

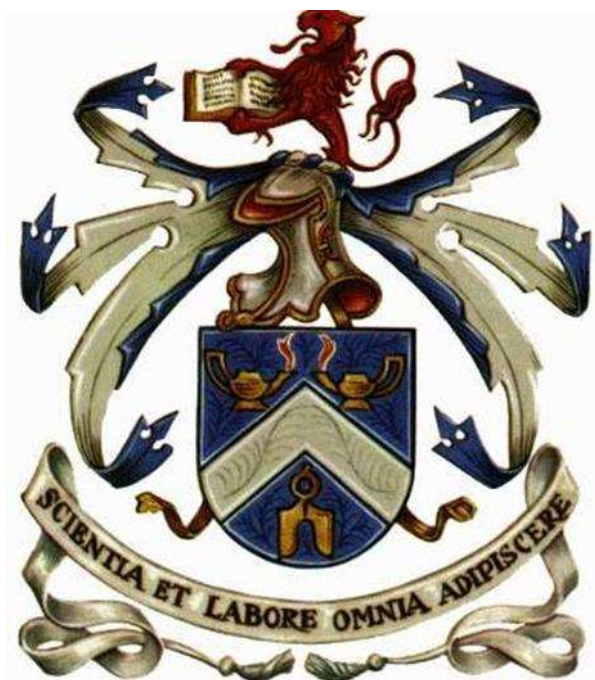
# **Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro**

**Projeto/estágio**

**Produção de coagulantes orgânicos em pó e tratamento de efluentes vinícolas por coagulação-floculação-decantação (CFD)**

**Licenciatura em Ciências do Ambiente**

**Márcia Sofia Gomes Teixeira**



**Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro**

**Vila Real, 2020**

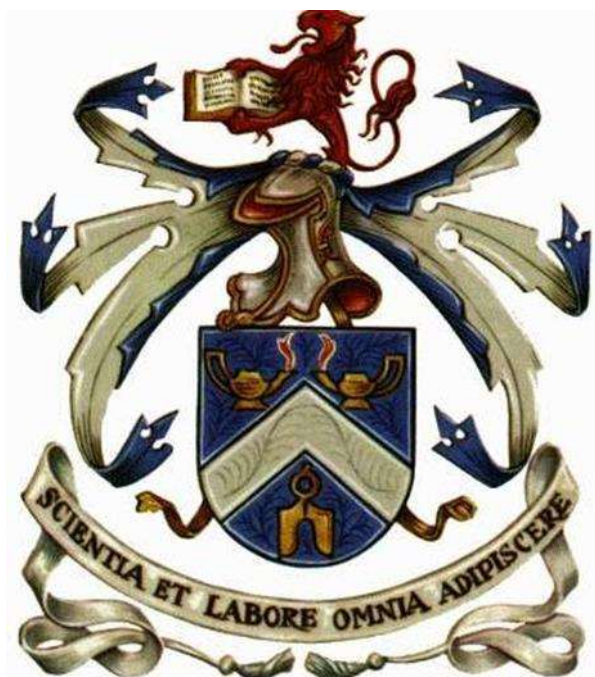
# **Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro**

**Projeto/estágio**

**Produção de coagulantes orgânicos em pó e tratamento de efluentes vinícolas por  
coagulação-floculação-decantação (CFD)**

**Licenciatura em Ciências do Ambiente**

**Márcia Sofia Gomes Teixeira**



**Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro**

**Vila Real, 2020**

|                    |                                                                                                                        |
|--------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Instituição</b> | Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro                                                                            |
| <b>Curso</b>       | Licenciatura em Ciências do Ambiente                                                                                   |
| <b>Título</b>      | Produção de coagulantes orgânicos em pó e tratamento de efluentes vinícolas por coagulação-floculação-decantação (CFD) |
| <b>Autor(a)</b>    | Márcia Sofia Gomes Teixeira                                                                                            |
| <b>Orientador</b>  | Prof. Dr. José Alcides Silvestre Peres                                                                                 |

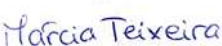
## Declaração

De acordo com o meu conhecimento, este trabalho não contém material publicado previamente por outros autores, com exceção dos trabalhos referenciados pelo Mendeley.

Este trabalho foi expressamente elaborado como dissertação original para o efeito de obtenção de grau de Licenciado em Ciências do Ambiente.

As doutrinas apresentadas no presente trabalho são da exclusiva responsabilidade do autor.

Assinatura:

  
(Márcia Sofia Gomes Teixeira)

Data: 2020/09/15

|            |                                                                                     |                     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Orcid ID   |  | 0000-0002-7717-7600 |
| Ciência ID |  | B21A-5A5D-5525      |



---

## **Agradecimentos**

---

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma permitiram que este relatório de estágio se concretizasse.

Ao Professor Doutor José Alcides Silvestre Peres, gostaria de agradecer a oportunidade que me proporcionou em realizar este Estágio, assim como pela sua orientação, disponibilidade, confiança e dedicação despendidos ao longo deste trajeto.

Ao Nuno Jorge, meu coorientador, pela sua disponibilidade, dedicação, constante incentivo e paciência. Foi muito importante para a minha aprendizagem e desenvolvimento, tendo uma contribuição fundamental para o sucesso deste trabalho.

Agradeço ao Centro de Química de Vila Real pelos serviços e equipamentos que me possibilitaram e a todos os membros que tive a oportunidade de trabalhar.

À minha família e ao meu namorado, pela motivação, por todo o amor, compreensão, preocupação para comigo, pelo seu apoio incondicional, incentivo e paciência demonstrados e total ajuda na superação dos obstáculos que ao longo desta caminhada foram surgindo.

À minha colega e amiga Joana pela sua amizade, a sua sempre inteira disponibilidade, pela ajuda preciosa dada ao desenvolvimento do meu trabalho, pela sua paciência. És uma amiga para a vida.

Aos meus amigos pela vossa amizade, por estarem comigo ao meu lado durante esta fase, pelo companheirismo, força e apoio em todos os momentos.

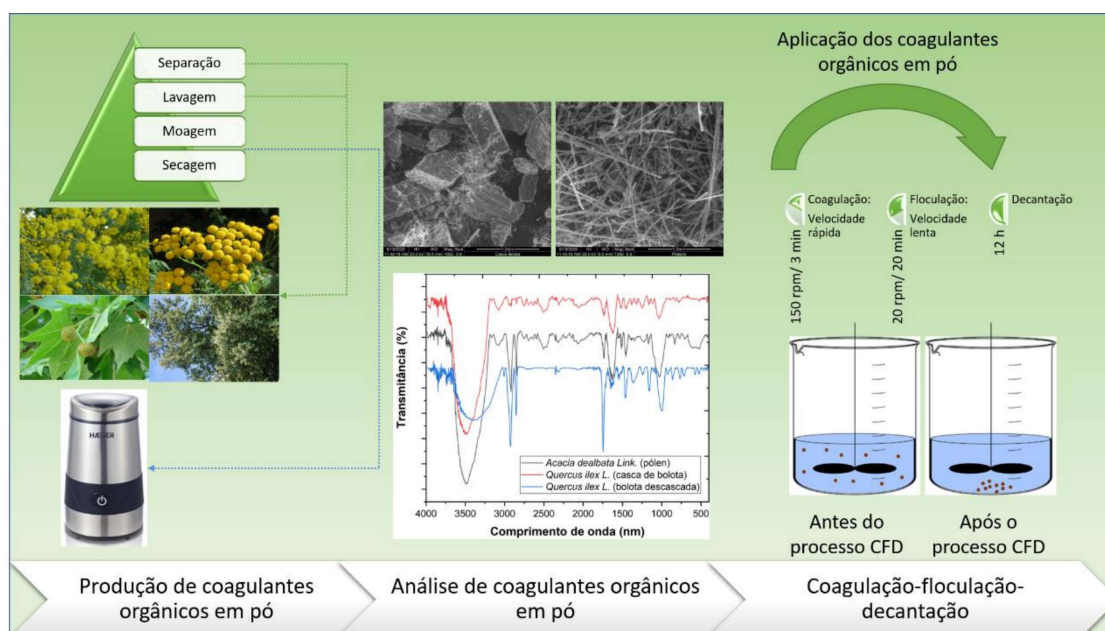
---

## **Destaques**

---

- (1) É possível utilizar as plantas para obtenção de coagulantes orgânicos.
- (2) O coagulante à base de *Acacia dealbata* Link. (pólen), obtém uma elevada remoção de CQO (46,6%).
- (3) A adição de PVPP melhora a eficiência da coagulação.
- (4) Os COP são mais seguros para o ambiente.

## Resumo Gráfico



---

## Resumo

---

O efluente vinícola (EV) é um efluente muito tóxico para o ambiente. Este é caracterizado por uma elevada turbidez (296 NTU), sólidos suspensos totais (SST = 750 mg/L) e carência química de oxigénio (CQO = 2145 mg/L). De forma a tratar o EV, foi desenvolvido um processo de coagulação-floculação-decantação (CFD) em que foram aplicados coagulantes orgânicos em pó (COP) à base de *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex*. L. (casca da bolota), *Quercus ilex*. L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes) e *Tanacetum vulgare* L. (sementes). Foi também aplicado sulfato de alumínio para avaliar a eficiência dos COP. Após a avaliação do coagulante à base da *Acacia dealbata* Link. (pólen), observou-se que nas melhores condições pH 3,0, dosagem 0,1 g/L, mistura rápida 120 rpm/1 min, mistura lenta 20 rpm/30 min, sedimentação 12 h, [PVPP] = 45 mg/L, temperatura 298 K, se obtinha uma remoção de 46,6, 97,6, 94,7% correspondente à CQO, turbidez e SST, respetivamente. Também se observou uma baixa produção de volume de borra (66 mL/L), o que indica uma elevada recuperação de água. Finalmente, foi também observado neste trabalho que a aplicação de COPs obtiveram uma baixa lixiviação de alumínio (< 10 mg/L), ao contrário da aplicação do sulfato de alumínio (> 10 mg/L). Assim conclui-se que aplicação dos COPs pode ser uma alternativa viável ao sulfato de alumínio.

**Palavras chave:** (1) Efluente vinícola; (2) Coagulantes orgânicos em pó; (3) Processo de coagulação-floculação-decantação; (4) *Acacia dealbata* Link.; (5) Sulfato de alumínio; (6) PVPP.

---

## Abstract

---

The winery wastewater (WW) is a very toxic effluent for the environment. It is characterized by high turbidity (296 NTU), total suspended solids (TSS =750 mg/L) and chemical oxygen demand (COD =2145 mg/L). In order to treat the WW, a coagulation-flocculation-decantation process (CFD) was developed in which organic coagulants powder (OCP) based on *Acacia dealbata* Link. (pollen), *Quercus ilex*. L. (acorn skin), *Quercus ilex*. L. (peeled acorn), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (seeds) and *Tanacetum vulgare* L.(seeds). Aluminum sulfate was also applied to evaluate the efficiency of the OCPs. After the evaluation of the coagulant based on *Acacia dealbata* Link. (pollen), it was observed that in the best conditions pH 3.0, dosage 0.1 g/L, fast mixing 120 rpm/1 min, slow mixing 20 rpm/ 30 min, sedimentation [PVPP] = 45 mg/L, temperature 298 K, a removal of 46.6, 97.6, 94.7% corresponding to COD, turbidity and TSS respectively. A low sludge volume production (66 mL/L) was also observed, which indicates a high water recovery. Finally, it was also observed in this work that the application of OCPs obtained a low leaching of aluminum (< 10 mg/L), contrary to the application of aluminum sulfate (> 10 mg/L). Thus, it was concluded that the application of OCPs may be a viable alternative to aluminum sulfate.

**Keywords:** (1) Winery Wastewater; (2) Organic coagulants powder; (3) Coagulation-flocculation-decantation process; (4) *Acacia dealbata* Link.; (5) Aluminum sulfate; (6) PVPP.

---

## Índice Geral

---

|                                                                        |       |
|------------------------------------------------------------------------|-------|
| Agradecimentos .....                                                   | vii   |
| Destaques.....                                                         | viii  |
| Resumo Gráfico .....                                                   | ix    |
| Resumo .....                                                           | x     |
| Abstract.....                                                          | xi    |
| Índice de Figuras .....                                                | xv    |
| Índice de Tabelas .....                                                | xvii  |
| Lista de Abreviações .....                                             | xviii |
| I. INTRODUÇÃO .....                                                    | 1     |
| I.1 Enquadramento.....                                                 | 1     |
| I.2 Motivação e Objetivos .....                                        | 2     |
| I.3 Organização do trabalho.....                                       | 4     |
| I.4 Lista de publicações .....                                         | 5     |
| I.5 Bibliografia .....                                                 | 5     |
| II. ESTADO DE ARTE .....                                               | 7     |
| II.1 Efluente vinícola .....                                           | 7     |
| II.1.1 Origem do efluente vinícola.....                                | 7     |
| II.1.2 Caracterização do efluente vinícola .....                       | 8     |
| II.1.3 Problemas de contaminação associados ao efluente vinícola ..... | 9     |
| II.1.4 Processos de produção do vinho .....                            | 9     |
| II.1.4.1 Receção das uvas .....                                        | 10    |
| II.1.4.2 Desengace e esmagamento .....                                 | 10    |
| II.1.4.3 Maceração .....                                               | 10    |
| II.1.4.4 Fermentação alcoólica .....                                   | 10    |
| II.1.4.5 Fermentação malolática .....                                  | 11    |

|                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1.4.6 Decantação .....                                                                        | 11 |
| II.1.4.7 Maturação .....                                                                         | 11 |
| II.1.4.8 Clarificação e filtração .....                                                          | 12 |
| II.1.4.9 Estabilização .....                                                                     | 12 |
| II.1.4.10. Engarrafamento.....                                                                   | 13 |
| II.2 Processo de Coagulação-Floculação-Decantação.....                                           | 14 |
| II.2.1 Fundamentos do processo .....                                                             | 14 |
| II.2.1.1 Adsorção por neutralização de cargas.....                                               | 14 |
| II.2.1.2 Precipitação de coagulantes (ou coagulação em flocos).....                              | 14 |
| II.2.1.3 Coagulação por adsorção .....                                                           | 15 |
| II.2.1.4 Ligação entre partículas .....                                                          | 15 |
| II.2.2 Tipos de coagulantes:.....                                                                | 15 |
| II.2.2.1 Coagulantes metálicos .....                                                             | 15 |
| II.2.2.2 Polímeros .....                                                                         | 16 |
| II.2.2.3 Coagulantes orgânicos .....                                                             | 16 |
| II.2.3 Aplicação do processo de coagulação-floculação-decantação no tratamento de efluentes..... | 19 |
| II.2.4 Benefícios e limitações do método .....                                                   | 21 |
| II.3. Bibliografia .....                                                                         | 23 |
| III. MATERIAL E MÉTODOS.....                                                                     | 29 |
| III.1 Reagentes utilizados e recolha de efluente vinícola (EV) .....                             | 29 |
| III.2 Técnicas analíticas .....                                                                  | 29 |
| III.3 Preparação de coagulantes orgânicos em pó .....                                            | 30 |
| III.4 Caracterização do pó vegetal.....                                                          | 31 |
| III.5 Descrição do procedimento coagulação-floculação-decantação em batch.....                   | 31 |
| III.6 Bibliografia.....                                                                          | 33 |
| IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                 | 34 |

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| IV.1 Caracterização dos coagulantes orgânicos em pó .....                                             | 34 |
| IV.1.1 Análise de FTIR .....                                                                          | 34 |
| IV.1.2 Análise Microscopia Eletrônica de Varrimento (MEV).....                                        | 37 |
| IV.1.3 Análise dos minerais .....                                                                     | 38 |
| IV.2 Otimização do processo de coagulação-floculação-decantação.....                                  | 39 |
| IV.2.1 Efeito do pH versus dosagem dos coagulantes (Fase 1) .....                                     | 40 |
| IV.2.2 Efeito da agitação (Fase 2) .....                                                              | 43 |
| IV.2.3 Efeito do polieletrólito (PVPP) no processo de coagulação-floculação-decantação (Fase 3) ..... | 45 |
| IV.2.4 Efeito do polieletrólito na produção de borra.....                                             | 47 |
| IV.2.5 Determinação da concentração de alumínio residual .....                                        | 48 |
| IV.3 Bibliografia.....                                                                                | 50 |
| V. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS .....                                                             | 55 |
| V.1 Resumo dos principais resultados e conclusões .....                                               | 55 |
| V.2 Perspetivas Futuras .....                                                                         | 56 |
| Anexo .....                                                                                           | 58 |



---

## Índice de Figuras

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Fig. I. 1</b> – (a) <i>Acacia dealbata</i> Link., (b) <i>Quercus ilex</i> L., (c) <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd., (d) <i>Tanacetum vulgare</i> L.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 2  |
| <b>Fig. II. 1-</b> Produção e consumo de vinho em Portugal (OIV, 2019).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 8  |
| <b>Fig. II. 2</b> – Processo de produção de vinho (Jackson, 2008). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 13 |
| <b>Fig. II. 3</b> – Representação gráfica das plantas que podem ser utilizadas como coagulantes orgânicos.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 17 |
| <b>Fig. IV. 1</b> – Espectro FTIR de (a) coagulantes em pó <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen), <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota) e <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada), (b) <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd. (sementes), <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes) e Polivinilpirrolidona (PVPP). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 37 |
| <b>Fig. IV. 2</b> – Imagens de microscopia electrónica de varrimento (MEV) de coagulantes orgânicos em pó <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen), <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota), <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada), <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd. (sementes) e <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 38 |
| <b>Fig. IV. 3-</b> Efeito do pH vs dosagem de coagulante na eficiência do processo de coagulação-floculação-decantação, após a aplicação de (a) <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen), (b) <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota), (c) <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada), (d) <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd. (sementes), (e) <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes), (f) sulfato de alumínio. Condições operacionais do processo de CFD ( $[CQO]_0 = 2145 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, mistura rápida 150 rpm/3 min, mistura lenta 20 rpm/20 min, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h)..... | 43 |
| <b>Fig. IV. 4-</b> Efeito das condições de mistura na remoção de (a) turbidez, (b) SST, (c) CQO. Condições operacionais de CFD ( $[CQO]_0 = 2145 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 45 |
| <b>Fig. IV. 5-</b> Efeito da adição de polieletrólito (PVPP) na remoção de (a) turbidez, (b) SST, (c) CQO, (d) volume de borra. Condições operacionais de CFD ( $[CQO]_0 = 2145 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 48 |
| <b>Fig. V. 1-</b> Esquema do tratamento a aplicar para obter água para rega.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 57 |



---

## Índice de Tabelas

---

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela II. 1-</b> Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais (Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 9  |
| <b>Tabela II. 2</b> – Aplicação do processo de coagulação-floculação com coagulantes orgânicos no tratamento de águas residuais. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 20 |
| <b>Tabela III. 1</b> – Caracterização do efluente vinícola .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 30 |
| <b>Tabela III.2</b> – Identificação da planta, com descrição da espécie, subespécie, parte recolhida e número de herbário. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 31 |
| <b>Tabela IV. 1</b> Resultados da concentração de ferro, cobre, sódio, potássio, cálcio e magnésio presentes em 500 mg de coagulantes orgânicos em pó <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen), <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota), <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada), <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd. (sementes) e <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes) em mg/L....                                                                                     | 39 |
| <b>Tabela IV. 2</b> – Melhores condições operacionais de coagulantes em pó <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen), <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota), <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada), <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd. (sementes), <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes) e sulfato de alumínio para o processo CFD ( $[CQO]_0 = 2145$ mg O <sub>2</sub> /L, turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h). .... | 39 |
| <b>Tabela IV. 3</b> - Condições de mistura aplicadas no processo de coagulação-floculação-decantação. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 44 |
| <b>Tabela IV. 4-</b> Concentração residual de alumínio (Al <sup>3+</sup> ) (mg/L) em função da dosagem de polieletrólito (PVPP). ( $[CQO]_0 = 2145$ mg O <sub>2</sub> /L, turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298K, tempo de sedimentação 12h).....                                                                                                                                                                                                                   | 49 |
| <b>Tabela A. 1</b> – Efeito da dosagem vs pH na remoção de CQO.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 58 |
| <b>Tabela A. 2</b> – Efeito da dosagem vs pH na remoção de turbidez.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 59 |
| <b>Tabela A. 3</b> – Efeito da dosagem vs pH na remoção de SST. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 60 |
| <b>Tabela A. 4</b> – Efeito do tipo de mistura na remoção de CQO, turbidez e SST. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 61 |
| <b>Tabela A. 5</b> – Efeito da adição de PVPP na remoção de CQO, turbidez, SST, volume de borra e lixiviação de Al <sup>3+</sup> .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 62 |

---

## Lista de Abreviações

---

|                  |                                  |
|------------------|----------------------------------|
| CBO <sub>5</sub> | Carência bioquímica de oxigênio  |
| CFD              | Coagulação-floculação-decantação |
| COP              | Coagulante orgânico em pó        |
| CQO              | Carência química de oxigênio     |
| EV               | Efluente vinícola                |
| PVPP             | Polivinilpirrolidona             |
| SST              | Sólidos suspensos totais         |

# I. INTRODUÇÃO

---

## I.1 Enquadramento

---

O efluente vinícola (EV) é considerado um dos efluentes mais tóxicos para o ambiente, devido à sua elevada carga orgânica e teor em polifenóis. O seu elevado conteúdo em sólidos, bem como a sua cor são capazes de impedir a luz de penetrar nas águas de rios e lagos. Este efluente, no entanto, é considerado sazonal, pois o pico de produção de EV é obtido durante as vindimas, sendo diminuído durante o resto do ano.

De forma a encontrar uma alternativa de tratamento, foi testado um método inovador, no qual o EV passará por um pré-tratamento de coagulação-floculação-decantação e depois por um processo de oxidação avançado. O projeto foi intitulado “Enhanced degradation of organic pollutants by pre-treatment with organic coagulants powder followed by Fe(II)-EDDS-HA photo-Fenton system, mediated by UV-C, UV-A and solar light radiation”. O projeto contou com a participação de vários investigadores de diferentes áreas: Nuno Jorge<sup>1,2</sup>; Ana R. Teixeira<sup>2</sup>; Joana Sousa<sup>2</sup>; Márcia Teixeira<sup>2</sup>; José R. Fernandes<sup>3</sup>; Marco S. Lucas<sup>2</sup>; José A. Peres<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> *Campus da Auga, Campus Universitário de Ourense, Universidad de Vigo, As Lagoas, 32004, Ourense, España, e-mail: [njorge@uvigo.es](mailto:njorge@uvigo.es)*

<sup>2</sup> *Centro de Química de Vila Real (CQVR), Departamento de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), Quinta de Prados, 5001-801, Vila Real, Portugal*

<sup>3</sup> *Centro de Química de Vila Real (CQVR), Departamento de Física, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD), Quinta de Prados, 5001-801, Vila Real, Portugal*

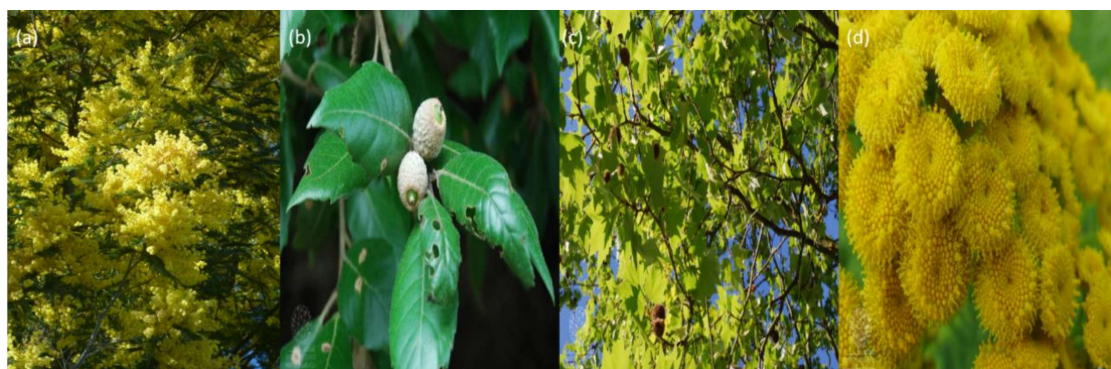
Este projeto foi financiado pelo Projeto INTERACT - Integrative Research in Environment, Agro-Chains and Technology - NORTE-01-0145-FEDER-000017; Projeto INNOVINE & WINE - Innovation Platform of Vine and Wine - NORTE-01-0145-FEDER-000038; Centro de Química de Vila Real (CQVR) through UIDB/00616/2020 and UIDP/00616/2020; FCT project I&D Projecto Exploratório Investigador 2015 - action number IF/00802/2015 gerido por Marco S. Lucas.

---

## I.2 Motivação e Objetivos

---

Nos últimos anos, foram desenvolvidos vários estudos para a produção de coagulantes naturais sustentáveis e ecológicos como alternativa aos coagulantes inorgânicos e sintéticos para o tratamento de efluentes (Camacho et al. 2017). Nos últimos anos, tem sido muito utilizada a *Moringa oleifera* Lam. na produção de coagulantes orgânicos como alternativa aos coagulantes inorgânicos (Ndabigengesere and Narasiah 1998). (Vunain et al. 2019) descobriu que as sementes de *Moringa oleifera* Lam. podiam ser secas a elevadas temperaturas (105°C), trituradas e consequentemente utilizadas em pó no tratamento de efluentes domésticos. Com base nesta pesquisa, foram produzidos neste trabalho diversos coagulantes orgânicos em pó (COP), utilizando espécies de plantas nunca antes utilizadas no tratamento de efluentes: *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes) and *Tanacetum vulgare* L. (sementes) (Fig. I. 2).



**Fig. I. 1** – (a) *Acacia dealbata* Link., (b) *Quercus ilex* L., (c) *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd., (d) *Tanacetum vulgare* L.

Os efluentes vinícolas são tóxicos para o ambiente, devido à sua elevada carga orgânica, nomeadamente polifenóis e substâncias recalcitrantes muito difíceis de degradar. A biodegradação de compostos recalcitrantes é geralmente lenta e na maior parte das vezes os compostos orgânicos são convertidos em compostos intermediários que se acabam por acumular (Bello et al. 2019). Nos últimos anos, os processos de oxidação avançados (POA) têm sido estudados como uma alternativa de tratamento de efluentes, baseados na geração de radicais hidroxilo ( $\text{HO}^\bullet$ ), os quais possuem uma grande capacidade de oxidação ( $E_{\text{HO}^\bullet}^0 = 2.80 \text{ V}$ ). Após este tratamento, moléculas orgânicas complexas são oxidadas pelos radicais  $\text{HO}^\bullet$  em moléculas mais pequenas, ou

completamente mineralizadas em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água (H<sub>2</sub>O) (Wang et al. 2016).

Neste trabalho, foi realizado o processo de foto-Fenton no tratamento de um efluente vinícola, de forma a biodegradar de forma mais rápida e segura os compostos recalcitrantes. O process de POA foi otimizado pela adição de EDDS (Ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid) e HA (hydroxylamine hydrochloride) num sistema Fe(II)-EDDS-HA, baseado no estudo realizado por (Han et al. 2014), em que nesse estudo a velocidade das reações de degradação de um composto orgânico (Orange G), foram substancialmente aumentadas, porque (1) o EDDS impede que o ferro precipite e mantém uma concentração mais elevada em solução, (2) a hidroxilamina é capaz de regenerar o Fe<sup>3+</sup> em Fe<sup>2+</sup> aumentando a velocidade de produção de radicais HO<sup>•</sup>. Baseado no trabalho de (Moreira et al. 2017; Rodríguez-Chueca et al. 2017) foram também testados diferentes tipos de radiação (UV-C, UV-A, luz solar) de forma a impulsionar a degradação dos compostos orgânicos presentes no efluente vinícola.

Considerando os temas abordados neste capítulo, os objetivos propostos para este Estágio Final de Curso são:

- (1) Estudar a possibilidade de produzir e caracterizar COPs para o tratamento de efluentes;
- (2) Otimizar o efeito dos COPs no processo de coagulação-floculação-decantação;
- (3) Otimizar o processo de coagulação-floculação-decantação através da adição de um polímero sintético (polivinilpirrolidona);
- (4) Avaliar o efeito dos COPs no ambiente em comparação com o sulfato de alumínio.

---

### **I.3 Organização do trabalho**

---

Este trabalho resulta de um estudo, em que o tratamento de um efluente vinícola é realizado pela combinação de um processo físico-químico de coagulação-floculação-decantação com um processo de oxidação avançada. O trabalho foi realizado no Centro de Química de Vila Real, no Laboratório de Tecnologias Agroambientais, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, nos meses de Março – Maio 2020, e insere-se em um conjunto de trabalhos a realizar para o PhD Auga, Sustentabilidade e Desenvolvimento, Escola Internacional de Doutoramento (Eido), Campus da Auga, Universidade de Vigo, Ourense.

Este trabalho encontra-se estruturado em diferentes capítulos, incluindo a Introdução, Revisão Bibliográfica, Material e Métodos, Resultados e Discussão e finalmente Conclusões e Perspectivas Futuras.

No Capítulo I, é apresentado o trabalho no global, desde a problemática dos efluentes vinícolas até aos tratamentos utilizados no seu tratamento. É dada ênfase aos objetivos principais de cada tratamento (coagulação-floculação-decantação e processos de oxidação avançada). Neste capítulo são apresentados também os principais objetivos deste trabalho.

No Capítulo II, é apresentada uma introdução geral relativamente ao efluente vinícola, modo de produção, qual a sua composição geral e principais problemáticas associadas a sua libertação sem tratamento prévio. Neste capítulo é apresentado também uma revisão bibliográfica sobre o tratamento de coagulação-floculação-decantação, as principais conclusões obtidas ao longo dos anos, as questões associadas com este tipo de tratamentos, as vantagens e as limitações.

No capítulo III, é apresentado o Material e Métodos, com uma descrição detalhada das metodologias utilizadas no desenvolvimento deste trabalho, bem como o equipamento e reagentes que permitiram obter os resultados.

No Capítulo IV, encontram-se descritos os Resultados e Discussão dos tratamentos utilizados. Neste trabalho, é realizada uma caracterização inicial dos coagulantes orgânicos em pó. O trabalho é depois dividido de acordo com a otimização efetuada aos coagulantes: efeito do pH vs dosagem do coagulante, efeito das condições de agitação, efeito da adição de um polieletrólito (polivinilpirrolidona, PVPP) e concentração residual de alumínio presente após o tratamento.



Finalmente no Capítulo V, são apresentadas as principais conclusões deste trabalho e propostos novos trabalhos com base nestas pesquisas.

---

#### I.4 Lista de publicações

---

(1) Jorge, N.; Teixeira, A.R.; Sousa, J; **Teixeira, M**; Fernandes, J.R; Lucas M.S; Peres, J.A. “PRODUCTION OF ORGANIC COAGULANTS POWDER FOR WINERY WASTEWATER TREATMENT”, XXVI Encontro Galego-Portugues de Química (A ser submetido em 2021 para comunicação oral, devido à pandemia de Covid - 19);

(2) Jorge, N.; Teixeira, A.R.; Sousa, J; **Teixeira, M**; Fernandes, J.R; Lucas M.S; Peres, J.A. “DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS BY FE(II)-EDDS-HA PHOTO-FENTON SYSTEM MEDIATED BY SOLAR RADIATION”, XXVI Encontro Galego-Portugues de Química (A ser submetido em 2021 para comunicação oral, devido à pandemia de Covid - 19).

---

#### I.5 Bibliografia

---

- Bello MM, Raman AAA, Asghar A (2019) A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Saf Environ Prot* 126:119–140. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.03.028>
- Camacho FP, Sousa VS, Bergamasco R, Teixeira MR (2017) The use of *Moringa oleifera* as a natural coagulant in surface water treatment. *Chem Eng J* 313:226–237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.031>
- Han D, Wan J, Ma Y, et al (2014) Enhanced decolorization of Orange G in a Fe (II)-EDDS activated persulfate process by accelerating the regeneration of ferrous iron with hydroxylamine. *Chem Eng J* 256:316–323. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.006>
- Moreira SI, Lucas MS, Tavares PB, et al (2017) Disinfection of simulated and real winery wastewater using sulphate radicals: Peroxymonosulphate/ transition metal/ UV-A LED oxidation. *J Clean Prod* 149:805–817. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.02.135>
- Ndabigengesere A, Narasiah KS (1998) Use of *Moringa Oleifera* Seeds as a Primary Coagulant in Wastewater Treatment. *Environ Technol* 19:789–800. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/09593331908616735>
- Rodríguez-Chueca J, Amor C, Mota J, et al (2017) Oxidation of winery wastewater by sulphate radicals: catalytic and solar photocatalytic activations. *Environ Sci Pollut Res* 24:22414–22426. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9896-2>
- Vunain E, Mike P, Mpeketula G, et al (2019) Evaluation of coagulating efficiency and water borne pathogens reduction capacity of *Moringa oleifera* seed powder for treatment of domestic wastewater

from Zomba, Malawi. J Environ Chem Eng 7:103118. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103118>

Wang N, Zheng T, Zhang G, Wang P (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. J Environ Chem Eng 4:762–787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>

## II. ESTADO DE ARTE

---

### II.1 Efluente vinícola

---

#### *II.1.1 Origem do efluente vinícola*

---

O efluente vinícola (EV), é o produto residual de muitas operações independentes do processamento de uvas, mosto e vinho e operações de higienização nas adegas (Agustina et al., 2008), o que origina grandes volumes de águas residuais, atingindo valores de 3000 a 5000 L ton<sup>-1</sup> de uvas esmagadas (Kumar and Kookana, 2006; Souza et al., 2013). O EV, resulta assim de um conjunto de fatores desde a perda de produto e de várias atividades de limpeza durante a maceração e prensagem das uvas, da lavagem de cubas de fermentação, barricas de madeira e outros equipamentos com características únicas dependendo de cada processo (Souza et al., 2013).

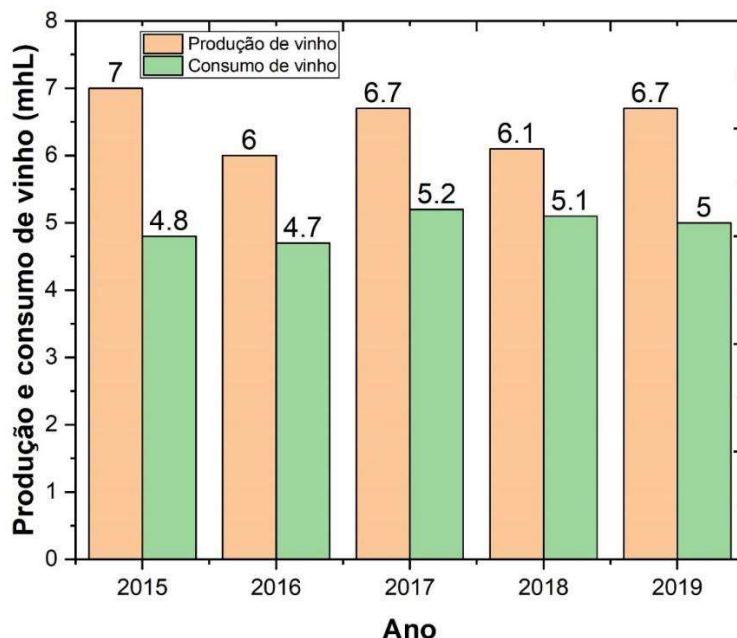
As vindimas realizam-se num período de 6 a 20 semanas, entre finais de agosto até outubro, na qual são desempenhados diversos processos como a colheita, receção, desengace, esmagamento e maceração das uvas e a fermentação do mosto. As operações de maturação, estabilização, clarificação e engarrafamento de vinho realizam-se durante o resto do ano (Agustina et al., 2008).

O EV é caracterizado por grandes alterações sazonais, tanto em qualidade como em quantidade, devido a diferentes fatores, como a época do ano, o tipo de vinho produzido, as técnicas de produção utilizadas e a dimensão da adega.

Durante a fase de vindima, as águas residuais produzidas englobam um conteúdo orgânico considerável e taxas de fluxo elevadas, quando comparadas com os fluxos provenientes dos restantes períodos de vinificação. Assim, os efluentes só são direcionados para as estações de tratamento de águas residuais (ETAR) nesse período, enquanto que no resto do ano isso não acontece. Isto faz com que haja um custo operacional mais elevado nas ETARs, pois na época em que não se realiza a vinificação, o efluente é caracterizado por um baixo teor em carbono, e é necessário manter uma concentração adequada de biomassa nos reatores biológicos. Além disso, estes sistemas tradicionais de tratamento são incapazes de eliminar compostos recalcitrantes de elevado peso molecular (Amaral-Silva et al., 2016).

Em Portugal, o volume de produção e consumo de vinho em 2019, foi de 6.7 e 5.0 mhl, o que representam aumento de 10% em produção e uma diminuição de 2.7% em

relação a 2018. No entanto, tal como se observa na Fig. II.1, desde 2015 que se tem observado um aumento do consumo de vinho em Portugal, chegando-se a atingir valores de produção de vinho em 2019 muito semelhantes a 2015 (OIV, 2019). Isto significa que nos últimos quatro anos a procura tem aumentado, o que leva a uma maior produção de vinho, o que por sua vez leva a um aumento da produção de EV.



**Fig. II. 1-** Produção e consumo de vinho em Portugal (OIV, 2019)

### *II.1.2 Caracterização do efluente vinícola*

O EV, em regra geral, tem um pH compreendido entre 3 e 4, uma carência química de oxigénio (CQO) que varia entre os 320 a 296119 mg O<sub>2</sub>/L, uma carência bioquímica de oxigénio (CBO<sub>5</sub>) que varia entre os 125 a 130000 mg O<sub>2</sub>/L (Mosse et al., 2011; Souza et al., 2013), valores muito acima do limite legal estabelecido pelo o Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto (Tabela II.1). Este também contém resíduos sólidos, como caules, películas, sementes, engaço das uvas, entre outras impurezas.

Os principais constituintes orgânicos que constituem o EV são os açúcares solúveis (frutose e glicose), os ácidos orgânicos (tartárico, láctico e acético), os álcoois (glicerol e etanol), os compostos de elevado peso molecular, como os polifenóis, taninos e lenhina (Chapman et al., 2001; Souza et al., 2013), e os compostos fenólicos (ácidos fenólicos e antocianinas) que são considerados os principais compostos antioxidantes das uvas (Masi et al., 2015).

**Tabela II. 1-** Valores limite de emissão (VLE) na descarga de águas residuais (Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto)

| Parâmetros                                                 | Expressão dos resultados | VLE                                             |
|------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|
| pH                                                         | Escala Sorensen          | 6,0-9,0                                         |
| Carência Bioquímica de Oxigénio - CBO <sub>5</sub> , 20 °C | mg O <sub>2</sub> /L     | 40                                              |
| Carência Química de Oxigénio - CQO                         | mg O <sub>2</sub> /L     | 150                                             |
| Sólidos Suspensos Totais - SST                             | mg/L                     | 60                                              |
| Alumínio                                                   | mg AL/L                  | 10                                              |
| Ferro total                                                | mg Fe/L                  | 2,0                                             |
| Polifenóis totais                                          | mg ácido gálico/L        | 0,5                                             |
|                                                            |                          | 10                                              |
| Fósforo total                                              | mg P/L                   | 3 (em águas que alimentem lagoas ou albufeiras) |
|                                                            |                          | 0,5 (em lagoas ou albufeiras)                   |
| Azoto total                                                | mg N/L                   | 15                                              |

### *II.1.3 Problemas de contaminação associados ao efluente vinícola*

A introdução do EV no ambiente sem um tratamento adequado, tem um impacto significativo, provocando poluição da água, degradação dos solos, odores e emissões de carbono na atmosfera. A descarga de EV pode também levar à eutrofização nos recursos hídricos, induzindo à asfixia dos seres vivos aquáticos, pode alterar as propriedades físico-químicas das águas subterrâneas, afetando a cor, o pH e a condutividade elétrica. A acidez elevada do efluente pode reduzir a disponibilidade de nutrientes das plantas e até inibir o crescimento das plantas (Ioannou et al., 2015).

Os compostos fenólicos, também podem representar uma ameaça para o ambiente, se estes forem libertados sem tratamento (Ioannou et al., 2015; Strong and Burgess, 2008), uma vez que alguns desses compostos são tóxicos para humanos, animais e muitos microrganismos, mesmo em baixas concentrações e também são particularmente resistentes à degradação biológica (Ioannou et al., 2015; Nair et al., 2008).

### *II.1.4 Processos de produção do vinho*

Como se pode observar na Fig. II.2, a produção de vinho é muito complexa, dependendo do tipo de vinho a ser produzido, características associadas, volume de produção, entre outras. Neste capítulo é apresentado uma pequena descrição de cada etapa da produção desde a receção das uvas, vinificação, estabilização e engarrafamento.

#### *II.1.4.1 Receção das uvas*

As uvas são recebidas na adega como cachos inteiros se colhidas manualmente ou por máquina de vindimar. A vindima por máquina tem a vantagem de recolher várias toneladas de uvas num curto espaço de tempo, no entanto tem várias desvantagens associadas, tais como: a recolha de material que não uvas (caules, folhas, pequenos animais, etc), incapacidade de escolha de uvas sãs de uvas com *Botrytis*, etc (Jacobson, 2006).

#### *II.1.4.2 Desengace e esmagamento*

Os cachos são transferidos diretamente para o desengaçador para a remover material que venha junto com as uvas. Nesta fase o engaço é separado das uvas. Esta parte é muito importante para a qualidade dos vinhos (Jacobson, 2006).

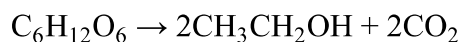
#### *II.1.4.3 Maceração*

Nesta fase, as uvas são esmagadas (ou prensadas) para libertar o mosto e iniciar o processo de maceração. A maceração facilita a extração de nutrientes, aromas e outros constituintes da polpa, película e sementes. Para os vinhos brancos, a maceração é mantida a um mínimo e raramente dura mais do que algumas horas. O mosto que escorre livremente das uvas esmagadas é, geralmente, combinado com o mosto produzido pela prensagem.

Para vinhos tintos, a maceração é prolongada e ocorre simultaneamente com a fermentação alcoólica. O álcool gerado pela ação das leveduras aumenta a extração de antocianinas e promove a absorção de taninos das sementes e películas (bagaço). Os compostos fenólicos solubilizados dão aos vinhos tintos propriedades básicas como cor, flavour e aroma. Proporcionam também as suas características de envelhecimento e amadurecimento. Além disso, o etanol aumenta a remoção de compostos aromáticos na polpa e nas películas. (Jackson, 2008).

#### *II.1.4.4 Fermentação alcoólica*

A fermentação alcoólica, é o processo de transformação anaeróbica dos açúcares, principalmente glicose e frutose, em etanol e dióxido de carbono. Este processo, é realizado por leveduras e também por algumas bactérias como a *Zymomonas mobilis*, e pode ser resumido pela Eq. II.1 (Moreno-Arribas and Polo, 2009):



Eq. II.1

Além do etanol, vários outros compostos são produzidos durante a fermentação alcoólica, como álcoois superiores, ésteres, glicerol, ácido succínico, diacetil, acetoina e 2,3-butanodiol. A principal levedura utilizada na fermentação alcoólica é a *Saccharomyces cerevisiae* que existe na película da uva. Leveduras ativadas secas, nutrientes e vitaminas, também podem ser adicionados neste processo. Para manter o aroma do mosto, o processo de fermentação é realizado a uma temperatura de 15 e 18°C (Cardoso, 2007).

#### II.1.4.5 Fermentação malolática

A fermentação malolática (FML), é por definição a conversão enzimática do ácido L-málico em ácido L-lático, um processo secundário que, geralmente, ocorre posteriormente à fermentação alcoólica do vinho, mas que também podem ocorrer em simultâneo (Kourtis et al., 2001). Esta transformação de ácido málico para ácido lático não é realmente um processo de fermentação, mas sim uma reação enzimática realizada pelas bactérias do ácido lático (BAL) após a sua fase de crescimento exponencial. A FML é realizada principalmente pela *Oenococcus oeni*, uma espécie que pode suportar um pH baixo (<3,5), níveis elevados de etanol (>10 vol.%) e elevados níveis de SO<sub>2</sub> (50 mg/L) encontrados no vinho. Espécies mais resistentes como *Lactobacillus*, *Leuconostoc* e *Pediococcus* também se podem desenvolver no vinho e contribuir para o processo, especialmente se o pH do vinho exceder os 3,5 (Davis et al., 1986; Moreno-Arribas and Polo, 2009; Wibowo et al., 1985).

#### II.1.4.6 Decantação

A decantação é um processo realizado após a fermentação alcoólica e malolática dos mostos, em que o líquido é separado das borras por passagem para outra cuba (Cardoso, 2007). Quando o mosto atinge o final da fermentação, torna-se seco e pode ser chamado vinho (a secura é definida quando o mosto atinge o valor de 0,2 g sacarose/100 mL, ou 2 g sacarose/L) (Jacobson, 2006).

#### II.1.4.7 Maturação

Cada variedade de vinho e cada enólogo estabelece critérios no período de tempo em que um vinho é deixado em barris para amadurecer. A maturação em barris acrescenta

diferentes elementos e componentes de sabor no vinho. Os componentes do sabor podem variar desde "baunilha" a "fumeiro". Os interiores dos barris são carbonizados (também chamado de tosta) a vários graus, desde uma tosta ligeira a uma tosta grande. Os barris são escolhidos pelo perfil do sabor e aroma que um enólogo deseja. Quanto mais tempo um vinho permanece num barril, mais extração de substâncias e mais complexo se torna o perfil de sabor. A maioria dos vinhos premium são vinhos que estagiam em barrica entre 6 meses a 2 anos.

Os barris requerem adições contínuas de vinho para mantê-los cheios (topping), pois este vai sendo continuamente evaporado com o tempo, pois a madeira é porosa. O enchimento de um barril impede a formação de bolsas de ar e reduz o contacto do vinho com o ar, diminuindo a oxidação deste. De meses a meses, durante os primeiros anos, o vinho é retirado dos barris separando-se o resíduo (borras) do vinho, para que possa ser retirado dos barris. No vinho, é então verificado o teor de sulfuroso ( $\text{SO}_2$ ), que garante a proteção contra os microrganismos que deterioram o vinho. O vinho é depois recolocado nos barris para continuar o processo de maturação. A decantação ajuda assim a clarificar gradualmente o vinho (Jacobson, 2006).

#### *II.1.4.8 Clarificação e filtração*

Após a fermentação alcoólica, o vinho apresenta uma elevada turbidez, porém durante sua maturação, é clarificado por decantação, centrifugação, colagem ou filtração (Cardoso, 2007). A clarificação dos vinhos promove a remoção das partículas em suspensão no vinho, seguida pela sedimentação gradual das partículas e por fim a decantação de modo a separá-los das borra e reduzir a sua turbidez (Ribéreau-Gayon et al., 2006).

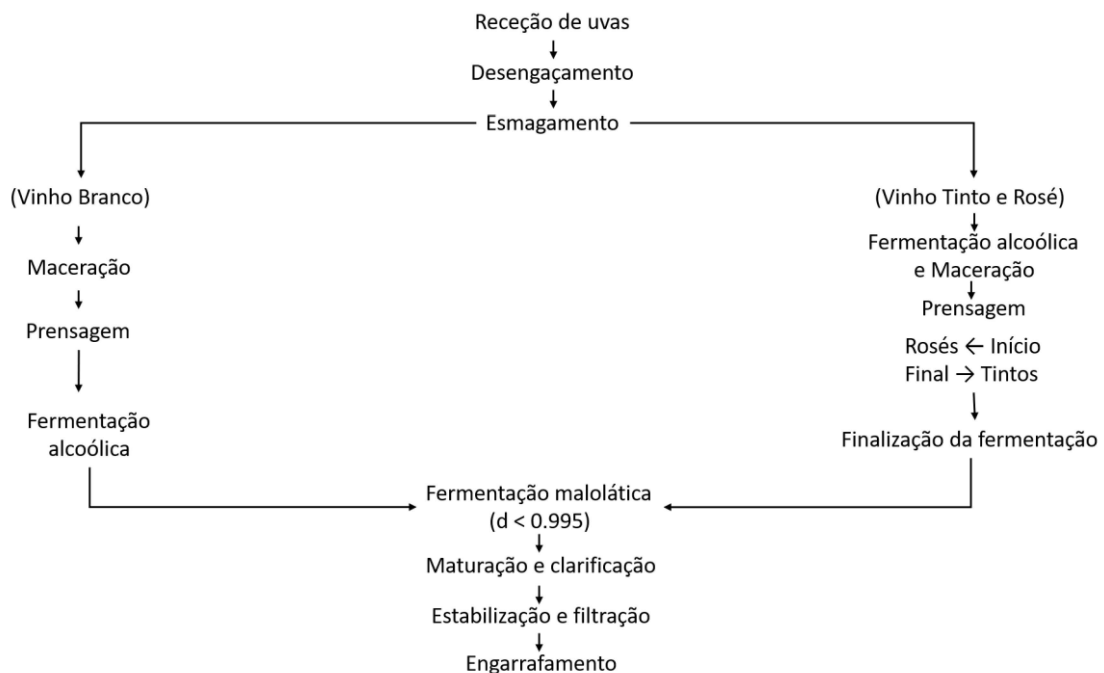
#### *II.1.4.9 Estabilização*

A precipitação tartárica ocorre frequentemente nos vinhos engarrafados devido à presença de iões  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  no pH do vinho. Estes iões reagem com o ácido tartárico formando precipitações de bitartarato de potássio ou tartarato de cálcio no vinho (Moreno-Arribas and Polo, 2009). Este sal é insolúvel a baixas temperaturas, o que provoca a formação de cristais. Para evitar a formação destes cristais no vinho, este é estabilizado a baixas temperaturas ( $-4^\circ\text{C}$ ). Esta prática é sempre realizada antes do engarrafamento, e provoca a formação, precipitação dos cristais, sendo depois eliminados por meio de filtração (Cardoso, 2007).



#### II.1.4.10. Engarrafamento

O vinho é engarrafado em máquinas especiais que evitam o contacto com o ar, evitando a oxidação e contaminação. O vinho passa por uma série de etapas até ser engarrafado. Primeiro as garrafas devem ser lavadas, uma vez que dentro das garrafas, mesmo em garrafas novas, podem existir vidros, pós ou outros pequenos fragmentos de vidro, resíduos de tratamento superficial, bolores, água condensada e insetos. Apesar de a legislação não ser clara quanto à lavagem obrigatória, os engarrafadores devem evitar esses riscos, tornando-se numa parte importante na fase do engarrafamento (Cardoso, 2007).



**Fig. II. 2** – Processo de produção de vinho (Jackson, 2008).

---

## II.2 Processo de Coagulação-Floculação-Decantação

---

A coagulação-floculação-decantação é um método simples e eficiente no tratamento de águas residuais, e tem sido amplamente utilizado para o tratamento de vários tipos de águas residuais, tais como efluentes de indústrias de produção de óleo de palma, de indústrias têxteis, indústrias de produção de papel, lixiviados de aterros sanitários, entre outros (Ahmad et al., 2005; Lee et al., 2014; Tatsi et al., 2003; Wong et al., 2006; Yue et al., 2008; Zhong et al., 2003).

A coagulação é um processo essencial no tratamento de águas residuais. As partículas coloidais existentes no efluente, em regra geral, têm carga negativa na superfície, o que leva a estabilização das partículas em suspensão. Com a coagulação, as moléculas orgânicas e os coagulantes interagem, alterando as propriedades superficiais das partículas coloidais, provocando assim a destabilização através da neutralização das cargas, uma vez que os coagulantes possuem cargas positivas. Isto, faz com que haja uma ausência de forças repulsivas entre as partículas coloidais, proporcionando a agregação destas e originando flocos que ao crescerem facilitam a separação dos sólidos através de decantação e/ou filtração por gravidade, realizando o processo de floculação (Howe et al., 2012). É importante dizer, que é preciso ter cuidado com a dose que se usa, pois se for em excesso pode criar o efeito inverso, tornando as partículas novamente estáveis em suspensão (Silva, 2016).

---

### II.2.1 Fundamentos do processo

---

#### II.2.1.1 Adsorção por neutralização de cargas

A adsorção por neutralização de cargas é o processo mais importante quando são aplicados coagulantes metálicos. Quando adicionamos os coagulantes metálicos, as partículas orgânicas instáveis são destabilizadas. Desta forma, o exterior da partícula coloidal é desestabilizado e colide com outras partículas criando flocos removíveis (Silva, 2016).

#### II.2.1.2 Precipitação de coagulantes (ou coagulação em flocos)

Os precipitados de hidróxidos metálicos dependem de vários fatores como a quantidade de coagulante adicionado, do pH da solução e da concentração de alguns tipos de coloides na água. Quando o coagulante é adicionado em doses mais elevadas e com

um pH relativamente alto, tende à formação de precipitados de hidróxidos metálicos (Amir et al., 2009; Liu et al., 2012). Neste caso, os precipitados dos flocos tendem a arrastar as partículas através dos coagulantes hidróxido-metálicos à medida que as suspensões vão sedimentando (Silva, 2016; Tzoupanos and Zouboulis, 2008). A coagulação por precipitação é o processo mais utilizado quando existe floculação e sedimentação, devido à maior eficiência a uma maior gama de pH e também devido a uma maior facilidade operacional (Liu et al., 2012; Silva, 2016).

#### *II.2.1.3 Coagulação por adsorção*

O processo de coagulação por adsorção é definido como a desestabilização dos coloides em solução por adsorção de longas cadeias de hidróxidos promovidas pelas variações de pH, em condições alcalinas, na superfície da partícula oxidada. No mecanismo de adsorção e neutralização da carga após a adição de coagulante, a hidrólise de iões metálicos ocorre com a posterior adsorção de espécies hidrolisadas, geralmente de carga positiva, na superfície dos coloides, levando a uma desestabilização. A adsorção é causada pela atracção mútua da carga oposta e/ou da força de massa de Van der Waals (Silva, 2016).

#### *II.2.1.4 Ligação entre partículas*

Um tipo especial de coagulação por adsorção é chamado de floculação de ligação entre partículas. Na floculação por ligação de partículas, o mecanismo de adsorção e formação de ligações deve-se à adição de polímeros naturais ou sintéticos como coagulantes. Quando o agente coagulante entra em contacto com a partícula coloidal, este adsorve alguns dos grupos reacionais causando desestabilização em ambas as partículas. Por sua vez, as frações livres dos polímeros das partículas anteriormente destabilizadas são adsorvidas na superfície de outras partículas, promovendo a sua agregação (Silva, 2016).

### *II.2.2 Tipos de coagulantes:*

---

#### *II.2.2.1 Coagulantes metálicos*

Os coagulantes metálicos mais usais são à base de sais de alumínio e ferro, sendo caracterizados como sulfato de alumínio, sulfato ferroso, sulfato férrico, cloreto férrico (Tatsi et al., 2003), embora a cal alcalina (CaO), bem como a cal hidratada sejam também utilizadas como coagulantes (Chauhan and Dikshit, 2012; Santo et al., 2012), que

adicionalmente são empregues para promover e manter a alcalinidade, melhorando assim o processo (Ismail et al., 2012; Silva, 2016).

Quando os coagulantes metálicos são adicionados à água, os iões metálicos sofrem uma hidrólise rápida, desenvolvendo uma série de espécies de metais (Labanowski et al., 2010). Estas espécies dependem principalmente do pH, da concentração do coagulante (Aygun and Yilmaz, 2010) e da velocidade de mistura. No entanto, os coagulantes de alumínio e ferro podem ser utilizados para formar coagulantes poliméricos inorgânicos. Estes coagulantes são gerados por soluções concentradas, parcialmente neutralizadas de alumínio ou ferro com uma base como o hidróxido de sódio, antes da sua utilização no processo de coagulação (Silva, 2016).

#### *II.2.2.2 Polímeros*

Os polímeros são compostos orgânicos, sintéticos ou naturais, que podem atingir dimensões de grande amplitude, compostos de cadeias de grupos designados por "monómeros", frequentemente mais pequenos e que podem ser utilizados em combinação com outros coagulantes tais como alumínio ou cloreto férrico para fins de otimização de remoção de sólidos. Devido às suas grandes dimensões e características de carga, os polímeros podem promover a desestabilização através de pontes, neutralização de carga, ou ambos (Brostow et al., 2009).

Os polímeros orgânicos frequentemente utilizados no tratamento de águas residuais são catiónicos (carga positiva), aniónicos (carga negativa), ou não iónicos (carga neutra), e são categorizados em dois grupos principais: floculantes de poliacrilamidas de peso molecular muito elevado (PAMs) com diferentes grupos ativos, que podem ser aniónicos, catiónicos ou não iónicos, ou floculantes catiónicos de baixo a médio peso molecular baseados em (non-)dimetilamina quaternizada (poliaminas) e cloreto de dialildimetilamônio (DADMACs) (Tripathy and De, 2006).

#### *II.2.2.3 Coagulantes orgânicos*

Os coagulantes formados a partir de plantas têm a capacidade de flocular partículas coloidais e reduzir a turbidez, a CQO e a cor das águas residuais. Vários exemplos incluem *Moringa oleifera* Lam., *Dactylis glomerata* L., *Festuca ampla* Hack., *Daucus carota* L., *Vitis vinífera* L., *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd, *Quercus ilex* L., *Acacia dealbata* Link e *Tanacetum vulgare* L. (Fig. II.3).



*Moringa oleifera* Lam.



*Dactylis glomerata* L.



*Daucus carota* L.,



*Vitis vinifera* L.,



*Quercus ilex* L.



*Acacia dealbata* Link



*Festuca ampla* Hack.,



*Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd



*Tanacetum vulgare* L.

**Fig. II. 3** – Representação gráfica das plantas que podem ser utilizadas como coagulantes orgânicos.

A fim de compreender melhor estes tipos de plantas, foi apresentado neste capítulo um pequeno resumo da morfologia de algumas plantas e alguns aspetos importantes relacionados com os seus constituintes.

A *Moringa oleifera* Lam., pertence à família Moringaceae, e é uma planta de crescimento rápido e amplamente disponível nos trópicos e subtropicais com grande importância económica para a indústria alimentar e médica (Becker and Makkar, 1999). As sementes são ricas em óleo e proteínas e também podem ser utilizadas para a purificação da água. As raízes são abundantes em especiarias. As folhas são ricas em carotenoides, ácido ascórbico e ferro (Richter et al., 2003).

A erva-de-combos (*Dactylis glomerata* L.) é um membro importante da família Poaceae. A sua cultura tem sido importante para a produção de forragem e de feno há mais de cem anos (Casler et al., 2000). A erva-de-combos varia amplamente nas características taxonómicas, que permite a sua distinção dentro da família Poaceae (Catalán et al., 2004). A erva-de-combos inclui espécies diploides ( $2n = 14$ ) e tetraploides ( $2n = 28$ ) (Lumaret and Barrientos, 1990). Estas variedades de poliploides têm sido amplamente utilizadas em pastagens devido à sua boa nutrição, elevado rendimento, e boa tolerância à sombra; assim, desempenham um papel importante na criação de animais (Zeng et al., 2014).

O género *Daucus*, pertence à família Apiaceae (Umbelliferae), abrange cerca de 60 espécies anuais e bienais, distribuídas na sua maioria nas regiões temperadas do norte do planeta. Os frutos da *Daucus carota* L. (cenoura selvagem), popularmente conhecidos como "nanheshi" na China, uma medicina tradicional chinesa, têm sido utilizados para o tratamento de ancilostomíase, hidropisia, doenças renais crónicas e infeções da bexiga (Fu et al., 2010), devido a uma vasta gama de efeitos farmacológicos, incluindo atividades antibacterianas (Rossi et al., 2007), antifúngicas (Tavares et al., 2008), anti-helmínticos, hepatoprotetoras (Bishayee et al., 1995) e citotóxicas (Yang et al., 2008). Em Portugal continental existem cinco subespécies de *Daucus carota*: *Daucus carota* L. subsp. *carota*, *Daucus carota* subsp. *sativus* (Hoffm.) Schubl. & G. Martens, *Daucus carota* subsp. *gummifer* (Syme) Hook. Fil, *Daucus carota* subsp. *maximus* (Desf.) Ball e *Daucus carota* subsp. *halophilus* (Brot.) A. Pujadas (Tavares et al., 2008).

A planta *Tanacetum vulgare* (tansy) é uma erva perene e é conhecida como Atanásia, Atanásia-das-boticas, Erva-de-São-Marcos, Erva-dos-vermes, Joina-das-searas, Tanaceto e Tanásia. Por volta de 1525, foi listada (pela editora "Tansey") como

"necessária para um jardim" na Grã-Bretanha. Tansy era considerado uma cura para os parasitas intestinais, reumatismo, problemas digestivos, febres, feridas, sarampo e menos frequente utilizado para tratar irregularidades menstruais e induzir menstruação (Dubey et al., 2010; Le Strange, 1977). Durante a Idade Média e mais tarde, foram utilizadas doses elevadas desta planta para induzir abortos (Kingsbury, 1964). Contraditoriamente, esta planta era também utilizada para ajudar as mulheres a conceber e para prevenir abortos espontâneos (Le Strange, 1977). O principal constituinte químico da planta é o óleo volátil ou óleo de tansy. Além disso, um composto amargo e amorfo, a tanacetina ( $C_{11}H_{16}O_4$ ), está presente principalmente nas flores (Dubey et al., 2010). Para além da tanacetina, a flor pode conter vários monoterpenóides (Gabel et al., 1992). O teor de óleo essencial das flores tansy é cerca do dobro do das folhas (Dobos et al., 1990). A planta também contém os seguintes constituintes: tanacetina, ácido tânico, vestígios de ácido gálico, óleo volátil, uma substância semelhante à cera, albuminoides, ácidos tartárico, cítrico e málico, vestígios de ácido oxálico, açúcar levogyre, resina, ácido metarábico, parabina, e fibra lenhosa (Dubey et al., 2010).

A leguminosa *Acacia dealbata* Link é uma planta nativa da Austrália que se tornou uma espécie invasora na Europa. A propagação mundial da *A. dealbata* aumentou mais de 60% na última década (Casas et al., 2020). As suas flores exercem um papel fundamental na capacidade de colonização, levando à escassez de espécies pouco desenvolvidas, devido à interferência alopatrica causada pelo crescimento de flores e pela decomposição no solo, que mantém a toxicidade dos percolados do solo durante muito tempo (Carballeira and Reigosa, 1999; Souza-Alonso et al., 2014). Os extratos de flores da *A. dealbata* podem ser utilizados em perfumes, mas a utilização destes extratos como corantes ou agentes bioativos ainda está em desenvolvimento. A gestão de resíduos florais pode incluir bioconversão em produtos de valor acrescentado papel, composto, biogás para produção de eletricidade, produtos alimentares, como nutrientes e aditivos, bioadsorventes, etc. (Waghmode et al., 2018).

### *II.2.3 Aplicação do processo de coagulação-floculação-decantação no tratamento de efluentes*

---

Na Tabela II.2, são observados alguns exemplos de estudos realizados no tratamento de águas residuais industriais, que apresentam as condições operacionais e as eficiências alcançadas.



Num estudo realizado por (Ndabigengesere and Narasiah, 1998) foi produzida uma solução, utilizando água da torneira para extrair os componentes orgânicos de sementes de *Moringa oleifera* com casca e sem casca. Obteve-se uma redução da turbidez de 105 para 10 NTU (90%), semelhante aos resultados conseguidos após a coagulação-floculação-decantação com sulfato de alumínio.

Os coagulantes orgânicos também foram utilizados para o tratamento de efluente de azeite (EA) e efluente vinícola (EV) como observado num estudo realizado por (Rizzo et al., 2010a). Neste estudo, foram adicionados 400 mg L<sup>-1</sup> de solução de quitosana para o efluente de azeite e 20 mg L<sup>-1</sup> para o efluente vinícola. A eficiência de remoção do coagulante quitosana foi considerada elevada em termos de remoção de sólidos suspensos totais (81% e 80% para EA e EV respetivamente) e de turbidez (94% e 92% para EA e EV respetivamente) para ambas as águas residuais. Porém foi observada uma diferença notável em relação à remoção matéria orgânica para os diferentes efluentes (32% e 73% em termos de CQO para EA e EV respetivamente).

**Tabela II. 2** – Aplicação do processo de coagulação-floculação com coagulantes orgânicos no tratamento de águas residuais.

| Tipo de efluente                                  | Coagulantes Orgânicos                            | Condições operacionais                                                               | Resultados                                                                                                 | Referências                         |
|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Água da torneira do laboratório                   | Sementes de <i>Moringa oleifera</i> (MO)         | [MO] = 50 mg L <sup>-1</sup><br>pH = 6,4                                             | Remoção de turbidez = 90%<br>CE= 150 µ mho cm <sup>-1</sup><br>V <sub>borra</sub> = 1,5 mL L <sup>-1</sup> | (Ndabigengesere and Narasiah, 1998) |
| Águas superficiais                                | Óleo de sementes de <i>Moringa oleifera</i> (MO) | [MO] = 50 mg L <sup>-1</sup><br>Sedimentação = 120 min<br>[DC] = 2 g L <sup>-1</sup> | Remoção de turbidez = 89%<br>Remoção de Chlorophyll = 90%                                                  | (Camacho et al., 2017)              |
| Azul de Metileno (AM) e verde de malaquita (VM)   | <i>Daucus carota</i> (DC)                        | pH = 7,0<br>temperatura: 303 K<br>Sedimentação: 30 min                               | Remoção de AM = 87%<br>Remoção de VM = 75%                                                                 | (Kushwaha et al., 2014)             |
| Solução aquosa de Mn(II), Co(II), Ni(II) e Cu(II) | <i>Daucus carota</i>                             | [DC] = 400 mg L <sup>-1</sup><br>pH = 5,25                                           | Remoção de metais pesados >70%                                                                             | (Güzel et al., 2008)                |



|                         |                                         |                              |                       |
|-------------------------|-----------------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| Efluente de azeite (EA) | [Quitosana] = 400 mg<br>L <sup>-1</sup> | Remoção de turbidez =<br>94% |                       |
|                         | pH 4,4                                  | Remoção SST = 81%            |                       |
| Efluente vinícola (EV)  | Quitosana                               | Remoção de turbidez =<br>80% | (Rizzo et al., 2010b) |
|                         | [Quitosana] = 20 mg L <sup>-1</sup>     |                              |                       |
|                         | pH 4,0                                  | Remoção de SST = 94%         |                       |
|                         |                                         | Remoção de CQO = 73%         |                       |

---

#### *II.2.4 Benefícios e limitações do método*

---

O tratamento por coagulação-floculação-decantação é dos processos mais aplicados na depuração de águas residuais. No entanto estes têm algumas vantagens e limitações.

As vantagens deste processo baseiam-se no facto de ser um tratamento simples, envolvendo um procedimento bem conhecido, possui determinadas características que são adequados para determinados tratamentos, incluindo água potável e águas residuais, com equipamento e sistemas de controlo bem desenvolvidos. Tudo isto torna a sua implementação muito mais fácil nos mais diversos setores (Moghaddam et al., 2010; Silva, 2016). Além disso, através da agregação de determinadas partículas, a coagulação favorece a sedimentação de partículas com maiores dimensões favorecendo o tratamento primário. É importante salientar que a eficácia do tratamento primário permite reduzir sólidos em suspensão, carga orgânica (Aygün and Yilmaz, 2010), e também alguns metais perigosos como o crómio (Lofrano et al., 2018).

A utilização de grandes quantidades de resíduos químicos, é contudo, uma desvantagem inerente a este processo, dado que dependem do tipo de coagulante, bem como das condições de operação (Ginos et al., 2006; Kestioğlu et al., 2005; Tatsi et al., 2003). Salienta-se que, na criação deste tipo de resíduos, o transporte e produção origina impactos ambientais. (Howe et al., 2012)

Atualmente, aplicação de coagulantes inorgânicos nas águas residuais é bastante limitada e tem sido reduzida devido a numerosas desvantagens. Tal como observado em muitos estudos, a sua utilização pode ter consequências ambientais na produção de grandes volumes de borras de hidróxido de metal (tóxico) que criam problemas de eliminação, e um aumento da concentração de metais (por exemplo, alumínio) na água tratada, que pode ter implicações na saúde humana (Flatén, 2001; Ward et al., 2006). Estudos epidemiológicos, neuropatológicos e bioquímicos recentes sugerem uma

possível ligação entre a neurotoxicidade do alumínio e a patogênese da doença de Alzheimer (Banks et al., 2006; Polizzi et al., 2002).

Outros inconvenientes incluem a necessidade de grandes quantidades para obter uma floculação eficiente, são altamente sensíveis ao pH, têm uma ineficiente ação em relação a partículas muito finas, baixa atuação em água fria (por exemplo, cloreto de polialumínio) e aplicável apenas em alguns sistemas dispersos (Bratby, 2018; Sharma et al., 2006). A fim de minimizar os inconvenientes dos coagulantes inorgânicos, muitos fatores foram tidos em consideração para encontrar alternativas e reduzir a dosagem dos coagulantes inorgânicos nocivos (Lee et al., 2014).

Para resolver este problema foram desenvolvidos muitos tipos de reagentes naturais para a remoção de poluentes das águas residuais, estes possuem vantagens pois são biodegradáveis e não são um risco para a saúde pública, pelo que são utilizadas várias fontes vegetais, animais ou microrganismos no tratamento de águas residuais (Dkhissi et al., 2018). Em contraste, os coagulantes biopoliméricos e floculantes como a quitosana, alginato e celulose possuem vantagens sobre os sistemas convencionais de polímeros sintéticos/sais inorgânicos. Por exemplo, maior eficiência na remoção de contaminantes, grande formação de flocos com alta densidade, alta resistência mecânica, e propriedades favoráveis de sedimentação (Agbovi et al., 2017) sobre uma vasta gama de pH que produz menos borra sem resíduos metálicos (ferro e/ou alumínio), mesmo em condições alcalinas. Os biopolímeros são relativamente rentáveis, biodegradáveis, biocompatíveis, e podem ser concebidos com desempenho sintonizável com menos formação de poluentes secundários (Agbovi and Wilson, 2018; Sharma et al., 2006).

A utilização de coagulantes orgânicos naturais (CON) não tem nenhum efeito tóxico sobre os corpos de água; além disso, as lamas orgânicas produzidas a partir do processo de coagulação-floculação-decantação podem ser reutilizadas, poupando assim dinheiro para a eliminação destas. Os CON têm sido aplicados com sucesso nos últimos anos no tratamento de água e águas residuais. Os CON podem ser classificados de acordo com a fonte natural de onde são extraídos: sementes de plantas, plantas e animais (Rizzo et al., 2010).

---

## II.3. Bibliografia

---

- Agbovi, H.K., Wilson, L.D., 2018. Design of amphoteric chitosan flocculants for phosphate and turbidity removal in wastewater. *Carbohydr. Polym.* 189, 360–370.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.024>
- Agbovi, H.K., Wilson, L.D., Tabil, L.G., 2017. Biopolymer flocculants and oat hull biomass to aid the removal of orthophosphate in wastewater treatment. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 37–46.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04092>
- Agustina, T.E., Ang, H.M., Pareek, V.K., 2008. Treatment of winery wastewater using a photocatalytic/photolytic reactor. *Chem. Eng. J.* 135, 151–156.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.063>
- Ahmad, A.L., Ismail, S., Bhatia, S., 2005. Optimization of coagulation– flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2828–2834.  
<https://doi.org/10.1021/es0498080>
- Amaral-Silva, N., Martins, R.C., Paiva, C., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R.M., 2016. A new winery wastewater treatment approach during vintage periods integrating ferric coagulation, Fenton reaction and activated sludge. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2207–2215.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.044>
- Amir, T., Ismail, N., Alkarkhi, A.F., Teng, T.T., 2009. Optimization of coagulation process for landfill leachate pre-treatment using response surface methodology (RSM). *J Sust Dev.* 2, 159–167.
- Aygun, A., Yilmaz, T., 2010. Improvement of coagulation-flocculation process for treatment of detergent wastewaters using coagulant aids. *Int. J.* 1, 97–101.
- Banks, W.A., Niehoff, M.L., Drago, D., Zatta, P., 2006. Aluminum complexing enhances amyloid  $\beta$  protein penetration of blood–brain barrier. *Brain Res.* 1116, 215–221.  
<https://doi.org/10.1016/j.brainres.2006.07.112>
- Becker, K., Makkar, H.P.S., 1999. Effects of dietary tannic acid and quebracho tannin on growth performance and metabolic rates of common carp (*Cyprinus carpio* L.). *Aquaculture* 175, 327–335.  
[https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(99\)00106-4](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(99)00106-4)
- Bishayee, A., Sarkar, A., Chatterjee, M., 1995. Hepatoprotective activity of carrot (*Daucus carota* L.) against carbon tetrachloride intoxication in mouse liver. *J. Ethnopharmacol.* 47, 69–74.  
[https://doi.org/10.1016/0378-8741\(95\)01254-B](https://doi.org/10.1016/0378-8741(95)01254-B)
- Bratby, J., 2018. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment. IWA publishing.
- Brostow, W., Lobland, H.H., Pal, S., Singh, R.P., 2009. Polymeric flocculants for wastewater and industrial effluent treatment. *J. Mater. Educ.* 31, 157–166.
- Camacho, F.P., Sousa, V.S., Bergamasco, R., Teixeira, M.R., 2017. The use of *Moringa oleifera* as a natural coagulant in surface water treatment. *Chem. Eng. J.* 313, 226–237.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.031>
- Carballeira, A., Reigosa, M.J., 1999. Effects of natural leachates of *Acacia dealbata* Link in Galicia (NW Spain). *Bot. Bull. Acad. Sin.* 40, 87–92.
- Cardoso, A.D., 2007. O vinho - da uva à garrafa, Segunda. ed. Agrobook, Barcelos.

- Casas, M.P., Conde, E., Ribeiro, D., Fernandes, E., Domínguez, H., Torres, M.D., 2020. Bioactive properties of *Acacia dealbata* flowers extracts. *Waste and Biomass Valorization* 11, 1–9. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00639-4>
- Casler, M.D., Fales, S.L., McElroy, A.R., Hall, M.H., Hoffman, L.D., Leath, K.T., 2000. Genetic progress from 40 years of orchardgrass breeding in North America measured under hay management. *Crop Sci.* 40, 1019–1025. <https://doi.org/10.4141/P01-032>
- Catalán, P., Torrecilla, P., Rodríguez, J.A.L., Olmstead, R.G., 2004. Phylogeny of the festucoid grasses of subtribe Loliinae and allies (Poaceae, Pooideae) inferred from ITS and trnL–F sequences. *Mol. Phylogenet. Evol.* 31, 517–541. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2003.08.025>
- Chapman, J., Baker, P., Wills, S., 2001. *Winery Wastewater Handbook: Production, Impacts and Management*, Winetitles. ed.
- Chauhan, M.S., Dikshit, A.K., 2012. Decolorization of anaerobically digested molasses spentwash by coagulation. *Am. J. Environ. Eng.* 2, 12–18. <https://doi.org/10.5923/j.ajee.20120201.03>
- Davis, C.R., Wibowo, D.J., Lee, T.H., Fleet, G.H., 1986. Growth and metabolism of lactic acid bacteria during and after malolactic fermentation of wines at different pH. *Appl. Environ. Microbiol.* 51, 539–545.
- Dkhissi, O., El Hakmaoui, A., Souabi, S., Chatoui, M., Jada, A., Akssira, M., 2018. Treatment of vegetable oil refinery wastewater by coagulation-flocculation process using the cactus as a bio-flocculant. *J. Mater. Environ. Sci.* 9, 18–25. <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.1.3>
- Dobos, J., Földesi, D., Zámboi-Németh, É., 1990. EXPERIMENTS FOR DETERMINATION THE OPTIMUM HARVESTING TIME OF *TANACETUM VULGARE* L. *Int. Symp. Med. Aromat. Plants*, XXIII IHC 306 319–323. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.1992.306.40>
- Dubey, S.P., Lahtinen, M., Sillanpää, M., 2010. Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles. *Process Biochem.* 45, 1065–1071. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.03.024>
- Flaten, T.P., 2001. Aluminium as a risk factor in Alzheimer's disease, with emphasis on drinking water. *Brain Res. Bull.* 55, 187–196. [https://doi.org/10.1016/S0361-9230\(01\)00459-2](https://doi.org/10.1016/S0361-9230(01)00459-2)
- Fu, H.W., Zhang, L., Yi, T., Feng, Y.L., Tian, J.K., 2010. Guaiane type sesquiterpenes and other constituents from *Daucus carota* L. *Biochem. Syst. Ecol.* 38, 309–312. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2009.12.017>
- Gabel, B., Thiéry, D., Suchy, V., Marion-Poll, F., Hradsky, P., Farkas, P., 1992. Floral volatiles of *Tanacetum vulgare* L. attractive to *Lobesia botrana* den. et schiff. females. *J. Chem. Ecol.* 18, 693–701. <https://doi.org/10.1007/BF00994607>
- Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–hydrogen peroxide oxidation and effect on phytotoxicity. *J. Hazard. Mater.* 133, 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.024>
- Güzel, F., Yakut, H., Topal, G., 2008. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn (II), Co (II), Ni (II) and Cu (II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues. *J. Hazard. Mater.* 153, 1275–1287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.087>
- Howe, K.J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Tchobanoglous, G., 2012. *Principles of water*

- treatment, John Wiley. ed.
- Ioannou, A., L., Puma, L., G., Fatta-Kassinos, D., 2015. Treatment of winery wastewater by physicochemical, biological and advanced processes: A review. *J. Hazard. Mater.* 286, 343–368. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.043>
- Ismail, I.M., Fawzy, A.S., Abdel-Monem, N.M., Mahmoud, M.H., El-Halwany, M.A., 2012. Combined coagulation flocculation pre treatment unit for municipal wastewater. *J. Adv. Res.* 3, 331–336. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2011.10.004>
- Jackson, R.S., 2008. *Wine Science. Principles and Applications*, Terceira. ed. Elsevier Inc., San Diego, California, USA.
- Jacobson, J.L., 2006. *Introduction to Wine Laboratory Practices and Procedures*. Springer Science+Business Media, Inc., USA.
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N., 2005. Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME). *Process Biochem.* 40, 2409–2416. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.09.015>
- Kingsbury, J.M., 1964. *Poisonous Plants of the United States and Canada*, Terceira. ed. Prentice Hall, New Jersey.
- Kourtis, L.K., Arvanitoyannis, I.S., Ph, D., 2001. Implementation of hazard analysis critical control point (HACCP) system to the alcoholic beverages industry. *Food Rev. Int.* 17, 1–44. <https://doi.org/10.1081/FRI-100000514>
- Kumar, A., Kookana, R., 2006. Impact of winery wastewater on ecosystem health – an introductory assessment. *Grape Wine Res. Dev. Corp.*
- Kushwaha, A.K., Gupta, N., Chattopadhyaya, M.C., 2014. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *J. Saudi Chem. Soc.* 18, 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.06.011>
- Labanowski, J., Pallier, V., Feuillade-Cathalifaud, G., 2010. Study of organic matter during coagulation and electrocoagulation processes: Application to a stabilized landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 179, 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.074>
- Le Strange, R., 1977. *A history of herbal plants*, Primeira. ed. Angus & Robertson, London.
- Lee, C.S., Robinson, J., Chong, M.F., 2014. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Saf. Environ. Prot.* 92, 489–508. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.010>
- Liu, X., Li, X.M., Yang, Q., Yue, X., Shen, T.T., Zheng, W., Luo, K., Sun, Y.H., Zeng, G.M., 2012. Landfill leachate pretreatment by coagulation–flocculation process using iron-based coagulants: optimization by response surface methodology. *Chem. Eng. J.* 200, 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.012>
- Lofrano, G., Belgiorno, V., Gallo, M., Raimo, A., Meric, S., 2018. Toxicity reduction in leather tanning wastewater by improved coagulation flocculation process. *Glob. NEST Journal* Global NEST Int. J. 8, 151–158. <https://doi.org/10.30955/gnj.000386>
- Lumaret, R., Barrientos, E., 1990. Phylogenetic relationships and gene flow between sympatric diploid and tetraploid plants of *Dactylis glomerata* (Gramineae). *Plant Syst. Evol.* 169, 81–96. <https://doi.org/10.1007/BF00935987>

- Masi, F., Rochereau, J., Troesch, S., Ruiz, I., Soto, M., 2015. Wineries wastewater treatment by constructed wetlands: a review. *Water Sci. Technol.* 71, 1113–1127. <https://doi.org/10.2166/wst.2015.061>
- Moghaddam, S.S., Moghaddam, M.A., Arami, M., 2010. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mater.* 175, 651–657. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.058>
- Moreno-Arribas, M.V., Polo, M.C., 2009. *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, USA. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-74118-5>
- Mosse, K., Patti, A., Christen, E., Cavagnaro, T., 2011. Review: winery wastewater quality and treatment options in Australia. *Aust. J. Grape Wine Res.* 17, 111–112.
- Nair, C.I., Jayachandran, K., S. Shashidhar, 2008. Biodegradation of phenol. *Afr. J. Biotechnol* 7, 4951–4958.
- Ndabigengesere, A., Narasiah, K.S., 1998. Use of *Moringa oleifera* seeds as a primary coagulant in wastewater treatment. *Environ. Technol.* 19, 789–800. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/09593331908616735>
- OIV, I.O. of V. and W., 2019. STATE OF THE VITIVINICULTURE WORLD MARKET - State of the sector in 2018.
- Polizzi, S., Pira, E., Ferrara, M., Bugiani, M., Papaleo, A., Albera, R., Palmi, S., 2002. Neurotoxic effects of aluminium among foundry workers and Alzheimer's disease. *Neurotoxicology* 23, 761–774. [https://doi.org/10.1016/S0161-813X\(02\)00097-9](https://doi.org/10.1016/S0161-813X(02)00097-9)
- Ribèreau-Gayon, P., Dubourdieu, D., Donèche, B., Lonvaud, A., 2006. *Handbook of enology, Volume 1: The microbiology of wine and vinifications (Vol. 1)*, Segunda. ed. John Wiley & Sons, França.
- Richter, N., Siddhuraju, P., Becker, K., 2003. Evaluation of nutritional quality of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) leaves as an alternative protein source for Nile tilapia (*Oreochromis niloticus* L.). *Aquaculture* 217, 599–611. [https://doi.org/10.1016/S0044-8486\(02\)00497-0](https://doi.org/10.1016/S0044-8486(02)00497-0)
- Rizzo, L., Lofrano, G., Belgiorno, V., 2010a. Olive mill and winery wastewaters pre-treatment by coagulation with chitosan. *Sep. Sci. Technol.* 45, 2447–2452. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487845>
- Rizzo, L., Lofrano, G., Belgiorno, V., 2010b. Olive mill and winery wastewaters pre-treatment by coagulation with chitosan. *Sep. Sci. Technol.* 45, 2447–2452. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487845>
- Rossi, P.G., Bao, L., Luciani, A., Panighi, J., Desjobert, J.M., Costa, J., Casanova, J., Bolla, J.M., Berti, L., 2007. (E)-Methylisoeugenol and elemicin: antibacterial components of *Daucus carota* L. essential oil against *Campylobacter jejuni*. *J. Agric. Food Chem.* 55, 7332–7336. <https://doi.org/10.1021/jf070674u>
- Santo, C.E., Vilar, V.J., Botelho, C.M., Bhatnagar, A., Kumar, E., Boaventura, R.A., 2012. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. *Chem. Eng. J.* 183, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.041>
- Sharma, B.R., Dhuldhoya, N.C., Merchant, U.C., 2006. Flocculants—an ecofriendly approach. *J. Polym. Environ.* 14, 195–202. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0011-x>
- Silva, N.A.A.M., 2016. *Integration Strategies for Wastewater Treatment: Advanced Oxidation Processes*

and Conventional Technologies.

- Souza-Alonso, P., González, L., Cavaleiro, C., 2014. Ambient has become strained. Identification of *Acacia dealbata* Link volatiles interfering with germination and early growth of native species. *J. Chem. Ecol.* 40, 1051–1061. <https://doi.org/10.1007/s10886-014-0498-x>
- Souza, B.S., Moreira, F.C., Dezotti, M.W., Vilar, V.J., Boaventura, R.A., 2013. Application of biological oxidation and solar driven advanced oxidation processes to remediation of winery wastewater. *Catal. Today* 209, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.037>
- Strong, P.J., Burgess, J.E., 2008. Treatment methods for wine-related and distillery wastewaters: a review. *Biorem. J.* 12, 70–87.
- Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Samaras, P., 2003. Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere* 53, 737–744. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00513-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00513-7)
- Tavares, A.C., Gonçalves, M.J., Cavaleiro, C., Cruz, M.T., Lopes, M.C., Canhoto, J., Salgueiro, L.R., 2008. Essential oil of *Daucus carota* subsp. *halophilus*: composition, antifungal activity and cytotoxicity. *J. Ethnopharmacol.* 119, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2008.06.012>
- Tripathy, T., De, B.R., 2006. Flocculation: a new way to treat the waste water. *J. Phys. Sci.* 10, 93–127.
- Tzoupanos, N.D., Zouboulis, A.I., 2008. Coagulation-flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. 6th IASME/WSEAS Int. Conf. HEAT Transf. Therm. Eng. Environ. 309–317.
- Waghmode, M.S., Gunjal, A.B., Nawani, N.N., Patil, N.N., 2018. Management of floral waste by conversion to value-added products and their other applications. *Waste and Biomass Valorization* 9, 33–43. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9763-2>
- Ward, R.J., McCrohan, C.R., White, K.N., 2006. Influence of aqueous aluminium on the immune system of the freshwater crayfish *Pacifastacus leniusculus*. *Aquat. Toxicol.* 77, 222–228. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.12.006>
- Wibowo, D., Eschenbruch, R., Davis, C.R., Fleet, G.H., Lee, T.H., 1985. Occurrence and growth of lactic acid bacteria in wine: a review. *Am. J. Enol. Vitic.* 36, 302–313.
- Wong, S.S., Teng, T.T., Ahmad, A.L., Zuhairi, A., Najafpour, G., 2006. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. *J. Hazard. Mater.* 135, 378–388. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.076>
- Yang, R.L., Yan, Z.H., Lu, Y., 2008. Cytotoxic phenylpropanoids from carrot. *J. Agric. Food Chem.* 56, 3024–3027. <https://doi.org/10.1021/jf7036517>
- Yue, Q.Y., Gao, B.Y., Wang, Y., Zhang, H., Sun, X., Wang, S.G., Gu, R.R., 2008. Synthesis of polyamine flocculants and their potential use in treating dye wastewater. *J. Hazard. Mater.* 152, 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.089>
- Zeng, B., Zhang, Y., Huang, L.K., Jiang, X.M., Luo, D., Yin, G., 2014. Genetic diversity of orchardgrass (*Dactylis glomerata* L.) germplasms with resistance to rust diseases revealed by Start Codon Targeted (SCoT) markers. *Biochem. Syst. Ecol.* 54, 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.bse.2013.12.028>
- Zhong, J., Sun, X., Wang, C., 2003. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. *Sep. Purif. Technol.* 32, 93–98.

[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00067-4)



### **III. MATERIAL E MÉTODOS**

Neste capítulo são descritos os reagentes utilizados, as condições de recolha do efluente vinícola (EV), as técnicas analíticas, métodos de análise dos coagulantes orgânicos em pó (COP) e os métodos experimentais.

---

#### **III.1 Reagentes utilizados e recolha de efluente vinícola (EV)**

---

O reagente sulfato de alumínio (10% v/v,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ) foi fornecido pela Scharlau, a polivinilpirrolidona (10% v/v, PVPP) foi fornecida pela A. Freitas Vilar, o hidróxido de sódio (NaOH) e o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95%)) foram adquiridos à Analar Normapur. A água destilada foi utilizada para preparar as respetivas soluções.

O EV foi recolhido em uma adega Portuguesa, localizada na Região do Douro (norte de Portugal), colocada em pequenos recipientes plásticos e congelado a  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  até à sua utilização.

---

#### **III.2 Técnicas analíticas**

---

Diferentes parâmetros físico-químicos foram determinados, de forma a caracterizar o EV, os quais inclui a turbidez, sólidos suspensos totais (SST), carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio ( $\text{CBO}_5$ ), carbono orgânico total (COT) e polifenóis totais. As principais características do EV podem ser observadas na Tabela III.1.

Os polifenóis totais foram determinados pelo método de Folin-Ciocalteu, adaptado de (Singleton and Rossi, 1965), a análise da carência química de oxigénio (CQO) foi realizada por um reator de CQO HACH Co. e um espectrofotómetro HACH DR 2400 foi utilizado para efetuar a determinação colorimétrica, a carência bioquímica de oxigénio ( $\text{CBO}_5$ ) foi determinada através de um sistema respirométrico OxiTop, a análise de COT foi determinada pela injeção direta de amostras filtradas em um leitor Shimadzu TOC-L<sub>CSH</sub> analyzer, equipado com um ASI-L autosampler, com um detetor NDIR e calibrado com soluções padrão de ftalato de potássio. A determinação da turbidez (Turbidímetro 2100N IS, Hach), sólidos suspensos totais (espectrofotómetro portátil, Hach), pH (3510 pH meter, Jenway) e condutividade elétrica (condutivímetro portátil, WWR C030) seguiram as metodologias da Standard Methods (APHA, 1998).

**Tabela III. 1 – Caracterização do efluente vinícola**

| Parâmetros                                                                | Decreto-Lei Português nº 236/98 | EV    |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------|
| pH                                                                        | 6,0-9,0                         | 4,0   |
| Carência bioquímica de oxigénio - CBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> /L) | 40                              | 550   |
| Carência química de oxigénio – CQO (mg O <sub>2</sub> /L)                 | 150                             | 2145  |
| Biodegradabilidade – CBO <sub>5</sub> /CQO                                |                                 | 0,26  |
| Carbono orgânico total – COT (mg C/L)                                     |                                 | 400   |
| Turbidez (NTU)                                                            |                                 | 296   |
| Sólidos suspensos totais – SST (mg/L)                                     | 60                              | 750   |
| Condutividade elétrica (µS/cm)                                            |                                 | 62,5  |
| Polifenóis totais (mg ácido gálico/L)                                     | 0,5                             | 22,6  |
| Ferro (mg/L)                                                              | 2,0                             | 0,05  |
| Alumínio (mg/L)                                                           | 10,0                            | 0,00  |
| Cobalto (mg/L)                                                            |                                 | 0,00  |
| Cobre (mg/L)                                                              | 1,0                             | 0,014 |
| Manganês (mg/L)                                                           | 2,0                             | 0,016 |
| Potássio (mg/L)                                                           |                                 | 20,5  |
| Cálcio (mg/L)                                                             |                                 | 1,07  |
| Magnésio (mg/L)                                                           |                                 | 0,51  |
| Sódio (mg/L)                                                              |                                 | 0,19  |
| Zinco (mg/L)                                                              |                                 | 10,53 |

### III.3 Preparação de coagulantes orgânicos em pó

Todas as plantas utilizadas neste trabalho foram recolhidas no distrito de Vila Real (Portugal), e transportadas para o Laboratório de Engenharia Ambiental da Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, onde foram armazenadas até serem utilizadas. As espécies *Acacia dealbata* Link., *Quercus ilex* L. e *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd foram recolhidas na localização GPS 41°17'12.9"N 7°44'14.1"W em março de 2020. A espécie *Tanacetum vulgare* L. foi recolhida na localização GPS 41°18'25.2"N 7°42'06.2"W em agosto de 2019. Na Tabela III.2, estão indicadas as subespécies das plantas, a parte recolhida para este estudo e o número de herbário atribuído pela UTAD para a identificação da planta.

Todas as partes vegetais recolhidas foram lavadas e secas numa estufa a 70°C durante 24 horas. Depois, essas partes foram trituradas, através de um moinho, sendo transformadas num pó. O pó moído passou depois por uma peneira, até atingir um diâmetro com uma mesh de 150 µm. O pó foi novamente seco numa estufa 70°C durante 30 min para remover a humidade. Finalmente, o pó foi deixado a arrefecer e armazenado num frasco de plástico selado.

**Tabela III.2** – Identificação da planta, com descrição da espécie, subespécie, parte recolhida e número de herbário.

| Espécie da planta                          | Subespécie  | Parte recolhida                      | Número de herbário |
|--------------------------------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------|
| <i>Acacia dealbata</i> Link.               |             | Pólen                                |                    |
| <i>Quercus ilex</i> L.                     | <i>ilex</i> | Casca de bolota<br>Bolota descascada |                    |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd |             | Semente                              |                    |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L.                |             | Semente                              | HVR22099           |

### III.4 Caracterização do pó vegetal

Os espectros FTIR foram obtidos misturando 2 mg de pó vegetal com 200 mg de KBr. As misturas de pó foram então inseridas em moldes e prensadas a 10 ton/cm<sup>2</sup> para obter os pellets transparentes. As amostras foram analisadas com um espectrómetro de infravermelho de transformação Fourier IRAffinity-1S (Shimadzu) e os espectros de infravermelho em modo de transmissão foram detetados na região de frequência 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>. A caracterização microestrutural, foi realizada pela microscopia eletrónica de varrimento (SEM/ESEM FEI QUANTA - 400). A caracterização mineral (ferro, cobre, sódio, potássio, cálcio e magnésio) foi obtida pela digestão de 500 mg de amostras em pó por ácido nítrico e peróxido de hidrogénio, durante 24 horas. Em seguida, as amostras foram transferidas para um reator (Techne), a 60 °C. A temperatura foi gradualmente elevada para 80 °C, 100 °C, 120 °C até atingir os 150 °C. As amostras foram depois arrefecidas, e foi adicionada uma solução matriz (1.5ml de HNO<sub>3</sub> p.a. conc. em 1000ml de água destilada). Finalmente, as concentrações de cationes foram analisadas por espectroscopia de absorção atómica (EAA), através de um Thermo Scientific iCE 3000 SERIES.

### III.5 Descrição do procedimento coagulação-floculação-decantação em batch

As experiências de coagulação-floculação-decantação foram realizadas num aparelho jar-Test (ISCO JF-4), utilizando 500 mL de efluente vinícola em gobelés de 1000 ml. O equipamento possui um conjunto de 4 agitadores mecânicos, alimentados por um motor capaz de regular a velocidade. No processo CFD, foram testados 5 coagulantes orgânicos em pó ou COP, que incluíam pólen de *Acacia dealbata* Link., casca de bolota e bolota descascada de *Quercus ilex* L., sementes de *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd e sementes

de *Tanacetum vulgare* L. Além dos COP, foi testado um coagulante metálico, sulfato de alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , a 10% v/v), de forma a avaliar a eficiência dos COP no tratamento do EV. Foram realizados vários ensaios a fim de otimizar o processo de coagulação-floculação-decantação:

1) 0,1, 0,5, 1,0 ou 2,0 g/L de COP e sulfato de alumínio foram adicionados a 500 mL de amostra EV a pH de 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 11,0. Após uma mistura rápida de 150 rpm a 3 min e uma mistura lenta de 20 rpm a 20 min, o EV foi deixado em sedimentação durante 12h. Depois, o sobrenadante foi retirado de um ponto localizado a cerca de 2 cm abaixo do topo do nível do líquido do gobelé, para determinar a CQO, turbidez e SST, de modo a que o efeito da dose de coagulante vs pH pudesse ser estudado;

2) Os valores ótimos pré-determinados (pH e dosagem) dos COP e sulfato de alumínio obtidos em (1) foram adicionados à amostra EV. Depois o processo de mistura (rpm/min) foi variado sob diferentes condições de mistura rápida (rpm/min) - mistura lenta (rpm/min) (120/1 - 20/30; 150/3 - 20/20; 150/2 - 50/30; 180/3 - 40/17; 200/2 - 60/30). Após a agitação e sedimentação, conforme descrito em (1), o sobrenadante foi retirado para determinar a CQO, turbidez e SST, para que o efeito do processo de mistura pudesse ser estudado;

3) O valor ótimo pré-determinado (dosagem, pH, mistura) dos COP e sulfato de alumínio obtidos em (1) e (2) foram adicionados à amostra EV. Foram adicionadas diferentes concentrações (5, 45, 85, ou 100 mg/L) de um polieletrólito (PVPP) e o líquido foi misturado de acordo com as condições ótimas obtidas em (2) e o CQO, turbidez e SST foram calculados, de forma a determinar a dosagem ótima de polieletrólito que aumenta a eficácia da coagulação. Após a retirada do sobrenadante, o volume de borra líquida produzida, foi determinada por um cone Imhoff, a partir do nível de borra no fundo dos gobelés de jar-Test. Todas as experiências foram realizadas em triplicado e o desvio padrão observado foi sempre inferior a 5% dos valores reportados.

$X_i$  é definido como um determinado indicador de remoção (%), dos contaminantes presentes no efluente vinícola (turbidez, SST, CQO,  $\text{CBO}_5$  e polifenóis totais) que é determinado pela Eq. III.1 (Peres et al., 2004):

$$X_i (\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} * 100 \quad \text{Eq. III.1}$$

Onde  $C_0$  e  $C_f$  são respetivamente as concentrações inicial e final, do parâmetro  $i$ .

---

### **III.6 Bibliografia**

---

APHA, 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

APHA, AWWA, WEF, 1999. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edn. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.

Peres, J.A., Heredia, J.B. de, Domínguez, J.R., 2004. Integrated Fenton's reagent — coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters. J. Hazard. Mater. 107, 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.09.012>

Singleton, V., Rossi, J., 1965. Colorimetry of Total Phenolics with Phosphomolybdic-Phosphotungstic Acid Reagents. Am J Enol Vitic 16, 144–158.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### IV.1 Caracterização dos coagulantes orgânicos em pó

---

#### IV.1.1 Análise de FTIR

---

Na Fig. IV.1, é apresentado o espectro FTIR dos coagulantes orgânicos em pó das seguintes espécies: *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes) e *Tanacetum vulgare* L. (sementes). A área do espectro foi analisada num intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A análise do espectro da *Acacia dealbata* Link. (pólen) revelou uma banda de 3481,51  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada com a presença dos grupos fenólicos hidroxilos (distensão da banda de OH). As bandas de absorção de 2920,23 e 2848,86  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações C-H e CH<sub>2</sub> do hidrocarboneto alifático. As bandas de absorção 1631,78, 1514,12 e 1454,33  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas à vibração de distensão que representam os anéis aromáticos (Aguilar-López et al., 2012; Lisperguer et al., 2016). A banda 1028,06  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração de distensão da molécula de C-O correspondente à vibração do anel de glucose e da holocelulose e hemicelulose (Aguilar-López et al., 2012; Lee and Lan, 2006; Lisperguer et al., 2016). Da banda de 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  estão incluídas as vibrações de distensão simétricas das moléculas C-O-C e as vibrações de flexão no plano correspondentes às moléculas aromáticas C-H (Lee and Lan, 2006).

A análise do espectro da *Quercus ilex* L. (casca da bolota), evidenciou uma banda de 3500,80  $\text{cm}^{-1}$ , que representa as ligações de hidrogénio dos grupos O-H da celulose e lenhina, a banda de absorção 2883,58  $\text{cm}^{-1}$  referente à distensão simétrica da molécula de C-H e à vibração do grupo CH<sub>2</sub> (Mébarki et al., 2019). As bandas de absorção 1737,86, 1456,25, 1163,07 e 783,09  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com a distensão das moléculas C=O, deformação CH<sub>2</sub>, distensão das moléculas C-O-C e à rotação da molécula de CH<sub>2</sub> dos lípidos (triglicéridos e fosfolípidos). As bandas de absorção 1620,20 e 1519,90  $\text{cm}^{-1}$  indicam a presença de amido I (distensão das moléculas de C=O) e amido II (detenção de deformação NH e distensão das moléculas de C-N relacionadas com proteínas). A deteção das bandas de absorção 1163,07, 1110,99 e 1029,98  $\text{cm}^{-1}$ , está associada com a distensão das moléculas de C-O-C e de C-OH dos hidratos de carbono (celulose e amilose). As bandas de absorção 1163,07, 831,31 e 783,09  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com a presença de

anéis aromáticos em subunidades de fenilpropanoides e de esporopoleninas (Gottardini et al., 2007; Muthreich et al., 2020; Pappas et al., 2003; Schulte et al., 2008; Zimmermann, 2010; Zimmermann and Kohler, 2014).

A análise do espectro FTIR da *Quercus ilex L.* (bolota descascada) revelou uma banda de 3414,00  $\text{cm}^{-1}$  relacionada com ligações de hidrogénio dos grupos O-H da celulose e lenhina e uma banda a 2854,64  $\text{cm}^{-1}$  associada a uma distensão simétrica da molécula de C-H e à vibração do grupo  $\text{CH}_2$  (Mébarki et al., 2019). As bandas de absorção 1745,57, 1463,97, 1159,21, 995,26 e 713,66  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à distensão das moléculas  $\text{C}=\text{O}$ , deformação  $\text{CH}_2$ , distensão das moléculas de C-O-C e à rotação da molécula de  $\text{CH}_2$  dos lípidos (triglicerídeos e fosfolípidos). A banda de absorção de 1651,06  $\text{cm}^{-1}$  está ligada à presença de amido I (distensão  $\text{C}=\text{O}$ , relacionada com a presença de proteínas). As bandas de absorção 1556,55 e 1537,26  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com a presença de amido II (deformação da molécula de NH e distensão da molécula de C-N relacionadas com proteínas). As bandas de absorção 1159,21, 1103,28, 1078,20, 995,26  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas com a distensão das moléculas C-O-C e C-OH ligadas à presença de hidratos de carbono (celulose e amilose). As bandas de absorção 1159,21, 862,18 e 813,96  $\text{cm}^{-1}$  estão ligadas à presença de anéis aromáticos em subunidades fenilpropanóides de esporopoleninas (Gottardini et al., 2007; Muthreich et al., 2020; Pappas et al., 2003; Schulte et al., 2008; Zimmermann, 2010; Zimmermann and Kohler, 2014).

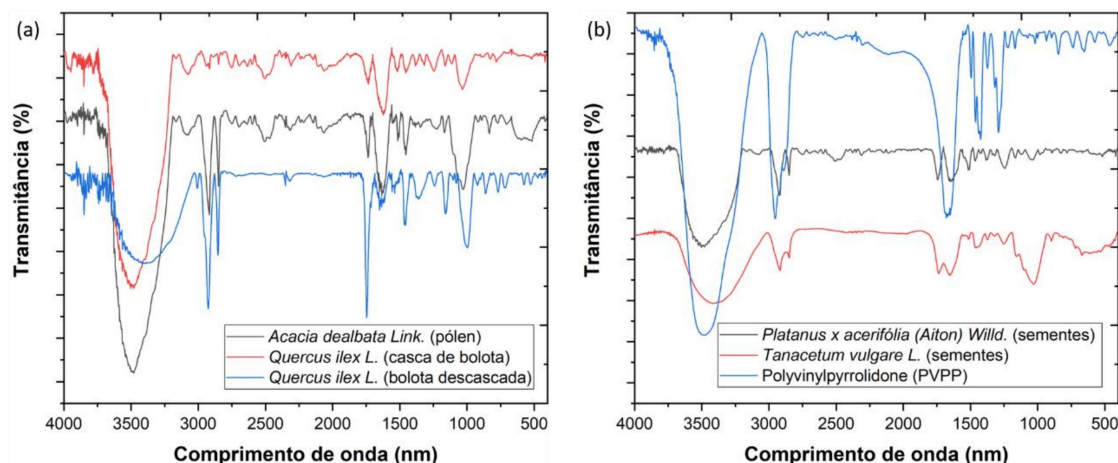
A análise do espectro de FTIR da *Platanus x acerifolia (Aiton) Willd.* (sementes) exibiu uma banda de absorção a 3500,80  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à distensão dos grupos -OH (Mularczyk-Oliwa et al., 2012; Ribeiro et al., 2017). As bandas de absorção de 2920,22 e 2848,86  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à distensão fora-de-fase  $\text{CH}_2$  e dentro-de-fase  $\text{CH}_3$ , respetivamente, característico das cadeias de hidrocarbonetos em lípidos (Kanter et al., 2013; Mularczyk-Oliwa et al., 2012; Zhao et al., 2016). A banda de absorção de 1651,06  $\text{cm}^{-1}$  está associada à presença de amido I (distensão da molécula  $\text{C}=\text{O}$ ) e a banda de absorção 1514,12  $\text{cm}^{-1}$  está ligada à presença de amido II (deformação da molécula NH e distensão da molécula C-N, ambas pertencentes a proteínas). A banda de absorção 1747,50  $\text{cm}^{-1}$  está ligada à presença de lípidos através da distensão da molécula  $\text{C}=\text{O}$  de ésteres metílicos, a banda 1463,97  $\text{cm}^{-1}$  representa a deformação  $\text{CH}_2$ , e a banda 1168,86  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada com a distensão da molécula  $\text{P}=\text{O}$  pertencente a fosfolípidos. A presença de hidratos de carbono foi detetada na região entre 1200-900  $\text{cm}^{-1}$ , associada à distensão da molécula C-O-C, à distensão da molécula C-OH, à deformação da molécula COH e à deformação da molécula COC. Foi também detetada a presença de constituintes

de esporopolenina através das bandas de absorção 1514,2, 1168,86, 893,69 e 827,46  $\text{cm}^{-1}$ , associadas à vibração de anéis aromáticos (Bağcıoğlu et al., 2015; Kanter et al., 2013; Mularczyk-Oliwa et al., 2012; Pappas et al., 2003; Zhao et al., 2016; Zimmermann, 2010; Zimmermann and Kohler, 2014).

A análise FTIR de *Tanacetum vulgare* L. (sementes) apresentou uma banda de absorção a 3419,79  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à presença de grupos hidroxilos (OH) presentes nas proteínas, ácidos gordos, hidratos de carbono e lenhina (Ayo et al., 2014; Vunain et al., 2019), uma banda de 2916,36  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à distensão simétrica de grupos -CH alifáticos ligados aos ácidos gordos (Dubey et al., 2010; Kawsar et al., 2009), uma banda de 2850, 79  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à distensão assimétrica do grupo C-H que pertence à molécula de  $\text{CH}_2$  presente nos ácidos gordos (Araújo et al., 2010), uma banda de 1550,76  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à frequência de distensão da molécula C=O (Selvi et al., 2009), uma banda de 1253,73  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à distensão da molécula C-O de ésteres, éteres, e fenóis (Chang Chien et al., 2007) e uma banda de 1029,98  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à distensão simétrica da molécula C-O (Selvi et al., 2009).

A polivinilpirrolidona (PVPP), foi utilizada como flocculante e a sua estrutura também foi analisada pelo FTIR. Na Fig. IV.1(b) foi observada uma banda a 3481,51  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à distensão da molécula O-H correspondente à distensão do grupo hidroxilo (OH) do PVPP (Borodko et al., 2006), uma banda a 2956,87  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração de distensão assimétrica da molécula de  $\text{CH}_2$  (anel) (Abdelghany et al., 2015), uma banda a 2895,15  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à distensão da molécula C-H (Borodko et al., 2006), uma banda a 1651,06  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à vibração de distensão da molécula C=O do PVPP (Abdelaziz and Abdelrazek, 2007; Abdelrazek et al., 2010; Laot et al., 1999; Lewandowska, 2005), uma banda a 1463,97  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a vibrações tesoura da molécula  $\text{CH}_2$  (Abdelghany et al., 2015), uma banda a 1288,44  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à distensão da molécula C-N ou à distensão da molécula C-O (Tawansi et al., 2005), uma banda a 1228,65  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração de torção da molécula  $\text{CH}_2$  do PVPP e uma banda a 1020,34  $\text{cm}^{-1}$  atribuída à vibração de rotação da molécula  $\text{CH}_2$  do PVPP (Abdelghany et al., 2015; Borodko et al., 2006).

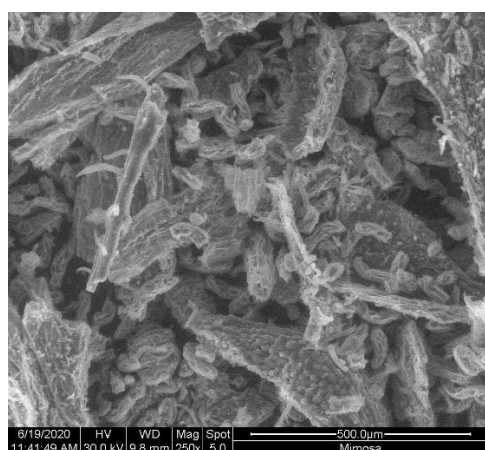




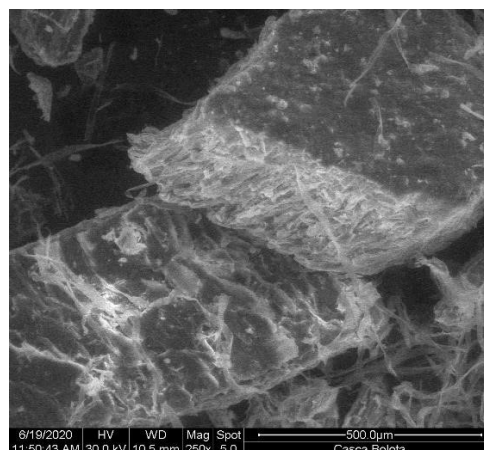
**Fig. IV. 1** – Espectro FTIR de (a) coagulantes em pó *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota) e *Quercus ilex* L. (bolota descascada), (b) *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes), *Tanacetum vulgare* L. (sementes) e Polivinilpirrolidona (PVPP).

#### IV.1.2 Análise Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV)

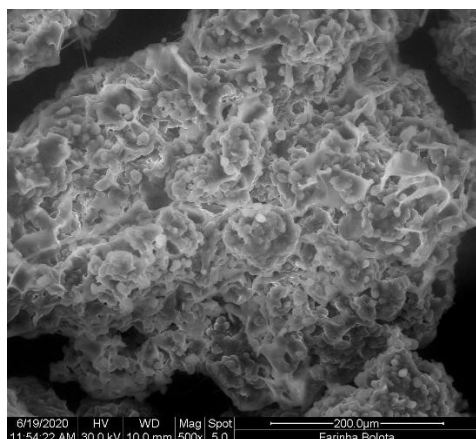
Na Fig. IV. 2, são apresentadas as imagens MEV dos coagulantes orgânicos em pó (COP) utilizados como coagulantes neste trabalho. Observou-se que os materiais orgânicos apresentavam uma morfologia heterogênea e relativamente porosa. Os espaços disponíveis observados nas imagens podem aumentar o processo de adsorção, pois proporcionariam uma elevada área de superfície interna. Além disso, a estrutura das plantas facilita o processo de adsorção iónica devido aos interstícios e devido à presença do componente proteico do pólen, da casca e das sementes, tal como observado na análise FTIR (Vunain et al., 2019). As estruturas esféricas e em cadeia observadas nas imagens MEV podem contribuir para baixar a turbidez do efluente (borra), um facto observado por (Araújo et al., 2010; Boulaadjoul et al., 2018; Vunain et al., 2019).



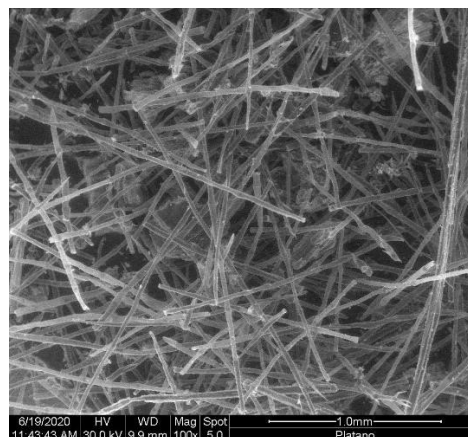
*Acacia dealbata* Link. (pólen)



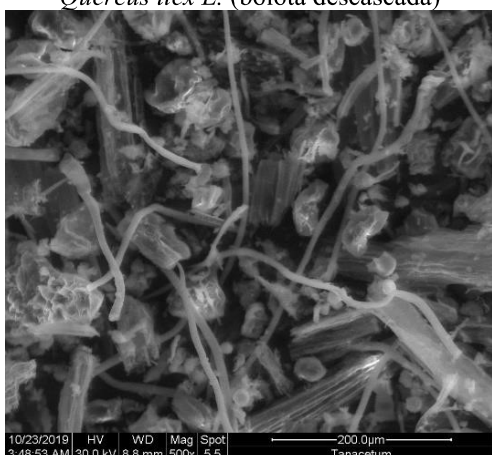
*Quercus ilex* L. (casca da bolota)



*Quercus ilex* L. (bolota descascada)



*Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd (sementes)



*Tanacetum vulgare* L. (sementes)

**Fig. IV. 2** – Imagens de microscopia electrónica de varrimento (MEV) de coagulantes orgânicos em pó *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes) e *Tanacetum vulgare* L. (sementes).

#### IV.1.3 Análise dos minerais

A concentração de ferro, cobre, sódio, potássio, cálcio e magnésio presentes nos COP foi estudada por digestão dos pós em ácido nítrico, e os minerais foram quantificados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA). Os resultados foram apresentados na Tabela IV.1. Todas as plantas exibiram uma baixa concentração de ferro e cobre. No entanto, a concentração de sódio, potássio, cálcio e magnésio foi muito mais elevada. No trabalho realizado por (Iwahashi et al., 1982), observou-se que com o crescimento das plantas, estes minerais acumulam-se nas folhas, pecíolos e caules das plantas. Observou-se também, que as folhas perdem a maioria destes minerais durante o crescimento das plantas, contudo, nos pecíolos e caules a concentração permanece quase a mesma durante a fase estacionária, o que poderia explicar as concentrações detetadas nos COP.

**Tabela IV. 1** Resultados da concentração de ferro, cobre, sódio, potássio, cálcio e magnésio presentes em 500 mg de coagulantes orgânicos em pó *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes) e *Tanacetum vulgare* L. (sementes) em mg/L.

| Coagulantes                                               | Ferro<br>mg/L | Cobre<br>mg/L | Sódio<br>mg/L | Potássio<br>mg/L | Cálcio<br>mg/L | Magnésio<br>mg/L |
|-----------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|------------------|----------------|------------------|
| <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen)                      | 1,6           | 0,4           | 99,5          | 777,4            | 94,8           | 74,9             |
| <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota)                  | 5,2           | 0,2           | 49,2          | 61,5             | 110,6          | 27,4             |
| <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada)                | 0,5           | 0,2           | 45,0          | 407,8            | 22,7           | 26,9             |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd.<br>(sementes) | 3,1           | 0,3           | 54,1          | 137,1            | 81,5           | 45,0             |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes)                    | 2,2           | 0,4           | 626,4         | 633,1            | 311,6          | 126,1            |

## IV.2 Otimização do processo de coagulação-floculação-decantação

Este estudo foi realizado para responder a um dos principais objetivos deste trabalho, produzir e aplicar COP no processo de CFD para o tratamento do efluente vinícola (EV). Para estudar a eficiência dos COP, foi realizada uma coagulação adicional com aplicação de sulfato de alumínio para comparação. O processo de coagulação-floculação-decantação (CFD) passou por 3 fases de otimização: (1) fase 1, em que foi variado o pH e dosagem de coagulante, (2) fase 2, foram variadas as velocidades de agitação rápida e lenta, (3) o processo de CFD foi otimizado pela combinação dos coagulantes com PVPP, um polímero sintético, que atuou como floculante. Os resultados observados nesta seção, permitiram obter as melhores condições operacionais para cada coagulante, os quais foram apresentados na Tabela IV.2.

**Tabela IV. 2** – Melhores condições operacionais de coagulantes em pó *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes), *Tanacetum vulgare* L. (sementes) e sulfato de alumínio para o processo CFD ( $[CQO]_0 = 2145$  mg O<sub>2</sub>/L, turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h).

| Otimização das fases                                      |   | Fase 1 | Fase 2                       |                           |                          |                |
|-----------------------------------------------------------|---|--------|------------------------------|---------------------------|--------------------------|----------------|
|                                                           |   | pH     | Dosagem do Coagulante<br>g/L | Fase 3                    |                          | [PVPP]<br>mg/L |
|                                                           |   |        |                              | Mistura Rápida<br>rpm/min | Mistura Lenta<br>rpm/min |                |
| Coagulante                                                |   |        |                              |                           |                          |                |
| <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen)                      | 3 | 0,1    | 120/1                        | 20/30                     | 45                       |                |
| <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota)                  | 3 | 0,1    | 150/3                        | 20/20                     | 45                       |                |
| <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada)                | 3 | 0,1    | 180/3                        | 40/17                     | 100                      |                |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd.<br>(sementes) | 3 | 0,1    | 150/3                        | 20/20                     | 5                        |                |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes)                    | 3 | 0,1    | 120/1                        | 20/30                     | 5                        |                |
| Sulfato de Alumínio                                       | 5 | 1.0    | 120/1                        | 20/30                     | 5                        |                |

Nas secções seguintes, será demonstrado que a remoção de turbidez, SST e CQO depende de vários fatores (dosagem do coagulante, pH inicial, velocidade de mistura e dosagem do floculante).

#### *IV.2.1 Efeito do pH versus dosagem dos coagulantes (Fase 1)*

---

O processo de coagulação-floculação-decantação (CFD) é essencial para reduzir os sólidos suspensos totais, carga orgânica e cor (Amor et al., 2015). A cor escura do EV deve-se principalmente à presença de altas concentrações de carbono orgânico, principalmente polifenóis, e sólidos em suspensão (Rizzo et al., 2010) e a sua remoção bem-sucedida permite que a luz penetre melhor através da solução, de forma a desencadear a reação do foto-Fenton. Além disso, valores mais baixos de turbidez favorecem também o desempenho do processo de Fenton (Amor et al., 2015). Apesar de este trabalho se focar no processo de CFD, este será um complemento para o processo de foto-Fenton, como foi observado no capítulo I.

O papel de diferentes parâmetros operacionais, tais como pH e dosagem dos coagulantes foram analisados para estabelecer as condições operacionais ideais para o tratamento do EV pelo processo CFD. Nestas experiências, a dosagem de coagulante (0,1, 0,5, 1,0 e 2,0 g/L) e pH do EV (3,0, 5,0, 7,0, 9,0 e 11) foram testados sob as seguintes condições: mistura rápida 150 rpm/3 min, mistura lenta 20 rpm/20 min, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h. Na Fig. IV.3, pode observar-se a eficiência dos coagulantes *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes), *Tanacetum vulgare* L. (sementes) e sulfato de alumínio na remoção da turbidez, SST e CQO.

O valor médio de turbidez detetado no EV foi de 296 NTU e com a aplicação das condições operacionais observadas na Tabela IV.2, a turbidez do EV teve uma diminuição significativa, com uma remoção de 83,0, 85,8, 85,6, 86,4, 86,0 e 97,5% respetivamente. Na Fig. IV.3 verificaram-se remoções de turbidez ligeiramente mais elevadas a pH 11, contudo a diferença entre pH 3,0 e 11 não justificou a aplicação de um pH mais elevado no EV. Esta vertente é importante de um ponto de vista económico, uma vez que o EV tem um pH  $\approx$  3,0, permitindo que não haja custos associados a uma mudança de pH. Outros autores como (Madrona et al., 2010), e (Nkurunziza et al., 2009), também utilizaram coagulantes à base de plantas, e observaram que houve uma remoção de 99,7% e 99,8% de turbidez com a utilização de *Moringa oleifera*.

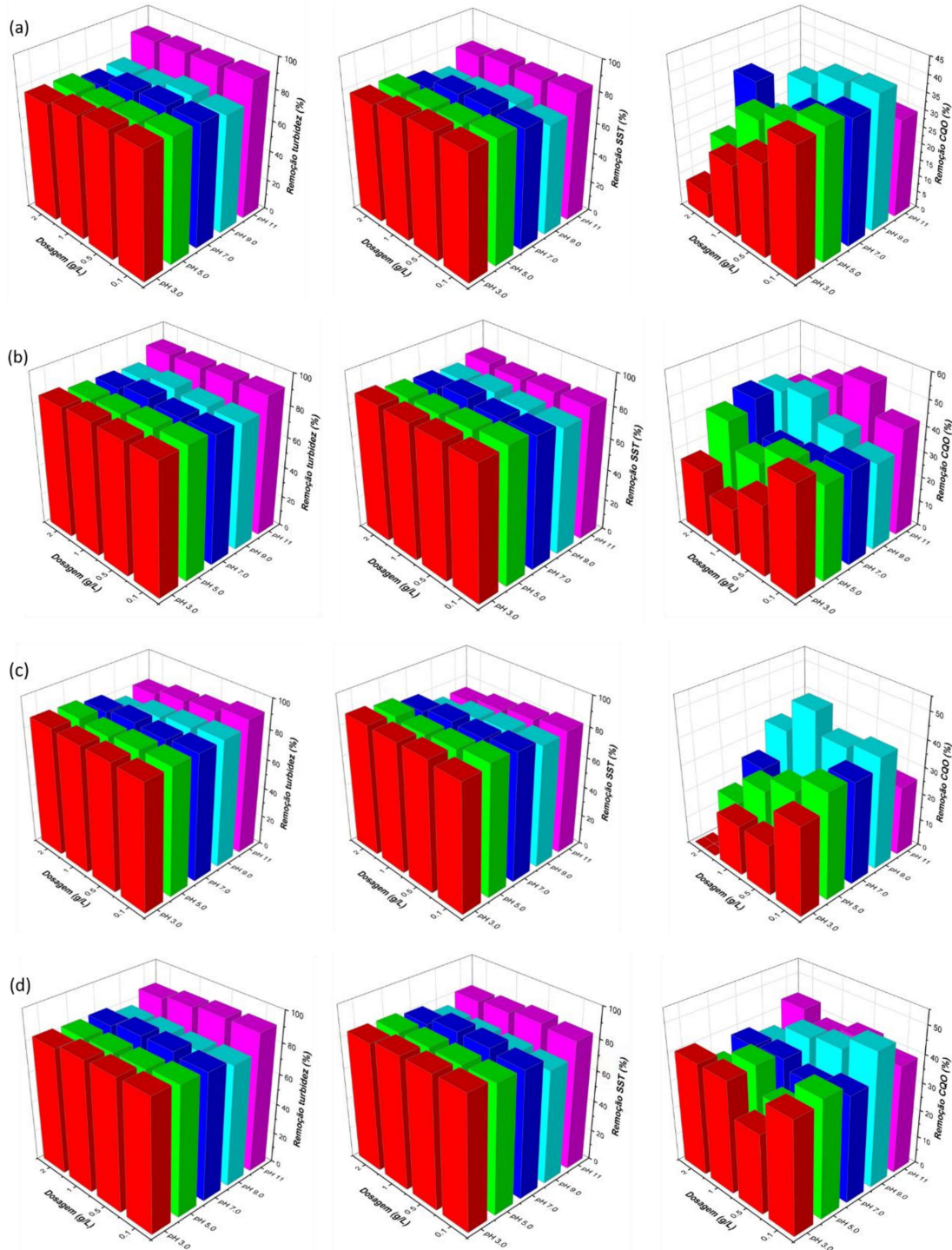
A análise inicial do EV revelou um elevado valor de SST (750 mg/L), o que é muito significativo, uma vez que a legislação portuguesa tem um limite de 60 mg/L. O elevado teor em sólidos suspensos é também um problema porque bloqueia diretamente a penetração da radiação no EV. A aplicação dos coagulantes com as condições operacionais observadas na Tabela IV.2 permitiu uma redução significativa do SST, com 82,5, 85,6, 85,1, 86,4, 84,8 e 84,5% respetivamente. (Chung et al., 2018) também observou uma remoção de 88,5% do SST no efluente de óleo de palma com aplicação de amendoim-okra e gérmen de trigo-okra, os quais possuem uma composição química semelhante à dos coagulantes orgânicos utilizados neste trabalho.

O EV revelou um elevado teor de CQO (2145 mg O<sub>2</sub>/L) sendo muito tóxico para o ambiente e ultrapassando o valor definido pela legislação portuguesa com um limite de 150 mg O<sub>2</sub>/L. A aplicação do processo de CFD diminuiu o teor de CQO em 38,1, 43,5, 32,6, 40,4, 31,1 e 28,7% respetivamente. É evidente que os COP tiveram um efeito semelhante ou superior na remoção do carbono orgânico relativamente ao sulfato de alumínio, o que é importante tendo em conta os efeitos do alumínio sobre a saúde humana (Madrona et al., 2010).

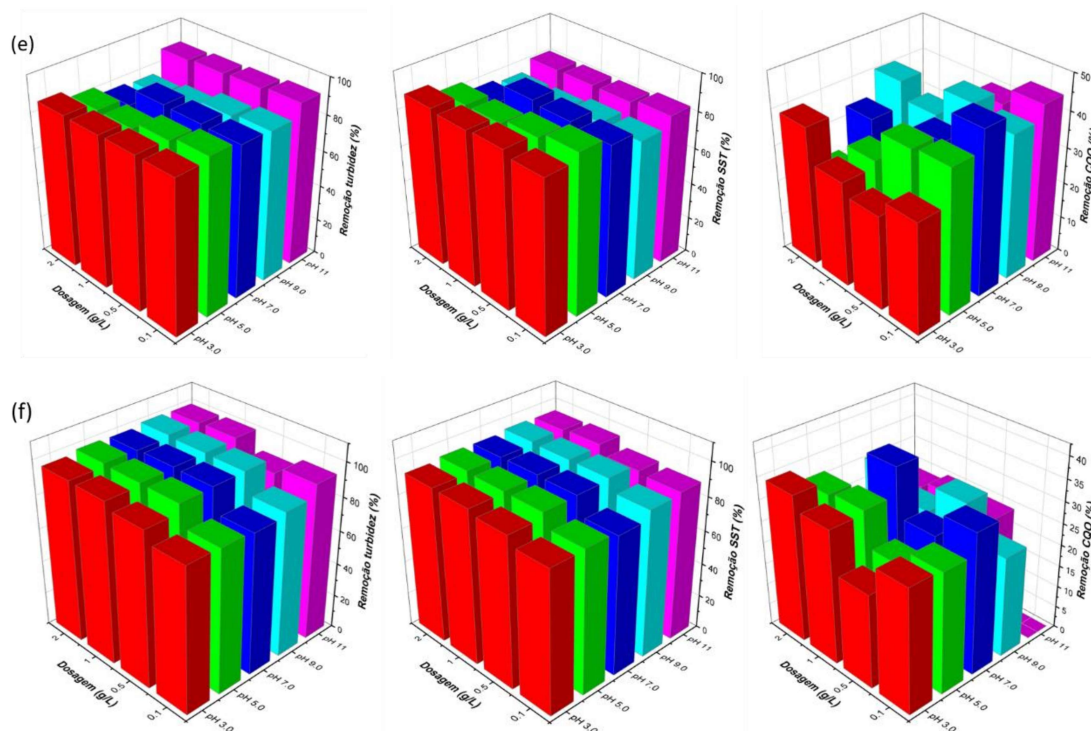
Os elevados níveis de remoção de turbidez, SST e CQO observados com a aplicação de COP estão relacionados com a existência de proteínas, que foram reveladas após a análise FTIR (Fig. IV.1). De acordo com (Ndabigengesere and Narasiah, 1998) e (Camacho et al., 2017), os agentes ativos da coagulação são proteínas catiónicas dimétricas com um peso molecular de aproximadamente 13 kDa com um ponto isoelétrico entre 10 e 11. Portanto, desde o pH 3,0 a 7,0, o comportamento dos coagulantes foi consistente com um mecanismo de interação/neutralização de cargas entre as proteínas carregadas positivamente e as suspensões coloidais carregadas negativamente. A pH 7,0, o mecanismo de coagulação pode envolver tanto a desestabilização de carga como a adsorção/enredamento (coagulação em flocos) pela fase sólida dos COP. A pH 9,0 e 11, acredita-se que a coagulação por COP seja principalmente por adsorção/enredamento (coagulação em flocos). Resultados semelhantes foram também observados por (Graham et al., 2008) após a caracterização de um polímero catiónico à base de tanino da casca de *Acacia mearnsii bark*.

Em relação ao sulfato de alumínio, observou-se uma maior eficiência com uma dosagem mais baixa a pH 5,0 em relação ao pH 3,0. Estes resultados estão de acordo com (R. Braz et al., 2010), que observou uma maior remoção de turbidez, SST e CQO do EV entre pH 5,0 e 7,0. Para entender o processo de desestabilização das partículas coloidais

e as remoções conseguidas com iões metálicos hidrolisados (neste caso alumínio), é necessário considerar a formação e ação dos produtos de hidrólise dos iões metálicos: adsorção e neutralização de cargas, adsorção e interação interpartículas e enredamento em flocos. De acordo com (Howe et al., 2012), a região de operação para precipitação de alumínio, no intervalo de pH de 5,0 a 7,0, envolve a formação de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlHO}_4^-$ , e  $\text{Al}(\text{OH})_2^+ \text{AlHO}_4^{2-}$ .







**Fig. IV. 3-** Efeito do pH vs dosagem de coagulante na eficiência do processo de coagulação-floculação-decantação, após a aplicação de (a) *Acacia dealbata* Link. (pólen), (b) *Quercus ilex* L. (casca da bolota), (c) *Quercus ilex* L. (bolota descascada), (d) *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes), (e) *Tanacetum vulgare* L. (sementes), (f) sulfato de alumínio. Condições operacionais do processo de CFD ( $[CQO]_0 = 2145 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, mistura rápida 150 rpm/3 min, mistura lenta 20 rpm/20 min, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h).

#### IV.2.2 Efeito da agitação (Fase 2)

A fim de aumentar a remoção turbidez, SST e CQO pelo processo CFD, as condições de mistura foram otimizadas. No capítulo IV.2.1, observou-se que o pH e a dosagem de coagulante tiveram uma grande influência no tratamento do EV, no entanto, foi necessário compreender se a agitação também teve efeito no processo de CFD.

Ao pesquisar outros trabalhos relacionados com a coagulação-floculação-decantação, observou-se uma grande variação das condições de mistura aplicadas por outros autores. A fim de se conseguir uma melhor compreensão do efeito de agitação sobre os COP e o sulfato de alumínio, algumas dessas condições de agitação foram aplicadas. Pela observação da Tabela IV. 3, a velocidade de mistura rápida variou entre 120 a 200 rpm e a velocidade de mistura lenta variou entre 20 e 60 rpm.

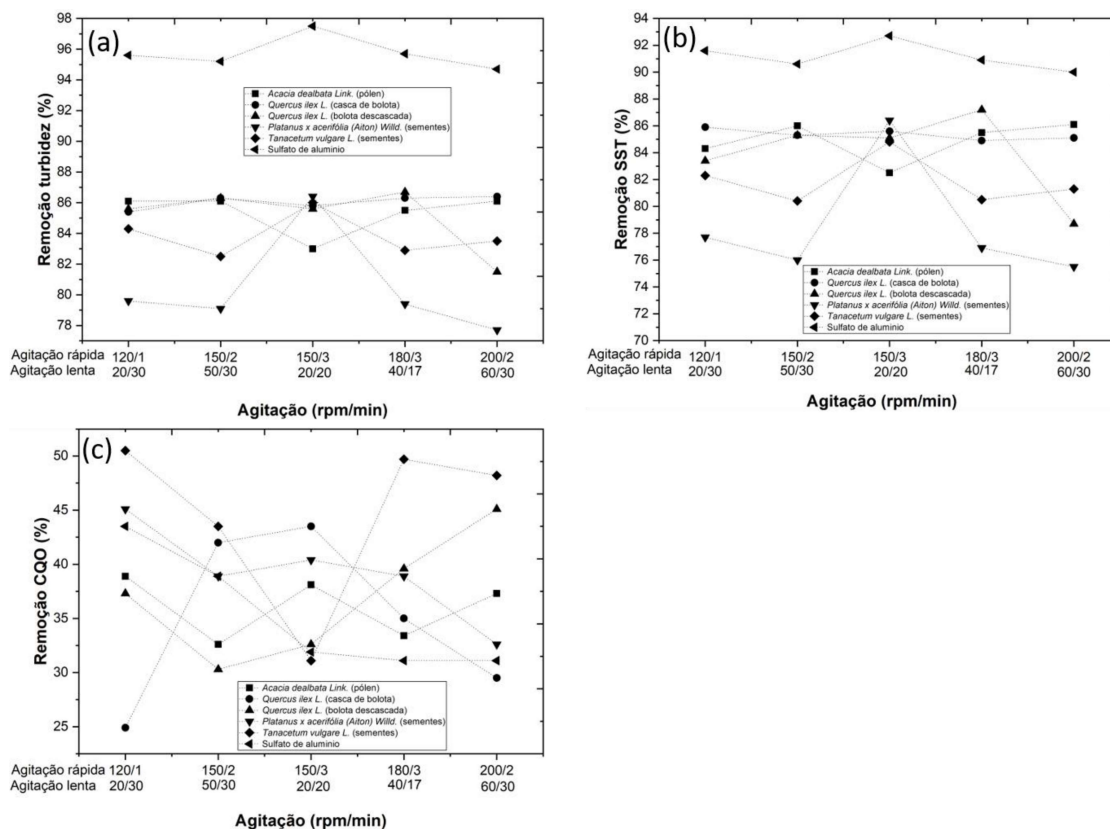
**Tabela IV. 3** - Condições de mistura aplicadas no processo de coagulação-floculação-decantação.

| <b>Velocidade de mistura<br/>rápida<br/>rpm/min</b> | <b>Velocidade de mistura<br/>lenta<br/>rpm/min</b> | <b>Referências</b>                         |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 120/1                                               | 20/30                                              | (Amaral-Silva et al., 2016)                |
| 150/3                                               | 20/20                                              | (Amor et al., 2012; Rui Braz et al., 2010) |
| 150/2                                               | 50/30                                              | (Ishak et al., 2018)                       |
| 180/3                                               | 40/17                                              | (Marañón et al., 2015)                     |
| 200/2                                               | 60/30                                              | (Amuda et al., 2006)                       |

A agitação adequada é necessária tanto quando o coagulante é adicionado, como durante a formação e crescimento dos flocos. À medida que o tamanho das partículas aumenta, a agitação pode quebrar os flocos existentes como resultado de forças abruptas, e a eficácia da colisão das partículas num campo de cisalhamento diminui (Brakalov, 1987; Dominguez et al., 2007; Li et al., 2006). Um equilíbrio dinâmico entre o crescimento de flocos e o estilhamento, leva frequentemente a uma distribuição do tamanho dos flocos num estado estável, onde a limitação do tamanho depende da taxa de cisalhamento aplicada (Dominguez et al., 2007). Se a taxa de cisalhamento efetiva for aumentada, os flocos pré formados podem ser quebrados de uma forma que depende do tamanho do floco em relação à microescala de turbulência (Dominguez et al., 2007), um efeito que foi observado na Fig. IV.4 relativamente aos coagulantes *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Tanacetum vulgare* L. (sementes) e sulfato de alumínio. Na Fig. IV.4, observou-se que com a aplicação das condições de mistura descritas na Tabela IV.2, houve uma elevada remoção de turbidez (86,1, 85,8, 86,7, 86,4, 84,3 e 95,6% respetivamente), de SST (84,3, 85,6, 87,2, 86,4, 82,3 e 91,6% respetivamente) e de CQO (38,9, 43,5, 39,6, 40,4, 50,5 e 43,5% respetivamente).

Observou-se anteriormente que os COP atuavam por um mecanismo de interação/neutralização, enquanto o sulfato de alumínio atuava por um sistema de coagulação de flocos enredados. Os flocos formados por estes coagulantes hidrolisantes tendem a ser bastante fracos, pelo que a quebra ocorre imediatamente, e não é totalmente reversível, e os flocos não se formam completamente quando as condições originais de cisalhamento são restauradas (Dominguez et al., 2007).





**Fig. IV. 4-** Efeito das condições de mistura na remoção de (a) turbidez, (b) SST, (c) CQO. Condições operacionais de CFD ( $[CQO]_0 = 2145 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h).

#### IV.2.3 Efeito do polieletrólito (PVPP) no processo de coagulação-floculação-decantação (Fase 3)

Nos capítulos anteriores, observou-se que o processo CFD é influenciado pelo pH do EV, pela dosagem dos coagulantes e pelas condições de mistura. Neste capítulo foi testado a adição de um polieletrólito, a polivinilpirrolidona (PVPP) para aumentar a eficiência de coagulação.

Os polieletrólitos podem ser utilizados como coagulantes primários para tratamento de águas residuais, mas também podem ser utilizados como auxiliares da coagulação (Amuda et al., 2006; Amuda and Alade, 2006; Sievers et al., 1994), devido à vantagem de serem mais seguros de manusear e facilmente biodegradáveis em comparação com os coagulantes químicos (Amuda and Amoo, 2007; Sievers et al., 1994; Zhu et al., 2004). A polivinilpirrolidona (PVPP) tem sido utilizada há muitos anos na indústria vinícola para a clarificação de vinhos (Cosme et al., 2012). Neste trabalho, a PVPP foi utilizada como floculante, a fim de aumentar a eficiência do processo CFD na remoção da turbidez, SST

e CQO do EV. A concentração de PVPP variou entre 5 a 100 mg/L, com base nos estudos de (Amuda and Amoo, 2007), e considerando as concentrações máximas recomendadas de PVPP nos vinhos (máximo: 80 g/hL) (Laborde et al., 2006; Ribéreau-Gayon et al., 2006).

Na Fig. IV.5 (a), observou-se que a aplicação de diferentes concentrações de PVPP influenciaram a remoção da turbidez do EV. Com a aplicação das concentrações ótimas de PVPP descritas na Tabela IV.2, verificou-se uma remoção de turbidez de 97,6, 98,8, 98,2, 97,3, 98,3 e 99,5% respetivamente. A adição de PVPP aumentou claramente a eficiência dos coagulantes, conseguindo-se remoções muito mais elevadas do que com a aplicação dos coagulantes.

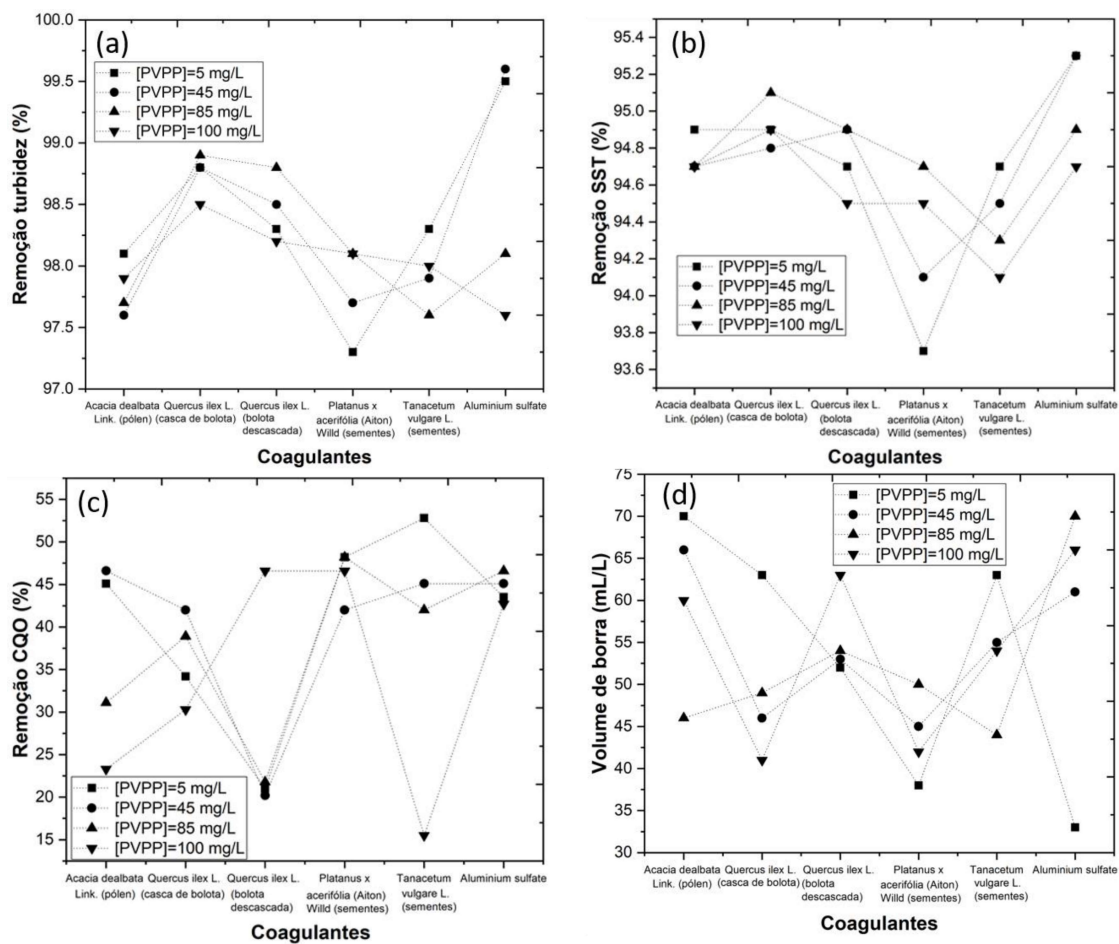
Na Fig. IV.5 (b), pode constatar-se que a remoção do SST também foi influenciada pela concentração de PVPP. Com a aplicação da concentração ótima de PVPP (Tabela IV.2) observou-se uma remoção de SST de 94,7, 94,8, 94,5, 93,7, 94,7 e 95,3% respetivamente. Estes valores estão todos dentro da legislação portuguesa (< 60 mg/L).

Na Fig. IV.5 (c) observou-se que a remoção de CQO também foi melhorada pela adição de PVPP. A aplicação da concentração ótima de PVPP conseguiu uma remoção de 46,6, 42,0, 46,6, 48,2, 52,8 e 43,5% respetivamente. Esta remoção maior, poderá ser associada à formação de um maior número de flocos pela combinação dos coagulantes com a PVPP. Como resultado, a suspensão de um maior número de flocos foi aumentada e, ao mesmo tempo, a remoção de uma maior quantidade de contaminantes orgânicos foi conseguida, devido à acessibilidade de uma maior área de superfície em que a adsorção dos contaminantes orgânicos teve lugar.

A dose ideal de um coagulante ou floculante é definida como o valor acima do qual não há diferença significativa no aumento da eficiência de remoção com uma adição adicional de coagulante ou floculante (Amuda and Alade, 2006; Amuda and Amoo, 2007). No caso dos coagulantes, *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota) e *Quercus ilex* L. (bolota descascada) foram necessárias concentrações mais elevadas de PVPP para alcançar uma maior eficiência do processo de CFD (45, 45 e 100 mg/L), contudo os coagulantes *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes), *Tanacetum vulgare* L. (sementes) e sulfato de alumínio exigiram concentrações mais baixas de PVPP (5 mg/L). Portanto, considerando os resultados obtidos em turbidez, SST e CQO, pode concluir-se que as condições operacionais selecionadas na Tabela IV.2, são as melhores para que cada coagulante atinja o máximo desempenho no processo de CFD.

Em geral, a quantidade e as características da borra produzida durante o processo de coagulação-floculação-decantação dependem do coagulante utilizado e das condições de funcionamento (Amuda and Alade, 2006; Amuda and Amoo, 2007). O volume de borra húmida no fundo do gobelé, após o processo de CFD, foi utilizado para quantificar o volume de borra gerado pelos COP em comparação com o sulfato de alumínio. O volume (mL/L) da borra sedimentada, foi medido por um cone de Imhoff e é mostrado em função do tipo de coagulante e concentração de PVPP na Fig. IV.5 (d).

Após seleção das melhores condições operacionais, os coagulantes em combinação com PVPP produziram 66, 46, 63, 38, 63 e 33 mL/L de borra. Na Fig. IV.5 (d), foi observado que o volume de borra produzida após coagulação com *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota) e *Tanacetum vulgare* L. (sementes), foi reduzido consideravelmente com o aumento da concentração de PVPP. Estes resultados podem dever-se à natureza não iónica da PVPP, que tem um elevado peso molecular, proporcionando assim longas pontes entre pequenos flocos para aumentar o crescimento das partículas. Tem também a capacidade de atrair e manter partículas coloidais em sítios polares na molécula, porque ao contrário dos sais inorgânicos, a PVPP não adiciona peso nem se combina quimicamente com outros iões na água para formar precipitação. Por estas razões, a borra produzida pelos coagulantes em combinação com PVPP foi compacta e reduzida em volume. Estes resultados foram observados anteriormente por outros autores, que empregaram polieletrólitos para aumentar a eficiência da coagulação-floculação-decantação (Aguilar et al., 2002; Amuda et al., 2006; Amuda and Alade, 2006; Amuda and Amoo, 2007; Tatsi et al., 2003). Também, quando comparado com o trabalho de (Amuda and Amoo, 2007), a borra produzida pelos COP-PVPP era muito inferior ao volume de borra do polímero de cloreto férrico (94 mL/L).



**Fig. IV. 5-** Efeito da adição de polieletrólito (PVPP) na remoção de (a) turbidez, (b) SST, (c) CQO, (d) volume de borra. Condições operacionais de CFD ( $[CQO]_0 = 2145 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298 K, tempo de sedimentação 12 h).

#### IV.2.5 Determinação da concentração de alumínio residual

A concentração residual de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) no sobrenadante coagulado, após o tratamento é indicada na Tabela IV.4. Após a realização do processo de CFD com os coagulantes *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes) e *Tanacetum vulgare* L. (sementes), foi observado que os valores de lixiviação do alumínio estavam abaixo do valor da legislação portuguesa ( $<10 \text{ mg Al/L}$ ). Estes valores eram esperados, uma vez que o alumínio representa uma fonte de contaminação para as plantas, conforme observado no trabalho realizado por (Qian et al., 2018). No entanto, após o tratamento combinado com sulfato de alumínio e PVPP, foram observados valores elevados de lixiviação do alumínio ( $> 10 \text{ mg Al/L}$ ). Como observado no capítulo anterior, após a adição de sulfato de alumínio a pH 5,0, verificou-se a formação de várias espécies de

alumínio, o que poderia naturalmente aumentar o teor de  $\text{Al}^{3+}$  do EV. Segundo o nosso conhecimento, a combinação do tratamento do sulfato de alumínio - PVPP nunca foi realizado no tratamento EV, e com base nestes resultados não é aconselhável devido a possíveis riscos ambientais ( $[\text{Al}^{3+}] > 10 \text{ mg Al/L}$ ), e também ao custo necessário para remover o alumínio das águas residuais após o tratamento pelo processo de CFD.

Os excelentes resultados em termos de turbidez, remoção de SST, baixa lixiviação de alumínio e remoção de CQO pelos COP, poderão aumentar a eficiência e rapidez do processo de oxidação por foto-Fenton.

**Tabela IV. 4-** Concentração residual de alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) (mg/L) em função da dosagem de polieletrólito (PVPP). ( $[\text{CQO}]_0 = 2145 \text{ mg O}_2/\text{L}$ , turbidez = 296 NTU, SST = 750 mg/L, temperatura 298K, tempo de sedimentação 12h).

| Coagulante                                                | [Polieletrólito] (mg/L) |        |        |        |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|
|                                                           | 5                       | 45     | 85     | 100    |
| <i>Acacia dealbata</i> Link. (pólen)                      | 0,24                    | 0,10   | 0,13   | 0,14   |
| <i>Quercus ilex</i> L. (casca da bolota)                  | 0,08                    | 0,07   | 0,06   | 0,12   |
| <i>Quercus ilex</i> L. (bolota descascada)                | 0,04                    | 0,06   | 0,07   | 0,09   |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd.<br>(sementes) | 0,24                    | 0,13   | 0,25   | 0,10   |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L. (sementes)                    | 0,19                    | 0,08   | 0,09   | 0,07   |
| Sulfato de Alumínio                                       | 739,43                  | 762,53 | 824,12 | 777,93 |

---

### IV.3 Bibliografia

---

- Abdelaziz, M., Abdelrazek, E.M., 2007. Effect of dopant mixture on structural, optical and electron spin resonance properties of polyvinyl alcohol. *Phys. B Condens. Matter* 390, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.067>
- Abdelghany, A.M., Mekhail, M.S., Abdelrazek, E.M., Aboud, M.M., 2015. Combined DFT/FTIR structural studies of monodispersed PVP/Gold and silver nano particles. *J. Alloys Compd.* 646, 326–332. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.262>
- Abdelrazek, E.M., Elashmawi, I.S., El-Khodary, A., Yassin, A., 2010. Structural, optical, thermal and electrical studies on PVA/PVP blends filled with lithium bromide. *Curr. Appl. Phys.* 10, 607–613. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.005>
- Aguilar-López, J., Jaén-Jiménez, J.C., Vargas-Abarca, A.S., Jiménez-Bonilla, P., Vega-Guzmán, I., Herrera-Núñez, J., Alpízar, H.B., Soto-Fallas, R.M., 2012. Extracción y evaluación de taninos condensados a partir de la corteza de once especies maderables de Costa Rica. *Rev. Tecnol. en Marcha* 25, ág-15. <https://doi.org/10.18845/tm.v25i4.615>
- Aguilar, M.I., Saez, J., Llorens, M., Soler, A., Ortuno, J.F., 2002. Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process. *Water Res.* 36, 2910–2919.
- Amaral-Silva, N., Martins, R.C., Paiva, C., Castro-Silva, S., Quinta-Ferreira, R.M., 2016. A new winery wastewater treatment approach during vintage periods integrating ferric coagulation, Fenton reaction and activated sludge. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 2207–2215. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.044>
- Amor, C., De Torres-Socias, E., Peres, J.A., Maldonado, M.I., Oller, I., Malato, S., Lucas, M.S., 2015. Mature landfill leachate treatment by coagulation/flocculation combined with Fenton and solar photo-Fenton processes. *J. Hazard. Mater.* 286, 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.036>
- Amor, C., Lucas, M.S., Pirra, A.J., Peres, J.A., 2012. Treatment of concentrated fruit juice wastewater by the combination of biological and chemical processes. *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 47, 1809–1817. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.689244>
- Amuda, O.S., Alade, A., 2006. Coagulation/flocculation process in the treatment of abattoir wastewater. *Desalination* 196, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.039>
- Amuda, O.S., Amoo, I.A., 2007. Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment. *J. Hazard. Mater.* 141, 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.044>
- Amuda, O.S., Amoo, I.A., Ajayi, O.O., 2006. Performance optimization of coagulant/flocculant in the treatment of wastewater from a beverage industry. *J. Hazard. Mater.* 129, 69–72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.078>
- Araújo, C.S., Alves, V.N., Rezende, H.C., Almeida, I.L., De Assuncao, R., Tarley, C.R., Segatelli, M.G., Coelho, N.M.M., 2010. Characterization and use of Moringa oleifera seeds as biosorbent for removing metal ions from aqueous effluents. *Water Sci. Technol.* 62, 2198–2203. <https://doi.org/10.2166/wst.2010.419>

- Ayo, R.G., Amupitan, J.O., Ndukwe, I.G., Audu, O.T., 2014. Some chemical constituents of the leaves of *Cassia nigricans* Vahl. *African J. Pure Appl. Chem.* 3, 208–211.
- Bağcıoğlu, M., Zimmermann, B., Kohler, A., 2015. A multiscale vibrational spectroscopic approach for identification and biochemical characterization of pollen. *PLoS One* 10, e0137899. <https://doi.org/10.5061/dryad.b7g8p>
- Borodko, Y., Habas, S.E., Koebel, M., Yang, P., Frei, H., Somorjai, G.A., 2006. Probing the Interaction of Poly (vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV– Raman and FTIR. *J. Phys. Chem. B* 110, 23052–23059.
- Boulaadjoul, S., Zemmouri, H., Bendjama, Z., Drouiche, N., 2018. A novel use of *Moringa oleifera* seed powder in enhancing the primary treatment of paper mill effluent. *Chemosphere* 206, 142–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.123>
- Brakalov, L.B., 1987. A connection between the orthokinetic coagulation capture efficiency of aggregates and their maximum size. *Chem. Eng. Sci.* 42, 2373–2383. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80111-2](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80111-2)
- Braz, R., Pirra, A., Lucas, M.S., Peres, J.A., 2010. Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination* 263, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.063>
- Braz, Rui, Pirra, A., Lucas, M.S., Peres, J.A., 2010. Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment. *Desalination* 263, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.06.063>
- Camacho, F.P., Sousa, V.S., Bergamasco, R., Teixeira, M.R., 2017. The use of *Moringa oleifera* as a natural coagulant in surface water treatment. *Chem. Eng. J.* 313, 226–237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.12.031>
- Chang Chien, S.W., Wang, M.C., Huang, C.C., Sessaiah, K., 2007. Characterization of humic substances derived from swine manure-based compost and correlation of their characteristics with reactivities with heavy metals. *J. Agric. Food Chem.* 55, 4820–4827. <https://doi.org/10.1021/jf070021d>
- Chung, C.Y., Selvarajoo, A., Sethu, V., Koyande, A.K., Arputhan, A., Lim, Z.C., 2018. Treatment of palm oil mill effluent (POME) by coagulation flocculation process using peanut–okra and wheat germ–okra. *Clean Technol. Environ. Policy* 20, 1951–1970. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1619-y>
- Cosme, F., Capão, I., Filipe-Ribeiro, L., Bennett, R.N., Mendes-Faia, A., 2012. Evaluating potential alternatives to potassium caseinate for white wine fining: Effects on physicochemical and sensory characteristics. *LWT-Food Sci. Technol.* 46, 382–387. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2011.12.016>
- Dominguez, J.R., Gonzalez, T., García, H.M., Sánchez-Lavado, F., de Heredia, J.B., 2007. Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter. *J. Hazard. Mater.* 148, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.003>
- Dubey, S.P., Lahtinen, M., Sillanpää, M., 2010. Tansy fruit mediated greener synthesis of silver and gold nanoparticles. *Process Biochem.* 45, 1065–1071. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.03.024>
- Gottardini, E., Rossi, S., Cristofolini, F., Benedetti, L., 2007. Use of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy as a tool for pollen identification. *Aerobiologia (Bologna)*. 23, 211–219. <https://doi.org/10.1007/s10453-007-9065-z>

- Graham, N., Gang, F., Fowler, G., Watts, M., 2008. Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. *Colloids surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 327, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.05.045>
- Howe, K.J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Tchobanoglous, G., 2012. *Principles of water treatment*, John Wiley. ed.
- Ishak, A.R., Hamid, F.S., Mohamad, S., Tay, K.S., 2018. Stabilized landfill leachate treatment by coagulation-flocculation coupled with UV-based sulfate radical oxidation process. *Waste Manag.* 76, 575–581. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.047>
- Iwahashi, M., Tachibana, Y., Ohta, Y., 1982. Accumulation of calcium, magnesium, potassium and sodium with growth of individual leaves, petioles and stems of cucumber plants. *Soil Sci. Plant Nutr.* 28, 441–449. <https://doi.org/10.1080/00380768.1982.10432384>
- Kanter, U., Heller, W., Durner, J., Winkler, J.B., Engel, M., Behrendt, H., Holzinger, A., Braun, P., Hauser, M., Ferreira, F., Mayer, K., Pfeifer, M., Ernst, D., 2013. Molecular and immunological characterization of ragweed (*Ambrosia artemisiifolia* L.) pollen after exposure of the plants to elevated ozone over a whole growing season. *PLoS One* 8, e61518. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0061518>
- Kawsar, S.M.A., Mostafa, G., Huq, E., Nahar, N., Ozeki, Y., 2009. Chemical constituents and hemolytic activity of *Macrotyloma uniflorum* L. *Int. J. Biol. Chem.* 3, 42–48.
- Laborde, B., Moine-Ledoux, V., Richard, T., Saucier, C., Dubourdieu, D., Monti, J.P., 2006. PVPP–polyphenol complexes: a molecular approach. *J. Agric. Food Chem.* 54, 4383–4389. <https://doi.org/10.1021/jf060427a>
- Laot, C.M., Marand, E., Oyama, H.T., 1999. Spectroscopic characterization of molecular interdiffusion at a poly (vinyl pyrrolidone)/vinyl ester interface. *Polymer (Guildf)*. 40, 1095–1108.
- Lee, W.J., Lan, W.C., 2006. Properties of resorcinol–tannin–formaldehyde copolymer resins prepared from the bark extracts of Taiwan acacia and China fir. *Bioresour. Technol.* 97, 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.009>
- Lewandowska, K., 2005. The miscibility of poly (vinyl alcohol)/poly (N-vinylpyrrolidone) blends investigated in dilute solutions and solids. *Eur. Polym. J.* 41, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.08.016>
- Li, T., Zhu, Z., Wang, D., Yao, C., Tang, H., 2006. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technol.* 168, 104–110. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.07.003>
- Lisperguer, J., Saravia, Y., Vergara, E., 2016. Structure and thermal behavior of tannins from *Acacia dealbata* bark and their reactivity toward formaldehyde. *J. Chil. Chem. Soc.* 61, 3188–3190.
- Madrona, G.S., Serpelloni, G.B., Vieira, A.M.S., Nishi, L., Cardoso, K.C., Bergamasco, R., 2010. Study of the effect of saline solution on the extraction of the *Moringa oleifera* seed's active component for water treatment. *Water, Air, Soil Pollut.* 211, 409–415. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0309-0>
- Marañón, E., Castrillón, L., Fernández-Nava, Y., Fernández-Méndez, A., 2015. Colour, turbidity and COD removal from old landfill leachate by coagulation-flocculation treatment. *Waste Manag. Res.* 28, 731–737. <https://doi.org/10.1177/0734242X09352504>



- Mébarki, M., Hachem, K., Harche, M.K., 2019. Lignocellulosic fraction of the pericarps of the acorns of *Quercus suber* and *Quercus ilex*: isolation, characterization, and biosorption studies in the removal of copper from aqueous solutions. *Polish J. Chem. Technol.* 21, 40–47. <https://doi.org/10.2478/pjct-2019-0028>
- Mularczyk-Oliwa, M., Bombalska, A., Kaliszewski, M., Włodarski, M., Kopeczyński, K., Kwaśny, M., Trafny, E.A., 2012. Comparison of fluorescence spectroscopy and FTIR in differentiation of plant pollens. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 97, 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.05.063>
- Muthreich, F., Zimmermann, B., Birks, H.J.B., Vila-Viçosa, C.M., Seddon, A.W., 2020. Chemical variations in *Quercus* pollen as a tool for taxonomic identification: Implications for long-term ecological and biogeographical research. *J. Biogeogr.* 47, 1298–1309. <https://doi.org/10.1111/jbi.13817>
- Ndabigengesere, A., Narasiah, K.S., 1998. Use of *Moringa oleifera* seeds as a primary coagulant in wastewater treatment. *Environ. Technol.* 19, 789–800.
- Nkurunziza, T., Nduwayezu, J.B., Banadda, E.N., Nhapi, I., 2009. The effect of turbidity levels and *Moringa oleifera* concentration on the effectiveness of coagulation in water treatment. *Water Sci. Technol.* 59, 1551–1558. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.155>
- Pappas, C.S., Tarantilis, P.A., Harizanis, P.C., Polissiou, M.G., 2003. New method for pollen identification by FT-IR spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 57, 23–27. <https://doi.org/10.1366/000370203321165160>
- Qian, L., Li, Q., Sun, J., Feng, Y., 2018. Effect of biochar on plant growth and aluminium form of soil under aluminium stress. *IOP Conf. Ser. earth Environ. Sci.* 8, 042123.
- Ribeiro, H., Costa, C., Abreu, I., da Silva, J.C.E., 2017. Science of the Total Environment Effect of O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> atmospheric pollutants on *Platanus x acerifolia* pollen : Immunochemical and spectroscopic analysis. *Sci. Total Environ.* 599, 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.206>
- Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D., 2006. *Handbook of Enology, Volume 2: The Chemistry of Wine-Stabilization and Treatments (Vol. 2)*. John Wiley & Sons.
- Rizzo, L., Lofrano, G., Belgiorno, V., 2010. Olive mill and winery wastewaters pre-treatment by coagulation with chitosan. *Sep. Sci. Technol.* 45, 2447–2452. <https://doi.org/10.1080/01496395.2010.487845>
- Schulte, F., Lingott, J., Panne, U., Kneipp, J., 2008. Chemical Characterization and Classification of Pollen. *Anal. Chem.* 80, 9551–9556. <https://doi.org/10.1021/ac801791a>
- Selvi, J.A., Rajendran, S., Sri, V.G., Amalraj, A.J., Narayanasamy, B., 2009. Corrosion inhibition by beet root extract. *Port. Electrochim. Acta* 27, 1–11.
- Sievers, D.M., Jenner, M.W., Hanna, M., 1994. Treatment of dilute manure wastewaters by chemical coagulation. *Trans. ASAE* 37, 597–601. <https://doi.org/10.13031/2013.28118>
- Tatsi, A.A., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., Samaras, P., 2003. Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere* 53, 737–744. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00513-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00513-7)
- Tawansi, A., El-Khodary, A., Abdelnaby, M.M., 2005. A study of the physical properties of FeCl<sub>3</sub> filled PVA. *Curr. Appl. Phys.* 5, 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2004.06.026>

- Vunain, E., Masoamphambe, E.F., Mpeketula, P.M.G., Monjerezi, M., Etale, A., 2019. Evaluation of coagulating efficiency and water borne pathogens reduction capacity of *Moringa oleifera* seed powder for treatment of domestic wastewater from Zomba, Malawi. *J. Environ. Chem. Eng.* 7, 103118. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103118>
- Zhao, F., Elkelish, A., Durner, J., Lindermayr, C., Winkler, J.B., Ruëff, F., Behrend, H., Traidl-Hoffmann, C., Holzinger, A., Kofle, W., Braun, P., Toerne, C. von, Hauck, S.M., Ernst, D., Frank, U., 2016. Common ragweed (*Ambrosia artemisiifolia* L.): allergenicity and molecular characterization of pollen after plant exposure to elevated NO<sub>2</sub>. *Plant. Cell Environ.* 39, 147–164. <https://doi.org/10.1111/pce.12601>
- Zhu, K., Gamal El-Din, M., Moawad, A.K., Bromley, D., 2004. Physical and chemical processes for removing suspended solids and phosphorus from liquid swine manure. *Environ. Technol.* 25, 1177–1187. <https://doi.org/10.1080/09593332508618385>
- Zimmermann, B., 2010. Characterization of Pollen by Vibrational Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 64, 1364–1373. <https://doi.org/10.1366/000370210793561664>
- Zimmermann, B., Kohler, A., 2014. Infrared spectroscopy of pollen identifies plant species and genus as well as environmental conditions. *PLoS One* 9, e95417. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0095417>

## V. CONCLUSÕES E PERSPETIVAS FUTURAS

---

### V.1 Resumo dos principais resultados e conclusões

---

Neste trabalho utilizou-se o processo de coagulação-floculação-decantação para responder às principais questões deste trabalho, produzir e aplicar coagulantes orgânicos em pó (COP) no tratamento de efluente vinícola. Foi realizada uma coagulação adicional com aplicação de sulfato de alumínio para comparação.

Com base nos resultados obtidos, concluímos que:

1. Neste trabalho, os COP à base de *Acacia dealbata* Link. (pólen), *Quercus ilex* L. (casca da bolota), *Quercus ilex* L. (bolota descascada), *Platanus x acerifolia* (Aiton) Willd. (sementes), *Tanacetum vulgare* L. (sementes) e o sulfato de alumínio são eficazes na remoção da turbidez, SST e CQO;
2. A aplicação dos coagulantes orgânicos em pó tem um efeito significativo na remoção de turbidez, SST e CQO, com percentagens de 86,4, 86,4 e 43,3% respetivamente;
3. Os COP, são economicamente mais vantajosos, porque obtêm uma elevada remoção de turbidez, SST e CQO com pH 3 e dosagem 0,1 g/L em comparação com o sulfato de alumínio que necessita de pH 5 e dosagem 1,0 g/L;
4. A agitação tem influência nos resultados obtidos no processo de coagulação-floculação-decantação;
5. A adição do PVPP como floculante, aumenta a eficiência de remoção da turbidez, SST e CQO com baixa produção de volume de borra. Por exemplo, o coagulante orgânico *Acacia dealbata* Link. (pólen), nas melhores condições atinge valores de 46,6, 97,6, 94,7% na remoção de CQO, turbidez e SST, respetivamente, e um volume de borra de 66 mL/L;
6. A adição do sulfato de alumínio resulta em lixiviações de  $Al^{3+}$  superiores ao valor da legislação portuguesa ( $>10$  mg Al/L), o que induz riscos para a saúde humana e para o ambiente. Contrariamente, os COP têm valores de lixiviação abaixo do limite legal ( $<10$  mg Al/L), logo a sua utilização é mais segura.

---

## V.2 Perspetivas Futuras

---

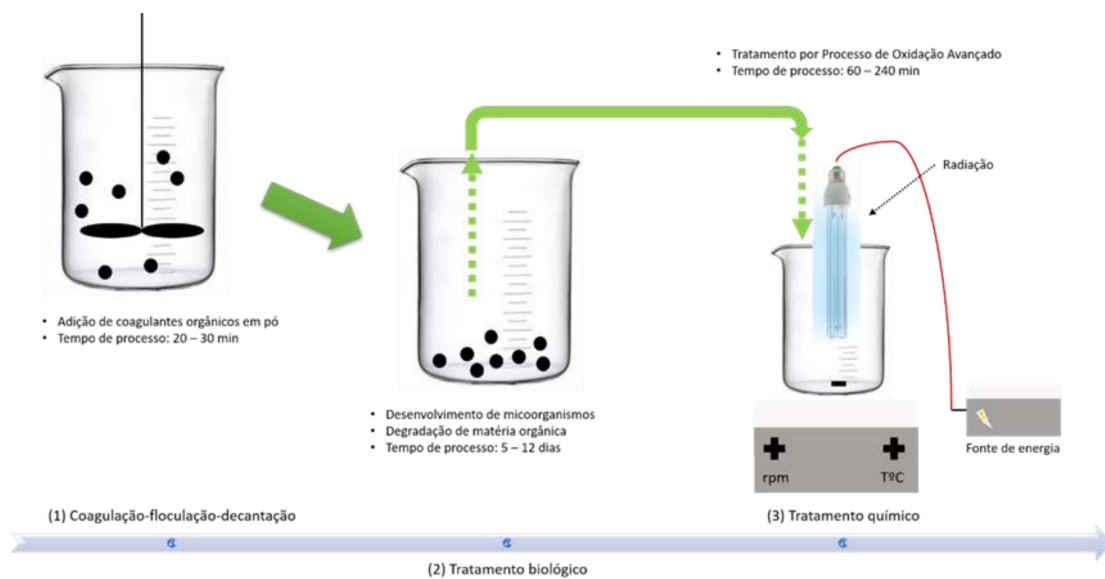
Os resultados deste trabalho revelaram a importância da aplicação do processo de coagulação-floculação-decantação como uma técnica eficiente e de baixo custo para o tratamento de efluentes agroindustriais. Neste trabalho observou-se também a importância da recuperação de diferentes tipos de plantas e o seu potencial para a produção de coagulantes orgânicos.

No entanto existem vários aspetos neste trabalho que poderão ser melhorados em trabalhos futuros.

Relativamente às plantas escolhidas existe ainda pouca informação acerca da sua constituição química, e no futuro poderão ser realizadas mais análises de forma a obter uma caracterização mais abrangente:

- Realização de uma análise de fenóis totais e flavonoides totais por microplacas;
- Realização de uma análise de atividade antioxidante (ABTS e DPPH) por microplacas;
- Determinação da composição fenólica,  $\alpha$ -tocoferol, sacarose por HPLC;
- Determinação de ácidos gordos por GC-MS.

A presença de microorganismos já foi observada, por outros autores, em diferentes habitats naturais como grãos, sementes, flores, folhas de frutos, entre outros. Desta forma os coagulantes orgânicos em pó poderão ser utilizados no futuro como agentes biológicos, possibilitando a criação de um reator biológico para a degradação da matéria biodegradável. Este reator será depois complementado com um reator químico, o qual irá degradar a matéria recalcitrante (material não biodegradável). Na Fig. V.1 é apresentado um esquema do processo em fase de planeamento.



**Fig. V. 1**-Esquema do tratamento a aplicar para obter água para rega.

## Anexo

**Tabela A. 1** – Efeito da dosagem vs pH na remoção de CQO.

| <i>Acacia dealbata</i> Link, (polén)                   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH                                                     | 3    |      | 5    |      | 7    |      | 9    |      | 11   |      |
| Dosagem (g/L)                                          | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    |
| 0,1                                                    | 1328 | 38,1 | 1312 | 38,9 | 1345 | 37,3 | 1278 | 40,4 | 1512 | 29,5 |
| 0,5                                                    | 1545 | 28,0 | 1412 | 34,2 | 1445 | 32,6 | 1312 | 38,9 | 1478 | 31,1 |
| 1                                                      | 1678 | 21,8 | 1478 | 31,1 | 1712 | 20,2 | 1412 | 34,2 | 1712 | 20,2 |
| 2                                                      | 1978 | 7,8  | 1745 | 18,6 | 1412 | 34,2 | 1745 | 18,6 | 2145 | 0,0  |
| <i>Quercus ilex</i> L, (casa de bolota)                |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| pH                                                     | 3    |      | 5    |      | 7    |      | 9    |      | 11   |      |
| Dosagem (g/L)                                          | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    |
| 0,1                                                    | 1212 | 43,5 | 1345 | 37,3 | 1345 | 37,3 | 1412 | 34,2 | 1245 | 42,0 |
| 0,5                                                    | 1545 | 28,0 | 1312 | 38,9 | 1445 | 32,6 | 1312 | 38,9 | 1012 | 52,8 |
| 1                                                      | 1745 | 18,6 | 1478 | 31,1 | 1478 | 31,1 | 1145 | 46,6 | 1145 | 46,6 |
| 2                                                      | 1578 | 26,4 | 1262 | 41,2 | 1178 | 45,1 | 1212 | 43,5 | 1295 | 39,6 |
| <i>Quercus ilex</i> L, (bolota descascada)             |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| pH                                                     | 3    |      | 5    |      | 7    |      | 9    |      | 11   |      |
| Dosagem (g/L)                                          | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    |
| 0,1                                                    | 1445 | 32,6 | 1312 | 38,9 | 1345 | 37,3 | 1262 | 41,2 | 1595 | 25,6 |
| 0,5                                                    | 1745 | 18,6 | 1445 | 32,6 | 1562 | 27,2 | 1312 | 38,9 | 1712 | 20,2 |
| 1                                                      | 1745 | 18,6 | 1578 | 26,4 | 1695 | 21,0 | 1145 | 46,6 | 1795 | 16,3 |
| 2                                                      | 2145 | 0,0  | 1812 | 15,5 | 1628 | 24,1 | 1412 | 34,2 | 2145 | 0,0  |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd, (sementes) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| pH                                                     | 3    |      | 5    |      | 7    |      | 9    |      | 11   |      |
| Dosagem (g/L)                                          | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    |
| 0,1                                                    | 1278 | 40,4 | 1245 | 42,0 | 1328 | 38,1 | 1112 | 48,2 | 1312 | 38,9 |
| 0,5                                                    | 1528 | 28,7 | 1462 | 31,9 | 1378 | 35,7 | 1212 | 43,5 | 1245 | 42,0 |
| 1                                                      | 1278 | 40,4 | 1262 | 41,2 | 1312 | 38,9 | 1245 | 42,0 | 1312 | 38,9 |
| 2                                                      | 1278 | 40,4 | 1428 | 33,4 | 1328 | 38,1 | 1395 | 35,0 | 1212 | 43,5 |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L, (sementes)                 |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| pH                                                     | 3    |      | 5    |      | 7    |      | 9    |      | 11   |      |
| Dosagem (g/L)                                          | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    |
| 0,1                                                    | 1478 | 31,1 | 1278 | 40,4 | 1162 | 45,8 | 1278 | 40,4 | 1195 | 44,3 |
| 0,5                                                    | 1578 | 26,4 | 1295 | 39,6 | 1345 | 37,3 | 1212 | 43,5 | 1295 | 39,6 |
| 1                                                      | 1512 | 29,5 | 1478 | 31,1 | 1828 | 14,8 | 1378 | 35,7 | 1712 | 20,2 |
| 2                                                      | 1312 | 38,9 | 1678 | 21,8 | 1428 | 33,4 | 1278 | 40,4 | 1795 | 16,3 |
| Sulfato de alumínio                                    |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
| pH                                                     | 3    |      | 5    |      | 7    |      | 9    |      | 11   |      |
| Dosagem (g/L)                                          | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    | CQO  | %    |
| 0,1                                                    | 1528 | 28,7 | 1545 | 28,0 | 1445 | 32,6 | 1645 | 23,3 | 2145 | 0,0  |
| 0,5                                                    | 1678 | 21,8 | 1628 | 24,1 | 1562 | 27,2 | 1478 | 31,1 | 1628 | 24,1 |
| 1                                                      | 1478 | 31,1 | 1462 | 31,9 | 1328 | 38,1 | 1612 | 24,9 | 1612 | 24,9 |
| 2                                                      | 1412 | 34,2 | 1478 | 31,1 | 1678 | 21,8 | 1495 | 30,3 | 1645 | 23,3 |

**Tabela A. 2** – Efeito da dosagem vs pH na remoção de turbidez.

| <i>Acacia dealbata</i> Link, (polén)                   |          |      |          |      |          |      |          |      |          |      |
|--------------------------------------------------------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|------|----------|------|
| pH                                                     | 3        |      | 5        |      | 7        |      | 9        |      | 11       |      |
| Dosagem (g/L)                                          | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    |
| 0,1                                                    | 50,2     | 83,0 | 55,1     | 81,4 | 57,2     | 80,7 | 67,3     | 77,3 | 26,4     | 91,1 |
| 0,5                                                    | 50,3     | 83,0 | 62,3     | 79,0 | 57,5     | 80,6 | 60,9     | 79,4 | 30,0     | 89,9 |
| 1                                                      | 57,4     | 80,6 | 67,6     | 77,2 | 60,9     | 79,4 | 74,3     | 74,9 | 30,4     | 89,7 |
| 2                                                      | 68,1     | 77,0 | 68,6     | 76,8 | 80,3     | 72,9 | 78,2     | 73,6 | 34,7     | 88,3 |
| <i>Quercus ilex</i> L, (casa de bolota)                |          |      |          |      |          |      |          |      |          |      |
| pH                                                     | 3        |      | 5        |      | 7        |      | 9        |      | 11       |      |
| Dosagem (g/L)                                          | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    |
| 0,1                                                    | 42,0     | 85,8 | 41,8     | 85,9 | 48,7     | 83,5 | 52,8     | 82,2 | 25,9     | 91,3 |
| 0,5                                                    | 42,1     | 85,8 | 43,9     | 85,2 | 50,0     | 83,1 | 52,6     | 82,2 | 27,4     | 90,8 |
| 1                                                      | 40,7     | 86,3 | 48,5     | 83,6 | 42,9     | 85,5 | 46,2     | 84,4 | 28,7     | 90,3 |
| 2                                                      | 43,7     | 85,3 | 50,9     | 82,8 | 52,4     | 82,3 | 56,2     | 81,0 | 28,6     | 90,3 |
| <i>Quercus ilex</i> L, (bolota descascada)             |          |      |          |      |          |      |          |      |          |      |
| pH                                                     | 3        |      | 5        |      | 7        |      | 9        |      | 11       |      |
| Dosagem (g/L)                                          | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    |
| 0,1                                                    | 42,8     | 85,6 | 41,6     | 86,0 | 42,2     | 85,7 | 41,1     | 86,1 | 25,7     | 91,3 |
| 0,5                                                    | 41,4     | 86,0 | 42,4     | 85,7 | 47,0     | 84,1 | 47,6     | 83,9 | 37,8     | 87,2 |
| 1                                                      | 41,8     | 85,9 | 47,3     | 84,0 | 43,9     | 85,2 | 54,6     | 81,6 | 43,6     | 85,3 |
| 2                                                      | 39,5     | 86,7 | 41,6     | 86,0 | 50,0     | 83,1 | 71,8     | 75,8 | 55,8     | 81,2 |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd, (sementes) |          |      |          |      |          |      |          |      |          |      |
| pH                                                     | 3        |      | 5        |      | 7        |      | 9        |      | 11       |      |
| Dosagem (g/L)                                          | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    |
| 0,1                                                    | 40,3     | 86,4 | 46,4     | 84,3 | 49,7     | 83,2 | 61,5     | 79,2 | 26,4     | 91,1 |
| 0,5                                                    | 40,8     | 86,2 | 51,0     | 82,8 | 43,6     | 85,3 | 65,1     | 78,0 | 26,9     | 90,9 |
| 1                                                      | 42,3     | 85,7 | 52,1     | 82,4 | 43,8     | 85,2 | 63,7     | 78,5 | 32,8     | 88,9 |
| 2                                                      | 51,2     | 82,7 | 53,8     | 81,8 | 52,7     | 82,2 | 66,7     | 77,5 | 41,2     | 86,1 |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L, (sementes)                 |          |      |          |      |          |      |          |      |          |      |
| pH                                                     | 3        |      | 5        |      | 7        |      | 9        |      | 11       |      |
| Dosagem (g/L)                                          | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    |
| 0,1                                                    | 41,4     | 86,0 | 36,0     | 87,9 | 43,1     | 85,4 | 46,3     | 84,4 | 25,5     | 91,4 |
| 0,5                                                    | 41,2     | 86,1 | 43,4     | 85,3 | 41,8     | 85,9 | 51,4     | 82,6 | 29,6     | 90,0 |
| 1                                                      | 42,3     | 85,7 | 55,1     | 81,4 | 40,2     | 86,4 | 64,3     | 78,3 | 31,6     | 89,3 |
| 2                                                      | 41,3     | 86,0 | 54,5     | 81,6 | 68,6     | 76,8 | 71,6     | 75,8 | 34,6     | 88,3 |
| Sulfato de alumínio                                    |          |      |          |      |          |      |          |      |          |      |
| pH                                                     | 3        |      | 5        |      | 7        |      | 9        |      | 11       |      |
| Dosagem (g/L)                                          | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    | Turbidez | %    |
| 0,1                                                    | 41,7     | 85,9 | 43,6     | 85,3 | 47,5     | 84,0 | 40,7     | 86,3 | 20,1     | 93,2 |
| 0,5                                                    | 23,1     | 92,2 | 8,0      | 97,3 | 6,4      | 97,8 | 5,5      | 98,1 | 32,9     | 88,9 |
| 1                                                      | 11,9     | 96,0 | 7,5      | 97,5 | 5,2      | 98,2 | 4,6      | 98,4 | 1,8      | 99,4 |
| 2                                                      | 10,9     | 96,3 | 5,7      | 98,1 | 7,1      | 97,6 | 2,3      | 99,2 | 3,3      | 98,9 |

**Tabela A. 3 – Efeito da dosagem vs pH na remoção de SST.**

| <b><i>Acacia dealbata</i> Link, (polén)</b>                   |     |      |     |      |     |      |     |      |     |      |
|---------------------------------------------------------------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|-----|------|
| pH                                                            | 3   |      | 5   |      | 7   |      | 9   |      | 11  |      |
| Dosagem (g/L)                                                 | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    |
| 0,1                                                           | 132 | 82,5 | 138 | 81,6 | 160 | 78,7 | 208 | 72,3 | 120 | 84,1 |
| 0,5                                                           | 130 | 82,7 | 158 | 78,9 | 146 | 80,6 | 185 | 75,3 | 130 | 82,7 |
| 1                                                             | 143 | 80,9 | 163 | 78,3 | 156 | 79,3 | 215 | 71,3 | 127 | 83,1 |
| 2                                                             | 165 | 78,1 | 164 | 78,1 | 200 | 73,3 | 231 | 69,2 | 149 | 80,1 |
| <b><i>Quercus ilex</i> L, (casa de bolota)</b>                |     |      |     |      |     |      |     |      |     |      |
| pH                                                            | 3   |      | 5   |      | 7   |      | 9   |      | 11  |      |
| Dosagem (g/L)                                                 | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    |
| 0,1                                                           | 108 | 85,6 | 100 | 86,7 | 123 | 83,7 | 150 | 80,0 | 115 | 84,7 |
| 0,5                                                           | 103 | 86,3 | 114 | 84,9 | 126 | 83,2 | 147 | 80,5 | 119 | 84,2 |
| 1                                                             | 103 | 86,3 | 121 | 83,9 | 107 | 85,7 | 134 | 82,1 | 129 | 82,9 |
| 2                                                             | 100 | 86,7 | 122 | 83,7 | 133 | 82,3 | 147 | 80,5 | 118 | 84,3 |
| <b><i>Quercus ilex</i> L, (bolota descascada)</b>             |     |      |     |      |     |      |     |      |     |      |
| pH                                                            | 3   |      | 5   |      | 7   |      | 9   |      | 11  |      |
| Dosagem (g/L)                                                 | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    |
| 0,1                                                           | 112 | 85,1 | 97  | 87,1 | 108 | 85,6 | 140 | 81,3 | 131 | 82,5 |
| 0,5                                                           | 98  | 86,9 | 113 | 84,9 | 125 | 83,4 | 147 | 80,4 | 149 | 80,1 |
| 1                                                             | 100 | 86,7 | 122 | 83,8 | 118 | 84,3 | 158 | 78,9 | 172 | 77,1 |
| 2                                                             | 95  | 87,3 | 109 | 85,5 | 139 | 81,5 | 203 | 73,0 | 201 | 73,3 |
| <b><i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd, (sementes)</b> |     |      |     |      |     |      |     |      |     |      |
| pH                                                            | 3   |      | 5   |      | 7   |      | 9   |      | 11  |      |
| Dosagem (g/L)                                                 | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    |
| 0,1                                                           | 102 | 86,4 | 125 | 83,3 | 131 | 82,5 | 196 | 73,9 | 122 | 83,8 |
| 0,5                                                           | 104 | 86,1 | 127 | 83,1 | 112 | 85,1 | 192 | 74,4 | 111 | 85,3 |
| 1                                                             | 104 | 86,1 | 125 | 83,4 | 110 | 85,3 | 187 | 75,1 | 128 | 83,0 |
| 2                                                             | 124 | 83,5 | 129 | 82,9 | 145 | 80,7 | 190 | 74,7 | 138 | 81,6 |
| <b><i>Tanacetum vulgare</i> L, (sementes)</b>                 |     |      |     |      |     |      |     |      |     |      |
| pH                                                            | 3   |      | 5   |      | 7   |      | 9   |      | 11  |      |
| Dosagem (g/L)                                                 | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    |
| 0,1                                                           | 114 | 84,8 | 86  | 88,5 | 122 | 83,7 | 169 | 77,5 | 128 | 82,9 |
| 0,5                                                           | 94  | 87,5 | 110 | 85,3 | 109 | 85,5 | 169 | 77,5 | 144 | 80,8 |
| 1                                                             | 100 | 86,7 | 132 | 82,5 | 97  | 87,1 | 190 | 74,7 | 144 | 80,8 |
| 2                                                             | 90  | 88,0 | 132 | 82,5 | 176 | 76,5 | 191 | 74,5 | 146 | 80,5 |
| <b>Sulfato de alumínio</b>                                    |     |      |     |      |     |      |     |      |     |      |
| pH                                                            | 3   |      | 5   |      | 7   |      | 9   |      | 11  |      |
| Dosagem (g/L)                                                 | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    | SST | %    |
| 0,1                                                           | 116 | 84,5 | 114 | 84,9 | 132 | 82,4 | 95  | 87,3 | 86  | 88,5 |
| 0,5                                                           | 80  | 89,3 | 56  | 92,5 | 53  | 92,9 | 45  | 94,0 | 75  | 90,0 |
| 1                                                             | 62  | 91,7 | 55  | 92,7 | 49  | 93,5 | 44  | 94,1 | 36  | 95,2 |
| 2                                                             | 60  | 92,0 | 49  | 93,5 | 50  | 93,3 | 40  | 94,7 | 43  | 94,3 |



**Tabela A. 4** – Efeito do tipo de mistura na remoção de CQO, turbidez e SST.

| Coagulantes                                            | Mistura rápida | Mistura lenta | CQO                  |      | Turbidez |      | SST  |      |
|--------------------------------------------------------|----------------|---------------|----------------------|------|----------|------|------|------|
|                                                        | rpm/min        | rpm/min       | mg O <sub>2</sub> /L | %    | NTU      | %    | mg/L | %    |
| <i>Acacia dealbata</i> Link, (pólen)                   | 120/1          | 20/30         | 1312                 | 38,9 | 41,2     | 86,1 | 118  | 84,3 |
|                                                        | 150/2          | 50/30         | 1445                 | 32,6 | 41,2     | 86,1 | 105  | 86,0 |
|                                                        | 150/3          | 20/20         | 1328                 | 38,1 | 50,2     | 83,0 | 132  | 82,5 |
|                                                        | 180/3          | 40/17         | 1428                 | 33,4 | 43,0     | 85,5 | 109  | 85,5 |
|                                                        | 200/2          | 60/30         | 1345                 | 37,3 | 41,3     | 86,1 | 104  | 86,1 |
| <i>Quercus ilex</i> L, (casa de bolota)                | 120/1          | 20/30         | 1612                 | 24,9 | 43,2     | 85,4 | 106  | 85,9 |
|                                                        | 150/2          | 50/30         | 1245                 | 42,0 | 40,5     | 86,3 | 111  | 85,3 |
|                                                        | 150/3          | 20/20         | 1212                 | 43,5 | 42,0     | 85,8 | 108  | 85,6 |
|                                                        | 180/3          | 40/17         | 1395                 | 35,0 | 40,7     | 86,3 | 113  | 84,9 |
|                                                        | 200/2          | 60/30         | 1512                 | 29,5 | 40,4     | 86,4 | 112  | 85,1 |
| <i>Quercus ilex</i> L, (bolota descascada)             | 120/1          | 20/30         | 1345                 | 37,3 | 42,6     | 85,6 | 125  | 83,4 |
|                                                        | 150/2          | 50/30         | 1495                 | 30,3 | 40,6     | 86,3 | 111  | 85,3 |
|                                                        | 150/3          | 20/20         | 1445                 | 32,6 | 42,8     | 85,6 | 112  | 85,1 |
|                                                        | 180/3          | 40/17         | 1295                 | 39,6 | 39,3     | 86,7 | 96   | 87,2 |
|                                                        | 200/2          | 60/30         | 1178                 | 45,1 | 54,7     | 81,5 | 160  | 78,7 |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd, (sementes) | 120/1          | 20/30         | 1178                 | 45,1 | 60,3     | 79,6 | 167  | 77,7 |
|                                                        | 150/2          | 50/30         | 1312                 | 38,9 | 62,0     | 79,1 | 180  | 76,0 |
|                                                        | 150/3          | 20/20         | 1278                 | 40,4 | 40,3     | 86,4 | 102  | 86,4 |
|                                                        | 180/3          | 40/17         | 1312                 | 38,9 | 60,9     | 79,4 | 174  | 76,9 |
|                                                        | 200/2          | 60/30         | 1445                 | 32,6 | 66,1     | 77,7 | 184  | 75,5 |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L, (sementes)                 | 120/1          | 20/30         | 1062                 | 50,5 | 46,4     | 84,3 | 133  | 82,3 |
|                                                        | 150/2          | 50/30         | 1212                 | 43,5 | 51,8     | 82,5 | 147  | 80,4 |
|                                                        | 150/3          | 20/20         | 1478                 | 31,1 | 41,4     | 86,0 | 114  | 84,8 |
|                                                        | 180/3          | 40/17         | 1078                 | 49,7 | 50,8     | 82,9 | 147  | 80,5 |
|                                                        | 200/2          | 60/30         | 1112                 | 48,2 | 48,9     | 83,5 | 140  | 81,3 |
| Sulfato de alumínio                                    | 120/1          | 20/30         | 1212                 | 43,5 | 12,9     | 95,6 | 63   | 91,6 |
|                                                        | 150/2          | 50/30         | 1312                 | 38,9 | 14,3     | 95,2 | 71   | 90,6 |
|                                                        | 150/3          | 20/20         | 1462                 | 31,9 | 7,5      | 97,5 | 55   | 92,7 |
|                                                        | 180/3          | 40/17         | 1478                 | 31,1 | 12,8     | 95,7 | 68   | 90,9 |
|                                                        | 200/2          | 60/30         | 1478                 | 31,1 | 15,6     | 94,7 | 75   | 90,0 |

**Tabela A. 5** – Efeito da adição de PVPP na remoção de CQO, turbidez, SST, volume de borra e lixiviação de  $Al^{3+}$ .

| Coagulantes                                            | [PVPP] | CQO         |      | Turbidez |      | SST  |      | Volume de borra | [ $Al^{3+}$ ] |
|--------------------------------------------------------|--------|-------------|------|----------|------|------|------|-----------------|---------------|
|                                                        | mg/L   | mg $O_2$ /L | %    | mg/L     | %    | mg/L | %    | mL/L            | mg/L          |
| <i>Acacia dealbata</i> Link, (pólen)                   | 5      | 1178        | 45,1 | 5,7      | 98,1 | 38   | 94,9 | 70              | 0,24          |
|                                                        | 45     | 1145        | 46,6 | 7,1      | 97,6 | 40   | 94,7 | 66              | 0,10          |
|                                                        | 85     | 1478        | 31,1 | 6,8      | 97,7 | 40   | 94,7 | 46              | 0,13          |
|                                                        | 100    | 1645        | 23,3 | 6,3      | 97,9 | 40   | 94,7 | 60              | 0,14          |
| <i>Quercus ilex</i> L, (casa de bolota)                | 5      | 1412        | 34,2 | 3,4      | 98,8 | 38   | 94,9 | 63              | 0,08          |
|                                                        | 45     | 1245        | 42,0 | 3,5      | 98,8 | 39   | 94,8 | 46              | 0,07          |
|                                                        | 85     | 1312        | 38,9 | 3,2      | 98,9 | 37   | 95,1 | 49              | 0,06          |
|                                                        | 100    | 1495        | 30,3 | 4,5      | 98,5 | 38   | 94,9 | 41              | 0,12          |
| <i>Quercus ilex</i> L, (bolota descascada)             | 5      | 1695        | 21,0 | 5,0      | 98,3 | 40   | 94,7 | 52              | 0,04          |
|                                                        | 45     | 1712        | 20,2 | 4,4      | 98,5 | 38   | 94,9 | 53              | 0,06          |
|                                                        | 85     | 1678        | 21,8 | 3,6      | 98,8 | 38   | 94,9 | 54              | 0,07          |
|                                                        | 100    | 1145        | 46,6 | 5,4      | 98,2 | 41   | 94,5 | 63              | 0,09          |
| <i>Platanus x acerifolia</i> (Aiton) Willd, (sementes) | 5      | 1112        | 48,2 | 8,1      | 97,3 | 47   | 93,7 | 38              | 0,24          |
|                                                        | 45     | 1245        | 42,0 | 6,8      | 97,7 | 44   | 94,1 | 45              | 0,13          |
|                                                        | 85     | 1112        | 48,2 | 5,6      | 98,1 | 40   | 94,7 | 50              | 0,25          |
|                                                        | 100    | 1145        | 46,6 | 5,6      | 98,1 | 41   | 94,5 | 42              | 0,10          |
| <i>Tanacetum vulgare</i> L, (sementes)                 | 5      | 1012        | 52,8 | 5,0      | 98,3 | 40   | 94,7 | 63              | 0,19          |
|                                                        | 45     | 1178        | 45,1 | 6,3      | 97,9 | 41   | 94,5 | 55              | 0,08          |
|                                                        | 85     | 1245        | 42,0 | 7,0      | 97,6 | 43   | 94,3 | 44              | 0,09          |
|                                                        | 100    | 1812        | 15,5 | 5,9      | 98,0 | 44   | 94,1 | 54              | 0,07          |
| Sulfato de alumínio                                    | 5      | 1212        | 43,5 | 1,6      | 99,5 | 35   | 95,3 | 33              | 739,43        |
|                                                        | 45     | 1178        | 45,1 | 1,1      | 99,6 | 35   | 95,3 | 61              | 762,53        |
|                                                        | 85     | 1145        | 46,6 | 5,7      | 98,1 | 38   | 94,9 | 70              | 824,12        |
|                                                        | 100    | 1228        | 42,7 | 7,1      | 97,6 | 40   | 94,7 | 66              | 777,93        |