitado, até este acabar. Após separar o precipitado do solvente, coloca-se cerca de 5 mL de água em cada tubo Falcon para “lavar” o precipitado, perfazendo 40 mL com a solução água/isopropanol (1/9 v/v) para centrifugar novamente. Após o produto ser devidamente lavado, é seco a 60 °C na estufa durante a noite, sendo posteriormente levado para a análise elementar para avaliar o seu teor em azoto que corresponde ao índice catiónico, a partir das equações seguintes [52]. O equipamento utilizado foi o EA 1108 CHNS-O da Fisons.

$$\text{Quantidade de unidades catiónicas (Ac)} = \frac{\%N}{100} \times \frac{MM_{\text{unid catiónica}}}{2 \times MM_{\text{azoto}}} \quad (3.15)$$

$$\text{Fração molar de unidades catiónicas} = \frac{\text{mol de unid catiónicas}}{\text{mol total}} = \frac{\frac{Ac}{MM_{\text{unid catiónica}}}}{\frac{Ac}{MM_{\text{unid catiónica}}} + \frac{1 - Ac}{MM_{AGU}}} \quad (3.16)$$

$$DS = \frac{\text{Mol de unidades catiónica} \times 2}{\text{mol total}} = \frac{2 \times \frac{Ac}{MM_{\text{unid catiónica}}}}{\frac{Ac}{MM_{\text{unid catiónica}}} + \frac{1 - Ac}{MM_{AGU}}} \quad (3.17)$$

$$\text{Índice catiónico} = \frac{Ac}{MM_{\text{unid catiónica}}} \times 2 \times 1000 \text{ [mmol/g]} \quad (3.18)$$

Sendo que  $MM_i$  corresponde à massa molar da unidade catiónica (458,9 g/mol) e da AGU (162,14 g/mol). Analogamente à caracterização da DAC, neste caso o grau de substituição (DS, do inglês, *degree of substitution*) consiste no número médio de unidades

catiônicas, que foram possíveis de introduzir, por unidade AGU da estrutura da celulose. A Figura 3.4 apresenta a montagem da reação de cationização da celulose dialdeído.



**Figura 3.4.** Montagem da reação de cationização da celulose dialdeído (DAC).

Por fim, o polieletrólito obtido foi levado ao equipamento de medição de tamanhos por dispersão dinâmica de luz (DLS, do inglês *dynamic light scattering*) utilizando o Zetasizer (Malvern Panalytical) [69] para avaliar o seu diâmetro hidrodinâmico assim como o seu índice de polidispersividade (PDI, do inglês *polydispersity index*).

### **3.2.4. Ensaios de flocculação**

Para avaliar o desempenho dos flocculantes produzidos avaliou-se a turbidez do efluente após a introdução do polímero ao longo do tempo, e ainda o tamanho dos flocos formados ao longo do tempo. Ambos os testes foram avaliados para os flocculantes de base celulósica e para um flocculante de poliacrilamida comercial, que é utilizado na ETARi da Mistolin.

#### **3.2.4.1. Evolução da turbidez**

Em relação aos ensaios da evolução da turbidez estes dividiram-se em duas fases: a primeira consiste na otimização do ensaio, de modo a avaliar qual a melhor gama de concentrações a testar e a segunda na introdução do flocculante para essa gama ótima de concentrações. A turbidez foi medida no equipamento Lovibond MD 600 [70], em que a unidade de medida foi unidades de atenuação de Formazina (FAU, do inglês *formazin attenuation units*). Esta unidade de medição refere que o equipamento está a medir a diminuição da intensidade da luz que é transmitida através da amostra, num ângulo de 180°



relativamente à luz incidente. Estes ensaios foram baseados nos ensaios de floculação realizados por Grenda *et al.* (2018) [52].

A primeira etapa consiste em introduzir uma gota (500 ou 1000  $\mu\text{L}$ ) de floculante CDAC, de 10 em 10 min, em 100 mL de efluente bruto e, ao fim de cada período, retirar uma amostra de efluente para analisar a turbidez (1 mL que se diluiu com água destilada até 10 mL no frasco de medição). A solução de CDAC foi previamente diluída a 1 % em 10 mL de água destilada, com agitação magnética à temperatura ambiente. Esta etapa foi realizada apenas para o polieletrólito de base celulósica, uma vez que se tem uma concentração de referência do floculante comercial, que é a concentração utilizada na empresa Mistolin que é cerca de 1,2 g floculante/L efluente.

A partir dos resultados da primeira etapa podemos determinar uma gama de concentrações para a qual a remoção da turbidez é maior. As concentrações definidas foram 500, 750, 1000 e 1200 ppm do CDAC e 200, 1200 e 2200 ppm do floculante de poliácridamida. O procedimento destes ensaios consiste em introduzir o floculante, para cada concentração, em 100 mL de efluente agitando manualmente durante 20 segundos. De seguida deixa-se repousar e retiram-se amostras de efluente (1 mL e dilui-se com água destilada até 10 mL no frasco de medição de turbidez) ao fim de 2 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas e 24 horas. Estes testes foram realizados para pH 5, 6,5 (inicial) e 8. Esta gama de pH foi de acordo com a gama utilizada pela empresa (6 a 8). Após as 24 horas, retira-se uma quantidade maior do sobrenadante e guarda-se no frigorífico, que se usará para analisar a CQO mais tarde. O procedimento de análise da CQO foi igual ao procedimento já descrito, porém a diluição da amostra do “efluente tratado” foi de 1:4. As equações seguintes traduzem o cálculo da redução da turbidez (%) e da redução da CQO (%).

$$\text{Redução da turbidez (\%)} = \frac{\text{Turbidez}_{\text{inicial}} - \text{Turbidez}_{\text{final}}}{\text{Turbidez}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.19)$$

$$\text{Redução da CQO (\%)} = \frac{\text{CQO}_{\text{inicial}} - \text{CQO}_{\text{final}}}{\text{CQO}_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (3.20)$$

Sendo que  $\text{Turbidez}_{\text{inicial}}$  e  $\text{Turbidez}_{\text{final}}$  correspondem à turbidez do efluente bruto e à turbidez do efluente após a introdução do floculante, respetivamente.

Analogamente, a  $CQO_{inicial}$  e a  $CQO_{final}$  representam a CQO do efluente inicial e do efluente “tratado” ao fim das 24 horas, respetivamente.

#### **3.2.4.2. Evolução da floculação**

A evolução da floculação consiste em avaliar o tamanho de flocos formados, ao longo do tempo, após a introdução do floculante. Estes ensaios utilizaram o Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical), levando amostras ao microscópio Olympus BH-2 KPA (Olympus Optical) [73], para recolher imagens microscópicas dos flocos ao longo do tempo. Sendo assim, coloca-se 40 mL de efluente em 850 mL de água destilada e introduz-se o polímero numa dada concentração ao fim de, aproximadamente, 5 minutos. O ensaio dá-se por terminado quando o tamanho de partículas estabiliza. Para estes ensaios utilizou-se uma agitação de 100 rpm.

#### **3.2.5. Técnicas de caracterização utilizadas**

##### **3.2.5.1. Cromatografia líquida de alta eficiência**

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para quantificar a percentagem de celulose e hemicelulose presente na matéria-prima, isto é, a pasta kraft de *Acacia dealbata*.

O princípio desta técnica é a passagem de um líquido (fase móvel), constituído por diferentes componentes, por uma coluna que contém partículas sólidas (fase estacionária). Os compostos do líquido interagem com as partículas, de acordo com a sua afinidade. Assim, quando existe maior afinidade entre um determinado composto e as partículas sólidas, este composto demorará mais tempo a atravessar a coluna do que os que têm menos afinidade. À saída da coluna os compostos são detetados obtendo-se um cromatograma com os tempos de retenção. Este parâmetro está relacionado com a afinidade do composto com a fase estacionária [74].

No presente trabalho, o HPLC utilizado foi da Knauer (Berlim, Alemanha). A bomba e o detetor foram a Smartline pump 1000 e o Smartline RI Detector S2300, respetivamente. Em relação à coluna, utilizou-se a coluna Agilent HiPlex Ca, 300×7,7 mm da Agilent Technologies.

### 3.2.5.2. Potencial Zeta

O potencial zeta corresponde ao potencial na superfície de uma dada partícula no torno da camada de cisalhamento. Através deste parâmetro é possível avaliar a estabilidade da amostra, isto é, se estiver entre -10 a 10 mV a amostra tem carga neutra, enquanto se apresentar valores maiores que 30 mV ou menores que -30 mV significa que a amostra é fortemente catiónica ou aniônica, respetivamente [75].

Para a medição deste parâmetro recorreu-se à técnica de análise da dispersão de luz eletroforética (ELS, do inglês *electrophoretic light scattering*), recorrendo ao Zetasizer Nano ZS (Malvern Panalytical) [69], que tem como princípio a eletroforese. Este princípio consiste na migração das partículas de acordo com o campo elétrico aplicado [76]. Baseia-se na divisão do feixe de luz incidente em que, metade incide na amostra e o restante mede o *background* (serve de referência). A luz que é dispersa pelas partículas é combinada com o feixe de referência para determinar a velocidade pelo efeito de Doppler [76].

### 3.2.5.3. Espectroscopia de Difração Laser

A técnica usada para a avaliação de tamanhos consiste na medição da variação angular da intensidade da luz, que é dispersa pelas partículas da amostra. Esta intensidade resulta de três processos de dispersão de luz: dispersão, difração e absorção. A luz que é detetada depende da forma e do tamanho das partículas, ou seja, quando a luz incide em partículas grandes, esta ir-se-á espalhar para ângulos pequenos em relação ao feixe incidente, enquanto no caso de partículas pequenas, o ângulo da luz difratada é maior. A partir desta técnica obter-se-á uma distribuição de tamanhos de partícula, sendo que a dimensão da partícula refere-se ao diâmetro esférico equivalente [77].

A técnica para a avaliação dos tamanhos das partículas designa-se por espectroscopia de difração laser (LDS), que consiste na incidência de uma fonte de luz monocromática nas amostras. Neste caso, utilizar-se-á o MasterSizer 2000 (Malvern Panalytical) [72]. Após o laser atravessar a amostras, a luz que é difratada é recolhida pelos detetores que estão dispostos numa gama de ângulos alargada. A amostra atravessa a célula perpendicularmente ao feixe durante um intervalo de tempo, obtendo-se uma distribuição espacial da energia da luz dispersa que é recolhida nos detetores. Esta energia designa-se por “padrão de difração” que é único de cada amostra analisada. Este padrão é convertido, posteriormente, numa distribuição de tamanhos com base num modelo matemático implementado no *software*: Teoria de *Mie* ou Teoria de *Fraunhofer* [77], [78].

#### 3.2.5.4. ATR-FTIR

O ATR-FTIR será utilizado para qualificar os compostos presentes nos efluentes, como já foi referido. Sendo que o equipamento que foi utilizado designa-se por Bruker FTIR Spectrometer ALPHA II [71]. Esta técnica tem como princípio a espectroscopia de infravermelho, que consiste no estudo da interação desta radiação com a matéria. Os espectros obtidos situam-se na gama de número de onda de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento é constituído por uma fonte, um detetor, um interferómetro de Michelson e um cristal, neste caso o diamante. O laser ao atingir as amostras, as ligações presentes atingem estados vibracionais e rotacionais. Assim, as ligações podem exibir movimentos de *stretching* ou de *bending*. Posteriormente, é obtido um espectro característico do composto que é designado por “impressão digital” da molécula [79], [80].

O princípio de funcionamento do ATR-FTIR consiste em emitir um feixe monocromático que atravessa o interferómetro de Michelson. De seguida, este é enviado para o cristal, e por sua vez é refletido para os detetores, obtendo-se o espectro. Quando o feixe incide no cristal, este irá passar de um meio óticamente mais denso para um menos denso, ocorrendo a reflexão interna total [80], [81]. A Figura 3.5 ilustra o funcionamento do ATR-FTIR assim como o trajeto do feixe incidente na amostra.

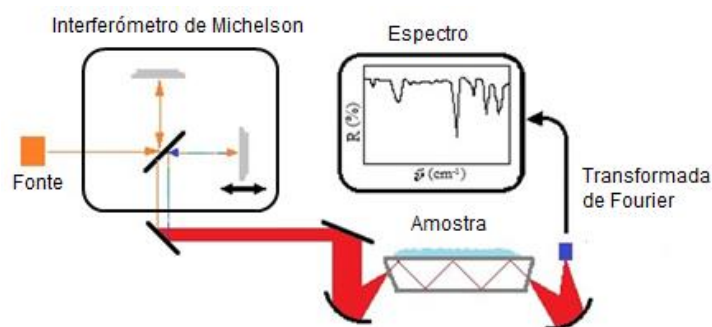


Figura 3.5. Esquema do funcionamento do ATR-FTIR. Adaptado de [82].

#### 3.2.5.5. Análise Elementar

A análise elementar para a determinação do teor de aldeídos da celulose dialdeído e do índice catiónico da celulose dialdeído catiónica foi realizada com o equipamento EA 1108 CHNS-O da Fisons.

A análise elementar pode ser usada para determinar Carbono (C), Hidrogénio (H), Azoto (N) e Enxofre (S) ou para determinar Oxigénio (O). Neste caso pretende-se determinar o teor em azoto para calcular o teor em dióximas e o teor em unidades catiónicas, ou seja, o método CHNS. Este método consiste numa combustão flash numa atmosfera de

árgon com excesso de oxigénio de modo a converter os compostos orgânicos e inorgânicos em produtos de combustão.

A análise consiste em introduzir uma amostra sólida seca numa cápsula de estanho, sendo esta, posteriormente, purgada com hélio (gás de transporte) e introduzida num reator de tubo vertical de combustão, cuja temperatura é 1000 °C. Simultaneamente, a corrente que contém hélio é enriquecida com oxigénio, garantindo assim que a combustão/oxidação seja completa. A amostra e a cápsula de estanho fundem e a presença do estanho promove a reação de combustão flash a uma temperatura superior a 1800 °C. De seguida, a mistura de gases é introduzida numa coluna de cromatografia gasosa, onde no fim da coluna se analisa a condutividade térmica dos compostos na seguinte sequência: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e SO<sub>2</sub>. Por fim, obtém-se o teor de C, H, N e S %(m/m) presentes na amostra.

#### **3.2.5.6. Dispersão dinâmica da luz**

O princípio teórico da dispersão dinâmica da luz (DLS, do inglês *dynamic light scattering*) é semelhante ao LDS, porém, este último método mede partículas maiores. Para esta análise recorreu-se ao ZetaSizer Nano ZS (Malvern Panalytical) [69]. A técnica DLS é não invasiva e mede o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de moléculas e partículas menores que 1 µm [83]. Ao incidir um laser na amostra, este é disperso com diferentes intensidades, graças aos movimentos brownianos das partículas, sendo posteriormente recolhido pelo detetor. Assim, as partículas maiores apresentam menores variações na intensidade da luz e as partículas mais pequenas, maiores variações. De seguida, o sinal que é recolhido, é processado num correlacionador e transmitido para o *software*. Aqui, procede-se à análise de dados, de acordo com o modelo selecionado para tratar a função da autocorrelação [84].



## 4. APRESENTAÇÃO E DISCUÇÃO DE RESULTADOS

Neste capítulo ir-se-á apresentar os resultados obtidos no trabalho experimental descrito no capítulo anterior assim como a sua interpretação. Seguindo a metodologia realizada, o capítulo começa por apresentar os resultados da caracterização da pasta kraft que é a matéria-prima para a produção dos polieletrólitos, seguindo-se a caracterização do efluente bruto da ETARi da Mistolin. Seguidamente, apresentam-se os resultados da modificação da celulose juntamente com a caracterização da DAC e CDAC produzidas. Por fim, avaliou-se o desempenho da CDAC obtida, comparando com um floculante comercial de base de poliacrilamida, usado na ETARi da empresa. Para testar o desempenho procedeu-se a dois tipos de testes: evolução da turbidez e evolução do tamanho dos flocos com o tempo. O primeiro teste consiste em avaliar a remoção da turbidez, após a introdução do floculante, no efluente em repouso ao fim de vários tempos pré-definidos. O segundo ensaio baseia-se na análise a evolução do tamanho dos flocos, depois da introdução do floculante, ao longo do tempo.

### 4.1. Caracterização da pasta kraft de *Acacia dealbata*

Após a desidratação da pasta kraft concluiu-se que a pasta kraft de *Acacia dealbata* apresenta 8% de humidade. A partir deste valor é possível determinar a percentagem de celulose, de hemicelulose e lignina presente. A hidrólise ácida à pasta permite então obter a percentagem de lignina total. A Tabela 4.1 apresenta a composição química da matéria-prima utilizada para a modificação da celulose.

**Tabela 4.1.** Composição química (base seca) da pasta kraft de *Acacia dealbata*.

Componente	Percentagem mássica (%)
Celulose	76,19
Hemicelulose	22,02
Lignina Total	3,19

## 4.2. Caracterização do efluente bruto

Nesta secção apresentar-se-á a caracterização realizada ao efluente bruto da Mistolin. No caso da determinação dos parâmetros sólidos totais, potencial zeta, CQO e distribuição do tamanho das partículas realizou-se apenas para um efluente de um determinado dia. Porém, no caso do ATR-FTIR analisou-se efluente bruto e tratado num espaço de 10 dias. Posto isto, segue-se a apresentação dos resultados juntamente com a sua interpretação.

### 4.2.1. Sólidos Totais, Potencial zeta e CQO

Os sólidos totais e o potencial zeta serão apresentados juntos, uma vez que estes parâmetros são mais breves e simples de interpretar face aos restantes. Posto isto, a Tabela 4.2 apresenta estes parâmetros juntamente com o pH do efluente bruto da Mistolin.

**Tabela 4.2.** Caracterização do efluente bruto à entrada na ETARi da Mistolin Company, SA.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Sólidos Suspensos Totais	2 369 mg/L
Sólidos Dissolvidos Totais	0,001 mg/L
Sólidos Totais	2 369,001 mg/L
Potencial zeta	-33,3 mV
pH	6,45

De acordo com a tabela apresentada, verifica-se que cerca de 2 g/L do efluente é constituído por sólidos suspensos. Verifica-se ainda que a maior parte das partículas apresenta maioritariamente carga negativa. De acordo com o que foi revisto na literatura, prevê-se que o efluente é fortemente aniónico. Esta constatação foi o que levou a desenvolver um polímero de carácter catiónico para o tratamento do efluente. O estudo realizado sobre os tensioativos suportou também esta escolha, uma vez que os tensioativos mais utilizados na indústria dos detergentes são aniónicos.

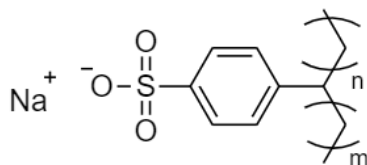
É importante notar que estes valores se obtiveram para um efluente de um determinado dia, ou seja, estes parâmetros estão constantemente a alterar-se, dado que os efluentes que chegam à ETARi variam bastante ao longo do tempo.



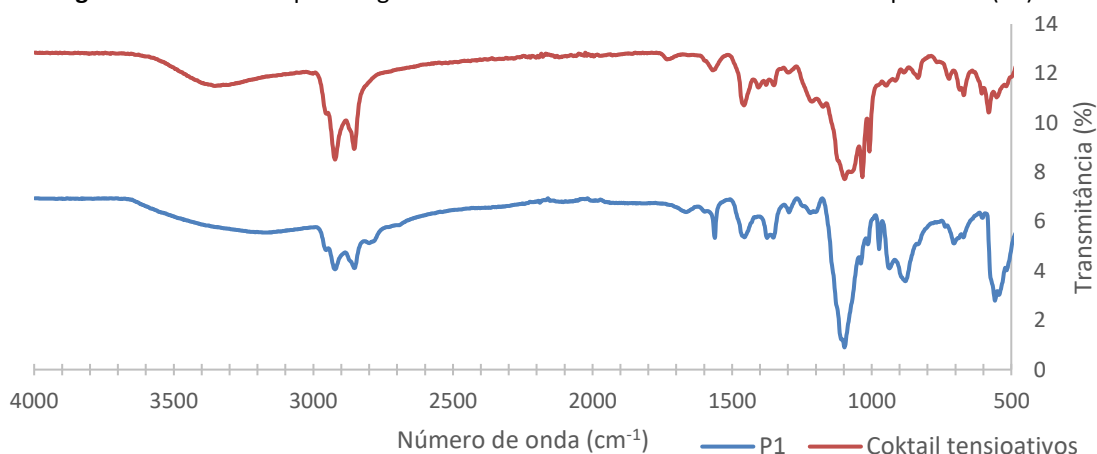
#### 4.2.2. ATR-FTIR

Em relação a esta caracterização, iniciou-se por analisar os produtos mais produzidos pela empresa, bem como os seus tensoativos. Só depois de se ter uma previsão das ligações que se poderiam encontrar no efluente é que se passou para a análise destes, quer o efluente bruto quer o efluente tratado. A análise do efluente à entrada e saída da ETAR<sub>i</sub> permite também verificar se o tratamento que é realizado está a ser eficaz ou não.

Os produtos avaliados são um detergente desengordurante (P1) e um detergente da loiça manual (P2). O tensoativo mais utilizado, em relação ao primeiro produto, não é apenas um, mas sim uma mistura ou um *cocktail* de tensoativos, sendo o tensoativo predominante designado por dodecilbenzenosulfonato de sódio ou por sulfonato de alquilbenzeno linear, tensoativo aniónico. Uma possível estrutura deste composto encontra-se na Figura 4.1, que pode ser revista também na Figura 2.11 permitindo assim prever o tipo de ligações que se pode encontrar no espectro. A Figura 4.2 apresenta o espectro do P1 juntamente com o espectro do *cocktail* de tensoativos, obtidos pelo ATR-FTIR.



**Figura 4.1.** Estrutura química genérica do *cocktail* de tensoativos utilizada no produto (P1).

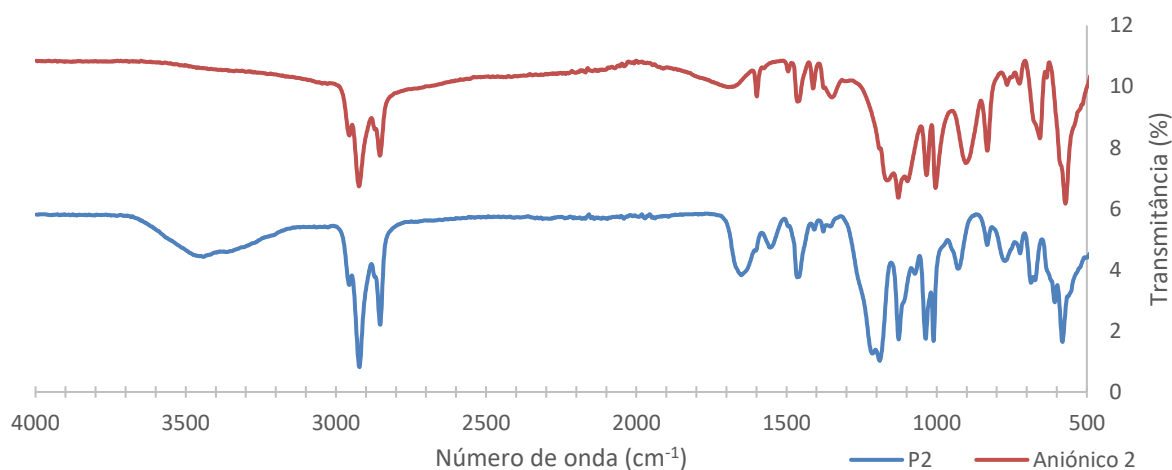


**Figura 4.2.** Comparação dos espectros do detergente desengordurante (P1) e o *cocktail* de tensoativos, obtidos pela técnica ATR-FTIR.

Atendendo à Figura 4.2, verificam-se ligações coincidentes entre o produto e o *cocktail*, nomeadamente O-H *stretching* para  $3200\text{ cm}^{-1}$ , C-H *stretching* entre os  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , a presença de grupos fenóis no número de onda  $1700\text{ cm}^{-1}$ , a ligação C=C *stretching*

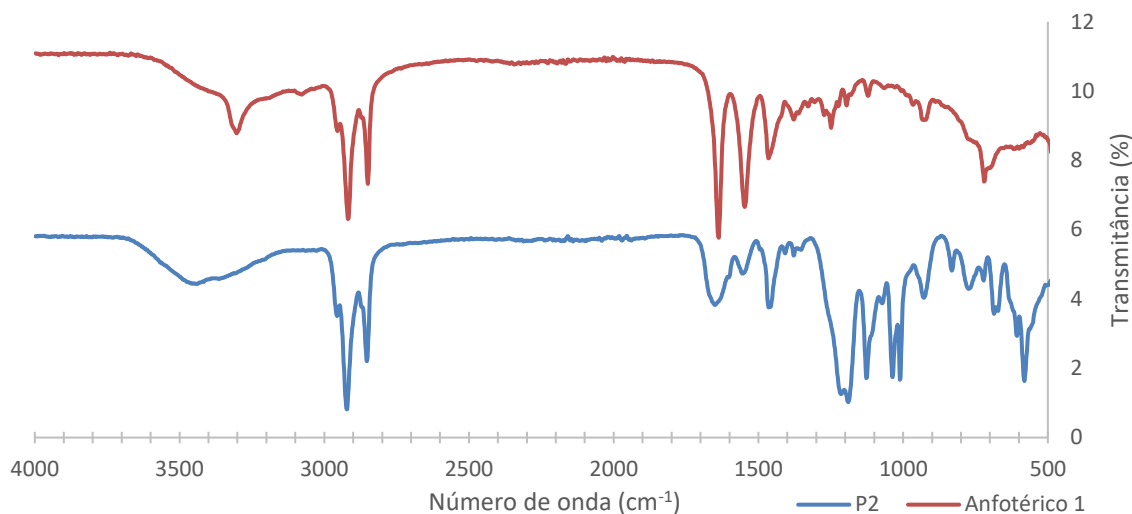


estrutura do tensoativo. Em relação ao espectro do Aniônico 1, este apresenta um pico em  $1630\text{ cm}^{-1}$  que se deve às ligações  $\text{C}=\text{C}$  *stretching* presentes na cadeia carbonada. O espectro do P2 apresenta picos, nesta zona de número de onda, porém com maior transmitância. Estes exibem maior semelhança com os espectros dos outros tensoativos do que com o Aniônico 1 como se constata de seguida. Contudo, vê-se uma sobreposição dos espectros no número de onda  $1460\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a ligação  $\text{C}-\text{H}$  *bending* da cadeia de carbonos e os picos no número de onda de  $1220\text{ cm}^{-1}$ , que poderá ser uma ligação  $\text{C}-\text{O}$  *stretching* da unidade de repetição do tensoativo, como também a ligação  $\text{S}=\text{O}$  *stretching* do grupo sulfato do Aniônico 1. A Figura 4.5 exhibe os espectros do P2 juntamente com o tensoativo Aniônico 2.



**Figura 4.5.** Comparação dos espectros do detergente da loiça (P2) e do tensoativo Aniônico 2, obtidos pela técnica ATR-FTIR.

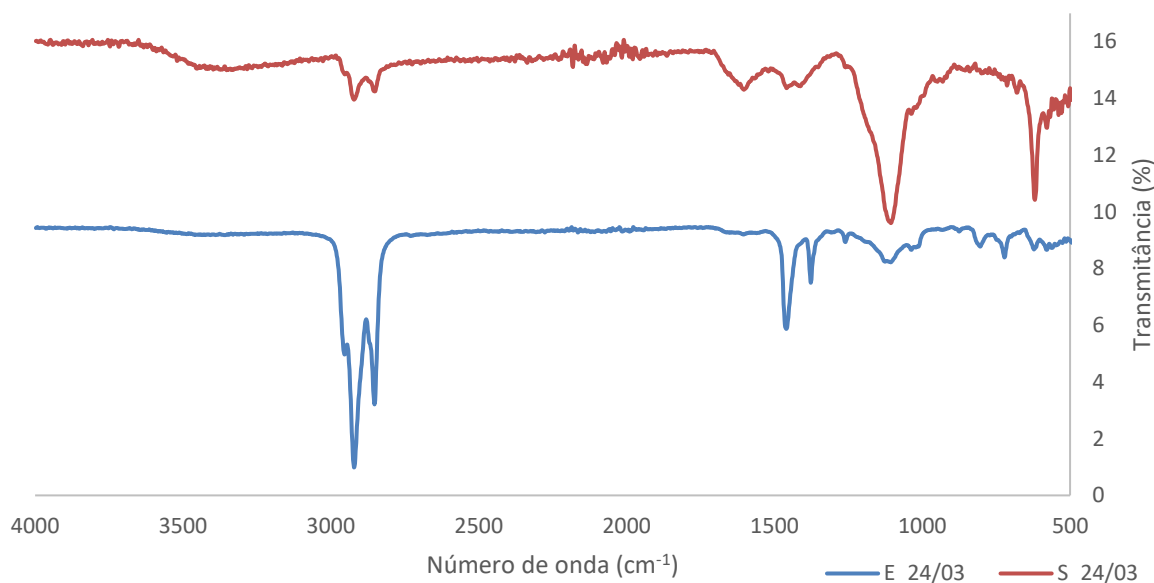
Neste caso só surge sobreposição de dois tipos de ligações, sendo estes  $\text{C}-\text{H}$  *stretching* novamente, no número de onda de  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento das ligações nas cadeias carbonadas nos tensoativos. É possível ver ainda a exibição do grupo fenil no número de onda  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Outra ligação que se verifica é também o  $\text{C}-\text{H}$  *bending* para  $1460\text{ cm}^{-1}$  que poderá ser devido novamente à cadeia de carbonos. Por fim, em  $1300\text{ cm}^{-1}$ , surgem vibrações devidas às ligações  $\text{S}=\text{O}$  *stretching* dos grupos sulfonatos. A Figura 4.6 exhibe os espectros do P2 juntamente com o tensoativo Anfotérico 1.



**Figura 4.6.** Comparação dos espectros do detergente da loiça manual (P2) e do tensoativo Anfoférico 1, obtidos pela técnica ATR-FTIR.

Relativamente a esta análise apresentada na Figura 4.6, verificam-se várias ligações comuns em ambas as amostras. Começando da esquerda para a direita, verifica-se uma ligação O-H *stretching* na zona de número de onda de  $3300\text{ cm}^{-1}$  no espectro P2, porém no espectro do Anfoférico 1 encontra-se uma ligação de N-H *stretching* dos grupos amina do tensoativo. De seguida, a ligação C-H *stretching* em  $2820$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , que também já surgiram nos espectros anteriormente apresentados, deve-se ao estiramento das cadeias de carbono do tensoativo. Posteriormente, observa-se no número de onda  $1630$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ , que poderão ser ligações de C=C *stretching* e N-O *stretching*, respetivamente. A primeira ligação poderá ser encontrada na cadeia carbonada enquanto a segunda pode ser vista na estrutura química anteriormente apresentada. Ambas as ligações são mais evidentes no espectro do tensoativo, uma vez que o P2 é uma mistura de vários componentes impedindo a maior vibração destas ligações. Por fim, em  $1460\text{ cm}^{-1}$  exibe-se um pico que poderá corresponder à ligação C-H *bending* das cadeias de carbono.

Em relação aos espectros dos efluentes, estabeleceu-se um período de seis dias úteis para proceder à análise FTIR. Contudo, para facilitar a compreensão, apresentar-se-á apenas o espectro de entrada e de saída de um dos dias, sendo que os restantes se encontram no ANEXO B – ESPECTROS DOS EFLUENTES. Segue-se então, na Figura 4.7, o espectro FTIR de entrada e de saída do efluente do dia 24/03/2021 da ETARi da Mistolin.

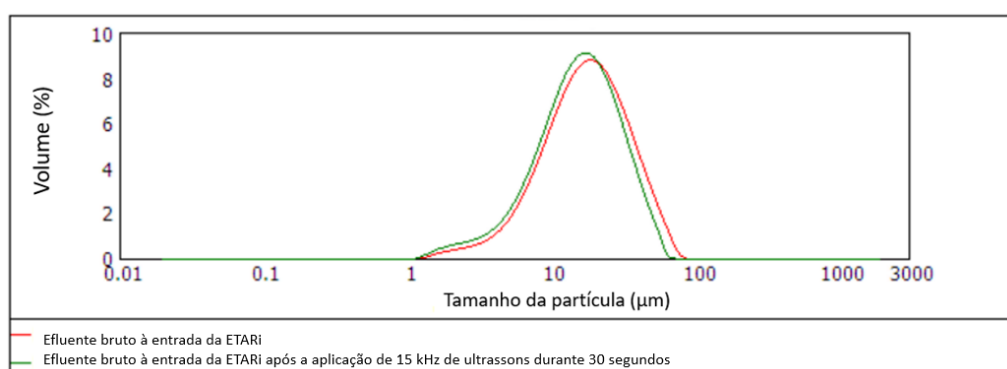


**Figura 4.7.** Comparação dos espectros do efluente da ETARi da Mistolin Company, à entrada (E) e saída (S) do dia 24/03/2021.

Atendendo à Figura 4.7, no espectro do efluente de entrada, verifica-se, no número de onda  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  as ligações *C-H stretching*, a ligação *C-H bending* em  $1460\text{ cm}^{-1}$  e ainda, perto deste a ligação *S=O stretching*. Considerando as análises anteriores, a ligação *C-H* pode ser devido às cadeias carbonadas dos tensoativos e a ligação *S=O* dos grupos sulfonatos e sulfatos dos tensoativos. Em relação ao espectro de saída, nota-se que estas ligações são menos pronunciadas face ao de entrada como era de esperar. Porém, no espectro de saída verificam-se ligações que não eram detetadas no espectro de entrada, como é o caso da possível ligação *C=C stretching* ou do grupo fenil no número de onda  $1590\text{ cm}^{-1}$ , e ainda em  $1095\text{ cm}^{-1}$  que poderá ser da ligação *C-O stretching* como também *C-N stretching* dos grupos amina. Vê-se ainda o pico bastante acentuado para  $620\text{ cm}^{-1}$  que se deve à cadeia carbonada dos tensoativos e dos outros compostos presentes. Sendo assim, numa análise comparando ambos os espectros, verifica-se que os contaminantes com cadeias carbonadas foram removidos, porém, outras ligações foram detetadas o que leva a concluir que o tratamento deste dia não foi eficaz na remoção dos poluentes, com base nesta análise. Estas ligações poderão ser devidas também à presença do floculante de poliácridamida e ao coagulante policloreto de alumínio utilizados no tratamento de efluentes na ETARi da Mistolin. Em suma, podemos ver a presença dos diferentes tensoativos no efluente.

### 4.2.3. Distribuição de tamanhos das partículas

Para a avaliação do tamanho das partículas utilizou-se o equipamento Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical), que apresenta a técnica espectroscopia de difração laser (LDS, do inglês *laser diffraction spectroscopy*). É de notar que o equipamento possibilita aplicar ultrassons à suspensão. Assim sendo, avaliou-se uma primeira vez o efluente apenas com agitação a 1500 rpm e uma segunda vez com a mesma agitação, mas depois de ter aplicado 15 unidades de ultrassons durante 30 segundos. Segue-se a distribuição de tamanhos das partículas do efluente na Figura 4.8.



**Figura 4.8.** Distribuição de tamanhos das partículas do efluente bruto à entrada da ETARi antes e depois da aplicação dos ultrassons.

De acordo com a Figura 4.8 verifica-se que o tamanho médio das partículas se encontra na gama de 1 µm a 100 µm, apresentando em maior quantidade partículas com tamanhos entre os 10 e os 20 µm. Os ultrassons não tiveram influência na análise.

## 4.3. Modificação da celulose

Após a obtenção da DAC e da CDAC, caracterizaram-se ambos os produtos determinando o teor em aldeídos e do índice catiónico, assim como o seu potencial zeta, diâmetro hidrodinâmico e o PDI. A obtenção do polímero naturais (*eco-friendly*) foi realizada várias vezes, sempre nas mesmas condições operacionais e sempre a partir da mesma matéria-prima. Assim, apresentam-se de seguida, na Tabela 4.3, os diferentes ensaios realizados juntamente com a sua caracterização.

**Tabela 4.3.** Caracterização dos DAC's e dos CDAC's obtidos, a partir da mesma matéria-prima.

Ensaio	Matéria-prima	DAC		CDAC	
		Grau de substituição	Teor de aldeídos (mmol/g)	Grau de substituição	Índice de cationização (mmol/g)
A	Pasta kraft <i>Acacia dealbata</i> s/ tratamento	0,02	0,108	0,272	1,343
B	Pasta kraft <i>Acacia dealbata</i> (moinho 20 mesh)	1,54	9,572	0,742	2,727
C	Pasta kraft <i>Acacia dealbata</i> (moinho 20 mesh)	0,45	2,818	0,427	1,893
D	Pasta kraft <i>Acacia dealbata</i> (moinho 20 mesh)	1,36	8,485	0,701	2,635

Condições operacionais: Oxidação com periodato de sódio a 70 °C durante 3 horas. Cationização com GT/aldeídos=1,1 a 70 °C durante 1 hora.

Os valores obtidos no ensaio A comparando com os restantes confirmam a necessidade da moagem da pasta. A pasta inicial é muito rija e agregada o que torna difícil de a colocar disponível para reagir.

Nos ensaios B, C e D verifica-se que os polieletrólitos obtidos com as mesmas condições operacionais e a partir da mesma matéria-prima apresentam variabilidades nas suas características, sendo que no ensaio C é onde se verifica mais esta variação. Isto deve-se ao facto de se partir de uma matéria-prima com elevada complexidade química.

Para além disso é visível que quanto maior o teor de aldeídos, maior é o índice de cationização. Isto acontece porque com o aumento de grupos aldeído adicionado na estrutura de celulose, aumentamos a reatividade da celulose.

Para os ensaios de floculação utilizaram-se as CDACs dos ensaios B e D, não fazendo distinção entre elas uma vez que as condições reacionais foram sempre as mesmas. Na Tabela 4.4 apresentam-se as restantes características importantes de ambos o CDACs e ainda do floculante comercial, para a sua aplicação nos efluentes da empresa.

**Tabela 4.4.** Caracterização dos CDAC's usados nos testes de floculação.

Ensaio	Potencial zeta (mV)	Diâmetro hidrodinâmico (nm)	PDI
B	+ 27,13 ± 1,835	672,28 ± 24,44	0,58 ± 0,086
D	+ 41,01 ± 2,767	644,55 ± 39,21	0,57 ± 0,119
Floculante poliacrilamida	- 26,90 ± 0,725	282,23 ± 96,61	0,54 ± 0,14

Comparando os resultados da Tabela 4.3 com os da Tabela 4.4, verifica-se uma grande diferença no potencial zeta dos floculantes de base natural. Isto pode ser devido à

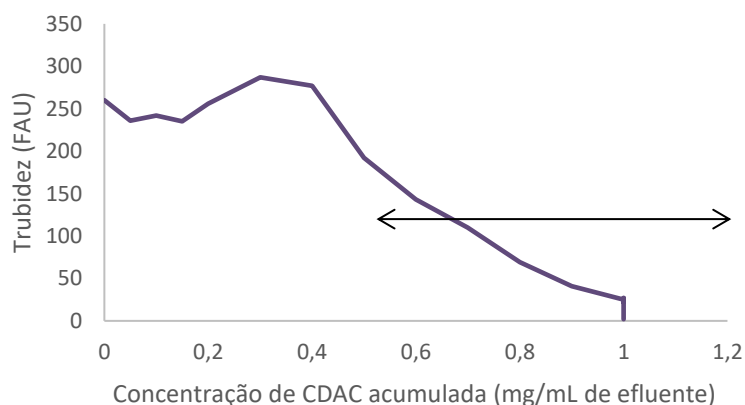
utilização da água destilada na dissolução dos polímeros para realizar a análise, em vez de água ultra pura

#### 4.4. Ensaios de desempenho da floculação

No caso dos ensaios de floculação procedeu-se ao estudo da redução da turbidez (%) ao longo do tempo num meio estacionário e ainda à avaliação da evolução do tamanho das partículas obtido por LDS. Como já se referiu anteriormente, nos ensaios de desempenho de floculação enunciados utilizou-se o CDAC dos ensaios B e do ensaio D, não realizando qualquer distinção entre eles ao longo dos ensaios. Isto deve-se essencialmente ao facto de que ambos os floculantes de base natural terem sido obtidos com as mesmas condições reacionais e a partir da mesma matéria-prima, apresentando características semelhantes entre eles. Para ambos os testes, utilizou-se também o floculante comercial de modo a comparar este com o floculante de base natural.

##### 4.4.1. Testes de turbidez

Apresentar-se-á primeiro a fase inicial dos ensaios de floculação que permitiram seleccionar a gama ótima de concentrações para as fases seguintes. Preparou-se uma suspensão de CDAC a 1 % e colocou-se gota a gota no efluente de 10 em 10 minutos. Ao fim de cada período de tempo retirou-se uma amostra para medir a turbidez. De seguida, na Figura 4.9, apresenta-se a evolução da turbidez com o aumento da massa de CDAC introduzida.



**Figura 4.9.** Evolução da turbidez com a quantidade de massa de CDAC adicionada do efluente.

Segundo a Figura 4.9 verifica-se que houve maior impacto na diminuição da turbidez quando se introduz 40 mg de CDAC, diminuindo sempre à medida que a massa de CDAC presente aumenta. A subida de turbidez até 30 mg de adição não é considerada



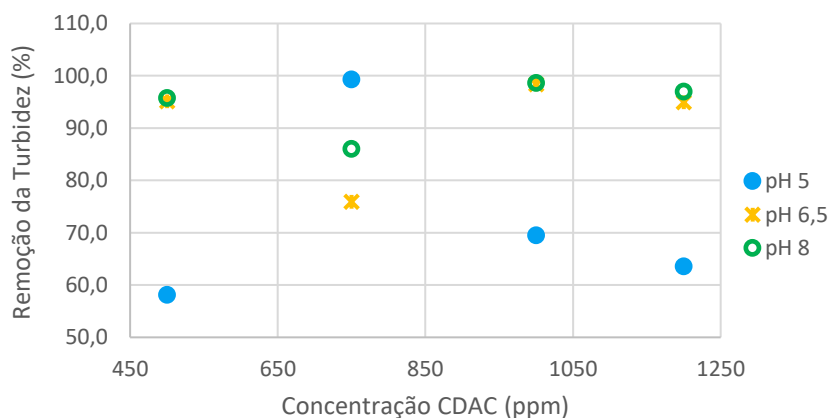
anormal uma vez que estamos a adicionar uma suspensão a outra, concluindo que nesta fase ainda não ocorreu floculação das partículas, podendo ter ocorrido apenas estabilização das mesmas. Com base na figura seleciona-se as seguintes concentrações da CDAC: 500, 750, 1 000 e 1 200 ppm para 100 mL de efluente cada.

Para o caso do floculante comercial, não se procedeu a este tipo de ensaio dado que se tinha uma concentração de referência. Partindo então desta concentração (1,2 g floculante/L efluente) selecionou-se que as concentrações para os testes posteriores seriam 200, 1 200 e 2 200 ppm. A Figura 4.10 apresenta a redução da turbidez, ao fim de 24 horas, para os diferentes pH's e concentrações, para o floculante CDAC. Exibe-se ainda a Tabela 4.5 para complementar a informação, onde se apresenta as reduções de turbidez nos diferentes instantes referidos (2, 30 min, 1, 2 e 24 horas).

**Tabela 4.5.** Resultados do desempenho do CDAC, relativos à redução da turbidez ao longo do tempo para diferentes concentrações e pHs.

Concentração	pH <sup>a)</sup>	Redução da turbidez (%)				
		2 min	30 min	1 hora	2 horas	24 horas
500 ppm	5	21,94	35,03	23,03	44,24	58,06
	6,5	-56,12	17,35	31,63	41,43	95,10
	8	-34,77	30,94	37,00	45,77	95,69
750 ppm	5	5,94	24,61	54,42	63,64	99,27
	6,5	0,41	26,73	31,63	39,18	75,92
	8	38,44	45,45	51,83	58,05	85,96
1 000 ppm	5	-18,18	28,61	17,58	32,73	69,45
	6,5	-4,49	38,16	46,12	69,80	98,37
	8	-12,12	54,39	59,17	79,74	98,56
1 200 ppm	5	-12,85	53,82	48,61	49,82	63,52
	6,5	-95,71	21,22	29,80	38,37	94,90
	8	-40,67	42,42	50,88	63,00	96,97

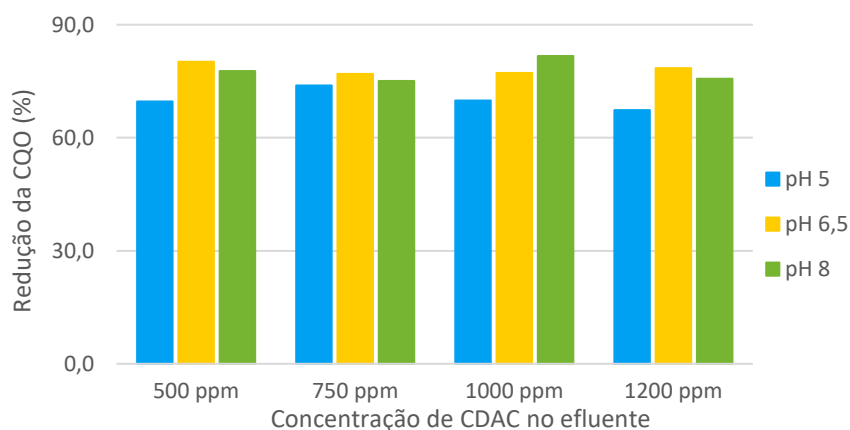
a) O efluente tem como valor de pH inicial 6,5.



**Figura 4.10.** Redução da turbidez (%) do efluente bruto a diferentes pHs, após a introdução do CDAC a diferentes concentrações.

Segundo a Tabela 4.5, verificam-se reduções de turbidez negativas ao fim de 2 minutos. Este fenómeno deve-se ao facto de se ter adicionado uma suspensão polimérica ao efluente, sendo que este não teve tempo suficiente para se dissolver e iniciar a floculação. Ao fim de 30 min, as reduções de turbidez não eram muito elevadas, porém para a concentração a 1 200 ppm a pH 5 atinge-se 53 % de redução de turbidez e para 1 000 ppm a pH 8 atinge-se uma redução de turbidez de 54 %. Para o período de 1 hora, constatam-se reduções de turbidez mais favoráveis, isto é, reduções maiores que 50 % sendo que a máxima obtida foi 59,17 % (pH 8, 1 000 ppm). Para o tempo de 2 horas, como é previsto, as reduções de turbidez aumentaram, de uma maneira geral, em 10 %, continuando a obter melhores resultados para as condições a pH 8 a 1 000 ppm (79,74 %).

Por fim, após 24 horas, e com base na Figura 4.10, averigua-se que para efluente com pH 6,5 e 8 obtém-se, na maior parte dos casos, reduções de turbidez acima dos 90 %. A floculação é mais rápida para os ensaios a pH 5 embora não resulte nos melhores resultados ao fim de 24 horas. Globalmente, os ensaios que apresentam melhores resultados foram para a concentração de 1 000 ppm. Com base nestes resultados, verifica-se uma adaptabilidade do CDAC nesta gama de pH, uma vez que se atinge reduções de turbidez acima dos 60 %. Porém, conclui-se que as condições, economicamente mais viáveis, são para pH 6,5 para as concentrações 500 e 750 ppm. Serão estas as condições utilizadas para a avaliação do tamanho dos flocos apresentada no capítulo seguinte. Embora estas condições não tenham resultado nas reduções de turbidez maiores, o facto de se introduzir menos floculante e ainda não se necessitar de ajustar o pH do efluente torna o processo mais vantajoso e favorável a nível de custos industriais. A Figura 4.11 apresenta a redução da CQO do efluente “tratado”, ao fim das 24 horas.



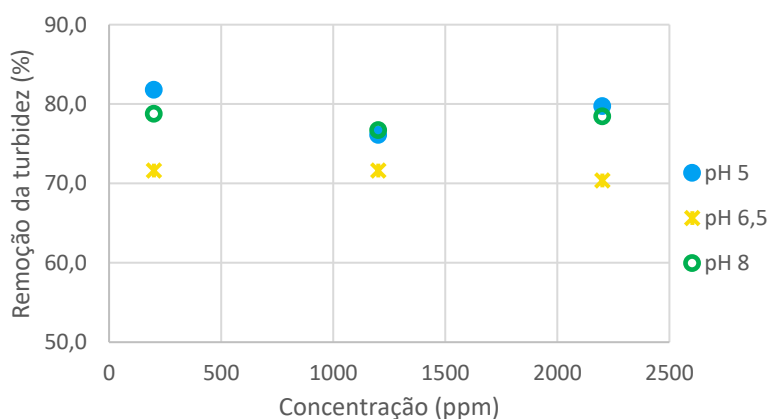
**Figura 4.11.** Resultados da redução da CQO do sobrenadante dos testes de turbidez com a CDAC, nas diferentes condições, ao fim de 24 horas.

Verifica-se que as reduções de CQO atingidas são bastante promissoras e, mais ou menos semelhantes para as diferentes condições. Porém, verifica-se, por exemplo, para o caso da concentração de CDAC de 750 ppm, que para maiores reduções de turbidez não se obtiveram maiores reduções de CQO, não existindo uma relação direta entre a diminuição da CQO e da turbidez do efluente. Embora as diferenças na redução da CQO para as várias condições não sejam muito significantes, de um modo geral, a maior redução da CQO ocorre para pH a 6,5 e 8. De seguida, apresentam-se os resultados destes ensaios, na Tabela 4.6 e na Figura 4.12, para o floculante comercial de poliacrilamida nos diferentes pH's e concentrações.

**Tabela 4.6.** Resultados do desempenho do floculante de base poliacrilamida, relativos à redução da turbidez ao longo do tempo para diferentes concentrações e pHs.

Concentração	pH <sup>a)</sup>	Redução da turbidez (%)				
		2 min	30 min	1 hora	2 horas	24 horas
200 ppm	5	62,67	65,21	61,82	69,58	81,82
	6,5	35,71	44,90	46,53	50,00	71,63
	8	30,46	59,01	62,52	63,64	78,79
1200 ppm	5	53,09	64,24	60,61	62,55	76,12
	6,5	40,00	45,10	43,47	52,24	71,63
	8	44,34	56,30	58,21	62,20	76,71
2200 ppm	5	56,97	60,12	60,36	64,00	79,76
	6,5	31,63	42,65	45,10	48,16	70,41
	8	46,57	58,21	61,88	61,88	78,47

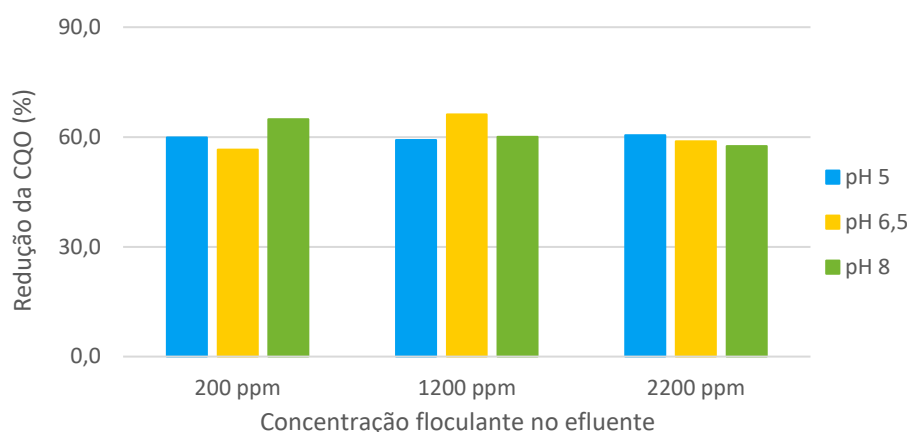
a) O efluente tem como valor de pH inicial 6,5.



**Figura 4.12.** Redução da turbidez (%) do efluente bruto a diferentes pHs, após a introdução do floculante comercial de base poliacrilamida a diferentes concentrações.

De acordo com a Tabela 4.6, verifica-se uma redução de turbidez rápida (2 min), sendo a redução máxima obtida de 62,67 % para pH 5 a 200 ppm. Contudo, após 2 horas

verifica-se que a velocidade de redução de turbidez é baixa, atingindo reduções na gama dos 50 a 70 %. Ao fim de 24 horas, constata-se um aumento na redução de 15 pontos percentuais, mostrando-se mais eficaz em meios com pH 5 e 8. A baixa redução de turbidez em relação aos ensaios realizados para CDAC, deve-se principalmente à carga superficial do polímero comercial, que é negativa. Assim, irá ocorrer repulsão entre o polímero e a maior parte das partículas. Este polímero de poliácridamida mostra-se adaptável para esta gama de pHs. Comparando ambos os polímeros, verifica-se que o polímero comercial atua mais rapidamente nos instantes iniciais, mas no final conduz a uma menor redução da turbidez do que o CDAC. As condições selecionadas para o teste seguinte de monitorização da floculação fora de 200 ppm de flocculante a pH 6,5, de modo a comparar também com os ensaios com a CDAC. A Figura 4.13 apresenta os valores obtidos da redução da CQO do sobrenadante dos testes de turbidez com o flocculante de poliácridamida, ao fim de 24 horas.



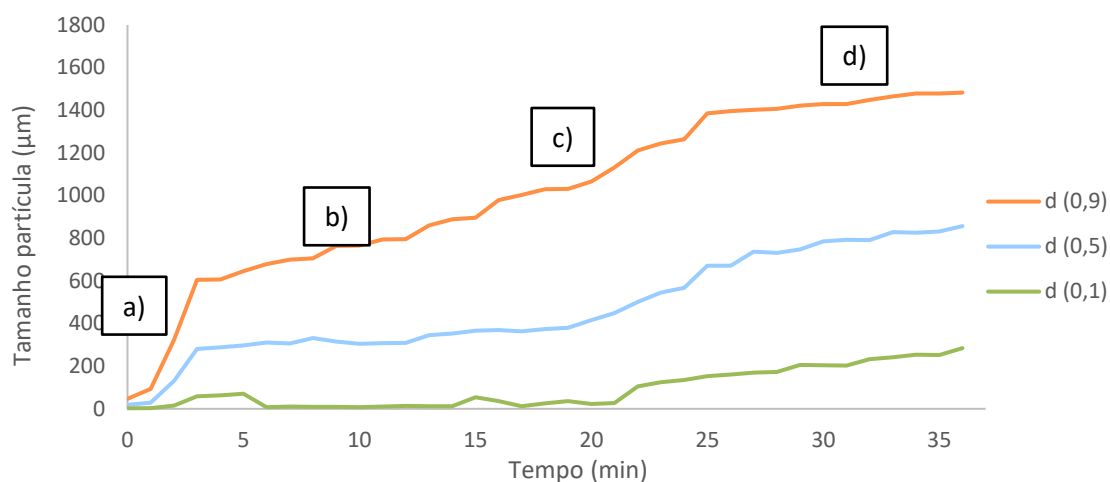
**Figura 4.13.** Resultados da CQO do sobrenadante dos testes de turbidez com o flocculante comercial de poliácridamida, nas diferentes condições, ao fim de 24 horas.

Comparando estes resultados com os obtidos para os ensaios com o flocculante de base celulósica, verifica-se que estes últimos atingem reduções um pouco mais elevadas.

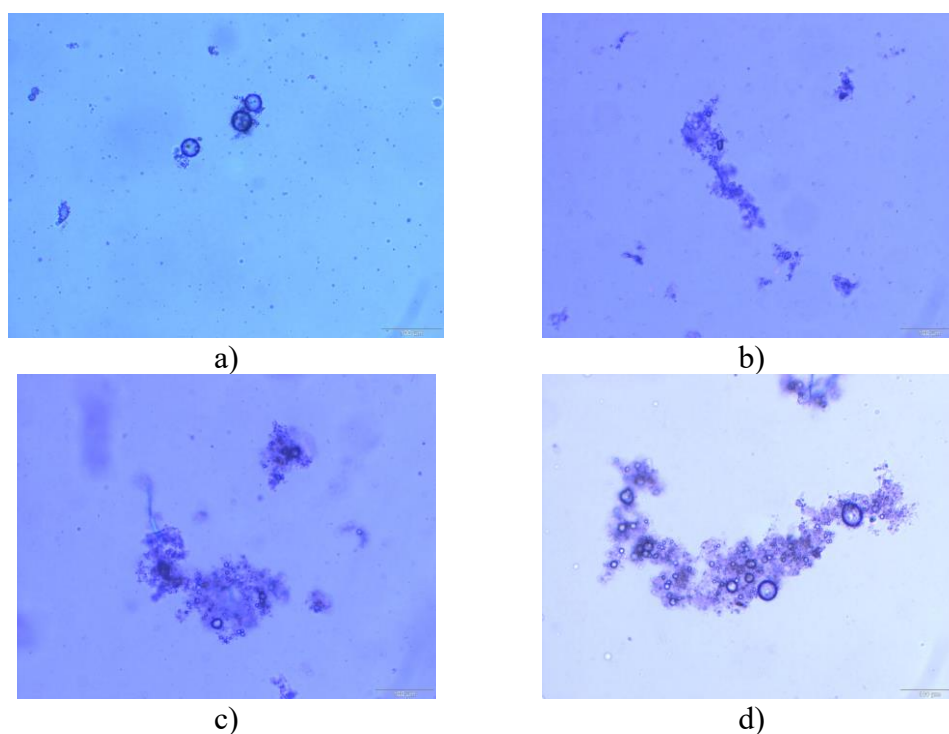
#### 4.4.2. Evolução da floculação

O estudo da evolução da floculação consiste em avaliar o tamanho das partículas, neste caso flocos, ao longo do tempo, após a adição de uma solução polimérica de CDAC e também do flocculante comercial de poliácridamida. Apresenta-se de seguida a Figura 4.14 e a Figura 4.15 onde se observa a evolução do tamanho da partícula ao longo do tempo, para o CDAC, juntamente com as imagens microscópicas dos flocos para cada instante (“a), b), c),

e d)”). As distribuições  $d(0,9)$ ,  $d(0,5)$  e  $d(0,1)$  correspondem ao percentil do tamanho de 90, 50 e 10%, respetivamente, correspondendo ao tamanho das partículas presentes.



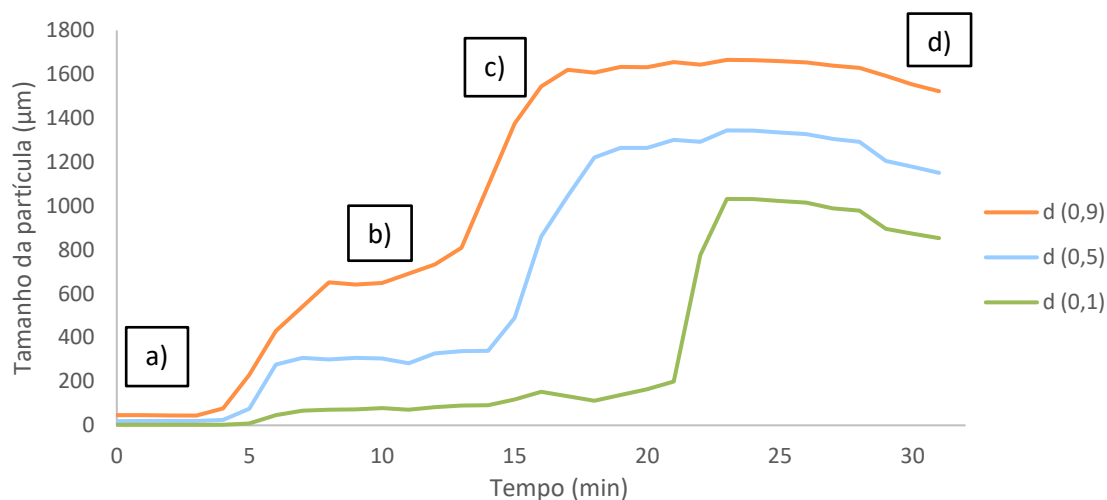
**Figura 4.14.** Evolução do tamanho da partícula formado ( $d(0,9)$ ,  $d(0,5)$ , e  $d(0,1)$ ), pela adição do floculante CDAC a 500 ppm (m/m) num pH 6,5, ao longo do tempo.



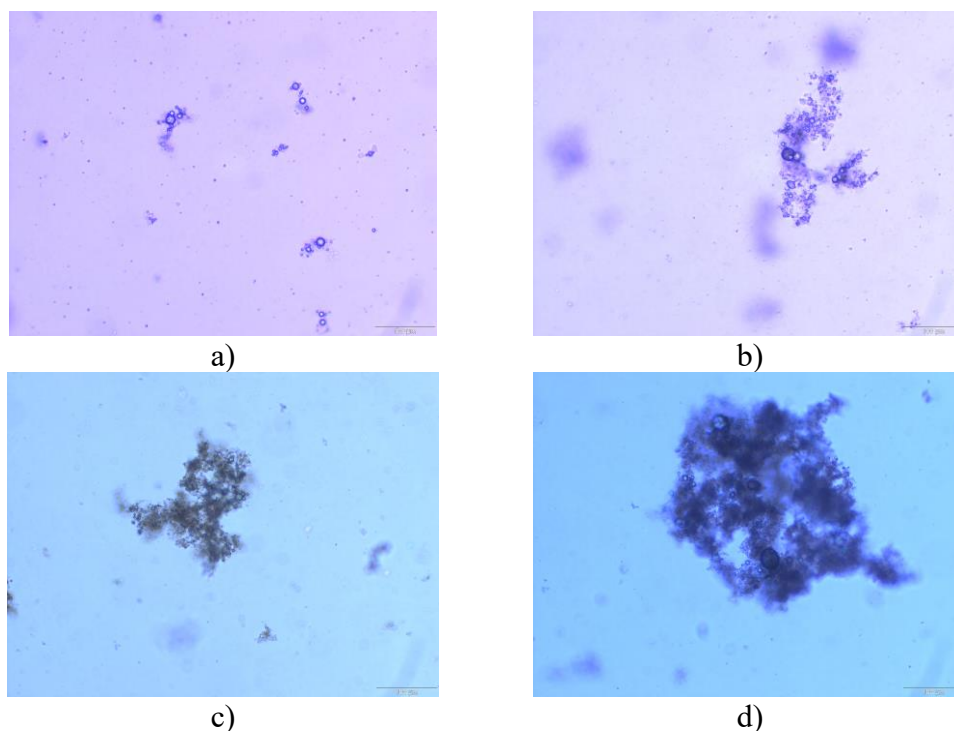
**Figura 4.15.** Imagens microscópicas dos flocos formados com uma ampliação 10 vezes, na floculação com CDAC a 500 ppm, pH 6,5.

Com base na Figura 4.14 e na Figura 4.15, verifica-se um crescimento notório dos flocos logo após a adição do polieletrólito. Estes exibem um grande crescimento aproximadamente linear, ao longo do tempo, estabilizando o seu tamanho ao fim de 30 minutos, sendo que este aumento é mais notório quando se analisa o perfil  $d(0,9)$  (percentil do tamanho de 90% correspondendo ao tamanho das partículas, tal que 50 % deles têm

tamanho igual ou inferior a este valor). Com o perfil obtido constata-se que os flocos quando formados são estáveis, aumentando progressivamente o seu tamanho. De seguida apresentar-se-á o mesmo tipo de ensaio, mas para uma concentração de 750 ppm de CDAC. As distribuições  $d(0,9)$ ,  $d(0,5)$  e  $d(0,1)$  correspondem ao percentil do tamanho de 90, 50 e 10%, respetivamente, correspondendo ao tamanho das partículas presentes.



**Figura 4.16.** Evolução do tamanho da partícula formado ( $d(0,9)$ ,  $d(0,5)$ , e  $d(0,1)$ ), pela adição do flocculante CDAC a 750 ppm (m/m) num pH 6,5, ao longo do tempo.



**Figura 4.17.** Imagens microscópicas dos flocos formados numa ampliação 10 vezes, na flocculação com CDAC a 750 ppm, pH 6,5.

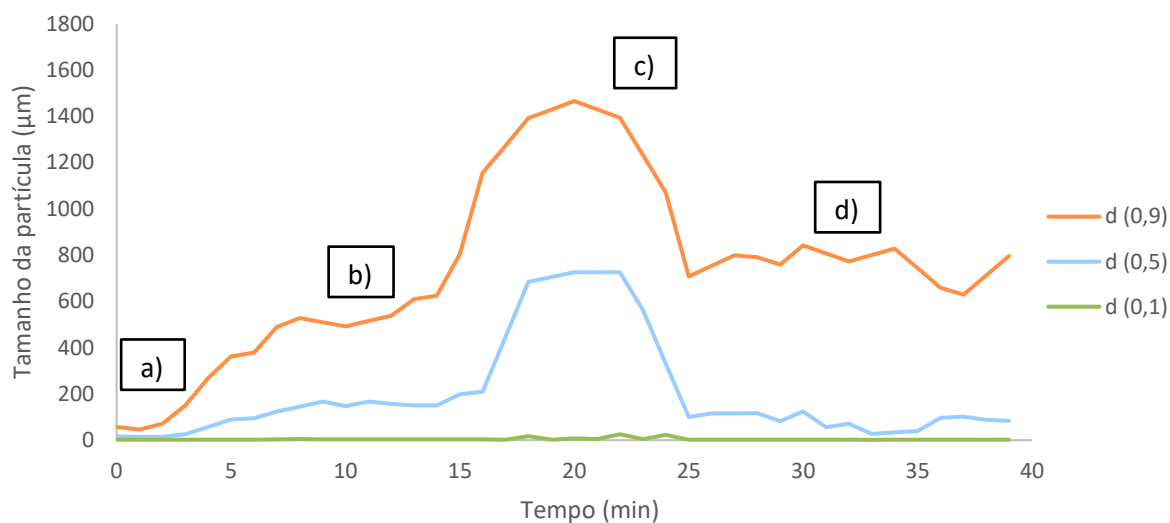
No caso deste ensaio em que a concentração de CDAC no efluente aumenta para 750 ppm e a pH 6,5, verifica-se, segundo a Figura 4.16, uma velocidade de floculação mais lenta. Após a adição do floculante de base natural, detetam-se tamanhos de partículas apreciáveis ao fim de aproximadamente 8 minutos. A mediana dos tamanhos dos flocos é, de um modo geral, maior para maiores concentrações de floculante, em particular a partir dos 20 minutos. Porém o polímero vai-se reajustando atingindo o equilíbrio de conformações ao fim de 30 minutos. Isto deve-se ao facto do efluente estar continuamente sobre agitação, promovendo a entropia do sistema e consequentemente o contacto entre as partículas e a agregação das mesmas. Outro facto a notar é que o tamanho obtido após estabilizar é ligeiramente superior ao ensaio anterior comparando com as Figura 4.15 e Figura 4.17.

Por fim, o CDAC exhibe uma boa interação com os contaminantes presentes no efluente bruto da Mistolin, nomeadamente os tensioativos. Mostrou-se ainda bons resultados para ambas as concentrações, embora a concentração preferencial, num ponto de vista industrial, seria a menor, 500 rpm.

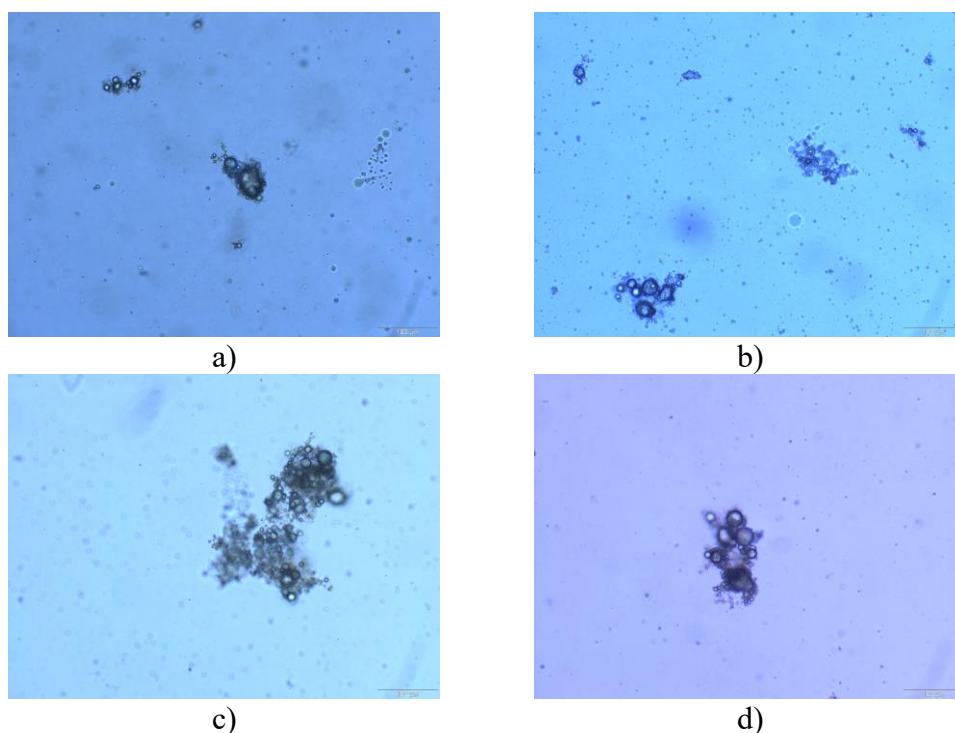
Comparando estes ensaios com os ensaios da turbidez, constata-se que para o caso de 750 ppm a pH 6,5, verifica-se uma redução de turbidez baixa face aos restantes ensaios, porém, exibiu um melhor comportamento na avaliação do tamanho dos flocos ao longo do tempo. Este acontecimento pode ser devido à flotação dos flocos nos ensaios de turbidez, dificultando a recolha da amostra.

Em relação aos mecanismos de floculação presentes em ambos os ensaios, averigua-se que são essencialmente neutralização por carga e *bridging* uma vez que o potencial zeta do floculante de base natural apresenta uma carga superficial oposta à carga da maioria das partículas presentes no efluente estudado.

Por fim, seguem-se os ensaios com o floculante comercial de poliacrilamida a uma concentração de 200 ppm a pH 6,5. Apresenta-se de igual forma, o perfil de tamanhos dos flocos ao longo do tempo juntamente com as imagens microscópicas. As distribuições  $d(0,9)$ ,  $d(0,5)$  e  $d(0,1)$  correspondem ao percentil do tamanho de 90, 50 e 10%, respetivamente, correspondendo ao tamanho das partículas presentes.



**Figura 4.18.** Evolução do tamanho da partícula formado (d(0,9), d(0,5), e d(0,1)), pela adição do flocculante de poliacrilamida a 200 ppm (m/m) num pH 6,5, ao longo do tempo.



**Figura 4.19.** Imagens microscópicas dos flocos formados numa ampliação 10 vezes, na flocação com o flocculante de poliacrilamida a 200 ppm (m/m), a pH 6,5.

Com base nas figuras apresentadas, verifica-se que os resultados obtidos são muito pobres em relação aos ensaios com o CDAC, em particular no que se refere à velocidade de flocação nos instantes iniciais. A primeira razão poderá ser porque o potencial zeta do efluente e do flocculante são ambos negativos, assim, a flocação só ocorrerá, essencialmente, com os contaminantes de carga oposta, que estão em minoria.



Averigua-se ainda a pouca estabilidade dos flocos formados, uma vez que atingem o tamanho máximo aos 20 minutos, diminuindo bastante rapidamente após esse instante. Posteriormente estabiliza o tamanho em 800  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$  para os perfis de  $d(0,9)$  e  $d(0,5)$ , respetivamente. Verifica-se que para o caso de  $d(0,1)$  não apresenta qualquer variação em relação ao tamanho das partículas.

Confrontando estes resultados com os resultados da avaliação da turbidez, nota-se que são um pouco discrepantes, uma vez que a redução de turbidez (24 horas) foi aceitável (81,82 %), contudo o ensaio da evolução da floculação não parece corresponder a essa eficácia. Possivelmente, os flocos que se formam no final, após a quebra dos flocos maiores, apesar do tamanho reduzido são mais densos que os flocos formados com o floculante de base natural, levando à eficácia na redução da turbidez, pois há uma sedimentação mais rápida.

Posto isto, o floculante CDAC é mais eficaz no tratamento deste efluente do que o floculante comercial de poliacrilamida não apenas pelo tamanho de floco atingido como também pela estabilidade dos flocos formados, o que se reflete na redução da turbidez e da CQO.



## 5. CONCLUSÃO

O presente trabalho dividiu-se em três fases. Primeiro procedeu-se a uma caracterização do efluente a tratar e da pasta que se iria utilizar na obtenção dos polieletrólitos naturais. De seguida, efetuou-se a modificação da celulose produzindo a celulose dialdeído (DAC), sendo esta posteriormente cationizada para obter a celulose dialdeído cationizada (CDAC). E por fim, estudou-se a sua aplicação em efluentes reais de uma indústria de detergentes para averiguar o seu desempenho.

A pasta da qual se partiu para a produção da CDAC consiste numa pasta kraft de *Acacia dealbata* com 3,19 % (m/m) de lignina, 76,19 % (m/m) em celulose e 22,02 % (m/m) em hemicelulose.

Em relação ao efluente bruto da Mistolin Company, SA, constata-se que a maioria dos contaminantes presentes têm carga negativa. Verificou-se ainda que em cada litro de efluente, existe, em média, mais de 2 000 mg de sólidos totais (ST) sendo os seus tamanhos médios entre 1 e 100  $\mu\text{m}$ . Com base na análise realizada com o ATR-FTIR conclui-se que os tensoativos usados nos detergentes mais produzidos encontram-se nos efluentes.

Em relação à modificação da celulose procedeu-se a uma oxidação com periodato de sódio a 70 °C durante 3 horas. A partir do produto obtido desta oxidação, a DAC, procedeu-se a uma cationização com o reagente T de Girard numa razão molar GT/aldeídos igual a 1,1, durante 1 hora a 70 °C. Para as mesmas condições, verificou-se que num dos ensaios as propriedades dos DAC's obtidos variavam (grau de substituição dos grupos hidroxilo e teor de aldeídos), e por sua vez influenciavam as características dos CDAC's (grau de substituição dos grupos catiónicos e índice de cationização). Estas variações podem dever-se à elevada variabilidade da matéria-prima utilizada, a pasta kraft de *Acacia dealbata*. Utilizou-se dois flocculantes catiónicos nos ensaios de desempenho de floculação, porém, uma vez que foram obtidos com a mesmas condições reacionais e a partir da mesma matéria-prima e também pelo fato de que as suas características eram semelhantes, não se realizou distinção entre estes ao longos dos ensaios de desempenho.

Por fim, procedeu-se a dois tipos de avaliação de desempenho na floculação. Avaliou-se a evolução da turbidez do efluente, ao longo do tempo para diferentes concentrações de floculante e pH. Nestes ensaios, conclui-se que quanto maior a concentração, até um valor máximo, mais rápida era a redução da turbidez sendo que ao fim de 30 minutos atingiu-se reduções de 50 % a 1 000 e a 1 200 ppm de concentração da CDAC. Ao fim das 24 horas, as reduções de turbidez, para as diferentes concentrações, variavam, maioritariamente, entre 60 e 98 %. Em suma, constata-se que as opções economicamente mais viáveis são a pH 6,5 nas concentrações de 500 e 750 ppm de CDAC, pelo fato de ser necessário uma menor adição de substâncias químicas ao tratamento, obtendo-se 95 e 75 % na redução da turbidez. Efetuou-se estes mesmos ensaios com o floculante de base de poliacrilamida. Neste caso, atingiu-se reduções de turbidez menores que com a CDAC (na ordem dos 75 %), sendo também notória a influência do pH.

Em relação aos resultados da CQO, verifica-se que se atingiram reduções elevadas face ao valor inicial. As condições em que a remoção foi ótima foram para os pH's a 6,5 e 8, onde atingiu-se percentagens acima de 75 %. Porém, não foi possível estabelecer uma relação direta entre a remoção da CQO e a remoção da turbidez.

No segundo teste de desempenho da floculação estudou-se a evolução do tamanho dos flocos ao longo do tempo. Estes ensaios foram realizados com as concentrações que se concluíram ser mais vantajosas do teste anterior. Em relação aos ensaios com a CDAC, os flocos formados eram estáveis, estabilizando o seu tamanho ao fim de 30 min, alcançando melhores resultados para pH 6,5 para uma concentração de floculante de 750 ppm. Comparando os ensaios entre a CDAC e o floculante de poliacrilamida, constata-se que este último teve menos sucesso, visto que os flocos formados não eram estáveis, pois o seu tamanho atingia um valor máximo, diminuindo de seguida rapidamente. A taxa de floculação com a poliacrilamida foi mais lenta.

Com base nestes ensaios, conclui-se que o floculante de base natural é bastante eficaz no tratamento do efluente da indústria de detergente, mostrando-se ser mais bem sucedido que o floculante comercial de base poliacrilamida. Assim, constata-se que a CDAC é uma alternativa eficiente no tratamento do efluente da Mistolin. Contudo, esta conclusão não engloba o seu desempenho noutros efluentes industriais.

### **Sugestões para trabalhos futuros**

- Estudar aprofundadamente a reprodutibilidade do método de síntese do floculante natural;
- Estudar a possibilidade de outros materiais lignocelulósicos para obter uma floculante de base natural;
- Estudar a solubilidade do polieletrólito formado no meio aquoso;
- Determinar os pesos moleculares dos floculantes de base natural, assim como do floculante comercial;
- Estudar a biodegradabilidade do floculante natural com o tempo;
- Avaliar a viabilidade econômica da síntese do floculante natural;
- Estudar a influência de um sistema duplo, com um coagulante, nos ensaios de floculação;
- Avaliar o desempenho da CDAC em outros efluentes industriais, incluindo em efluente da Mistolin recolhido em diferentes dias, e até mesmo em efluentes municipais;
- No caso do efluente industrial em estudo, avaliar o que chega à ETARi, com base nas soluções que são produzidas em cada dia, de modo a implementar as condições ótimas de operação (pH, concentração de floculante, agitação).



---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Franjic, “Importance of Environment Protection on the Global Level,” *Sci. J. Res. Rev.*, vol. 1, no. 2, pp. 1–5, 2018, doi: 10.33552/sjrr.2018.01.000506.
- [2] C. S. Lee, J. Robinson, and M. F. Chong, “A review on application of flocculants in wastewater treatment,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 92, no. 6, pp. 489–508, 2014, doi: 10.1016/j.psep.2014.04.010.
- [3] R. Yang, H. Li, M. Huang, H. Yang, and A. Li, “A review on chitosan-based flocculants and their applications in water treatment,” *Water Res.*, vol. 95, no. 2015, pp. 59–89, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.02.068.
- [4] J. Bratby, *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, 3rd ed. London: IWA Publishing, 2016.
- [5] H. Liimatainen, J. Sirviö, O. Sundman, M. Visanko, O. Hormi, and J. Niinimäki, “Flocculation performance of a cationic biopolymer derived from a cellulosic source in mild aqueous solution,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 20, pp. 9626–9632, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2011.07.099.
- [6] P. Souza-Alonso, J. Rodríguez, L. González, P. Lorenzo, and P. Lorenzo paulalorenzo, “Here to stay. Recent advances and perspectives about Acacia invasion in Mediterranean areas,” *Ann. For. Sci.*, vol. 74, no. 3, pp. 1–20, 2017, doi: 10.1007/s13595-017-0651-0.
- [7] Quercus - Associação Nacional de Conservação da Natureza, “Infestantes Invasoras Lenhosas: O problema das acácias em Portugal,” 2018. <https://www.quercus.pt/comunicados/2018/fevereiro/5538-infestantes-invasoras-lenhosas-o-problema-das-acacias-em-portugal> (accessed Jun. 12, 2021).
- [8] J. Rodríguez, P. Lorenzo, and L. González, “Different growth strategies to invade undisturbed plant communities by *Acacia dealbata* Link,” *For. Ecol. Manage.*, vol. 399, pp. 47–53, 2017, doi: 10.1016/j.foreco.2017.05.007.
- [9] “Grupo de Empresas MSTN,” *MSTN Group*. <http://www.mstn.pt/> (accessed Feb. 22, 2021).
- [10] Mistolin Company SA, “Mistolin @ HIPERSUPER.”

- <https://mistolincompany.com/mistolin-hipersuper/> (accessed Sep. 07, 2021).
- [11] “Mistolin com certificação única no sector nacional dos detergentes,” *Notícias de Aveiro*, 2021. <https://www.noticiasdeaveiro.pt/mistolin-com-certificacao-unica-no-sector-nacional-dos-detergentes> (accessed Jun. 14, 2021).
- [12] Mistolin Company SA, “Recepção,” 2021.
- [13] “A Empresa,” *Mistolin Company*. <https://mistolincompany.com/the-company/> (accessed Feb. 24, 2021).
- [14] “3. Tratamento de águas residuais.” <http://www.fao.org/3/t0551e/t0551e05.htm> (accessed Apr. 05, 2021).
- [15] G. Tchobanoglos, H. D. Stensel, and F. L. Burton, *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4th ed. 2003.
- [16] S. K. Sharma and R. Sanghi, *Advances in Water Treatment and Pollution Prevention*. Springer Science & Business Media, LLC, 2012.
- [17] A. Sonune and R. Ghate, “Developments in wastewater treatment methods,” *Desalination*, vol. 167, no. 1–3, pp. 55–63, 2004, doi: 10.1016/j.desal.2004.06.113.
- [18] R. Droste and R. Gehr, *Theory and Practice of Water and Wastewater Treatment*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc, 2019.
- [19] V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, “Chemical treatment technologies for waste-water recycling - An overview,” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 16, pp. 6380–6388, 2012, doi: 10.1039/c2ra20340e.
- [20] J. B. van Lier, N. Mahmoud, and G. Zeeman, “Anaerobic Wastewater Treatment,” in *Biological wastewater treatment: principles, modelling and design*, IWA Publishing, 2008, pp. 415–456.
- [21] S. C. Ameta, “Introduction,” in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, 1st ed., Academic Press, 2018, pp. 1–12.
- [22] E. S. Tarleton and R. J. Wakeman, “3. Pretreatment of suspensions,” in *Solid/Liquid Separation*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, 2007, pp. 126–151.
- [23] A. Matilainen, M. Vepsäläinen, and M. Sillanpää, “Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 159, no. 2, pp. 189–197, 2010, doi: 10.1016/j.cis.2010.06.007.
- [24] T. Li, Z. Zhu, D. Wang, C. Yao, and H. Tang, “Characterization of floc size,



- strength and structure under various coagulation mechanisms,” *Powder Technol.*, vol. 168, no. 2, pp. 104–110, 2006, doi: 10.1016/j.powtec.2006.07.003.
- [25] J. Gregory and S. Barany, “Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 169, no. 1, pp. 1–12, 2011, doi: 10.1016/j.cis.2011.06.004.
- [26] B. Bolto and J. Gregory, “Organic polyelectrolytes in water treatment,” *Water Res.*, vol. 41, no. 11, pp. 2301–2324, 2007, doi: 10.1016/j.watres.2007.03.012.
- [27] E. Guibal and J. Roussy, “Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan),” *React. Funct. Polym.*, vol. 67, no. 1, pp. 33–42, 2007, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.08.008.
- [28] R. Miranda, A. Blanco, E. De Fuente, and C. Negro, “Separation of contaminants from drinking process water by dissolved air flotation: effect of flocculant charge density,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 14, pp. 3732–3754, 2008.
- [29] B. R. Sharma, N. C. Dhuldhoya, and U. C. Merchant, “Flocculants - An ecofriendly approach,” *J. Polym. Environ.*, vol. 14, no. 2, pp. 195–202, 2006, doi: 10.1007/s10924-006-0011-x.
- [30] Mistolin Company SA, “Sistema de Tratamento do efluente industrial,” 2021.
- [31] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, and D. L. Cocke, “Electrocoagulation (EC) — science and applications,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 84, no. 1, pp. 29–41, 2001.
- [32] P. M. da S. Madureira, “Otimização de um Sistema de Tratamento de Efluentes Industriais por Eletrocoagulação instalado na Mistolin , S.A.,” Tese de Mestrado. Universidade de Aveiro, 2018.
- [33] A. S. Fajardo, R. C. Martins, and R. M. Quinta-Ferreira, “Treatment of a Synthetic Phenolic Mixture by Electrocoagulation using Al, Cu, Fe, Pb, and Zn as Anode Materials,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 47, pp. 18339–18345, 2014, doi: 10.1021/ie502575d.
- [34] B. Petruševski, A. N. van Breemen, and G. Alaerts, “Effect of permanganate pre-treatment and coagulation with dual coagulants on algae removal in direct filtration,” *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*, vol. 45, no. 5, pp. 316–326, 1996.
- [35] G. Herth, G. Schornick, and F. L. Buchholz, “Polyacrylamides and Poly(Acrylic

- Acids),” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, pp. 1–16, 2015.
- [36] I. S. Turovkiy and P. K. Mathai, *Wastewater Sludge Processing*, 1st ed. 2006.
- [37] Y. Cui, W. Zhu, S. Wu, J. Liu, H. Hou, and N. Lin, “The role of lime in dredged mud dewatered by a plate and frame filter press and potential substitutes,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 14, pp. 17331–17342, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-12207-8.
- [38] M. Showell, “Part D: Formulation,” in *Handbook of Detergents*, CRC Press, 2006.
- [39] U. Zoller, “Part E: Applications,” in *Handbook of Detergents*, CRC Press, 2008.
- [40] K. Holmberg, B. Jonsson, B. Kronberg, and B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed. John Wiley & Sons, Ltd, 2002.
- [41] G. Liu, M. Ozores-Hampton, G. McAvoy, B. Hogue, and C. A. Snodgrass, “Application of Surfactants in Commercial Crop Production for Water and Nutrient Management in Sandy Soil,” *Univ. Florida, Inst. Food Agric. Sci. Electron. Data Inf. Source*, 2013, doi: 10.32473/edis-hs1230-2013.
- [42] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [43] B. E. Rapp, “Surface tension,” in *Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*, Oxford University Press, 2017, pp. 421–444.
- [44] T. F. Tadros, *Applied Surfactants: principles and applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [45] G. Broze, “Part A: Properties,” in *Handbook of Detergents*, Marcel Dekker, Inc, 1999.
- [46] M. Morais, E. Marchante, and H. Marchante, “Big troubles are already here: risk assessment protocol shows high risk of many alien plants present in Portugal,” *J. Nat. Conserv.*, vol. 35, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1016/j.jnc.2016.11.001.
- [47] H. Hirsch, D. M. Richardson, A. Pauchard, and J. J. Le Roux, “Genetic analyses reveal complex introduction histories for the invasive tree *Acacia dealbata* Link around the world,” *Divers. Distrib.*, vol. 27, no. 2, pp. 360–376, 2021, doi: 10.1111/ddi.13186.
- [48] C. M. Popescu, G. Singurel, M. C. Popescu, C. Vasile, D. S. Argyropoulos, and S. Willför, “Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction methods to establish the differences between hardwood and softwood,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 77, no. 4,

- pp. 851–857, 2009, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.03.011.
- [49] R. Shmulsky and P. D. Jones, *Forest Products and Wood Science An Introduction: Sixth Edition*. 2011.
- [50] R. B. Hoadley, *Understanding Wood: A craftsman's guide to wood technology*. The Tauton Press, Inc, 2000.
- [51] D. Klemm, B. Heublein, H. Fink, and A. Bohn, “Cellulose : Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material Angewandte,” *Polym. Sci.*, vol. 44, pp. 3358–3393, 2005, doi: 10.1002/anie.200460587.
- [52] K. Grenda, “Modification of Natural Polymers and Natural By - Products for Coagulation and Flocculation Purposes,” PhD Thesis. Department of Chemical Engineering, University of Coimbra, 2018.
- [53] A. Nair, N. B. Ithnin, H. L. Sim, S. Darby, and T. Centre, “Energy Crops,” in *Encyclopedia of Applied Plant Sciences*, 2nd ed., vol. 3, Elsevier, Ltd, 2017, pp. 164–176.
- [54] P. J. T. Ferreira, “Estudos de Pastas kraft de Eucalyptus globulus: Características estruturais e aptidão papeleira,” Universidade de Coimbra, 2000.
- [55] E. Brännvall, “Overview of Pulp and Paper Process,” in *Pulping chemistry and technology*, De Gruyter, 2009, pp. 1–12.
- [56] M. D' Almeida and P. Philip, *Celulose e Papel*, 2nd ed. São Paulo, Brasil: SENAI, Departamento Regional de São Paulo, Escola Theobaldo De Nigris IPT, Centro Técnico em Celulose e PapeL, 1988.
- [57] J. Sirviö, A. Honka, H. Liimatainen, J. Niinimäki, and O. Hormi, “Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 86, no. 1, pp. 266–270, 2011, doi: 10.1016/j.carbpol.2011.04.046.
- [58] L. Pellizzer, “Synthesis of cellulose-based flocculants and performance tests,” Master's Thesis. Department of Chemical Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Coimbra, 2016.
- [59] D. Morantes, E. Muñoz, D. Kam, and O. Shoseyov, “Highly charged cellulose nanocrystals applied as a water treatment flocculant,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2, p. 272, 2019, doi: 10.3390/nano9020272.
- [60] K. Grenda, J. Arnold, J. A. F. Gamelas, and M. G. Rasteiro, “Environmentally

- friendly cellulose-based polyelectrolytes in wastewater treatment,” *Water Sci. Technol.*, vol. 76, no. 6, pp. 1490–1499, 2017, doi: 10.2166/wst.2017.299.
- [61] K. Grenda, J. A. F. Gamelas, J. Arnold, O. J. Cayre, and M. G. Rasteiro, “Cationization of Eucalyptus wood waste pulps with diverse lignin contents for potential application in colored wastewater treatment,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 60, pp. 34814–34826, 2019, doi: 10.1039/c9ra05757a.
- [62] A. M. B. R. Veríssimo, “Uso de polieletrólitos baseados em celulose no tratamento de efluentes industriais,” Universidade de Coimbra, 2018.
- [63] D. C. Moreira, “Produção de polieletrólitos de base celulósica a partir de resíduos florestais e aplicação no tratamento de águas de efluentes industriais,” Universidade de Coimbra, 2021.
- [64] K. Grenda, J. Arnold, J. A. F. Gamelas, O. J. Cayre, and M. G. Rasteiro, “Flocculation of silica nanoparticles by natural, wood-based polyelectrolytes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 231, p. 115888, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.115888.
- [65] R. Almeida, F. Cisneros, C. V. T. Mendes, M. G. V. S. Carvalho, M. G. Rasteiro, and J. A. F. Gamelas, “Valorisation of invasive plant species in the production of polyelectrolytes,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 167, p. 113476, 2021, doi: 10.1016/j.indcrop.2021.113476.
- [66] L. W. Zhang *et al.*, “Flocculation Performance of Hyperbranched Polyethylenimine-Grafted Cellulose in Wastewater Treatment,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 1592–1601, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02343.
- [67] A. Sluiter *et al.*, “Determination of structural carbohydrates and lignin in Biomass,” *Lab. Anal. Proced.*, no. TP-510-42618, p. 17, 2012, [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>.
- [68] R. B. Baird, A. D. Eaton, and E. W. Rice, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 23rd ed. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.
- [69] Malvern Panalytical, “Zetasizer Nano Range - Support,” 2014. <https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/zetasizer-range/zetasizer-nano-range> (accessed Aug. 30, 2021).
- [70] Lovibond, “Photometer MD 600,” 2021. <https://www.lovibond.com/pt/PW/Análise-de-Água/Produtos/Instrumentos-laboratoriais-e-portáteis/Fotômetros/Série->

- Fotómetro-MD-600/MD-600 (accessed Aug. 30, 2021).
- [71] Bruker, “Compact FT-IR Spectrometer ALPHA II.”  
<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/alpha-ii-compact-ft-ir-spectrometer.html> (accessed Aug. 30, 2021).
- [72] Malvern Panalytical, “Mastersizer 2000.”  
<https://www.malvernpanalytical.com/en/support/product-support/mastersizer-range/mastersizer-2000/index.html> (accessed Aug. 30, 2021).
- [73] Olympus, “BH2 Series.” [https://www.olympus-lifescience.com/en/technology/museum/micro/1980\\_01/](https://www.olympus-lifescience.com/en/technology/museum/micro/1980_01/) (accessed Aug. 30, 2021).
- [74] I. M. Bird, “High performance liquid chromatography: Principles and clinical applications.,” *Br. Med. J.*, vol. 299, no. 6702, pp. 783–787, 1989, doi: 10.1136/bmj.299.6702.783.
- [75] J. D. Clogston and A. K. Patri, “Zeta potential measurement.,” *Methods Mol. Biol.*, vol. 697, pp. 63–70, 2011, doi: 10.1007/978-1-60327-198-1\_6.
- [76] S. Bhattacharjee, “DLS and zeta potential - What they are and what they are not?,” *J. Control. Release*, vol. 235, pp. 337–351, 2016, doi: 10.1016/j.jconrel.2016.06.017.
- [77] V. A. Hackley, L.-S. Lum, V. Gintautas, and C. F. Ferraris, *Particle Size Analysis by Laser Diffraction Spectrometry: Application to Cementitious Powders*. US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, 2004.
- [78] “Difração Laser (LD, Laser Diffraction).”  
<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/laser-diffraction> (accessed Apr. 29, 2021).
- [79] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, *Principles of Instrumental Analysis*, 7th ed. Cengage Learning, 2018.
- [80] “Guide to FTIR Spectroscopy - Bruker.” <https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html> (accessed Feb. 25, 2021).
- [81] G. Ramer and B. Lendl, “Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Encycl. Anal. Chem.*, 2013, doi: 10.1002/9780470027318.a9287.
- [82] Labroots, “ATR-FTIR.” <https://www.labroots.com/tag/atr-ftir/virtual-events> (accessed Feb. 25, 2021).

- [83] Malvern Panalytical, “Espalhamento de luz dinâmico (DLS).”  
<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering> (accessed Apr. 28, 2021).
- [84] Malvern Panalytical, “An Introduction to Dynamic Light Scattering (DLS).”  
<https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/technical-notes/TN101104DynamicLightScatteringIntroduction> (accessed Apr. 28, 2021).
- [85] S. K. Jain and V. P. Singh, “Water Quality Modeling,” in *Water Resources Systems Planning and Management*, vol. 51, Elsevier, 2003, pp. 743–786.
- [86] ECHA, “Amides, coco, N-[3-(dimethylamino)propyl], N-oxides.”  
<https://echa.europa.eu/pt/registration-dossier/-/registered-dossier/26583> (accessed Apr. 01, 2021).

---

# ANEXOS

---





## ANEXO A – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### A.1. Condições reacionais da reação de cationização com CHPTAC

Apresenta-se primeiramente as condições operacionais da reação de cationização da celulose com CHPTAC. A metodologia experimental deste procedimento consiste em dispersar a celulose numa solução aquosa de NaOH (13 % (m/m)) pré-arrefecida a 0 °C. A suspensão é deixada a agitar durante 1 hora à temperatura ambiente. A razão molar entre o NaOH/AGU é igual a 12,9 [58]. A Tabela - Anexo A - 1 apresenta então as condições reacionais utilizadas para os floculantes testados no efluente industrial, assim como a sua caracterização.

**Tabela - Anexo A - 1.** Condições reacionais da obtenção dos floculantes utilizados para os ensaios de floculação, juntamente com a sua caracterização.

	Razão molar <sup>a)</sup>	Tempo (h)	T (°C)	Tamanho (d.nm)	PDI <sup>b)</sup>	ZP <sup>c)</sup> (mV)	DS <sup>d)</sup>	Corantes <sup>e)</sup>	Referência
Sistema duplo	9	3,15	60	172,9	0,483	+44,1	0,62	<i>Brilliant Yellow</i>	Pellizzer <i>et. al</i> (2016)
	9	4	60	213,8	0,448	+45,5	0,70	<i>Flora red 2</i>	
	9	3	60	128,3	0,373	+47,3	1,05	<i>Acid Black;</i> <i>Methylene Blue;</i> <i>Basic Green 1.</i>	
Sistema simples	9	4	60	-	-	-	0,85	<i>Acid Black;</i> <i>Brilliant Yellow;</i> <i>Flora red2;</i> <i>Orange2.</i>	

a) Razão molar entre o CHPTAC/AGU; b) índice de polidispersividade; c) ZP – Potencial zeta; d) DS – grau de substituição; e) Corantes em que se utilizou os floculantes

No caso de Morantes *et. al* (2018), procedeu a uma reação semelhante, mas com nanocristais de celulose (CNC). Aqui, uma solução de NaOH foi adicionada a uma dispersão de CNC a 2 % (m/m), de modo a obter uma concentração deste de 2 M. Esta solução foi agitada durante 30 minutos à temperatura ambiente. De seguida, adicionou-se o reagente CHPTAC em diferentes razões molares, em relação à celulose. Deixou-se reagir a 25 °C durante diferentes períodos de tempo. A tabela seguinte apresenta os floculantes que obtiveram melhores resultados em termos de potencial zeta, e que foram utilizados para os ensaios de floculação.

**Tabela - Anexo A - 2.** Condições reacionais da obtenção dos floculantes utilizados para os ensaios de floculação, juntamente com a sua caracterização.

Razão molar <sup>a)</sup>	Tempo (h)	Tamanho (d.nm)	PDI <sup>b)</sup>	ZP <sup>c)</sup> (mV)	DS <sup>d)</sup>	Referência
12	4	305,8	0,3	+40,4	0,23	Morantes <i>et al.</i> (2018)
	8	234,7	0,2	+40,1	0,24	
	24	300,7	0,2	+38,8	0,32	

a) Razão molar entre o CHPTAC/AGU; b) índice de polidispersividade; c) ZP – Potencial zeta; d) DS – grau de substituição;

## A.2. Condições reacionais da reação de cationização da celulose com regente T de Girard

Em relação à reação de cationização, os procedimentos da literatura eram semelhantes entre si, porém usaram condições de reação diferentes, obtendo produtos com características diferentes. A Tabela - Anexo A - 3 apresenta as condições reacionais na obtenção da DAC, juntamente com as suas características relevantes.

**Tabela - Anexo A - 3.** Condições reacionais na obtenção da DAC. (Condições fixas: 4 g de pasta (4% consistência) e 7,2 g de LiCl e 300 mL de água destilada)

DAC	m NaIO <sub>4</sub> (g)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Teor em aldeídos (mmol/g)	Referência
1	10,56	24	55	13,67	Sirviö <i>et. al</i> (2011)
2	8,20	3	75	11,8	Liimatainen <i>et. al</i> (2011)
3	9,84	3	75	13,1	
4	10,56	24	55	13,7	Grenda <i>et. al</i> 2017
5	8,20	3,5	70	9,97	
6	8,20	3	70	9,73	Veríssimo <i>et. al</i> (2018)
				8,89	
				8,86	
7	8,20	3	75	Pasta <sub>Cp</sub> =10,17;	Grenda <i>et. al</i> (2019) <sup>a)</sup>
				Pasta <sub>waq</sub> =10,15 a	
				10,47	
8	8,20	3	75	Pasta <sub>w</sub> =10,35 a	Moreira <i>et. al</i> (2021)
				10,40	
				10,96	
9	8,20	3	50	5,36	Almeida <i>et. al</i> (2021)
				7,85	
				9,51	
10	8,20	3	70	9,39	Almeida <i>et. al</i> (2021)
				8,25	

a) Neste caso, procedeu-se a uma extração da pasta de duas maneiras distintas (Pasta<sub>waq</sub> (D2, D3) e Pasta<sub>w</sub> (D1, D4)) obtendo-se 4 pastas, sendo estas posteriormente modificadas. Na modificação utilizou-se também uma pasta branqueada, Pasta<sub>Cp</sub>.

A tabela seguinte, expõe as condições reacionais utilizadas na obtenção da CDAC juntamente com o seu índice de cationização e com o seu potencial zeta. Quer na

tabela anterior, quer nesta, as condições apresentadas correspondem aos floculantes utilizados nos ensaios de floculação pelos autores referidos.

**Tabela - Anexo A - 4.** Condições reacionais na obtenção da CDAC, que correspondem aos DAC da Tabela - Anexo A - 3.

CDAC	T (°C)	Tempo (h)	Razão molar (GT/aldeídos)	Índice de cationização (mmol/g)	ZP (mV)	Referência	
1	Ambiente	24	7,80	4,07	-	Sirviö <i>et al.</i> (2011)	
		48		4,03	-		
		72		4,27	-		
2	70	30 min	3,90	3,13	+31		
	80		7,80	3,41	+25		
3	80	30 min	1,95	2,92	+29	Liimatainen <i>et al.</i> (2011)	
	60		3,90	3,13	+31		
	80		7,80	3,66	+30		
4	60	30 min	7,80	3,93	+42		
5	70	1	3,90	3,85	+69	Grenda <i>et al.</i> (2017)	
6	70	1	3,90	3,03	+51	Veríssimo <i>et al.</i> (2018)	
			5,85	3,20	+55		
			3,89	3,09	+53		
7	70	1	(Pasta <sub>Cp</sub> )	3,90	3,74	+52	Grenda <i>et al.</i> (2019) <sup>a)</sup>
			(Pasta <sub>waq</sub> D2)	0,975	3,08	+54	
			(Pasta <sub>waq</sub> D3)	3,90	3,62	+55	
				0,975	3,15	+51	
			(Pasta <sub>w</sub> D1)	3,90	3,37	+52	
				0,975	3,17	+50	
			(Pasta <sub>w</sub> D2)	3,90	2,95	+52	
	0,975	2,88	+53				
8	70	1	3,90	3,74	+53	Grenda <i>et al.</i> (2020)	
			0,975	3,08	+52		
9	70	1	1	2,21	-	Moreira <i>et al.</i> (2021)	
			4	2,72	-		
			1	2,59	-		
10	70	1	4	3,23	-	Almeida <i>et al.</i> (2021)	
			3,90	3,60	+42,8		
			1,95	3,25	+39		
			1,95	3,00	+44,3		

a) Pasta<sub>Cp</sub>, Pasta<sub>waq</sub> e Pasta<sub>w</sub> correspondem aos processos utilizados na extração da pasta.

A Tabela - Anexo A - 5 sintetiza o método de síntese da floculação, juntamente com os resultados dos ensaios de floculação presentes na literatura.

Tabela - Anexo A - 5. Resultados dos ensaios de floculação com polieletrólitos catiónicos de base celulose da literatura

Pasta/Fonte	Matéria-prima Composição	Coagulante	Floculante	Efluente	Resultados	Referência
Pasta química branqueada de Eucalipto	Sem informação	Bentonite a várias concentrações	Cationização da solução NaOH-celulose com CHPTAC, recuperando-se a celulose dissolvida.	Soluções padrão de corante (15mg/L)	<p><i>Acid Black</i>: 0,133%(m/m) bentonite, 15,90ppm CC, pH 2,79, 1h, 90,7% de remoção de cor.</p> <p><i>Methylene Blue</i>: 0,067%(m/m) bentonite, 15,90ppm CC, pH 7,60, 1h, 99,8% de remoção de cor.</p> <p><i>Basic Green 1</i>: 0,067%(m/m) bentonite, 10,60ppm CC, pH 2,90, 1h, 99,5% de remoção de cor.</p> <p><i>Brilliant Yellow</i>: 0,333%(m/m) bentonite, 31,80ppm CC, pH 7,12, 24h, 74,4% de remoção de cor.</p> <p><i>Orange 2</i>: não apresentou bons resultados.</p> <p><i>Flora red 2</i>: 0,067 % (m/m) bentonite, 21,20ppm CC, pH 3,54, 1h, 88,0% de remoção de cor.</p>	Pellizzer <i>et al.</i> (2016)
		Sem coagulante	Reação entre a solução NaOH-celulose com CHPTAC, recuperando-se a celulose não dissolvida.		<p><i>Acid Black</i>: 133,34ppm CC, pH 4,71, 30min, 200rpm, 99,3% de remoção de cor.</p> <p><i>Brilliant Yellow</i>: 33,33ppm CC, pH 5,23, 30min, 200rpm, 88,2% de remoção de cor.</p> <p><i>Flora red 2</i>: 133,33ppm CC, pH 3,94, 1h, 200rpm, 96,6% de remoção de cor.</p> <p><i>Orange 2</i>: 133,33ppm CC, pH inicial, 15min, 200rpm, 96,1% de remoção de cor.</p>	
Nanocristais de celulose (CNC)	Sem informação	Sem coagulante	Cationização de uma solução CNC-NaOH com CHPTAC	Suspensão de sílica (SiO <sub>2</sub> ) a 0,25% (m/m)	Redução de turbidez de 99,7% com uma concentração de 2ppm. A variação do pH (4, 7 e 10) não afetou a eficácia no tratamento. A quantidade necessária de flocculantes aumentou para pH mais básico.	Morantes <i>et al.</i> (2018)
Pasta de <i>Betula varrucosa</i> e <i>Betula pendula</i>	Celulose 74,8 %; Hemicelulose 23,6 %; Glucomanan 1,1%; Lignina total 0,4%; Extratáveis 0,08 %	Sem coagulante	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Suspensão de carbonato de cálcio moído a 1 % (m/m)	Verifica-se que a transmitância medida no comprimento de onda de 800 nm atingiu o seu máximo em ~55 % partindo de 16% a uma dose de 0,5 mg/g de CDAC.	Sirviö <i>et al.</i> (2011)
Pasta de <i>Betula varrucosa</i> e <i>Betula pendula</i> .	Celulose 74,8 %; Hemicelulose 23,6 %; Glucomanan 1,1%; Lignina total 0,4%; Extratáveis 0,08 %	Sem coagulante	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Suspensão de kaolin com 1 % (m/m) em sólidos	Concentração ótima de CDAC (4,5 mg/g), obteve-se um aumento de transmitância (800nm) de 10% para 60%. A eficácia da floculação manteve-se constante para a gama de pH 3 a 8,5, decrescendo para condições mais alcalinas.	Liimatainen <i>et al.</i> (2011)

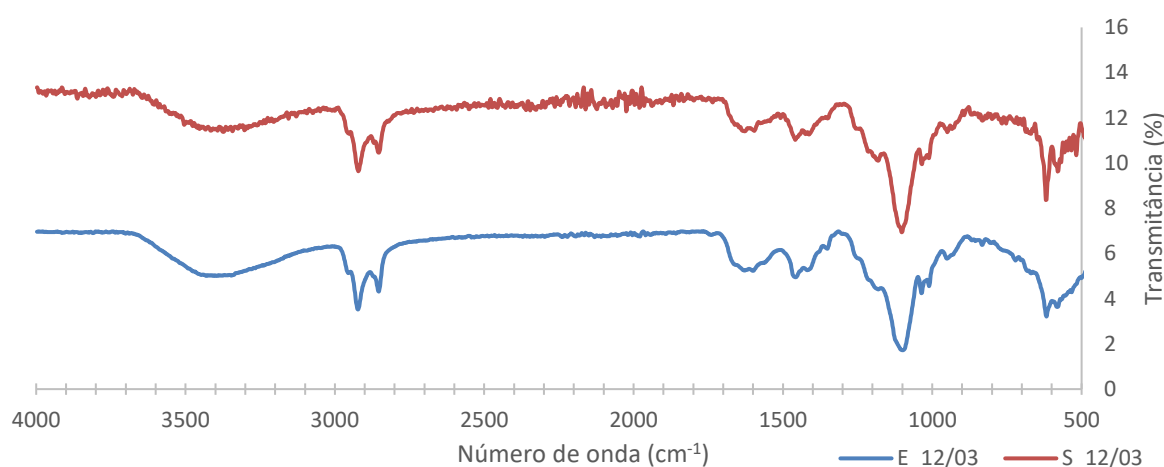
Pasta química kraft branqueada de eucalipto.	Celulose 93%; Hemicelulose 6%	Bentonite a várias concentrações	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Soluções de corante a 1%(m/m)	<p><i>Methylene Blue(+3mV)</i>: 0,2% bentonite; 2,67ppm CDAC; pH 5,6; 1 hora; 99% de remoção da cor.</p> <p><i>Duasyn Direct Red(-35mV)</i>: 0,5% bentonite; 2,67ppm CDAC; pH 2,1; 10 min; 95% de remoção da cor.</p> <p><i>Acid Black 2(-20mV)</i>: 0,6% bentonite; 1,75ppm CDAC; pH 4,1; 1 hora; 99% de remoção da cor;</p> <p><i>Crystal Violet(+46mV)</i>: 0,11% bentonite; 0,51 ppm CDAC; pH 1,8; 5 min; 97% de remoção da cor;</p> <p><i>Orange 2(-26mV)</i>: o procedimento não é adequado para este corante;</p> <p><i>Basic Green 1(+6mV)</i>: 0,3% bentonite; 2,67 ppm CDAC; 5 min; pH 6,4; 98% de remoção da cor;</p>	Grenda <i>et al.</i> (2017)
Pasta kraft <i>Acacia dealbata (Ac)</i> , <i>Ailanthus altissima (Al)</i> e <i>Pinus pinaster</i> .	<p><b>Ac</b>: Celulose 68,45%; Hemicelulose 20,70%; Lignina 3,28%</p> <p><b>Al</b>: Celulose 77,00%; Hemicelulose 11,80%; Lignina 2,20%</p> <p><b>P</b>: Celulose 75,40 %; Hemicelulose 13,45 %; Lignina 3,47%</p>	Bentonite a várias concentrações	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Efluente de uma indústria de curtumes	<p><u>Efluente sem tratamento</u>: 20,62 ppm CDAC (P), pH 7, 30 min, 34% remoção turbidez;</p> <p><u>Efluente peneirado</u>: 20,10 ppm CDAC (P), pH 7, 30 min, 39% remoção turbidez;</p> <p><u>Efluente peneirado – sistema duplo</u>: 10,20 ppm CDAC (P), 0,3% bentonite, pH 7, 1 hora, 57 % remoção de turbidez.</p>	Veríssimo <i>et al.</i> (2018)
Pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus (Eg)</i> Pasta lignocelulósica extraída de aparas de Eucalipto.	<p><u>Pasta kraft branqueada de <i>Eg</i> (Pastacp)</u>: Celulose 85%; Hemicelulose 14%; Extratáveis 1%; Lignina &gt;0,1%.</p> <p><u>Pastawag</u>: D2: Celulose 90,2%; Hemicelulose 7,2%; Lignina 2,8%. D3: Celulose 89,6%; Hemicelulose 7,3%; Lignina 1,9%.</p> <p><u>Pastaw</u>: D1: Celulose 76,7%; Hemicelulose 17,5%; Lignina 2,2%. D4: Celulose 71,6%; Hemicelulose 18,3%; Lignina 4,4%.</p>	Bentonite a várias concentrações	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Suspensão de corante, em que a sua concentração era a de saturação.	<p><i>Basic Green 1</i>: pH 1,6, 1,33mg/L de CDAC e 0,14wt% bentonite, com uma remoção de cor entre os 96 e 100%.</p> <p><i>Duasyn Direct Red</i>: pH 2,0, 0,25wt% bentonite, 1,33mg/L de CDAC com uma remoção de cor entre 52 e 72% e 2,67mg/L de CDAC com uma remoção de cor entre 53 e 85%.</p>	Grenda <i>et al.</i> (2019)

Pasta kraft branqueada de <i>Eucalyptus globulus</i>	Celulose 85%; Hemicelulose 14%.	Sem coagulante	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Suspensão de sílica a 1 % (m/m)	Floculação ao fim de 5 min com o CDAC mais catiónico, a 50mg/L, formando flocos com tamanho ~22 µm. Nestas condições, obtém-se ~12,5% de sólidos ao fim de 15min, na base da suspensão, atingindo 50% de intensidade transmitida.	Grenda <i>et al.</i> (2020)
Pasta química <i>Acacia dealbata</i>	<b>Ac1:</b> Celulose 92,31 %, Hemicelulose, 3,69 %; Lignina 4,70% <b>Ac2:</b> Celulose 80,89%, Hemicelulose 14,72%; Lignina 7,02%.	Sem coagulante	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Efluente de uma indústria de lacticínios	O tipo de floculante não influenciou a remoção da turbidez, sendo a concentração ótima 50 mg/L. Com esta concentração, a floculação ao fim de 24 horas, atingiriam 90% de remoção da turbidez em pH 7 e pH 10.	Moreira <i>et al.</i> (2021)
Pasta kraft de <i>Acacia dealbata</i> e <i>Ailanthus altissima</i>	<u><i>Acacia dealbata</i> (K15):</u> Celulose 75,6%; Hemicelulose 17,6%; Lignina 2,20%. <u><i>Acacia dealbata</i> (K19,7):</u> Celulose 73,7%; Hemicelulose 19,5%; Lignina 3,27%. <u><i>Ailanthus altissima</i> (K15,7):</u> Celulose 80,7%; Hemicelulose 13,1%; Lignina 2,22%.	Bentonite a 0,3wt%	Cationização da DAC com reagente T de Girard.	Efluente industrial de lagares de azeite.	Para os testes singulares, obtiveram-se melhores resultados para as concentrações de polímero de 50 e 100mg/L para os pH's testados. A maior redução de turbidez foi ~65% que corresponde ao <i>jar-test</i> a pH 4,7 e pH 7. Para o primeiro pH, a redução da turbidez varia de 27% a 64%. Para pH 7 obtém-se resultados semelhantes, porém atingem-se mais rapidamente (ao fim de 2 horas). Para o sistema duplo com bentonite não existiu diferenças significativas nos resultados.	Almeida <i>et al.</i> (2021)
Celulose em pó dissolvida em NaOH a 7% e em ureia a 12 % em massa.	Sem informação	Sem coagulante	Reage-se periodato de sódio (NaIO <sub>4</sub> ) com a solução de NaOH/solução ureia-celulose, reagindo o produto com polietilamina (PEI), obtendo-se um polímero catiónico(hPEI-CE).	Efluente industrial de estampanaria e tingimento. Efluente industrial de maquinação.	- <u>Efluente de estampanaria e tingimento:</u> 3 g/L hPEI-CEIII, obtendo-se reduções de SST, CQO e turbidez de 73,4%, 95,7% e 87,4%, respetivamente. - <u>Efluente de usinagem:</u> 3 g/L hPEI-CEIII, obtendo-se reduções de SST, CQO e turbidez de 96,2%, 79,9% e 93,5%.	Zhang <i>et al.</i> (2017)

## ANEXO B – ESPECTROS DOS EFLUENTES

### B.1. Espectro do efluente do dia 12/03/2021

A Figura - Anexo B - 1 apresenta o espectro de entrada e de saída do efluente do dia 12/03/2021.



**Figura - Anexo B - 1.** Espectros do efluente de entrada (E\_12/03) e de saída (S\_12/03) da ETARi da Mistolin, no dia 12/03/2021.

Analisando a Figura - Anexo B - 1 verifica-se uma elevada semelhança entre os espectros. Em  $3340\text{ cm}^{-1}$ , apresenta-se a ligação O-H *stretching* que poderá ser devido à água residual presente na amostra e em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  a ligação C-H *stretching*. Em  $1590\text{ cm}^{-1}$  poderá ser C=C *stretching* como também devido à presença dos grupos fenilo. Em  $1460\text{ cm}^{-1}$  exibe-se as ligações O-H *bending* e S=O *stretching* dos grupos sulfonatos e sulfatos. Em  $1100\text{ cm}^{-1}$  poderá corresponder a ligações C-O *stretching*, sendo que é mais provável ser ligações C-N dos grupos de amina dos tensoativos. Atendendo à transmitância dos espectros verifica-se que o tratamento não foi suficiente para a remoção dos compostos. Porém, estes sinais detetados no efluente de saída poderão ser do floculante e/ou do coagulante utilizado no tratamento.

## B.2. Espectro do efluente do dia 15/03/2021

A Figura - Anexo B - 2 apresenta o espectro de entrada e de saída do efluente do dia 15/03/2021.

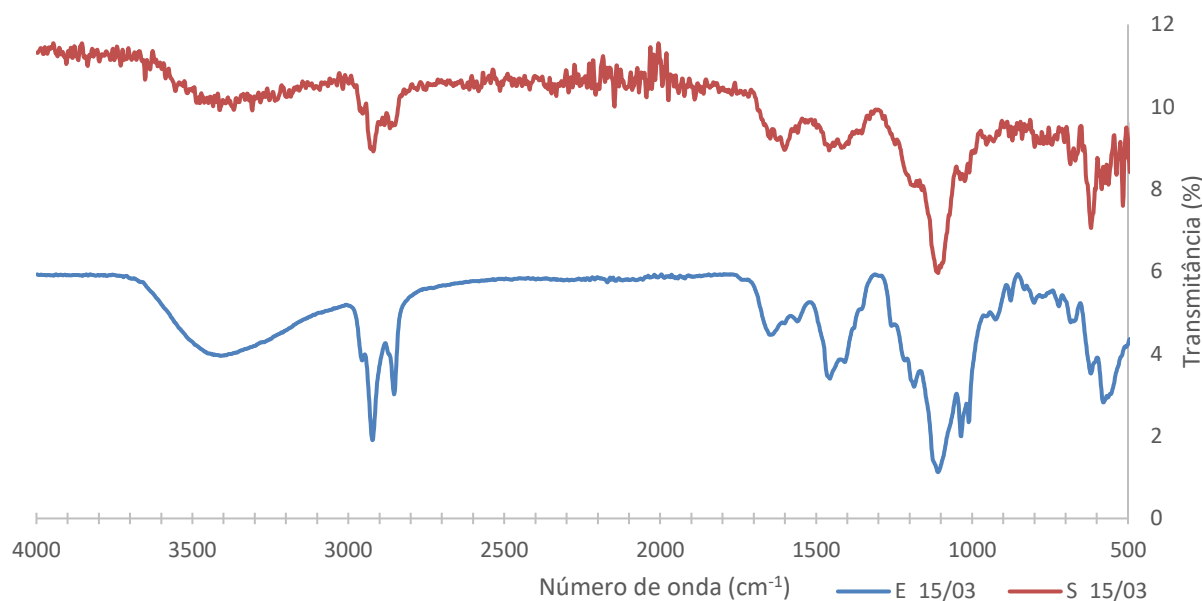


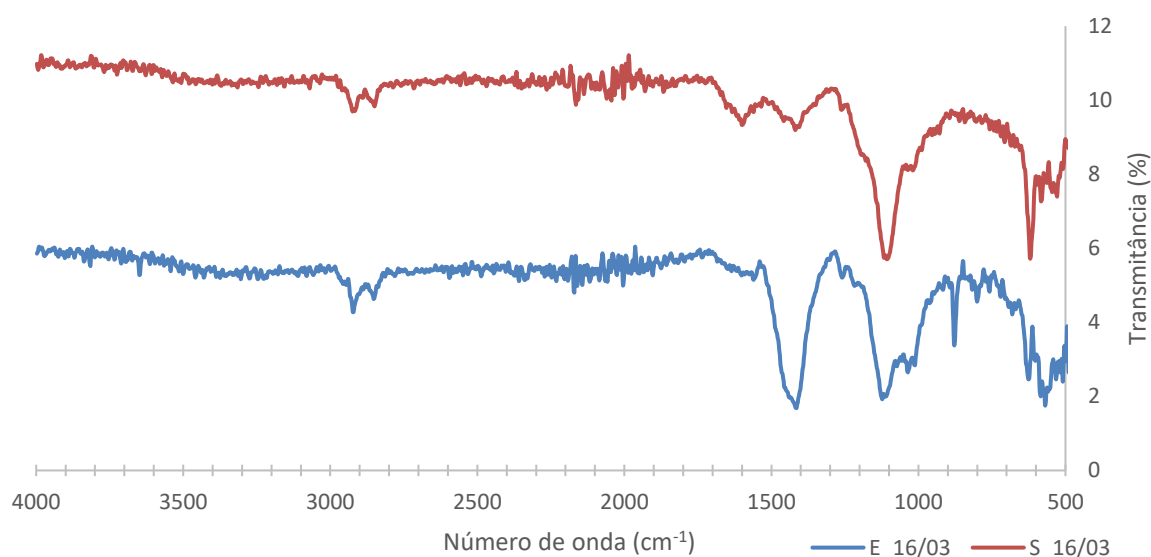
Figura - Anexo B - 2. Espectros do efluente de entrada (E\_15/03) e de saída (S\_15/03) da ETARi da Mistolin, no dia 15/03/2021.

Verificando a Figura - Anexo B - 2 observa-se uma semelhança em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à ligação O-H *stretching*, e em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  que se deve à ligação C-H *stretching*. Em  $1590\text{ cm}^{-1}$  pode ser devido à ligação C=C *stretching* ou aos grupos fenilo. Em  $1420\text{ cm}^{-1}$  exibem-se as ligações O-H *bending*, uma vez que o pico é mais alargado, ou S=O *stretching* dos grupos sulfonatos e sulfatos. Em  $1100\text{ cm}^{-1}$  surge um pico mais pronunciado que pode ser graças às ligações C-O *stretching*, ou C-N *stretching* dos grupos de amina dos tensoativos. Nas zonas finais dos espectros,  $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ , surgem vários picos que se devem às cadeias dos carbonos. Comparando ambos os espectros, averigua-se que o efluente de saída não foi devidamente tratado, continuando a surgir vibrações de ligações de outros poluentes, que podem ser do fabrico dos produtos ou dos flocculante e/ou coagulante utilizado no tratamento.



### B.3. Espectro do efluente do dia 16/03/2021

A Figura - Anexo B - 3 apresenta o espectro de entrada e de saída do efluente do dia 16/03/2021.

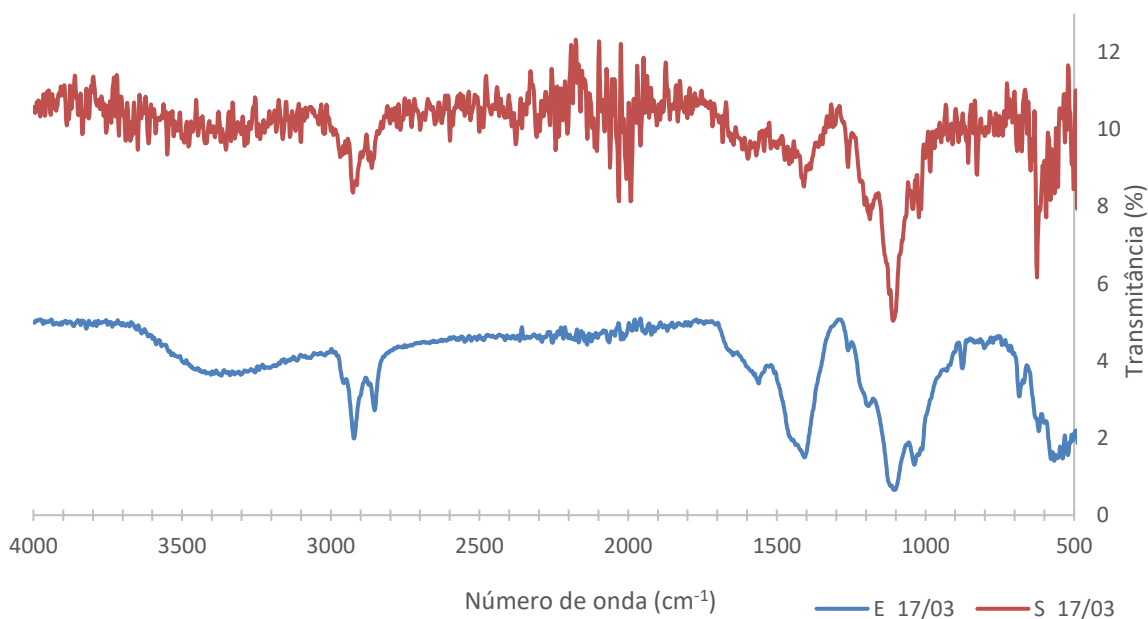


**Figura - Anexo B - 3.** Espectros do efluente de entrada (E\_16/03) e de saída (S\_16/03) da ETARi da Mistolin, no dia 16/03/2021.

Na Figura - Anexo B - 3 verifica-se uma ligeira acentuação na zona dos 3300  $\text{cm}^{-1}$  que se deve à ligação O-H *stretching*. Averigua-se, quer no espectro de entrada quer no de saída, a ligação C-H *stretching* em 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ , como se tem verificado nas análises anteriores. Em 1600  $\text{cm}^{-1}$  pode ser devido, analogamente às outras análises, à ligação C=C *stretching* ou aos grupos fenilo, dado que o pico é pequeno e alargado. Em 1420  $\text{cm}^{-1}$  exhibe-se a ligação S=O *stretching* dos grupos sulfonatos e sulfatos. Neste caso, a ligação O-H *bending* foi descartada uma vez que a ligação O-H *stretching* em 3300  $\text{cm}^{-1}$  não é muito acentuada. Em 1100  $\text{cm}^{-1}$  surge um pico que pode ser C-O *stretching*, ou C-N *stretching* dos grupos de amina. Nas zonas finais dos espectros,  $\sim 620 \text{ cm}^{-1}$ , exibem-se novamente vários picos que se devem às cadeias carbonadas. Analisando o espectro de entrada juntamente com o de saída, constata-se que o tratamento não estava a ser efetivo para este instante. De notar que os sinais detetados no espectro de saída podem ser poluentes dos detergentes como também o floculante e/ou o coagulante utilizado no tratamento.

#### B.4. Espectro do efluente do dia 17/03/2021

A Figura - Anexo B - 4 apresenta o espectro de entrada e de saída do efluente do dia 17/03/2021.

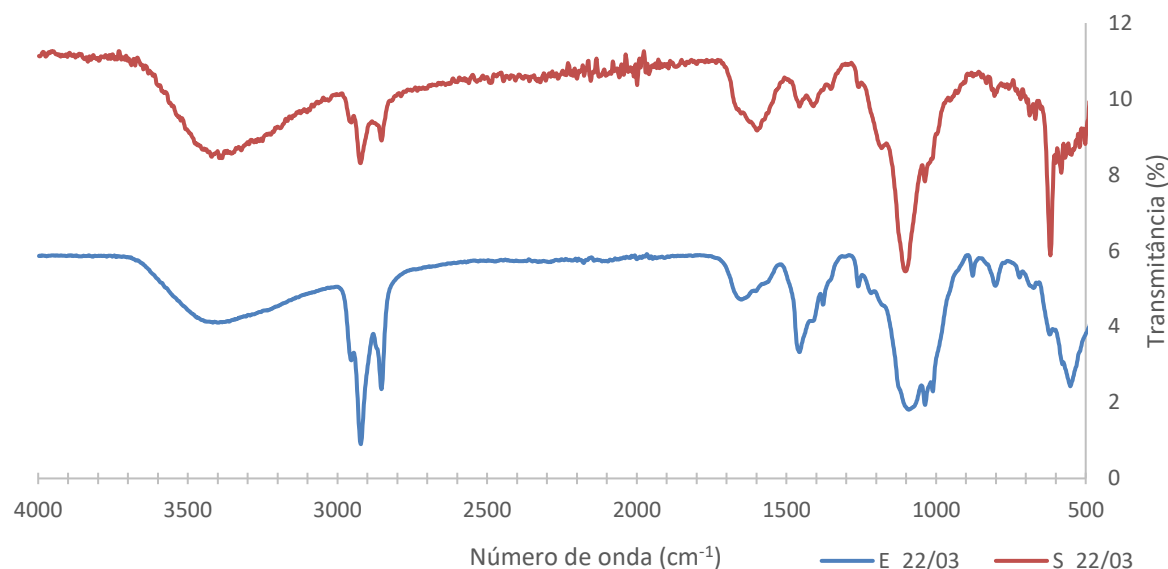


**Figura - Anexo B - 4.** Espectros do efluente de entrada (E\_17/03) e de saída (S\_17/03) da ETARi da Mistolin, no dia 17/03/2021.

Relativamente à Figura - Anexo B - 4 observa-se uma ligeira acentuação na zona dos  $3300\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à ligação *O-H stretching*. A ligação *C-H stretching* encontra-se em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Em  $1400\text{ cm}^{-1}$  exibe-se a ligação *S=O stretching* dos grupos sulfonatos e sulfatos ou a ligação *O-H bending*. Em  $1100\text{ cm}^{-1}$  surge um pico que pode ser *C-O stretching*, ou *C-N stretching* dos grupos de amina. Nas zonas finais dos espectros,  $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às ligações das cadeias carbonadas. Por fim, verifica-se que o tratamento não foi eficiente neste caso, uma vez que se deteta vários sinais no espectro de saída. Contudo, estes sinais no espectro de saída poderão ser não ser apenas devido à baixa eficácia no tratamento, mas também pela presença do flocculante e/ou do coagulante.

### B.5. Espectro do efluente do dia 22/03/2021

A Figura - Anexo B - 5 apresenta o espectro de entrada e de saída do efluente do dia 22/03/2021.

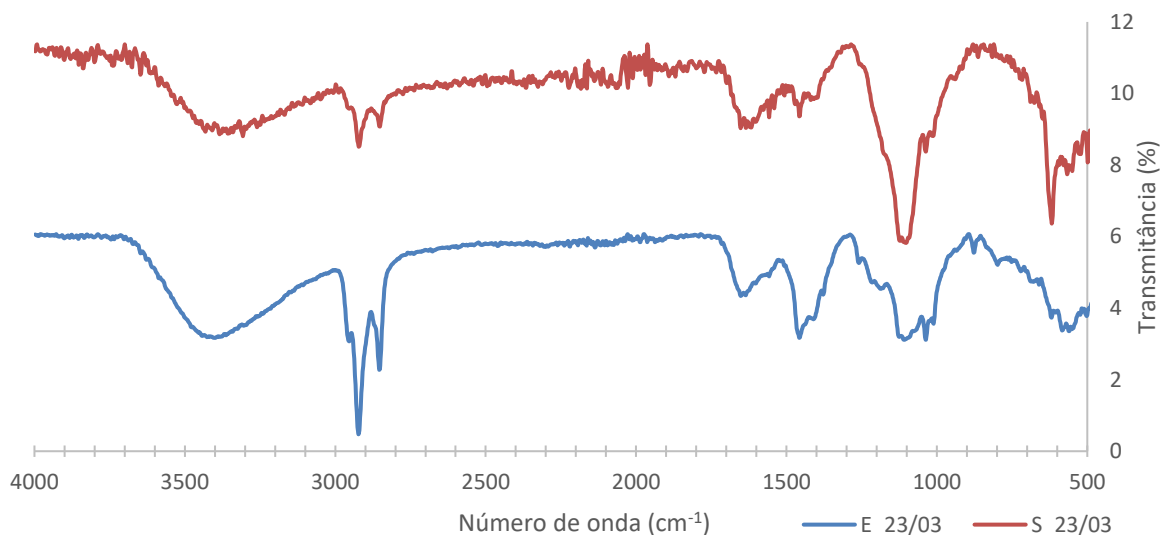


**Figura - Anexo B - 5.** Espectros do efluente de entrada (E\_22/03) e de saída (S\_22/03) da ETARi da Mistolin, no dia 22/03/2021.

Relativamente à Figura - Anexo B - 5, verifica-se a existência da ligação O-H *stretching* no número de onda  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  tem-se as ligações C-H *stretching*. No número de onda  $1620\text{ cm}^{-1}$  poderá corresponder ao *stretching* das ligações C=C ou N-O como também devido aos grupos fenilo. Em relação ao pico em  $1455\text{ cm}^{-1}$  poderá representar a ligação O-H *bending* como poderá estar também exibido a ligação S=O *bending*. No caso do número de onda  $1100\text{ cm}^{-1}$ , surge um pico bastante acentuado que pode ser a ligação C-O *stretching*, ou C-N *stretching* dos grupos de amina. Nas zonas finais dos espectros,  $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ , surge novamente os picos correspondentes às ligações das cadeias carbonadas. Verifica-se ainda no espectro de saída que apresenta compostos cujas ligações são constituídas por cadeias carbonadas com a possibilidade de terem grupos amina. Estes sinais podem ser devido à presença de contaminantes provenientes do fabrico dos produtos como também à presença do floculante e/ou do coagulante.

### B.6. Espectro do efluente do dia 23/03/2021

A Figura - Anexo B - 6 apresenta o espectro de entrada e de saída do efluente do dia 23/03/2021.

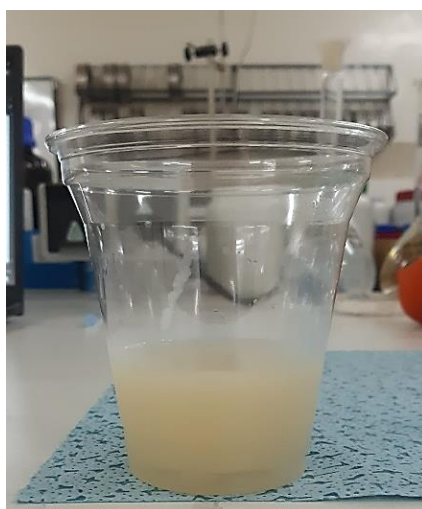


**Figura - Anexo B - 6.** Espectros do efluente de entrada (E\_23/03) e de saída (S\_23/03) da ETARi da Mistolin, no dia 23/03/2021.

Relativamente à Figura - Anexo B - 6 confirma-se a existência das ligações O-H *stretching* no número de onda  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Isto também se verifica para as ligações C-H *stretching*, em  $2920$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ . No número de onda  $1610\text{ cm}^{-1}$ , as possíveis ligações podem estar entre o *stretching* das ligações C=C ou N-O como também devido aos grupos fenilo. Porém, no que se trata na zona dos  $1455\text{ cm}^{-1}$  poderá corresponder à ligação O-H *bending* como poderá estar também exibido a ligação S=O *bending*. Em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , aparece novamente um pico semelhante aos outros espectros que poderá ser a ligação C-O *stretching*, ou C-N *stretching* dos grupos de amina. Como acontece nas restantes análises acontece nesta também, ou seja, em  $\sim 620\text{ cm}^{-1}$  exibem-se alguns picos que se devem às cadeias de carbonos. Em relação ao tratamento do efluente, nota-se que não foi eficiente, uma vez que se deteta sinais na zona dos  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Estes sinais podem ser devido à eficácia reduzida no tratamento como também à presença do floculante e/ou coagulante utilizados no tratamento.

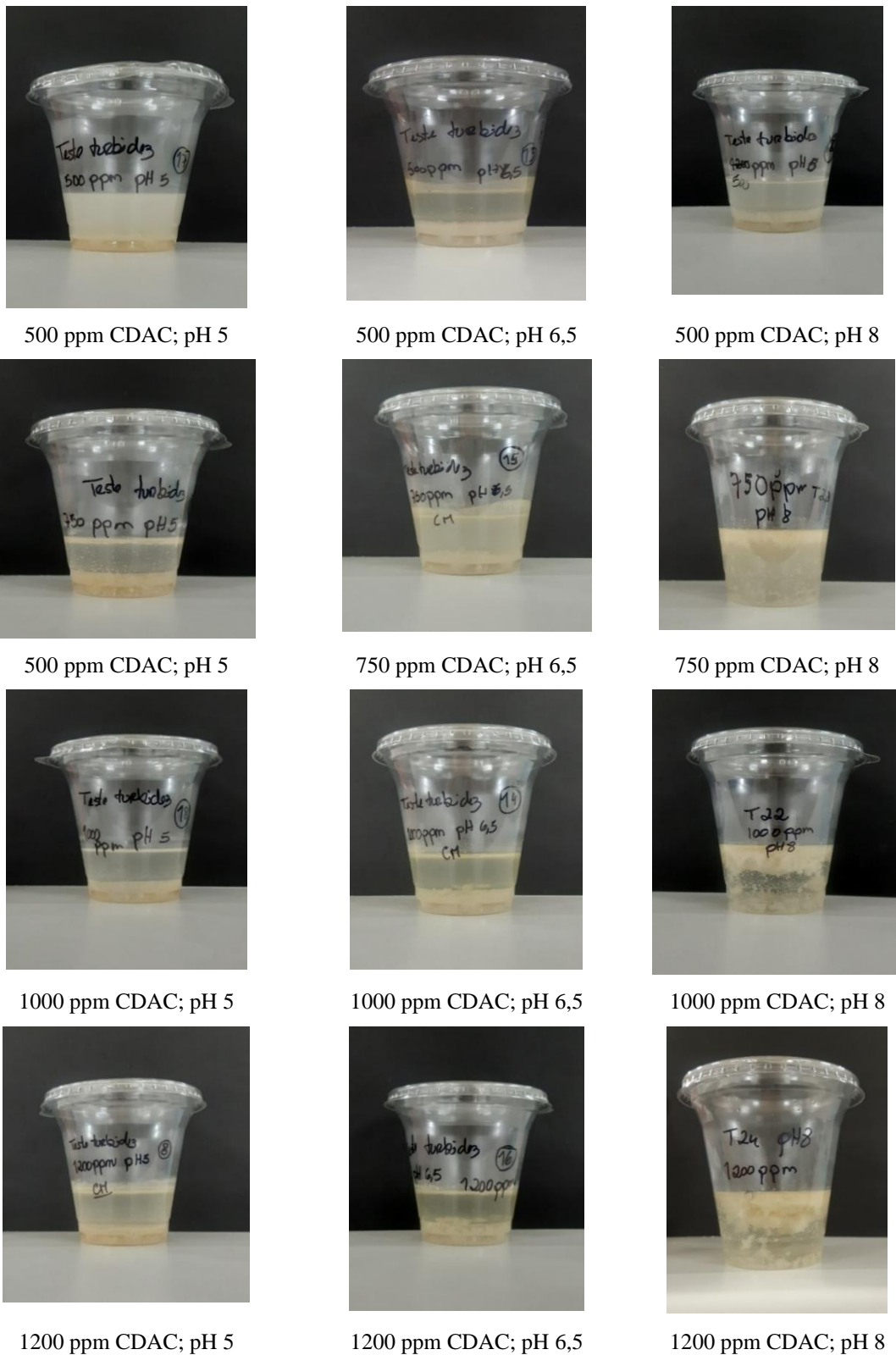
## ANEXO C – RESULTADOS VISUAIS DOS ENSAIOS DA FLOCULAÇÃO

A Figura - Anexo C - 1 apresenta o efluente bruto sem qualquer tratamento, que serve como referência para comparar os efluentes “tratados” com o inicial, a nível visual.



**Figura - Anexo C - 1.** Efluente bruto à entrada da ETARi da Mistolin Company, SA, sem qualquer tratamento.

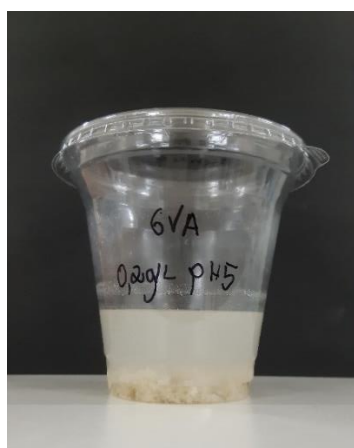
A Figura - Anexo C - 2 apresenta um conjunto de fotografias dos ensaios de floculação (ao fim de 24 horas) com o floculante à base de celulose, em que se estudou a evolução da turbidez, ao longo do tempo, do efluente. As condições de cada ensaio encontram-se em baixo de cada figura.



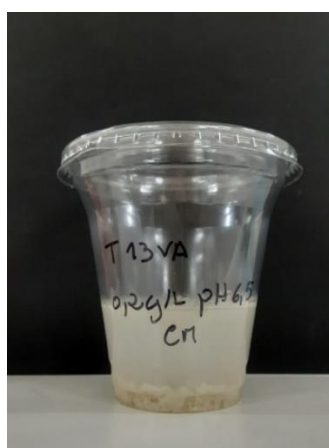
**Figura - Anexo C - 2.** Imagens dos ensaios da floculação ao fim de 24 horas, para as diferentes condições, utilizando o flocculante de celulose.

Comparando as figuras de cada ensaio com os resultados da turbidez na Tabela 4.5 visualiza-se que quando a redução de turbidez aumenta, mais cristalino é sobrenadante. Verifica-se ainda que alguns flocos se mantiveram à superfície, mas após as 24 horas eles sedimentavam. Isto é devido à densidade dos flocos formado. Assim, a recolha da amostra para a análise da turbidez tornava-se um pouco mais complicada

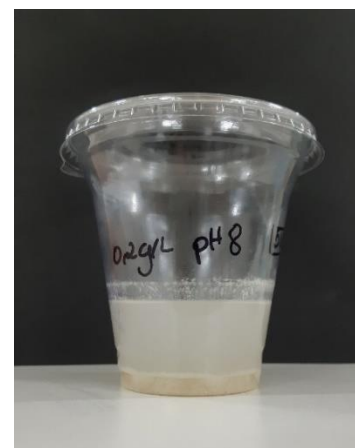
A Figura - Anexo C - 3. Imagens dos ensaios da floculação ao fim de 24 horas, para as diferentes condições, utilizando o floculante de poliacrilamida. apresenta, de igual forma à anterior, o conjunto de fotografias dos ensaios de floculação (ao fim de 24 horas) com o floculante de poliacrilamida, em que se estudou a evolução da turbidez ao longo do tempo o efluente. As condições de cada ensaio encontram-se em baixo de cada figura.



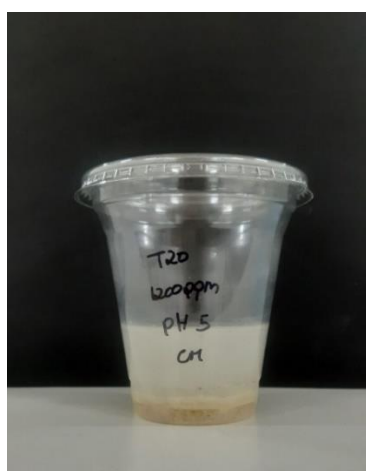
200 ppm floculante  
poliacrilamida; pH 5



200 ppm floculante  
poliacrilamida; pH 6,5



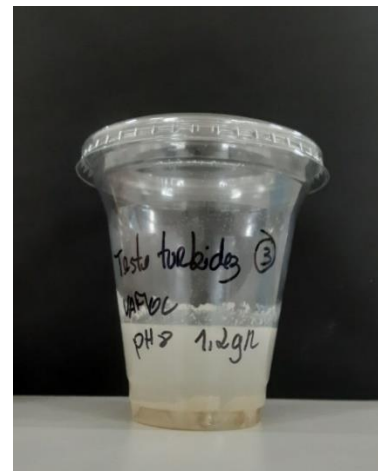
200 ppm floculante  
poliacrilamida; pH 8



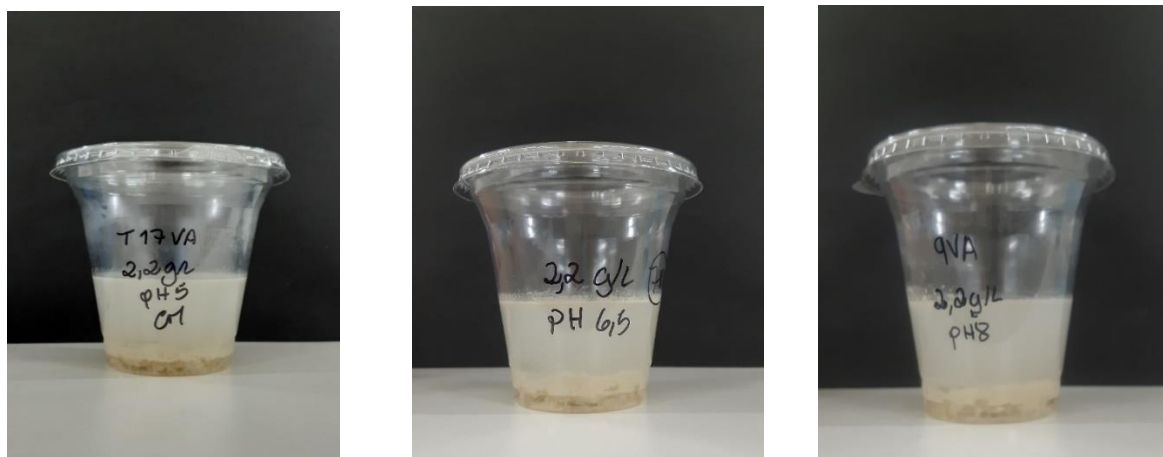
1200 ppm floculante  
poliacrilamida; pH 5



1200 ppm floculante  
poliacrilamida; pH 6,5



1200 ppm floculante  
poliacrilamida; pH 8



2200 ppm flocculante  
poliacrilamida; pH 5

2200 ppm flocculante  
poliacrilamida; pH 6,5

2200 ppm flocculante  
poliacrilamida; pH 8

**Figura - Anexo C - 3.** Imagens dos ensaios da flocculação ao fim de 24 horas, para as diferentes condições, utilizando o flocculante de poliacrilamida.

Atendendo à Figura - Anexo C - 3, verifica-se que a nível estético o efluente apresenta sempre um sobrenadante de cor branca com os flocos depositados no fundo. Assim, comparando com os resultados da redução da turbidez ao fim de 24 horas, verifica-se que, mesmo que a redução da turbidez tenha atingido valores minimamente satisfatórios, a nível visual não é considerada uma água tratada.



---

## ANEXO D – SEGURANÇA LABORATORIAL

### D.1. Ácido Sulfúrico

#### 1. Perigos

##### 1.1. Rotulagem (Regulação nº 1272/2008)



Palavra Sinal: Perigo

Advertências de perigo: H290; H314.

Recomendações de prudência: P280; P301 + P330 + P331; P309 + P311; P305 + P351 + P338.

#### 2. Sintomas e efeitos de exposição

Em caso de inalação, levar o indivíduo ar fresco. Em caso de contacto com a pele, enxaguar com água e remover a roupa contaminada. Em caso de contacto com os olhos, enxaguar com água com os olhos abertos. Após a ingestão, não dar nada pela boca se o indivíduo estiver inconsciente. Ingerir água e não provocar o vômito.

#### 3. Medidas de controlo em situação de derrame

Os indivíduos não deverão inalar os vapores/aerossóis. Evitar o contacto com a substância, garantindo o fornecimento de ar fresco em salas fechadas. Não permitir a entrada da substância no sistema de esgoto.

#### 4. Incêndio e explosão

Evitar que a água usada no combate a incêndio entre nas águas superficiais ou subterrâneas. É uma substância não combustível, mas o fogo pode libertar vapores perigosos.

### D.2. Carbonato de Cálcio

#### 1. Perigos

##### 1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)

Não é uma substância ou mistura perigosa.

## 2. Sintomas e efeitos de exposição

Em caso de inalação, levar o indivíduo para o ar fresco. Em caso de não respirar, fornecer respiração artificial. No caso de contactar com a pele, lavar com sabão e muita água. Se entrar em contacto com os olhos lavar estes com água com precaução. Em caso de ingestão, não dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com a água.

## 3. Medidas de controlo em situação de derrame

Evitar a formação de poeira assim como a respiração do vapor/névoa/gás. Em relação ao nível ambiental, não são necessárias precauções.

## 4. Incêndio e explosão

Em caso de incêndio utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, pó químico ou dióxido de carbono.

### D.3. Dicromato de potássio

#### 1. Perigos

##### 1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)



Palavra Sinal: Perigo

Advertências de perigo: H272; H301; H312; H317; H334; H335; H350; H372; H410.

Recomendações de prudência: P210; P260; P280; P303 + P361 + P353; P304 + P340 + P310; P305 + P351 + P338.

#### 2. Sintomas e efeitos de exposição

Após a inalação, expor o indivíduo ao ar fresco. Em caso de paragem respiratória proceder a uma respiração artificial. Em caso de contacto com a pele retirar a roupa contaminada e enxaguar com água. No caso de contacto com os olhos enxaguar abundantemente com água.

Provoca queimaduras. Provoca lesões oculares graves. Pode provocar efeitos genéticos. Pode prejudicar a fertilidade e/ou o feto. Pode provocar danos nos órgãos por exposição repetida ou prolongada no sistema cardiovascular.

### 3. Medidas de controlo em situação de derrame

Evitar a inalação de poeiras e o contacto com a substâncias. Assegurar uma ventilação adequada. Evacuar a área de perigo. Impedir o contacto da substância com os esgotos.

### 4. Incêndio e explosão

Para esta substância não há limitações dos agentes de extinção. Não é combustível. Em caso de incêndio pode-se formar óxidos de potássio e óxidos de cromo. Atua como comburente devido à cedência de oxigénio. Pode-se formar fumos perigos. Evitar ainda a contaminação de águas superficiais e subterrâneas pela água de combate a incêndios.

## D.4. Sulfato de mercúrio

### 1. Perigos

#### 1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)



Palavra sinal: Perigos

Advertências de perigo: H300 + H310 + H330; H373; H410.

Recomendações de prudência: P260; P301 + P310; P330; P320; P361 + P364; P501.

### 2. Sintomas e efeitos de exposição

Utilizar os equipamentos de proteção individual apropriados. Em caso de respiração irregular ou paragem de respiração, executar respiração artificial. Em caso de inalação, procurar ar fresco ou entrada de oxigénio. Se a vítima estiver inconsciente, posicioná-la e transportá-la com estabilidade, deitada lateralmente. Caso contacte com a pele, lavar imediatamente com água e sabão, enxaguando. No caso de contactar com os olhos, enxaguar com água mantendo os olhos abertos. Em caso de ingestão, ingerir água (até dois copos. Não induzir o vómito. Contactar um médico.

### 3. Medidas de controlo em situação de derrame

Evitar a formação de pó, assim como o contacto com a substância. Assegurar que o espaço está devidamente ventilado. Evitar o contacto da substância em águas

superficiais e subterrâneas. Evitar também, que contacte com a canalização. Recolher mecanicamente a substância, evitando a formação de pó.

#### **4. Incêndio e explosão**

Num incêndio com esta substância pode-se formar óxidos de enxofre, mercúrio. É uma substância não combustível. Utilizar equipamento de proteção adequado. Os resíduos de incêndios, assim como a água contaminada, devem ser eliminados de acordo com a legislação em vigor.

### **D.5. Sulfato de prata**

#### **1. Perigos**

##### **1.1. Rotulagem (Regulamento n° 1272/2008)**

Substância não perigosa

Não existe informação relevante disponível.

#### **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Em caso de perda de consciência nunca dar nada para ingerir, nem induzir o vômito. Em caso de inalação, procurar ar fresco. Em contacto com a pele, enxaguar com água e retirar as roupas contaminadas. Se contactar os olhos, enxaguar com água, mantendo os olhos abertos. Em caso de ingestão, beber água em abundância, provocar o vômito. Se o mal estar persistir, contactar um médico.

#### **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Impedir que contacte com os sistemas de esgotos. Evitar a contaminação do solo, águas e esgotos. Recolher em seco e depositar em contentores de resíduos para que possam ser devidamente eliminados de acordo com as normas em vigor. Limpar os restos com água.

#### **4. Incêndio e explosão**

Utilizar as medidas de extinção de incêndio apropriadas para o ambiente. Utilizar água pulverizada para arrastar os vapores desprendidos. É uma substância não combustível.

### **D.6. Periodato de sódio**

#### **1. Perigos**

##### **1.1. Rotulagem (Regulamento n° 1272/2008)**



Palavra Sinal: perigo

Advertências de perigo: H271; H372; H410.

Recomendações de prudência: P210; P220; P280; P303 + P361 + P353; P305 + P351 + P338; P310.

## 2. Sintomas e efeitos de exposição

Retirar roupa contaminada e procurar ar fresco. Após o contacto com a pele, lavar imediatamente com muita água. Em caso de contacto com os olhos, lavar de imediato com muita água mantendo os olhos abertos. Após a ingestão, enxaguar a boca e beber muita água. Existe o risco de perfuração do esófago e do estômago. Irritação, corrosão, tosse, dificuldade respiratória, perfuração do estômago e risco de cegueira são os sintomas e efeitos mais importantes.

## 3. Medidas de controlo em situação de derrame

Não respirar as poeiras e evitar o contacto com a pele, olhos e vestuário. Manter a substância afastada dos esgotos, águas superficiais e subterrâneas. Para confinar um derrame, utilizar um material adsorvente. Remover através de meios mecânicos evitando a formação de poeiras. Colocar em recipientes para posterior eliminação.

## 4. Incêndio e explosão

Aplicar as medidas de extinção de incêndio no local. Utilizar água pulverizada, espuma, pó seco para a extinção de incêndio ou dióxido de carbono. Substâncias não combustíveis, mas comburentes. Risco de explosão sob a ação de calor. Em caso de incêndio pode-se formar iodeto de hidrogénio.

## D.7. Cloreto de Lítio

### 1. Perigos

#### 1.1. Rotulagem (Regulamento n° 1272/2008)



Palavra Sinal: atenção

Advertências de perigo: H302; H315; H319.

Recomendações de prudência: P301 + P312 + P330; P302 + P352; P305 + P351 + P338.

## **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Se for inalada procurar ar fresco. Se não respirar, proceder a uma respiração artificial. Em caso de contacto com a pele, lavar com água de sabão. Se entrar em contacto com os olhos lavar com muita água. Em caso de ingestão, nunca dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

## **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Utilizar equipamento de proteção individual. Evitar a formação de poeiras. Evitar a respiração de vapor/névoa/gás. Assegurar uma ventilação adequada. Impedir que a substância entre no sistema de esgotos. Apanhar os resíduos sem levantar poeiras e manter os recipientes fechados.

## **4. Incêndio e explosão**

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, pó químico ou dióxido de carbono para a extinção do incêndio. Em caso de incêndio, pode-se formar cloreto de hidrogénio gasoso e óxidos de lítio.

## **D.8. Etilenoglicol**

### **1. Perigos**

#### **1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)**



Palavra Sinal: atenção

Advertências de perigo: H302.

Recomendações de prudência: P264; P270; P301 + P312 + P330; P330; P501.

### **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Se for inalada procurar ar fresco e em caso de queixas, contactar um médico. Em caso de contacto com a pele, lavar com água. Retirar roupa contaminada. Se entrar em

---

contacto com os olhos lavar com muita água, mantendo os olhos abertos. Em caso de ingestão, beber no máximo 2 copos de água. Consultar um médico.

### **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Evitar o contacto com a substância e não respirar os vapores e aerossóis. Impedir que a substância entre na canalização, água superficiais ou subterrâneas. Recolher com produto que absorvam líquidos. Assegurar uma ventilação adequada.

### **4. Incêndio e explosão**

Utilizar dióxido de carbono, pós extintos ou jato de água para extinguir um incêndio. Durante um incêndio esta substância pode libertar monóxido de carbono e dióxido de carbono. É uma substância combustível.

## **D.9. Reagente T de Girard**

### **1. Perigos**

#### **1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)**

Não considerada uma substância perigosa.

### **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Se for inalada procurar ar fresco. Se não respirar, fornecer respiração artificial. Em caso de contacto com a pele, lavar com muita água e sabão. Se entrar em contacto com os olhos lavar com muita água, com precaução abertos. Em caso de ingestão, não dar nada pela boca a uma pessoa inconsciente. Enxaguar a boca com água. Consultar um médico.

### **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Evitar a formação de poeiras e evitar a respiração de vapor/névoa/gás. Não são necessárias medidas de proteção ambiental. Recolher mecanicamente a substância e manter em recipiente fechados.

### **4. Incêndio e explosão**

Utilizar água pulverizada, espuma resistente ao álcool, pó químico seco ou dióxido de carbono para extinguir o incêndio. Pode-se formar óxidos de carbono, óxidos de azoto e cloreto de hidrogénio gasoso.

## **D.10. Isopropanol**

### **1. Perigos**

#### **1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)**



Palavra sinal: Perigo

Advertências de perigo: H225; H319; H336.

Recomendações de prudência: P210; P233; P241; P243; P261; P271.

## **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Em caso de perda de consciência, nunca dar nada pela boca ou provocar o vômito.

Se for inalada procurar ar fresco. Se não respirar, fornecer respiração artificial. Em caso de contacto com a pele, lavar com muita água. Retirar roupas contaminadas. Se entrar em contacto com os olhos lavar com muita água, com precaução e com os olhos abertos. Em caso de ingestão, evitar o vômito, beber água em abundância. Consultar um médico.

## **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Não inalar os vapores e assegurar uma ventilação adequada. Impedir a contaminação do solo, águas e esgotos. Recolher com matérias adsorventes e depositar em contentores para posterior eliminação de acordo com as normas em vigor.

## **4. Incêndio e explosão**

Utilizar água pulverizada, espuma, pó seco ou dióxido de carbono para extinguir o incêndio. Substância inflamável. Manter afastada de fontes de ignição.

### **D.11. Acetato de Sódio**

#### **1. Perigos**

##### **1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)**

Sem classificação. Informação adicional indisponível.

#### **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Se sentir indisposição contactar um médico. Se for inalada procurar ar fresco. Se não respirar, contactar um médico. Em caso de contacto com a pele, lavar com muita água e sabão. Se entrar em contacto com os olhos lavar com muita água, e tentar remover lentes de



contacto. Em caso de ingestão, provocar o vômito e beber água em abundância se a vítima estiver consciente. Consultar um médico.

### **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Impedir a formação de poeiras. Evitar a inalação de vapores e assegurar uma ventilação adequada. Armazenar o produto derramada em recipientes próprios. Limpar as superfícies contaminadas com muita água.

### **4. Incêndio e explosão**

Utilizar água pulverizada, espuma ou pó seco para extinguir o incêndio. Substância inflamável. Pode-se formar óxidos de carbono ou dióxido de carbono.

## **D.12. Ácido acético glacial**

### **1. Perigos**

#### **1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)**



Palavra sinal: Perigo

Advertências de perigo: H226; H314.

Recomendações de prudência: P210; P243; P280; P301 + P330 + P331; P304 + P340; P308 + P310.

### **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Em caso de perda de consciência colocar o indivíduo numa posição estável e contactar um médico. Nunca administrar nada pela boca.

Se for inalada procurar ar fresco. Se não respirar, fornecer respiração artificial. Em caso de contacto com a pele, lavar com muita água. Retirar roupas contaminadas. Se entrar em contacto com os olhos lavar com muita água, mantendo os olhos abertos. Em caso de ingestão, não provocar o vômito, enxaguar a boca com água. Não beber nem comer nada. Consultar um médico.

### **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Retirar as pessoas para um local de segurança. A sua introdução no meio ambiente deve ser evitada. Colocar a substância derramada em contentores adequados para proceder à sua eliminação de acordo com a norma em vigor.

#### **4. Incêndio e explosão**

Utilizar água pulverizada, ABC-pó, dióxido de carbono ou azoto para extinguir um incêndio. Pode-se formar monóxido de carbono e dióxido de carbono.

### **D.13. Ácido clorídrico**

#### **1. Perigos**

##### **1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)**



Palavra sinal: Perigo

Advertências de perigo: H290; H314; H335.

Recomendações de prudência: P260; P280; P301 + P330 + P331; P302 + P352; P304 + P340; P305 + P351 + P338; P308 + P310.

#### **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Em caso de perda de consciência colocar o indivíduo numa posição estável e contactar um médico. Nunca administrar nada pela boca.

Se for inalada procurar ar fresco. Se não respirar, fornecer respiração artificial. Em caso de contacto com a pele, lavar com muita água. Retirar roupas contaminadas. Se entrar em contacto com os olhos lavar com muita água, mantendo os olhos abertos. Em caso de ingestão, não provocar o vômito, enxaguar a boca com água. Não beber nem comer nada. Consultar um médico.

#### **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Em caso de incêndio, retirar as pessoas para um local de segurança e utilizar um equipamento de respiração autónomo. A sua introdução no meio ambiente deve ser evitada. Não verte na canalização ou no ambiente aquático. Colocar a substância derramada em contentores adequados para proceder à sua eliminação de acordo com a norma em vigor.

#### **4. Incêndio e explosão**

A substância não é combustível. Adequar as medidas de extinção ao local em caso de incêndio. Pode-se formar gás clorídrico.

## **D.14. Hidróxido de sódio**

### **1. Perigos**

#### **1.1. Rotulagem (Regulamento nº 1272/2008)**



Palavra sinal: Perigo

Advertências de perigo: H290; H314.

Recomendações de prudência: P233; P280; P303 + P361 + P353; P305 + P351 + P338; P310.

### **2. Sintomas e efeitos de exposição**

Se for inalada procurar ar fresco. Em caso de contacto com a pele, lavar com muita água. Retirar roupas contaminadas. Se entrar em contacto com os olhos lavar com muita água, mantendo os olhos abertos. Em caso de ingestão enxaguar a boca com água. Existe o risco de perfuração do esófago e do estômago. Se surgir queixas, consultar um médico. Irritação, corrosão, tosse, dificuldades respiratórias, colapso circulatório e risco de lesões oculares graves são sintomas e efeitos importantes.

### **3. Medidas de controlo em situação de derrame**

Não respirar as poeiras e evitar o seu contacto com a pele e olhos. Manter a substância afastada dos esgotos e das águas superficiais e subterrâneas. Utilizar um material adsorvente para limpar o derrame. Remover utilizando meios mecânicos, controlando as poeiras. Colocar em recipientes adequados para posterior eliminação, de acordo com a norma em vigor.

### **4. Incêndio e explosão**

Utilizar água pulverizada, espuma, pó seco ou dióxido de carbono para a extinção de incêndio. A substância não é combustível.

A Tabela - Anexo D - 1 apresenta as frases de advertências de perigo (H).

**Tabela - Anexo D - 1. Frases de advertências de perigos (H).**

H225	Líquido e vapor facilmente inflamáveis
H226	Líquido e vapor inflamáveis
H271	Pode causar incêndios ou explosões. Muito comburente
H272	Pode agravar um incêndio, comburente
H290	(Pode ser corrosivo para os metais
H300 + H310 + H330	Mortal por ingestão, contacto com a pele ou inalação
H301	Tóxico se ingerido
H302	Nocivo por ingestão
H312	Nocivo em contacto com a pele
H314	Causa queimaduras severas e lesões oculares graves
H315	Provoca irritação cutânea
H317	Pode provocar reações alérgicas na pele
H319	Provoca irritação ocular grave
H330	Fatal se inalado
H334	Quando inalado pode provocar sintomas alérgicos, de asma ou dificuldades respiratórias
H335	Pode provocar irritação das vias respiratórias
H336	Pode provocar sonolência ou vertigens
H340	Pode provocar defeitos genéticos
H350	Pode provocar cancro
H360FD	Pode prejudicar a fertilidade e/ou o feto
H372	Afeta os órgãos após exposição prolongada ou repetida
H373	Pode afetar os órgãos após exposição prolongada ou repetida
H410	Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros

A Tabela - Anexo D - 2 apresenta as frases de recomendações de prudência (P).

<b>Tabela - Anexo D - 2. Frases de recomendações de prudência (P).</b>	
P210	Mantenha afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. Não fumar
P220	Manter/guardar afastado de matérias combustíveis
P233	Manter o recipiente bem fechado
P241	Utilizar equipamento elétrico/de ventilação/de iluminação à prova de explosão
P243	Evitar acumulação de cargas eletrostáticas
P260	Não inalar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis
P261	Evitar respirar as poeiras, fumos, gases, névoas, vapores, aerossóis
P264	Lavar cuidadosamente após o manuseamento
P270	Não comer, beber ou fumar durante a utilização do produto
P271	Utilizar apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados
P280	Usar luvas de proteção, roupas de proteção, proteção ocular e proteção facial
P301+P310	Em caso de ingestão, contactar imediatamente um Centro de Informação de Antivenenos ou um médico
P301+P312+P330	Em caso de ingestão e caso sinta indisposição, contacte um Centro de Informação de Antivenenos ou um médico Enxaguar a boca
P301+P330+P331	Em caso de ingestão, enxaguar a boca e não provocar o vômito
P302+P352	Se entrar em contacto com a pele, lavar abundantemente com água
P303+P361+P353	Em caso de contactar com a pele, retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água
P304+P340	Em caso de inalação, retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração
P304+P340+P310	Em casa de inalação, remover o indivíduo para local ventilado e a manter em repouso numa posição que não dificulte a respiração. Contate imediatamente um Centro de Informação Toxicológica ou um médico
P305+P351+P338	Em caso de contacto com os olhos, enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. No caso de uso de lentes de contacto, removê-las, e continuar enxaguando
P308+P310	Em caso de exposição ou suspeita de exposição: Contacte imediatamente um Centro de Informação de Antivenenos ou um médico
P309+P311	Se expostos ou se não se sentir bem contacte o Centro de Informação de Antivenenos ou um médico
P310	Contactar um Centro de Informação de Antivenenos ou um médico
P320	É urgente um tratamento específico (ver no rótulo)
P330	Enxaguar a boca
P361+P364	Retirar imediatamente a roupa contaminada
P405	Armazenar em local fechado à chave
P501	Eliminar o conteúdo/recipiente de acordo com a legislação em vigor
P501	Eliminar o conteúdo/recipiente de acordo com a legislação local/regional/nacional/ internacional

