



UNIVERSIDADE DE
COIMBRA



Ana Margarida Baptista Ribeiro Veríssimo

**USO DE POLIELETRÓLITOS BASEADOS EM CELULOSE NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro e pelo Doutor José António Ferreira Gamelas e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2018

Ana Margarida Baptista Ribeiro Veríssimo

Uso de polieletrólitos baseados em celulose no tratamento de efluentes industriais

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

Supervisores:

Professora Doutora Maria da Graça Bontempo Vaz Rasteiro

Doutor José António Ferreira Gamelas

Instituições:

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

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

Financiamento:

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

(CENTRO-01-0145-FEDER-000014)

Coimbra, 2018



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

A stylized, thick, brown letter 'U' logo, which is a common symbol for the University of Coimbra.

“Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.”

Fernando Pessoa

Agradecimentos

Este trabalho representa um marco no meu percurso académico, mas o seu desenvolvimento não seria possível sem a colaboração e apoio de algumas pessoas e entidades, às quais não posso deixar de prestar o meu reconhecimento.

Em primeiro lugar, aos meus orientadores, Professora Doutora Maria da Graça Rasteiro e Doutor José Gamelas, por todo o conhecimento transmitido, apoio e dedicação no desenvolvimento e na escrita da tese.

À Mestre Cátia Mendes e à Mestre Kinga Grenda pela ajuda, disponibilidade e partilha de conhecimentos.

À Doutora Mara Braga por me disponibilizar diversas manhãs o laboratório pelo qual está responsável.

Ao Professor Doutor Rui Martins pelos conhecimentos e conselhos relativos ao efluente.

À Professora Doutora Maria da Graça Carvalho e ao Professor Doutor Jorge Rocha pela disponibilização da madeira de acácia e dos resíduos de pinho, essenciais à execução deste projeto.

Aos meus pais, por me proporcionarem chegar até aqui, por acreditarem nas minhas capacidades, pelo apoio incondicional e força que me deram, e por compreenderem a minha indisponibilidade durante estes meses e ao longo do curso.

À Cláudia e à Vanessa por serem as melhores amigas, que sempre me encorajaram, proporcionaram momentos de descontração, compreenderam as minhas ausências e foram um apoio incondicional.

À Mariana Simões, ao Rodrigo Pimenta, ao Ricardo Almeida, à Beatriz Banaco e à Carolina Curado pelos momentos de descontração no laboratório e pela ajuda prestada.

Ao Sérgio Lopes pelo companheirismo.

Ao Raiz - Instituto de investigação da Floresta e do Papel – por se disponibilizar na realização dos cozimentos. Aos Analistas Sr. Martins e Sr. Sousa Pinto pela receção e pela execução dos cozimentos.

Estendo ainda o meu agradecimento a todos aqueles que não foram aqui invocados, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste projeto, e a quem me acompanhou de perto ao longo do meu percurso académico.

A todos o meu sincero obrigada.

Resumo

A sobreexploração dos combustíveis fósseis e dos recursos hídricos, o crescente aumento das secas e da produção de efluentes, e a necessidade de proteção ambiental, além de acrescerem a importância do tratamento de efluentes, têm impulsionado a substituição dos flocculantes sintéticos por flocculantes de base natural (*eco-friendly*), promovendo assim um desenvolvimento sustentável.

O estudo efetuado centrou-se na síntese de flocculantes catiónicos à base de celulose, solúveis em água, com teor de lenhina considerável e provenientes de pastas *kraft* cruas, e na determinação da sua eficiência no tratamento de um efluente industrial proveniente da indústria de curtumes. As pastas, devidamente caracterizadas, tiveram origem em espécies madeiras infestantes (*Acacia dealbata* e *Ailanthus altissima*) e em resíduos madeiros (*Pinus pinaster*).

O processo de síntese iniciou-se com a oxidação da pasta com NaIO_4 a celulose dialdeído (CDA), na presença de LiCl , como forma de aumentar a reatividade da celulose. As reações decorreram a 70 ou 75 °C durante 3 h, a partir das quais se obtiveram graus de substituição de grupos hidroxilo por grupos aldeído satisfatórios (1.4-1.6), com destaque para as CDA de pinho.

Uma CDA de cada espécie foi então cationizada com recurso ao reagente Girard T (GT), cuja quantidade foi ajustada (razão molar GT/aldeídos = 1.95, 3.9 e 5.85) por forma a sintetizar flocculantes com características diferenciadas, a 70 °C e durante 1 h. Obteve-se um conjunto de polieletrólitos com graus de substituição de grupos hidroxilo de unidades de anidroglicose por grupos alquilamónio (0.9-1), apropriados para o fim a que se destinavam.

Os polieletrólitos foram caracterizados por espectroscopia de ATR-FTIR, dispersão de luz dinâmica (determinação do diâmetro hidrodinâmico) e dispersão de luz eletroforética (determinação do potencial zeta), e efetuaram-se testes de solubilidade a 0.2% (w/w), em água. Os potenciais obtidos foram consideravelmente próximos (+48 a +55 mV), já os diâmetros mínimo e máximo foram de 73 e 287 nm. Só os polieletrólitos de pinho não foram totalmente solúveis em água.

Para realização dos testes de coagulação e/ou floculação selecionou-se uma celulose catiónica de cada espécie, e um flocculante sintético para comparação. Inicialmente, efetuaram-se ensaios de floculação onde se variou a dosagem polimérica e o pH; numa segunda fase, a floculação já decorreu no efluente peneirado e com alteração de pH; e numa terceira fase, o mesmo efluente foi tratado por coagulação-floculação com o auxílio de bentonite, variando-se

a respetiva quantidade e o pH. A eficiência dos floculantes de base natural foi avaliada pela medição de turbidez do efluente tratado, tendo-se ainda, nalguns ensaios, medido a carência química de oxigénio (CQO) e o crómio total. As maiores remoções de turbidez com os polieletrólitos celulósicos foram obtidas no efluente peneirado, ao pH inicial do efluente (neutro) e com recurso a bentonite. Globalmente, a celulose catiónica de pinho apresentou o melhor desempenho, contudo, o floculante sintético sobressaiu consideravelmente devido ao maior e elevado diâmetro hidrodinâmico. As remoções máximas de CQO e crómio total, com recurso aos floculantes celulósicos, foram consideravelmente inferiores às de turbidez. Deste modo, os floculantes produzidos não são uma alternativa eficiente para o tratamento do efluente considerado.

Palavras chave

Polieletrólitos catiónicos, celulose dialdeído, celulose catiónica, floculantes, biomassa lenhocelulósica, sustentabilidade, tratamento de efluentes.

Abstract

Overexploitation of fossil fuels and hydric resources, increasing droughts, effluents production in large scale and environmental concerns, besides increasing the importance of the effluents treatment processes, have boosted the substitution of synthetic flocculants by natural-based flocculants (eco-friendly), thus promoting a sustainable development.

The present study focused on the synthesis of water-soluble cellulose-based cationic flocculants, with significant lignin content and obtained from kraft pulps, and in evaluating their efficiency in the treatment of an industrial effluent from tannery industry. The pulps, properly characterized, were obtained from invasive tree species (*Acacia dealbata* and *Ailanthus altissima*) and from wood residues (*Pinus pinaster*).

The first step of the synthesis was the oxidation of the pulp with NaIO_4 to dialdehyde cellulose (DAC), in the presence of LiCl , so that cellulose reactivity could be increased. This reaction was carried out at 70 °C or 75 °C for 3 h, from which, high degrees of substitution of hydroxyl groups by aldehyde groups (1.4-1.6) were obtained, in particular for the DAC samples from pine.

A DAC of each species was then cationized using Girard's reagent T, whose amount was adjusted (GT/aldehyde molar ratio = 1.95, 3.9 and 5.85) in order to synthesize flocculants with different characteristics, at 70 °C and for 1 h. It was obtained a set of polyelectrolytes with degrees of substitution of hydroxyl groups by alkylammonium groups (0.9-1), appropriate for the end use.

The polyelectrolytes were characterized by ATR-FTIR spectroscopy, dynamic light scattering (for hydrodynamic diameter) and electrophoretic light scattering (for zeta potential), and solubility tests in water at 0.2% (w/w) were performed. The measured potentials were roughly similar (+48 a +55 mV), and the minimum and maximum hydrodynamic diameters were 73 and 287 nm. Only the pine polyelectrolytes were not fully soluble in water.

For coagulation and/or flocculation tests, a cationic cellulose from each tree species was selected, and a synthetic flocculant for comparison purposes. Initially, flocculation tests where polymer dosage and pH were varied, were carried out; then, flocculation occurred in the sieved effluent and with pH change; finally, the same effluent was treated by coagulation-flocculation with the addition of bentonite, changing the amount of bentonite and pH. The efficiency of the natural-based flocculants was assessed based on effluent turbidity measurements, and, in a few

cases, by measuring chemical oxygen demand (COD) and total chromium. The highest turbidity removals with the cellulosic polyelectrolytes were obtained in the sieved effluent, at the initial pH of the effluent (neutral) and with the addition of bentonite. Overall, cationic cellulose from pine showed the best performance, however, the synthetic flocculant performed better probably due to its much higher hydrodynamic diameter. The maximum removals of COD and total chromium, by the cellulosic flocculants, were considerably lower than the maximum removals of turbidity. Therefore, the produced flocculants do not present as an efficient alternative for the treatment of the effluent under study.

Keywords

Cationic polyelectrolytes, dialdehyde cellulose, cationic cellulose, flocculants, lignocellulosic biomass, sustainability, effluent treatment.

Índice

1. Introdução	1
1.1. Âmbito e motivação	1
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Organização da dissertação.....	4
2. Revisão bibliográfica	5
2.1. Tratamento de águas residuais	5
2.1.1. Poluentes.....	5
2.1.2. Tipos e tecnologias de tratamento.....	6
2.2. Coagulação e/ou floculação	7
2.2.1. Colóides	7
2.2.2. Coagulação-floculação	10
2.2.3. Floculação direta	10
2.2.4. Floculantes	11
2.2.5. Parâmetros de desempenho dos floculantes	13
2.2.6. Mecanismos de floculação.....	15
2.2.7. Fatores preponderantes no desempenho dos floculantes.....	17
2.3. Pastas <i>kraft</i> de acácia, ailanthus e resíduos de pinho	19
2.3.1. Composição química da madeira	19
2.3.2. Diferenças entre folhosas e resinosas	23
2.3.3. Influência do cozimento <i>kraft</i> nos polissacarídeos	24
2.3.4. Acácia e Ailanthus	24
2.4. Síntese de polieletrólitos catiónicos à base de celulose	26
3. Trabalho experimental	33
3.1. Materiais	33
3.1.1. Pastas <i>kraft</i> cruas.....	33
3.1.2. Reagentes.....	34
3.2. Metodologia experimental.....	34
3.2.1. Da madeira à pasta crua – acácia e pinho	34
3.2.2. Caracterização da pasta crua.....	35
3.2.3. Síntese dos polieletrólitos catiónicos	37
3.2.4. Ensaios de coagulação e/ou floculação	40

3.3. Técnicas de caracterização	41
3.3.1. Análise Elementar (AE).....	41
3.3.2. Espectroscopia com Transformada de Fourier no infravermelho (FTIR).....	42
3.3.3. Dispersão de Luz Eletroforética (ELS)	43
3.3.4. Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)	44
4. Apresentação e discussão de resultados	47
4.1. Caracterização das pastas cruas	47
4.2. Síntese dos derivados celulósicos e eficiências reacionais.....	49
4.3. Caracterização dos derivados celulósicos.....	52
4.3.1. Espectroscopia ATR-FTIR.....	52
4.3.2. ELS, DLS e testes de solubilidade	56
4.4. Avaliação do desempenho dos floculantes	58
4.4.1. Caracterização do efluente.....	58
4.4.2. Ensaio de floculação no efluente tal e qual	59
4.4.3. Ensaio de coagulação e/ou floculação no efluente peneirado	63
4.4.4. Mecanismos de floculação.....	69
5. Conclusões	71
Referências bibliográficas	75
ANEXOS	83
ANEXO I - Segurança laboratorial.....	84
ANEXO II - Da madeira à pasta crua	91
ANEXO III - Caracterização da pasta crua.....	94
ANEXO IV - Revisão bibliográfica das variáveis reacionais	104
ANEXO V - Efluente de curtumes	105
ANEXO VI - Determinação da CQO do efluente	107
ANEXO VII - Caracterização dos polieletrólitos	109
ANEXO VIII - Resultados	111

Nomenclatura

Abs - Absorvância

AGU - *Anhydroglucose Unit*

AE - Análise Elementar

ATR - *Total Attenuated Reflectance*

CHPTAC – Cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio

CC - Celulose Catiônica

CQO - Carência Química de Oxigênio

C - Concentração

CDA - Celulose Dialdeído

CED - Cuprietenodiamina

CLP - *Classification, Labelling and Packaging*

DP - *Degree of Polymerization*

DS - *Degree of Substitution*

D - Coeficiente de difusão translacional

DLS - *Dynamic Light Scattering*

SST - Sólidos Suspensos Totais

EPTAC - Cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamônio

ER - Eficiência de remoção

ELS - *Electrophoretic Light Scattering*

FTIR - *Fourier Transform Infrared*

FAU - Unidades de Atenuação de Formazina

FD - Fator de Diluição

Girar T - Cloreto de (hidrazinocarbonilmetil) trimetilamônio

GT - Girard T

HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*

IPd - Índice de Polidispersividade

IV - Infravermelho

IK - Índice *Kappa*

m - Massa

NTU - *Nephelometric turbidity unit*

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

T - Temperatura

t - Tempo

TS - Teor de Secura

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

v/v - Volume/volume

w/w - Massa/massa

[η] - Viscosidade intrínseca

ρ - Massa volúmica

λ - Comprimento de onda

Lista de figuras

Figura 2.1. Modelo de Stern para a dupla camada elétrica de uma partícula em solução (adaptado de Malvern Panalytical (4), www.malvernpanalytical.com).....	9
Figura 2.2. Fenómenos decorrentes no mecanismo de pontes: (a) adsorção de um polímero catiónico e formação de <i>loops</i> , <i>trains</i> e <i>tails</i> ; (b) agregação; (c) restabilização (Sharma <i>et al.</i> 2006).	16
Figura 2.3. Mecanismo de neutralização por mosaicos: (a) ligação entre duas partículas negativamente carregadas, (b) adsorção de polímeros altamente catiónicos, formando regiões alternadas de carga (Sharma <i>et al.</i> 2006, Tripathy e De 2006).	17
Figura 2.4. Estrutura estereoquímica da celulose (adaptado de Pinkert 2011).	20
Figura 2.5. Fórmula geral de uma unidade de fenilpropano (adaptada de Carvalho 1999). ...	21
Figura 2.6. Segmento de lenhina proveniente de determinada espécie e tipo de madeira, onde é possível observar as diversas ligações C-O-C e C-C. Me – grupo metilo (-CH ₃) (Sixta 2006).	22
Figura 2.7. As hexoses e pentoses tipicamente presentes nas hemiceluloses (adaptado de Brandt <i>et al.</i> 2013).....	23
Figura 2.8. Processo reacional envolvido na síntese da CC, a partir da reação entre o EPTAC e a celulose, em meio alcalino (adaptado de Zhang <i>et al.</i> 2015, Song <i>et al.</i> 2008).....	27
Figura 2.9. Mecanismo subjacente à reação de oxidação de cada AGU de celulose com periodato de sódio.	28
Figura 2.10. Esquema reacional da síntese de celulose dialdeído e da respetiva celulose catiónica (Sirviö <i>et al.</i> 2011a, Grenda <i>et al.</i> 2017).	28
Figura 3.1. Instalação usada na síntese da celulose dialdeído.	38
Figura 3.2. Reação entre os grupos aldeído e o cloreto de hidroxilamónio com formação de unidades dioxima – reação de oximação (Sirviö <i>et al.</i> 2011a).	38
Figura 3.3. Instalação usada na síntese da celulose catiónica.	40
Figura 3.4. Espetroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho (FTIR-ATR).	43
Figura 3.5. Flutuações típicas de intensidade para pequenas e grandes partículas (Malvern Panalytical (3), www.malvernpanalytical.com).....	45
Figura 4.1. Espetros ATR-FTIR das pastas P, Ac e Al.	48
Figura 4.2. Celulose catiónica (a) CC-P3 e (b) CC-Ac1, após lavagem e secagem.	51

Figura 4.3. Comparação dos espectros obtidos pela técnica ATR-FTIR das amostras de pasta, de CDA-P1, Ac1, Al2bis e de CC-P2, Ac3, Al.	53
Figura 4.4. Comparação dos espectros FTIR obtidos no modo ATR, das celuloses catiónicas (a) de pinho (P1, P2, P3) e (b) de acácia (Ac1, Ac2 e Ac3).	54
Figura 4.5. Comparação dos espectros FTIR obtidos no modo ATR, para as celuloses catiónicas CC-Ac3, CC-Al e CC-P2.	55
Figura 4.6. Efluente a tratar.	58
Figura 4.7. Comparação entre a amostra de efluente inicial (0) e as amostras de efluente após 24 h de tratamento, dos ensaios 1, 7 e 13 (pH=inicial) e 5, 11 e 17 (pH=2.5), para cada polieletrólito.	61
Figura 4.8. Ensaio "branco": (a) antes e (b) após 24 h de sedimentação do efluente.	62
Figura 4.9. Imagens obtidas por microscópio ótico dos flocos produzidos (ampliação de 50x), nas amostras dos ensaios 5, 11 e 17 (pH=2.5) para cada polieletrólito.	63
Figura 4.10. Comparação dos tratamentos após 24 h: (a) sem bentonite, (b) com bentonite.	67
Figura 0.1. Digestor laboratorial descontínuo rotativo utilizado nos cozimentos <i>kraft</i> , nas instalações do RAIZ.	92
Figura 0.2. Etapas de interesse ao processo de transformação da pele animal em couro (Mella 2013, Geromel 2012, Souza 2007).	105
Figura 0.3. Retas de calibração da solução padrão de hidrogenofталato.	108
Figura 0.4. Produto obtido por oxidação da pasta P em: (a) CDA-P1 (70 °C, 3 h), (b) CDA-P2 (75 °C, 3 h) e (c) CDA-P3 (65 °C, 4 h).	115
Figura 0.5. Produto obtido por oxidação da pasta Ac em: (a) CDA-Ac1 (70 °C, 3 h) e (b) CDA-Ac2 (75 °C, 3 h).	115
Figura 0.6. Produto obtido por oxidação da pasta Al em CDA-Al2bis, durante 3 h a 75 °C.	116
Figura 0.7. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-P1.	117
Figura 0.8. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-P2.	117
Figura 0.9. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-P3.	118
Figura 0.10. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-Ac1.	118

Figura 0.11. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-Ac2.....	119
Figura 0.12. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-Ac3.....	119
Figura 0.13. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-AI.	120
Figura 0.14. Pré-testes de floculação no efluente tal e qual para CC-P2, CC-Ac3 e CC-AI.	121
Figura 0.15. Pré-testes de floculação no efluente peneirado para CC-P2, CC-Ac3, CC-AI e para o polímero sintético.....	122
Figura 0.16. Estabilização da fase oleosa do efluente no frasco de medição, após adição de 53,19 ppm de floculante sintético.....	122

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Tecnologias de tratamento utilizadas na despoluição de águas residuais (EPA 1998, Beltrame <i>et al.</i> 2016, Tchobanoglous e Burton 1991).	7
Tabela 2.2. Comparação dos processos de coagulação-floculação e floculação direta, (adaptado de Lee <i>et al.</i> 2014, Özacar e Şengil 2003, Sharma <i>et al.</i> 2006, Bradty 1980).	11
Tabela 2.3. Composição química de folhosas e resinosas, em percentagem mássica (base seca) (Ferreira 2000, Sixta 2006).	23
Tabela 2.4. Resultados de estudos de coagulação e/ou floculação, utilizando polieletrólitos catiónicos de base celulósica.	30
Tabela 3.1. As pastas utilizadas no presente trabalho e as espécies que lhes deram origem. .	33
Tabela 4.1. Caracterização das pastas utilizadas no presente trabalho.	47
Tabela 4.2. Condições reacionais de tempo e temperatura utilizadas na síntese das celulosas dialdeído e resultados obtidos.....	49
Tabela 4.3. Condições reacionais de tempo e temperatura utilizadas na síntese dos polieletrólitos catiónicos, tendo por base algumas das celulosas dialdeído produzidas, e resultados obtidos.	51
Tabela 4.4. Caracterização dos polieletrólitos catiónicos produzidos e de um sintético já comercializado.....	56
Tabela 4.5. Características do efluente tal e qual e peneirado.....	58
Tabela 4.6. Potenciais zeta do efluente relativos aos pHs utilizados nos ensaios.	59
Tabela 4.7. Condições relativas aos testes de floculação com CC-P2, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo.	60
Tabela 4.8. Condições relativas aos testes de floculação com CC-Ac3, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo.	60
Tabela 4.9. Condições relativas aos testes de floculação com CC-AI, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo.	60
Tabela 4.10. Condições alusivas aos testes de floculação no efluente peneirado, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo utilizando CC-P2, CC-Ac3, CC-AI e o floculante sintético.....	64
Tabela 4.11. Performance dos floculantes CC-P2, CC-Ac3 e CC-AI após 24 h da respetiva adição ao efluente, segundo os parâmetros turbidez e CQO.....	65

Tabela 4.12. Condições relativas aos testes de coagulação-floculação no efluente peneirado, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo utilizando CC-P2, CC-Ac3, CC-AI, o floculante sintético e bentonite.	66
Tabela 4.13. Performance dos floculantes CC-P2, CC-Ac3 e CC-AI, auxiliados pela bentonite, após 24 h da respetiva adição ao efluente, segundo os parâmetros turbidez, CQO e crómio total.	68
Tabela 0.1. Frases de perigo (H).....	88
Tabela 0.2. Frases de precaução (P).....	89
Tabela 0.3. Medidas a tomar em situação de contacto, inalação e ingestão das substâncias utilizadas.....	90
Tabela 0.4. Rendimentos obtidos no final do cozimento das pastas P e Ac.....	93
Tabela 0.5. Fatores de correção (d) em função de V_1 , para o cálculo do IK.....	96
Tabela 0.6. Massa de pasta seca a pesar no primeiro ensaio para 50 mL, adequada aos valores previstos para a viscosidade da pasta.	99
Tabela 0.7. Valores do produto $[\eta]C$ para diferentes valores de η_{rel} ($=\eta/\eta_0$).....	101
Tabela 0.8. Valores obtidos e necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca da pasta de acácia.....	103
Tabela 0.9. Referências bibliográficas de interesse, alusivas às condições e resultados da reação de oxidação partindo de 4 g de pasta (4% de consistência), 7.2 g de LiCl e 300 mL de água destilada.....	104
Tabela 0.10. Referências bibliográficas de interesse alusivas às condições e resultados da reação de cationização, partindo da respetiva CDA mencionada na Tabela 0.9.	104
Tabela 0.11. Parâmetros selecionados no <i>software</i> do Zetasizer Nano ZS para medição dos potenciais zeta.....	109
Tabela 0.12. Parâmetros selecionados no <i>software</i> do Zetasizer Nano ZS para medição dos diâmetros hidrodinâmicos médios.	110
Tabela 0.13. Dados necessários ao cálculo dos parâmetros de eficiência das reações de oxidação e cationização, onde a % N (w/w) diz respeito à CDA-Ac1 e CC-Ac2.	113
Tabela 0.14. Valores obtidos e utilizados no cálculo dos graus de substituição e do índice de oxidação, tomando como exemplo CDA-Ac1.....	114
Tabela 0.15. Valores obtidos e utilizados no cálculo dos graus de substituição e do índice de cationização, tendo por base CC-Ac2.	114

1. Introdução

O propósito fundamental do Capítulo 1 é expor alguns tópicos da presente dissertação relevantes para a sua leitura e entendimento, relacionados com a motivação que conduziu ao desenvolvimento de todo o projeto, com o âmbito da mesma e com os objetivos que se pretendem atingir com a sua realização. A encerrar o capítulo descreve-se a estrutura adotada relativamente às diversas partes da dissertação.

1.1. Âmbito e motivação

O debate sobre temáticas associadas à preservação dos recursos naturais é cada vez maior devido à sobreexploração existente, nomeadamente dos combustíveis fósseis e recursos hídricos (Santos 2008), e à contaminação destes últimos. Neste sentido surge o conceito de sustentabilidade, que visa manter a longo prazo um balanço apropriado entre o desenvolvimento económico, responsabilidade social e proteção ambiental, tornando-se possível atender às gerações presentes sem comprometer as gerações futuras (Roos e Becker 2012).

O termo “qualidade da água” depende de aspetos físico-químicos e microbiológicos, os quais determinam se esta é ou não adequada a determinado fim. Com a sua utilização são incorporados inúmeros poluentes, incluindo partículas sólidas (coloidais, suspensas e dissolvidas) (Schutte 2006), produzindo-se essencialmente efluentes domésticos e industriais (Archela *et al.* 2003). Caso não sejam adequadamente tratados poderão contaminar os meios hídricos, o solo e a atmosfera, afetando substancialmente a saúde dos seres vivos, os ecossistemas e a qualidade tanto da água atual como futura, comprometendo a sustentabilidade. (Solana 2014). Com as alterações climáticas, maioritariamente devidas a fatores antropogénicos, nomeadamente emissão de gases com efeito de estufa, espera-se um aumento na frequência de secas que poderá resultar na inexistência de água em alguns lagos e rios, e consequentemente na diminuição das reservas para consumo, higiene, agricultura e produção alimentar (EKOenergia, www.ekoenergy.org). Essencialmente a partir dos anos 60 verificou-se um crescimento industrial intrinsecamente relacionado com a procura e consumo exacerbado de produtos industriais (Archela *et al.* 2003). Este fator a juntar ao aumento populacional, culminou num acréscimo das águas residuais (Dao *et al.* 2016), estimadas em 1500 km³ por ano, seis vezes mais do que a água existente nos rios de todo o mundo (Geissen *et al.* 2015).

Deste modo, a sobreexploração dos recursos hídricos, o aumento dos períodos de seca e da produção de efluentes, acrescem a importância do respetivo tratamento (Beltrame *et al.* 2016), com o intuito de reduzir o impacto negativo das alterações na recarga dos lençóis freáticos e águas superficiais (Santos 2008).

Muitas das impurezas que constituem os efluentes são partículas coloidais, cuja separação e remoção se torna desafiante devido à sua estabilidade em solução (Dao *et al.* 2016). São várias as tecnologias convencionais e avançadas que têm sido utilizadas na remoção deste tipo de partículas, com destaque na coagulação-floculação. Esta metodologia é muito aplicada aos efluentes da indústria: química, têxtil, de bebidas, da pasta, entre outras; auxiliando também na purificação de água para consumo humano (Lee *et al.* 2014, Liimatainen *et al.* 2012). Além da vasta gama de aplicações, é uma metodologia que apresenta elevada eficiência, custos reduzidos e simplicidade, fatores esses decisivos na sua utilização (Yang *et al.* 2011, Lee *et al.* 2014).

De um modo geral, o tratamento de coagulação-floculação permite a destabilização de partículas coloidais e a sua posterior agregação. Para tal recorre a coagulantes primários (inorgânicos), maioritariamente à base de sais de alumínio e ferro, e a coagulantes auxiliares/floculantes (orgânicos), nomeadamente polieletrólitos sintéticos, naturais ou enxertados (Bourke *et al.* 2002, Tripathy e De 2006). Contudo, os floculantes podem diminuir significativamente o consumo de coagulantes inorgânicos, reduzindo inclusive o consumo químico total, ou até substituí-lo na íntegra (Bourke *et al.* 2002, Liimatainen 2012, Özacar e Şengil 2003). Isto permite reduzir o impacto ambiental negativo associado às lamas inorgânicas, bem como os efeitos adversos à saúde humana (Lee *et al.* 2014). Apesar das vantagens notórias do uso exclusivo de floculantes, é necessário conseguir resultados eficientes e economicamente favoráveis.

Os polímeros sintéticos, em particular as poliacrilamidas, têm sido largamente usados devido à sua elevada eficiência; todavia, apresentam reduzida biodegradabilidade, advêm de recursos petroquímicos e possuem monómeros tóxicos, causando impacto negativo na saúde humana e ambiental (Nourani *et al.* 2016, Yang *et al.* 2011). O esgotamento progressivo das reservas convencionais de combustíveis fósseis, além de impulsionar o aumento gradual do preço do petróleo, acresce a procura de alternativas renováveis (Brandt *et al.* 2013). Tais fatores tendem a estimular a substituição dos polímeros sintéticos por naturais (*eco-friendly* - biodegradáveis, não tóxicos e que advêm de recursos renováveis). Esta perspetiva coaduna com uma vertente da sustentabilidade – a química verde, que apela ao uso de recursos renováveis e de substâncias não persistentes e não tóxicas (Lenardão *et al.* 2003). Deste modo, os estudos associados à utilização de polímeros naturais para produção de floculantes têm vindo a ganhar

destaque nos últimos anos, nos quais sobressaem a celulose, o amido, o quitosano, o alginato de sódio e os taninos (Lee *et al.* 2014, Yang *et al.* 2011). Todos eles são suscetíveis a modificações com o objetivo de otimizar a sua função como floculantes, e é neste sentido que surgem os polieletrólitos catiónicos, que em muitas indústrias estão substituindo o consumo tradicional de poliacrilamidas catiónicas (Moral *et al.* 2015).

A biomassa lenhocelulósica é o material orgânico mais abundante na biosfera, cerca de 60% da biomassa vegetal, o que tem impulsionado em grande parte a sua utilização como fonte de matéria prima em inúmeras aplicações (Rodrigues *et al.* 2017). É um recurso renovável sobretudo constituído por celulose, um dos polissacarídeos mais abundantes e que exhibe elevado grau de polimerização e grande potencial para modificações químicas, tornando a biomassa lenhocelulósica um candidato atrativo nos processos de floculação (Kono 2017). Contudo, a celulose apresenta uma estrutura cristalina que a torna insolúvel em água e pouco reativa na maioria dos solventes comuns (Liimatainen *et al.* 2011), sendo necessários métodos que aumentem a sua acessibilidade aos reagentes.

A obtenção de celulose advém especialmente de fontes com origem vegetal (madeiras ou não madeiras), tais como: bagaço de cana-de-açúcar, palha de arroz e de milho, eucalipto e algodão. Contudo, o custo energético e/ou dos reagentes químicos associado às tecnologias de pré-tratamento, com destaque no cozimento *kraft*, e de branqueamento (Carvalho 1999), é uma desvantagem. Assim, a possibilidade de produzir polieletrólitos naturais à base de celulose provenientes de pastas com maior teor de lenhina, apresenta-se como boa perspectiva económica, de menor impacto ambiental e associado à menor degradação estrutural da celulose.

Uma das espécies mais difundidas de acácia - *Acacia dealbata*, juntamente com a espécie *Ailanthus altissima*, tem-se tornado num grave problema ambiental em regiões como Portugal, ameaçando a flora nativa envolvente (Lorenzo *et al.* 2010, Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt). Além disso, o território nacional é anualmente fustigado por incêndios florestais, os quais impulsionam o estabelecimento e desenvolvimento acentuado das mesmas (Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt). Neste sentido, a sua utilização como precursores de produtos floculantes, constitui uma oportunidade de reduzir os custos provenientes dos planos de erradicação bem como o impacto ambiental, a juntar à utilidade que lhes é atribuída (Carneiro *et al.* 2014, Ferreira *et al.* 2011). Adicionalmente, tem interesse valorizar outros tipos de biomassa, como os resíduos florestais provenientes de *Pinus pinaster*.

1.2. Objetivos

O trabalho desenvolvido na presente dissertação teve como principais objetivos:

- estudar a síntese de polieletrólitos catiónicos à base de celulose, solúveis em água, com teor de lenhina considerável e provenientes de pastas *kraft* cruas, envolvendo, portanto, uma caracterização das mesmas e dos produtos de base celulósica com recurso a técnicas analíticas e espectroscópicas;
- utilizar pastas provenientes de espécies madeireiras infestantes (*Acacia dealbata* e *Ailanthus altissima*) e de resíduos madeireiros (*Pinus pinaster*), nunca antes utilizadas na produção de floculantes, e que diferem no tipo de árvore (folhosas e resinosa, respetivamente);
- estudar a eficiência dos floculantes produzidos comparativamente à de um floculante sintético, no tratamento de um mesmo efluente industrial.

1.3. Organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada em cinco capítulos: introdução, revisão bibliográfica - contextualizada na temática do trabalho, trabalho experimental, análise e discussão de resultados, e conclusões. Existe ainda uma parte dedicada às referências bibliográficas, e uma outra complementar ao trabalho experimental e à apresentação e discussão de resultados, composta pelos anexos.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Tratamento de águas residuais

Após utilização da água, esta transforma-se em água residual e requer tratamento adequado antes de ser devolvida à natureza, pois, uma descarga inadequada impulsiona sérias consequências à saúde pública e ambiental (fauna e flora). Isto permite a sua reutilização a nível industrial, ou a sua reintrodução na rede de abastecimento de água potável ou em meio hídrico (Santos 2008).

2.1.1. Poluentes

Define-se por água poluída toda aquela cujas funções às quais se destinava deixaram de ser satisfeitas, devido à presença de determinadas substâncias ou espécies e à quantidade das mesmas (Schutte 2006). Dos inúmeros contaminantes de um efluente, é usual a sua classificação de acordo com o tamanho e/ou natureza dos próprios (Schutte 2006, Lee *et al.* 2014).

De um modo geral, os poluentes categorizam-se por: partículas suspensas (0,1 mm a 1 μm), coloidais (1 μm a 1 nm) ou dissolvidas (< 1 nm) (Bratby1980), ou ainda como poluentes orgânicos (carboidratos, ácidos húmicos, etc.), inorgânicos (argilas, sais, etc.) ou biológicos (bactérias, vírus, protozoários, etc.) e, sintéticos ou naturais (Schutte 2006, EPA, www.epa.gov). Outra classificação é a de poluente emergente, que se define como qualquer produto químico (sintético ou natural), incluindo microrganismos, que ainda não é monitorizado, mas cujo potencial impacte ecológico e/ou humano é tido como preocupante (Geissen *et al.* 2015, Yan *et al.* 2015, Raghav *et al.* 2013). Das classes predominantes fazem parte: produtos farmacêuticos, pesticidas, desinfetantes, solventes, surfatantes, produtos de cuidado pessoal, entre outras (Geissen *et al.* 2015, Raghav *et al.* 2013).

Contudo, uma substância ou espécie não se limita a uma das classificações mencionadas (Schutte 2006).

2.1.2. Tipos e tecnologias de tratamento

As tecnologias existentes são inúmeras e, portanto, é essencial o conhecimento prévio de uma série de fatores que conduzam à melhor opção, isto é, ao melhor compromisso custo-eficiência de tratamento. Dos vários fatores destacam-se: destino final do efluente tratado, características e tipo de poluentes, custos (iniciais de construção, de operação e manutenção), volume de efluente a tratar e resíduos gerados (Schutte 2006, Oliveira 2004, Tchobanoglous e Burton 1991). Devido à diversidade de poluentes e quantidade dos mesmos, um processo de tratamento incorre na combinação de várias tecnologias para atingir a eficiência necessária (Schutte 2006).

Os tratamentos podem classificar-se de métodos convencionais (preliminares, primários e secundários) ou de métodos avançados (terciários) (Beltrame *et al.* 2016), de acordo com a ordem preferencial de atuação e/ou respectivas funcionalidades. O tratamento preliminar é responsável pela remoção de sólidos grosseiros e eventuais óleos e gorduras, que possam causar desgaste ou entupimento dos equipamentos (Tchobanoglous e Burton 1991). Segue-se um tratamento primário, classificado de físico e/ou químico. No físico, remove-se a maioria dos sólidos suspensos (decantáveis e flutuantes), incluindo matéria orgânica, por sedimentação ou flotação dos mesmos. Devido à presença de partículas dissolvidas (incluindo metais pesados) e sólidos não decantáveis por ação gravítica, é recorrente o uso de compostos químicos que promovam a formação de aglomerados sedimentáveis. Outra das funcionalidades do tratamento químico incide na neutralização de águas ácidas ou alcalinas (Beltrame *et al.* 2016, Archela *et al.* 2003, Tchobanoglous *et al.* 2003). O tratamento secundário baseia-se em processos biológicos, com recurso a microrganismos que degradam até 85 % da matéria orgânica (EPA 1998), nomeadamente dissolvida e coloidal (Beltrame *et al.* 2016, Archela *et al.* 2003, Tchobanoglous *et al.* 2003). A remoção de nutrientes é ainda possível, tais como fósforo e nitrogénio (Tchobanoglous e Burton 1991, Tchobanoglous *et al.* 2003). Nesta fase é usual o retorno da água tratada ao meio recetor, contudo, a presença de poluentes específicos (ex: compostos tóxicos) ou insuficientemente removidos, pressupõe um tratamento terciário (tendencialmente mais dispendioso que os restantes) (Beltrame *et al.* 2016, Schutte 2006, Hubbe *et al.* 2012). Muitas das vezes, quer no final de um tratamento secundário, quer terciário (Tchobanoglous *et al.* 2003), procede-se à desinfeção do efluente tratado que destrói ou inativa os agentes patogénicos e reduz o odor (EPA 1998). Deste modo, é frequente a sua inclusão num desses tratamentos.

Na Tabela 2.1 encontram-se grande parte das tecnologias associadas aos vários tipos de métodos de tratamento de águas residuais.

Tabela 2.1. Tecnologias de tratamento utilizadas na despoluição de águas residuais (EPA 1998, Beltrame *et al.* 2016, Tchobanoglous e Burton 1991).

Preliminar	Primário	Secundário	Terciário
Gradagem	<u>Químico</u>	Lamas ativadas	Osmose inversa
Flotação	Coagulação	Filtros de percolação	Permuta iónica
	Floculação	Sistema de lagoas	Filtração
	Coagulação-floculação	Reatores de biofilme	Nanofiltração
	Precipitação	Desinfecção	Ultrafiltração
	Neutralização		Microfiltração
	<u>Físico</u>		Adsorção
	Sedimentação		Oxidação química
	Flotação		Oxidação avançada
	Filtração		Desinfecção

2.2. Coagulação e/ou floculação

O processo de coagulação e/ou floculação é largamente utilizado no tratamento de águas residuais (You *et al.* 2017), incluindo nos processos de separação sólido-líquido (Lee *et al.* 2014, Dao *et al.* 2016). Contudo, o principal objetivo incide na separação de colóides devido à maior resistência de remoção comparativamente aos sólidos suspensos (Tripathy e De 2006).

2.2.1. Colóides

As partículas coloidais, ao invés das suspensas, não sedimentam facilmente por ação da força gravítica (Schutte 2006, Pacheco 1970). Sabe-se que a maioria adquire carga superficial negativa, essencialmente por três fenómenos individuais ou simultâneos: (i) adsorção preferencial de iões, (ii) ionização e (iii) substituição isomórfica (Tchobanoglous e Burton 1991, Tripathy e De 2006, Bratby1980), carga essa maioritariamente responsável pela sua estabilidade em solução (Pacheco 1970). Assim, permanecem como entidades separadas devido à predominância de forças interfaciais (sólido-líquido), nomeadamente repulsões eletrostáticas (Bratby1980, Dao *et al.* 2016). Deste modo, o seu reduzido tamanho não permite que sedimentem rapidamente sem qualquer aglomeração induzida (Dao *et al.* 2016).

Dupla camada elétrica

A carga superficial influencia a densidade iónica na interface solução-colóide, originando uma dupla camada elétrica constituída por duas regiões principais: a de Stern e a de Gouy-Chapman (ou difusa), como ilustrado na Figura 2.1 (Bratby1980). Desta distribuição iónica surge uma diferença de potencial elétrico que varia segundo a distância à superfície, podendo distinguir-se três planos: de Nernst (na superfície da partícula coloidal), de Stern (na camada de Stern) e de cisalhamento (na camada difusa) (Figura 2.1).

O contacto existente entre iões, moléculas e colóides proveniente do movimento *browniano*, envolve os seguintes fenómenos (Bratby1980):

(i) Adsorção física e/ou química – Quando os colóides se tornam carregados alguns contra-iões (de carga oposta) ou moléculas tendem a ligar-se e a manter-se na sua superfície, se as forças envolvidas forem suficientemente fortes para superar o movimento *browniano* (Tchobanoglous e Burton 1991). Estas forças de atração resultam de ligações iónicas, covalentes ou de hidrogénio - adsorção química. Contudo, este fenómeno é sempre reforçado ou somente constituído pela adsorção física, através das forças de Van der Waals (Bratby1980, Hiemenz e Rajagopalan 1997);

(ii) Repulsão eletrostática – As superfícies hidrofóbicas podem adquirir um excesso de iões na interface, produzindo uma barreira elétrica que impulsiona a repulsão eletrostática de co-iões ou moléculas, de carga similar à superfície (Tripathy e De 2006). Este fenómeno terá lugar antes de o evento (i) ter oportunidade de ocorrer (Bratby1980). Em adição, poderá existir uma barreira física devido à adsorção das moléculas de água (Tripathy e De 2006);

(iii) Retorno das moléculas e iões à solução – Por vezes, o movimento *browniano* das partículas sobrepõe-se ao fenómeno (i) provocando uma redistribuição dos iões e moléculas na solução (Bratby1980, Ives 1978).

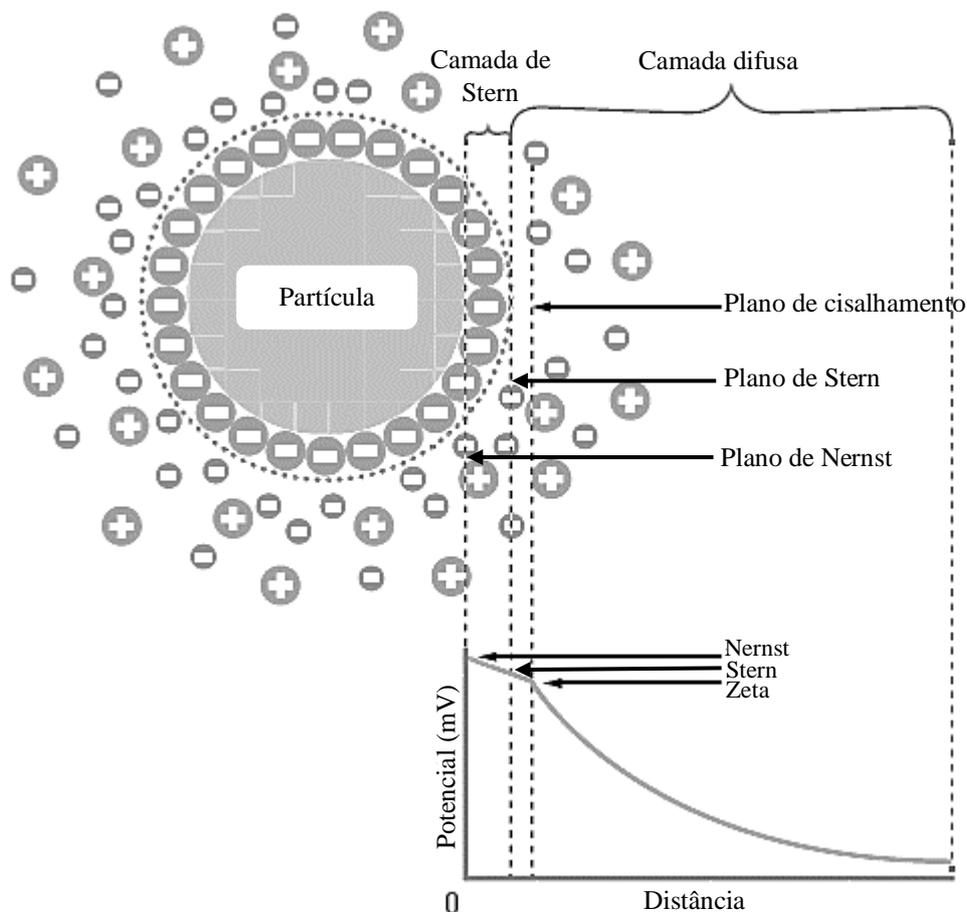


Figura 2.1. Modelo de Stern para a dupla camada elétrica de uma partícula em solução (adaptado de Malvern Panalytical (1), www.malvernpanalytical.com).

A camada de Stern define-se como a parte da solução suficientemente perto da superfície carregada para permanecer sobre influência de forças específicas que promovam a adsorção (Ives 1978). Deste modo, é constituída predominantemente por contra-íons hidratados (Figura 2.1), adsorvidos, capazes de permanecer na superfície e de integrar parte da carga superficial (Bratby1980, Mysels 1959). Já a camada difusa, define-se como a parte da solução onde a influência de forças específicas é menor (Ives 1978). Este fator juntamente com o movimento *browniano* induzem uma distribuição difusa de íons (Tchobanoglous e Burton 1991).

Estabilidade coloidal

A teoria DLVO desenvolvida de forma independente por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek (1940), a partir do modelo de Gouy-Chapman, descreve a estabilidade de sistemas coloidais (Hiemenz e Rajagopalan 1997, Bratby1980). Esta teoria afirma que a energia total de interação entre duas partículas carregadas é obtida pelo somatório das energias potenciais de atração e repulsão, que se tornam mais fracas à medida que se distanciam (Hiemenz e

Rajagopalan 1997). Como a energia cinética não é suficiente para que a maioria das partículas contactem e formem agregados, ou o potencial na camada de Stern é superado, vencendo-se as forças de repulsão, ou procede-se à neutralização de carga superficial como descrito na secção 2.2.6 (Tripathy e De 2006).

2.2.2. Coagulação-floculação

A coagulação-floculação é um tratamento que envolve dois processos distintos complementares (Bradty 1980). A coagulação permite a destabilização de uma determinada suspensão através da neutralização de cargas superficiais e, deste modo, diminuição de repulsões eletrostáticas interparticulares, impulsionando a formação de microflocos por redução da dupla camada (Bradty 1980, Pillai 1997, Tchobanoglous e Burton 1991). Inclusive, permite a destabilização de soluções por meio de precipitação da matéria dissolvida (Bradty 1980, Tripathy e De 2006, Oladoja 2016). Para tal, recorre a coagulantes primários (inorgânicos), maioritariamente à base de sais hidrolisáveis de ferro e alumínio (Tripathy e De 2006), cujas espécies iónicas são adsorvidas pelos colóides (Lee *et al.* 2014). É possível destacar os seguintes coagulantes: sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), sulfato ferroso (FeSO_4), cloreto férrico (FeCl_3), sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), cloreto de polialumínio, aluminato de sódio (NaAlO_2), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), carbonato de magnésio (MgCO_3) e bentonite (Bradty 1980, Tripathy e De 2006, Schutte 2006). Contudo, os aglomerados formados são compactos e pequenos (Tripathy e De 2006, Nourani *et al.* 2016). Neste sentido segue-se a utilização de agentes auxiliares (ou floculantes), visando a produção de flocos porosos, resistentes e de tamanho adequado ao processo de remoção a partir da junção de microflocos - floculação (Schutte 2006, Tripathy e De 2006).

Com o intuito de promover o contacto adequado entre partículas, isto é, sem qualquer destruição dos flocos formados (Koza 2012), é necessária agitação mecânica ou de outro tipo, superior no processo de coagulação (Schutte 2006, Tchobanoglous e Burton 1991).

2.2.3. Floculação direta

Por forma a reduzir o impacte ambiental, economizar tempo e custo de tratamento, surgiu a floculação direta já investigada em alguns estudos. A utilização de floculantes é exclusiva, tendo como tal uma dupla função: (1) formação de microflocos (envolvendo ou não neutralização) e, (2) união dos mesmos para formação de flocos. De modo a promover o contacto adequado entre partículas, numa primeira fase promove-se uma rápida agitação que posteriormente se reduz, tal como no processo de coagulação-floculação (Lee *et al.* 2014)

Na Tabela 2.2 ilustram-se as vantagens e desvantagens subjacentes a cada um dos processos.

Tabela 2.2. Comparação dos processos de coagulação-floculação e floculação direta, (adaptado de Lee *et al.* 2014, Özacar e Şengil 2003, Sharma *et al.* 2006, Bradty 1980)^(a).

Critério	Coagulação-Floculação	Floculação Direta
Poluentes removidos	Partículas suspensas, coloidais e dissolvidas	Partículas suspensas e coloidais, contudo, existem casos onde os polímeros são eficazes na precipitação de partículas dissolvidas
Processo de tratamento	Mais complicado, requerendo eventual ajuste de pH devido à utilização de sais de alumínio e ferro	Simple e, geralmente, sem ajuste de pH
Lamas geradas/ Impacte ambiental	Maior quantidade de lamas (de difícil desidratação), contendo hidróxidos de metal (tóxicos) e monómeros residuais Implicações na saúde humana devido à presença de alumínio residual em águas tratadas (ex: alzheimer)	Menor quantidade de lamas, contendo monómeros residuais
Custo de tratamento	Mais dispendioso devido ao custo dos químicos e do tratamento de lamas	Menos dispendioso devido à utilização exclusiva de floculantes e à menor quantidade de lamas tratadas ^(b)

^(a) No pressuposto de que em ambos os processos a eficiência de tratamento é igual. ^(b) Assumindo que quantidades reduzidas de floculante são suficientes.

2.2.4. Floculantes

Os floculantes são polímeros orgânicos, na sua maioria lineares, de elevado peso molecular e solúveis em água, os quais se classificam como naturais, sintéticos ou enxertados (Tripathy e De 2006). Subdividem-se ainda em catiónicos, aniónicos, anfotéricos ou não iónicos, consoante o caráter iónico (Dao *et al.* 2016). Os polímeros catiónicos, aniónicos e anfotéricos são uma classe de polieletrólitos contendo grupos funcionais ionizáveis ao longo do seu esqueleto, sendo que em solução adquirem carga positiva, negativa ou ambas, respetivamente (Bradty 1980). Contrariamente aos mencionados, os polímeros não iónicos contêm menos de 1% de grupos funcionais carregados (Dao *et al.* 2016), sendo igualmente comum designá-los de polieletrólitos (Ives 1978).

Os polieletrólitos catiónicos são usualmente constituídos por grupos quaternário de amónio (em destaque), sulfónio e fosfónio que lhes conferem elevada capacidade de ionização

numa vasta gama de pH, aumentando deste modo a sua aplicabilidade (Song *et al.* 2010, Kono 2017, Dao *et al.* 2016, Ives 1978). Além disso, podem interagir fortemente com partículas negativamente carregadas, o que lhes confere preferência na maioria das aplicações (Dao *et al.* 2016, Tripathy e De 2006). Os polímeros aniônicos contêm maioritariamente iões carboxilato (fracamente ionizáveis) e sulfonato (Dao *et al.* 2016, Ives 1978), sendo comumente empregues em aplicações de processamento mineral (Tripathy e De 2006). Os polímeros anfotéricos têm sido pouco utilizados em aplicações industriais, todavia apresentam-se como candidatos promissores num futuro próximo (Dao *et al.* 2016). Segundo Yang *et al.* (2011), o quitosano anfotérico exibiu total solubilidade em toda a gama de pH, à exceção dos valores em torno do ponto isoelétrico. Os polímeros não iónicos são pouco afetados pelo pH e força iónica, sendo a poliacrilamida o membro mais proeminente desta classe, seguida do poli (óxido de etileno) (Tripathy e De 2006).

Devido à grande variedade de monómeros e de matérias primas disponíveis, e à variedade adicional de características obtidas por variação do peso molecular, carga e grupos ionizáveis, não é de estranhar a vasta gama de polieletrólitos disponíveis para tratamento de águas (Pacheco 1970).

Polieletrólitos sintéticos

Os polieletrólitos sintéticos são altamente eficientes devido à sua capacidade adaptativa, uma vez que são produzidos consoante uma dada aplicação (Tripathy e De 2006, Sharma *et al.* 2006, Özacar e Şengil 2003). Adicionalmente, apresentam elevada uniformidade, estabilidade química e biológica (Tripathy e De 2006), pressupõem baixas dosagens e, nesta perspetiva, um preço adequado (Dao *et al.* 2016). Contudo, têm baixa biodegradabilidade, advêm de recursos petroquímicos e podem gerar monómeros e oligómeros residuais tóxicos (Nourani *et al.* 2016, Yang *et al.* 2011, Tripathy e De 2006). Este tipo de flocculantes podem ser constituídos por unidades monoméricas de acrilamida, ácido acrílico, cloreto de dialildimetilamónio, entre outras (Sharma *et al.* 2006), podendo originar a poliacrilamida (a mais comum) (Dao *et al.* 2016), o poliacrilato de sódio, o poli (cloreto de dialildimetilamónio), o óxido de polietileno, entre outros (Ives 1978). Devido à elevada abundância comercial, estudos de desenvolvimento não se têm vindo a verificar tão frequentemente (Dao *et al.* 2016).

Polieletrólitos naturais

Os polieletrólitos naturais são biodegradáveis, permitindo a degradação das lamelas por microrganismos e evitando o transporte das mesmas, são igualmente não tóxicos, muito estáveis ao cisalhamento e provêm de recursos renováveis, em contraste com os sintéticos (Sharma *et al.* 2006, Lee *et al.* 2014). Sendo a sua biodegradabilidade a maior vantagem (Tripathy e De 2006), é a própria que induz uma redução de vida útil dos mesmos e deste modo a sua eficiência, como resultado da decomposição molecular (Tripathy e De 2006, Kono 2017). Por muitos anos os flocculantes à base de biopolímeros, de origem vegetal ou animal (Özacar e Şengil 2003), como o quitosano, os taninos, a celulose, o alginato de sódio, o amido, as gomas e mucilagens, têm despertado grande interesse (Lee *et al.* 2014, Sharma *et al.* 2006), principalmente os compostos à base de polissacarídeos modificados (Tripathy e De 2006, Dao *et al.* 2016).

Polieletrólitos enxertados

Os polieletrólitos enxertados surgem da combinação dos sintéticos com os naturais, na tentativa de obter propriedades únicas e desempenho superior aos mencionados (Lee *et al.* 2014). Neste seguimento, pretende-se aumentar o poder de agregação dos flocculantes, alargando a proporção de componente efetivo, a sua carga positiva (Wang *et al.* 2008) e reduzindo os efeitos adversos à saúde humana e ambiental. Tal só é possível devido à junção das melhores propriedades de ambos (Dao *et al.* 2016). Destes, são exemplo o amido ou a hidroxipropilmetilcelulose, enxertados com poliacrilamida (Lee *et al.* 2014).

2.2.5. Parâmetros de desempenho dos flocculantes

No final de cada tratamento o tipo e quantidade de substâncias determinam a qualidade da água e a sua adequação ao uso final (Schutte 2006). Deste modo, previamente à descarga do efluente tratado é necessário definir um conjunto de parâmetros (químicos, físicos e microbiológicos) essenciais na sua determinação, escolhidos consoante a fonte e destino final. Posteriormente, conclui-se se estão ou não dentro dos padrões requeridos (Beltrame *et al.* 2016).

Os parâmetros químicos incluem indicadores de qualidade orgânica, nomeadamente o carbono orgânico (total e dissolvido), a carência de oxigénio (química e bioquímica), e o oxigénio dissolvido. Também se efetuam medições de: alcalinidade, dureza, metais pesados, cloretos, sulfatos, fenóis, pH, entre outras. A qualidade física da água é determinada por características intrínsecas, bem como pela presença de substâncias dissolvidas, coloidais e suspensas. Das intrínsecas é exemplo a temperatura, restando a condutividade elétrica, a cor, o sabor, o odor, a turbidez e os sólidos totais suspensos (sedimentáveis ou não sedimentáveis) e

dissolvidos, os quais se podem classificar de fixos ou voláteis (Beltrame *et al.* 2016, Schutte 2006). Os coliformes (fecais e totais) e os vírus, são exemplos de parâmetros microbiológicos (Beltrame *et al.* 2016).

O uso generalizado da cor, turbidez, sólidos suspensos totais e carência química de oxigênio como indicadores de performance dos processos de coagulação e/ou floculação, justifica uma abordagem detalhada dos mesmos (Lee *et al.* 2014, Sher *et al.* 2013).

Turbidez

A turbidez é uma propriedade física dos fluidos que se traduz na falta de clareza dos mesmos, devido essencialmente à presença de matéria coloidal e/ou suspensa (Bratby1980, Tchobanoglous e Burton 1991). A própria interfere com a passagem de luz através do fluido refletindo-se nas suas propriedades transmissoras (Tchobanoglous e Burton 1991). A medição ótica da turbidez, geralmente em NTU, baseia-se na intensidade de luz dispersa pela amostra comparativamente à de uma suspensão padrão nas mesmas condições (Tchobanoglous e Burton 1991, Schutte 2006). Tais medidas são fortemente influenciadas pela natureza, tamanho, concentração e índice de refração das partículas suspensas, não havendo uma correlação direta entre a turbidez e a quantidade de sólidos (Tchobanoglous e Burton 1991, Bratby1980).

Cor

A cor da água pode designar-se como aparente ou verdadeira. A primeira, deve-se à presença de partículas em suspensão, enquanto a verdadeira provém de substâncias dissolvidas (Schutte 2006, Bratby1980). Este parâmetro expressa-se em mg Pt/L ou unidades Hazen (numericamente iguais), sendo determinado por espectroscopia UV/Vis (Schutte 2006).

Sólidos Totais Suspensos (SST)

Os sólidos totais suspensos correspondem à porção de sólidos retida num filtro, que posteriormente é seca e pesada, determinando-se o respetivo teor em mg SST/L (Shahzad *et al.* 2018).

Carência Química de Oxigênio (CQO)

A CQO diz respeito à quantidade de oxigênio (em mg/L) necessária para oxidar quimicamente a matéria orgânica presente na água, determinando-se o seu teor de maneira indireta. Deste modo, é usual recorrer ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como agente oxidante, em meio ácido (H_2SO_4) e na presença do catalisador sulfato de prata (Ag_2SO_4), e do

sulfato de mercúrio (HgSO_4) caso seja necessário precipitar eventuais cloretos (Graner *et al.* 1998, Pacheco 2015).

2.2.6. Mecanismos de floculação

Os grupos funcionais presentes na cadeia polimérica do floculante, além de poderem transportar uma carga, são locais suscetíveis à adsorção. Deste modo desprende-se que a desestabilização possa envolver um fenômeno combinando entre efeitos de carga e de adsorção, nos quais se destacam o mecanismo de neutralização de carga (incluindo neutralização por mosaicos) e o de pontes, respectivamente (Bratby1980, Tripathy e De 2006). Caso não operem de igual forma, um deles irá predominar sob o outro (Bratby1980).

Neutralização de carga

O mecanismo em causa predomina na presença de um floculante com baixo peso molecular e densidade de carga, por sua vez contrária à das partículas (Lee *et al.* 2014). Permite a redução da carga coloidal e, conseqüentemente, uma aproximação das partículas por compressão da dupla camada elétrica devido à predominância de forças atrativas de curto alcance, comparativamente às repulsivas (Tripathy e De 2006). A floculação ideal corresponde à dosagem de polímero necessária para se atingir o ponto isoelétrico (potencial zeta= 0mV), caso contrário poderá ocorrer reversão de carga e nova estabilização das partículas devido ao excesso de polieletrólito (Lee *et al.* 2014, Tripathy e De 2006).

Mecanismo de pontes

Após a dispersão do polieletrólito na suspensão, o contínuo movimento *browniano* permite que a cadeia polimérica vá sendo adsorvida sucessivamente em vários pontos da superfície coloidal – *trains* (Bratby1980). A configuração posteriormente adquirida é um conjunto de segmentos pendentes (*loops*) e/ou de duas extremidades (*tails*) (Figura 2.2a), que se estendem a uma certa distância da superfície coloidal e se ligam à superfície disponível de outra(s) partícula(s), formando pontes entre si (Figura 2.2b) (Sharma *et al.* 2006).

A contribuir para a eficiência deste mecanismo estão diversos fatores de que são exemplo: dosagem ótima de floculante, peso molecular, força iônica e densidade de carga. A disponibilidade dos locais de adsorção nas partículas para acomodar *loops* de colóides adjacentes, depende da concentração de polieletrólito utilizado. Se este for adicionado em excesso, a superfície da partícula satura impossibilitando a formação de pontes, com simultânea restabilização das partículas (estericamente estabilizadas), como observado na Figura 2.2c (Ives

1978, Bratby1980, Sharma *et al.* 2006). Naturalmente que a quantidade adicionada não deve ser muito baixa, caso contrário a formação de pontes é insuficiente (Lee *et al.* 2014). Relativamente ao peso molecular, quanto maior este for, maior é a probabilidade dos *loops* se estenderem para lá da dupla camada permitindo a sua adsorção por partículas vizinhas (Bratby1980). Contudo, o volume hidrodinâmico ou tamanho do polímero em solução, é um parâmetro de maior importância comparativamente ao peso molecular. O tamanho está diretamente relacionado com a densidade de carga e, deste modo, quanto maior esta for maior é a repulsão eletrostática na cadeia polimérica, que por sua vez adquire uma conformação mais extensa para um mesmo peso molecular, aumentando assim a eficácia do mecanismo (Tripathy e De 2006, Bratby1980).

Este mecanismo é predominante no caso de polímeros lineares não iónicos ou com baixa densidade de carga, e com peso molecular elevado (Dao *et al.* 2006, Sharma *et al.* 2006). Os agregados produzidos são muito superiores e resistentes a níveis de cisalhamento elevados comparativamente aos restantes mecanismos (Tripathy e De 2006, Lee *et al.* 2014), no entanto, uma vez quebrados poderão não voltar a agregar -se (Tripathy e De 2006).

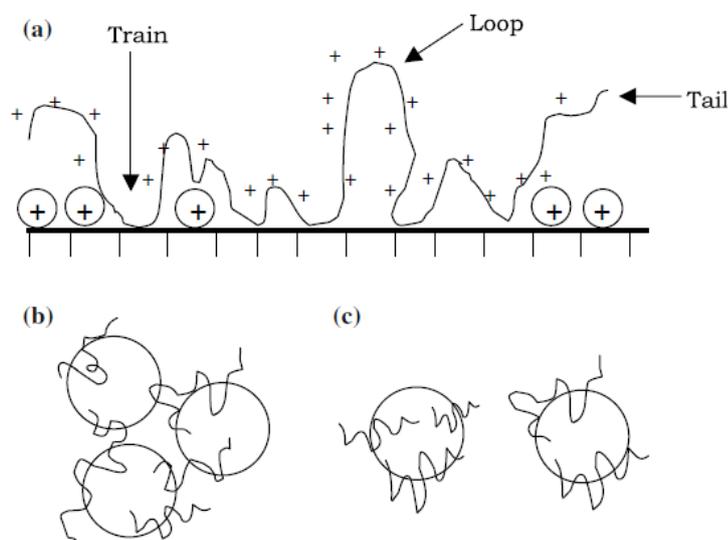


Figura 2.2. Fenómenos decorrentes no mecanismo de pontes: (a) adsorção de um polímero catiónico e formação de *loops*, *trains* e *tails*; (b) agregação; (c) restabilização (Sharma *et al.* 2006).

Neutralização por mosaicos

Na presença de uma forte interação eletrostática entre polieletrólitos altamente catiónicos, de baixo peso molecular ou médio, e a superfície coloidal, o mecanismo proposto designa-se de neutralização por mosaicos e atua principalmente em sistemas diluídos (Ives 1978, Tripathy e De 2006). A forte interação entre ambos resulta numa conformação algo achatada do

polieletrólito sobre a superfície do colóide (carga oposta), impedindo a formação de extensos *loops* e *tails* para além da dupla camada, e assim o mecanismo de pontes (Bratby1980, Ives 1978, Tripathy e De 2006). Deste modo, o polímero adsorvido permite a reversão de carga numa região da superfície coloidal que se liga eletrostaticamente a uma região de carga negativa (Figura 2.3a). O resultado final é um conjunto de regiões alternadas de carga positiva e negativa (Figura 2.3b), que permitem uma redução na carga coloidal e, conseqüentemente, uma aproximação dos colóides por compressão da dupla camada e atração eletrostática entre flocos de carga oposta (Sharma *et al.* 2006). Estas “manchas” de carga devem-se à impossibilidade física de cada sítio carregado na superfície ser neutralizado por um só segmento polimérico (Tripathy e De 2006). O floco resultante não é tão resistente como no mecanismo de pontes, contudo é mais forte que o formado por neutralização de carga (Lee *et al.* 2014).

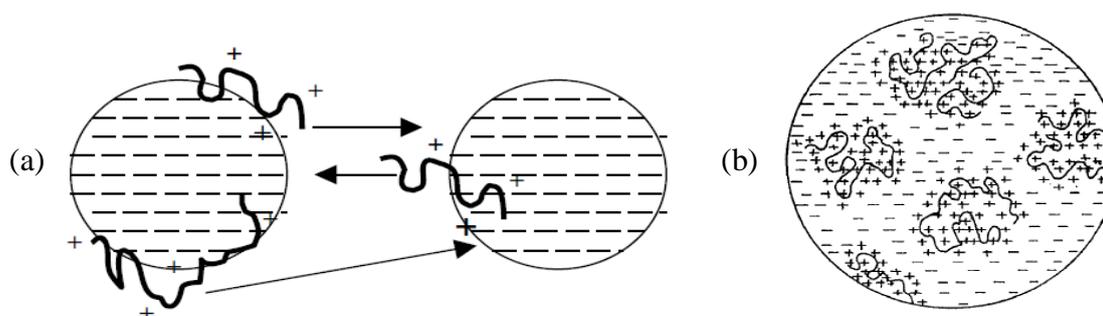


Figura 2.3. Mecanismo de neutralização por mosaicos: (a) ligação entre duas partículas negativamente carregadas, (b) adsorção de polímeros altamente catiónicos, formando regiões alternadas de carga (Sharma *et al.* 2006, Tripathy e De 2006).

2.2.7. Fatores preponderantes no desempenho dos flocculantes

Vários são os fatores a considerar a fim de se obterem os melhores resultados ao nível da coagulação e/ou floculação. É possível distinguir entre os fatores associados às propriedades dos coagulantes e/ou flocculantes (peso molecular e densidade de carga do polímero, e dosagem) e os que dizem respeito à solução (pH, força iónica, velocidade de mistura, temperatura). Quanto ao peso molecular e à densidade de carga, já foram totalmente abordados na secção 2.2.6, pelo que não serão novamente referidos.

Dosagem

O efeito da dosagem do coagulante e/ou do flocculante polimérico depende muito do tipo de mecanismo em causa. Como já fora mencionado na secção 2.2.6, existe uma concentração crítica de flocculante a partir da qual as partículas restabilizam. Esta poderá depender do teor de

sólidos coloidais e suspensos ou dos contra-íons em solução (Bradty 1980, Lee *et al.* 2012). Contudo, uma quantidade insuficiente também irá comprometer o desempenho do tratamento (Nourani *et al.* 2016).

pH

O pH influencia a hidrólise e conseqüentemente a carga dos polieletrólitos e coagulantes em solução, devido à existência de um ponto isoelétrico (Tripathy e De 2006, Bradty 1980). No caso de um polieletrólito catiónico, o pH ácido irá favorecer o aparecimento de carga catiónica, que dependendo do respectivo valor e tamanho polimérico, irá favorecer determinado mecanismo. O mesmo se procede num polieletrólito aniónico, mas a pH alcalino (Özacar e Şengil 2003, Yang *et al.* 2011).

Força iónica

A configuração dos polieletrólitos em solução é significativamente afetada pela força iónica, repercutindo-se no tipo de mecanismo. Cargas similares na cadeia polimérica tendem a expandi-la por repulsão, contudo, à medida que a força iónica aumenta, os locais carregados são “protegidos” e permitem que o polímero assuma um volume hidrodinâmico menor. Num sistema com alto teor de sólidos e floculado por um polímero iónico de carga oposta às partículas e de elevado peso molecular, diminuir a força iónica expande-o e induz o mecanismo de pontes (Tripathy e De 2006). Em sistemas onde predomina o mecanismo de neutralização por mosaicos, a elevada força iónica provavelmente auxilia a destabilização, diminuindo a repulsão entre os polieletrólitos adsorvidos e as partículas, contudo o seu efeito não é bem compreendido (Bradty 1980, Tripathy e De 2006). Já na presença do mecanismo de neutralização de carga, os efeitos da força iónica notar-se-ão na compressão da dupla camada eléctrica (Tripathy e De 2006).

Velocidade de mistura

Fatores hidrodinâmicos decorrentes da agitação mecânica desempenham um papel significativo na adsorção do floculante. A agitação vigorosa da suspensão expõe as superfícies por adsorver ao polímero, aumentando a capacidade de adsorção. Ao mesmo tempo pode provocar uma quebra nos agregados originando flocos menores, concluindo-se que a adsorção aprimorada não compensa o sucedido (Tripathy e De 2006). Por outro lado, uma agitação lenta a fim de facilitar o desenvolvimento de flocos maiores, gera pequenas partículas incapazes de alcançar a colisão efetiva (Yusoff 2016).

Temperatura

A mudança nas estações altera a temperatura ambiente, tornando a temperatura do efluente outro parâmetro importante no tratamento de águas residuais. Segundo o estudo de Yang *et al.* (2011), numa gama de 5 a 40 °C, as maiores temperaturas requerem uma menor dosagem de floculante para a mesma eficiência. Isto deve-se ao aumento de movimentos moleculares e conseqüente número de colisões, e de uma conformação polimérica mais extensa proveniente da sua melhor solubilidade.

2.3. Pastas *kraft* de acácia, ailanthus e resíduos de pinho

O facto do material lenhocelulósico (madeireiro) ser a base constituinte dos polieletrólitos catiónicos, ricos em celulose, desenvolvidos neste estudo, e da composição química da respetiva pasta ser um fator relevante neste trabalho, justifica-se uma descrição global do ponto de vista químico e estrutural da madeira, numa primeira fase, terminando com uma breve explicação sobre as transformações decorrentes nos polissacarídeos da madeira, durante o cozimento *kraft*.

As pastas de fontes madeireiras podem ter origem em dois tipos de árvores: gimnospérmicas, pertencentes à classe das coníferas e conhecidas como resinosas (*softwoods*), e angiospérmicas conhecidas como folhosas (*hardwoods*) (Sjöström e Alén 1999, Carvalho 1999). No presente trabalho a pasta *kraft* advém não só de folhosas – espécies *Acacia dealbata* e *Ailanthus altissima* – como de uma resinosa – espécie *Pinus pinaster* (Sjöström 1993).

2.3.1. Composição química da madeira

A madeira é predominantemente constituída por macromoléculas de lenhina e polissacarídeos (celulose e hemiceluloses), e por compostos de baixo peso molecular, nomeadamente substâncias de natureza orgânica (extratáveis) e inorgânica (cinzas) (Carvalho 1999, Sixta 2006).

Celulose

A celulose é o componente principal da biomassa lenhocelulósica (Brandt *et al.* 2013) e o polímero renovável e biodegradável mais abundante, cuja produção anual se compreende entre 10^{11} e 10^{12} ton, proveniente das mais variadas fontes: madeira, animais, micróbios e plantas (Varshney e Naithani 2011). A fórmula química é dada por $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n corresponde ao grau de polimerização médio passível de atingir os 10 000 (1.62×10^6 g/mol), no

caso da celulose nativa, e rondar os 1000 (1.62×10^5 g/mol) nas pastas químicas (Sjöström e Alén 1999, Carvalho 1999). A celulose trata-se de um homopolímero de cadeia linear composto por unidades de anidro-D-glucopiranosose (anidroglicose) associadas por ligações glicosídicas, em conformação β , entre os carbonos 1 e 4 de unidades adjacentes (Figura 2.4) (Brandt *et al.* 2013, Varshney e Naithani 2011). Na presença deste tipo de ligação a unidade estrutural básica da cadeia corresponde a um dissacarídeo constituído por duas unidades de anidroglicose - a celobiose (Pu *et al.* 2013).

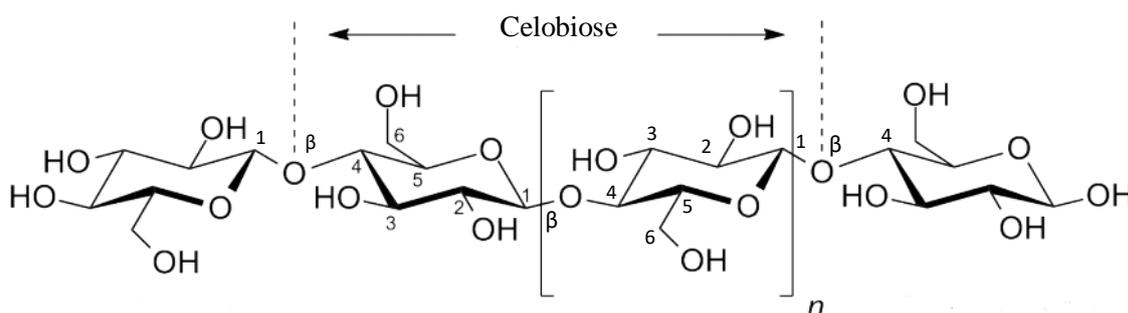


Figura 2.4. Estrutura estereoquímica da celulose (adaptado de Pinkert 2011).

A configuração β dos carbonos anoméricos dá origem a uma estrutura tridimensional em cadeia (Brandt *et al.* 2013) onde, por monómero, existem três grupos hidroxilo reativos: OH-2, OH-3 e OH-6 (Figura 2.4) (Sjöström 1993). Os próprios estabelecem ligações de hidrogénio no mesmo plano, quer intramoleculares (duas), quer intermoleculares (uma), e forças de Van der Waals entre diferentes planos (Carvalho 1999, Brandt *et al.* 2013). As pontes de hidrogénio intramoleculares aumentam a integridade linear da cadeia polimérica, elevando a cristalinidade e condicionando os grupos hidroxilo e, consequentemente diminuindo a reatividade dos mesmos e conferindo insolubilidade à celulose na maioria dos solventes (inclusive na água) (Sjöström e Alén 1999). A associação de várias moléculas de celulose dá origem a microfibrilas, onde zonas amorfas alternam com zonas cristalinas. Estas, por sua vez agregam-se em macrofibrilas que se associam em fibrilas para formar as fibras de celulose (Carvalho 1999, Sjöström e Alén 1999).

Lenhina

Sabe-se que a lenhina é um polímero complexo, caracterizado por uma teia tridimensional (nem ramificada nem linear) composta por unidades de fenilpropano (Figura 2.5) (Ek *et al.* 2009). É uma substância amorfa, com um grau de polidispersividade muito superior ao da celulose, insolúvel em água e que está presente na lamela média e na parede celular da madeira,

onde se encontra fortemente associada aos polissacarídeos. (Brandt *et al.* 2013, Sjöström e Alén 1999). Desempenha um papel importante na resistência da biomassa aos agentes biológicos e, não só reforça a estrutura da madeira conferindo-lhe rigidez, como mantém a integridade da parede celular por interligação das células presentes. Por estes motivos é identificada como um dos maiores obstáculos ao processo de desconstrução da biomassa lenhocelulósica, dificultando o seu isolamento dos restantes carboidratos (Carvalho 1999, Pu *et al.* 2013, Brandt *et al.* 2013). Contudo, são muitos os aspetos relacionados com a química da lenhina que permanecem desconhecidos (Sjöström 1993).

Consoante a predominância de determinado núcleo aromático, a lenhina pode ser classificada de: guaiacilo (G), seringilo (S) e *p*-hidroxifenilo (H) (Brandt *et al.* 2013, Pu *et al.* 2013), cujo teor difere entre espécies e tipo de madeira, consoante a idade das células e localização na parede celular (Carvalho 1999, Sjöström e Alén 1999).

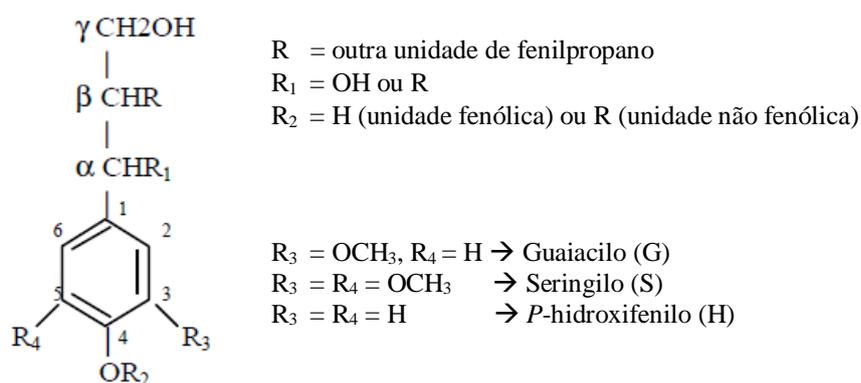


Figura 2.5. Fórmula geral de uma unidade de fenilpropano (adaptada de Carvalho 1999).

As unidades precursoras ligam-se entre si de forma aleatória e por meio de ligações covalentes C-O-C (éter) e C-C (carbono-carbono). A maioria dos métodos de desconstrução química modifica a lenhina por hidrólise das ligações éter, mas apenas alguns a removem de forma eficiente, de que é exemplo o cozimento *kraft* e o processo químico ao sulfito. Em contrapartida, as ligações entre carbonos não podem ser hidrolisadas por ácidos ou bases, dificultando o processo de deslenhificação (Brandt *et al.* 2013). Já as ligações mais comuns entre a celulose e a lenhina são do tipo éter (Sjöström 1993). Na Figura 2.6 ilustra-se um possível fragmento de lenhina onde se podem observar as diversas ligações entre os precursores.

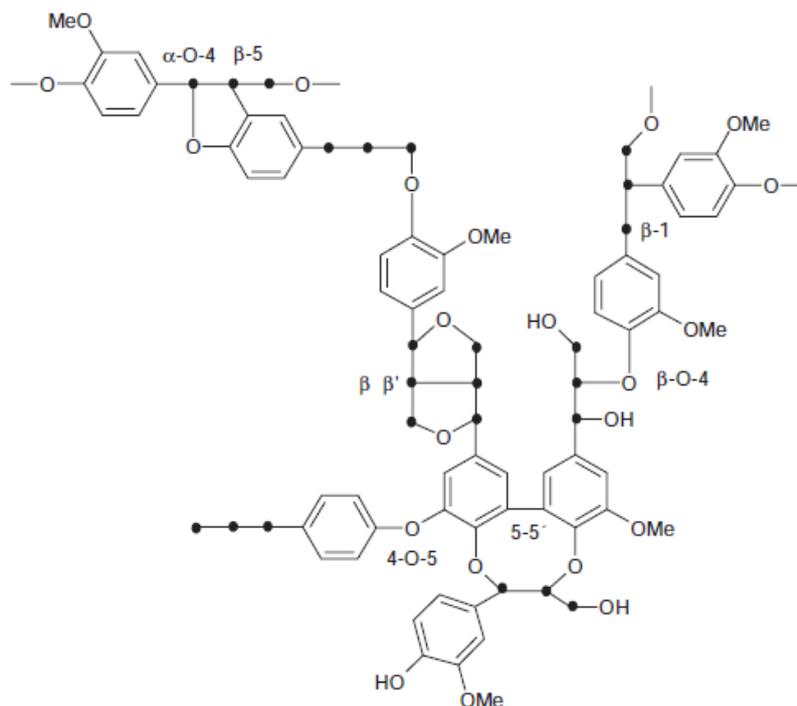


Figura 2.6. Segmento de lenhina proveniente de determinada espécie e tipo de madeira, onde é possível observar as diversas ligações C-O-C e C-C. Me – grupo metilo (-CH₃) (Sixta 2006).

Hemiceluloses

As hemiceluloses fazem parte de um grupo de heteropolissacarídeos não celulósicos que apresentam uma estrutura aparentemente amorfa e ramificada (Sjöström 1993), composta por cadeias de baixo peso molecular (\overline{DP} entre 200 e 300) (Sjöström and Alén 1999), sendo constituídas por vários tipos de unidades monoméricas de açúcar: hexoses (C₆) e pentoses (C₅), maioritariamente. Das hexoses fazem parte a D-glucose, D-manose e D-galactose, e das pentoses a D-xilose e L-arabinose (Figura 2.7) (Brandt *et al.* 2013, Ek *et al.* 2009). Os polímeros destes açúcares denominam-se hexosanas (C₆H₁₀O₅)_n e pentosanas (C₅H₈O₄)_n, respetivamente, os quais apresentam maioritariamente ligações glicosídicas do tipo $\beta(1\rightarrow4)$ (Carvalho 1999). Contudo, adicionalmente aos monómeros referidos, os ácidos urónicos (D-glucurónico, 4-O-metil-D-glucurónico e D-galacturónico) e as deoxi-hexoses (como a L-ramnose) compõem uma fração residual das hemiceluloses (Sjöström 1993, Ek *et al.* 2009). Deste modo, além da predominante existência de grupos hidroxilo (-OH), existem alguns grupos carboxilo (-COOH) provenientes dos ácidos urónicos e grupos acetilo (-COCH₃). O teor, a proporção entre os monossacarídeos, o grau de polimerização e ramificação e o arranjo espacial das hemiceluloses, diferem entre e dentro das espécies, entre folhosas e resinosas, com o tipo de células e com a localização na parede celular (Carvalho 1999, Ferreira 2000). Assim, os principais tipos de

hemiceluloses são as: glucuronoxilanas, glucomananas, galactoglucomananas e arabinoglucuronoxilanas (Sjöström 1993).

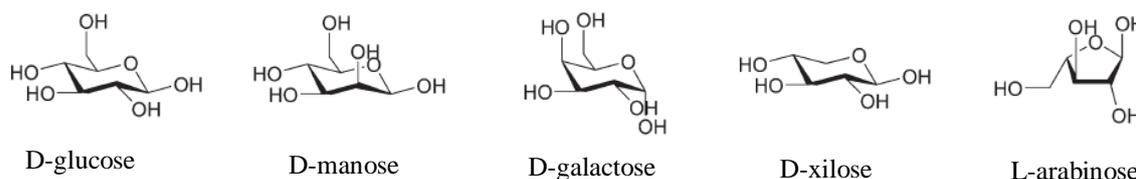


Figura 2.7. As hexoses e pentoses tipicamente presentes nas hemiceluloses (adaptado de Brandt *et al.* 2013).

2.3.2. Diferenças entre folhosas e resinosas

As diferenças existentes entre as *softwood* e *hardwood* são tanto a nível anatómico e morfológico, como na sua composição química (Sjöström e Alén 1999), ilustrando-se de seguida as mais relevantes no âmbito deste projeto.

As espécies resinosas caracterizam-se por ‘fibras longas’ cujo comprimento varia de 2 a 5 mm, enquanto as espécies folhosas apresentam fibras de menores dimensões e por isso denominadas ‘fibras curtas’, com comprimentos de 0.5 a 2 mm (Carvalho 1999). Esta particularidade está diretamente relacionada com o grau de polimerização da celulose e consequentemente com o peso molecular. A diferença subjacente às composições químicas é relativamente notória, tal como ilustrado na Tabela 2.3, sendo que as folhosas contêm tendencialmente menor teor de lenhina e mais extratáveis (Ferreira 2000, Sixta 2006). Deste modo, na obtenção do mesmo teor de lenhina residual as resinosas precisam de condições mais drásticas de cozimento *kraft*, podendo reduzir-se o peso molecular desejado.

Tabela 2.3. Composição química de folhosas e resinosas, em percentagem mássica (base seca) (Ferreira 2000, Sixta 2006).

	% (w/w)	
	Folhosas	Resinosas
Celulose	43-47	40-44
Hemiceluloses	25-35 ^(a)	25-29 ^(b)
Lenhina	15-25	25-35
Extratáveis (e cinzas)	2-8	1-5

^(a) Das hemiceluloses fazem essencialmente parte as glucuronoxilanas (15-35%), mas também as glucomananas (2-5%), apresentando consequentemente elevado teor de xiloses. ^(b) Subdividem-se essencialmente em: glucomananas (10-15%), arabinoglucuronoxilanas (7-15%) e galactoglucomananas (5-8%), e assim com predominância de unidades manose. (Sixta 2006, Ek *et al.* 2009).

2.3.3. Influência do cozimento *kraft* nos polissacarídeos

O cozimento *kraft* tem por objetivo a desconstrução da estrutura complexa e recalcitrante da biomassa lenhocelulósica, de modo a deslenhificá-la (Brandt *et al.* 2013). Como tal, durante o processo, os iões ativos HO⁻ e HS⁻ fornecidos por uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) – licor branco, respetivamente, reagem com os componentes da madeira (aparas) para formar a pasta *kraft* crua (Sixta 2006). Deste modo, presenciam-se alterações químicas e estruturais dos diversos compostos, incluindo os polissacarídeos, devido às inúmeras reações complexas. Destas, importa salientar: (i) a solvatação dos grupos -OH e -COOH dos polissacarídeos no contacto inicial entre o licor e as aparas, destruindo a maioria das ligações de hidrogénio, (ii) a solubilização simultânea de algumas hemiceluloses, que sofrendo degradação alcalina originam diversos hidroxiácidos, (iii) a desacetilação das xilanas (polímero de xilose) libertando ácido acético aos cerca de 60°C, (iv) degradação terminal por eliminação sucessiva do monómero redutor terminal, a partir dos 70°C, perdendo a celulose cerca de 50 a 70 unidades de glucose e, (v) acima dos 140°C começa a ser notória a hidrólise alcalina aleatória das ligações glicosídicas β(1→4) não terminais, que origina fragmentos de polissacarídeos simultaneamente à abertura de novos pontos de degradação terminal. Contudo, a degradação é superior nas hemiceluloses em virtude do menor DP, predominância do estado amorfo e à presença de grupos carboxilo facilmente ionizáveis (Carvalho 1999, Sixta 2006, Ferreira 2000).

2.3.4. Acácia e *Ailanthus*

De nome científico *Acacia dealbata* Link., comumente intitulada de mimosa, pode atingir até 15 m. Pertencente à família *Fabaceae* e nativa da Austrália (Montesinos *et al.* 2016), enquandra-se num grupo de espécies infestantes (Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt). Em 1800 foi introduzida pela primeira vez na Europa, mas só no início do século XX passou a ocupar o território nacional como espécie florestal, ornamental e de estabilização de solos (Montesinos *et al.* 2016). Contudo, especialmente na última década, expandiu-se e é considerada uma das espécies mais invasoras e problemáticas em Portugal Continental e arquipélago da Madeira, situando-se atualmente em países da Europa como: Espanha, França, Itália e Turquia (Montesinos *et al.* 2016, Ferreira *et al.* 2011, Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt). A sua crescente e elevada propagação deve-se à capacidade adaptativa aos diversos habitats (desde áridos a húmidos), bem como de prosperar em substratos com baixo teor de nutrientes e adquirir elevadas quantidades de água (Lorenzo *et al.* 2010);

além de se reproduzir vegetativamente e por via seminal, produzindo inúmeras sementes que permanecem viáveis por muito tempo; sendo que o seu desenvolvimento e dispersão podem ser estimulados por interferências humanas, nomeadamente alterações ao nível do solo, da gestão do território e dos incêndios florestais (Fernandes 2012, Lorenzo *et al.* 2010).

De nome científico *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle e pertencente à família *Simaroubaceae*, passível de atingir 20 m, adquire também ela o estatuto de espécie invasora em Portugal, apesar do fenómeno ser menos acentuado. Vulgarmente designada por árvore-do-céu ou espanta lobos (Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt), é nativa da China distribuindo-se acentuadamente por todos os continentes à exceção da Antártida (Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt, Baptista *et al.* 2014). Foi introduzida na Europa (Paris) em 1740 essencialmente para fins ornamentais, ocupando atualmente países como: Espanha, França, Grécia, Croácia e Hungria (Sladonja e Poljuha 2018, Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt). Contudo, tornou-se uma praga devido ao rápido crescimento, à forma como se reproduz, quer através da produção de sementes que podem dispersar até longas distâncias, quer por via vegetativa; e pelo facto de progredir preferencialmente em áreas perturbadas. Apesar da sua preferência por solos leves e profundos, bem como por locais de forte exposição solar, a *Ailanthus altissima* desenvolve-se em todo o tipo de solos mesmo que estes apresentem baixo teor de nutrientes e oxigénio (Plantas Invasoras em Portugal, www.invasoras.pt).

Ambas as espécies representam sérios problemas à vegetação nativa, visto serem capazes de alterar as condições do solo envolvente e interferir nos vários processos biológicos de outras plantas (Lorenzo *et al.* 2011, Brusa e Holzapfel 2018). Além disso, ao tornarem-se dominantes irão reduzir a biodiversidade local (Fernandes 2012). A *Ailanthus* devido ao seu extenso sistema radicular pode ainda destruir estradas, calçadas e tubulações (Baptista *et al.* 2014). Deste modo, sendo estas um material lenhocelulósico abundante, o qual necessita de planos de erradicação e que não compete diretamente com a produção alimentar (Carneiro *et al.* 2014), aproveitá-lo na produção de um produto de valor acrescentado é visto de forma promissora.

2.4. Síntese de polieletrólitos catiónicos à base de celulose

A produção de derivados celulósicos é muita das vezes um processo complicado devido à insolubilidade e baixa reatividade da celulose (Sirviö *et al.* 2011a). Deste modo, durante a sua modificação química é necessário aumentar a acessibilidade aos grupos hidroxilo, para obtenção de produtos com elevados graus de substituição e solubilidade em água (Koschella e Heinze 2001, Grenda *et al.* 2017). Além da área dos efluentes, os polissacarídeos modificados abrangem muitas mais, como a do papel, a alimentar e a dos cosméticos (Prado e Matulewicz 2014).

Dos inúmeros processos de cationização de celulose destacam-se os de seguida mencionados, a partir dos quais os polieletrólitos criados foram testados em processos de floculação (Grenda *et al.* 2017).

A modificação catiónica mais utilizada e estudada até à data baseia-se na reação de eterificação da celulose (ou de um material rico em celulose) com cloreto de 2,3-epoxipropiltrimetilamónio (EPTAC), em solução alcalina (Moral *et al.* 2015, Odabas *et al.* 2016). Contudo, este composto é instável, tóxico e caro, sendo comum, em particular ao nível industrial, a sua geração *in situ* a partir do cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamónio (CHPTAC) (Figura 2.8) (Moral *et al.* 2015, Prado e Matulewicz 2014). A modificação química do biopolímero ocorre em meio homogéneo, geralmente numa solução de NaOH/ureia (Prado e Matulewicz 2014, Li *et al.* 2015), e inicia-se com a formação de celulose alcalina (Cel-ONa) por substituição dos grupos hidroxilo das AGU (em especial os OH-6), por alcóxidos. A Cel-ONa irá então reagir com o EPTAC para gerar a celulose catiónica constituída por grupos alquilamónio (Figura 2.8) (Moral *et al.* 2015, Grenda *et al.* 2017). Em simultâneo, o epóxido pode sofrer hidrólise e formar um diol sem qualquer interesse reacional, aumentando o custo da modificação catiónica (Prado e Matulewicz 2014, Moral *et al.* 2015). Durante o processo, o grau de substituição (DS) é altamente influenciado pela quantidade de base adicionada, visto que a mesma é determinante na geração de EPTAC e dos grupos alcóxido na celulose (Moral *et al.* 2015). Contudo, em excesso, favorece a hidrólise dos polissacarídeos e a reação secundária (Prado e Matulewicz 2014). A presença de ureia promove a dissolução da celulose em meio alcalino e, deste modo, condições reacionais homogéneas, sendo o produto final precipitado e centrifugado (Yan *et al.* 2009, Pellizzer 2016). Segundo Yan *et al.* vários autores afirmaram que a celulose poderia dissolver-se facilmente em soluções de LiOH/ureia e NaOH/tioureia (Yan *et al.* 2009). No entanto, a síntese de derivados celulósicos é tradicionalmente efetuada em condições heterogéneas em detrimento das homogéneas (Sirviö *et al.* 2011a), ainda que, nas primeiras, possam ocorrer de forma acentuada: reações

incontroláveis, formação de subprodutos indesejados, e maior dificuldade no contacto entre e substrato (Sirviö *et al.* 2011a, Prado e Matulewicz 2014). Apesar das desvantagens preserva-se melhor a estrutura dos polissacarídeos (Prado e Matulewicz 2014).

A principal desvantagem desta metodologia assenta na obtenção de produtos com baixo DS. Prova disso são os estudos de Zhang *et al.* (2015), Yan *et al.* (2014) e Song *et al.* (2010), onde se obtiveram graus de substituição, definidos pelo número médio de grupos hidroxilo substituídos numa AGU, de 0.18 a 0.50, de 0.26 e 0.50 e, de 0.38 a 0.74, respetivamente, sendo geralmente inferiores a 0.6 (Grenda *et al.* 2017).

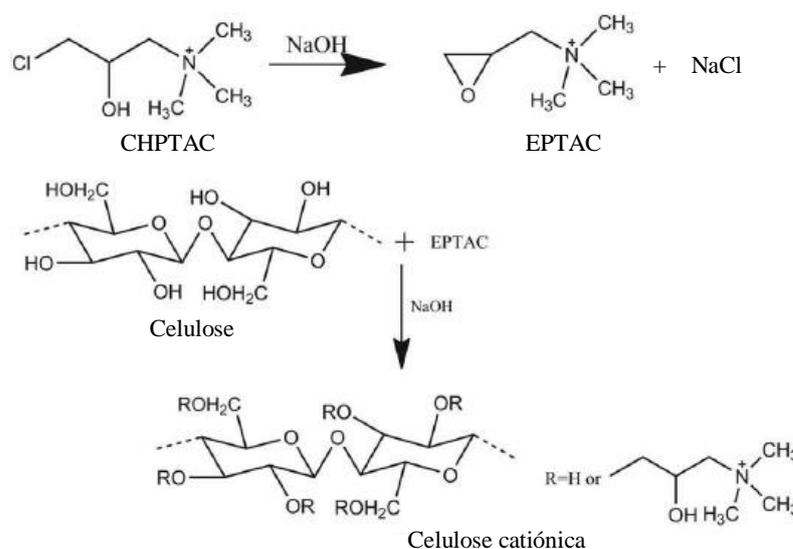


Figura 2.8. Processo reacional envolvido na síntese da CC, a partir da reação entre o EPTAC e a celulose, em meio alcalino (adaptado de Zhang *et al.* 2015, Song *et al.* 2008).

A segunda estratégia de cationização foi estudada por Sirviö *et al.* (2011b) e implementada pela primeira vez, em estudos de floculação, por Liimatainen *et al.* (2011). Ocorre em condições heterogéneas, contrariamente à anterior, e consiste em dois passos: (1) oxidação por parte do periodato de sódio dos grupos hidroxilo vicinais (OH-2 e OH-3) de cada AGU, em dois grupos aldeído, com simultânea quebra da ligação entre os carbonos 2 e 3 para formar a celulose dialdeído (CDA) (Figura 2.9); contudo, dependendo das condições reacionais pode ainda ocorrer em maior ou menor grau a oxidação dos grupos aldeído a grupos carboxilo; e (2) reação da CDA com o reagente Girard T (cloreto de (hidrazinocarbonilmetil) trimetilamónio), originando celulose cationica por introdução de grupos de amónio quaternário (NR_4^+), devido à formação de iminas ($\text{RR}'\text{C}=\text{NR}''$) (Grenda *et al.* 2017, Liimatainen *et al.* 2011). A partir da Figura 2.10 é possível visualizar na íntegra o esquema reacional da estratégia em causa. De

salientar que a primeira reação fornece elevadas substituições, onde quase 100% das AGU podem ser convertidas em dialdeídos (Grenda *et al.* 2017).

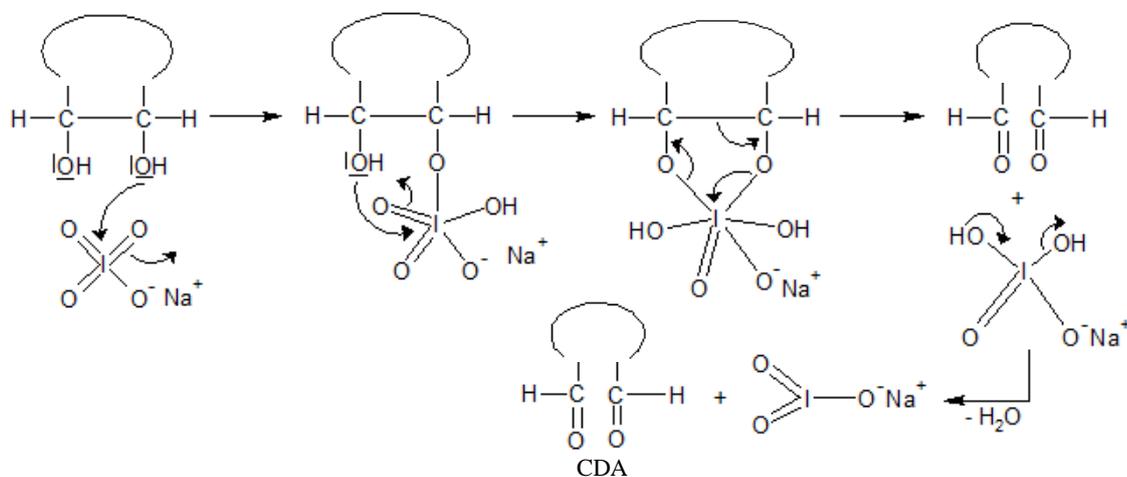


Figura 2.9. Mecanismo subjacente à reação de oxidação de cada AGU de celulose com periodato de sódio.

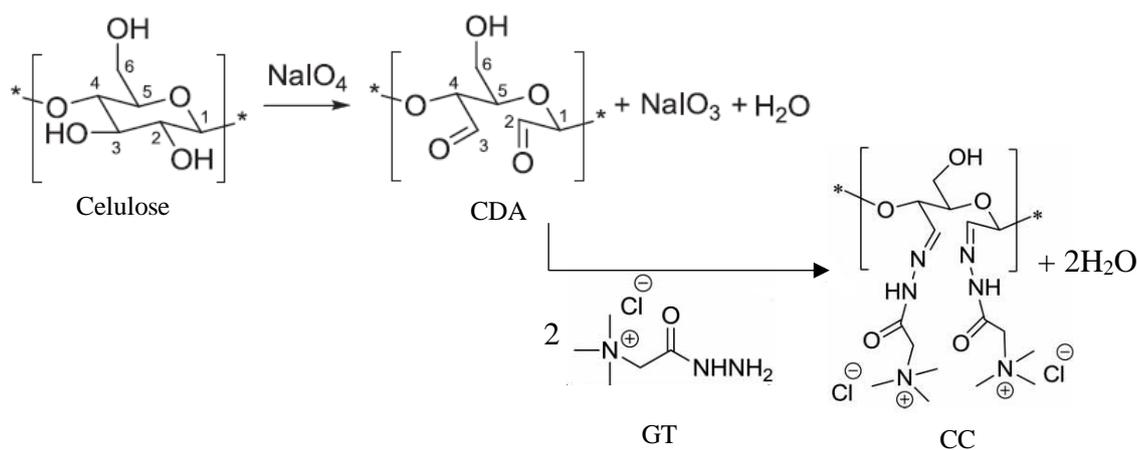


Figura 2.10. Esquema reacional da síntese de celulose dialdeído e da respectiva celulose catiónica (Sirviö *et al.* 2011a, Grenda *et al.* 2017).

A oxidação ocorre tradicionalmente em meio aquoso, todavia, devido à baixa reatividade da celulose, Sirviö *et al.* (2011a) investigou formas de obter elevados teores de aldeído reduzindo a quantidade de periodato e o tempo reacional. Assim, concluiu que a eficiência de oxidação poderia ser significativamente melhorada através da temperatura e da presença de sais metálicos ativadores da celulose, que quebram as pontes de hidrogénio da estrutura cristalina da mesma, e aumentam a acessibilidade ao agente oxidante. Dentro dos sais metálicos estudados ($ZnCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$ e $LiCl$) destaca-se o $LiCl$ que já tinha demonstrado eficácia na dissolução de celulose em solventes orgânicos, mas que Sirviö *et al.* (2011a)

comprovou aumentar significativamente a *performance* do periodato em meio aquoso. De salientar que pode ocorrer decomposição do mesmo se a oxidação for realizada a temperaturas e tempos superiores a 85 °C e 2 h (3.83 mmol NaIO₄/g pasta), afetando a quantidade de grupos aldeído produzidos. Este fenômeno traduz-se numa mistura reacional de cor acastanhada indicativa da formação de I₂, possivelmente catalisada pelo LiCl (Sirviö *et al.* 2011a). Sirviö *et al.* (2011a) concluiu também que independentemente do tempo reacional, quanto maior a temperatura maior o DS.

As vantagens desta metodologia relativamente à anterior, são notórias, visto que fornece graus de substituição muito superiores (note-se que por cada AGU dois grupos catiónicos podem ser introduzidos), sendo que o nível de cationicidade pode ser controlado a fim de obter produtos solúveis em água ou menos solúveis, com base na seleção de condições adequadas de temperatura, tempo reacional, e das relações periodato/celulose e GT/aldeídos (Grenda *et al.* 2017).

Com vista à determinação da influência do teor de lenhina e de hemiceluloses em pastas obtidas por cozimento *kraft* (com ou sem extração prévia utilizando água quente), na produção de celuloses dialdeído, Grenda (2018) testou as mesmas variáveis reacionais em pastas com quantidades consideravelmente distintas de lenhina (de 3 a 8%) e de hemiceluloses (de 5 a 20%), provenientes de resíduos de aparas de *Eucalyptus globulus*. Neste estudo demonstrou-se que os materiais foram altamente oxidados, inclusive de forma semelhante (DS~1.67), e que as celuloses dialdeído solubilizaram em água independentemente do teor de lenhina. Contudo, o maior conteúdo de lenhina e de hemiceluloses originou polieletrólitos com o menor potencial zeta (40±3 mV).

Finalmente, a Tabela 2.4 compila uma série de estudos alusivos ao desempenho de polieletrólitos catiónicos à base de celulose, produzidos pelos métodos acima referidos, em processos de floculação e/ou coagulação.

Tabela 2.4. Resultados de estudos de coagulação e/ou floculação, utilizando polieletrólitos catiónicos de base celulósica.

Efluente	Matéria prima		Floculante	Coagulante	Melhores desempenhos	Referência
Suspensão à base de carbonato de cálcio (1%, w/w)	Pasta química branqueada de <i>Betula verrucosa</i> , proveniente de golhas secas	Celulose – 74.8% Xilana – 23.6% Glucomanana – 1.1% Lenhina – 0.4% Extratáveis – 0.08%	Obtidos a partir de CDA	-	À dosagem ótima (~0.5mg/g) obteve-se um aumento da transmitância (800nm) de ~16% para ~54% ^(a) .	Sirviö <i>et al.</i> 2011b
Suspensão de caolino (1%, w/w)	Pasta química branqueada de <i>Betula verrucosa</i> , proveniente de folhas secas	Celulose – 74.8% Xilana – 23.6% Glucomanana – 1.1% Lenhina – 0.4% Extratáveis – 0.08%	Obtidos a partir de CDA	-	À dosagem ótima (2.5mg/g), 400rpm, 20°C e 300s obteve-se um aumento da transmitância (800nm) de ~11% para ~57% ^(b) . Para a gama ótima de pH (3-9), 4.5mg/g de CC, 400rpm, 20°C e 300s, obteve-se uma transmitância (800nm) ≥56% ^(c) .	Liimatainen <i>et al.</i> 2011
Soluções padrão de corantes (1%, w/w)	Pasta <i>kraft</i> branqueada de eucalipto, seguida de extração alcalina	Celulose – 93% Xilana – 6%	Obtidos a partir de CDA	Bentonite	<i>Methylene Blue</i> – pH 5.6, 0.2% bentonite, 2.67ppm de CC, 1h e 99% de cor removida ^(d) . <i>Acid Black 2</i> – pH 4.1, 0.6% bentonite, 1.75ppm de CC, 1h e 99% de cor removida ^(d) . <i>Basic Green 1</i> - pH 6.4, 0.3% bentonite, 2.67ppm de CC, 5min e 98% de cor removida ^(d) . <i>Crystal violet</i> - pH 1.8, 0.11% bentonite, 0.51ppm de CC, 5min e 97% de cor removida ^(d) . <i>Duasyn Direct red</i> – pH 2,1, 0.5% bentonite, 2.67ppm de CC, 10min e 95% de cor removida ^(d) .	Grenda <i>et al.</i> 2017

Tabela 2.4. Resultados de estudos de coagulação e/ou floculação, a partir de polieletrólitos catiônicos de base celulósica (continuação).

Efluente	Matéria prima		Floculante	Coagulante	Melhores desempenhos	Referência
Suspensão de caolino (0.25%, w/w)	Celulose microcristalina	-	Obtidos por reação com CHPTAC	-	À dosagem ótima (5mg/L) e pH 7 a transmitância (420nm) atingiu os cerca de 85%.	Yan <i>et al.</i> 2009
Soluções modelo de corantes (15mg/L)	Pasta de eucalipto branqueada proveniente de folhas secas	-	Obtidos por reação com CHPTAC	-	CC insolúvel: <u>Acid Black</u> - pH 4.71, 133.34ppm de CC, 200rpm, 30min e 99.3% de cor removida. <u>Brilliant Yellow</u> - pH 5.23, 33.33ppm de CC, 200rpm, 30min e 88.2% de cor removida. <u>Flora Red 4bs</u> - pH 3.94, 133.33ppm de CC, 200rpm, 1h e 96.6% de cor removida. <u>Orange 2</u> – 133.33ppm de CC, 200rpm, 15min e 96.1% de cor removida.	Pellizzer 2016
				Bentonite	CCs solúveis: <u>Acid Black</u> - pH 2.79, 0.1333ppm de CC, 15.90ppm de bentonite, 1h e 90.7% de cor removida. <u>Brilliant Yellow</u> - pH 7.12, 31.80ppm de CC, 0.333ppm de bentonite, 24h e 70.4% de cor removida. <u>Flora Red 4bs</u> - pH 3.54, 21.20ppm de CC, 0.067ppm de bentonite, 1h e 88% de cor removida.	

Tabela 2.4. Resultados de estudos de coagulação e/ou floculação, a partir de polieletrólitos catiónicos de base celulósica (continuação).

Efluente	Matéria prima		Floculante	Coagulante	Melhores desempenhos	Referência
Suspensão de caulino	Resíduos de jornal seguidos de extração alcalina	Celulose - 78.1% Hemicelulose - 18.2% Lenhina – 1%	Obtidos por reação com CHPTAC	-	Eficiência ^(e) de floculação em 99.7% para condições otimizadas de pH (8.4), dosagem CC (1ppm), dosagem de caulino (1000 ppm), em 20 min.	Yusoff 2016
Suspensão de montmorillonita (MMT) e corante padrão (<i>Reactive Red</i>)	Pasta de linters de algodão	-	Obtidos por reação com CHPTAC	-	Nas dosagens ótimas 86, 71, 43mg/mL e pH 4; 86, 71, 57mg/mL e pH 7; 114, 100, 85mg/mL e pH 10, a eficiência ^(f) de floculação rondou os 100%.	Song <i>et al.</i> 2010

^{(a)(b)(c)(d)} O floculante utilizado apresentava um índice de cationização correspondente a 4.27, 3.13, 2.92 e 3.85 mmol de grupos alquilamônio/g de amostra de CC (base seca), respetivamente. ^(e) Eficiência em função da turbidez. ^(f) Eficiência em função da absorvância (515 nm).

3. Trabalho experimental

Neste capítulo referem-se os materiais utilizados nas experiências, incluindo matéria prima, reagentes e outros produtos químicos, bem como as metodologias e/ou técnicas aplicadas em cada fase do trabalho, nomeadamente na produção e caracterização das pastas, na síntese e caracterização dos derivados celulósicos, e nos testes de coagulação e/ou floculação. De referir que na obtenção da celulose catiónica apenas um dos métodos de cationização foi selecionado, o qual envolveu a produção de celulose dialdeído.

3.1. Materiais

3.1.1. Pastas *kraft* cruas

No total foram usadas quatro pastas cruas distintas, desde folhosas a resinosas, devidamente especificadas na Tabela 3.1. A pasta MR, pré branqueada com O₂, foi utilizada como forma de teste e com vista a definir os ensaios laboratoriais posteriormente efetuados a partir das pastas de interesse (P, Ac e Al), tendo por base a informação bibliográfica recolhida. A mesma, juntamente com a pasta de *Ailanthus altissima*, foi cedida pelo grupo de investigação. Em contrapartida, as pastas P e Ac foram propositadamente obtidas no presente trabalho, pelo que, a respetiva madeira teve de sofrer um pré-tratamento - cozimento *kraft*, o qual foi realizado no RAIZ (Instituto de Investigação da Floresta e do Papel).

Tabela 3.1. As pastas utilizadas no presente trabalho e as espécies que lhes deram origem.

Espécie	Tipo de árvore	Pasta
Mistura de pinho e abeto	Resinosas	MR
Resíduos de <i>Pinus pinaster</i>	Resinosa	P
<i>Acacia dealbata</i>	Folhosa	Ac
<i>Ailanthus altissima</i>	Folhosa	Al

3.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados na modificação química da celulose foram os seguintes¹:

- **Periodato de sódio (NaIO₄)** da Sigma Aldrich (pureza $\geq 99.8\%$) – manter na ausência de luz (decomposição foto-induzida);
- **Cloreto de lítio (LiCl)** da Sigma Aldrich (99% de pureza);
- **Girard T** ($[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CONHNH}_2]\text{Cl}^-$) da Sigma Aldrich (99% de pureza);
- **Cloreto de hidroxilamônio (NH₂OH·HCl)** da Sigma Aldrich (99% de pureza).

Além dos reagentes mencionados foram necessários outros compostos na realização do trabalho experimental:

- **Etilenoglicol (C₂H₄(OH)₂)** da PanReac AppliChem (99% de pureza) - utilizado como fluido de aquecimento devido à elevada temperatura de ebulição (197.6°C);
- **Nitrato de prata (AgNO₃)** da VWR Chemicals - agente precipitante;
- **Ácido acético glacial (CH₃COOH)** da VWR Chemicals e **Acetato de sódio anidro (CH₃COONa)** da PanReac AppliChem (99% de pureza) - utilizados na preparação de uma solução tampão;
- **2-Propanol (C₃H₇OH)** da VWR Chemicals - agente precipitante e de lavagem;
- **Ácido clorídrico (HCl) (2M)** e **Hidróxido de sódio (NaOH) (1M)** – soluções utilizadas no ajuste de pH;
- **Ácido sulfúrico (H₂SO₄)** da Chem-Lab a 72% (w/w) e **Carbonato de cálcio (CaCO₃)** da Riedel-de-Haën – usados na caracterização das pastas;
- **Cuprietenodiamina (Cu(H₂NC₂H₄NH₂)₂(OH)₂)** da PanReac AppliChem- necessário à solubilização das pastas;

3.2. Metodologia experimental

3.2.1. Da madeira à pasta crua – acácia e pinho

Previamente aos cozimentos foi necessário destroçar os troncos de acácia em aparas, aos quais se removeu a maioria da casca. Estas, assim como os resíduos de pinho, foram sujeitas a um processo de crivagem, com o intuito de obter aparas de menores dimensões e mais uniformes (espessuras superiores a 7 mm). As suas dimensões, principalmente a espessura, permitem que os iões reagentes se difundam rapidamente no seu interior dando origem a

¹ Os riscos e medidas preventivas e de atuação em situações de perigo, associadas ao respetivos compostos, encontram-se no ANEXO I.

cozimentos uniformes (Carvalho 1999). Dias antes do cozimento, após um longo período de secagem das aparas à temperatura ambiente, procedeu-se à determinação dos seus teores de secura de acordo com a metodologia descrita no ANEXO II.1. Efetuaram-se os cozimentos (mais do que um por espécie de madeira) das aparas segundo condições operatórias previamente definidas (ANEXO II.2), aproveitando-se no final as pastas que se julgaram ser as de maior interesse, isto é, as de maior IK por espécie.

3.2.2. Caracterização da pasta crua

Com vista à caracterização da pasta determinaram-se os parâmetros índice *kappa* e viscosidade intrínseca, os teores de lenhina insolúvel e solúvel e a quantidade de hidratos de carbono. De seguida encontra-se explícita a importância de cada determinação e os pressupostos pelos quais se regem.

Índice Kappa (IK)

Um dos parâmetros preponderantes na eficácia de um cozimento é o IK, que traduz, de grosso modo, o grau de deslenhificação atingido. Assim, quanto menor este parâmetro maior é o grau de deslenhificação e menor é o teor de lenhina residual da pasta produzida, contudo, maior é a degradação estrutural dos polissacarídeos. É necessário ter em consideração que o IK apresenta um limite superior que se for excedido, por insuficiência de carga alcalina, pode implicar madeira insuficientemente cozida e redeposição de lenhina já dissolvida na superfície das fibras, dificultando o acesso à celulose (Carvalho 1999). Deve notar-se que não há uma relação geral e inequívoca entre este parâmetro e o conteúdo de lenhina, uma vez que depende da espécie madeireira e do processo de deslenhificação. Todavia, caso se pretenda utilizar o IK para estimar o teor de lenhina, torna-se essencial estabelecer uma relação entre ambos, por sinal inexistente nas espécies usadas. A determinação do IK caracteriza-se por uma metodologia simples e rápida, razões pelas quais é preferencialmente usada no controlo dos cozimentos.

Estando a lenhina suscetível a sofrer oxidação (em particular nos anéis aromáticos) por vários oxidantes, como o permanganato de potássio (KMnO_4) em condições ácidas, é possível obter uma indicação do seu teor pelo consumo de oxidante (norma NP 3186:95). Contudo, além da lenhina, outras estruturas podem consumi-lo e contribuir para o IK, particularmente no caso de pastas cruas. Entre elas estão os ácidos hexenurónicos, formados durante o cozimento das xilanas (polímero de xilose) (Carvalho 1999). O procedimento experimental e os cálculos necessários à determinação do IK encontram-se no ANEXO III.1.

Lenhina insolúvel e solúvel

Sendo o teor de lenhina uma variável preponderante neste trabalho, torna-se essencial quantificar de forma precisa a % ponderal de lenhina total, na pasta. Para tal os polissacarídeos são hidrolisados por ácido sulfúrico concentrado, formando-se diversos oligossacarídeos que por sua vez são hidrolisados numa segunda etapa com ácido diluído fervente, onde os produtos resultantes solubilizam. A lenhina é relativamente estável nestas condições, constituindo o principal resíduo da pasta após o tratamento, contudo, uma pequena parte é solubilizada. Deste modo determinam-se dois tipos de lenhina (insolúvel e solúvel), como indicado por Sluiter *et al* (2012) (ANEXO III.2). De salientar que também os extratáveis permanecem insolúveis, no entanto, após um cozimento de rendimento médio ou baixo, a respetiva quantidade na pasta será mínima, não tendo necessariamente de ser descontados ao teor de lenhina insolúvel (TAPPI T 222 om-98).

Hidratos de carbono

Tanto a celulose como as hemiceluloses, com destaque na primeira, são os componentes de interesse reacional. Contudo, os diversos tipos de carboidratos só poderão ser conhecidos a partir da identificação dos monómeros constituintes, o que requer uma clivagem das ligações glicosídicas existentes nos polissacarídeos, através de uma hidrólise ácida às amostras de pasta. O ANEXO III.3 descreve a metodologia adotada (Sluiter *et al* 2012), enquadrada no seguimento da determinação de lenhina. Para tal, recorreu-se à técnica de cromatografia líquida de alto desempenho, cujas especificações se encontram no anexo referido.

Viscosidade intrínseca $[\eta]$

A viscosidade dá uma ideia do grau de polimerização da celulose, permitindo comparar o peso molecular entre as pastas de ailanthus, acácia e pinho, parâmetro este de grande importância no processo de floculação.

Um dos métodos mais simples de determinar a viscosidade intrínseca consiste na comparação do tempo de escoamento de um determinado volume de solução de pasta em cuprietenodiamina, através do capilar de um viscosímetro, com o tempo de escoamento do solvente puro, segundo as normas SCAN-CM 15:88 e ISO 5351. O procedimento experimental e os pressupostos subjacentes à determinação da viscosidade, encontram-se descritos no ANEXO III.4.

3.2.3. Síntese dos polieletrólitos catiónicos

Os procedimentos e condições operatórias de seguida abordados, tiveram como base os estudos efetuados por Liimatainen *et al.* (2011), Sirviö *et al.* (2011b) e Grenda *et al.* (2017), devidamente adaptados. O ANEXO IV (Tabelas 0.9 e 0.10) compila parte da informação adquirida, nomeadamente as condições operatórias e respetivas eficiências de reação (índices de oxidação e cationização). De salientar as diferenças para com este trabalho, ao nível da matéria prima e da respetiva composição química.

Síntese da celulose dialdeído

Pesar 100 g de uma suspensão de pasta em água com consistência de 4% (4 g em base seca), num gobelé de 250 mL, e proceder ao seu intumescimento durante a noite através de agitação magnética, promovendo assim a acessibilidade das fibras aos reagentes. No dia seguinte, transferir o material para um balão de fundo redondo (1 L) e adicionar 300 mL de água destilada. Introduzir o balão num banho de etilenoglicol e dar início ao processo de aquecimento e agitação magnética, cobrindo o mesmo com papel de alumínio para evitar a decomposição foto-induzida do periodato. Já perto da temperatura requerida, introduzir cuidadosamente 7.2 g de LiCl e posteriormente 8.2 g de NaIO₄ (9.58 mmol NaIO₄/g pasta), tapando a abertura do balão com uma tampa de borracha. Após o tempo de reação, a mistura contendo celulose dialdeído é arrefecida, filtrada a vácuo (filtro de papel de 7 a 12 µm), e o sólido separado é lavado com água destilada as vezes necessárias à remoção total dos compostos com iodo, ou seja, até ao desaparecimento da cor amarelada na água residual. O sólido é posteriormente pesado (massa de CDA não seca) e armazenado no frigorífico.

Na Figura 3.1 pode observar-se o material e o equipamento utilizados na síntese da celulose dialdeído:

- Placa de aquecimento com agitação (modelo Agimatic-E da Selecta);
- Sensor térmico (modelo Agimatic-E da Selecta);
- Tina com etilenoglicol;
- Balão de fundo redondo;
- Garra de suporte ao balão de fundo redondo;
- Noz para segurar o termómetro de controlo da temperatura do banho de aquecimento.

Cationização da celulose dialdeído

Pesar 0.8 g (base seca)⁴ de CDA não seca num gobelé de 100 mL, no qual se introduz a quantidade estipulada de reagente Girard T (GT). Adicionar 80 mL de água destilada e ajustar o pH da mistura até 4.5 com auxílio de HCl (0.1 M). Proceder à reação durante 1 h a 70 °C, na presença de agitação magnética. Após o término da mesma e arrefecimento da mistura à temperatura ambiente, transferi-la para tubos de centrífuga e adicionar isopropanol numa relação aproximada de água/isopropanol de 1/7.5 (v/v), de modo a precipitar o produto solúvel. A mistura é centrifugada durante 30 min a 4500 rpm, após a qual se remove o sobrenadante. De seguida procede-se à lavagem do precipitado com uma solução de água/isopropanol (1/9, v/v), durante 15 min a 4500 rpm. O término destas lavagens ocorre quando todo o reagente GT não reagido, estiver removido. Para avaliar a presença deste composto, adicionam-se pequenas quantidades de AgNO₃ ao sobrenadante obtido, após cada lavagem, ocorrendo a precipitação de AgCl na presença de cloretos provenientes do reagente GT. Esta metodologia permite a monitorização do reagente contaminante garantindo resultados fidedignos do teor de nitrogénio no produto catiónico final. O produto devidamente lavado, é seco a 60 °C e posteriormente armazenado num exsiccador, sendo uma ínfima parte sujeita a análise elementar. Devido às quantidades elevadas do isopropanol utilizado em todo o processo, torna-se imperativo efetuar a sua recuperação por destilação a vácuo (50 °C e 204 mbar), através de um evaporador rotativo. Na Figura 3.3 pode observar-se o material e o equipamento empregues na síntese da celulose catiónica. A placa de aquecimento utilizada foi a Agimatic-E da Selecta, as centrifugações efetuaram-se numa centrifugadora Universal 32, da Hettich, e a destilação a vácuo foi realizada num evaporador rotativo Buchi, da Rotoquímica.

⁴ Massa calculada segundo a expressão: $(0.8 \text{ g} \times \text{massa de CDA não seca}) / 4 \text{ g}$ (assumindo desprezável a variação de massa seca).



Figura 3.3. Instalação usada na síntese da celulose catiónica.

3.2.4. Ensaios de coagulação e/ou floculação

Com vista à avaliação da *performance* de alguns floculantes efetuaram-se ensaios de coagulação e/ou floculação num efluente real, proveniente de uma indústria de curtumes (ANEXO V), a diferentes pHs e a diferentes concentrações de polímero e de coagulante. O efluente fornecido pelo grupo Adventech (Portugal), foi previamente caracterizado quanto ao seu pH, potencial zeta e turbidez.

Segue-se o procedimento alusivo aos ensaios de floculação:

1. Pelo menos 1 h antes dos ensaios preparar uma solução/suspensão aquosa de polieletrólito catiónico a 0.2% (w/w), mantida sob agitação magnética;
2. Introduzir 100 mL de efluente devidamente homogeneizado, num copo de plástico;
3. Retirar 1mL de efluente, diluir⁵, homogeneizar, e medir a turbidez (T_i);
4. Ajustar (caso preciso) o pH do efluente com HCl (2 M) enquanto se agita o conteúdo manualmente;
5. Adicionar a quantidade estabelecida de solução/suspensão polimérica ao efluente e agitar manualmente durante ~20 s;
6. Retirar 1mL de sobrenadante ao efluente, diluir, homogeneizar e medir a turbidez (T_f) ao longo do tempo (1 min, 30 min, 1 h, 24 h). Após 24 h o parâmetro CQO foi igualmente determinado para algumas das amostras.

⁵ Tendo o efluente uma turbidez elevadíssima, excedendo como tal o limite de deteção do equipamento, foi necessário efetuar uma diluição no frasco de medição (FD=10).

Relativamente aos ensaios de coagulação-floculação, além do floculante, adicionou-se uma suspensão de bentonite (6%, w/w), com base na concentração pretendida no efluente, e agitou-se durante uns 20 s. De ressaltar que esta adição procede ao passo 4, anteriormente referido, e que se efetuou a medição do crómio total em alguns ensaios, sendo o restante procedimento em tudo igual ao de floculação.

Com base nos parâmetros de *performance* é possível obter eficiências de remoção (ER) que traduzam a eficácia do tratamento. As expressões (3.1), (3.2) e (3.3), alusivas à remoção de turbidez, do crómio total e de CQO, respetivamente, traduzem essas mesmas eficiências:

$$ER_{turbidez}(\%) = \frac{T_i - T_f}{T_i} \quad (3.1)$$

$$ER_{crómio}(\%) = \frac{Cr_i - Cr_f}{Cr_i} \quad (3.2)$$

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

sendo:

i – Inicial;

f – Final;

T – Turbidez (FAU);

Cr – Crómio total (mg Cr/L);

CQO – Carência Química de Oxigénio (mg O₂/L).

A turbidez foi medida num fotómetro MD600 da Lovibond, o crómio total foi determinado por absorção atómica (Avanta ultra Z da GBC Scientific Equipment) e a CQO foi obtida segundo a metodologia apresentada no ANEXO VI.

3.3. Técnicas de caracterização

3.3.1. Análise Elementar (AE)

A técnica de análise elementar permitiu a determinação da % (w/w) de nitrogénio presente no derivado de oxima e na celulose catiónica, através do analisador EA 1108 CHNS-O da Fisons.

É possível distinguir entre dois métodos de AE consoante o tipo de determinação a efetuar, isto é, se o objetivo é saber o teor dos elementos C, H, N e S ou o teor de O, quer em

compostos orgânicos ou inorgânicos, no estado sólido ou líquido. Segundo o método utilizado (CHNS), a amostra sólida previamente seca e por vezes moída, é envolvida numa cápsula de estanho e pesada numa microbalança. A cápsula é posteriormente purgada com hélio (gás inerte de transporte) e introduzida num reator de tubo vertical de combustão (~1000 °C), constituído por camadas de catalisador que promovem a reação completa. Simultaneamente, a corrente de He é enriquecida com O₂, fundindo-se a amostra e a cápsula para que o estanho promova a combustão (T>1800 °C), favorecendo assim a oxidação da amostra e formação de uma mistura gasosa essencialmente constituída por CO₂, H₂O, SO₂/SO₃ e NO_x. A mistura passa num empacotamento de fios de cobre puro (~600 °C), que permitem remover o O₂ em excesso e reduzir os NO_x a N₂ e o SO₃ a SO₂. Os componentes são transportados até uma coluna de cromatografia gasosa onde são separados pela diferença de tempos de retenção, à saída da qual se encontra um detetor de condutividade térmica que os deteta. A quantificação dos elementos requer uma calibração para cada um através do uso de um composto padrão (Thompson 2008).

3.3.2. Espetroscopia com Transformada de Fourier no infravermelho (FTIR)

A partir da espectroscopia FTIR obtiveram-se espectros de absorção no infravermelho (absorvância em função do nº de onda (cm⁻¹)) das pastas, das amostras de celulose dialdeído e de celulose catiónica. Foi utilizado um espectrómetro da PerkinElmer, no modo de refletância total atenuada (ATR), cujos espectros foram obtidos na região do infravermelho médio (500 a 4000 cm⁻¹) com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 128 varrimentos. É uma técnica aplicável a uma vasta gama de sólidos, líquidos e gases (University of Toronto, www.uts.utoronto.ca), que permite identificar componentes e estruturas moleculares por reconhecimento dos grupos funcionais (Mee, Inc., www.mee-inc.com).

A forma mais popular de preparação de amostras sólidas é o pastilhamento, onde as mesmas são tipicamente misturadas com KBr, cuja mistura é posteriormente moída e prensada para formar pastilhas muito finas e transparentes, prontas a analisar. Nos últimos anos, o ATR-FTIR tem sido revolucionário por duas questões: ausência de preparação complicada de amostras e boa reprodutibilidade espectral por não depender da preparação amostral; além disso, o KBr é higroscópico podendo afetar as medições caso não seja devidamente manuseado. Assim, o modo de medição ATR é sobretudo utilizado em amostras sólidas de difícil manipulação (polímeros, fibras, pastas, etc.). Contudo, para que seja bem sucedido é necessário garantir o contacto direto entre a amostra e o cristal sobre o qual é colocada, e um cristal com índice de refração significativamente maior do que o da amostra, assegurando reflexão interna total (University of Toronto, www.uts.utoronto.ca).

Na técnica de ATR-FTIR faz-se incidir um feixe de infravermelho, com diversos comprimentos de onda, num cristal ópticamente denso, de modo a provocar uma reflexão total do feixe na interface sólido-cristal, algo que só é possível caso o ângulo de incidência supere o ângulo crítico (Figura 3.4). Essa reflexão cria uma onda evanescente que se estende além da superfície do cristal (de 0,5 μm a 5 μm), e sendo esta parcialmente absorvida é induzida uma atenuação do feixe (University of Toronto, www.utoronto.ca). Após diversas reflexões, a onda segue para o detetor e o sinal é convertido de analógico a digital e analisado num computador por transformadas de Fourier, obtendo-se o espectro final (Chemistry LibreTexts (1), chem.libretexts.org). A absorção por parte da amostra só é possível se a frequência de radiação coincidir com a de vibração natural das moléculas, alterando o seu momento dipolar. De salientar que esta espectroscopia se baseia exclusivamente nas vibrações específicas dos átomos nas ligações, visto que a radiação IV é pouco energética (Chemistry LibreTexts (1), chem.libretexts.org). As absorções características permitem associar grupos funcionais a uma gama restrita de números de onda. Os principais tipos de vibrações ativas das ligações atómicas no infravermelho, são de estiramento ou de deformação angular

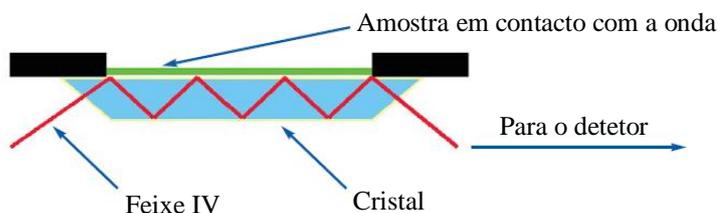


Figura 3.4. Espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho (FTIR-ATR).

3.3.3. Dispersão de Luz Eletroforética (ELS)

A técnica ELS permitiu a obtenção do potencial zeta das moléculas de celulose catiónica e das partículas no efluente, através do equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern – aplicável a partículas com diâmetro de 0.3 nm a 10 μm (Malvern Panalytical (2), www.malvernpanalytical.com).

O potencial zeta é uma medida alternativa ao potencial de Stern (Figura 2.1) (Bratby 1980), devido à dificuldade de medição deste último (Mysels 1967). O potencial zeta diz respeito à carga de uma partícula no plano de cisalhamento (Horiba, www.horiba.com), fornecendo informação relativamente ao seguinte: estabilidade coloidal, interação interfacial eletrostática, mecanismos subjacentes de interação entre as partículas e os coagulantes e/ou floculantes, e determinação da dosagem ótima juntamente com medições de turbidez residual

(Shaikh *et al.* 2017, Bratby 1980). Valores elevados de potencial (positivos ou negativos) pressupõem repulsões eletrostáticas dominantes, e deste modo estabilidade coloidal, sucedendo-se o oposto para valores diminutos (Shaikh *et al.* 2017). De referir que esta distinção é geralmente efetuada a partir de +30 ou -30 mV (Faq, WordPress.com).

A dispersão/solução é introduzida numa célula com dois elétrodos, à qual se aplica um campo elétrico. Sob influência do mesmo, as partículas migram a determinada velocidade para o eletrodo de carga oposta, e quando um feixe de luz laser atravessa a célula, a luz é dispersa pelas partículas consoante a velocidade adquirida na dispersão/solução. A velocidade dependerá do respetivo potencial, sendo medida por monitorização do desvio da frequência da luz dispersa. A mobilidade eletroforética ou velocidade (U_E) é então calculada a partir do deslocamento de frequência Doppler ($\Delta\nu$), através da expressão 3.2, onde θ é o ângulo de dispersão e λ o comprimento de onda da luz incidente:

$$\Delta\nu = 2U_E \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} \quad (3.2)$$

Por sua vez o potencial zeta (ζ) é calculado a partir da U_E segundo a equação (3.3) (de Henry), para sistemas aquosos, em que ϵ é a constante dielétrica, η a viscosidade da solução e $f(\kappa a)$ a função de Henry que varia de 1 (limite de Huckel) a 1.5 (limite de Smoluchowski), onde κ corresponde ao inverso da constante de Debye (espessura da dupla camada = $1/\kappa$) e a ao raio da partícula (Faq, WordPress.com; Horiba, www.horiba.com):

$$U_E = \frac{2\epsilon \times \zeta \times f(\kappa a)}{3\eta} \quad (3.3)$$

O procedimento experimental e os parâmetros selecionados no *software* (Tabela 0.11) encontram-se no ANEXO VII.

3.3.4. Dispersão de Luz Dinâmica (DLS)

A partir da DLS determinou-se o tamanho das moléculas de celulose catiónica dispersas em solução aquosa, através do equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern - aplicável a partículas de 0.3 nm a 10 μ m (Malvern Panalytical (2), www.malvernpanalytical.com).

Primeiramente, faz-se incidir um feixe de luz laser polarizada na amostra, que é dispersa com diferentes intensidades devido ao movimento aleatório das partículas (movimento *browniano*), sendo medida num detetor posicionado em determinado ângulo relativamente à luz incidente. Deste modo, o sinal resultante é constituído por flutuações da intensidade da luz dispersa em torno de um valor médio, onde a frequência de variação do sinal permite distinguir

os diferentes tamanhos (Figura 3.5). Este sinal é tratado num correlacionador que mede o grau de similaridade (ou correlação) de um mesmo sinal, em função do tempo (de atraso), originando uma função de autocorrelação exponencial. Esta informação é transmitida ao computador e analisada pelo *software*, que irá fornecer os tamanhos pretendidos consoante o ajuste de um modelo à função de autocorrelação. Em amostras monodispersas, este ajuste efetua-se segundo uma única exponencial, obtendo-se um diâmetro médio; mas sendo estas polidispersas (ex: solução polimérica), procede-se ao somatório das exponenciais para obtenção de uma distribuição de tamanhos (Malvern Panalytical (3), www.malvernpanalytical.com; LS Instruments AG, www.lsinstruments.ch). Sendo que as amostras monodispersas podem ser uniformes ou apresentar uma ligeira distribuição de tamanhos, é possível distinguir dois tipos de função exponencial (expressão (3.4) e (3.5), respetivamente):

$$G(t) = e^{-2\Gamma t} \quad (3.4)$$

$$G(t) = e^{-2\bar{\Gamma} + \mu_2 t^2 + \dots} \quad (3.5)$$

Nas amostras uniformes determina-se o coeficiente de difusão translacional (D), associado ao movimento *browniano*, a partir da expressão que traduz a constante de decaimento $\Gamma = D \times q^2$, onde q é o vetor de dispersão correspondente à equação (3.6):

$$q = \frac{4\pi \times n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (3.6)$$

em que λ é o comprimento de onda da luz, n o índice de refração do líquido e θ o ângulo de dispersão. Em seguida calcula-se o diâmetro hidrodinâmico (DH) através da equação (3.7) (de Stokes-Einstein), dependente da constante de Boltzmann (k) e da viscosidade (η):

$$DH = \frac{k \times T}{3\pi \times \eta \times D} \quad (3.7)$$

a qual pressupõe partículas com iguais coeficientes ao de uma esfera. Apresentando a amostra uma ligeira distribuição de tamanhos, é possível estimar a largura da mesma/índice de polidispersividade (IPd) pelo μ_2 (2º momento) da distribuição. O coeficiente de difusão é determinado a partir de $\bar{\Gamma} = \bar{D} \times q^2$, obtendo-se um tamanho médio harmónico ponderado pela intensidade (D_z), segundo a expressão (3.8), onde I_i ($\propto D_i^{1/6}$ segundo Rayleigh) corresponde à

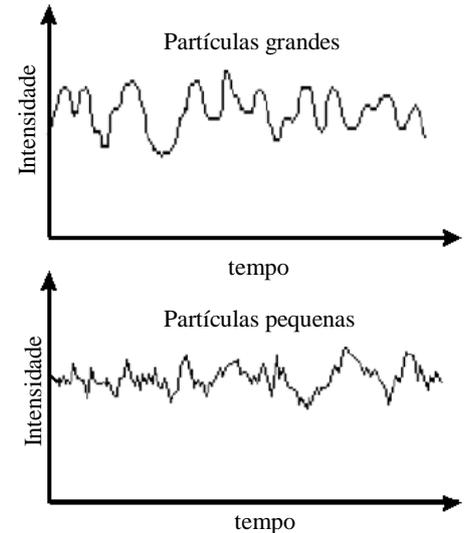


Figura 3.5. Flutuações típicas de intensidade para pequenas e grandes partículas (Malvern Panalytical (3), www.malvernpanalytical.com).

intensidade dispersa da partícula i e d_i ao diâmetro da partícula (inversamente proporcional ao coeficiente de difusão):

$$D_z = \frac{\sum I_i}{\sum \frac{I_i}{d_i}} \quad (3.8)$$

Em amostras polidispersas o ajuste da função de autocorrelação efetua-se por modelos como o CONTIN ou o NNLS (mínimos quadrados não negativos), determinando-se o IPd pela fórmula $\sqrt{\text{desvio padrão da distribuição}/D_z}$ e o D_z pela expressão (3.8) (Malvern Panalytical (3), www.malvernpanalytical.com).

Na determinação do diâmetro há que ter em consideração os fatores concentração e temperatura. A concentração escolhida deve garantir a ausência de dispersão múltipla e a inexistência de colisões interparticulares que promovam a formação de agregados. A temperatura instável ou demasiado baixa irá consequentemente influenciar a viscosidade e a geração de movimentos não aleatórios, além do *browniano* (Malvern Panalytical (3), www.malvernpanalytical.com).

O procedimento experimental e os parâmetros selecionados no *software* (Tabela 0.12) encontram-se no ANEXO VII.

4. Apresentação e discussão de resultados

O capítulo 4 engloba os resultados obtidos segundo o trabalho laboratorial definido no capítulo 3, quer ao nível da caracterização das matérias primas, dos polieletrólitos catiónicos e do efluente, quer ao nível da otimização do tratamento do efluente e da *performance* dos floculantes utilizados. Os resultados fazem-se acompanhar de uma análise e discussão.

4.1. Caracterização das pastas cruas

A Tabela 4.1. sumariza a composição química quantitativa (teores de lenhina e de hidratos de carbono), a viscosidade intrínseca e o índice *kappa* das pastas utilizadas no presente trabalho. De salientar que a análise posteriormente efetuada irá debruçar-se essencialmente nas pastas de interesse à presente dissertação (P, Ac e Al).

Tabela 4.1. Caracterização das pastas utilizadas no presente trabalho^(a).

	Pasta			
	MR	P	Ac	Al
[η] (dm³/kg)	-	931	1400	1133
IK	13.0	20.5	19.7	16.0
Lenhina (% w/w)				
Insolúvel	1.64	2.78	2.31	1.40
Solúvel	0.93	0.69	0.97	0.80
Total	2.57	3.47	3.28	2.20
Hemiceluloses (% w/w)	10.80	13.45 ^(b)	20.70 ^(b)	11.80
Celulose (% w/w)	86.90	75.40	68.45	77.00

^(a) Apenas os valores referentes às pastas P e Ac foram determinados na presente dissertação, com exceção da viscosidade que foi obtida na integra para todas as pastas, sendo os restantes valores fornecidos pelo grupo de investigação. ^(b) Excluíram-se os grupos acetilo e metilglucurónicos; a xilose foi o constituinte maioritário da pasta de acácia e a manose da pasta de pinho; a glucose associou-se exclusivamente à celulose.

Denota-se que a viscosidade intrínseca é superior nas pastas de folhosas (Ac e Al), particularmente na pasta de acácia, possivelmente devido à maior percentagem de carga alcalina utilizada no cozimento *kraft* dos resíduos de pinho, mas também à maior T e tempo reacionais. Mantendo o mesmo índice de sulfureto, quanto maior a carga alcalina, a temperatura e o tempo reacionais, maior é a degradação estrutural dos polissacarídeos, com conseqüente diminuição da viscosidade da pasta resultante. Apresentando as espécies de madeira resinosas tendencialmente maiores quantidades de lenhina, foi necessário aumentar a severidade das

condições de cozimento nos cepos de pinho, por forma a obter um teor de lenhina residual semelhante entre as pastas P e Ac (ANEXO II.2). Este compromisso entre o teor de lenhina residual pretendido e as condições operatórias dos pré-tratamentos, permitiu assim obter quantidades equiparáveis de lenhina, apesar da maior degradação estrutural na pasta P, do notável consumo de reagentes alcalinos e da maior temperatura e tempo reacionais no cozimento dos cepos de pinho. De todas as pastas, ainda assim, é a de pinho que apresenta a maior percentagem de lenhina (3.47%) e a de ailanthus a menor (2.20%). Relativamente aos carboidratos, é notório que o teor de hemiceluloses é superior na pasta Ac (20.70%), que em contrapartida tem a menor quantidade de celulose. As restantes pastas apresentam um conteúdo de hemiceluloses semelhante e a pasta MR detém a maior quantidade de celulose (86.90%).

Na Figura 4.1 apresentam-se os espetros ATR-FTIR das pastas de pinho, acácia e ailanthus, os quais permitem confirmar a prevalência da celulose evidenciada por HPLC. Verifica-se em cada espetro uma ampla absorção na região em torno dos 3300 cm^{-1} , relacionada com o estiramento da ligação O-H; um pico de absorvância nos $2892\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$, relativo ao estiramento da ligação C-H da celulose; uma banda nos 1160 cm^{-1} , atribuída ao estiramento assimétrico da ligação glicosídica da celulose (C-O-C) e, por fim, observa-se um pico nos 896 cm^{-1} , relativo à deformação angular da ligação C1-H da celulose.

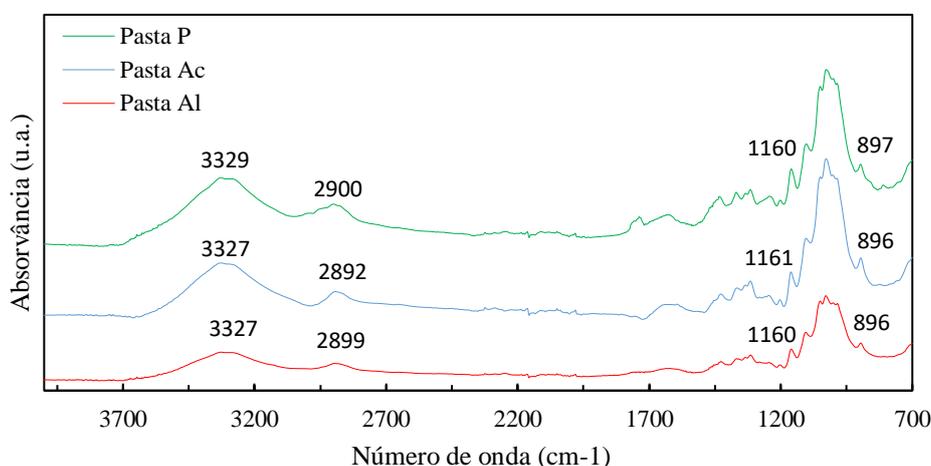


Figura 4.1. Espetros ATR-FTIR das pastas P, Ac e Al.

4.2. Síntese dos derivados celulósicos e eficiências reacionais

Na Tabela 4.2 encontram-se os dados relativos às condições reacionais, utilizadas na síntese das celulosas dialdeído, e à eficiência das respectivas reações. Antes de iniciar a discussão dos resultados, importa referir que as condições de tempo e temperatura inicialmente definidas foram 3 h de oxidação a 70 ou 75 °C.

Tabela 4.2. Condições reacionais de tempo e temperatura utilizadas na síntese das celulosas dialdeído e resultados obtidos^(a).

Pasta	CDA	t (h)	T (°C)	Grau de substituição ^(b) ± σ	Índice de oxidação (mmol/g) ^(c) ± σ
MR	CDA-MR1	3	70	1.43±0.07	8.94±0.44
	CDA-MR2	3	75	1.01±0.08	6.27±0.48
P	CDA-P1	3	70	1.56±0.01	9.73±0.06
	CDA-P2	3	75	1.49±0.01	9.22±0.04
	CDA-P3	4	65	1.56±0.01	9.70±0.06
Ac	CDA-Ac1	3	70	1.43±0.06	8.89±0.40
	CDA-Ac2	3	75	1.43±0.03	8.90±0.22
Al	CDA-Al1	3	70	1.36±0.07	8.47±0.43
	CDA-Al2	3	75	1.44±0.01	8.94±0.04
	CDA-Al2bis	3	75	1.42±0.03	8.86±0.17

^(a) Metodologia de cálculo no ANEXO VIII.1 e produtos resultantes no ANEXO VIII.2; σ = desvio padrão. ^(b) Número de grupos hidroxilo (OH-2,3) de unidades de anidroglicose substituídos por grupos aldeído, que pode atingir um valor máximo de 2. ^(c) Quantidade de grupos aldeído (mmol) por g de amostra de celulose dialdeído (base seca).

Tal como é observável, com a alteração da temperatura de 70 para 75 °C não ocorreu necessariamente um aumento da eficiência reacional, mantendo-se ou reduzindo-se consoante a matéria prima. Dependendo das condições de reação, sabe-se que os grupos aldeído poderão oxidar-se a grupos carboxilo, diminuindo assim a eficiência reacional. Tanto em CDA-MR2 vs. CDA-MR1, como em CDA-P2 vs. CDA-P1, com o aumento da temperatura verificou-se um decréscimo do grau de substituição e do índice de oxidação, impulsionado por este fenómeno, que resultou adicionalmente numa degradação estrutural de CDA-P2. Portanto, uma redução da eficiência reacional pode ou não estar associada à degradação estrutural da celulose dialdeído. A degradação de CDA-P2 levou à perda de aproximadamente 93%⁶ do produto reacional, após filtração, tal como é visível nas imagens do ANEXO VIII.2 (Figura 0.4), relativas às amostras de CDA de pinho. Contudo, tamanha degradação só foi possível devido à baixa massa molecular da respetiva pasta. Com o intuito de esclarecer qual a principal variável (tempo ou temperatura) responsável pela oxidação dos grupos aldeído em CDA-P2, realizou-

⁶ Efetuou-se uma pesagem do produto reacional filtrado e colocou-se uma porção do mesmo na estufa, a 105 °C. Com a obtenção do teor de secura, foi possível calcular a perda de material pela expressão: $(4 \text{ g} - (\text{massa de CDA não seca} \times \text{TS}_{\text{decimal}}) \times 100) / 4 \text{ g}$.

se um terceiro ensaio a 65 °C durante 4 h, obtendo-se uma CDA-P3 com eficiência reacional idêntica à de CDA-P1, e ausência de perdas. Deste modo, o tempo não terá sido o fator preponderante, mas sim a temperatura.

Passa a destacar-se o índice de oxidação mais relevante para cada espécie (P, Ac, Al), com base num compromisso entre os valores obtidos e os gastos associados ao processo: 9.73 mmol/g a 70 °C, 8.94 mmol/g a 75 °C e 8.89 mmol/g a 70 °C, para CDA-P1, CDA-Al2 e CDA-Ac1, respetivamente. Por comparação destes valores com os referenciados na literatura, para iguais ou semelhantes condições operatórias (ANEXO IV – 9.97, 11.77 e 11.80 mmol/g), observa-se que os mesmos são algo inferiores. A diferença entre as matérias primas utilizadas na produção das amostras de CDA no presente trabalho e as estudadas por outros autores, designadamente na composição química, poderá justificar esta mesma distinção entre os desempenhos reacionais (Tabelas 2.4 e 4.1). Ainda assim, para todos os tipos de pastas lenhocelulósicas utilizadas, foi possível obter amostras de CDA com teores de aldeído satisfatórios, visto que mais de metade das unidades de anidrogucose foram substituídas por unidades dialdeído ($DS > 1$). O destaque incide nas CDA de pinho, cujas amostras apresentaram os maiores graus de substituição (1.49 a 1.56). As pastas MR, P e Al contêm uma fração de hemiceluloses semelhante, contudo, MR detém a maior percentagem de celulose. Nesta perspectiva, esperar-se-ia que CDA-MR1 se apresentasse como o produto mais substituído, o que não se verificou possivelmente devido à maior heterogeneidade da respetiva pasta, baseada em duas espécies madeireiras.

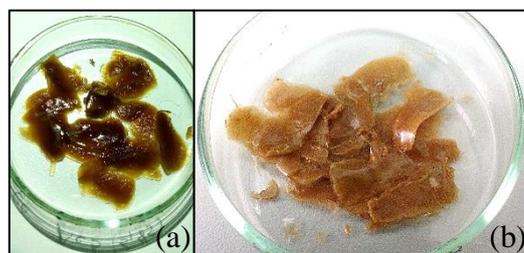
De seguida irá abordar-se o processo de cationização, realizado numa única celulose dialdeído por espécie, nomeadamente as anteriormente destacadas, com exceção da amostra CDA-Al2. A mesma, foi substituída pela amostra CDA-Al2bis obtida por repetição do ensaio de síntese, pois, CDA-Al2 foi guardada muito tempo antes de qualquer utilização (sendo o tempo máximo recomendado de 15 dias). Na Tabela 4.3 encontram-se os dados relativos às condições reacionais, utilizadas na síntese das celuloses catiónicas, e à eficiência das respetivas reações. Importa referir que as condições de tempo e temperatura inicialmente definidas foram 1 h de cationização a 70 °C, para uma razão molar GT/aldeídos de 1.95, 3.9 ou 5.85, cujo excesso de reagente foi ajustado de forma a sintetizar flocculantes com características diferenciadas.

Tabela 4.3. Condições reacionais de tempo e temperatura utilizadas na síntese dos polieletrólitos catiónicos, tendo por base algumas das celuloses dialdeído produzidas, e resultados obtidos^(a).

Pasta	CDA originário	CC	t (h)	T (°C)	GT/aldeídos (razão molar)	Grau de substituição ^(c)	Índice de cationização (mmol/g) ^(d)
P	CDA-P1	CC-P1	1	70	1.95	0.78	2.80
		CC-P2	1	70	3.9	0.89	3.03
		CC-P3 ^(b)	1	70	5.85	0.86	2.96
Ac	CDA-Ac1	CC-Ac1 ^(b)	1	70	1.95	0.80	2.84
		CC-Ac2	1	70	3.9	0.88	3.00
		CC-Ac3	1	70	5.85	0.99	3.20
Al	CDA-Al2bis	CC-Al	1	70	3.9	0.92	3.09

^(a) Metodologia de cálculo no ANEXO VIII.1. ^(b) A Figura 4.2 ilustra as celuloses catiónicas P3 e Ac1, após lavagem e secagem das mesmas. ^(c) Número de grupos hidroxilo (OH-2,3) de unidades de anidroglicose substituídos por grupos de amónio quaternário, que pode atingir um valor máximo de 2. ^(d) Quantidade de grupos alquilamónio (mmol) por g de amostra de celulose catiónica (base seca).

Com o aumento da quantidade de reagente GT por grupos aldeído (razão molar), verificou-se um aumento do teor de grupos alquilamónio no esqueleto dos polieletrólitos obtidos, com exceção da amostra CC-P3. Portanto, o aumento da razão molar de 3.9 para 5.85 nos flocculantes de pinho, não justificou o gasto de reagente associado, uma

**Figura 4.2.** Celulose catiónica (a) CC-P3 e (b) CC-Ac1, após lavagem e secagem.

vez que não ocorreu um aumento do número de grupos alquilamónio. O decréscimo observado, dever-se-á exclusivamente à variabilidade experimental.

As maiores eficiências reacionais obtidas foram de 3.20 mmol/g para CC-Ac3, 3.09 mmol/g para CC-Al e 3.03 mmol/g para CC-P2. Esperar-se-ia que os polieletrólitos de pinho apresentassem os maiores índices de cationização, uma vez que a amostra de partida (CDA-P1) exibiu o maior índice de oxidação. Deste modo, os resultados obtidos sugerem que a quantidade de grupos aldeído na CDA de partida não foi um fator limitante à introdução de grupos alquilamónio. Os índices de oxidação anteriormente destacados, correspondentes a graus de substituição entre 0.89 e 0.99, podem considerar-se satisfatórios, pois, em média, perto de metade das unidades dialdeído foram substituídas por dois grupos alquilamónio, cada, uma vez que o grau de substituição é próximo de 1.

4.3. Caracterização dos derivados celulósicos

4.3.1. Espectroscopia ATR-FTIR

A partir desta técnica obtiveram-se os espectros ATR-FTIR (Figura 4.3) das amostras de CDA reagidas e das celuloses catiónicas posteriormente utilizadas nos testes de coagulação e/ou floculação, com o intuito de complementar parte da informação anteriormente recolhida, isto é, confirmar a existência de transformações químicas na pasta e na celulose dialdeído, por identificação dos novos grupos funcionais resultantes.

Por observação dos gráficos verifica-se a presença de vários picos de absorvância nos espectros de CDA, inexistentes na pasta inicial, sucedendo-se o mesmo entre os espectros de CC e CDA, tal como explicitado de seguida. Com a transformação da pasta lenhocelulósica em CDA, surge uma absorção nos $1737\text{-}1747\text{ cm}^{-1}$, associada ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ dos grupos aldeído e, juntamente, surge um outro pico localizado nos $875\text{-}882\text{ cm}^{-1}$, atribuído ao desvio da deformação angular de C1-H da celulose. A banda encontrada nos espectros das pastas P, Ac e Al, nos 1160 cm^{-1} , não é bem definida nos espectros de CDA respetivos, o que se deve à abertura do anel da unidade de anidroglicose nas posições C2 e C3 por oxidação dos grupos OH-2 e OH-3. Com a transformação de CDA em CC, surge um pico de elevada absorção nos $1683\text{-}1688\text{ cm}^{-1}$, característico do estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ presente nos grupos alquilamónio introduzidos. Apesar de menos evidente, denota-se uma absorção nos $1558\text{-}1564\text{ cm}^{-1}$, resultante da deformação angular da ligação N-H. Surgem ainda os picos nos $1472\text{-}1474\text{ cm}^{-1}$ e nos $1413\text{-}1416\text{ cm}^{-1}$, devido à deformação angular assimétrica e simétrica nos grupos metilo (CH_3), respetivamente. Por último, a banda visivelmente notória nos 924 cm^{-1} é indicativa do estiramento assimétrico da ligação $\text{C}_4\text{-N}$, presente na extremidade dos grupos alquilamónio.

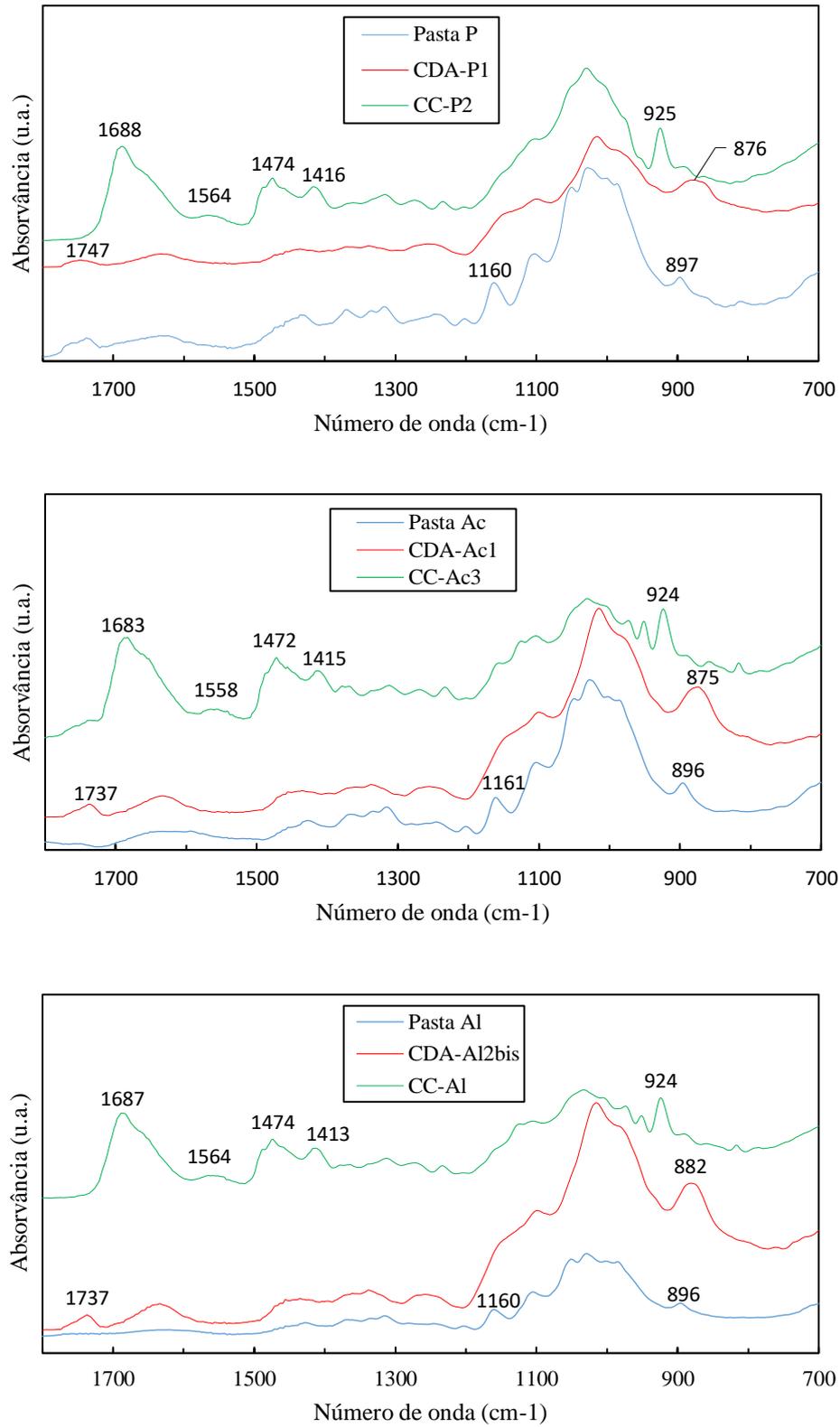


Figura 4.3. Comparação dos espectros obtidos pela técnica ATR-FTIR das amostras de pasta, de CDA-P1, Ac1, Al2bis e de CC-P2, Ac3, Al.

Os espectros ATR-FTIR da série dos polieletrólitos de pinho são comparados na Figura 4.4a e os da série dos polieletrólitos de acácia na Figura 4.4b, de forma a tentar confirmar os resultados obtidos por análise elementar (teor de nitrogénio), pela comparação de intensidades relativas de diferentes bandas no mesmo espetro.

Por análise da Figura 4.4 é possível visualizar diferenças relativas entre a absorvância da banda mais intensa, associada essencialmente à presença de celulose não modificada, e a absorvância de um dos picos mais característicos dos grupos alquilamónio, associada ao estiramento assimétrico da ligação C₄-N (924 cm⁻¹). Em princípio, quanto maior a intensidade relativa da banda nos 924 cm⁻¹, maior deveria ser a quantidade de grupos catiónicos no polieletrólito correspondente. Deste modo, nas amostras de pinho (Figura 4.4a), o menor teor de grupos alquilamónio diria respeito a CC-P2 e o maior a CC-P3. Contudo, os índices de cationização determinados por análise elementar indicaram uma ordem de cationização diferente (CC-P1 < CC-P3 < CC-P2), onde, por oposição, o maior nível de cationização foi obtido em CC-P2. Por análise da Figura 4.4b, relativa às amostras de acácia, CC-Ac1 apresentaria o menor teor de grupos catiónicos, enquanto as amostras CC-Ac2 e CC-Ac3 teriam quantidades semelhantes (relação Abs₉₂₄/Abs_{max} de 0.92 e 0.93, respetivamente). Com base nos resultados da análise elementar, CC-Ac1 (2.84 mmol/g) foi a amostra menos cationizada, tal como no ATR-FTIR, no entanto, CC-Ac2 (3.00 mmol/g) < CC-Ac3 (3.20 mmol/g).

Globalmente, os resultados obtidos por espectroscopia ATR-FTIR e por análise elementar apresentaram discordâncias.

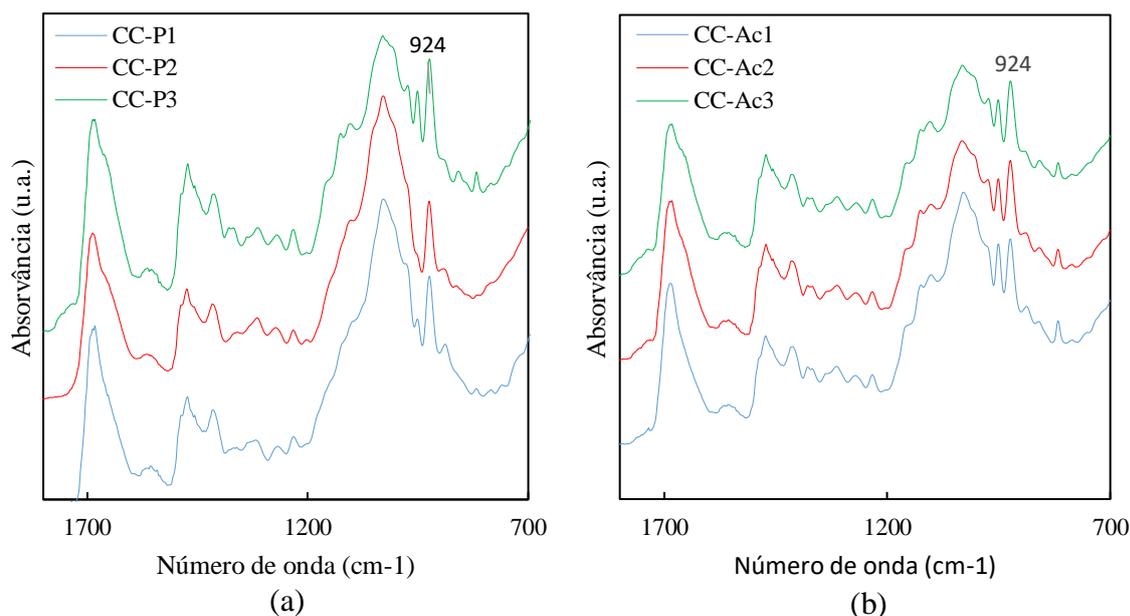


Figura 4.4. Comparação dos espetros FTIR obtidos no modo ATR, das celulosas catiónicas (a) de pinho (P1, P2, P3) e (b) de acácia (Ac1, Ac2 e Ac3).

A Figura 4.5 compila os espectros das celuloses catiónicas que de acordo com a análise elementar apresentaram maior grau de cationização. Por análise dos espectros, o teor de grupos catiónicos aumentaria na ordem seguinte: CC-P2 < CC-Ac3 ≤ CC-AI, onde a diferença entre CC-Ac3 e CC-AI é mínima (relação Abs_{924}/Abs_{max} de 0.95 e 0.93, respetivamente). Por análise elementar, esta tendência foi ligeiramente diferente: CC-P2 (3.03 mmol/g) < CC-AI (3.09 mmol/g) < CC-Ac3 (3.20 mmol/g).

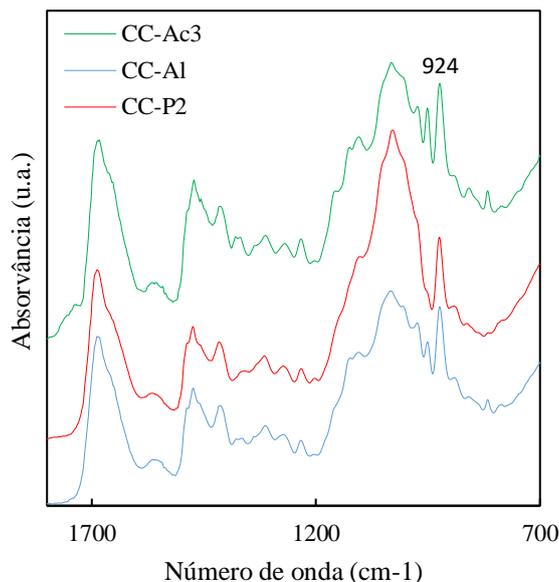


Figura 4.5. Comparação dos espectros FTIR obtidos no modo ATR, para as celuloses catiónicas CC-Ac3, CC-AI e CC-P2.

Esta incoerência entre resultados obtidos por métodos diferentes poderá dever-se ao tipo de espectroscopia utilizada, ATR-FTIR, pelo facto de esta efetuar uma análise mais superficial da amostra. Para comprovar o referido seria necessário realizar espectroscopia FTIR, no modo de transmissão, das amostras preparadas em pastilhas de KBr, comparando assim os espectros obtidos, algo que não foi possível devido a limitações técnicas. Contudo, a hipótese de alguma análise elementar ter sido efetuada incorretamente, apesar de menos provável, não deve ser descartada.

4.3.2. ELS, DLS e testes de solubilidade

A partir das técnicas ELS, DLS e dos testes de solubilidade, todos eles efetuados em solução aquosa, foi possível caracterizar os polieletrólitos catiónicos possibilitando uma análise posterior das eficiências de remoção. Na Tabela 4.4 sumarizam-se os respetivos parâmetros relativos aos polieletrólitos produzidos e a um floculante sintético, este último posteriormente utilizado como meio de comparação.

Tabela 4.4. Caracterização dos polieletrólitos catiónicos produzidos e de um sintético já comercializado ^(a).

Polieletrólito	Grau de substituição	Potencial zeta (mV) $\pm \sigma$	Tamanho (nm) $\pm \sigma$	IPd $\pm \sigma$	Solubilidade ^(b)
CC-P1	0.78	+50 \pm 1.8	180 \pm 6.7	0.45 \pm 0.016	parcial
CC-P2	0.89	+51 \pm 1.4	267 \pm 5.8	0.33 \pm 0.055	parcial
CC-P3	0.86	+48 \pm 1.6	174 \pm 7.5	0.46 \pm 0.038	parcial
CC-Ac1	0.80	+54 \pm 1.4	151 \pm 5.5	0.24 \pm 0.020	total
CC-Ac2	0.88	+51 \pm 1.1	73 \pm 1.3	0.45 \pm 0.024	total
CC-Ac3	0.99	+55 \pm 0.5	160 \pm 1.8	0.45 \pm 0.049	total
CC-AI	0.92	+53 \pm 2.1	287 \pm 3.7	0.39 \pm 0.017	total
sintético ^(c)	-	+57 \pm 0.9	1952 \pm 629.0	0.83 \pm 0.163	total

^(a) Distribuições de tamanho e de potencial zeta no ANEXO VIII; σ = desvio padrão; Tamanho = diâmetro hidrodinâmico médio; IPd = Índice de polidispersividade associado ao tamanho. ^(b) À temperatura ambiente e a 0.2% (w/w), em água. ^(c) Fornecido pelo grupo Adventech (Portugal).

Com o objetivo de facilitar a análise dos resultados, incluíram-se os graus de substituição na Tabela 4.4. Deste modo, analisando individualmente os polieletrólitos de pinho e de acácia, não se observou uma relação entre o DS e o potencial zeta, pois, nem sempre o maior o grau de substituição correspondeu ao maior potencial. Em contrapartida, verificou-se uma relação entre o diâmetro hidrodinâmico médio e o potencial zeta, pois, com um aumento deste último o tamanho do polímero em solução também aumentou, tal como suposto. Portanto, um aumento de carga impulsionou uma maior repulsão eletrostática na cadeia polimérica, que por sua vez adquiriu uma conformação mais extensa.

Com exceção dos polieletrólitos de pinho, os floculantes produzidos solubilizaram totalmente para uma concentração de 0.2% (w/w), em solução aquosa. No pressuposto de que a moagem insuficiente dos polieletrólitos de pinho seria o fator impeditivo para uma solubilização total dos mesmos, realizou-se um teste de solubilidade a partir de finas partículas de CC-P3, mas o material continuou parcialmente insolúvel após 1 dia de agitação magnética. Esta insolubilidade poderá então associar-se à lenhina, que devido às suas propriedades físico-químicas não solubilizou totalmente, ou à celulose que não foi suficientemente substituída, apesar da primeira justificação ser aparentemente a mais correta.

Os valores de potencial zeta foram relativamente próximos entre os vários polieletrólitos celulósicos, compreendendo-se entre os +48 mV (CC-P3) e os +55 mV (CC-Ac3), apesar da considerável discrepância entre os diâmetros mínimo, de 73 nm (CC-Ac2), e máximo de 287 nm (CC-A1). O potencial zeta do flocculante sintético é ligeiramente superior (+57 mV), contrastando com o seu elevado diâmetro (1952 nm), independentemente da grande polidispersividade. Comparando o tamanho dos polieletrólitos de pinho com os de acácia, nas mesmas condições reacionais, obtiveram-se resultados aparentemente contraditórios, pois, além dos potenciais tendencialmente inferiores e semelhantes dos polieletrólitos de pinho comparativamente aos de acácia, a pasta P é a que exhibe a menor viscosidade, indicativo de uma massa molecular inferior. Os diâmetros inesperadamente elevados das amostras de pinho poderão dever-se à parcial solubilidade das mesmas, nomeadamente da celulose ou da lenhina constituinte, originando agregados em solução; à degradação estrutural por parte das celuloses catiónicas de acácia, ou ainda pela combinação de ambos os fatores. Esta dúvida poderia ser esclarecida por determinação da massa molecular dos polieletrólitos. Comparando os diâmetros de CC-Ac2 (73 nm) e CC-A1 (287 nm), existe uma discrepância que não se justifica devido à relativa proximidade das viscosidades das pastas iniciais e dos potenciais zeta, subentendendo-se que a sua estrutura reagiu de forma notavelmente distinta nas mesmas condições de tempo, temperatura e quantidade de Girard T.

O índice de polidispersividade é um indicador da heterogeneidade do tamanho das partículas, em solução. Valores superiores a 0.7 indicam que a amostra tem uma distribuição de tamanhos muito ampla, sendo altamente polidispersa, e que provavelmente a sua análise pela técnica DLS não é adequada (Malvern Panalytical (4), www.malvernpanalytical.com). Tendo em consideração que o IPd dos polieletrólitos celulósicos se compreendeu entre os 0.24 e os 0.46, é correto considerar aceitável a variabilidade existente e, deste modo, a representatividade dos valores obtidos para os diâmetros médios.

4.4. Avaliação do desempenho dos flocculantes

A seguir à produção dos polieletrólitos foi necessário testá-los, nomeadamente no tratamento de um efluente real. Por uma questão de tempo, escolheu-se uma celulose catiónica de cada espécie: CC-P2, CC-Ac3 e CC-Al, as duas primeiras devido ao maior teor de grupos catiónicos na sua série.

4.4.1. Caracterização do efluente

Na realização dos ensaios de floculação e de coagulação-floculação, utilizou-se um efluente proveniente de uma indústria de curtumes (Figura 4.6), que no decorrer do trabalho teve de ser peneirado (peneiro de 250 μm). Neste sentido, a Tabela 4.5 compila não só as características do efluente tal e qual (1º lote), como as características do efluente peneirado (2º lote).

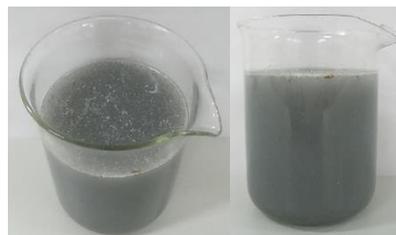


Figura 4.6. Efluente a tratar.

Tabela 4.5. Características do efluente tal e qual e peneirado^(a).

Parâmetro	Valor $\pm \sigma$
pH	
tal e qual	7.0 \pm 0.3
peneirado	7.6 \pm 0.2
Turbidez (FAU)	
tal e qual	6372 \pm 451
peneirado	8240 \pm 693
Crómio total (mg/L)	
peneirado	41.8
CQO (mg/L)	
peneirado	17756 ^(b)

^(a) O pH e a turbidez são a média dos valores obtidos nos vários ensaios; σ = desvio padrão.

Por análise da Tabela 4.5, verifica-se um aumento de turbidez no efluente peneirado, contrariamente ao esperado, o que poderá justificar-se pelo recurso a dois lotes distintos do mesmo efluente.

O potencial zeta das partículas no efluente sem (tal e qual e peneirado) e com ajuste de pH para 9, 4 e 2.5, foi determinado e encontra-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Potenciais zeta do efluente relativos aos pHs utilizados nos ensaios*.

pH	Potencial zeta (mV) $\pm \sigma$	
	tal e qual	peneirado
9	-13.8 \pm 0.5	-
7 (inicial)	-12.1 \pm 0.4	-15.1 \pm 1.0
4	-7.92 \pm 0.5	-
2.5	-5.20 \pm 0.3	-5.50 \pm 0.3

* Índice de refração utilizado = 1.5; σ = desvio padrão.

Sem qualquer alteração do pH a carga do efluente é maioritariamente negativa, mantendo-se a tendência nos restantes pHs, apesar dos potenciais não serem suficientemente negativos (>-30) para que as partículas do efluente se apresentem estáveis. Neste sentido, os floculantes obtidos aparentam ser adequados, contudo, fatores como o pH (ponto isoelétrico), o mecanismo de atuação e a constituição química do efluente serão decisivos na respetiva eficiência. Do pH neutro (inicial) para o pH ácido (4 e 2.5) ocorre uma diminuição da carga das partículas e, conseqüentemente, um decréscimo da repulsão interparticular, inclusive entre o pH 4 e o pH 2.5. Já em condições alcalinas (pH 9), verifica-se um ligeiro aumento da carga negativa comparativamente ao pH inicial do efluente, tal como esperado, ocorrendo um pequeno incremento na repulsão interparticular.

4.4.2. Ensaio de floculação no efluente tal e qual

Previamente à monitorização *offline* da turbidez realizaram-se ensaios preliminares nos diferentes pHs, a fim de obter a concentração ideal para cada floculante, tendo como critério a estabilização ou o aumento da turbidez, com o aumento da respetiva dosagem em intervalos de tempo igualmente espaçados. No ANEXO VIII.4 (Figura 0.14) estão compilados os resultados obtidos a pH 9, ao pH inicial do efluente, e aos pHs 4 e 2.5. Optou-se por não prosseguir com os ensaios a pH 9 devido ao pior desempenho com CC-P2 e CC-Ac3.

Nas Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam-se as eficiências de remoção da turbidez utilizando a concentração ótima de floculante e metade da mesma nos vários pHs, para CC-P2, CC-Ac3 e CC-AI, respetivamente.

Tabela 4.7. Condições relativas aos testes de floculação com CC-P2, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo.

Ensaio	CC-P2 (ppm)	pH	ER _{turbidez} (%)			
			1 min	30 min	1 h	24 h
1	41.24	inicial	17	35	35	26
2	20.62	inicial	21	34	35	26
3	52.08	4.00	-49	-10	-15	-16
4	26.04	4.06	-40	-20	-28	-29
5	76.92	2.54	-40	20	22	15
6	38.46	2.53	-51	8	7	-4

Tabela 4.8. Condições relativas aos testes de floculação com CC-Ac3, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo*.

Ensaio	CC-Ac3 (ppm)	pH	ER _{turbidez} (%)			
			1 min	30 min	1 h	24 h
7	10.20	inicial	8	25	26	27
8	5.10	inicial	13	26	23	27
9	30.93	4.08	-25	-7	-7	-25
10	15.47	4.09	-23	-9	-26	-37
11	76.09	2.54	-58	-9	-10	-14
12	38.05	2.56	Ø	-12	-14	-18

* Ø = turbidez superior ao limite de medição do equipamento.

Tabela 4.9. Condições relativas aos testes de floculação com CC-A1, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo.

Ensaio	CC-A1 (ppm)	pH	ER _{turbidez} (%)			
			1 min	30 min	1 h	24 h
13	10.20	inicial	15	33	34	35
14	5.10	inicial	12	20	18	26
15	42.11	4.08	14	13	1	-24
16	21.06	4.08	12	28	15	-10
17	42.55	2.54	-26	6	6	-2
18	21.28	2.59	-20	3	0	0

De acordo com os resultados da Tabela 4.7, as maiores eficiências com recurso a CC-P2 foram obtidas ao pH inicial do efluente e para ambas as concentrações de floculante, com máxima remoção de 35% aos 30 e 60 min, para a maior e menor concentração, respetivamente. Os melhores desempenhos seguintes dizem respeito ao pH 2.5 para 76.92 ppm de polímero, com remoção máxima de 22% após 1 h. Estes resultados contrastam com as eficiências negativas a pH 4, motivadas pelo ajuste de pH juntamente com o pior desempenho do floculante. Relativamente a CC-Ac3 (Tabela 4.8), apenas se obtiveram remoções de turbidez positivas ao pH inicial, com eficiências máximas de 27% para ambas as concentrações de floculante, após 24 h de tratamento. Quanto a CC-A1 (Tabela 4.9), os melhores desempenhos

foram obtidos, mais uma vez, sem alteração do pH, especialmente à concentração de 10.20 ppm (remoção máxima de 35% passadas 24 h); mas também a pH 4 e com recurso a 21.06 ppm de floculante (remoção máxima de 28% após 30 min). Deste modo, importa reter que o pH inicial permite obter os melhores desempenhos independentemente do floculante utilizado.

Analisando as percentagens de remoção ao longo do tempo, denota-se que na maioria dos ensaios existe um aumento da turbidez, particularmente em condições ácidas e após 1 h de tratamento. Este fenómeno poderá dever-se a uma subida de material que foi arrastado com a formação e sedimentação dos flocos. Após 1 min de tratamento, as eficiências tendem a ser negativas a pH ácido (especialmente a pH 2.5), devido ao aumento de turbidez com o ajuste do pH.

Tendo de seleccionar as condições ideais e o(s) respetivo(s) floculante(s), é necessário considerar um compromisso entre o tempo de tratamento, a eficiência de remoção da turbidez e a concentração de floculante. Deste modo, a escolha decaiu nos ensaios 2 (CC-P2, 30 min, 34%) e 13 (CC-A1, 30 min, 33%), onde a remoção obtida foi praticamente igual à máxima.

Na Figura 4.7 é possível visualizar a diferença do antes e do após tratamento, passadas 24 h, a partir das amostras resultantes dos ensaios 1, 5, 7, 11, 13 e 17, ao pH inicial e 2.5, para cada polieletrólito.

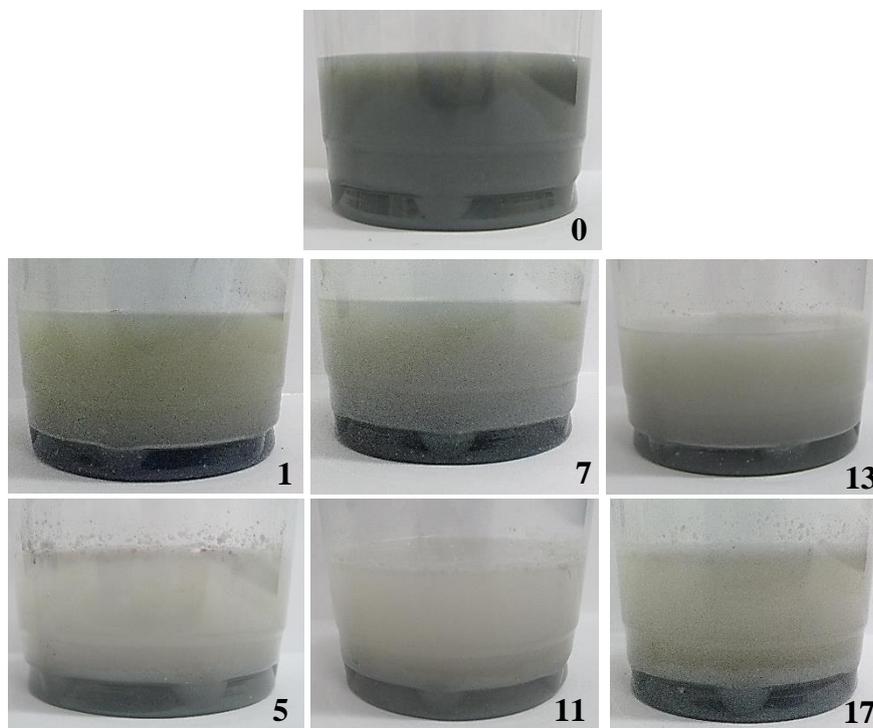


Figura 4.7. Comparação entre a amostra de efluente inicial (0) e as amostras de efluente após 24h de tratamento, dos ensaios 1, 7 e 13 (pH=inicial) e 5, 11 e 17 (pH=2.5), para cada polieletrólito.

Tratando-se de um efluente com elevada carga de sólidos, visivelmente sedimentáveis na ausência de floculante, e estranhando a discrepância dos resultados entre os diferentes pHs; questionou-se a veracidade das eficiências de remoção anteriormente obtidas. Sendo assim, realizou-se um “branco” onde se mediu a turbidez ao longo do tempo sem qualquer adição de polieletrólito e alteração de pH. Após 1 min a remoção foi de 18%, seguindo-se uma remoção de 35, 35 e 38%, aos 30 min, 1h e 24 h, respetivamente (Figura 4.8). De facto, as remoções obtidas indicaram uma ineficiência no desempenho dos floculantes celulósicos, tanto ao nível da cinética como da própria eficiência de remoção, questionando-se o verdadeiro desempenho dos mesmos.

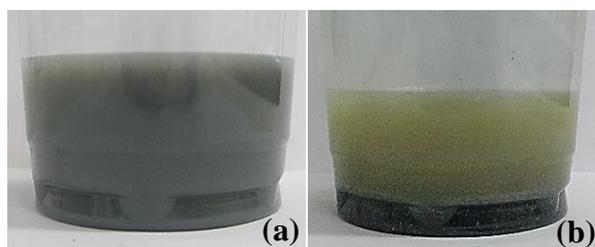


Figura 4.8. Ensaio “branco”: (a) antes e (b) após 24 h de sedimentação do efluente.

Como forma de verificar a formação de flocos na presença de CC-P2, CC-Ac3 e CC-A1, realizou-se uma microscopia ótica (através do microscópio BH2 da Olympus) das amostras obtidas nos ensaios a pH 2.5 (5, 11 e 17), após 24 h de tratamento. A partir desta análise confirmou-se a presença de flocos (Figura 4.9).

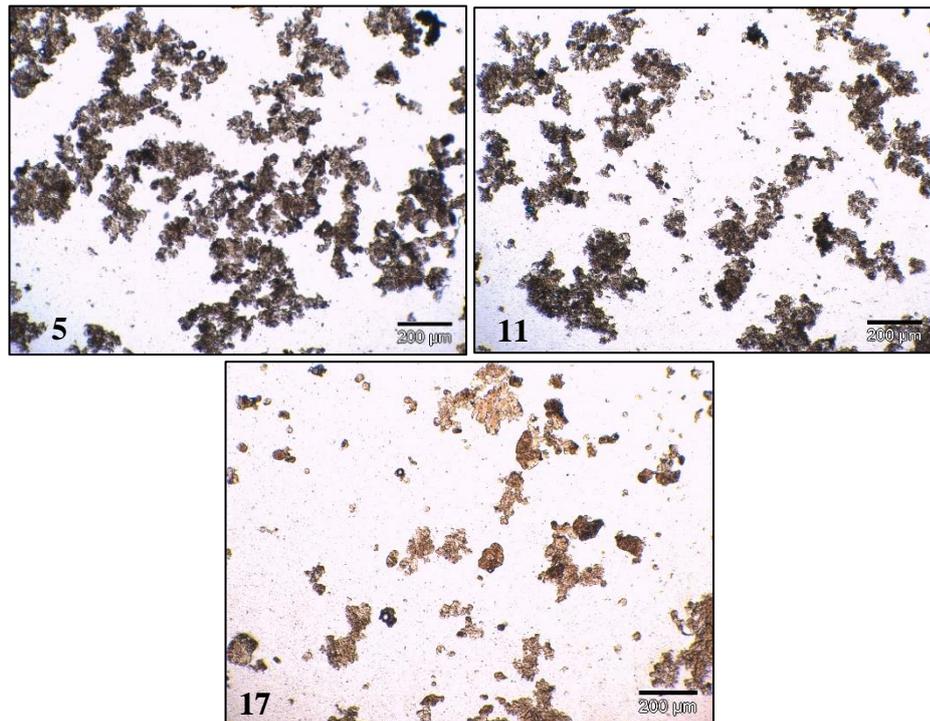


Figura 4.9. Imagens obtidas por microscópio ótico dos flocos produzidos (ampliação de 50x), nas amostras dos ensaios 5, 11 e 17 (pH=2.5) para cada polieletrólito.

4.4.3. Ensaios de coagulação e/ou floculação no efluente peneirado

Anteriormente questionou-se a real eficiência dos floculantes produzidos no tratamento do efluente testado, que de facto não seria tão boa como os resultados assim o indicavam (Tabelas 4.7, 4.8 e 4.9). A presença de partículas facilmente sedimentáveis, além de “camuflar” o desempenho do floculante, poderia estar a comprometer o próprio desempenho por adsorção do mesmo. Como tal, optou-se por peneirar o efluente (peneiro de 250 µm) sem adular as suas características, realizando novos ensaios com e sem bentonite. Previamente, selecionou-se o melhor pH (pH inicial do efluente) e um pH ácido (2.5) e efetuaram-se novos pré-testes de floculação (ANEXO VIII.4, Figura 0.15), onde já se denotou um aumento das eficiências de remoção da turbidez.

Ensaios sem bentonite

Nas Tabelas 4.10 e 4.11 apresentam-se as eficiências de remoção da turbidez (ao longo do tempo) e da carência química de oxigénio (após 24 h), respetivamente, utilizando a concentração ótima de floculante para cada pH.

Tabela 4.10. Condições alusivas aos testes de floculação no efluente peneirado, e resultados obtidos da remoção de turbidez ao longo do tempo utilizando CC-P2, CC-Ac3, CC-Al e o floculante sintético.

Ensaio	Floculante	C _{floculante} (ppm)	pH	ER _{turbidez} (%)			
				1 min	30 min	1 h	24 h
19	CC-P2	10.20	inicial	22	39	39	39
20		52.63	2.56	∅	28	29	13
21	CC-Ac3	20.62	inicial	32	38	39	41
22*		20.62	inicial	15	35	35	-
23		53.19	2.56	∅	22	19	16
24	CC-Al	20.62	inicial	11	39	39	42
25*		20.62	inicial	5	35	34	-
26		52.63	2.58	∅	22	24	14
27	sintético	42.11	inicial	70	70	69	71
28		42.55	2.58	∅	14	19	15

* O polieletrólito foi deixado em solução durante 1 dia, sob agitação magnética.

Segundo os resultados da Tabela 4.10, CC-P2 apresenta as maiores eficiências de remoção ao pH inicial, com eficiência máxima de 39% após 30 min de tratamento, mas que se mantém constante ao longo do tempo. Relativamente a CC-Ac3, os melhores resultados dizem igualmente respeito ao pH inicial do efluente, com remoções máximas de 41% após 24 h (ensaio 21) e de 35% após 30 min (ensaio 22). Quanto a CC-Al, as maiores remoções foram, mais uma vez, obtidas ao pH original do efluente, com eficiências máximas de 42% após 24 h (ensaio 24) e de 35% após 30min (ensaio 25). Já no caso do floculante sintético, o melhor desempenho foi nitidamente ao pH inicial, atingindo-se uma remoção máxima de 71% após 24 h. Deste modo, a alteração do pH ácido para neutro traduz-se numa melhoria da eficiência de remoção, independentemente do floculante.

Tal como é visível na Tabela 4.10, realizaram-se dois ensaios com alteração do tempo de preparação da solução do floculante celulósico, quer a partir de CC-Ac3 (ensaios 22) quer a partir de CC-Al (ensaios 25). Em ambos os casos a % de remoção de turbidez diminuiu ligeiramente de igual forma, podendo isto significar uma degradação do polímero catiónico com o tempo, nomeadamente após 1 dia em solução aquosa sob agitação magnética.

Após 1 min da introdução de floculante, não foi possível medir a turbidez em nenhuma amostra com pH ácido, motivo este que se deveu à formação visível de pequenos flocos lentamente sedimentáveis.

Tendo de seleccionar as condições ideais e respetivo(s) floculante(s) produzido(s), a escolha decai nos ensaios 19 (CC-P2, 30 min, 39%), 21 (CC-Ac3, 30 min, 38%) e 24 (CC-Al, 30min, 39%), onde a remoção de turbidez obtida foi igual ou ligeiramente inferior à máxima. Por comparação entre os resultados anteriormente obtidos e estes, é visível uma melhoria no desempenho de todos os floculantes, principalmente no de CC-Ac3, apesar de insuficiente e

pouco elevada no caso de CC-P2 (de 34 para 39%) e de CC-Al (de 33 para 39%). Foi ainda possível reduzir consideravelmente a concentração de CC-P2 requerida no tratamento.

Além do polímero sintético possibilitar as máximas remoções de turbidez, originou a formação imediata de grandes flocos, atingindo-se uma eficiência de 70% com 1 min de tratamento. Em contrapartida, demonstrou as piores eficiências a pH ácido; contudo, não deixa de ser considerado o melhor floculante testado, tal como previsto aquando da sua caracterização (Tabela 4.4.).

Tabela 4.11. Performance dos floculantes CC-P2, CC-Ac3 e CC-Al após 24 h da respetiva adição ao efluente, segundo os parâmetros turbidez e CQO*.

Ensaio	CC	ER _{turbidez} (%)	ER _{CQO} (%)
19	CC-P2	39	Ø
20		13	Ø
21	CC-Ac3	41	6
23		16	11
24	CC-Al	42	3
26		14	14

* Ø = O valor medido da absorvância para determinação de CQO excedeu o limite da reta de calibração.

Analisando os resultados da Tabela 4.11, contrariamente ao esperado, não existe uma relação de proporcionalidade direta entre a remoção de turbidez e a redução de CQO, pois, pelo contrário, quanto maior é a remoção da primeira, menor é a redução de CQO. Portanto, as maiores reduções de carga orgânica foram obtidas em condições ácidas: 11 e 14% para os ensaios 23 e 26, respetivamente.

Ensaio com bentonite

Tendo por objetivo otimizar o desempenho dos floculantes realizaram-se novos ensaios com iguais dosagens poliméricas, mas com adição de coagulante (bentonite), cuja quantidade foi definida individualmente para cada pH. Uma vez que o potencial do efluente ao pH inicial (-15.1 mV) correspondeu a pouco mais de metade do verificado a pH 2.5 (-5.50 mV), optou-se por usar o dobro da quantidade de bentonite no primeiro caso.

Nas Tabelas 4.12 e 4.13 sumarizam-se as eficiências associadas à remoção da turbidez (ao longo do tempo), da carência química de oxigénio e do crómio total (após 24h).

Tabela 4.12. Condições relativas aos testes de coagulação-floculação no efluente peneirado, e resultados obtidos na remoção da turbidez ao longo do tempo utilizando CC-P2, CC-Ac3, CC-AI, o floculante sintético e bentonite*.

Ensaio	Floculante	% bentonite (w/w)	C _{floculante} (ppm)	pH	ER _{turbidez} (%)			
					1 min	30 min	1 h	24 h
29	CC-P2	0.30	10.20	inicial	Ø	52	57	62
30		0.60	10.20	inicial	Ø	34	36	41
31		0.15	52.63	2.52	Ø	34	35	25
32		0.30	52.63	2.53	Ø	4	6	-5
33	CC-Ac3	0.30	20.62	inicial	Ø	46	46	50
34		0.60	20.62	inicial	Ø	33	34	43
35		0.15	53.19	2.57	Ø	27	29	19
36		0.30	53.19	2.57	Ø	-2	-5	-14
37	CC-AI	0.30	20.62	inicial	Ø	42	44	46
38		0.60	20.62	inicial	Ø	35	35	41
39		0.15	52.63	2.41	Ø	27	27	17
40		0.30	52.63	2.58	-26	2	1	-12
41	sintético	0.30	42.11	inicial	70	71	69	77
42		0.15	42.55	2.56	Ø	10	17	15

* Ø = turbidez superior ao limite de medição do equipamento.

De acordo com os resultados da Tabela 4.12, independentemente do floculante celulósico, as maiores eficiências de remoção dizem respeito ao uso de 0.3% de bentonite a pH inicial. A eficiência de tratamento com o floculante sintético foi definitivamente melhor ao pH inicial do efluente, visto que a diferença entre as eficiências em ambos os pHs foi em média cerca de 58%. As eficiências máximas atingidas nas condições referidas, foram de 62, 50, 46 e 77% para CC-P2, CC-Ac3, CC-AI e floculante sintético, respetivamente, após 24h. Independentemente do pH, com o aumento da bentonite ocorreu uma diminuição da eficiência de remoção, visivelmente superior a pH ácido. Isto significa que a concentração de coagulante ideal, necessária para se atingir o ponto isoelétrico do efluente, foi ultrapassada e provocou uma restabilização das partículas.

No geral, verificava-se que após 1 min da adição do polímero de base natural, a turbidez ultrapassa o limite de medição para ambos os pHs testados. O sucedido deve-se à imediata formação de flocos com a adição do polieletrólito.

Tendo de selecionar as condições ideais e respetivo(s) floculante(s) produzido(s), a escolha incide nos ensaios 29 (CC-P2, 1 h, 57%), 33 (CC-Ac3, 30 min, 46%) e 37 (CC-AI, 1 h, 44%), onde a diferença entre a remoção mencionada e a máxima (ao fim de 24h) é superior nos ensaios 29 e 33. Comparando os resultados anteriormente obtidos (sem bentonite) com estes, é visível uma melhoria no desempenho de todos os floculantes de base celulósica, com destaque em CC-P2 (de 39 para 57%; ensaios 19 e 29 nas Tabelas 4.10 e 4.12, respetivamente).

O polímero sintético apresentou uma remoção máxima de 77% após 24 h, mas o tempo de atuação ideal correspondeu a 1 min devido à elevada eficiência atingida (70%). Deste modo, a introdução de bentonite não aumentou a eficiência de tratamento do floculante sintético, mantendo-se nos 70% (Tabela 4.10, ensaio 27 e Tabela 4.12, ensaio 41), mas diminuiu a discrepância entre a respectiva eficácia e a dos floculantes naturais produzidos.

Na Figura 4.10 é possível analisar as diferenças entre os melhores resultados para ambos os pHs testados, com e sem adição de bentonite, e entre os floculantes produzidos e o sintético, após 24 h.

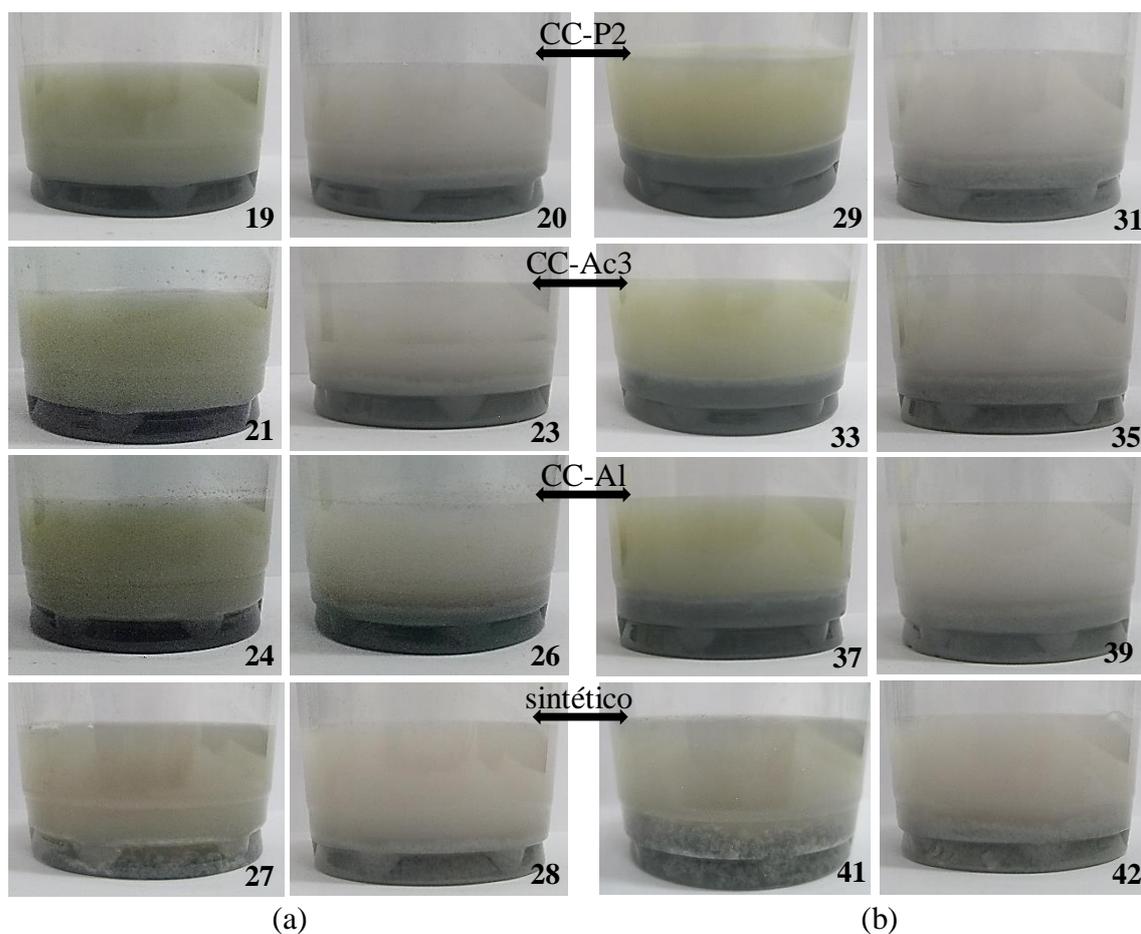


Figura 4.10. Comparação dos tratamentos após 24 h: (a) sem bentonite, (b) com bentonite.

Na Figura 4.10 observa-se um aumento das lamas nos tratamentos com recurso à bentonite (ensaios 29-42), tal como a discrepância entre os flocos obtidos com recurso aos dois tipos de polieletrólitos (sintético e naturais).

Tabela 4.13. Performance dos floculantes CC-P2, CC-Ac3 e CC-AI, auxiliados pela bentonite, após 24 h da respetiva adição ao efluente, segundo os parâmetros turbidez, CQO e crómio total.

Amostra	CC	ER _{turbidez} (%)	ER _{CQO} (%)	ER _{crómio} (%)
29	CC-P2	62	10	20
30		41	13	-
31		25	8	-
32		-5	12	-
33	CC-Ac3	50	9	17
34		43	9	-
35		19	19	-
36		-14	11	-
37	CC-AI	46	6	15
38		41	11	-
39		17	10	-
40		-12	14	-

Segundo os resultados apresentados na Tabela 4.13, não há uma relação clara entre a remoção de turbidez e a redução de CQO. A máxima redução de CQO diz respeito à amostra 35 (pH 2.5) e foi de 19%. Em contrapartida, verifica-se que a maior redução do crómio total corresponde às maiores remoções de turbidez, com valores de 15 a 20%.

Comparativamente à turbidez, os parâmetros CQO e crómio total (Tabela 4.11 e 4.13) obtiveram remoções máximas consideravelmente menores, com eficiências de remoção inferiores ou iguais a 20%.

Considerações gerais

A *performance* de CC-P2 no tratamento do efluente foi igual ou melhor comparativamente à dos restantes polieletrólitos. Isto significa que a parcial solubilidade deste floculante não prejudicou o seu desempenho, e que por isso mesmo se associada à lenhina. A própria lenhina demonstrou melhorar o tratamento de CC-P2, tendo deste modo funcionado como um núcleo adsorvedor de partículas a partir do qual alguns flocos se formaram.

Independentemente do floculante, o pH neutro traduziu-se numa melhoria contraditória das eficiências, por se julgar que o ponto isoelétrico dos mesmos seria aproximadamente 7. Isto pressupõe uma perda de carga dos polieletrólitos a pH ácido, algo que seria necessário confirmar por medição do respetivo potencial nesse mesmo pH.

O melhor desempenho nos tratamentos de coagulação e/ou floculação foi visivelmente alcançado com a utilização do floculante sintético. Esta discrepância de eficiências resulta do diâmetro elevado e muito superior do polieletrólito sintético comparativamente ao dos celulósicos, permitindo a geração de flocos com dimensões claramente superiores.

A eficiência máxima no tratamento deste efluente foi de 77%, a partir do floculante sintético, e de 57% a partir de CC-P2. Em ambos os casos esperar-se-iam melhores resultados, atribuindo-se o sucedido à quantidade considerável de matéria dissolvida no efluente.

4.4.4. Mecanismos de floculação

Sabendo que os polieletrólitos celulósicos e sintético apresentam uma carga catiónica média ou baixa, significa que atuam exclusivamente por neutralização de carga e mecanismo de pontes. Contudo, foi o mecanismo de pontes que predominou no tratamento de floculação, independentemente do polieletrólito usado. Tendo em conta o pior desempenho dos floculantes de base celulósica, subentende-se que os segmentos pendentes (*loops*) e/ou as suas extremidades (*tails*) em solução não foram suficientemente extensos(as) e dificultaram a formação de pontes entre a superfície das partículas e os floculantes.

5. Conclusões

O desenvolvimento deste trabalho dividiu-se fundamentalmente em três partes, uma primeira relativa à síntese de celuloses dialdeído (CDA); uma segunda referente à síntese de celuloses catiónicas (CC) com quantidade apreciável de lenhina; e uma terceira subjacente ao tratamento de um efluente proveniente de uma indústria de curtumes, utilizando os floculantes produzidos (celuloses catiónicas) e um sintético, já comercializado. Os polieletrólitos foram obtidos a partir de celuloses dialdeído com origem em pastas *kraft* cruas com lenhina de 2.20 a 3.47%, provenientes de espécies madeireiras infestantes, *Acacia dealbata* (Ac) e *Ailanthus altissima* (Al), e de resíduos madeireiros, *Pinus pinaster* (P).

A reação de síntese das celuloses dialdeído ocorreu a 70 ou a 75 °C durante 3 h. Esta variação de temperatura demonstrou influenciar quer negativa, quer positivamente a eficiência de reação, e até mantê-la. O aumento da temperatura induziu ainda uma degradação estrutural da celulose dialdeído de pinho. O índice de oxidação (mmol de grupos aldeído/ g de amostra de CDA (base seca)) a destacar para cada espécie foi de: 9.73 mmol/g para CDA-P1, 8.94 mmol/g para CDA-Al2 e 8.89 mmol/g para CDA-Ac1. Portanto, mais de 70% (70-80%) das unidades de anidrogucose foram substituídas por unidades dialdeído, considerando-se os resultados obtidos satisfatórios, com destaque para as CDA de pinho.

A reação de síntese dos polieletrólitos catiónicos (CC) decorreu a 70 °C durante 1 h, utilizando-se diversas quantidades do reagente Girard T (GT) (razão molar GT/aldeídos = 1.95, 3.9 e 5.85). Uma CDA de cada espécie foi então cationizada e obteve-se um conjunto de polieletrólitos com diferentes graus de substituição, onde se verificou uma tendência para o aumento do teor de grupos alquilamónio no produto final, com o aumento do reagente GT. Os maiores índices de cationização (mmol de grupos alquilamónio/ g de amostra de CC (base seca)) foram de 3.20 mmol/g para CC-Ac3, 3.09 mmol/g para CC-Al e de 3.03 mmol/g para CC-P2. Portanto, o grau de substituição de grupos catiónicos foi aproximadamente 1, pelo que, os resultados podem considerar-se satisfatórios. Verificou-se ainda que a maior quantidade inicial de grupos aldeído, em CDA-P1, não promoveu o maior grau de cationização dos polieletrólitos de pinho.

Os polieletrólitos produzidos apresentaram potenciais zeta semelhantes entre si, tomando valor mínimo de +48 mV (CC-P3) e máximo de +55 mV (CC-Ac3), contrastando com a

considerável discrepância entre os diâmetros hidrodinâmicos mínimo, de 73 nm (CC-Ac2), e máximo de 287 nm (CC-A1).

Para realização dos ensaios de coagulação e/ou floculação selecionaram-se os seguintes floculantes: CC-P2, CC-Ac3 e CC-A1. Inicialmente, efetuou-se um tratamento do efluente tal e qual (potencial zeta de -12.1 mV), onde se obtiveram os seguintes floculantes e condições ideais: (i) CC-P2, 20.62 ppm de floculante, pH inicial (neutro) e 30 min, e (ii) CC-A1, 10.20 ppm, pH inicial e 30 min, com remoções de 34 e 33% de turbidez, respetivamente. O efluente foi peneirado, e os floculantes e condições ideais foram: (i) CC-P2, 10.20 ppm, pH inicial e 30 min; (ii) CC-Ac3, 20.62 ppm, pH inicial e 30 min, e (iii) CC-A1, 20.62 ppm, pH inicial e 30 min, com remoções de 39, 38 e 39% de turbidez, respetivamente. Por fim, realizaram-se testes com adição de bentonite no efluente peneirado, concluindo-se que os floculantes e condições ideais foram: (i) CC-P2, 0.3% de bentonite, 10.20 ppm de CC-P2, pH inicial e 1 h; (ii) CC-Ac3, 0.3% de bentonite, 20.62 ppm de CC-Ac3, pH inicial e 30 min, e (iii) CC-A1, 0.3% de bentonite, 20.62 ppm de CC-A1, pH inicial e 1 h, para remoções de 57, 46 e 44% de turbidez, respetivamente. Em suma, os floculantes de base natural foram mais eficientes a pH neutro e após peneiração do efluente, principalmente com o auxílio de bentonite. Apesar de CC-P2 apresentar o melhor desempenho devido à parcial solubilidade da lenhina constituinte, foi o floculante sintético que proporcionou os melhores resultados, nomeadamente 70% de remoção da turbidez com 1 min de tratamento. Por outro lado, o efluente em causa mostrou ser de difícil tratamento, quer recorrendo aos polieletrólitos naturais, quer ao floculante sintético.

No tratamento do efluente peneirado com recurso aos floculantes de base celulósica e à bentonite, obteve-se uma redução máxima de CQO e crómio total correspondente a 19 e 20%, respetivamente.

Ficou comprovado que o maior e elevado diâmetro do polieletrólito sintético (~1952 nm), foi crucial no seu desempenho, mas sendo este inatingível por parte dos polieletrólitos celulósicos, independentemente da espécie madeireira e/ou do maior teor de lenhina, é possível afirmar que os floculantes naturais de base celulósica não são uma alternativa eficiente no tratamento do efluente considerado. Todavia, estes resultados não invalidam a possibilidade de um outro desempenho por parte dos polieletrólitos produzidos, num outro tipo de efluente industrial.

Sugestões para trabalhos futuros

- Otimizar as condições de síntese da celulose catiónica produzida a partir de CDA-A12;
- Estudar aprofundadamente a reprodutibilidade entre sínteses;
- Para via das dúvidas, efetuar espectroscopia FTIR dos polieletrólitos catiónicos no modo de transmissão, em pastilhas de brometo de potássio;
- Compreender melhor a insolubilidade dos polieletrólitos de pinho;
- Determinar as massas moleculares das celulosas catiónicas;
- Aplicar os respetivos floculantes a outro tipo de efluente industrial, ou mesmo num efluente padrão, este último como forma de comparar os resultados com os presentes na literatura; monitorizando os parâmetros turbidez e/ou CQO;
- Estudar outras formas de agitação (magnética e/ou mecânica) nos testes de floculação e/ou coagulação, com vista ao melhoramento do contacto agente-partículas;
- Estudar a biodegradabilidade dos floculantes produzidos, de base natural, com o tempo.

Importa ressaltar a parte económica, isto é, se as características *eco-friendly* dos novos polieletrólitos produzidos, associadas ao uso de espécies madeireiras sem qualquer valor acrescentado, inclusive infestantes, têm um peso suficientemente elevado que compense os gastos envolvidos nas várias etapas de síntese.

Referências bibliográficas

- Ahmed, A.; Akhtar, M.; Myers, G. C. & Scott, G. M. (1998). Kraft pulping of industrial wood waste. Conferência de pasta: 25-29 de outubro de 1998, Canadá. Atlanta, GA: TAPPI Press, 993-1000.
- Archela, E.; Carraro, A.; Fernandes, F.; Barros, O. N. F. & Archela, R. S. (2003). Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. *Geografia*, 12 (1), 517-525.
- Baptista, P.; Costa, A. P.; Simões, R. & Amaral, M. E. (2014). *Ailanthus altissima*: An alternative fiber source for papermaking. *Industrial Crops and Products*, 52, 32-37.
- Beltrame, T. F.; Lhamby, A. R. & Beltrame, A. (2016). Efluentes, resíduos sólidos e educação ambiental: Uma discussão sobre o tema. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, 20 (1), 351-362.
- Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J. P. & Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chemistry*, 15 (3), 537-848.
- Bratby, J. (1980). *Coagulation and flocculation* (1ª edição). Croydon: Uplands Press.
- Brusa, A. & Holzapfel, C. (2018). Population structure of *Ailanthus altissima* (Simaroubaceae): The role of land-use history and management. *The Journal of the Torrey Botanical Society*, 145 (1), 55-68.
- Carneiro, M.; Moreira, R.; Gominho, J. & Fabião, A. (2014). Could control of invasive acacias be a source of biomass for energy under mediterranean conditions?. *Chemical Engineering Transactions*, 3, 187-192.
- Carvalho, M. da G. V. S. (1999). Efeito das variáveis de cozimento nas características químicas de pastas kraft de *Eucalyptus globulus*. Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.
- Chemistry LibreTexts (1): *How an FTIR Spectrometer Operates*. Acedido a 3 de maio de 2018, em:
https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates.
- Chemistry LibreTexts (2): *Liquid Chromatography*. Acedido a 26 de junho de 2018, em:
https://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Liquid_Chromatography.
- Dao, V. H.; Cameron, N. R. & Saito, K. (2016). Synthesis, properties and performance of organic polymers employed in flocculation application. *Polymer Chemistry*, 7 (1), 11-25.

- Dias, S. E. V.; Carloni, A. R. & Melo, J. T. A. De (2014). Resíduos e efluentes gerados pelos curtumes de franca: uma análise considerando as novas exigências internacionais. *Revista Diálogos Acadêmicos*, 7 (2): 49-66.
- Ek, M.; Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (Eds.). (2009). *Pulp and paper chemistry and technology: Volume 1: Wood chemistry and wood biotechnology*. Berlim: De Gruyter.
- EKOenergia: *Alterações climáticas: causas e consequências*. Acedido a 25 de fevereiro de 2018, em: <https://www.ekoenergy.org/pt/extras/background-information/climate-change/>.
- EPA: *How wastewater treatment works...The Basics* (1998). Washington D.C.: United States Environmental Protection Agency - EPA, Office of Water.
- EPA: *Types of drinking Water contaminants*. Acedido em: 10 de março de 2018, em: <https://www.epa.gov/ccl/types-drinking-water-contaminants>.
- Faq: *Electrophoretic Light Scattering – Overview*. Acedido a 28 de maio de 2018: <https://blendedprogress.files.wordpress.com/2016/05/faq-els-overview.pdf>.
- Fernandes, M. M. (2012). *Acácias e geografia histórica: rotas de um percurso global (parte I)* (Cadernos curso de doutoramento). Universidade do Porto: Faculdade de letras, Porto.
- Ferreira, P. J. T. (2000). *Estudos de pastas kraft de Eucalyptus globulus: características estruturais e aptidão papeleira* (dissertação de doutoramento). Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.
- Ferreira, S.; Gil, N.; Queiroz, J. A.; Duarte, A. P. & Domingues, F. C. (2011). An evaluation of the potential of *Acacia dealbata* as raw material for bioethanol production. *Bioresource Technology*, 102 (7), 4766-4773.
- Geissen, V.; Mol, H.; Klumpp, E.; Umlauf, G.; Ploeg, M. N. M. van der; Zee, S. E. A. T. M. van de & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3 (1), 57-65.
- Geromel, C. G. A. (2012). *Tratamento Físico-Químico De Efluentes De Curtume Por Meio De Filtros De Membrana Seletiva* (dissertação de mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”: Campus de ilha solteira.
- Graner, C. A. F.; Zuccari, M. L. & Pinho, S. Z. de (1998). Determinação da demanda química de oxigênio em águas por espectrofotometria simultânea dos íons crômio(III) e dicromato. *Eclética Química*, 23, 31-44.

- Grenda, K. (2018). *Modification of natural polymers and natural by-products for Coagulation and flocculation purposes* (dissertação de doutoramento submetida). Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.
- Grenda, K.; Arnold, J.; Gamelas, J. A. F. & Rasteiro, M. G. (2017). Environmental friendly cellulose-based polyelectrolytes in wastewater treatment. *Water Science & Technology*, 76 (6), 1490-1499.
- Hiemenz, P. C. (1986). *Principles of colloid and surface chemistry* (2ª edição). New York: Marcel Dekker.
- Horiba: *Zeta Potential Analysis using Electrophoretic Light Scattering*. Acedido a 28 de maio de 2018, em: <http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/technology/zeta-potential/>.
- Hubbe, M. A.; Beck, K. R.; O'Neal, W. G. & Sharma, Y. Ch. (2012). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: A review. 2. Dyes. *BioResources*, 7 (2), 2592-2687.
- Ives, K. J. (Ed.). (1978). *The scientific basis of flocculation*. Alphen ann den Rijn : Sijthoff & Noordhoff.
- Kono, H. (2017). Cationic flocculants derived from native cellulose: Preparation, biodegradability, and removal of dyes in aqueous solution. *Resource-Efficient Technologies*, 3 (1), 55-63.
- Koschella, A. & Heinze, T. (2001). Novel regioselectively 6-functionalized cationic cellulose polyelectrolytes prepared via cellulose sulfonates. *Macromolecular Bioscience*, 1 (5), 178-184.
- Koza, C. R. (2012). *Development of solid-liquid separation technologies in bioprocessing* (dissertação de mestrado). Universidade estadual de Iowa, Ames.
- Lee, C. S.; Robinson, J. & Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 1-20.
- Lee, K. E.; Morad, N.; Teng, T. T. & Poh, B. T (2012). Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 203, 370-386.
- Li, G.; Fu, Y.; Shao, Z.; Zhang, F. & Qin, M. (2015). Preparing cationic cellulose derivative in NaOH/Urea aqueous solution and its performance as filler modifier. *Bioresources*, 10 (4), 7782-7794.

- Liimatainen, H.; Sirviö, J., Sundman, O.; Visanko, M.; Hormi, O. & Niinimäki, J. (2011). Flocculation performance of a cationic biopolymer derived from a cellulosic source in mild aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102 (20), 9626–9632.
- Liimatainen, H.; Sirviö, J.; Sundman, O.; Hormi, O. & Niinimäki, J. (2012). Use of nanoparticulate and soluble anionic celluloses in coagulation-flocculation treatment of kaolin suspension. *Water Research*, 46 (7), 2159-2166.
- Lorenzo, P.; González, L. & Reigosa, M. J. (2010). The genus *Acacia* as invader: the characteristic case of *Acacia dealbata* Link in Europe. *Annals of Forest Science*, 67 (1), 101-111.
- Lorenzo, P.; Pérez, A. P.; Reigosa, M. J. & González, L. (2011). Allelopathic interference of invasive *Acacia dealbata* Link on the physiological parameters of native understory species. *Plant Ecology*, 212 (3), 403-412.
- LS Instruments AG: *Dynamic Light Scattering for particle sizing and measurement of particle size distribution*. Acedido a 16 de maio de 2018, em: https://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/.
- Malvern Panalytical (1): *Zetasize nano series*. Acedido a 30 de abril de 2018, em: https://www.malvernpanalytical.com/en/assets/MRK1839_tcm50-17228.pdf.
- Malvern Panalytical (2): *The Zetasizer Nano range for DLS, ELS, SLS and microrheology*. Acedido a 11 de maio de 2018, em: <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range>.
- Malvern Panalytical (3): *Dynamic Light Scattering: An Introduction in 30 Minutes*. Acedido a 11 de maio de 2018, em: [https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/technical notes/TN101104DynamicLightScatteringIntroduction](https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/technical-notes/TN101104DynamicLightScatteringIntroduction).
- Malvern Panalytical (4): *Dynamic light scattering common terms defined*. Acedido a 8 de maio de 2018, em: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/Whitepapers/WP111214DLSTermsDefined.html>.
- Mee, Inc.: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Acedido a 3 de maio de 2018, em: <https://www.mee-inc.com/hamm/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/>.
- Mella, B. (2013). *Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação* (dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Escola de Engenharia, Porto Alegre.
- Montesinos, D.; Castro, S. & Rodríguez-Echeverría, S. (2016). Two invasive acacia species secure generalist pollinators in invaded communities. *Acta Oecologica*, 74, 46-55.

- Moral, A.; Aguado, R.; Ballesteros, M. & Tijeroz, A. (2015). Cationization of alpha-cellulose to develop new sustainable products. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1-9.
- Mysels, K. J. (1959). *Introduction to colloid chemistry*. New York: Interscience Publishers.
- Nourani, M.; Baghdadi, M.; Javan, M. & Bidhendi, G. N. (2016). Production of a biodegradable flocculant from cotton and evaluation of its performance in coagulation-flocculation of kaolin clay suspension: Optimization through response surface methodology (RSM). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (2), 1996-2003.
- Odabas, N.; Amer, H.; Henniges, U.; Potthast, A. & Rosenau, T. (2016). A comparison of methods to quantify cationization of cellulosic pulps. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 37 (2), 136-147.
- Oladoja, N. A. (2016). Advances in the quest for substitute for synthetic organic polyelectrolytes as coagulant aid in water and wastewater treatment operations. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 3, 47-58.
- Oliveira, S. V. B de (2004). *Modelo para tomada de decisão na escolha de sistema de tratamento de esgoto sanitário* (programa de pós-graduação). Universidade de São Paulo: Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade, São Paulo.
- Özacar, M. & Şengil (2003). Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 229 (1-3), 85-96.
- Pacheco, I. F. P. de S. (2015). *Validação de métodos fotométricos em cubete. Determinação de azoto total, carência química de oxigénio e fósforo total em águas naturais residuais* (dissertação de mestrado). Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.
- Pacheco, L. A. M. (1975). Polieletrólitos como auxiliares de coagulação. *Revista DAE*, (102), 46-60.
- Pellizzer, L. (2016). *Synthesis of cellulose-based flocculants and performance tests* (dissertação de mestrado). Universidade de Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Coimbra.
- Pillai, J. (1997). *Flocculants and coagulants: The keys to water and waste management in aggregate production*. Nalco Company. Acedido a 30 de março de 2018, em: [http://www.aniq.org.mx/pqta/pdf/Flocculants%20and%20Coagulants%20NALCO%20\(LIT\).pdf](http://www.aniq.org.mx/pqta/pdf/Flocculants%20and%20Coagulants%20NALCO%20(LIT).pdf).

- Pinkert, A. (2011). *Investigations on the use of ionic liquids for superior biomass processing* (dissertação de doutoramento). Universidade de Cantuária: Departamento de Química e Engenharia do Processo, Cantuária.
- Plantas Invasoras em Portugal: *Fichas de plantas invasoras em Portugal*. Acedido a 12 de junho de 2018, em: <http://invasoras.pt/fichas/>.
- Prado, H. J. & Matulewicz, M. C. (2014). Cationization of polysaccharides: A path to greener derivatives with many industrial application. *European Polymer Journal*, 52, 53-75.
- Pu, Y.; Hu, F.; Huang, F.; Davison, B. H. & Ragauskas, A. (2013). Assessing the molecular structure basis for biomass recalcitrance during dilute acid and hydrothermal pretreatments. *Biotechnology for Biofuels*, 6 (1), 1-15.
- Raghav, M.; Eden, S.; Mitchell, K. & Witte, B. (2013). Arroyo: Contaminants of emerging concern in water. Universidade de Arizona: Water Resources Research Center College of Agriculture and Life Sciences.
- Rautiainen, R. & Alén, R. (2009). Influence of cooking conditions on the properties of first-thinning scots pine (*Pinus sylvestris*) kraft pulp. *Cellulose Chemistry and Technology*, 43 (7-8), 281-286.
- Rodrigues, C.; Woiciechowski, A. L.; Letti, L. A. J.; Karp, S. G.; Goelzer, F. D.; Sobral, K. C. A.; Coral, J. D.; Campioni, T. S.; Maceno, M. A. C. & Soccol, C. R. (2017). Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial. In R. R. Resente (Ed.), *Biotecnologia aplicada à agro&indústria* (p. 283-314). São Paulo: Blucher.
- Roos, A. & Becker, E. L. S. (2012). Educação ambiental e sustentabilidade. *Revista eletrónica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*. 5 (5), 857-866.
- Santos, M. M. C. dos (2008). *Reutilização de águas residuais urbanas tratadas* (dissertação de mestrado). Universidade Nova de Lisboa: Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa.
- Schutte, F. (Ed.). (2006). *Handbook for the operation of water treatment works*. Gezina: Water Research Commission.
- Shahzad, M. I.; Meraj, M.; Nazeer, M.; Zia, I.; Inam, A.; Mehmood, K. & Zafar, H. (2018). Empirical estimation of suspended solids concentration in the indus delta region using landsat-7 ETM_p imagery. *Journal of Environmental Management*, 209, 254-261.
- Shaikh, S. M. R.; Nasser, M. S.; Hussein, I.; Benamor, A.; Onaizi, S. A. & Qiblawey, H. (2017). Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 187, 137-161.

- Sharma, B. R.; Dhuldhoya, N. C. & Merchant, U. C. (2006). Flocculants – An Ecofriendly approach. *Journal of Polymers and the Environment*, 14 (2), 195-202.
- Sher, F.; Malik, A. & Liu, H. (2013). Industrial polymer effluent treatment by chemical coagulation and flocculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (4), 684-689.
- Sirviö, J.; Hyvakkö, U.; Liimatainen, H.; Niinimäki, J. & Hormi, O. (2011a). Periodate oxidation of cellulose at elevated temperatures using metal salts as cellulose activators. *Carbohydrate polymers*, 83 (3), 1293-1297.
- Sirviö, J.; Honka, A.; Liimatainen, H.; Niinimäki, J. & Hormi, O. (2011b). Synthesis of highly cationic water-soluble cellulose derivative and its potential as novel biopolymeric flocculation agent. *Carbohydrate polymers*, 86 (1), 266-270.
- Sixta, H. (Ed.). (2006). *Handbook of pulp*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Sjöström, E. & Alén, R. (Eds.). (1999). *Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking*. Berlin: Springer-Verlag.
- Sjöström, E. (Ed.). (1993). *Wood chemistry: fundamentals and application* (2ª edição). San Diego: Academic Press.
- Sladonja, B. & Poljuha, D. (2018). Citizen science as a tool in biological recording - A case study of *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle. *Forests*, 9 (1), 1-31.
- Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. & Crocker, D. (2012). *Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass*. NREL. Acedido a 5 de julho de 2018, em: <https://www.nrel.gov/docs/gen/fy13/42618.pdf>.
- Solana, I. (2014). *Estudo da viabilidade de utilização de um polímero de base orgânica em substituição ao cloreto férrico no tratamento de efluentes* (dissertação de mestrado). Universidade Tecnológica Federal do Paraná: Campus Medianeira, Paraná.
- Song, Y.; Sun, Y.; Zhang, X.; Zhou, J. & Zhang, L. (2008). Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers. *Biomacromolecules*, 9 (8), 2259-2264.
- Song, Y.; Zhang, J.; Gan, W.; Zhou, J. & Zhang, L. (2010). Flocculation properties and antimicrobial activities of quaternized celluloses synthesized in NaOH/Urea aqueous solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 1242-1246.
- Souza, C. N. de (2007). *Tratamento primário de efluentes brutos de curtume quimicamente aprimorados por sedimentação* (dissertação de mestrado). Universidade Federal de Mato Grosso do Sul: Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Campo Grande.

- Svarovsky, L. (Ed.). (2000). *Solid-liquid separation* (4^a edição). Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Tchobanoglous, G. & Burton, F. L. (1991). *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse* (3^a edição). New York: McGraw-Hill.
- Tchobanoglous, G.; Burton, F. L. & Stensel, H. D. (2003). *Wastewater engineering: treatment and reuse* (4^a edição). Boston: McGraw-Hill.
- Thompson, M. (Ed.). (2008). *CHNS Elemental Analysers*. The Royal Society of Chemistry. Acedido a 23 de abril de 2018, em: http://www.rsc.org/images/CHNS-elemental-analysers-technical-brief-29_tcm18-214833.pdf.
- Tripathy, T. & De, B. R. (2006). Flocculation: A new way to treat the waste water. *Journal of Physical Sciences*, 10, 93-127.
- University of Toronto: *FT-IR Spectroscopy Attenuated Total Reflectance (ATR)*. Acedido a 2 de maio de 2018, em: http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf.
- Varshney, V. K. & Naithani, S. (2011). *Chemical functionalization of cellulose derived from nonconventional sources*. In S. Kalia, B. S. Kaith & I. Kaur (Eds.), *Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites: Green chemistry and technology* (p. 43-60). Berlim: Springer-Verlag.
- Water treatment manuals: Coagulation, flocculation & clarification* (2002). Wexford: EPA - Environmental Protection Agency.
- Yan, C.; Nie, M.; Yang, Y.; Zhou, J.; Liu, M.; Baalousha, M. & Lead, J. R. (2015). Effect of colloids on the occurrence, distribution and photolysis of emerging organic contaminants in wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 299, 241-248.
- Yan, L.; Tao, H. & Bangal, P. R. (2009). Synthesis and flocculation behavior of cationic cellulose prepared in a NaOH/Urea aqueous solution. *CLEAN - Soil, Air, Water*, 37 (1), 39-44.
- Yang, Z.; Shang, Y.; Lu, Y.; Chen, Y.; Huang, X.; Chen, A.; Jiang, Y.; Gu, W.; Qian, X.; Yang, H. & Cheng, R. (2011). Flocculation properties of biodegradable amphoteric chitosan-based flocculants. *Chemical Engineering Journal*, 172 (1), 287-295.
- Zhang, H.; Guo, H.; Wang, B.; Xiong, L.; Shi, S. & Chen, X. (2015). Homogeneous synthesis and characterization of polyacrylamide-grafted cationic cellulose flocculants. *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (14).

ANEXOS

ANEXO I

Segurança laboratorial

O ANEXO I aborda a informação que se julga ser relevante na realização segura do trabalho laboratorial, nomeadamente os riscos associados ao manuseamento dos reagentes (utilizados nas modificações químicas dos materiais celulósicos), e as medidas preventivas e de resposta a situações de perigo, complementando deste modo a secção 3.1.2.

Periodato de sódio (NaIO₄)

1. Perigos

1.1. Rotulagem segundo o regulamento CLP nº 1272/2008

Pictograma de risco:



Palavra-sinal: perigo.

Advertências de perigo (Tabela 0.1): H271, H314, H372, H400.

Recomendações de prudência (Tabela 0.2):

- De prevenção: P210, P221, P273, P280;
- De resposta: P305 + P351 + P338, P301 + P330 + P331, P308 + P310.

Em situação de inalação, contacto com a pele e olhos ou após ingestão da substância, é necessário proceder de acordo com a informação sumariada na Tabela 0.3.

2. Sintomas e efeitos da exposição, tanto agudos como retardados

Irritação ou corrosão, tosse, respiração superficial e perigo de cegueira.

3. Medidas de controlo em situação de derrame

Os indivíduos não envolvidos na resposta à emergência devem evitar a formação e inalação de poeiras, promover uma ventilação adequada, evitar o contacto do produto com a pele, olhos e vestuário e evacuar a área de perigo.

4. Incêndio e explosão

Apesar de não combustível, atua como substância comburente, a respetiva decomposição pode originar uma explosão no caso de aquecimento, e existe a possibilidade de formação de fumos perigosos em caso de incêndio, devido à presença de iodeto de hidrogénio (HI).

Cloreto de lítio (LiCl)

1. Perigos

1.1. Rotulagem segundo o regulamento CLP nº 1272/2008

Pictograma de risco:



Palavra-sinal: atenção.

Advertências de perigo (Tabela 0.1): H302, H315, H319.

Recomendações de prudência (Tabela 0.2):

- De prevenção: P280;
- De resposta: P302 + P352, P305 + P351 + P338.

Em situação de inalação, contacto com a pele e olhos ou após ingestão da substância, é necessário proceder de acordo com a informação sumariada na Tabela 0.3.

2. Sintomas e efeitos da exposição, tanto agudos como retardados

Pele: irritação, vermelhidão, edema, prurido e/ou dores localizadas.

Ingestão: náuseas e vômitos.

Inalação: tosse, dor, asfixia e dificuldades respiratórias.

3. Medidas a tomar em situação de derrame

Os indivíduos não envolvidos na resposta à emergência devem evitar a formação e respiração de eventuais poeiras, promover uma ventilação suficiente e evitar o contacto do produto com a pele, olhos e vestuário.

4. Incêndio e explosão

É uma substância não combustível, contudo, em caso de incêndio pode formar-se cloreto de hidrogénio (HCl).

***Girard T* ($[(CH_3)_3N^+CH_2CONH_2]Cl^-$)**

1. Perigos

Não é uma substância perigosa de acordo com o Regulamento (CLP) nº 1272/2008.

Em situação de inalação, contacto com a pele e olhos ou após ingestão da substância, é necessário proceder de acordo com a informação sumariada na Tabela 0.3.

2. Sintomas e efeitos da exposição, tanto agudos como retardados

Levemente prejudicial em caso de contato com a pele (irritação), com os olhos (irritação) e da sua inalação.

3. Medidas a tomar em situação de derrame

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

4. Incêndio e explosão

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

***Cloreto de hidroxilamónio* ($NH_2OH \cdot HCl$)**

1. Perigos

1.1. Rotulagem segundo o regulamento CLP nº 1272/2008

Pictograma de risco:



Palavra-sinal: atenção.

Advertências de perigo (Tabela 0.1): H290, H315, H317, H319, H351, H373, H400, H302 + H312.

Recomendações de prudência (Tabela 0.2):

- De prevenção: P273, P281;
- De resposta: P308 + P313, P305 + P351 + P338.

Em situação de inalação, contacto com a pele e olhos ou após ingestão da substância, é necessário proceder de acordo com a informação sumariada na Tabela 0.3.

2. Sintomas e efeitos da exposição, tanto agudos como retardados

Pele: irritação severa e queimaduras.

Ingestão: irritação local, náuseas, vômitos e diarreia. Após ingestão de grandes quantidades: queda da pressão sanguínea, colapso circulatório, distúrbios do sistema nervoso central, convulsões, paragem respiratória, hemólise (destruição prematura das hemácias), entorpecimento e deficiência de oxigénio no sangue podendo ocorrer cianose (coloração azulada da pele).

Inalação: tosse, dificuldade respiratória, espasmos, dor de cabeça, náuseas e vômitos. Em situações mais graves pode ocorrer: edema da laringe, brônquios e pulmões, pneumonite química, inclusive a morte.

Olhos: irritação severa e queimadura da córnea.

3. Medidas a tomar em situação de derrame

Indivíduos não envolvidos na resposta à emergência: evitar formação e inalação de poeiras, evacuar e ventilar a área de perigo.

Indivíduos de resposta à emergência: evitar formação de poeiras, coletar o material derramado em recipientes limpos, secos e com tampa, apropriados para descarte e, posteriormente, lavar a área exposta com bastante água, na presença de equipamento de proteção individual; utilizar ferramentas que não formem faíscas.

4. Incêndio e explosão

O composto não é inflamável à T ambiente, mas pode decompor-se acima dos 120°C formando gases inflamáveis e perigosos, nomeadamente HCl, NO e gases nitrosos. Pode explodir no contacto com substâncias fortemente oxidantes ou devido à decomposição térmica do mesmo, e aquando a formação de uma concentração notável de poeira simultaneamente à presença de uma fonte de ignição.

Segue-se a Tabela 0.1 onde se encontram as frases de perigo (H) associadas aos diversos reagentes.

Tabela 0.1. Frases de perigo (H).

H271	Risco de incêndio ou de explosão; muito comburente
H290	Pode ser corrosivo para os metais
H302	Nocivo por ingestão
H312	Nocivo em contacto com a pele
H314	Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves
H315	Provoca irritação cutânea
H317	Pode provocar uma reação alérgica cutânea
H319	Provoca irritação ocular grave
H351	Suspeito de provocar cancro
H372	Afeta os órgãos após exposição prolongada ou repetida
H373	Pode afetar os órgãos após exposição prolongada ou repetida
H400	Muito tóxico para os organismos aquáticos

Na Tabela 0.2 nomeiam-se as frases de precaução referentes aos compostos anteriormente mencionados.

Tabela 0.2. Frases de precaução (P).

Prevenção	
P210	Manter afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar
P221	Tomar todas as precauções para não misturar com combustíveis, metais pesados, ácidos e alcalis
P273	Evitar a libertação para o ambiente
P280	Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/proteção ocular/proteção facial
P281	Usar o equipamento de proteção individual exigido
Resposta	
P305 + P351 + P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar
P301 + P330 + P331	EM CASO DE INGESTÃO: enxaguar a boca. NÃO provocar o vómito
P308 + P310	EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico
P302 + P352	SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar com sabonete e água abundantes
P305 + P351 + P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar
P308 + P313	EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: consulte um médico
P305 + P351 + P338	SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar

Na Tabela 0.3 encontram-se sumariadas as ações a tomar em caso de contacto e introdução da substância no organismo.

Tabela 0.3. Medidas a tomar em situação de contacto, inalação e ingestão das substâncias utilizadas.

Vias	Ação a tomar
Inalação	Dirigir-se para um local fresco e arejado
Pele	Despir de imediato o vestuário contaminado e lavar abundantemente a pele com água e sabão
Olhos	Não esfregar os olhos e lavá-los de imediato com muita água corrente durante pelo menos 10 min, mantendo as pálpebras abertas
Ingestão	Não induzir o vômito, lavar a boca com água corrente e beber no máximo 2 copos da mesma para diluir o produto no estômago

Recomendação geral: em caso de dúvida ou existência de sintomas consultar o médico e dar conhecimento sobre a ficha de segurança

ANEXO II

Da madeira à pasta crua

Este anexo vem complementar a informação introdutória da secção 3.2.1, descrevendo a metodologia envolvida na determinação do teor de secura das aparas de madeira e as condições operatórias envolvidas nos cozimentos.

II.1. Teor de Secura (TS)

1. Transformar a madeira (previamente seca ao ar) em serradura, aproveitando a que passa num crivo de 40 *mesh* (0.40 mm) (norma TAPPI T 257);
2. Colocar uma caixa de pesagem na balança analítica, tarar e pesar cerca de $2 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ (base seca) de uma amostra de madeira húmida (mmh);
3. Colocar a caixa destapada com a amostra (e a tampa) na estufa à temperatura de $105^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$, durante a noite ou num tempo superior a 4 h e inferior a 24 h;
4. Após a secagem colocar a caixa tapada num exsiccador durante 20 a 30min;
5. Destapar a caixa e pesá-la juntamente com a madeira, a qual é posteriormente removida (se necessário usar papel), pesando-se a caixa vazia; obter a massa de madeira seca (mms) por diferença de pesagens;
6. Efetuar o ensaio em duplicado e determinar a média dos valores obtidos.

O teor de secura (decimal) é determinado pela expressão (0.1):

$$TS = \frac{mms (g)}{mmh(g)} \quad (0.1)$$

II.2. Cozimentos *kraft*

Na caracterização de um licor *kraft* utiliza-se uma terminologia própria, que varia consoante o país produtor da pasta. A concentração dos respetivos constituintes é geralmente expressa em massa equivalente de um composto de sódio de referência (NaOH ou Na₂O), por litro de solução.

Na realização de um cozimento é necessário definir o hidromódulo (HM) e um conjunto de parâmetros alusivos à caracterização do licor: alcalinidade ativa (AA) e/ou efetiva (AE), alcalinidade total (AT), índice de sulfureto (IS) e atividade (ATIV), segundo as expressões (0.2-7), respetivamente:

$$HM(mL/g) = \frac{L}{MAS} \quad (0.2)$$

onde:

L – Volume de líquido total no digestor = Licor adicionado + água adicionada + água na aparas de madeira (mL);

MAS – Massa de aparas secas (g).

$$AA(g/L, Na_2O \text{ ou } NaOH) = [NaOH] + [Na_2S] \quad (0.3)$$

$$AE(g/L, Na_2O \text{ ou } NaOH) = [NaOH] + 0,5[Na_2S] \quad (0.4)$$

$$AT(g/L, Na_2O \text{ ou } NaOH) = [NaOH] + [Na_2S] + [Na_2CO_3] \quad (0.5)$$

$$IS(\%) = \frac{Na_2S}{[NaOH] + [Na_2S]} \quad (0.6)$$

$$ATIV(\%) = \frac{AA}{AT} \times 100 \quad (0.7)$$

Seguem-se os dados referentes aos cozimentos das aparas de pinho (Ahmed *et al.* 1998, Rautiainen e Alén 2009) e de acácia, decorrentes num digestor laboratorial descontínuo rotativo, composto por quatro compartimentos cilíndricos metálicos (Figura 0.1). O licor branco, previamente preparado, continha uma solução aquosa de Na₂S, NaOH e Na₂CO₃.



Figura 0.1. Digestor laboratorial descontínuo rotativo utilizado nos cozimentos *kraft*, nas instalações do RAIZ.

Condições gerais de cozimento:

Resíduos de pinho

AA (%) = 25	→	AA (g, Na ₂ O) = (AA(%))×MAS/100 = 50
IS (%) = 28		AT (g, Na ₂ O) = (AA×100)/ATIV = 55.56
ATIV (%) = 90		m Na ₂ S (g, Na ₂ O) = (IS×AA)/100 = 14
HM (mL/g) = 4.5		m NaOH (g, Na ₂ O) = AA-Na ₂ S = 36
MAS (g) = 200		m Na ₂ CO ₃ (g, Na ₂ O) = AT – AA = 5.56
H (%)* = 10.1		L (mL) = HM×MAS = 900

*H (%) – Humidade das aparas de madeira, % = (1-TS)×100.

Acácia

AA (%) = 16	→	AA (g, Na ₂ O) = 32
IS (%) = 28		AT (g, Na ₂ O) = 35,56
ATIV (%) = 90		m Na ₂ S (g, Na ₂ O) = 8.96
HM (mL/g) = 3.5		m NaOH (g, Na ₂ O) = 23.04
MAS (g) = 200		m Na ₂ CO ₃ (g, Na ₂ O) = 3.56
H (%) = 9.1		L (mL) = 700

Preparação do licor branco:

		m a pesar (g) = (m reagente/pureza)×100	
Reagentes	Pureza (% Na ₂ O)	Resíduos de pinho	Acácia
Na ₂ CO ₃	61.54	9.035	5.785
NaOH	75.79	47.500	30.400
Na ₂ S	45.35	30.871	19.757

Condições do digestor:*Resíduos de pinho*

T inicial (°C) = 19
T máxima (°C) = 170
t subida (min) = 145
t a 170°C (min) = 90

Acácia

T inicial (°C) = 20
T máxima (°C) = 160
t subida (min) = 134
t a 160°C (min) = 60

Na Tabela 0.4 encontram-se os rendimentos das pastas P e Ac, obtidos após cozimento.

Tabela 0.4. Rendimentos obtidos no final do cozimento das pastas P e Ac.

Pasta	P	Ac
Rendimento Pasta (%) *	39.6	48.4
Rendimento Incozidos (%)	1.2	0.4
Rendimento Total (%)	40.8	48.8

* Rendimento (%) = (m pasta seca/MAS)×100.

ANEXO III

Caracterização da pasta crua

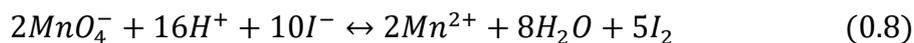
Os parâmetros de caracterização química e estrutural das pastas e os respectivos pressupostos foram descritos previamente na secção 3.2.2, servindo este anexo para complementar a informação dada. Como tal, encontram-se descritas as metodologias adotadas ao nível laboratorial relativas à determinação dos índices *kappa* (norma NP 3186:95), dos teores de lenhina insolúvel e solúvel (Sluiter *et al* 2012), da quantidade de carboidratos (Sluiter *et al* 2012), bem como à obtenção da viscosidade intrínseca, incluindo um cálculo exemplificativo da mesma (normas SCAN-CM 15:88 e ISO 5351).

III.1. Índice Kappa (IK)

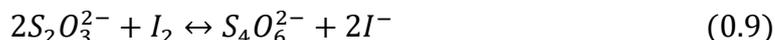
O IK é determinado a partir do número de mililitros consumidos de uma solução de KMnO_4 (0,02 M), por grama de pasta absolutamente seca e sob condições normalizadas. Assim, o resultado é corrigido para um consumo de 50% (ponderal) de permanganato adicionado. O reagente não consumido no final da reação é determinado por iodometria.

Procedimento

1. Pesar uma quantidade de pasta que consuma cerca de 50% (ponderal) da solução de permanganato de potássio adicionada, com precisão de 1 mg. O respetivo consumo deverá compreender-se entre 30 e 70% (ponderal);
2. Introduzir a pasta num gobelé de 1500 mL e adicionar 790 mL de água destilada;
3. Colocar o gobelé num banho termostático ajustado para 25 ± 0.2 °C e regular o agitador mecânico com o intuito de desintegrar a pasta (vórtice com cerca de 25 mm de profundidade) durante ~5 min;
4. Pipetar 100 mL de KMnO_4 (0.02 M) e 100 mL de HCl (2 M) para um gobelé de 250 mL, e aquecer a mistura até 25 °C;
5. Adicionar rapidamente a solução anterior à suspensão de pasta desintegrada, ligando simultaneamente o cronómetro. Adicionalmente lavar o gobelé com pelo menos 10 mL de água destilada, a qual se adiciona à mistura reacional;
6. Ao fim de 10 min interromper a reação juntando 20 mL de iodeto de potássio (1 M), medidos numa proveta graduada. O KI reage com o permanganato não consumido através da reação (0.8):



7. O iodo (I_2) formado é titulado de imediato com tiosulfato de sódio (0.2M) através da reação (0.9), adicionando-se umas gotas do indicador cozimento de amido:



Este indicador é adicionado perto do fim da titulação (solução amarelo claro) e passa de azul escuro a branco no ponto de equivalência.

Previamente realiza-se um ensaio “branco” de acordo com a metodologia acima descrita, mas na ausência de pasta, onde é suposto que o permanganato adicionado reaja na sua totalidade com o iodeto para formar iodo (equação (0.8)). De salientar que a solução de KI pode colocar-se imediatamente após a adição da mistura de $KMnO_4$ e HCl.

Se a massa de pasta for adequada deve gastar-se um volume de tiosulfato de sódio correspondente a metade do que foi gasto no ensaio “branco”, caso contrário será necessário corrigi-la, efetuar dois ensaios e determinar o IK médio.

Calcular o IK através da expressão (0.10):

$$IK = \frac{V_1 \times d}{mps} \quad (0.10)$$

onde V_1 corresponde ao volume de permanganato consumido na determinação, obtido pela equação (0.11):

$$V_1 = \frac{(VB - V_2)[Na_2S_2O_3]}{[KMnO_4] \times 5} \quad (0.11)$$

em que:

VB – Volume gasto de tiosulfato no ensaio “branco” (mL);

V_2 – Volume gasto de tiosulfato na determinação (mL);

$[Na_2S_2O_3]$, $[KMnO_4]$ - Concentração dos reagentes (M);

d - Fator de correção para um consumo de 50% (ponderal) de permanganato, o qual depende de V_1 (Tabela 0.5);

mps – Massa de pasta seca (g).

Tabela 0.5. Fatores de correção (d) em função de V_1 , para o cálculo do IK.

V_1 (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	0.958	0.960	0.964	0.964	0.966	0.968	0.970	0.973	0.975	0.977
40	0.979	0.981	0.983	0.985	0.987	0.989	0.991	0.994	0.996	0.998
50	1.000	1.002	1.004	1.006	1.009	1.011	1.013	0.015	1.017	1.019
60	1.022	1.024	1.026	1.028	1.030	1.035	1.035	1.037	1.039	1.042
70	1.044									

III.2. Lenhina solúvel e insolúvel

Lenhina insolúvel

1. Num tubo de centrífuga pesar 300 ± 10 mg de pasta (TS ~ 90%) previamente crivada (20 mesh). O moinho usado foi o *Wiley* de Thomas Scientific;
2. Pipetar e adicionar 3 ± 0.01 mL de H_2SO_4 a 72% (w/w) ao tubo, e homogeneizar;
3. Colocar o respetivo tubo num banho de água a 30 ± 3 °C durante 1h, e agitar a cada 10 min, sem o retirar do banho;
4. Remover o tubo do banho e verter o conteúdo para um frasco autoclavável, no qual se dilui o ácido sulfúrico para 4% (w/w) com adição de 84.00 ± 0.01 g de água ultrapura;
5. Introduzir o frasco na autoclave a 121 °C durante 1 h;
6. Retirar o frasco da autoclave e deixar a lenhina insolúvel a sedimentar de um dia para o outro;
7. Inserir um cadinho filtrante de vidro com filtro de papel na estufa (105 ± 3 °C), e manter durante a noite, para determinação da massa efetiva;
8. No dia seguinte retirar o conjunto cadinho-filtro da estufa, colocar num exsiccador durante ~20 min e pesar;
9. Filtrar o sedimento a vácuo no cadinho com filtro e armazenar o filtrado recolhido num frasco. Após o referido, torna-se essencial lavar o frasco autoclavável com água destilada morna (diminui o tempo de filtração), de forma a remover todos os sólidos presentes, e de seguida filtrar através do cadinho;
10. O cadinho juntamente com a lenhina é seco a 105 ± 3 °C cerca de 12 h ou durante a noite;
11. Efetuar o procedimento em duplicado e determinar a média dos valores obtidos.

O teor de lenhina insolúvel é obtido pela expressão (0.12):

$$\text{Lenhina insolúvel (\% w/w)} = \frac{m_{\text{lenhina}}}{m_{\text{ps}}} \times 100 \quad (0.12)$$

onde a massa de lenhina efetiva (seca) é dada pela equação (0.13):

$$m_{lenhina}(g) = m_{cadinho+filtro+lenhina} - m_{cadinho+filtro} \quad (0.13)$$

Lenhina solúvel

1. Colocar 1mL de filtrado (recolhido no passo 9) num tubo de ensaio e adicionar 9mL de água ultrapura (FD=10), agitando de seguida;
2. Noutro tubo de ensaio preparar o “branco”, introduzindo 1mL de ácido sulfúrico a 4% (w/w) juntamente com 9mL de água ultrapura (FD=10), agitando posteriormente;
3. Medir a absorvância de cada amostra por espectroscopia de radiação ultravioleta (205nm), tendo esta de se encontrar entre 0.2 e 0.8 (limites da lei de Beer Lambert). O espectrofotómetro usado foi o DU 650 da Beckman;
4. Efetuar o procedimento em duplicado e determinar a média da lenhina solúvel.

A lenhina solúvel é determinada pela equação (0.14):

$$Lenhina\ solúvel\ (\% w/w) = \frac{Abs \times FD \times V_{filtrado}}{\varepsilon \times b \times mps \times 1000} \times 100 \quad (0.14)$$

onde:

Abs – Absorvância a 205 nm;

$V_{filtrado}$ – Volume de filtrado/ hidrolisado (87 mL);

ε – Absortividade da lenhina (110 L/g.cm);

FD - Fator de Diluição (10);

b – Percurso ótico (cm);

mps – Massa de pasta seca (g).

De salientar que a % de lenhina total é dada pela soma da lenhina insolúvel e solúvel.

III.3. Hidratos de carbono

1. Neutralizar entre 15 a 20 mL do licor resultante da hidrólise ($V_{filtrado}$) utilizando carbonato de cálcio, até um pH entre 5 e 6;
2. Deixar sedimentar o precipitado e fazer a decantação do líquido;
3. Filtrar a solução com um filtro de seringa (porosidade 0.2 μ m), acondicionando o filtrado num tubo *ependorf* para posterior injeção no HPLC;
4. Proceder à injeção da amostra no HPLC.

Os hidratos de carbono são determinados pela expressão (0.15):

$$\text{Hidratos de carbono (\% w/w)} = \frac{C_{\text{HPLC}} \times V_{\text{filtrado}} \times fc}{mps} \times 100 \quad (0.15)$$

onde:

C_{HPLC} – Concentração dos monossacarídeos obtida por HPLC (g/mL);

fc – Fator de correção que converte a % de um monossacarídeo no respetivo polímero. Este varia consoante o tipo de monómero (fc pentoses = 0.88, fc hexoses = 0.90);

mps – Massa de pasta seca (g).

Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A cromatografia é um método físico-químico de separação e identificação dos componentes de uma mistura pela respetiva interação com as fases estacionária e móvel (ou eluente). No caso particular da técnica de HPLC, a fase móvel é um líquido transportado ao longo da coluna por aplicação de altas pressões, com auxílio de bombas de alto desempenho (Chemistry LibreTexts (2), chem.libretexts.org). As amostras foram injetadas numa coluna Rezex ROA-Organic Acid H⁺, da marca Phenomenex, mantida num forno a 60 °C durante a análise. Como eluente utilizou-se uma solução de H₂SO₄ a 0.005 N bombeada a 0.6 ml/min. Os diferentes constituintes da amostra foram identificados por um detetor de índice de refração e os módulos do sistema de HPLC são da marca Knauer, modelo K-301.

III.4. Viscosidade intrínseca $[\eta]$

A viscosidade é fortemente dependente da concentração (C) e por isso deve ser determinada em condições tais que a interação entre as moléculas de soluto seja desprezável (quando a concentração de celulose tende para zero), atingindo-se o que se designa por viscosidade intrínseca definida pela equação (0.16):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{rel} - 1}{C} \right)^n \quad (dm^3/kg) \quad (0.16)$$

onde η_{rel} é a razão entre a viscosidade da solução de ensaio e a de solvente (η/η_0). O resultado é convertido em viscosidade intrínseca pela fórmula de Martin (equação (0.17)), a qual traduz a dependência da viscosidade de uma solução de celulose em CED (0,5 M) relativamente à concentração:

$$\eta_{rel} - 1 = [\eta] \times C \times e^{k'[\eta]C} \quad (0.17)$$

onde k' é uma constante empírica que toma o valor de 0.30 para o sistema celulose-CED. Esta expressão é normalmente utilizada para um valor constante do produto $[\eta]C$, conforme proposto por Martin. A precisão máxima do cálculo obtém-se quando $[\eta]C$ é o mais próximo de 3 (3.0 ± 0.1), especialmente para valores de $[\eta]$ superiores a $1100 \text{ dm}^3/\text{kg}$, devendo esta ser determinada num viscosímetro com dimensões de 1 cm^3 e raio capilar de 0.040 cm , para que o tempo de escoamento seja próximo de 100 s. A concentração de pasta deve ser tal que o valor do produto $[\eta]C$ se encontre na gama referida, o que implica um ajustamento da concentração consoante a $[\eta]$ da pasta. Sendo esta desconhecida faz-se um primeiro ensaio com 3 mg/mL ($=150 \text{ mg}/50 \text{ mL}$) (base seca) (Tabela 0.6) e, no caso de $[\eta]C$ estar fora da gama pretendida, corrige-se a massa de pasta a pesar. De salientar que o IK poderá ser um entrave neste tipo de determinações, caso impossibilite a total solubilização da amostra. Contudo, o tipo de pasta usada (espécie e IK) não providenciou qualquer problema no presente trabalho.

Tabela 0.6. Massa de pasta seca a pesar no primeiro ensaio para 50mL, adequada aos valores previstos para a viscosidade da pasta.

$[\eta]$ (dm^3/kg)	Massa de pasta seca a pesar (mg)
< 400	250
401-650	250
651-850	200
851-1100	150
1101-1400	120

Procedimento

1. Num frasco pesar a massa de pasta conforme indicado na Tabela 0.6;
2. Adicionar 25 mL de água destilada, o magnete e alguns pedaços de cobre e esferas de vidro (1 colher de chá), e fechar o frasco;
3. Efetuar agitação magnética até à total desintegração da pasta;
4. Adicionar 25 mL de CED (1 M) e iniciar a contagem do tempo, colocar uma tampa de borracha perfurada, homogeneizar e expulsar o ar existente no frasco, fechando posteriormente o tubo flexível com uma mola;
5. Colocar o frasco no agitador mecânico durante 25 min;
6. Colocar os frascos no banho termostático e esperar que a temperatura estabilize a $25.0 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ (~5 min);

7. Aspirar a solução para o viscosímetro de modo a lavar o capilar, aspirar de novo e medir o tempo de escoamento entre as duas marcas (precisão de ± 0.2 s). Efetuar pelo menos duas medições que sejam concordantes (± 0.5 s);

Na obtenção da viscosidade intrínseca é necessário calcular o tempo (t) de escoamento médio e a viscosidade relativa ($\eta/\eta_0 = h \cdot t$ escoamento médio), em que h ($=0.090208 \text{ s}^{-1}$) corresponde à constante do viscosímetro. Este parâmetro (h) determina-se com dois viscosímetros: um de calibração (medição do t de escoamento da CED em água e o de uma solução aquosa de glicerol a 65%) e outro de leitura (ensaio de glicerol), a 25 °C. Posteriormente recorre-se à Tabela 0.7 na obtenção do valor de $[\eta]C$ e calcula-se a viscosidade intrínseca da amostra pela expressão (0.18), onde $C = \text{mps}(\text{mg})/50(\text{cm}^3)$:

$$[\eta] = \frac{[\eta]C}{C} \quad (\text{dm}^3/\text{kg}) \quad (0.18)$$

Caso $[\eta]C$ não se encontre na gama pretendida, corrigir a massa de pasta seca a pesar, efetuar dois ensaios concordantes e determinar a viscosidade média.

Tabela 0.7. Valores do produto $[\eta]C$ para diferentes valores de η_{rel} ($=\eta/\eta_0$).

η_{ratio}	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
1,0	0,000	0,010	0,020	0,030	0,040	0,049	0,059	0,069	0,078	0,088
1,1	0,097	0,107	0,116	0,125	0,134	0,144	0,153	0,162	0,171	0,180
1,2	0,189	0,198	0,207	0,216	0,224	0,233	0,242	0,250	0,259	0,268
1,3	0,276	0,285	0,293	0,302	0,310	0,318	0,326	0,335	0,343	0,351
1,4	0,359	0,367	0,375	0,383	0,391	0,399	0,407	0,415	0,423	0,431
1,5	0,438	0,446	0,454	0,462	0,469	0,477	0,484	0,492	0,499	0,507
1,6	0,514	0,522	0,529	0,537	0,544	0,551	0,558	0,566	0,573	0,580
1,7	0,587	0,594	0,601	0,608	0,615	0,622	0,629	0,636	0,643	0,650
1,8	0,657	0,664	0,671	0,678	0,684	0,691	0,698	0,705	0,711	0,718
1,9	0,725	0,731	0,738	0,744	0,751	0,757	0,764	0,770	0,777	0,783
2,0	0,790	0,796	0,802	0,809	0,815	0,821	0,827	0,834	0,840	0,846
2,1	0,852	0,858	0,865	0,871	0,877	0,883	0,889	0,895	0,901	0,907
2,2	0,913	0,919	0,925	0,931	0,937	0,943	0,949	0,954	0,960	0,966
2,3	0,972	0,978	0,983	0,989	0,995	1,001	1,006	1,012	1,018	1,023
2,4	1,029	1,035	1,040	1,046	1,051	1,057	1,062	1,068	1,073	1,079
2,5	1,084	1,090	1,095	1,101	1,106	1,111	1,117	1,122	1,127	1,133
2,6	1,138	1,143	1,149	1,154	1,159	1,164	1,170	1,175	1,180	1,185
2,7	1,190	1,196	1,201	1,206	1,211	1,216	1,221	1,226	1,231	1,236
2,8	1,241	1,246	1,251	1,256	1,261	1,266	1,271	1,276	1,281	1,286
2,9	1,291	1,296	1,301	1,306	1,310	1,316	1,320	1,325	1,330	1,335
3,0	1,339	1,344	1,349	1,354	1,358	1,363	1,368	1,373	1,377	1,382
3,1	1,387	1,391	1,396	1,401	1,405	1,410	1,414	1,419	1,424	1,428
3,2	1,433	1,437	1,442	1,446	1,451	1,455	1,460	1,464	1,469	1,473
3,3	1,478	1,482	1,487	1,491	1,496	1,500	1,504	1,509	1,513	1,517
3,4	1,522	1,526	1,531	1,535	1,539	1,544	1,548	1,552	1,556	1,561
3,5	1,565	1,569	1,573	1,578	1,582	1,586	1,590	1,595	1,599	1,603
3,6	1,607	1,611	1,615	1,620	1,624	1,628	1,632	1,636	1,640	1,644
3,7	1,648	1,653	1,657	1,661	1,665	1,669	1,673	1,677	1,681	1,685
3,8	1,689	1,693	1,697	1,701	1,705	1,709	1,713	1,717	1,721	1,725
3,9	1,729	1,732	1,736	1,740	1,744	1,748	1,752	1,756	1,760	1,764
4,0	1,767	1,771	1,775	1,779	1,783	1,787	1,790	1,794	1,798	1,802
4,1	1,806	1,809	1,813	1,817	1,821	1,824	1,828	1,832	1,836	1,839
4,2	1,843	1,847	1,851	1,854	1,858	1,862	1,865	1,869	1,873	1,876
4,3	1,880	1,884	1,887	1,891	1,894	1,898	1,902	1,905	1,909	1,912
4,4	1,916	1,920	1,923	1,927	1,930	1,934	1,937	1,941	1,944	1,948
4,5	1,952	1,955	1,959	1,962	1,966	1,969	1,973	1,976	1,979	1,983
4,6	1,986	1,990	1,993	1,997	2,000	2,004	2,007	2,010	2,014	2,017
4,7	2,021	2,024	2,028	2,031	2,034	2,038	2,041	2,044	2,048	2,051
4,8	2,054	2,058	2,061	2,064	2,068	2,071	2,074	2,078	2,081	2,084
4,9	2,088	2,091	2,094	2,098	2,101	2,104	2,107	2,111	2,114	2,117
5,0	2,120	2,124	2,127	2,130	2,133	2,137	2,140	2,143	2,146	2,149
5,1	2,153	2,156	2,159	2,162	2,165	2,168	2,172	2,175	2,178	2,181
5,2	2,184	2,187	2,191	2,194	2,197	2,200	2,203	2,206	2,209	2,212
5,3	2,215	2,219	2,222	2,225	2,228	2,231	2,234	2,237	2,240	2,243
5,4	2,246	2,249	2,252	2,255	2,258	2,261	2,264	2,267	2,270	2,273
5,5	2,276	2,280	2,283	2,286	2,288	2,291	2,294	2,297	2,300	2,303
5,6	2,306	2,309	2,312	2,315	2,318	2,321	2,324	2,327	2,330	2,333
5,7	2,336	2,339	2,342	2,345	2,347	2,350	2,353	2,356	2,359	2,362
5,8	2,365	2,368	2,371	2,374	2,376	2,379	2,382	2,385	2,388	2,391
5,9	2,394	2,396	2,399	2,402	2,405	2,408	2,411	2,413	2,416	2,419

Tabela 0.7. Valores do produto $[\eta]C$ para diferentes valores de η_{rel} ($=\eta/\eta_0$) (continuação).

η_{ratio}	0,0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
6,0	2,422	2,425	2,427	2,430	2,433	2,436	2,439	2,441	2,444	2,447
6,1	2,450	2,452	2,455	2,458	2,461	2,463	2,466	2,469	2,472	2,475
6,2	2,477	2,480	2,483	2,485	2,488	2,491	2,494	2,496	2,499	2,502
6,3	2,504	2,507	2,510	2,512	2,515	2,518	2,521	2,523	2,526	2,529
6,4	2,531	2,534	2,537	2,539	2,542	2,545	2,547	2,550	2,552	2,555
6,5	2,558	2,560	2,563	2,566	2,568	2,571	2,573	2,576	2,579	2,581
6,6	2,584	2,587	2,589	2,592	2,594	2,597	2,599	2,602	2,605	2,607
6,7	2,610	2,612	2,615	2,617	2,620	2,623	2,625	2,628	2,630	2,633
6,8	2,635	2,638	2,640	2,643	2,645	2,648	2,651	2,653	2,656	2,659
6,9	2,661	2,663	2,666	2,668	2,671	2,673	2,676	2,678	2,681	2,683
7,0	2,686	2,688	2,690	2,693	2,695	2,698	2,700	2,703	2,705	2,708
7,1	2,710	2,713	2,715	2,718	2,720	2,722	2,725	2,727	2,730	2,732
7,2	2,735	2,737	2,739	2,742	2,744	2,747	2,749	2,752	2,754	2,756
7,3	2,758	2,761	2,764	2,766	2,768	2,771	2,773	2,775	2,778	2,780
7,4	2,783	2,785	2,787	2,790	2,792	2,794	2,797	2,799	2,801	2,804
7,5	2,806	2,809	2,811	2,813	2,816	2,818	2,820	2,823	2,825	2,827
7,6	2,829	2,832	2,834	2,836	2,839	2,841	2,843	2,846	2,848	2,850
7,7	2,853	2,855	2,857	2,859	2,862	2,864	2,866	2,869	2,871	2,873
7,8	2,875	2,878	2,880	2,882	2,885	2,887	2,889	2,891	2,894	2,896
7,9	2,898	2,900	2,903	2,905	2,907	2,909	2,911	2,914	2,916	2,918
8,0	2,920	2,923	2,925	2,927	2,929	2,932	2,934	2,936	2,938	2,940
8,1	2,943	2,945	2,947	2,949	2,951	2,954	2,956	2,958	2,960	2,962
8,2	2,964	2,967	2,969	2,971	2,973	2,975	2,978	2,980	2,982	2,984
8,3	2,986	2,988	2,991	2,993	2,995	2,997	2,999	3,001	3,003	3,006
8,4	3,008	3,010	3,012	3,014	3,016	3,018	3,020	3,023	3,025	3,027
8,5	3,029	3,031	3,033	3,035	3,037	3,040	3,042	3,044	3,046	3,048
8,6	3,050	3,052	3,054	3,056	3,058	3,061	3,063	3,065	3,067	3,069
8,7	3,071	3,073	3,075	3,077	3,079	3,081	3,083	3,085	3,087	3,090
8,8	3,092	3,094	3,096	3,098	3,100	3,102	3,104	3,106	3,108	3,110
8,9	3,112	3,114	3,116	3,118	3,120	3,122	3,124	3,126	3,128	3,130
9,0	3,132	3,134	3,136	3,138	3,140	3,142	3,144	3,147	3,149	3,151
9,1	3,153	3,155	3,157	3,159	3,161	3,163	3,165	3,166	3,168	3,170
9,2	3,172	3,174	3,176	3,178	3,180	3,182	3,184	3,186	3,188	3,190
9,3	3,192	3,194	3,196	3,198	3,200	3,202	3,204	3,206	3,208	3,210
9,4	3,212	3,214	3,216	3,218	3,220	3,222	3,223	3,225	3,227	3,229
9,5	3,231	3,233	3,235	3,237	3,239	3,241	3,243	3,245	3,247	3,249
9,6	3,250	3,252	3,254	3,256	3,258	3,260	3,262	3,264	3,266	3,268
9,7	3,270	3,271	3,273	3,275	3,277	3,279	3,281	3,283	3,285	3,287
9,8	3,288	3,290	3,292	3,294	3,296	3,298	3,300	3,302	3,303	3,305
	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
10	3,326	3,344	3,363	3,381	3,399	3,416	3,434	3,452	3,469	3,487
11	3,504	3,521	3,538	3,554	3,571	3,588	3,604	3,620	3,636	3,653
12	3,669	3,684	3,700	3,716	3,731	3,747	3,762	3,777	3,792	3,807
13	3,822	3,837	3,852	3,866	3,881	3,895	3,910	3,924	3,938	3,952
14	3,966	3,980	3,994	4,008	4,021	4,035	4,048	4,062	4,075	4,088
15	4,101	4,115	4,128	4,141	4,153	4,166	4,179	4,192	4,204	4,217
16	4,229	4,242	4,254	4,266	4,279	4,291	4,303	4,315	4,327	4,339
17	4,351	4,362	4,374	4,386	4,397	4,409	4,420	4,432	4,443	4,455
18	4,466	4,477	4,488	4,499	4,510	4,521	4,532	4,543	4,554	4,565
19	4,576	4,586	4,597	4,608	4,618	4,629	4,639	4,650	4,660	4,670

Na Tabela 0.8 ilustram-se todos os valores calculados e obtidos experimentalmente com vista à determinação da viscosidade intrínseca da pasta de acácia, segundo a metodologia acima referida.

Tabela 0.8. Valores obtidos e necessários ao cálculo da viscosidade intrínseca da pasta de acácia*.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
mph a pesar (mg)	244.5 (mps=150.0)	169.5	169.5
mph pesada (mg)	249.1 (mps=152.8)	170.8 (mps=104.8)	171.8 (mps=105.4)
te₁ (s)	194.23	88.17	91.11
te₂ (s)	194.44	88.23	91.30
te médio (s)	194.34	88.20	91.21
η/η_0	17.531	7.956	8.227
[η]C (Tabela 0.7)	4.409	2.911	2.971
C (mg/cm³)	3.056	2.095	2.108
[η] (dm³/kg)	1443	1389	1410
	Média	1400 dm ³ /kg	

* mph = massa de pasta húmida; mps = massa de pasta seca; te = tempo de escoamento.

ANEXO IV

Revisão bibliográfica das variáveis reacionais

De seguida referem-se as condições operatórias tidas em consideração na produção quer da celulose dialdeído, quer da celulose catiónica, e respetivas eficiências; servindo inclusive como termo de comparação aos resultados obtidos.

A Tabela 0.9 compreende os dados relativos à produção da CDA, tendo em conta o teor de NaIO_4 , o tempo e temperatura reacionais.

Tabela 0.9. Referências bibliográficas de interesse, alusivas às condições e resultados da reação de oxidação partindo de 4 g de pasta (4% de consistência), 7.2 g de LiCl e 300 mL de água destilada^(a).

CDA	m NaIO_4 (g)	T (°C)	t (h)	DS_{CDA}	Índice de oxidação (mmol/g)	Referência
CDA1	8.2	70	3	-	11.77	Sirviö <i>et al.</i> 2011b
CDA2	6.56	70	3	-	9.53	
CDA3 ^(b)	10.56	55	24	-	13.67	
CDA4	8.2	75	3	-	11.80	Liimatainen <i>et al.</i> 2011
CDA5	9.84	75	3	-	13.10	
CDA6	8.2	70	3	1.60	9.97	Grenda <i>et al.</i> 2017
CDA7	8.2	68	4	1.73	-	Pellizzer 2016
CDA8	8.2	75	4	1.70	-	

^(a) A composição das respetivas pastas encontra-se mencionada na Tabela 2.4. ^(b) O rendimento da reação foi de 30%, indicativo de que estas condições promoveram a degradação do produto, apesar do elevado DS.

Na Tabela 0.10 ilustram-se os dados relativos à produção da CC, tendo em consideração a razão molar GT/aldeídos, o tempo e temperatura reacionais e o CDA que lhe deu origem (Tabela 0.9).

Tabela 0.10. Referências bibliográficas de interesse alusivas às condições e resultados da reação de cationização, partindo da respetiva CDA mencionada na Tabela 0.9.

CDA originário	T (°C)	t (h)	GT/aldeídos (razão molar)	Índice de cationização (mmol/g)	Solubilidade	Referência
CDA1	70	0.5	1.95	2.75	parcial	Sirviö <i>et al.</i> 2011b
	70	0.5	3.9	3.13	total	
CDA2	70	0.5	1.95	2.96	parcial	
	70	0.5	3.9	2.82	parcial	
CDA4	70	0.5	3.9	3.13	total	Liimatainen <i>et al.</i> 2011
CDA5	60	0.5	3.9	3.13	total	
	80	0.5	1.95	2.92	total	
CDA6	70	1	3.9	3.85	total	Grenda <i>et al.</i> 2017
	70	1	1.95	3.33	total	

ANEXO V

Efluente de curtumes

O efluente em estudo surge de um conjunto de etapas necessárias à transformação da pele de animal em couro, com adição de produtos químicos e intercaladas por lavagens e processos mecânicos. O ANEXO V pretende dar a conhecer essas mesmas etapas, relacionando-as com a respetiva constituição. A percepção dos contaminantes existentes permite não só compreender melhor os resultados, como também perceber quais os parâmetros de performance a monitorizar. Na Figura 0.2 seguem-se os principais estágios na origem do couro e os materiais orgânicos e inorgânicos envolvidos.

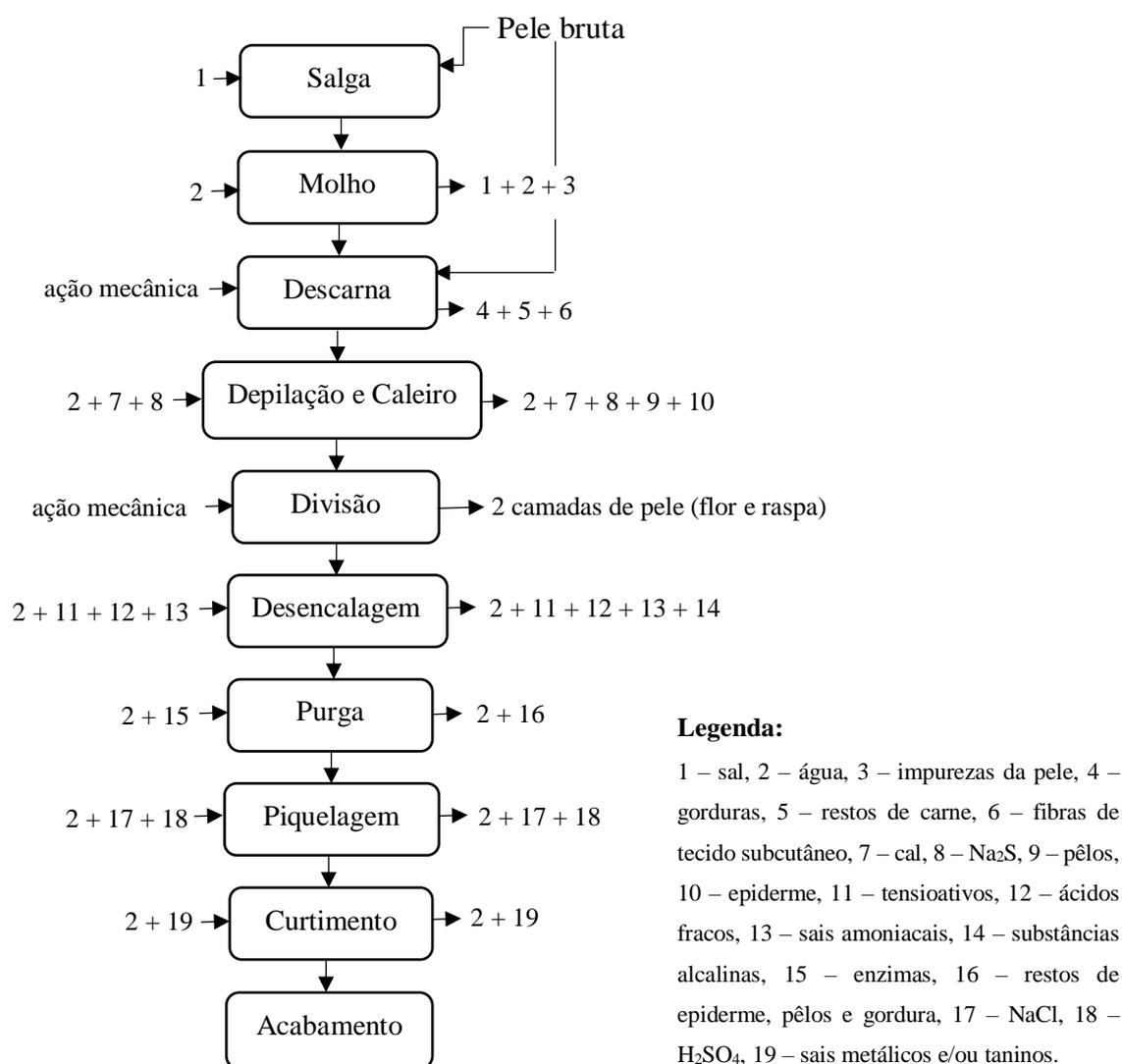


Figura 0.2. Etapas de interesse ao processo de transformação da pele animal em couro (Mella 2013, Geromel 2012, Souza 2007).

O efluente utilizado neste trabalho advém da junção da fase de ribeira (do molho à piquelagem) e curtimento e das várias lavagens efetuadas ao longo do processo, não tendo qualquer tipo de tratamento.

As águas residuais deste tipo tendem a ser constituídas por elevado teor de matéria orgânica, de sais inorgânicos e de sólidos em suspensão (Geromel 2012). De ressaltar que a fase de curtimento, responsável pela transformação das peles em couro, pode ser classificada de mineral, vegetal ou sintética, consoante o tipo de tanantes empregue. O curtimento mineral é o mais usual, recorrendo principalmente a sais de crómio na forma trivalente (cerca de 80% dos casos) (Mella 2013, Geromel 2012). Apenas cerca de 60% deste crómio é aproveitado, havendo grandes quantidades nos resíduos sólidos e líquidos (Dias *et al.* 2014).

ANEXO VI

Determinação da CQO do efluente

O ANEXO VI vem complementar a informação já referida na secção 2.2.5 da revisão bibliográfica, agora enquadrada na parte experimental dos ensaios de coagulação e/ou floculação (secção 3.2.4), descrevendo como tal a metodologia necessária à determinação da CQO do efluente tratado e não tratado.

Preparação da solução de digestão

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

Preparação da solução ácida

Dissolver 9.6 g de sulfato de prata (Ag_2SO_4) em 1 L de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. Deixar repousar durante 2 dias.

Determinação da reta de calibração

A reta de calibração é obtida por meio de uma solução padrão de hidrogenoftalato de potássio de CQO conhecido, a partir da qual se efetuam diversas diluições e medições de absorvância (605 nm). É sempre necessário elaborar um “branco”, cujo valor de absorvância (Abs0) é descontado ao valor de absorvância da solução padrão (Abs).

Começar por pesar 1.5g de hidrogenoftalato de potássio e introduzi-las na estufa durante 2 h, a 120 °C. Retirar da estufa, deixar arrefecer e pesar 800 mg do mesmo, e dissolvê-las em 1L de água destilada.

A Figura 0.3 ilustra a reta de calibração.

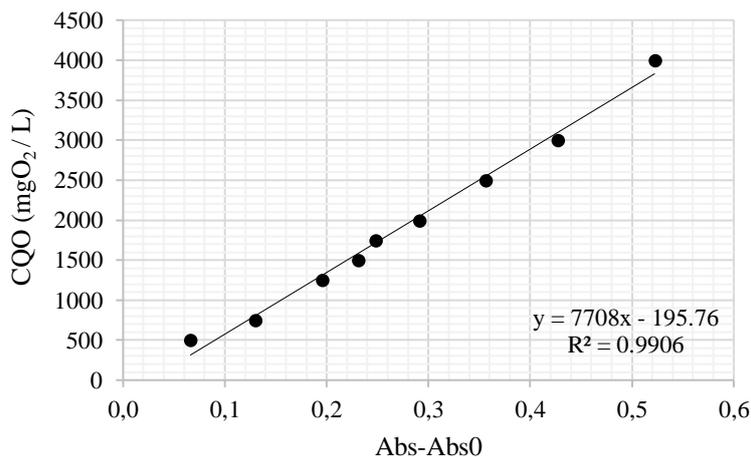


Figura 0.3. Retas de calibração da solução padrão de hidrogenoftalato.

Procedimento

1. Diluir a amostra para que os valores de Abs-Abs0, posteriormente calculados, se compreendam na reta de calibração;
2. Consoante a ordem referida, introduzir num tubo: 1.2 mL de solução digestão, 2.8 mL de solução ácida e 1 mL de amostra diluída (preparar 2 tubos de reação por cada amostra de efluente);
3. Misturar e limpar vigorosamente o conteúdo de cada tudo (ATENÇÃO: reação exotérmica);
4. Levar os tubos ao termoreator durante 2 h a 150 °C;
5. Retirar os tubos, deixar arrefecer e sedimentar todas as partículas na ausência de luz;
6. Ler a absorvância (605 nm) no fotómetro;
7. Determinar a CQO segundo a expressão (0.19), onde FD corresponde ao fator de diluição:

$$CQO \left(\frac{mgO_2}{L} \right) = [7708 \times (Abs - Abs0) - 195.76] \times FD \quad (0.19)$$

A elaboração do “branco” engloba os passos 2, 3, 4, 5 e 6, mas na ausência de amostra de efluente.

ANEXO VII

Caracterização dos polieletrólitos

De seguida descrevem-se os procedimentos e estabelecem-se os parâmetros selecionados no *software* do Zetasize Nano ZS, necessários à caracterização da celulose catiónica pelas técnicas ELS (potencial zeta) e DLS (diâmetro hidrodinâmico), devidamente explicadas nas secções 3.3.3 e 3.3.4, respetivamente. De referir que o potencial e o diâmetro foram obtidos de forma sequencial.

Dispersão de Luz Eletroforética (ELS)

1. Preparar uma amostra com 0.1% (w/w) de CC em água ultrapura;
2. Colocar a amostra em agitação magnética durante pelo menos 1 h;
3. Selecionar os parâmetros no *software* como indicado na Tabela 0.11;

Tabela 0.11. Parâmetros selecionados no *software* do Zetasizer Nano ZS para medição dos potenciais zeta.

Amostra	Medições	Análise de dados
Material: <i>Cellulose</i>	Duração: <i>Manual: 10 runs</i>	<i>General purpose</i>
Dispersante: <i>Water</i>	Nº de medições: 5	
Opções Gerais: <i>Smoluchowski</i>	Intervalo entre medições: 30 s	
Temperatura: 25 °C		
Tempo de equilíbrio da T: 60 s		
Célula: <i>Disposable folded capillary cells (DTS1070)</i>		

4. Ao final de 1 h efetuar 5 min de ultrassons para garantir a qualidade das medições;
5. Injetar uma pequena quantidade de amostra na célula capilar e proceder às determinações do potencial zeta.

Dispersão Dinâmica de Luz (DLS)

6. Após medição do potencial zeta, pipetar determinado volume de amostra (novamente agitada) e diluir com água ultrapura (FD=10);
7. Colocar a solução em agitação magnética durante ~10min, lavar com água ultrapura e secar uma cuvete de vidro, procedendo à seleção dos parâmetros no *software* (Tabela 0.12);

Tabela 0.12. Parâmetros selecionados no *software* do Zetasizer Nano ZS para medição dos diâmetros hidrodinâmicos médios.

Amostra	Medições	Análise de dados
Material: <i>Cellulose</i>	Ângulo: 173° <i>Backscatter (NIBS default)</i>	CONTIN
Dispersante: <i>Water</i>	Duração: <i>Manual: 10 RUNS</i> de 10 s	
Temperatura: 25 °C	Nº de medições: 5	
Tempo de equilíbrio da T: 60 s	Intervalo entre medições: 15 s	
Célula: <i>Glass cuvettes (PCS1115)</i>		

8. Efetuar 5min de ultrassons;
9. Injetar uma pequena quantidade de amostra na cuvete, através de um filtro de celulose com 0,45 µm de porosidade, e realizar as medições do diâmetro hidrodinâmico.

Na determinação da qualidade amostral quer do potencial, quer do diâmetro, é necessário ter em consideração o parâmetro ‘*Count Rate*’ reportado no *software* do Zetasizer. O ‘*Count Rate*’ é simplesmente o número de fótons detetados por unidade de tempo (s), monitorizando assim a estabilidade das amostras e definindo parâmetros como o ajuste do atenuador e a duração de análise (no modo automático). Como tal necessita de adquirir valores a cima de 50, para que haja um sinal suficiente a detetar (Malvern Panalytical (4), www.malvernpanalytical.com; Pellizzer 2016).

ANEXO VIII

Resultados

No ANEXO VIII encontra-se a informação de suporte ao capítulo 4.

VIII.1. Determinação da eficiência reacional

Segue-se a exemplificação do cálculo detalhado do grau de substituição dos grupos aldeídos e dos grupos catiónicos, e dos índices de oxidação e de cationização, finalizando-se com um cálculo exemplificativo. De salientar que os cálculos foram efetuados no pressuposto de que apenas os grupos hidroxilo vicinais (OH-2,3) das unidades de anidroglicose reagiram.

Celulose Dialdeído (CDA)

Para melhor compreender a metodologia de cálculo utilizada, é necessário ter em consideração a informação indicada na secção 3.2.3 - Determinação do teor de aldeídos. Esta metodologia inicia-se com a determinação do teor de nitrogénio presente no derivado de oxima segundo a equação (0.20):

$$m_N(g) = \frac{m_{\text{derivado de oxima}} \times \% N(w/w)}{100} \quad (0.20)$$

onde se assume 1 g de composto formado (ou derivado de oxima) e onde a % N (w/w) diz respeito a esse mesmo composto. A partir da expressão (0.21) determina-se o teor de unidades dioxima:

$$m_{\text{unidades dioxima}}(g) = \frac{m_N \times M(\text{unidade dioxima})}{2 \times M(N)} \quad (0.21)$$

A quantidade de composto formado é dada pela expressão (0.22), sendo possível obter a massa das unidades de anidroglicose (AGUs):

$$m_{\text{derivado de oxima}}(g) = m_{AGUs} + m_{\text{unidades dioxima}} \quad (0.22)$$

Por forma a determinar o grau de substituição da celulose dialdeído (DS_{CDA}), correspondente à fração molar (ou número) de unidades dioxima, a massa de AGUs e de unidades dioxima é

convertida em número de mol ($n=m/M$). Sabendo o número de mol das unidades dioxima e as moles totais obtém-se a fração molar (x) de unidades dioxima pela equação (0.23):

$$x_{unidades\ dioxima} = n_{unidades\ dioxima}^o = DS_{CDA} = \frac{n_{unidades\ dioxima}}{n_{unidades\ dioxima} + n_{AGUs}} \quad (0.23)$$

Sabendo que em cada unidade dioxima existem duas oximas ($RR'C=NOH$) provenientes da substituição de dois grupos aldeído ($HRC=O$), o grau de substituição efetivo (DS dos grupos aldeído) diz respeito ao dobro do valor obtido anteriormente. Finalmente, determina-se o índice de oxidação pela expressão (0.24):

$$\text{Índice de oxidação} \left(\frac{mmol}{g} \right) = \frac{10 \times DS_{CDA} \times 2 \times 1000}{m_{CDA}} \quad (0.24)$$

onde m_{CDA} corresponde à massa de 10 mol de unidades de produto (CDA), dada pela equação (0.25):

$$m_{CDA}(g) = [10 - DS_{CDA} \times 10]M(AGU) + DS_{CDA} \times 10 \times M(\text{unidade dialdeído}) \quad (0.25)$$

Celulose catiónica (CC)

Tal como descrito anteriormente, os cálculos iniciam-se com a determinação do teor de nitrogénio presente na celulose catiónica (equação (0.20)), onde $m_{derivado\ de\ oxima}$ é substituída pela massa de celulose catiónica. A partir da expressão (0.26) determina-se o teor de unidades catiónicas:

$$m_{unidades\ catiónicas}(g) = \frac{m_N \times M(\text{unidade catiónica})}{6 \times M(N)} \quad (0.26)$$

Assumindo a inexistência de unidades dialdeído, ou seja, que as mesmas se transformaram totalmente em unidades catiónicas, a massa de celulose catiónica é dada pela expressão (0.27), a partir da qual se obtém a massa das unidades de anidroglicose:

$$m_{CC}(g) = m_{AGUs} + m_{unidades\ catiónicas} \quad (0.27)$$

Por forma a descobrir o grau de substituição da celulose catiónica (DS_{CC}), correspondente à fração molar (ou número) de unidades catiónicas na respetiva cadeia, converte-se a massa de AGUs e de unidades catiónicas em número de mol ($n=m/M$). Com o número de mol das unidades catiónicas e as moles totais obtém-se a fração molar (x) de unidades catiónicas pela equação (0.28):

$$x_{unidades\ catiónicas} = n_{unidades\ catiónicas}^o = DS_{CC} = \frac{n_{unidades\ catiónicas}}{n_{unidades\ catiónicas} + n_{AGUs}} \quad (0.28)$$

Admitindo que os monómeros catiónicos são constituídos por dois grupos alquilamónio, o grau de substituição efetivo (DS dos grupos alquilamónio) diz respeito ao dobro do valor obtido anteriormente. Por fim determina-se o índice de cationização através da expressão (0.29):

$$\text{Índice de cationização} \left(\frac{mmol}{g} \right) = DS_{CC} \times 2 \times 1000 \quad (0.29)$$

A Tabela 0.13. compila as quantidades de nitrogénio obtidas por análise elementar do derivado de oxima, juntamente com os pesos moleculares dos vários monómeros, com vista ao cálculo dos graus de substituição e índices de oxidação e cationização referentes à CDA-Ac1 e CC-Ac2, respetivamente, segundo a metodologia acima descrita.

Tabela 0.13. Dados necessários ao cálculo dos parâmetros de eficiência das reações de oxidação e cationização, onde a % N (w/w) diz respeito à CDA-Ac1 e CC-Ac2.

	% N (w/w)	M (g/mol)
Derivado de oxima-Ac1 (1)*	11.108	-
Derivado de oxima-Ac1 (2)*	10.481	-
Derivado de oxima-Ac1 (3)*	11.329	-
CC-Ac2	12.593	-
AGU	-	162.06
Unidade dioxima	-	190.07
Unidade catiónica	-	459.34
Unidade dialdeído	-	160.06

* Réplicas da reação entre CDA-Ac1 e $NH_2OH \cdot HCl$.

Na Tabela 0.14. encontram-se os dados necessários na obtenção da eficiência reacional da CDA-Ac1.

Tabela 0.14. Valores obtidos e utilizados no cálculo dos graus de substituição e do índice de oxidação, tomando como exemplo CDA-Ac1.

	Réplica 1	Réplica 2	Réplica 3
m_N (g)	0.11108	0.10481	0.11329
m_{unidades dioxima} (g)	0.75403	0.71147	0.76904
m_{AGUs} (g)	0.24597	0.28853	0.23096
n_{AGUs} (mol)	0.00152	0.00178	0.00143
n_{unidades dioxima} (mol)	0.00397	0.00374	0.00405
n_{Total} (mol)	0.00549	0.00552	0.00547
DS_{CDA}	0.72	0.68	0.74
DS (grupos aldeído)	1.45	1.36	1.48
		Média	1.43
m_{CDA} (g)	1605.52	1606.37	1605.22
Índice de oxidação (mmol/g)	9.01	8.44	9.21
		Média	8.89 mmol/g

Segue-se a Tabela 0.15. constituída pelos valores obtidos no cálculo da eficiência reacional da CC-Ac2.

Tabela 0.15. Valores obtidos e utilizados no cálculo dos graus de substituição e do índice de cationização, tendo por base CC-Ac2.

m_N (g)	0.12593
m_{unidades catiónicas} (g)	0.68863
m_{AGUs} (g)	0.31137
n_{AGUs} (mol)	0.00192
n_{unidades catiónicas} (mol)	0.00150
n_{Total} (mol)	0.00342
DS_{CC}	0.43829
DS (grupos alquilamónio)	0.88
Índice de cationização (mmol/g)	3.00

VIII.2. Reação de oxidação da pasta

Seguem-se imagens ilustrativas dos produtos reacionais obtidos com a oxidação das pastas P, Ac e Al, Figura 0.4, 0.5 e 0.6, respectivamente, para as diversas condições operatórias.

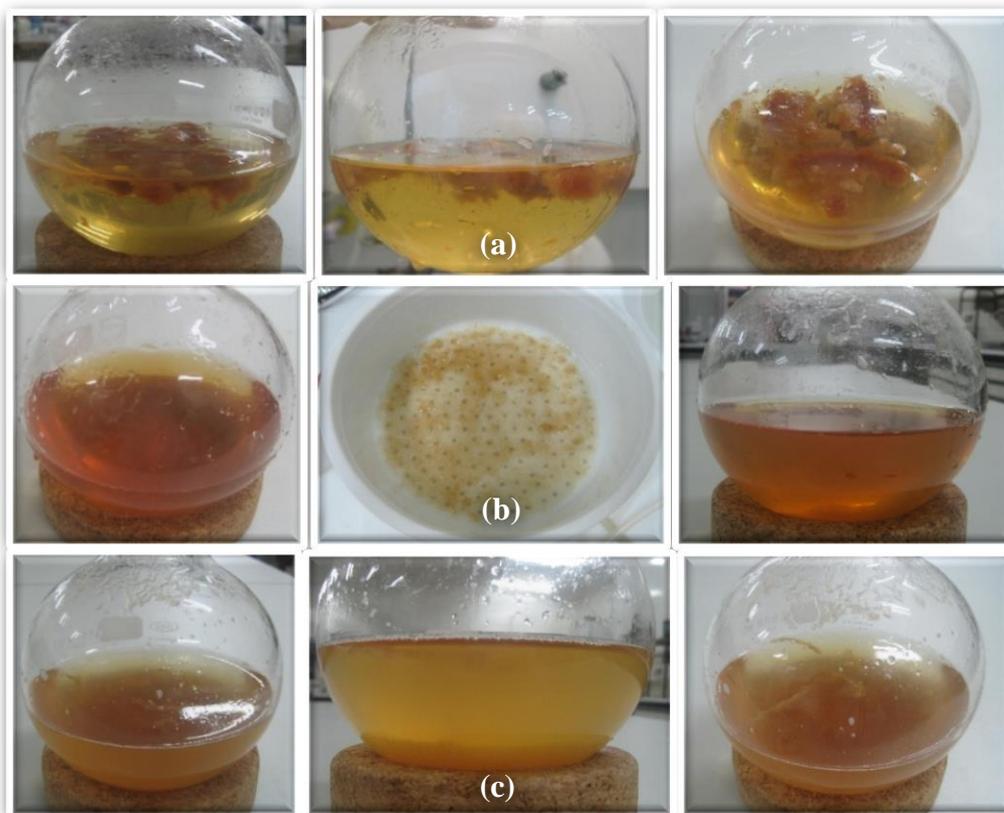


Figura 0.4. Produto obtido por oxidação da pasta P em: (a) CDA-P1 (70 °C, 3 h), (b) CDA-P2 (75 °C, 3 h) e (c) CDA-P3 (65 °C, 4 h).

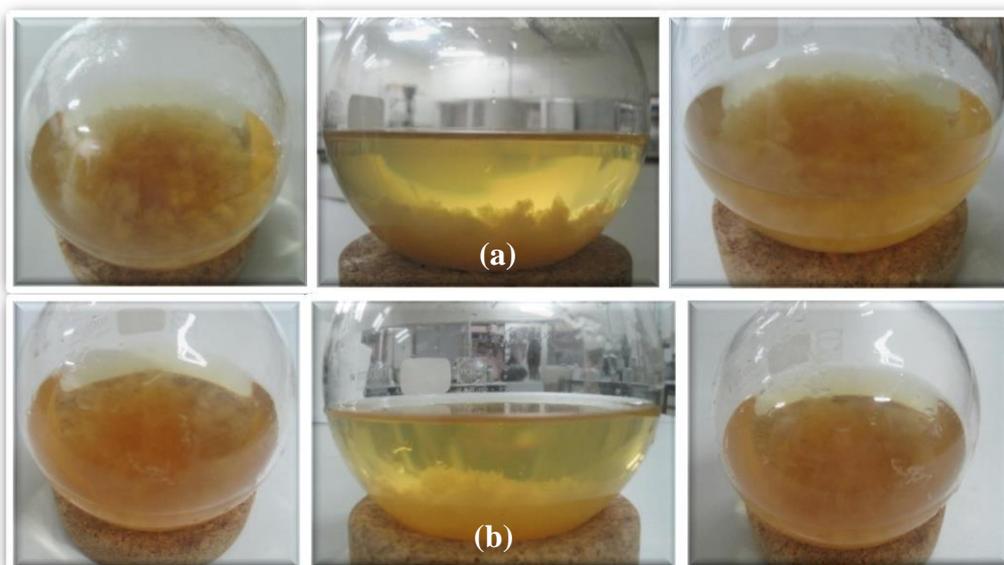


Figura 0.5. Produto obtido por oxidação da pasta Ac em: (a) CDA-Ac1 (70 °C, 3 h) e (b) CDA-Ac2 (75 °C, 3 h).



Figura 0.6. Produto obtido por oxidação da pasta Al em CDA-Al2bis, durante 3 h a 75 °C.

VIII.3. Distribuições de tamanho e de potencial zeta dos polieletrólitos

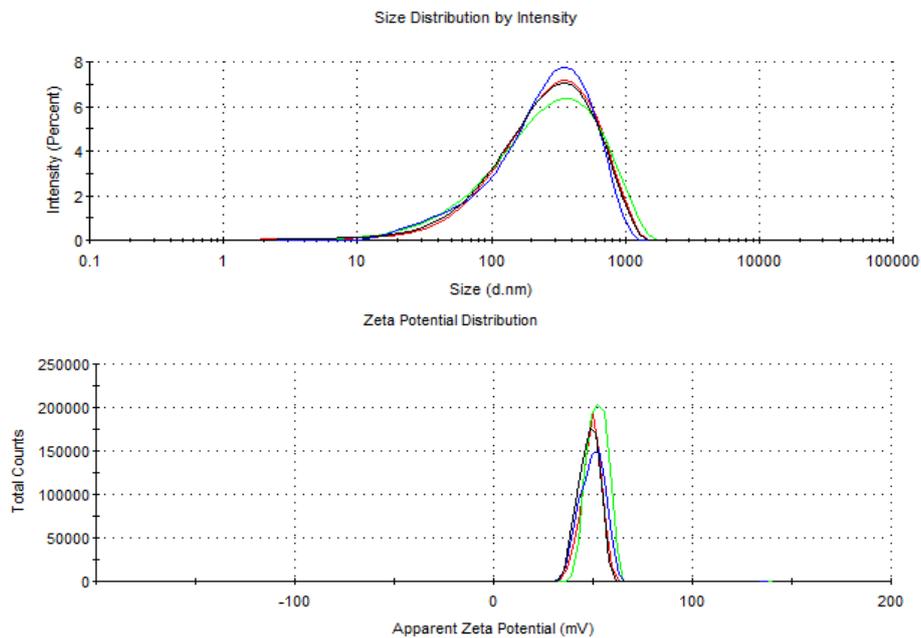


Figura 0.7. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-P1.

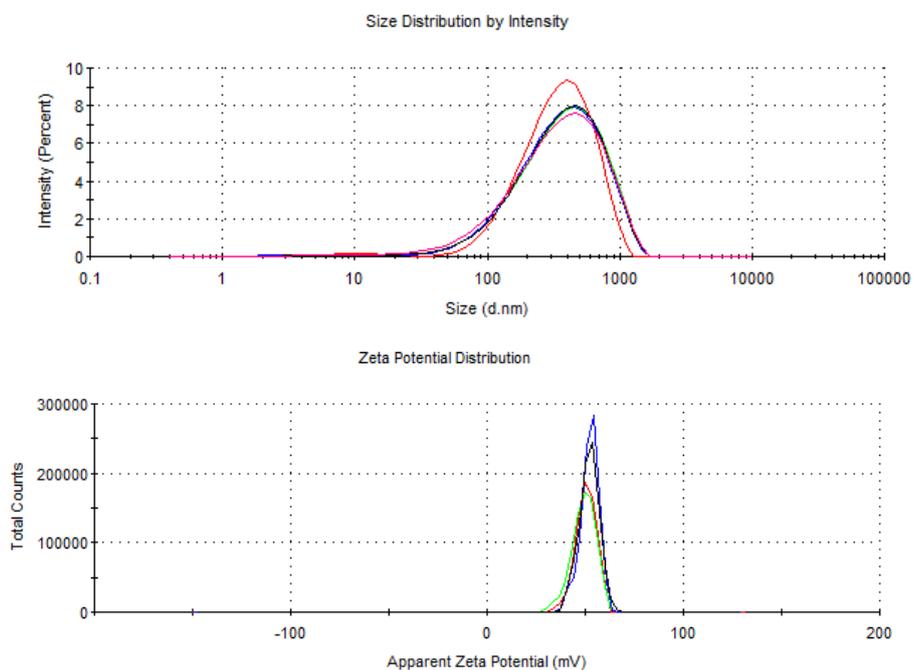


Figura 0.8. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-P2.

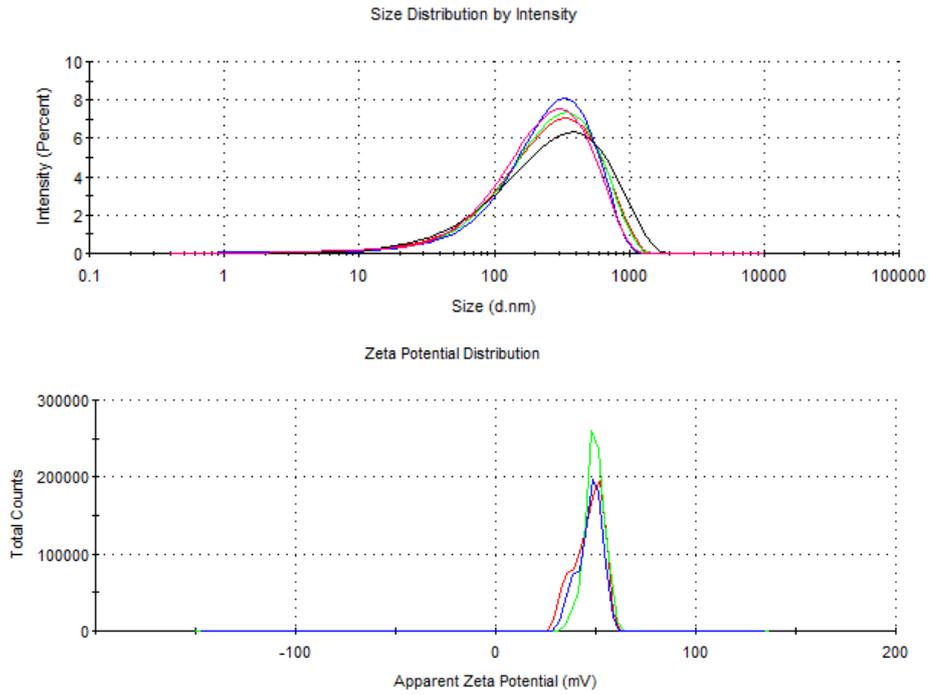


Figura 0.9. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-P3.

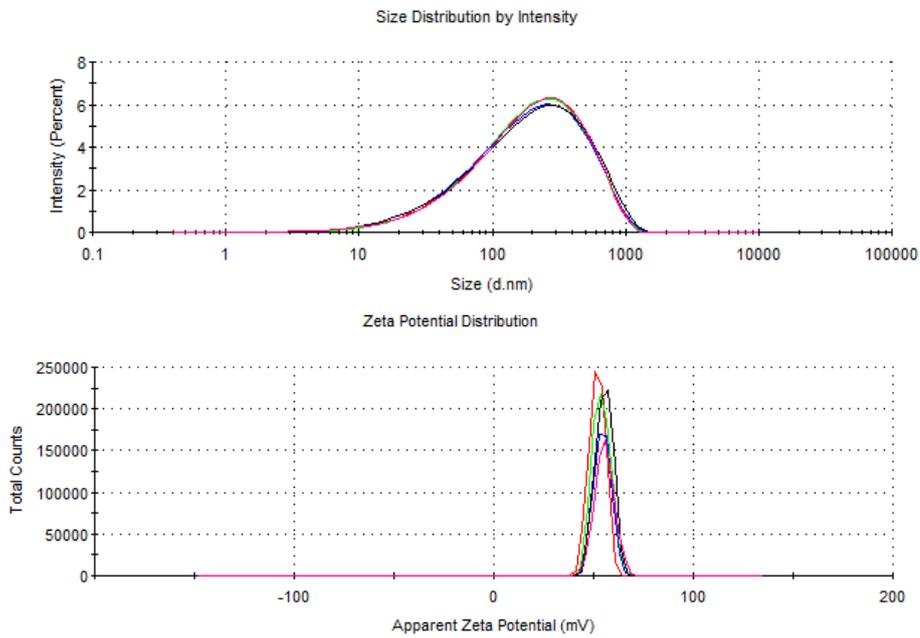


Figura 0.10. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-Ac1.

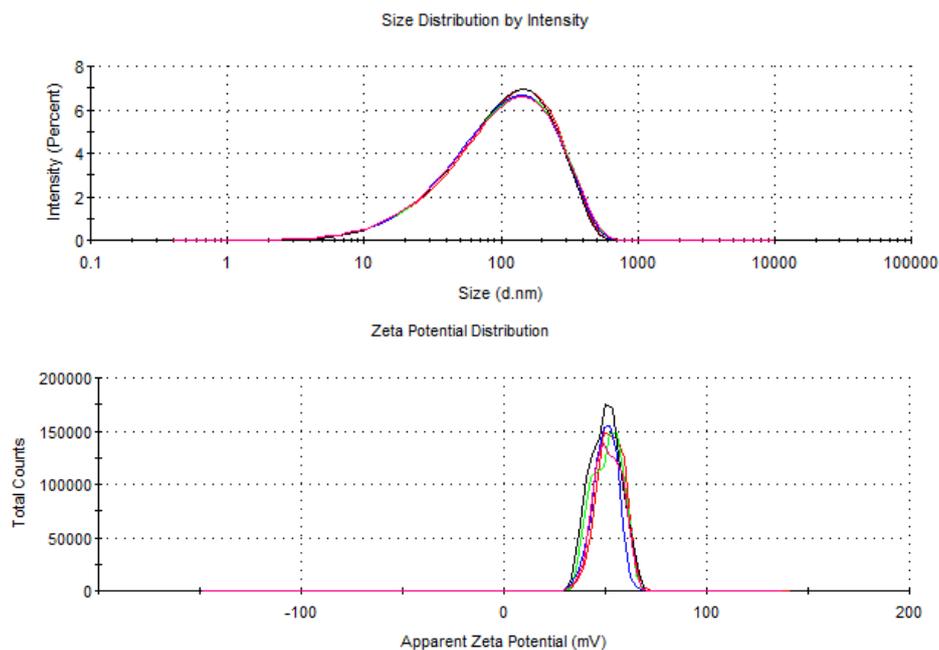


Figura 0.11. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-Ac2.

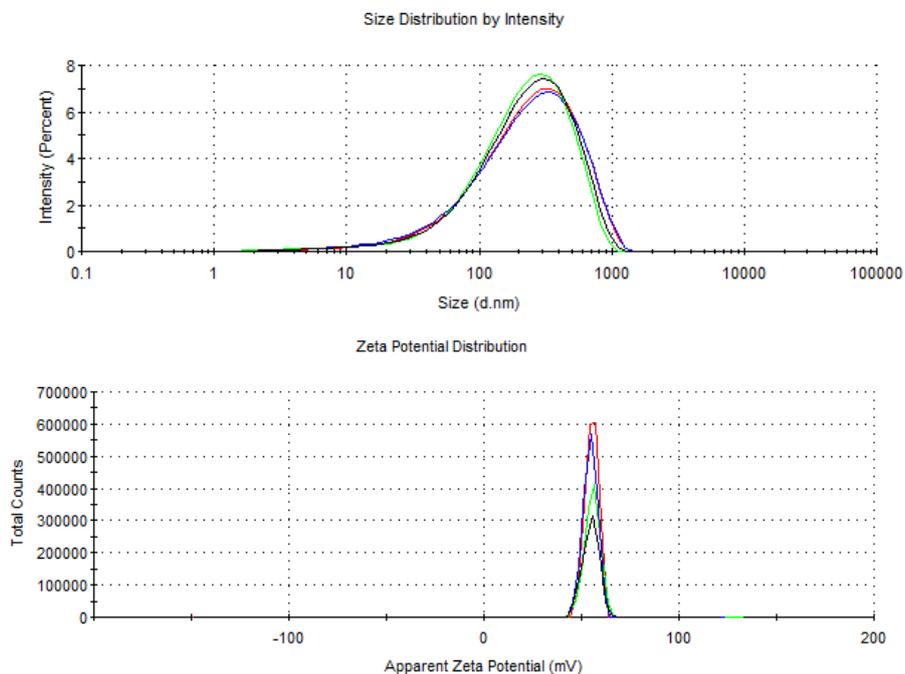


Figura 0.12. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-Ac3.

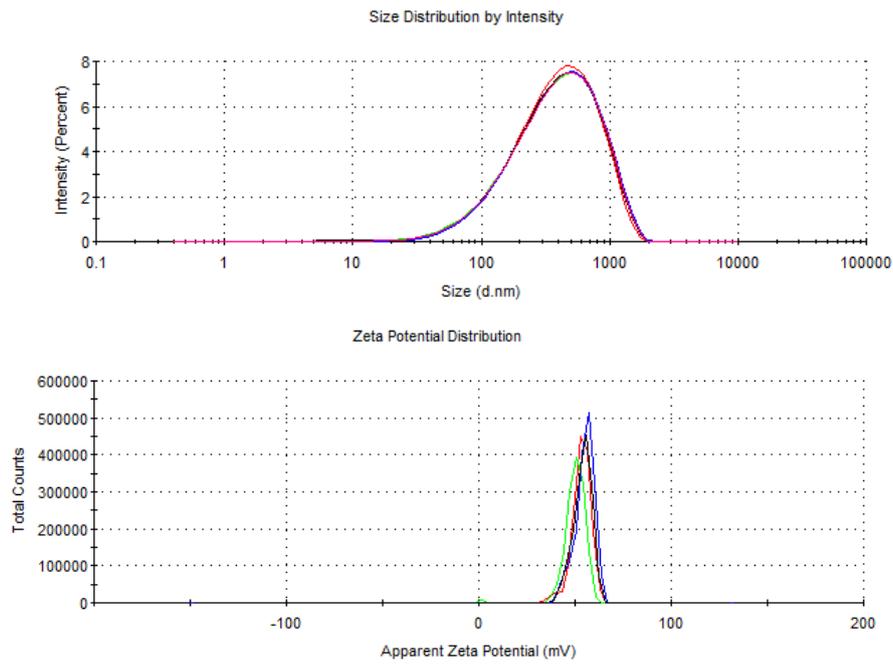


Figura 0.13. Distribuições de tamanho (em função da intensidade) e potencial zeta, alusivas a CC-Al.

VIII.4. Ensaio preliminares de floculação

Efluente tal e qual

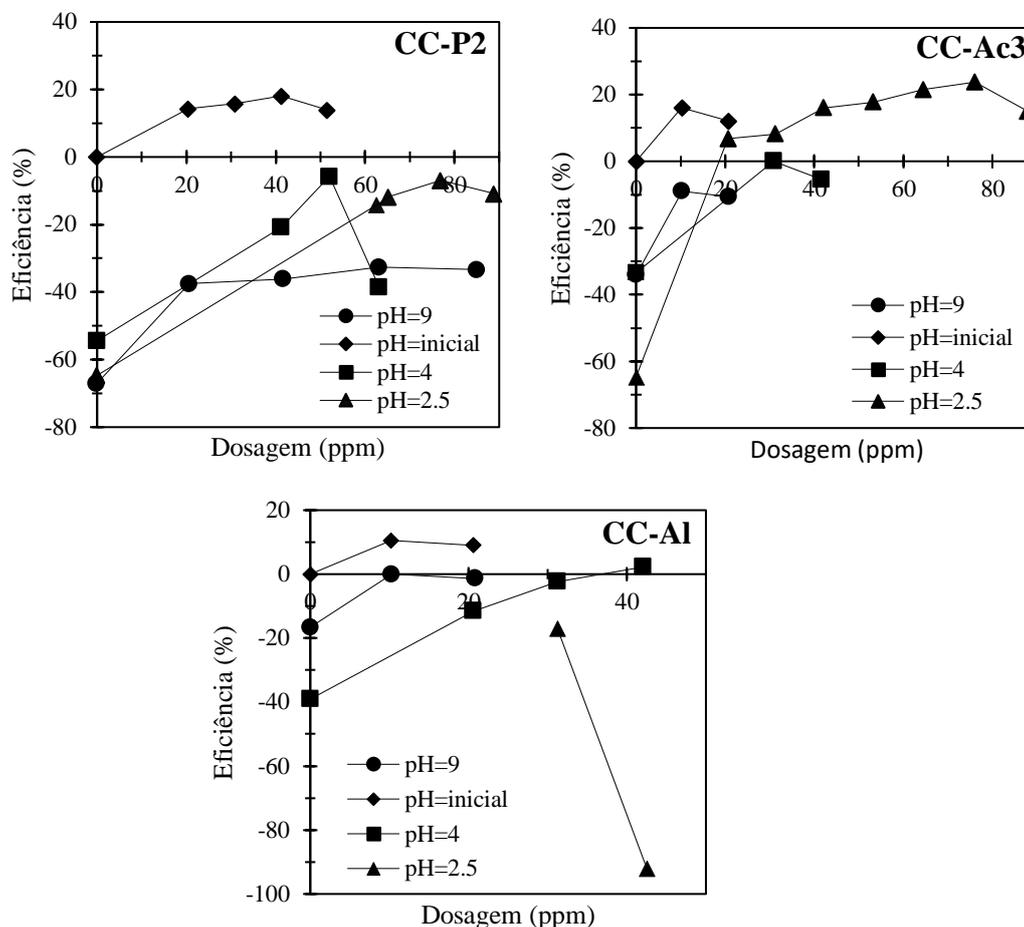


Figura 0.14 Pré-testes de floculação no efluente tal e qual para CC-P2, CC-Ac3 e CC-A1.

O ajuste de pH induziu um aumento da turbidez, daí que se observem eficiências de remoção negativas, inclusive após adição de flocculante. No gráfico correspondente a CC-A1, este aumento impossibilitou ainda a determinação da turbidez após o ajuste de pH para 2.5, por se exceder o limite de medição do equipamento. Em condições ácidas e com recurso a CC-A1 não é possível afirmar que a concentração obtida tenha sido a ótima, uma vez que os flocos no decorrer dos ensaios deixaram de sedimentar além do local de medição, no tempo definido.

Efluente peneirado

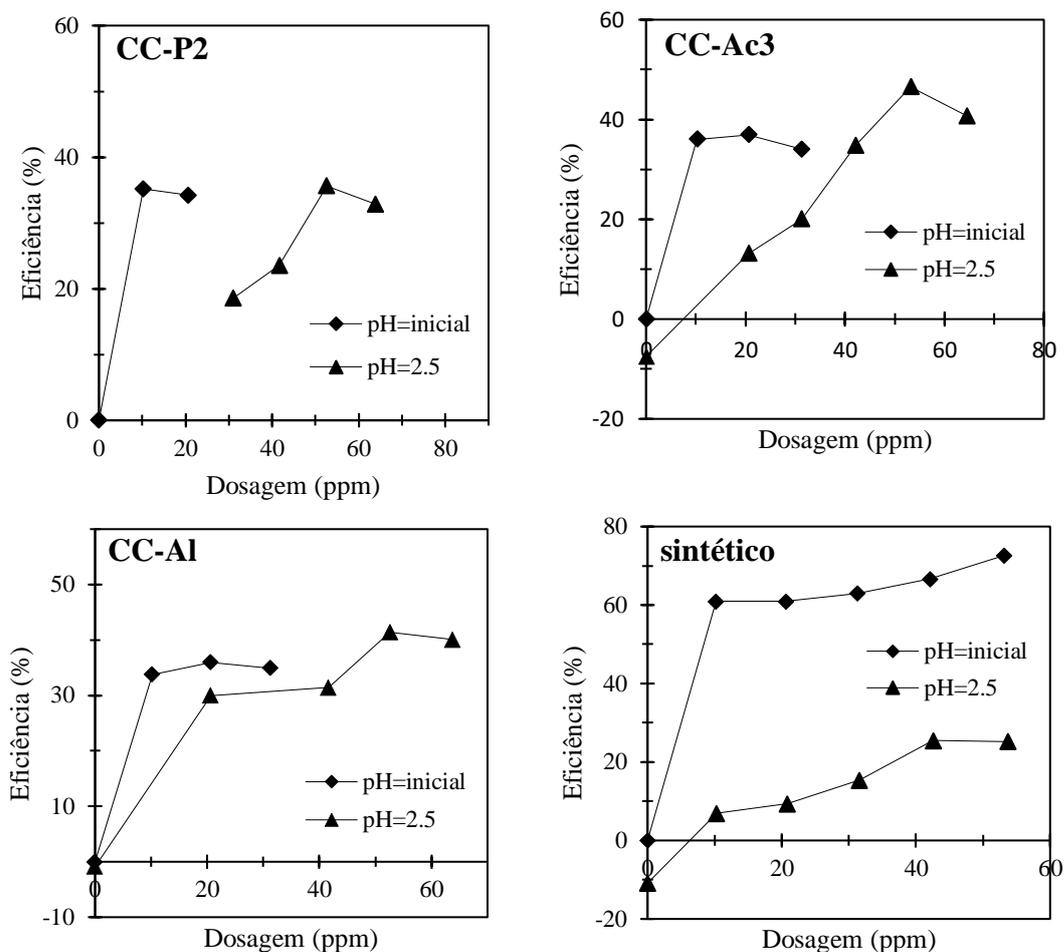


Figura 0.15. Pré-testes de floculação no efluente peneirado para CC-P2, CC-Ac3, CC-AI e para o polímero sintético.

Com recurso ao floculante sintético e ao pH inicial do efluente, não é possível afirmar que a concentração obtida tenha sido a ótima (42.55 ppm), uma vez que a estabilização da fase oleosa se tornou mais evidente com o aumento desta concentração (Figura 0.16). No gráfico correspondente a CC-P2, o aumento da turbidez após o ajuste de pH impossibilitou a respetiva medição.



Figura 0.16. Estabilização da fase oleosa do efluente no frasco de medição, após adição de 53.19 ppm de floculante sintético.