UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação

Mestrado Profissional Tecnologia em Química e Bioquímica

DANILO SILVA PEGORARO

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE POLIACRILAMIDA CATIÔNICA EM EMULSÃO

Versão corrigida da dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo
Data do depósito na SPG:
13/04/2016

DANILO SILVA PEGORARO

OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE POLIACRILAMIDA CATIÔNICA EM EMULSÃO

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Ciências – Área de Concentração: Tecnologia em Química e Bioquímica

Orientador: Profa. Dra. Denise F. S. Petri

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Pegoraro, Danilo Silva
P376o Otimização da síntese de poliacrilamida catiônica em emulsão / Danilo Silva Pegoraro. -- São Paulo, 2016.
100p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Petri, Denise Freitas Siqueira

1. Polímeros : Química orgânica I. T. II. Petri, Denise Freitas Siqueira, orientador.

574.84 CDD

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, por ter me abençoado e permitido conquistar todos os meus objetivos pessoais e profissionais;

Aos meus pais, pela educação, apoio e afeto que tanto precisei desde o meu nascimento. Espero sempre tê-los como meus mentores;

À minha irmã, Juliana, pelo companheirismo de uma vida lado a lado;

A todos os meus familiares, que me apoiaram a seguir os meus sonhos e objetivos;

Aos meus amigos queridos, que sempre estavam ao meu lado nos momentos fáceis e difíceis, me incentivando e me ajudando a conquistar este sonho que nunca será esquecido em minha vida;

Aos meus Diretores, Gestores e colegas de trabalho, que acreditaram que esse desafio seria essencial para o meu desenvolvimento, me incentivando a conclui-lo com presteza e dedicação;

À Produquimica, empresa a qual trabalho desde 2011, e que me presenteou com esta oportunidade única de mostrar nossa capacidade perante um projeto em conjunto com a USP, gerando conhecimentos para todos os envolvidos.

À minha orientadora Profª Dra. Denise Freitas de Siqueira Petri, pelo seu imenso conhecimento, transparência, principalmente paciência nos momentos difíceis e pela sua amizade. Foi um grande prazer e orgulho fazer parte de sua equipe;

Ao Professor Dr. Hans-Michael Petri, pelo apoio analítico na etapa de finalização do nosso trabalho;

À Revista Química e Derivados, pela credibilidade e publicação honrosa do nosso trabalho em uma de suas conceituadas edições mensais;

Aos demais professores envolvidos no Programa de Mestrado Profissional de Tecnologia em Química e Bioquímica da USP, que possuem grandes conhecimentos acadêmicos e entendem as dificuldades encontradas pelos alunos que aplicam seus conhecimentos industrialmente.

” Você nunca sabe que resultados virão da sua ação. Mas se você não fizer nada, não existirão resultados. ”

Mohandas Karamchand Gandhi

RESUMO

Pegoraro, D. S. **Otimização da síntese de poliacrilamidas catiônicas em emulsão** 2016. 100 p. Dissertação – Programa de Mestrado Profissional de Tecnologia em Química e Bioquímica do Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Polímeros e copolímeros hidrossolúveis a base de acrilamida e seus derivados são sintetizados e aplicados principalmente como floculantes, auxiliando na remoção de sólidos finos presentes em águas residuais e industriais. As poliacrilamidas, como são assim chamadas, podem se apresentar em sua forma neutra ou contendo diferentes cargas iônicas (positivas ou negativas) em sua composição em função do tipo de aplicação específica. As poliacrilamidas são sintetizadas, em sua grande maioria, através de emulsões inversas via polimerização radicalar, visando à elevada massa molar do polímero formado.

A formulação da poliacrilamida catiônica com fração molar de 0,6 do comonômero iônico foi otimizada através de planejamento fatorial experimental, variando-se os principais fatores de processo: concentração do pacote de surfactante para formação da emulsão inversa, tempo de micronização, concentração de VISCOPLEX® e concentração de ácido graxo. Com base nos resultados obtidos a partir do primeiro planejamento, foram estudadas as seguintes variáveis: HLB do sistema de surfactantes e a troca dos surfactantes monoméricos por surfactantes poliméricos. A otimização da formulação levou em conta principalmente o custo-benefício para produção e comercialização em escala industrial. O fator micronização foi elevado em seu máximo e os fatores VISCOPLEX® e ácido graxo foram excluídos da formulação, após conclusão dos estudos. A troca dos surfactantes monoméricos por poliméricos foi vantajosa devido ao ganho de qualidade do produto final, mesmo com maior custo de implementação. Para minimizar os custos de formulação o fator HLB foi utilizado em seu máximo, onde houve incremento do ALKONAT® L 50 para formação da emulsão inversa.

Palavras-chave: Floculantes, poliacrilamida catiônica, emulsões inversas, instabilidade, planejamento fatorial, otimização.

ABSTRACT

Pegoraro, D. S. **Optimization of cationic polyacrylamide emulsion synthesis** 2016. 100 p. Professional Master Dissertation –Professional Master Technology in Chemistry and Biochemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Acrylamide based hydrosoluble polymers and copolymers and their derivatives are synthesized and mainly applied as flocculants, assisting removal of fine solids present in wastewater and industrial wastewater. Polyacrylamides may be present in their neutral form or with different ionic charges (positive or negative) in their composition depending on the type of specific application. Polyacrylamides are synthesized, mostly by inverse emulsions using radical polymerization, aiming polymers with high molecular weight.

Cationic polyacrylamide formulation with 0.6 mole fraction of the ionic comonomer was optimized through design of experiments (DOE), varying the major process factors: surfactant package concentration to form inverse emulsion, micronization time, VISCOPLEX ® concentration and fatty acid concentration. Based on the responses from the first DOE, a second DOE was performed, where the variables surfactant system HLB and the exchange of monomeric surfactant by polymeric surfactants were investigated. The formulation optimization considered mainly cost-effective production and industrial scale. The micronization factor was set at its maximum and VISCOPLEX® and fatty acid factors were excluded from the formulation, after conclusion of studies. Exchanging monomeric surfactants by polymeric surfactants led to a final product with higher quality, even considering a higher implementation cost. In order to minimize formulation costs HLB factor was used at its maximum, increasing the content of ALKONAT® L50 to form the inverse emulsion.

Keywords: Flocculants, cationic polyacrylamide, inverse emulsions, instability, design of experiments, optimization.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características dos floculantes sintéticos (Chai Siah Lee J. R., 2014).....26

Tabela 2. Principais aplicações dos polímeros e copolímeros a base de acrilamida (ASHLAND TECHNOLOGIES, 2006) (Xu J., 2010) (Myagchenkov & Kurenkov, 2006) (Schulte, 2012).....30

Tabela 3. Principais métodos para caracterização da estabilidade coloidal. 34

Tabela 4. Informações relevantes, estruturas químicas e fornecedores dos reagentes solúveis na fase aquosa utilizados para polimerização em emulsão. 40

Tabela 5. Informações relevantes, estruturas químicas e fornecedores dos reagentes solúveis na fase óleo utilizados para polimerização em emulsão.....41

Tabela 6. Relação mássica para síntese da poliacrilamida catiônica em emulsão. 49

Tabela 7. Planejamento fatorial fracionado. 52

Tabela 8. Planejamento fatorial completo. 59

Tabela 9. Planejamento fatorial completo – surfactantes poliméricos.....70

Tabela 10. Informações comparativas sobre emulsões preparadas com surfactantes poliméricos e monoméricos. 83

Tabela 11. Relação mássica para a síntese das poliacrilamidas catiônicas em emulsão (avaliação de conversão de processo).....84

Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes lineares apresentados na Figura 60. K (Pa.sn) é o índice de consistência do fluido (relacionado com a resistência do material em mudar de forma), n é o índice de comportamento do fluido. 91

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da dupla camada elétrica (Daltin, 2011). 20

Figura 2. Balanço energético referente à teoria DLVO. Acompanhando-se ET, podem-se visualizar dois mínimos de energia, o primário (ou de coagulação) e o secundário (ou de floculação) (Daltin, 2011). 22

Figura 3. Característica de partículas coloidais (Stoukov, 2015). 23

Figura 4. Diagrama de coagulação (Sasaki, 2015). 24

Figura 5. Categorização de coagulantes químicos de acordo com a sua eficácia (Akshaya Kumar Verma, 2012). 25

Figura 6. Etapas envolvidas na floculação de partículas por adsorção polimérica: (a) mistura, (b) adsorção, (c) Rearranjo das cadeias adsorvidas e (d) floculação por "bridging flocculation" (Brian Bolto, 2007). 27

Figura 7. Mecanismo de polimerização em emulsão inversa (Kriwet, Walter, & Kissel, 1998).....32

Figura 8. Mecanismo de inversão de fases após adição do látex polimérico em água (SNF FLOERGER, 2002). 33

Figura 9. Decomposição térmica do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN), onde K_d representa a constante cinética da decomposição. 35

Figura 10. Etapa de iniciação da reação de polimerização. 35

Figura 11. Etapa de propagação da reação de polimerização, onde Kp representa a constante de velocidade da reação de propagação. 36

Figura 12. Etapa de terminação por combinação da reação de polimerização, onde K_{tc} representa a constante de velocidade da reação de terminação por combinação. 36

Figura 13. Etapa de terminação por desproporcionamento da reação de polimerização, onde K_{td} representa a constante de velocidade da reação de terminação por desproporcionamento. 37

Figura 14. Mercado global de poliacrilamida (ResearchMoz, 2013) (Transparency Market Research, 2013). 38

Figura 15. Medida de pH da fase aquosa da emulsão das poliacrilamidas catiônicas. 43

Figura 16. Fase óleo constituinte da emulsão das poliacrilamidas catiônicas.....44

Figura 17. Junção das fases óleo e água. 45

Figura 18. Etapa de micronização. 46

Figura 19. Etapa reacional.....47

Figura 20. Temperatura indicativa durante etapa reacional. 48

Figura 21. Planejamento fatorial referente aos sistemas contendo surfactantes monoméricos. Fatores concentração de surfactante, viscoplex, e ácido graxo e tempo de micronização em dois níveis (high and low).....50

Figura 22. Solução de invertabilidade – à esquerda tempo menor que cinco minutos e à direita tempo maior que trinta minutos. 51

Figura 23. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade da emulsão.....53

Figura 24. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão.....54

Figura 25. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade da solução de invertabilidade. 55

Figura 26. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade. 55

Figura 27. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C). 56

Figura 28. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C). 57

Figura 29. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C). 58

Figura 30. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C). 58

Figura 31. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade tal e qual da emulsão – fatorial completo. 60

Figura 32. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão (fatorial completo). 61

Figura 33. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade tal e qual da emulsão (fatorial completo). 61

Figura 34. Gráfico de efeitos principais – viscosidade da emulsão (fatorial completo). 62

Figura 35. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade da solução de invertabilidade (fatorial completo). 63

Figura 36. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade (fatorial completo). 63

Figura 37. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade (fatorial completo). 64

Figura 38. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (quarenta e dois dias a vinte e cinco graus Celsius) – fatorial completo. 65

Figura 39. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C) – fatorial completo. 66

Figura 40. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial completo. 67

Figura 41. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial completo. 68

Figura 42. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 42 °C) – fatorial completo. 68

Figura 43. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta viscosidade tal e qual da emulsão –fatorial polimérico completo. 71

Figura 44. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão –fatorial polimérico completo. 72

Figura 45. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão – fatorial polimérico completo. 73

Figura 46. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta viscosidade da solução de invertabilidade – fatorial polimérico completo. 74

Figura 47. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade – fatorial polimérico completo.....74

Figura 48. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade – fatorial polimérico completo. 75

Figura 49. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C) – fatorial polimérico completo.....76

Figura 50. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 oC) – fatorial polimérico completo. 77

Figura 51. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 oC) – fatorial polimérico completo. 78

Figura 52. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial polimérico completo.....79

Figura 53. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial polimérico completo.....80

Figura 54. Avaliação de separação de fases em proveta de 100 mL da condição 6 da Tabela 9, após 42 dias em prateleira a 40 oC.....81

Figura 55. Sedimentação no fundo do frasco, indicando instabilidade das diferentes condições 5, 7, 11 e 15 (da esquerda para direita) após 60 dias de estocagem. 82

Figura 56. Cromatograma analítico obtido para amostra do Experimento 1 – surfactantes monoméricos. Conversão total de 99,71% após etapa de reação.....85

Figura 57. Cromatograma analítico obtido para amostra do Experimento 2 – surfactantes poliméricos). Conversão total de 99,68% após etapa de reação. Cromatógrafo 7890A CG System Agilent Technologies; Software OpenLab ChemStation Edition, disponível na Produquimica.....86

Figura 58. (a) – Curva de fluxo para experimento 1 (Viscosidade em função da Taxa de cisalhamento). (b) – Curva de fluxo para experimento 1 (log Viscosidade em função do log Taxa de cisalhamento). As setas indicam que as curvas superior e inferior representam os valores de vicosidade com o aumento e diminuição da taxa de cisalhamento, respectivamente.....88

Figura 59. (a) – Curva de fluxo para experimento 2 (Viscosidade em função da Taxa de cisalhamento). (b) – Curva de fluxo para experimento 2 (log Viscosidade em função do log Taxa de cisalhamento). As setas indicam que as curvas superior e inferior representam os valores de viscosidade com o aumento e diminuição da taxa de cisalhamento, respectivamente.....89

Figura 60. log μap (viscosidade aparente) em função de log γ (taxa de cisalhamento) para os experimentos 1 (símbolo preto) e 2 (símbolo vermelho), com os respectivos ajustes lineares linhas vermelha e azul, respectivamente. 90

Figura 61. (a) Representação da estrutura química do surfactante polimérico Hypermer, os blocos amarelos representam as caudas hidrofóbicas e o bloco azul representa a o poli (etileno glicol). Representação da orientação da molécula de Hypermer na emulsão inversa, em (b) a hidroxila poderia estar na fase óleo, o que seria uma condição desfavorável e em (c) a hidroxila estaria “enterrada” na fase água, um meio mais favorável.....92

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 18
1.1. Estabilidade Coloidal 19
1.2. Agentes Desestabilizantes 23
1.3. Acrilamida 28
1.4. Poliacrilamidas 29
1.4.1. Aplicações 29
1.4.2. Síntese – Polimerização em Emulsão Inversa 31
1.4.3. Caracterização da Estabilidade Coloidal 34
1.4.5. Mercado Global 37

2. OBJETIVOS 39

3. MATERIAIS E MÉTODOS 40
3.1. Materiais 40
3.2. Métodos 42
3.2.1. Polimerização em emulsão 42
3.2.3 Análises físico-químicas 50
3.2.4 Avaliação de estabilidade 51

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
4.1. Planejamento fatorial surfactantes monoméricos - “1/2” fração 52
4.2. Planejamento fatorial surfactantes monoméricos - completo 59
4.3. Planejamento fatorial surfactantes poliméricos – completo 69

5. CONCLUSÕES 93

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 95
Bibliografia 95

CURRICULUM VITAE 100

1. INTRODUÇÃO

As águas residuais produzidas a partir de diferentes tipos de indústrias normalmente contêm sólidos suspensos muito finos, sólidos dissolvidos, partículas inorgânicas e orgânicas, metais e outras impurezas (Chai Siah Lee J. R., 2014). Devido ao tamanho muito pequeno das partículas e à presença de carga superficial, a tarefa de aglutinar essas partículas aumentando sua massa para decantação e filtração se torna um desafio principalmente para as indústrias porque tem que tratar grandes volumes de águas residuais (Divakaran, 2001) (Nasser, 2006).

Existem vários tipos de componentes de tamanho variável encontrados em águas residuais que podem ser removidos utilizando-se métodos de coagulação-floculação: moléculas (<1 ηm), materiais coloidais (1 a 1.000 ηm) e sólidos em suspensão (> 1 µm). Espécies moleculares podem incluir sais e compostos orgânicos ou inorgânicos com variável solubilidade em água. Colóides são partículas muito pequenas que apresentam fenômenos de dispersão da luz, o que é uma consequência de seu tamanho comparável ao comprimento de onda da luz incidente. Coloides exibem propriedades físico-químicas únicas, como elevada área de superfície, alta energia interfacial e alta relação superfície-carga (Lee D. Wilson, 2014) (R. Alex Speers, 1992).

Entre os difundidos métodos, a coagulação e floculação são dois dos processos de separação sólido-líquido mais amplamente utilizados para a remoção de sólidos suspensos e dissolvidos, coloides e matéria orgânica presente nas águas residuais. Esses processos, geralmente feitos em sequência, são uma combinação de procedimentos físicos e químicos (Renault, 2009).

Embora os termos coagulação e floculação sejam frequentemente utilizados indistintamente, o simples termo "floculação" é usado para descrever ambos. De fato, coagulação e floculação, são dois processos distintos. Coagulantes neutralizam as cargas elétricas repulsivas (geralmente negativas) que cercam as partículas, permitindo-lhes "ficarem juntas”. Floculantes facilitam a aglomeração das partículas para formar flocos maiores e, assim, acelerar a sedimentação gravitacional (Borchate S.S, 2014).Portanto, coagulantes e floculantes são agentes químicos que promovem a agregação, aglomeração e a sedimentação de partículas suspensas em solução. À primeira vista, a coagulação-floculação é um simples processo; no entanto, a desestabilização das partículas suspensas requer uma compreensão da estabilidade coloidal. Muitos tipos de partículas podem sedimentar por conta própria ao longo do tempo. Entretanto, isso pode levar dias ou meses, dependendo do tamanho de partícula e de sua estabilidade coloidal. A desestabilização de um sistema coloidal com um coagulante-

floculante apropriado permite a formação de uma rede de flocos que facilita a remoção dos sólidos por métodos físicos (Lee D. Wilson, 2014).

1.1. Estabilidade Coloidal

Grande parte das partículas adquire cargas elétricas superficiais, quando em contato com um meio polar, através de mecanismos envolvendo ionização, dissociação e/ou adsorção das moléculas da superfície da partícula. A carga superficial influencia a distribuição espacial dos íons circundantes a ela, atraindo os íons de carga oposta (contra-íons) e repelindo os de mesma carga (co-íons). Estes efeitos, somados aos efeitos de movimento Browniano, fazem com que seja formada a dupla camada elétrica. O modelo da dupla camada elétrica consiste em uma superfície carregada, uma camada de contra-íons para neutralizá-la e, afastada desta superfície, uma segunda camada contendo co-íons e contra-íons com distribuição e concentração diferente daquelas do meio eletrolítico (seio da solução). O efeito que uma superfície carregada produz sobre a distribuição de íons ao seu redor, bem como a variação do potencial elétrico em função da distância a partir da superfície carregada foi descrito por Helmholtz (1897), Gouy (1910), Chapman (1917), Debye e Huckel (1923) e Stern (1924) como apresentado no esquema da Figura 1 (Daltin, 2011) (Shaw, 1992).

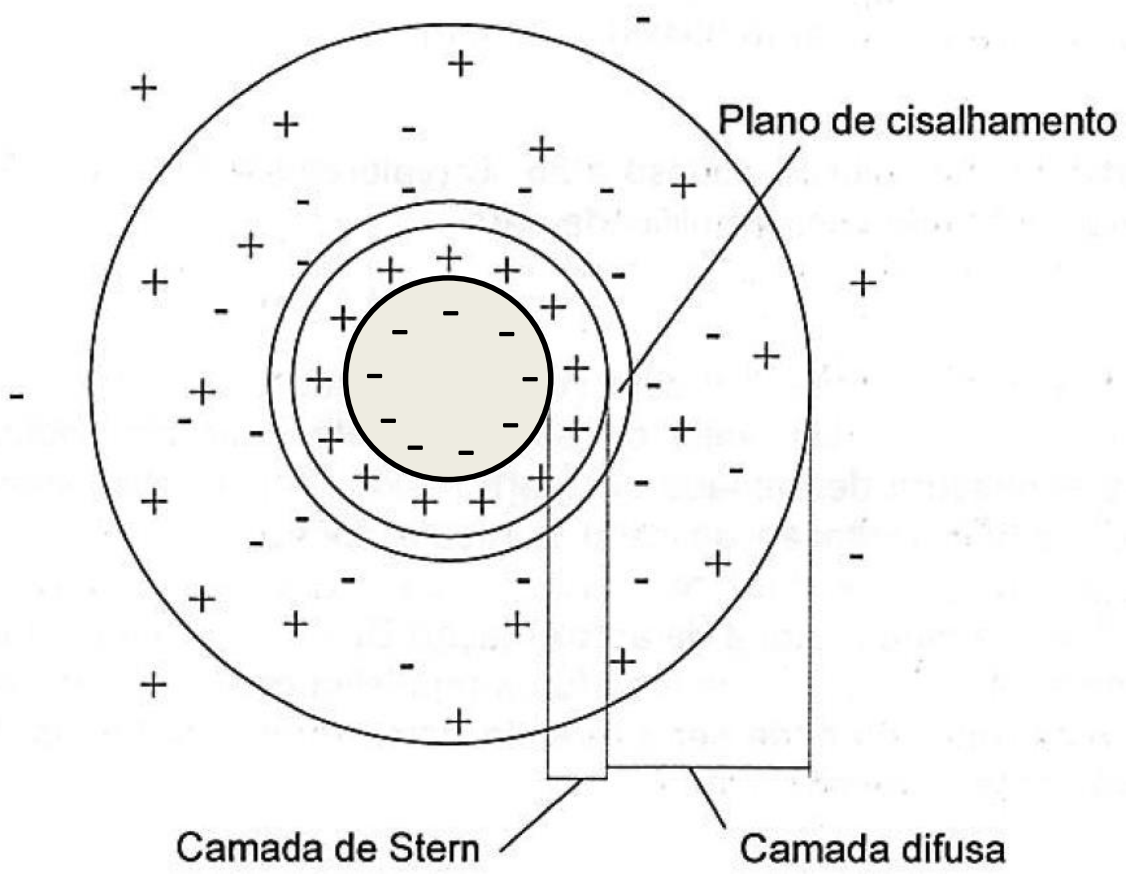


Figura 1. Representação esquemática da dupla camada elétrica (Daltin, 2011).

A Figura 1 representa o modelo da dupla camada elétrica estruturado em regiões:

Camada de Stern (compacta) – constituída por uma camada de contra-íons adsorvidos sobre a superfície da partícula devido à atração eletrostática. Estes contra-íons se apresentam separados entre si, devido à repulsão eletrostática, e somente serão deslocados caso haja diminuição da constante dielétrica do meio.

Plano de cisalhamento – interface entre as camadas de Stern e difusa, resultante da movimentação da partícula carregada que carrega uma camada de solvatação e os íons.

Camada difusa – camada de espessura variável, em que contra-íons e co-íons movimentam-se livremente. A espessura da camada difusa varia com a densidade de carga superficial da partícula e a quantidade de eletrólito existente no meio. O aumento da força iônica do meio provoca a compressão da camada difusa através da elevação da força osmótica e, consequentemente, a diferença de potencial químico entre as duas camadas diminui juntamente com a estabilidade do sistema. A

variação do potencial eletrostático Ψ com a distância pode ser descrito pelas equações (1a e 1b) (Shaw, 1992):

$\Psi = \Psi_0 \exp[-\kappa x]$, para superfícies planas (1a)

$\Psi = \Psi_0 (R/r) \exp[-\kappa(r-R)]$, para superfícies esféricas (1b)

onde Ψ_0 é o potencial da superfície, *x* é a distância a partir da superfície plana carregada, *r* é a distância de qualquer ponto até o centro da partícula carregada, *R* é o raio da partícula carregada, a partir da superfície plana carregada e κ é o parâmetro de Debye-Hückel.

O parâmetro de Debye-Hückel (κ) é inversamente proporcional à constante dielétrica do meio (ε) e à temperatura (T), e diretamente proporcional à força iônica do meio, expressa pela concentração de eletrólitos no meio:

$\kappa^2 = [e^2/(\varepsilon k_B T)]\Sigma z_i^2 n_i$ (2)

onde e é a carga de elétron, k_B é a constante de Boltzmann, z_i e n_i correspondem à carga e número de íons presentes no meio, respectivamente. A unidade de κ é m^{-1}. κ^{-1}e é comumente denominado de espessura da camada difusa.

A variação de entropia do sistema também deve ser considerada quando polieletrólitos são adicionados ao meio aquoso contendo partículas carregadas. Polieletrólitos, relativamente maiores comparados aos sais, quando migram de sua forma livre em solução para serem adsorvidos na superfície da partícula, causam a dessorção de eletrólitos pequenos originalmente adsorvidos sobre as partículas. Consequentemente há um ganho entrópico para o sistema, pois a entropia combinatória de solvatação de eletrólitos pequenos é muito maior do que a entropia combinatorial de polieletrólitos.

A agregação e dispersão são condições que definem a estabilidade coloidal. Tais condições são resultantes, principalmente, do balanço de dois tipos de interações: as forças atrativas de van der Waals e as forças repulsivas provenientes da dupla camada elétrica (Daltin, 2011) (Shaw, 1992).

As forças de van der Waals são sempre atrativas, independentemente do tipo de solvente (fase dispersante) em que se encontram. Estas forças são dependentes da natureza das partículas coloidais (fase dispersa) e da distância entre elas. A soma das energias das forças atrativas de van der Waals (E_W) e das forças repulsivas eletrostáticas (E_E), resulta na energia total de interação (E_T) em função da distância de separação (*R*) entre as partículas. Quando somente estas duas energias são consideradas

para a determinação do grau de estabilidade das emulsões, temos a chamada teoria DLVO, referenciando Derjaguin-Landau e Verwey-Overbeek, duas duplas de cientistas russos e holandeses que nos anos 1940 desenvolveram esta teoria independentemente. A Figura 2 esquematiza a variação de energia de interação quando duas partículas se aproximam, de acordo com a teoria DLVO (Daltin, 2011) (Shaw, 1992).

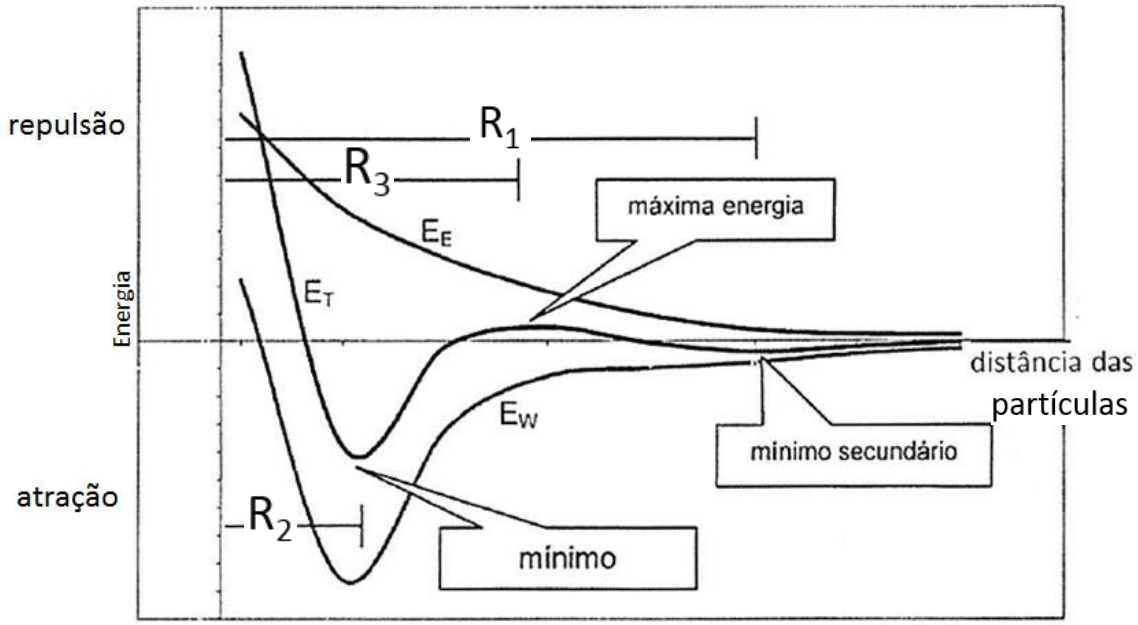


Figura 2. Balanço energético referente à teoria DLVO. Acompanhando-se E_T, podem-se visualizar dois mínimos de energia, o primário (ou de coagulação) e o secundário (ou de floculação) (Daltin, 2011).

Quando duas partículas se aproximam, a soma das energias é dada pela curva E_T através da redução da distância como mostrado na Figura 2. Esta aproximação pode ocorrer de duas formas:

Aproximação lenta (baixa força de colisão) – ao passar pelo primeiro ponto mínimo de energia (mínimo secundário), as partículas se tocam, mas uma camada de líquido (de espessura R_1) impede que a aproximação continue; neste caso o fenômeno envolvido é a floculação (Daltin, 2011) (Shaw, 1992). Qualquer perturbação (agitação, vibração etc) facilmente causa a re-dispersão do sistema coloidal.

Aproximação rápida (alta força de colisão) – com o aumento da força de colisão a redução da distância se estende à R_3 (ou máximo de energia), que é a pequena região para garantir um filme do meio dispersante para manter as partículas distantes entre si, ou em outras palavras, ponto de estabilidade máxima do sistema; caso a força de colisão seja alta o suficiente para ultrapassar R_3, a distância de

estabilização passa a ser R_2 (mínimo primário), desestabilizando o sistema, ocorrendo o fenômeno de coagulação (Daltin, 2011) (Shaw, 1992).

Portanto, as energias envolvidas na floculação e coagulação diferem entre si. O processo de floculação ocorre em situações onde o balanço entre os potenciais atrativo e repulsivo é ligeiramente negativo e o processo de coagulação ocorre quando o potencial é atrativo é bem maior que o repulsivo.

1.2. Agentes Desestabilizantes

Coagulação é um fenômeno complexo que envolve vários parâmetros, por isso é muito importante definir a forma como coagulante funcionará (Akshaya Kumar Verma, 2012). Coagulantes inorgânicos (sais de metais polivalentes) estão sendo muito utilizados devido seu baixo custo e facilidade de utilização, como por exemplo, sulfato de alumínio, policloreto de alumínio ou cloreto férrico. No entanto, a sua aplicação é limitada resultando em baixa eficiência de coagulação e presença de resíduo de metais na água tratada (Chai Siah Lee J. R., 2014).

Sólidos finamente dispersos (coloides) em águas residuais são estabilizados por cargas elétricas em suas superfícies, ocasionando repulsão entre si. Tais cargas impedem que essas partículas carregadas colidam para formar massas maiores (Pei WenWong, 2007).A Figura 3 esquematiza a estabilidade dos coloides suspensos em água residual, de acordo com a teoria de estabilidade coloidal.

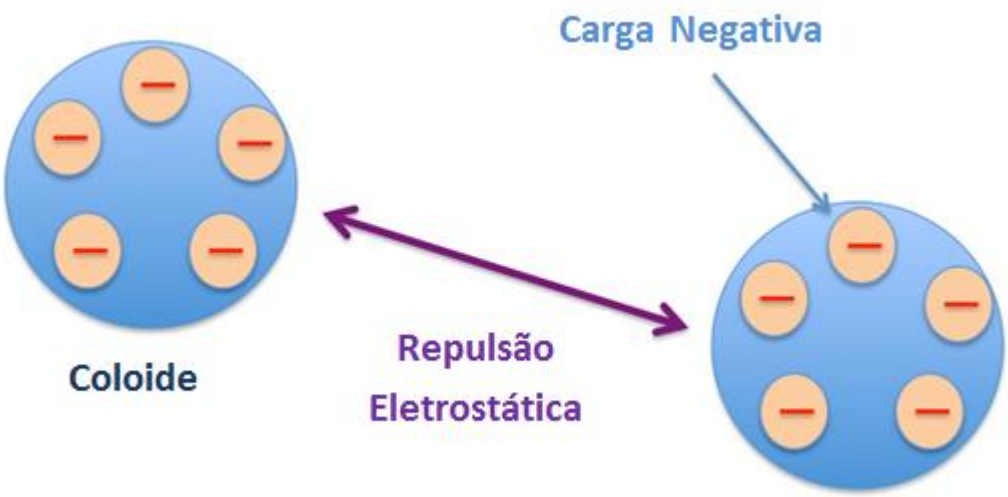


Figura 3. Característica de partículas coloidais (Stoukov, 2015).

Os produtos químicos são misturados com água residual para promover a agregação dos sólidos em suspensão para partículas grandes o suficiente capaz de sedimentar ou serem removidas. Coagulantes catiônicos são geralmente adicionados para neutralizar as cargas negativas dos coloides, diminuindo assim os potenciais repulsivos entre os mesmos e favorecendo os potenciais atrativos de van der Waals. Uma vigorosa mistura é necessária para dispersar o coagulante em todo o líquido (Borchate S.S, 2014). A Figura 4 representa o diagrama de coagulação.

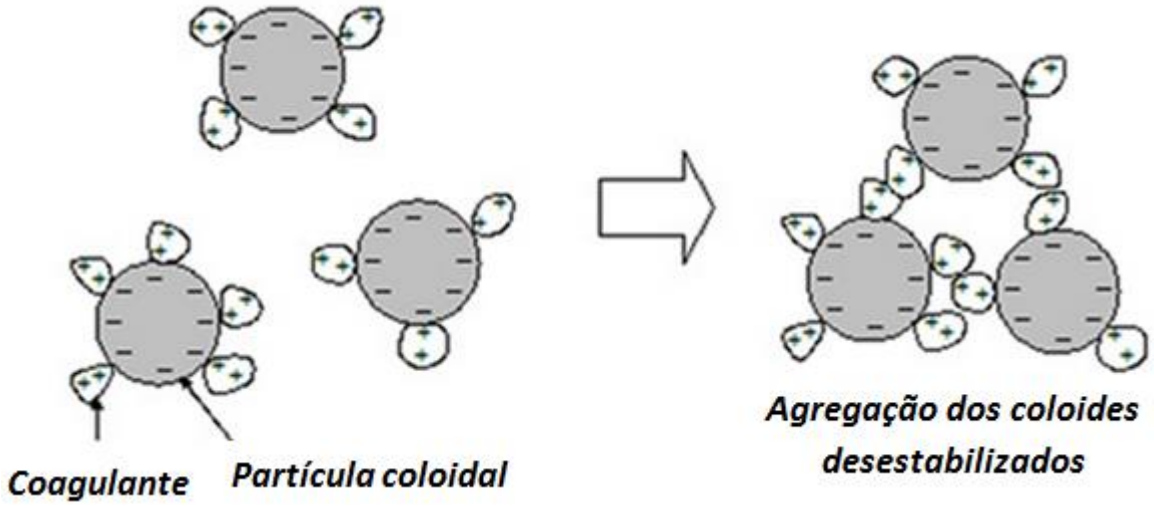


Figura 4. Diagrama de coagulação (Sasaki, 2015).

Os coagulantes químicos podem ser categorizados em três famílias, de acordo com a sua eficácia, como mostra a Figura 5.

Figura 5. Categorização de coagulantes químicos de acordo com a sua eficácia (Akshaya Kumar Verma, 2012).

Sais metálicos pré-hidrolisados são frequentemente reconhecidos por serem mais eficazes do que sais metálicos hidrolisados devido a melhor remoção de partículas mesmo a baixa temperatura, podendo produzir um menor volume de lodo. Por outro lado, a adição de polieletrólitos em geral melhora o desempenho de remoção, no entanto, a geração de grande quantidade de lodo associado a este processo faz com que seja pouco atraente na etapa de coagulação. A grande quantidade de lodo se dá devido os polieletrólitos serem moléculas relativamente grandes, quando comparadas aos sais, fazendo com que a partícula neutralizada incremente seu tamanho, sedimentando a velocidades e quantidades maiores do que usualmente observados (Bidhendi, 2007).

A floculação é um dos processos de separação mais importantes que é extensivamente empregado em águas potáveis, tratamento de águas residuais domésticas ou industriais. Vários tipos de floculantes (sintéticos e naturais) têm sido desenvolvidos e comercializados para a remoção de parâmetros considerados passivos ambientais, tais como sólidos suspensos e dissolvidos, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), cor e corante através de sedimentação (Lee, Robinson, & Chong, 2014). Os floculantes facilitam a aglomeração das partículas para formar grandes flocos e, assim, acelerar a sedimentação gravitacional (Pei WenWong, 2007) (Sharma, Dhuldhoya, & Merchant, 2006) (Chai Siah Lee J. R., 2014).

O uso extensivo de polímeros iônicos como floculante é devido a seus atributos característicos. Os polímeros são fáceis de utilizar, imediatamente solúveis em sistemas aquosos e não afetam o pH do meio. Eles são altamente eficientes com pequenas quantidades, e os flocos formados durante a floculação são maiores e mais fortes. Normalmente, um polímero apropriado pode aumentar o tamanho do floco, e, assim, formar flocos fortes e densos de forma regular, possuindo boas características de sedimentação (Razali, 2011).A Tabela 1 traz a representação das características dos floculantes sintéticos.

Tabela 1. Principais características dos floculantes sintéticos (Chai Siah Lee J. R., 2014).

Características	**Classificação**	
Natureza das cargas	Anfotérica / aniônica / catiônica / não-iônica	
Massa Molar (g/gmol)	Baixo	1 a 3 milhões
	Médio	3 a 6 milhões
	Padrão	6 a 10 milhões
	Alto	10 a 15 milhões
	Muito alto	Maior que 15 milhões
Densidade de Carga (DC)	Baixa	1 a 10%
	Média	10 a 40%
	Alta	40 a 80%
	Muito alta	80 a 100%

A dinâmica do processo de floculação envolve a adsorção do polímero sobre a superfície da partícula. Posteriormente, para superfícies parcialmente cobertas, o polímero já adsorvido em uma dada partícula pode anexar à superfície de outra partícula formando pontes ("*bridging flocculation*") ou, alternativamente, através de aplicação de "*patching"* e mecanismos de neutralização de cargas (Gregory J. , 1989) (Gaudreault, 2009). Quando um floculante polimérico é dosado em uma suspensão de partículas, vários processos são iniciados; estes processos são ilustrados esquematicamente na Figura 6.

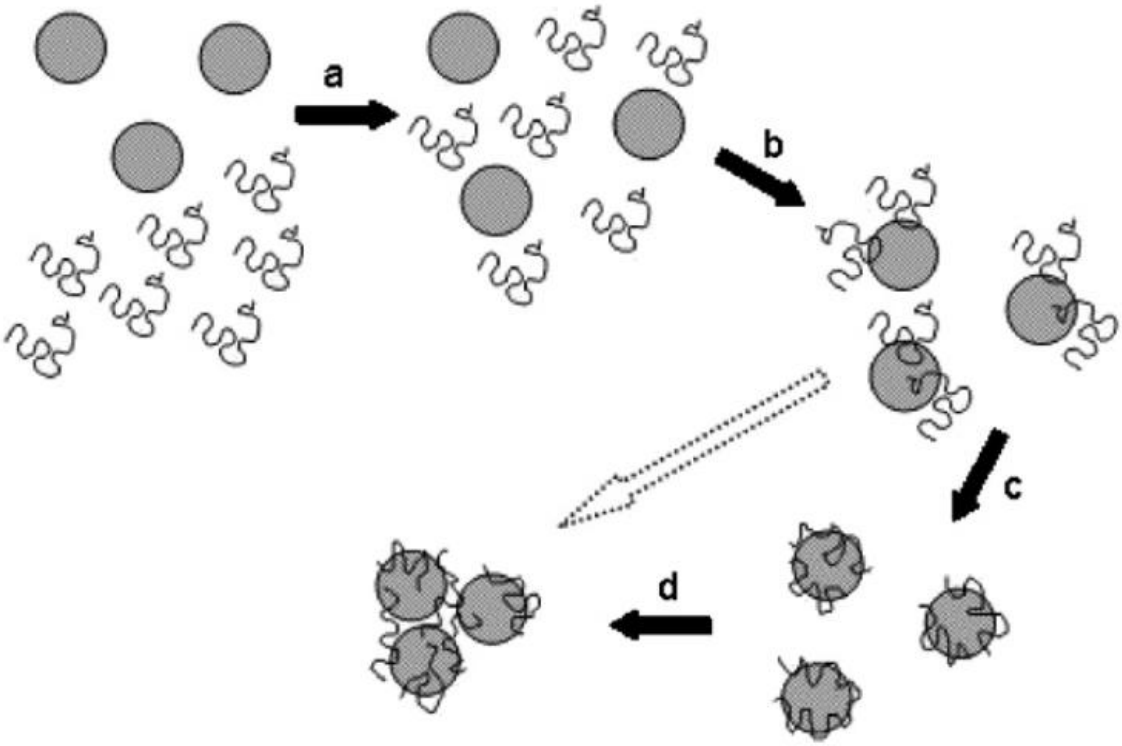


Figura 6. Etapas envolvidas na floculação de partículas por adsorção polimérica: (a) mistura, (b) adsorção, (c) Rearranjo das cadeias adsorvidas e (d) floculação por "bridging flocculation" (Brian Bolto, 2007).

Além disso, em ambiente turbulento, os flocos podem quebrar, pois obedecem ao mínimo secundário, segundo o balanço energético explicado anteriormente na teoria de estabilização coloidal. Após a quebra, as cadeias de polímero podem voltar a adsorver sobre a superfície das partículas e, subsequentemente, voltar a ligar a outras partículas ou agregados devido a colisões entre as partículas.

Cada um destes processos depende das características do polieletrólito e das partículas, do tempo de contato, e da intensidade de turbulência (Maria G. Rasteiro, 2014).

Como os floculantes desempenham o papel principal no processo de floculação, a busca por floculantes eficientes e de baixo custo tornou-se o desafio em muitos estudos (Brostow, 2009). Segundo uma das principais fabricantes de floculantes (BASF: *BadischeAnilin- und Soda-Fabrik*) o mercado global de floculantes catiônicos base poliacrilamida vale em torno de € 1,0 bilhão e está crescendo de 4% a 5% ao ano (Chai Siah Lee M. F., 2014). A poliacrilamida é um polímero muito utilizado como floculante porque é possível sintetizá-la com diferentes funções (carga positiva, negativa ou neutra), várias massas molares e densidades de carga, onde possa ser utilizada para ter bons desempenhos na sedimentação, com custos relativamente baixos (Ahmad, 2008).

1.3. Acrilamida

A acrilamida foi sintetizada industrialmente pela primeira vez em 1949 e, desde então, a produção desta substância tóxica na União Europeia atingiu cerca de 100.000 toneladas por ano. Ela é usada quase que exclusivamente para produção de poliacrilamidas (Bonneck, 2008) e sua comercialização teve início a partir da década de 1950. O principal processo de obtenção industrial empregava a reação da acrilonitrila com ácido sulfúrico hidratado e posterior separação do produto a partir do seu sal de sulfato. Este processo resultou em quantidades satisfatórias de monômero, como também produzindo sulfatos não desejados e outros subprodutos (Habermann, 1991). A hidratação catalítica da acrilonitrila com cobre metálico foi introduzida em 1971. Neste processo, uma solução de acrilonitrila em água é adicionada sobre um leito fixo de catalisador sob determinada temperatura, e a acrilonitrila é convertida diretamente à acrilamida. Os níveis de subprodutos são mínimos e dependem especificamente da pureza da acrilonitrila (Smith & Oehme, 1991).

Em 1985, microrganismos começaram a ser utilizados para a produção de acrilamida a partir de acrilonitrila por um processo de hidratação enzimática. Esta é uma das primeiras utilizações de biocatalizadores na fabricação de produtos químicos na indústria petroquímica (Habermann, 1991) (IARC Monographs, 1994).

Atualmente, o bioprocesso tecnológico para obtenção da acrilamida abrange a maioria dos produtores mundiais devido as grandes vantagens produtivas: processo fundamentalmente simples envolvendo condições brandas, custo eficaz e escalonável, catalisador altamente seletivo e ambientalmente favorável com baixo teor de acrilonitrila residual (Armitage, 2014).

1.4. Poliacrilamidas

Nos últimos anos, especial atenção tem sido dedicada a polímeros solúveis em água. Os requisitos mais importantes para as aplicações tecnológicas destes polímeros tais como elevada solubilidade em água, rota produtiva simples e barata, o comportamento de resistência ao cisalhamento, e a estabilidade química da estrutura do polímero, se destacam de forma plausível. Entre os polímeros solúveis em água, homopolímeros e copolímeros base de acrilamida fornecem uma ampla variedade de funcionalidades e benefícios para uma diversidade de aplicações (Rabiee & Jamshidi, 2014).

A classe diversificada de polímeros solúveis em água compreendendo as poliacrilamidas contém alguns dos materiais poliméricos sintéticos mais importantes utilizados para melhorar a qualidade de vida na sociedade moderna. Geralmente, estes polímeros são classificados em espécies não iônicas, aniônicas e catiônicas de acordo com a natureza dos seus grupos iônicos ligados covalentemente (Barajas & Hunkeler, 1997) (Sun-Yi Huang, 2001).

1.4.1. Aplicações

Os copolímeros de acrilamida e comonômeros iônicos também são altamente hidrossolúveis. No entanto, as propriedades de solução destes copolímeros ionizados são substancialmente diferentes das do homopolímero, indicando diferentes áreas de aplicação conforme Tabela 2. A incorporação de comonômeros iônicos conduz a diversos efeitos dos tradicionais polieletrólitos, entre eles a expansão da cadeia e viscosificação mesmo a baixas concentrações iônicas em sua composição (Sun-Yi Huang, 2001).

Tabela 2. Principais aplicações dos polímeros e copolímeros a base de acrilamida (ASHLAND TECHNOLOGIES, 2006) (Xu J., 2010) (Myagchenkov & Kurenkov, 2006) (Schulte, 2012).

APLICAÇÕES	**POLIACRILAMIDA**						
	NÃO IÔNICA	ANIÔNICA			CATIÔNICA		
		BAIXA CARGA	MÉDIA CARGA	ALTA CARGA	BAIXA CARGA	MÉDIA CARGA	ALTA CARGA
Água Potável		✓	✓		✓	✓	
Água de Processo Industrial		✓	✓		✓	✓	
Mineração							
Água de lavagem		✓	✓				
Concentrado / Filtração		✓	✓				
Rejeitos de Filtração		✓	✓				
Solventes ácidos	✓	✓			✓		
Solventes alcalinos			✓	✓			
Indústria Química							
Pigmentos (inorgânicos)	✓	✓	✓				
Corantes (orgânicos)					✓	✓	
Soluções de digestão	✓	✓	✓				
Suspensões biotecnológicas					✓	✓	
Indústria Metalúrgica	✓	✓	✓		✓		
Indústria de Papel							
Retenção de água	✓		✓		✓	✓	✓
Filtro	✓		✓		✓	✓	✓
Águas residuais	✓		✓		✓	✓	✓
Águas residuais (industrial/municipal)	✓	✓	✓		✓		
Desidratação de Lodos							
Lodo bruto						✓	✓
Lodo					✓	✓	
Excesso de lodo (espessamento/centrifugação)						✓	✓

O maior segmento do mercado de poliacrilamidas tem sido dominado por copolímeros catiônicos. As concentrações de monômero catiônico destes copolímeros são de, tipicamente, 5 a 80% molar para a maioria das aplicações. A composição efetivamente utilizada depende das relações de custo - desempenho. Os custos são amplamente dominados pelo monômero catiônico, assim, a procura catiônica do substrato para cada aplicação deve ser otimizada (Sun-Yi Huang, 2001).

1.4.2. Síntese – Polimerização em Emulsão Inversa

Copolímeros à base de acrilamida de elevada massa molar podem ser obtidos por polimerização em solução aquosa. No entanto, a polimerização em solução está limitada a concentrações relativamente baixas de monômeros devido a elevada viscosidade da solução final do copolímero. Estas dificuldades são superadas através de polimerizações em emulsão inversa (água em óleo) (Barajas & Hunkeler, 1997) (Ochoa-Gómez, *et al.*, 2009).Este processo, desenvolvido inicialmente por *Vanderhoff* e mostrado conforme Figura 7, envolve a dispersão de um monômero solúvel em água, em uma fase orgânica contínua. A estabilização é alcançada estericamente e as espécies iniciadoras podem ser hidrossolúveis ou lipossolúveis. Tal processo requer a otimização dos agentes emulsionantes, bem como o balanço lipofílico-hidrofilico (HLB, obedecendo a faixa de 4 a 8) da blenda de tensoativos. Este tipo de processo confere concentrações de emulsificantes que variam de 2 a 4% em massa e, após completa polimerização, as emulsões inversas também precisam ser invertidas antes da aplicação (Platzer, 1962) (Jiang & Zhu, 2014) (Hernández-Barajas & Hunkeler, 1997) (Gelman, Harrington, & Vaynberg, 2008).

Industrialmente viáveis estes processos permitem que as viscosidades extremas causadas pelo polímero de elevada massa molar produzido com alto teor de sólidos possam ser superadas, bem como proporcionando o melhor controle do calor gerado no reator. A facilidade de manuseio e armazenamento e as capacidades de dissolução são outras vantagens dos processos heterofásicos sobre os processos mais convencionais (Armanet&Hunkeler, 2003).

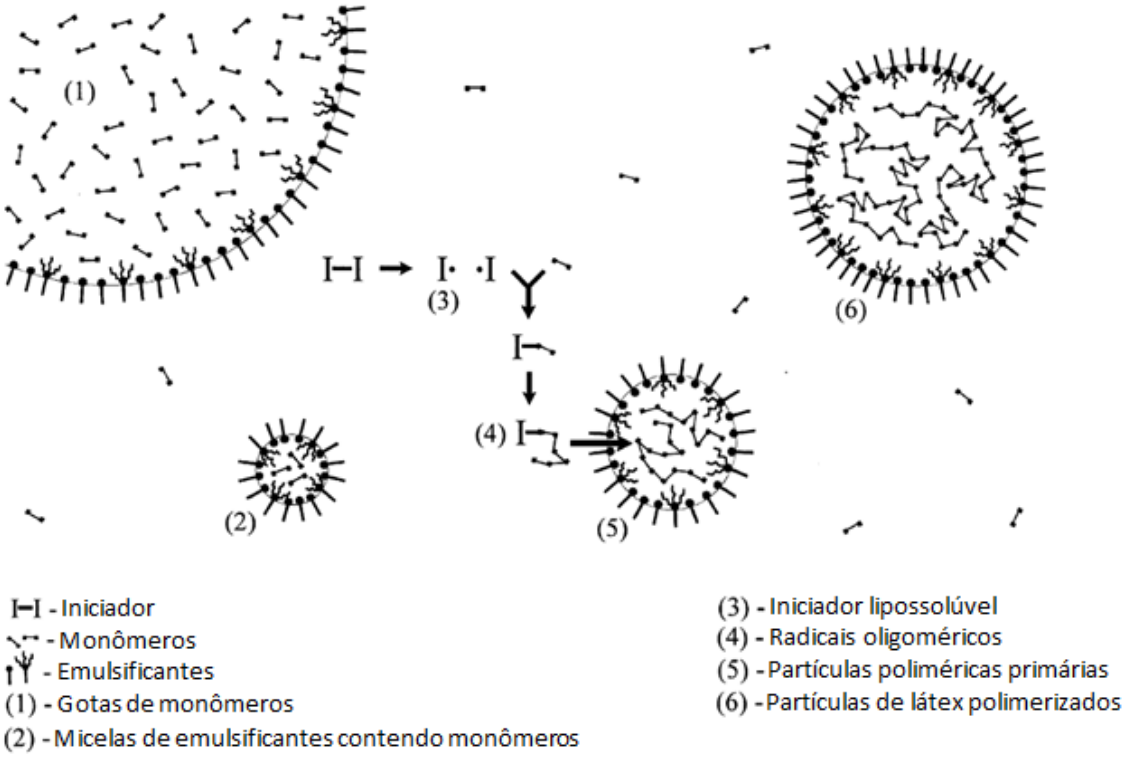


Figura 7. Mecanismo de polimerização em emulsão inversa (Kriwet, Walter, & Kissel, 1998).

Um tensoativo adicional, tipicamente adicionado após a polimerização, pode ser utilizado para promover a inversão da emulsão. *Armanet* estudou o impacto da concentração do surfactante inversor e do HLB no processo de inversão, e descobriu que o HLB mais elevado é benéfico para a eficiente inversão. Ele sugeriu duas vias para explicar o papel desempenhado pelo surfactante. A primeira é baseada na formação de uma via hidrofílica contínua que liga as partículas poliméricas às de água circundantes, na presença de surfactante de elevado HLB. A segunda via é baseada na instabilidade intrínseca da emulsão inversa na presença de surfactante HLB mais elevado, o que favorece o estado da emulsão óleo-em-água (o/w) sob esta condição (Armanet & Hunkeler, 2007) (Gelman, Harrington, & Vaynberg, 2008). *Greenshields* sugeriu dois mecanismos diferentes de inversão. O primeiro seria resultado do inchaço da partícula de água/polímero devido à pressão osmótica, ruptura e liberação para a água circundante. A segunda baseia-se na observação de que a emulsão de óleo afasta os aglomerados de gel de polímero e os deixam expostos à água, o que conduz à dissolução do polímero na fase aquosa contínua (Armanet & Hunkeler, 2007) (Greenshields, 2000). A Figura 8 ilustra a inversão do látex polimérico.

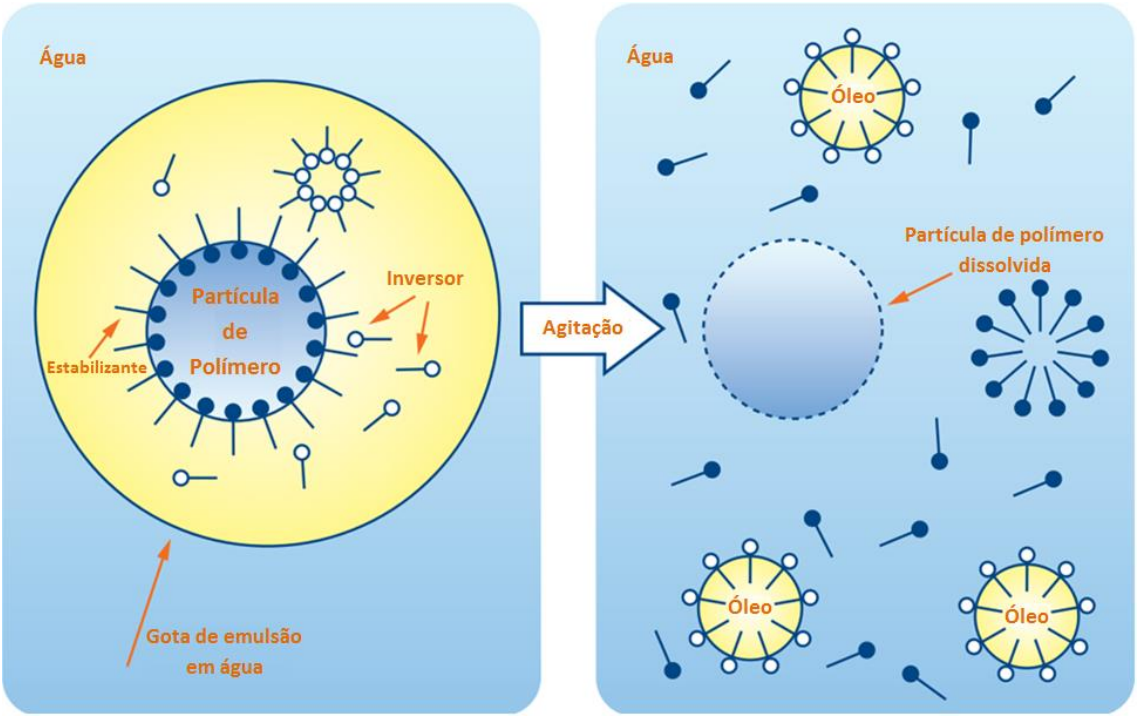


Figura 8. Mecanismo de inversão de fases após adição do látex polimérico em água (SNF FLOERGER, 2002).

A estabilidade de látices inversos preparados por processos de emulsão água-em-óleo (w / o), é menor do que a de látices convencionais (o / w), porque a constante dielétrica baixa de compostos orgânicos desfavorece a dissociação dos íons, reduzindo a espessura da camada difusa. Por esta razão, a estabilização eletrostática do sistema através de surfactantes iônicos é ineficiente. Entretanto, o equilíbrio do sistema pode ser alcançado pela estabilização estérica, através da criação de uma barreira física formada pelas caudas apolares dos surfactantes ancorados na interface a/o, impedindo a coalescência (Daltin, 2011). Além disso, a grande diferença de densidade entre as gotículas de polímero inchado e a fase orgânica contínua promove a floculação que é mais aguda no caso de dispersões concentradas. Consequentemente, a maioria dos látices inversos sedimenta em uma escala de tempo que varia de algumas horas a algumas semanas ou mesmo meses, podendo dificultar a redispersão (Armanet & Hunkeler, 2003) (Alb, Farinato, Calbick, & Reed, 2006).

Uma prática industrial comum é o uso de misturas de dois ou mais estabilizantes não iônicos em homo- e copolimerizações em emulsões inversas à base de acrilamida, focando redução de custos e melhor estabilidade do látex final (Barajas & Hunkeler, 1997).

1.4.3. Caracterização da Estabilidade Coloidal

Métodos para caracterizar a estabilidade das dispersões concentradas são de fundamental e prática importância para o desenvolvimento de produtos. Na prática, a maioria das dispersões concentradas apresenta comportamento reológico complexo devido às interações entre as partículas e, portanto, várias respostas podem ser caracterizadas como viscosa, elástica e viscoelástica (Armanet & Hunkeler, 2003) (Welch, Rose, Malotky, & Eckersley, 2006) (Wever, Picchioni, & Broekhuis, 2013). A Tabela 3 traz alguns dos principais métodos para caracterização da estabilidade coloidal.

Tabela 3. Principais métodos para caracterização da estabilidade coloidal.

TÉCNICA		INFORMAÇÃO	REFERÊNCIA
Separação Gravitacional	Ensaios de Proveta	Razão volumétrica entre as fases indica instabilidade do sistema	(Mcclements, 2007) (Voorn, Ming, & Herk, 2006) (Horváth-Szabó, Masliyah, & Czarnecki, 2003) (Anchisi, Maccioni, Sinico, & Valenti, 2001) (Thanasukarna, Pongsawatmanita, & McClementsb, 2004)
	Centrifugação*		
	Freeze-thaw		
Viscosidade dinâmica		Viscosidade tende a diminuir com o aumento da instabilidade do sistema	(Tadros, 2004)
Espalhamento Múltiplo de Luz (MLS)		Aumento do tamanho médio das gotas e da polidispersidade indicam baixa estabilidade	(Mengual, Meunier, Cayré, Puech, & Snabre, 1999) (Mcclements, 2007)
Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS)			
Microscopia óptica		A mudança na distribuição do tamanho de partícula ao longo do tempo indica instabilidade do sistema	(Lumsdon, 2000) (Mcclements, 2007)

** parâmetros de centrifugação dependem do produto a ser avaliado.*

1.4.4. Polimerização em Cadeia Via Radicais Livres

A polimerização em cadeia é iniciada por espécies reativas produzidas por compostos denominados iniciadores. A Figura 9 representa a decomposição térmica do iniciador radicalar azobisisobutironitrila (AIBN), comumente utilizado na síntese de poliacrilamidas em emulsão (Odian, 2004).

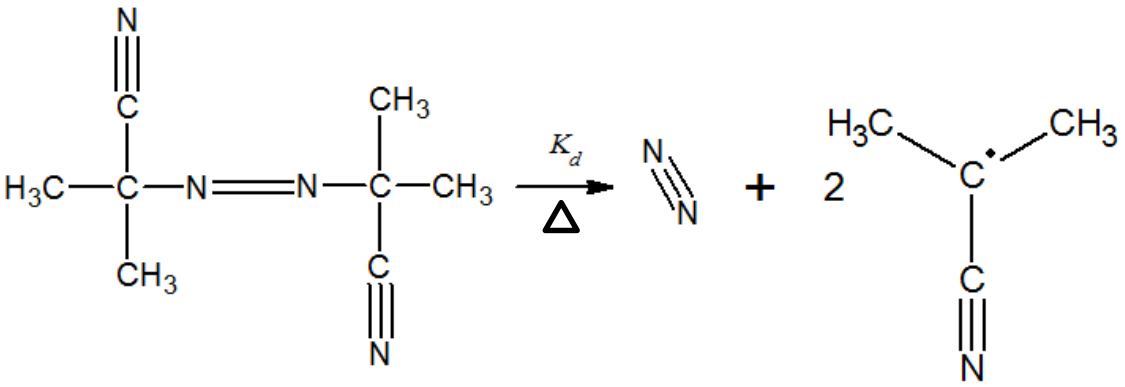


Figura 9. Decomposição térmica do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN), onde K_d representa a constante cinética da decomposição.

A espécie reativa, radical livre, ataca a ligação π da vinila do monômero acrilamida, formando o *radical de iniciação de cadeia (RIC)*. Esta etapa corresponde à *iniciação*, onde K_i representa a constante de velocidade da reação de iniciação. A Figura 10 exibe a etapa de iniciação.

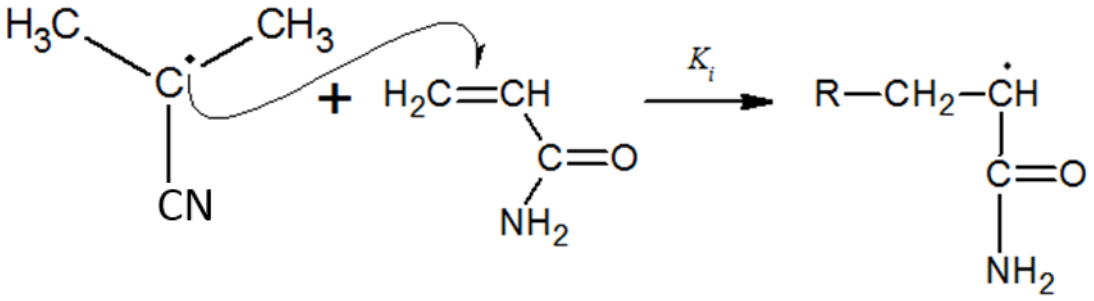


Figura 10. Etapa de iniciação da reação de polimerização.

O processo é repetido pela adição de grandes quantidades de monômeros insaturados (acrilamida e cloreto de acriloiloxietiltrimetil amônio- ADAM QUAT), obtendo o crescimento de *RIC*. Esta etapa é denominada *propagação,* representada pela Figura 11 (Odian, 2004).

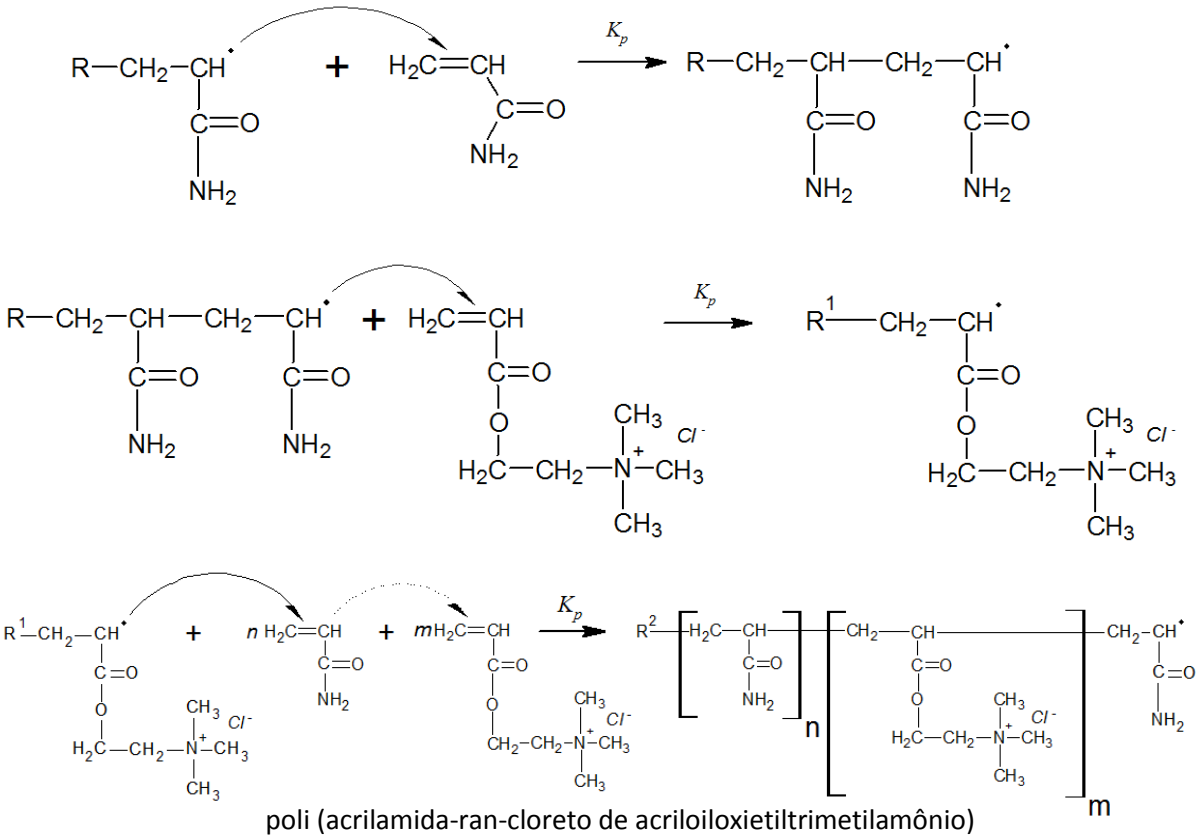


Figura 11. Etapa de propagação da reação de polimerização, onde Kp representa a constante de velocidade da reação de propagação.

O crescimento do polímero é terminado pela destruição do centro reativo. A etapa de *terminação* pode ocorrer pela reação bimolecular entre dois macroradicais por <u>*combinação (coupling)*</u> ou <u>*desproporcionamento*</u>. A Figura 12 representa a reação de terminação por combinação (Odian, 2004).

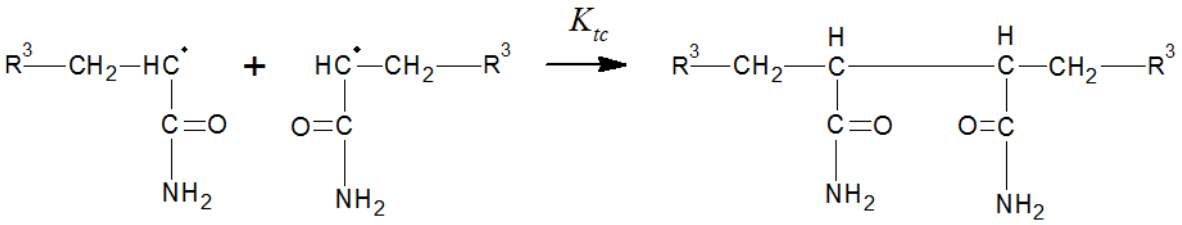


Figura 12. Etapa de terminação por combinação da reação de polimerização, onde Ktc representa a constante de velocidade da reação de terminação por combinação.

A reação de terminação por desproporcionamento ocorre quando um hidrogênio de um centro radicalar é transferido para outro centro radicalar, conforme Figura 13.

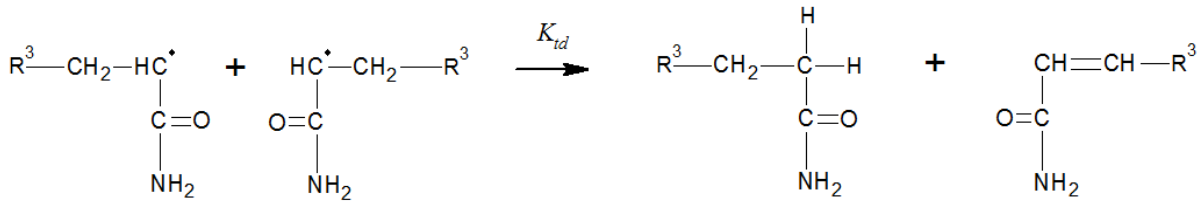


Figura 13. Etapa de terminação por desproporcionamento da reação de polimerização, onde K_{td} representa a constante de velocidade da reação de terminação por desproporcionamento.

As reações de polimerização entre a acrilamida e ADAM QUAT geram copolímeros estatísticos (ou randômicos), devido às reatividades relativas entre os monômeros apresentarem valores próximos. Tal característica é o principal fator para o extensivo desenvolvimento, produção e comercialização do floculante sintético (Sasia, et al., 2006).

1.4.5. Mercado Global

O valor do mercado mundial de polímeros solúveis em água deverá chegar a US$ 39.540,34 milhões em 2019. A Ásia possui o maior e mais rápido crescimento do mercado de polímeros solúveis em água, com uma quota significativa de 47% do tamanho total do mercado em 2013. Os padrões de mercado dos polímeros solúveis em água e seus vários tipos estão continuamente mostrando uma tendência de crescimento que é principalmente devido às crescentes atividades de extração de petróleo e gás de xisto em todo o globo. A China é o país líder e de mais rápido crescimento do mercado na região e em todo o mundo, em termos de consumo e valor (Global Information, 2015).

Entre os vários tipos principais de polímeros solúveis em água, a poliacrilamida domina o mercado, tendo quase um quarto da participação de mercado de polímeros solúveis em água em 2013. A quota de mercado está aumentando a um ritmo considerável devido à expansão da demanda por tratamento de água e produção de petróleo. A goma de guar é outro grande segmento de produto e deve crescer significativamente de 2014 a 2019 (Global Information, 2015).

A receita gerada pelo mercado global de poliacrilamida foi de USD 3.953,1 milhões em 2012, que deverá crescer para USD 6.915,2 milhões em 2019, crescendo na taxa (*Compound Annual Growth Rate* ou Taxa Composta Anual de Crescimento) de 8,4% 2013-2019, conforme Figura 14 (Transparency Market Research, 2013).

Ásia e Europa foram os principais mercados para poliacrilamida em 2012. Com cerca de 49 % no consumo total de ações, a Ásia foi o maior mercado regional de poliacrilamida em 2012. Os principais fabricantes de poliacrilamida concentraram-se na expansão da capacidade na Ásia para aumentar a sua capacidade de produção. No passado recente, o mercado de poliacrilamida foi impulsionado principalmente pela forte demanda de economias emergentes, como a China, Índia e Brasil. O mercado de poliacrilamida testemunhou declínio significativo na demanda devido à crise econômica global em 2008 e 2009. No entanto, o mercado de poliacrilamida tem relatado aumento constante na demanda desde 2010, devido à tendência positiva em indústrias de consumo final após a recuperação da economia global (Transparency Market Research, 2013).

Figura 14. Mercado global de poliacrilamida (ResearchMoz, 2013) (Transparency Market Research, 2013).

Há intensa concorrência no mercado de poliacrilamida, que é um mercado globalmente diversificado com produtores presentes em todo o planeta. Alguns dos principais fabricantes de poliacrilamida que operam no mercado global incluem SNF, BASF SE, Kemira, Petro China, Pequim Hengju Chemicals, (Transparency Market Research, 2013).

A Produquimica é a única empresa brasileira fabricante de poliacrilamidas iônicas em emulsão. Em operação desde 2007, e localizada em São José dos Campos – SP, a planta trabalha com capacidade anual de 3.500 t.

2. OBJETIVOS

Esta dissertação tem por objetivo:

(i) obter emulsões estáveis de poliacrilamidas catiônicas através de planejamentos fatoriais manipulando as variáveis significativas do processo, incluindo o estudo comparativo entre surfactantes monoméricos e poliméricos para a formação da emulsão inversa e

(ii) otimizar a síntese para obter a melhor relação custo-benefício para produção e comercialização em escala industrial.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Informações relevantes, estruturas químicas e fornecedores dos reagentes solúveis na fase aquosa e na fase óleo estão apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

Tabela 4. Informações relevantes, estruturas químicas e fornecedores dos reagentes solúveis na fase aquosa utilizados para polimerização em emulsão.

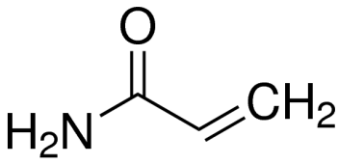
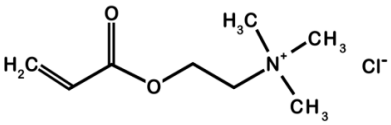
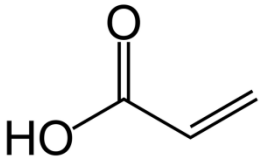
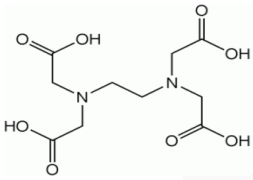
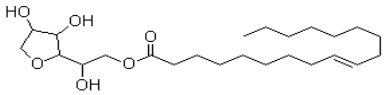
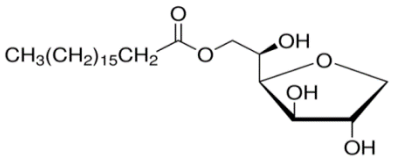
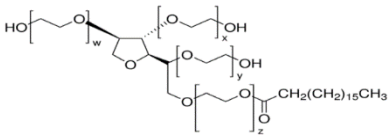
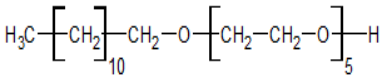
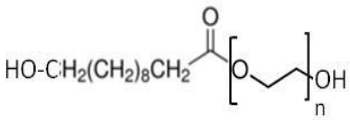
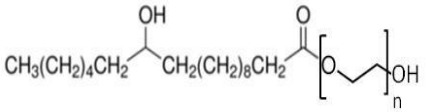
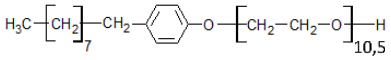
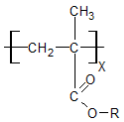
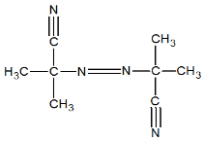
REAGENTE	INFORMAÇÃO	ESTRUTURA QUÍMICA	FORNECEDOR
Acrilamida solução 50%	Monômero acrílico contendo em sua estrutura uma dupla ligação, responsável pela formação de polímeros hidrossolúveis através de reações de polimerização.	 Fórmula molecular= C_3H_5NO Massa molar= 71,08 g/mol	SNF Floerger, Kemira
ADAMQUAT® MC 80 solução 80% Cloreto de [2- (acriloiloxi) etil] trimetilamônio	Monômero catiônico utilizado principalmente em copolimerizações com monômeros acrílicos, conferindo propriedades específicas.	 Fórmula molecular $=C_8H_{16}NO_2.Cl$ Massa molar = 193,67 g/mol	Kemira, BASF
Ácido acrílico glacial	Monômero aniônico utilizado em copolimerizações com monômeros acrílicos, conferindo propriedades específicas.	 Fórmula molecular = $C_3H_4O_2$ Massa molar = 72,06 g/mol	BASF
EDTA solução 40% Ácido etilenodiamino tetra-acético	Composto orgânico qu e age como agente quelante, formando complexos muito estáveis com diversos íons metálicos.	 Fórmula molecular = $C_{10}H_{16}N_2O_8$ Massa molar = 292,20 g/mol	BASF

Tabela 5. Informações relevantes, estruturas químicas e fornecedores dos reagentes solúveis na fase óleo utilizados para polimerização em emulsão.

REAGENTE	INFORMAÇÃO	ESTRUTURA QUÍMICA	FORNECEDOR
Isoparafina 175/235 Destilado isoparafínico de petróleo	Mistura de hidrocarbonetos alifáticos desaromatizados, com faixa de destilação compreendida entre *175* e *235°C*.	Mistura de hidrocarbonetos alifáticos.	ExxonMobil, Petrobrás
SPAN® 80 Monooleato de sorbitano	Emulsificante não iônico à base de ésteres de sorbitano, utilizado para estabilização de emulsões.	 Fórmula molecular =$C_{24}H_{44}O_6$ Massa molar = 428,61 g/mol HLB = 4,3	Oxiteno, Croda
SPAN® 60 Monoestearato de sorbitano	Emulsificante primário não iônico à base de ésteres de sorbitano, utilizado para estabilização de emulsões.	 Fórmula molecular = $C_{24}H_{46}O_6$ Massa molar = 430,62 g/mol HLB = 4,7	Oxiteno, Praid EspecialidadesQuímicas
TWEEN® 61 Monoestearato de sorbitan0 5EO	Emulsificante secundário não iônico à base de ésteres de sorbitano etoxilados, utilizado para estabilização de emulsões.	 Fórmula molecular = $C_{34}H_{66}O_{11}$ Massa molar = 650,34 g/mol HLB = 9,6	Oxiteno
ALKONAT® L 50 Álcool laurílico 5 EO	Emulsificante secundário não iônico à base de álcool graxo etoxilado, utilizado para estabilização de emulsões.	 Fórmula molecular = $C_{22}H_{46}O_6$ Massa molar = 406,60 g/mol HLB = 10,8	Oxiteno
Zephrym® 7053*	Emulsificante polimérico primário não iônico indicado para estabilização de emulsões.	Alcool linear etoxilado. A estrutura química não foi revelada pelo fabricante. Possível estrutura seria:  HLB = 4,7	Croda

Hypermer® B246	Emulsificante polimérico primário não iônico indicado para estabilização de emulsões.	 Massa molar próxima a 7500 g/mol HLB = 5,5	Croda
Ultranex® NP 95 Nonilfenol 9,5 EO	Emulsificante não iônico a base de álcool graxo etoxilado, indicado como eficiente inversor de fases em polimerizações em emulsão.	 Fórmula molecular = $C_{34}H_{62}O_{10,5}$ Massa molar = 654,85 g/mol HLB = 13,0	Oxiteno
LIACID® 1830 Ácido graxo de óleo de soja	Mistura de ácidos graxos utilizados como modificadores reológicos da fase óleo.	Ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia C_{12} à C_{22}.	Miracema-Nuodex
VISCOPLEX® 7-610	Aditivo lubrificante sintético à base de polialquil-metacrilatos, utilizado como espessante da fase óleo.	 onde R = C_1 à C_{22} (produto proprietário)*	Croda
VAZO® 64 2,2-azobis-(2-isobutironitrila)	Iniciador de polimerização lipossolúvel, utilizado principalmente em formulações a base de monômeros acrílicos.	 Fórmula molecular = $C_8H_{12}N_4$ Massa molar = 164,21 g/mol	DuPont

*Produto não definido em patentes, não havendo informações descritas em literatura.

3.2. Métodos

A partir dos materiais apresentados, foram realizados todos os experimentos conforme metodologia descrita.

3.2.1. Polimerização em emulsão

Fase água – em béquer de 2L de vidro são carregados todos os componentes constituintes da fase aquosa (acrilamida 50%, ADAMQUAT® MC 80, ácido acrílico glacial e EDTA). Após carga completa, a solução é homogeneizada com auxílio de bagueta plástica. O pH da fase é mensurado utilizando-se

pHmetro (Metrohm Modelo 827 pH Lab), cuja faixa de medida situa-se entre 2,8 – 3,2 (devido à acidez dos monômeros), como ilustra a Figura 15 .

Figura 15. Medida de pH da fase aquosa da emulsão das poliacrilamidas catiônicas.

Fase óleo – em béquer de 3L de vidro são carregados todos os componentes constituintes da fase orgânica (Isoparafina 175/235, surfactantes primários e secundários, LIACID® 1830 e VISCOPLEX® 7-610). Após carga completa, a solução é homogeneizada com auxílio de agitador mecânico (IKA® EUROSTAR POWER *control-visc*) com haste de aço inoxidável do tipo meia-lua, seguida de aquecimento a 60°C com chapa de aquecimento (IKA® RCT *basic*) para total dissolução dos componentes na fase óleo. Finalizando a etapa, o béquer é resfriado à temperatura ambiente com auxílio de banho de água fria. A Figura 16 mostra a aparelhagem e a fase óleo.

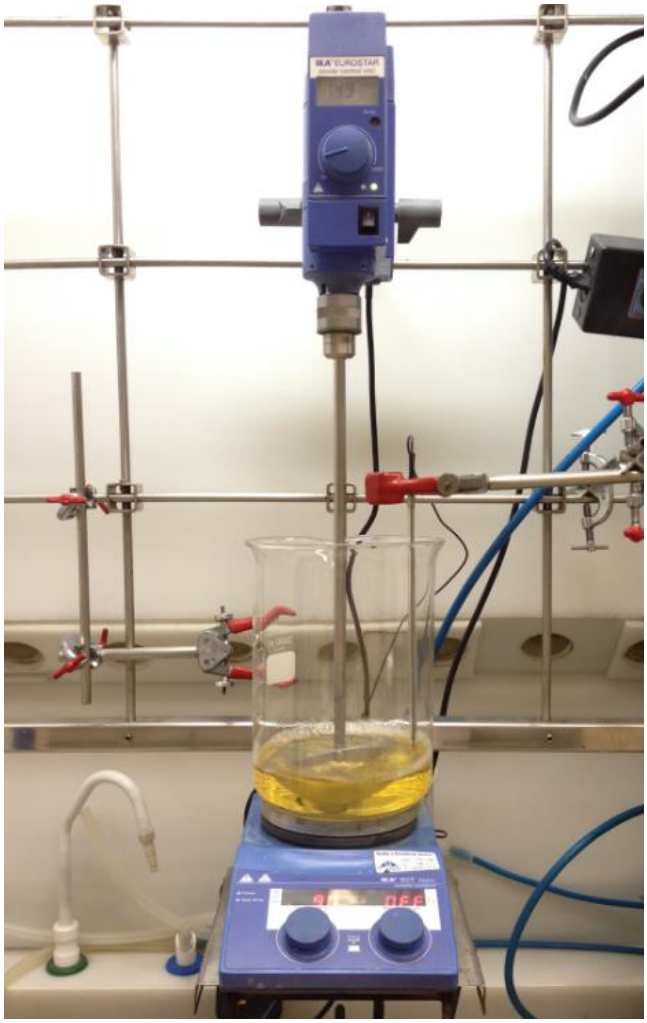


Figura 16. Fase óleo constituinte da emulsão das poliacrilamidas catiônicas.

Junção das fases – com as duas fases recém-preparadas inicia-se a junção de fases. A fase aquosa é vertida sobre a fase óleo, vagarosamente com auxílio de ampola de vidro, e homogeneizado com agitador mecânico (IKA® EUROSTAR POWER *control-visc*) e haste de INOX do tipo meia-lua à 150rpm, conforme Figura 17.

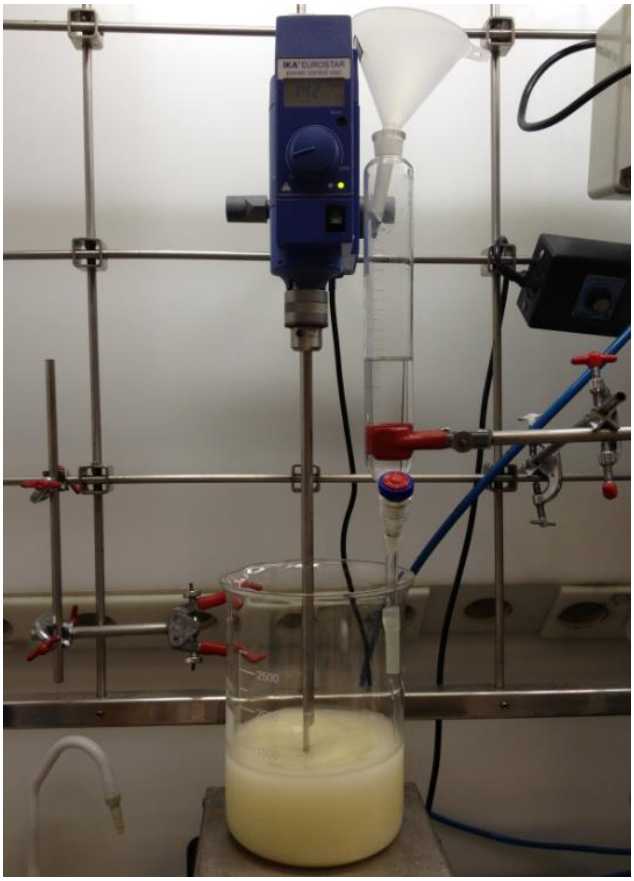


Figura 17. Junção das fases óleo e água.

Micronização – após completa junção de fases, a emulsão é micronizada através do emulsificador de alto cisalhamento (SILVERSON® LabMixerL5M-A) a 10.000rpm por 5 minutos. A Figura 18 ilustra a etapa de micronização.

Figura 18. Etapa de micronização.

Etapa reacional – a emulsão micronizada é transferida para um balão de síntese (SCHOTT® de 3L e 4 bocas) provido de agitação central (agitador IKA® com mancal de Teflon (PTFE) e haste de INOX tipo meia-lua), poço para termo-elemento, borbulhador com entrada para ar sintético e nitrogênio industrial, e aquecido com manta de aquecimento (FISATOM MODELO 302 3L). A Figura 19 ilustra a montagem da etapa reacional.

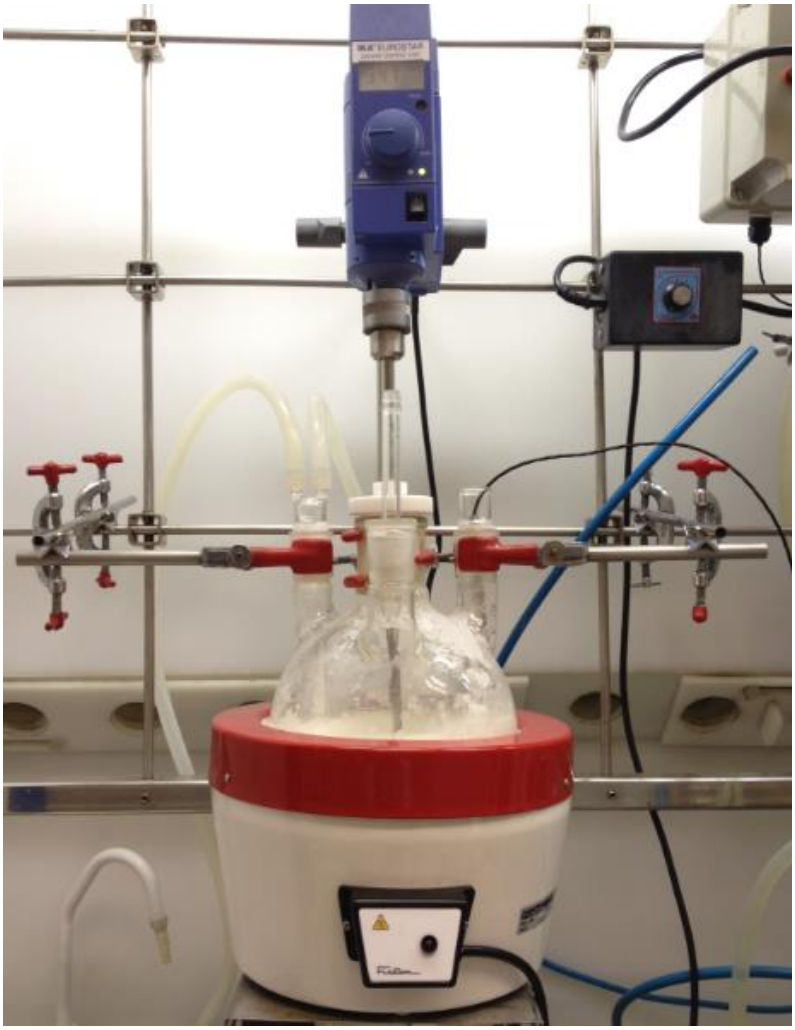


Figura 19. Etapa reacional.

Após transferência, a polimerização em emulsão é iniciada, através da alimentação com fluxo de nitrogênio e adição do iniciador de polimerização AIBN à massa reacional. A temperatura de processo é mantida em 45°C e controlada através de Indicador e Controlador de Temperatura (TIC – Contemp C504), conforme Figura 20, com agitação em 350rpm.

Figura 20. Temperatura indicativa durante etapa reacional.

Com o início da reação, que é exotérmica, a temperatura passa a ser controlada na faixa de 47-49°C com utilização de banho de resfriamento (QUIMIS MODELO Q214M2) mantido a 10°C. Com o término da reação, que é observada pelo final da liberação de calor , o polímero em emulsão é aquecido a 60°C por 15 min (para eliminação dos monômeros residuais – polimerização por iniciação radicalar) e em seguida resfriado a 35°C. Ao produto é então adicionado o inversor de fases e, após completa homogeneização, toda a massa é descarregada e o processo finalizado. A Tabela 6 traz a relação mássica utilizada na síntese do copolímero em emulsão.

Tabela 6. Relação mássica para síntese da poliacrilamida catiônica em emulsão.

Poliacrilamida catiônica em emulsão			
Fase Hidrofílica	***Massa (%peso)***	***Fase Lipofílica***	***Massa (%peso)***
Acrilamida solução 50%	17,10	Isoparafina 175/235	27,83
ADAMQUAT MC80	37,10	SPAN® 80	0,81
Ácido Acrílico Glacial	0,31	SPAN® 60	0,50
Água Deionizada	12,37	TWEEN 61	0,94
EDTA solução 40%	0,01	VISCOPLEX® 7-610	0,30
-	-	LIACID® 1830	0,40
-	-	Vazo 64	0,03
-	-	Ultranex® NP 95(1)	2,3
TOTAL	*66,89*	*TOTAL*	*33,11*

(1) |Inversor adicionado ao final do processo.

3.2.2. Planejamento fatorial

A partir da formulação apresentada, foram selecionados fatores e alteradas suas respectivas concentrações, avaliando as respostas obtidas para cada combinação sugerida. Para todos os planejamentos as respostas avaliadas foram viscosidade tal e qual da emulsão, viscosidade da solução após inversão e estabilidade em prateleira (quarenta e dois dias a 25 °C e 40 °C).

Os planejamentos fatoriais (DOE) foram feitos com utilização do software Minitab® (versão 16). Para os sistemas contendo surfactantes monoméricos foram feitos planejamentos fracionado e completo, onde os fatores estudados foram concentração de surfactante, ácido graxo e viscoplex e o tempo de micronização, como mostra a Figura 21. O planejamento fatorial completo apresenta quatro fatores em dois níveis (baixo e alto) somados a três pontos centrais, correspondendo à forma 2^4, em que “2” representa o número de níveis e “4” o número de variáveis – totalizando dezenove experimentos.

Factor	Name	Type	Low	High
A	SURFACTs	Numeric	2,0	2,5
B	VISCOPLEX	Numeric	0,1	0,5
C	ÁC. GRAXO	Numeric	0,1	0,7
D	MICRO	Numeric	2,0	5,0

Figura 21. Planejamento fatorial referente aos sistemas contendo surfactantes monoméricos. Fatores concentração de surfactante, viscoplex, e ácido graxo e tempo de micronização em dois níveis (high and low).

Após avaliação dos resultados do planejamento da Figura 21, os quais estão apresentados em "Resultados e Discussão", foi feito um segundo planejamento fatorial 2^4, com 19 experimentos, onde os fatores viscoplex e ácido graxo foram repetidos, mas o fator tempo de micronização foi substituído pelo fator HLB do sistema de surfactante e o fator pacote de surfactantes monoméricos foi substituído pelo pacote de surfactante polimérico. Este planejamento foi denominado de "Planejamento fatorial surfactantes poliméricos". As respostas avaliadas no segundo planejamento fatorial também foram viscosidade tal e qual da emulsão, viscosidade da solução após inversão e estabilidade em prateleira (quarenta e dois dias a 25 °C e 40 °C), como detalhado em "Resultados e Discussão".

3.2.3 Análises físico-químicas

A viscosidade aparente tal e qual da emulsão e viscosidade aparente da solução após inversão foram medidas com utilização de viscosímetro dinâmico (Brookfield MOD LVF) com parâmetros analíticos previamente definidos (pino 3 e 60 rpm).

Invertabilidade da emulsão – a invertabilidade da emulsão consiste em avaliar a solubilidade do polímero em água durante determinado tempo, sob agitação constante, adquirindo as características essenciais para aplicação tais como viscosificação da água e o comportamento viscoelástico. Uma solução aquosa a 1% em peso é preparada e homogeneizada durante trinta e cinco minutos, com leituras de viscosidade dinâmica nos tempos cinco, quinze, trinta e trinta e cinco minutos. Após leitura realizada em trinta minutos, é adicionado pequeno excesso de inversor à solução garantindo que toda a batelada experimental de polímero seja invertida. Desta forma, é avaliado se os

trinta minutos sob agitação foram suficientes para total inversão do polímero em água. A Figura 22 ilustra a análise de invertabilidade.

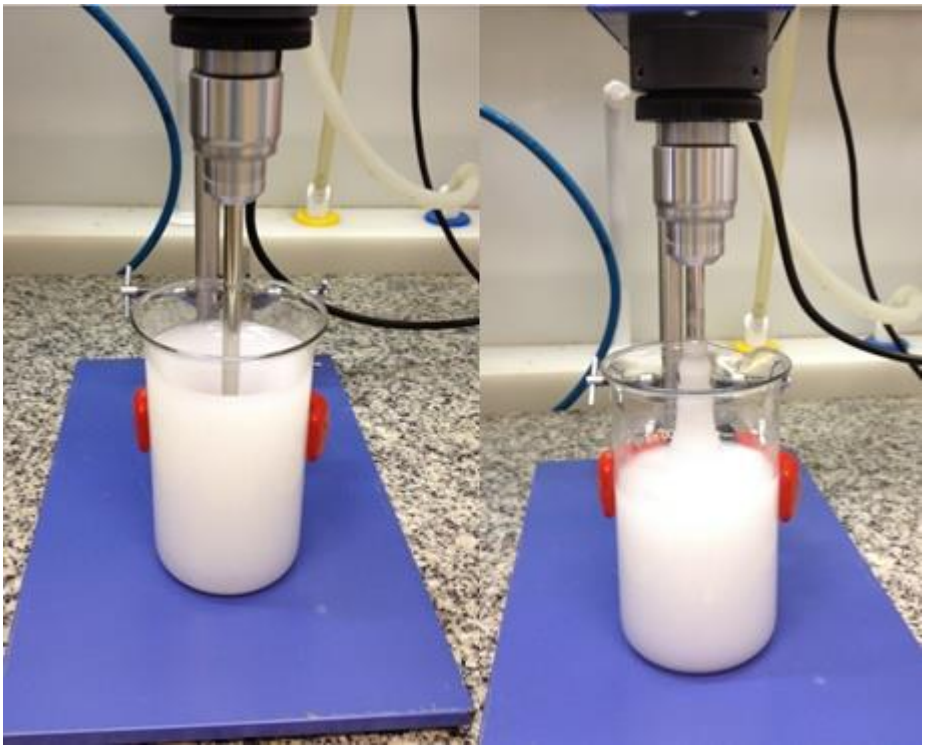


Figura 22. Solução de invertabilidade – à esquerda tempo menor que cinco minutos e à direita tempo maior que trinta minutos.

pH solução aquosa 1% em peso – o pH da solução é medido com pHmetro Metrohm para avaliação da característica catiônica do polímero formado. A faixa especificada é de 2,7 – 3,2.

Teor de sólidos – o teor de sólidos da emulsão polimérica é analisado através de termogravimetria, com auxílio de analisador de umidade por infravermelho (GEHAKA IV 2000), com temperatura em 150°C até massa constante.

3.2.4 Avaliação de estabilidade

Separação gravitacional (ensaios de proveta) – as emulsões são levadas a estabilidade de prateleira, onde se utilizam provetas de vidro com tampa de volumes 100 mL e 50 mL. As provetas são mantidas em estufas (*Logen Scientific* LS 335-220) com temperaturas de 25°C e 40°C, com avaliação semanal da razão volumétrica entre as fases água e óleo, durante 42 dias (tempo mínimo necessário de estabilidade para comercialização do produto).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o intuito de compreender quais fatores controlam a estabilidade das poliacrilamidas catiônicas foram feitos experimentos através de planejamentos fatoriais, manipulando as variáveis significativas do processo, incluindo o estudo comparativo entre surfactantes monoméricos e poliméricos para a formação da emulsão inversa. As respostas indicativas de um produto final de alta qualidade são baixo volume de fase óleo após 42 dias de prateleira a 25 °C e 40 °C, viscosidade tal e qual da emulsão em no máximo 700 cP e viscosidade da solução após inversão em no mínimo 800 cP.

4.1. Planejamento fatorial surfactantes monoméricos - "1/2" fração

Inicialmente, foi elaborado um planejamento fatorial de experimentos fracionado ("1/2" fração), para avaliar os efeitos da concentração de surfactante, viscoplex e ácido graxo e tempo de micronização utilizados na polimerização e a condição de emulsificação. As respostas avaliadas foram viscosidade tal e qual da emulsão, viscosidade da solução após inversão e estabilidade em prateleira (quarenta e dois dias a 25 °C e 40 °C). A Tabela 7 apresenta o planejamento relativo aos experimentos.

Tabela 7. Planejamento fatorial fracionado.

FATORES AVALIADOS					**RESPOSTAS**			
Condição	SURFACTANTE (% em peso)	VISCOPLEX (% em peso)	ÁCIDO GRAXO (% em peso)	MICRONIZAÇÃO (minutos)	VISCOSIDADE DA EMULSAO (cP)	ESTAB. 42 DIAS 25°C (% em volume de óleo separado)	ESTAB. 42 DIAS 40°C (% em volume de óleo separado)	VISC. INV. sol. 1% em peso (cP)
1	2,50	0,5	0,1	2,0	820	5,0	4,0	840
2	2,25	0,3	0,4	3,5	670	4,0	6,0	900
3	2,25	0,3	0,4	3,5	660	3,0	5,0	880
4	2,50	0,1	0,7	2,0	720	4,0	6,0	800
5	2,00	0,5	0,7	2,0	710	5,0	4,0	900
6	2,00	0,5	0,1	5,0	690	4,0	4,0	1000
7	2,50	0,1	0,1	5,0	570	2,5	4,0	760
8	2,50	0,5	0,7	5,0	1070	1,0	1,0	920
9	2,00	0,1	0,7	5,0	570	1,5	4,0	670
10	2,25	0,3	0,4	3,5	700	4,0	6,0	930
11	2,00	0,1	0,1	2,0	450	2,0	4,0	800

Após finalização e coleta dos dados do planejamento, os resultados foram avaliados pelo software Minitab®. A Figura 23 mostra os resultados obtidos para a resposta viscosidade da emulsão em função dos fatores avaliados.

Estimated Effects and Coefficients for VISC TQ, cP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		700,00	7,360	95,11	0,000
[SURF]	190,00	95,00	7,360	12,91	0,006
VISCOPLEX	245,00	122,50	7,360	16,64	0,004
ÁC.GRAXO	135,00	67,50	7,360	9,17	0,012
MICRO	50,00	25,00	7,360	3,40	0,077
[SURF]*VISCOPLEX	55,00	27,50	7,360	3,74	0,065
[SURF]*ÁC.GRAXO	65,00	32,50	7,360	4,42	0,048
[SURF]*MICRO	-0,00	-0,00	7,360	-0,00	1,000
Ct Pt		-23,33	14,093	-1,66	0,240

Figura 23. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade da emulsão.

A principal variável de controle da viscosidade da emulsão contendo o látex polimérico é a dosagem de VISCOPLEX®, seguido da dosagem de surfactantes. As variáveis que se seguem são a dosagem de ácido graxo e tempo de micronização. Os efeitos associados a estas variáveis são positivos, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento das variáveis. Na prática, portanto, a maioria das variáveis de formulação da receita de polimerização influencia a viscosidade da emulsão contendo o látex polimérico. Há ainda a interação de efeito positivo entre as dosagens de ácido graxo e os surfactantes. A Figura 24 apresenta graficamente os resultados obtidos.

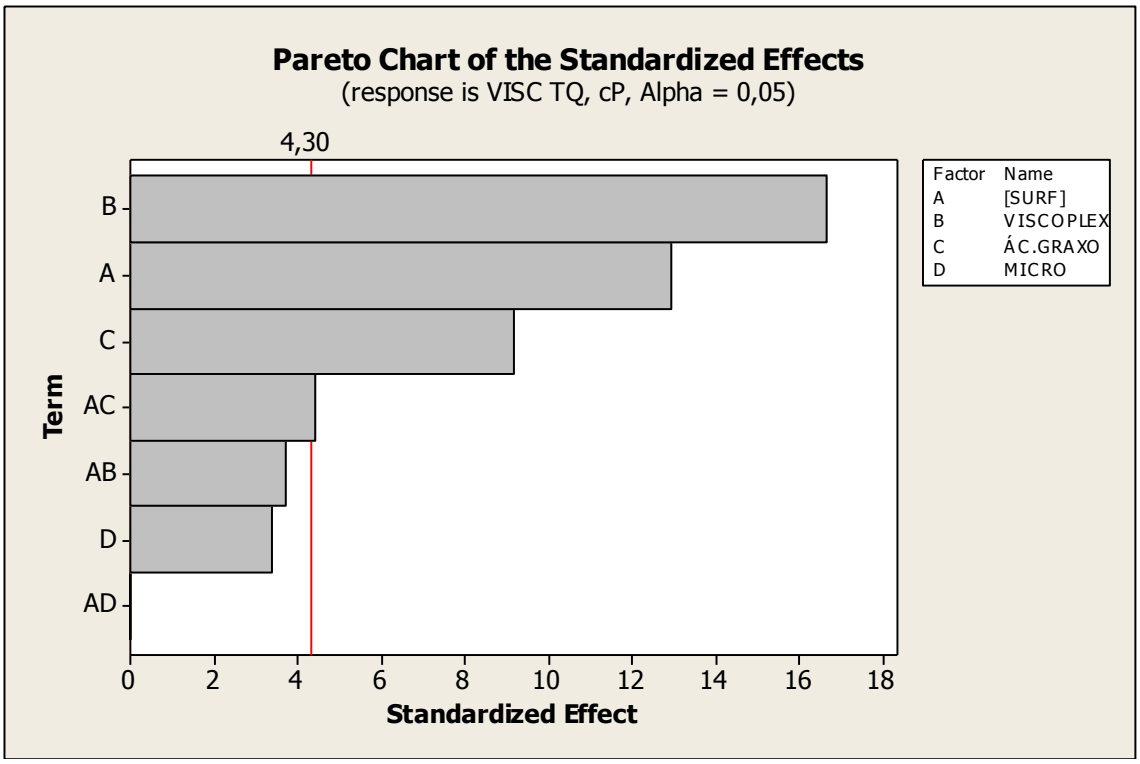


Figura 24. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão.

O gráfico exibe o valor absoluto padronizado dos efeitos e traça uma linha de referência no gráfico. Qualquer efeito que se estenda além (à direita) dessa linha de referência é potencialmente importante. A linha de referência é baseada em cálculos estatísticos, considerando termos de erro e seus desvios padrão. A obtenção da linha de referência é equivalente para todos os gráficos apresentados.

O ensaio de invertabilidade a concentração de 1% do polímero é um ensaio indicativo da facilidade de inversão do polímero em água. Esta propriedade está relacionada à medida da viscosidade da solução do polímero em água a 1%. De fato, o ensaio de invertabilidade mede a evolução da viscosidade aparente da solução polimérica ao longo do tempo. Quanto menor o tempo necessário para que a viscosidade atinja o seu valor limite (valor máximo estável), melhor a invertabilidade do polímero em solução. Isto deve ser interpretado como a maior ou menor facilidade que o polímero se dissolve em água, através de um mecanismo de inversão. Quando a viscosidade atinge o seu valor limite (valor máximo), a dissolução das cadeias poliméricas em água é considerada completa. Na prática, este parâmetro serve para definir o tempo de preparo da solução polimérica e em termos de receita de fabricação, se a dosagem do inversor está correta. A Figura 25 mostra as

constantes obtidas para a resposta viscosidade da solução de invertabilidade e a Figura 26 traz a representação gráfica do conjunto de respostas.

Estimated Effects and Coefficients for VISC INV 1% (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		836,25	8,898	93,99	0,000
[SURF]	12,50	6,25	8,898	0,70	0,555
VISCOPLEX	157,50	78,75	8,898	8,85	0,013
ÁC.GRAXO	-17,50	-8,75	8,898	-0,98	0,429
MICRO	37,50	18,75	8,898	2,11	0,170
[SURF]*VISCOPLEX	-82,50	-41,25	8,898	-4,64	0,044
[SURF]*ÁC.GRAXO	52,50	26,25	8,898	2,95	0,098
[SURF]*MICRO	7,50	3,75	8,898	0,42	0,714
Ct Pt		67,08	17,038	3,94	0,059

Figura 25. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade da solução de invertabilidade.

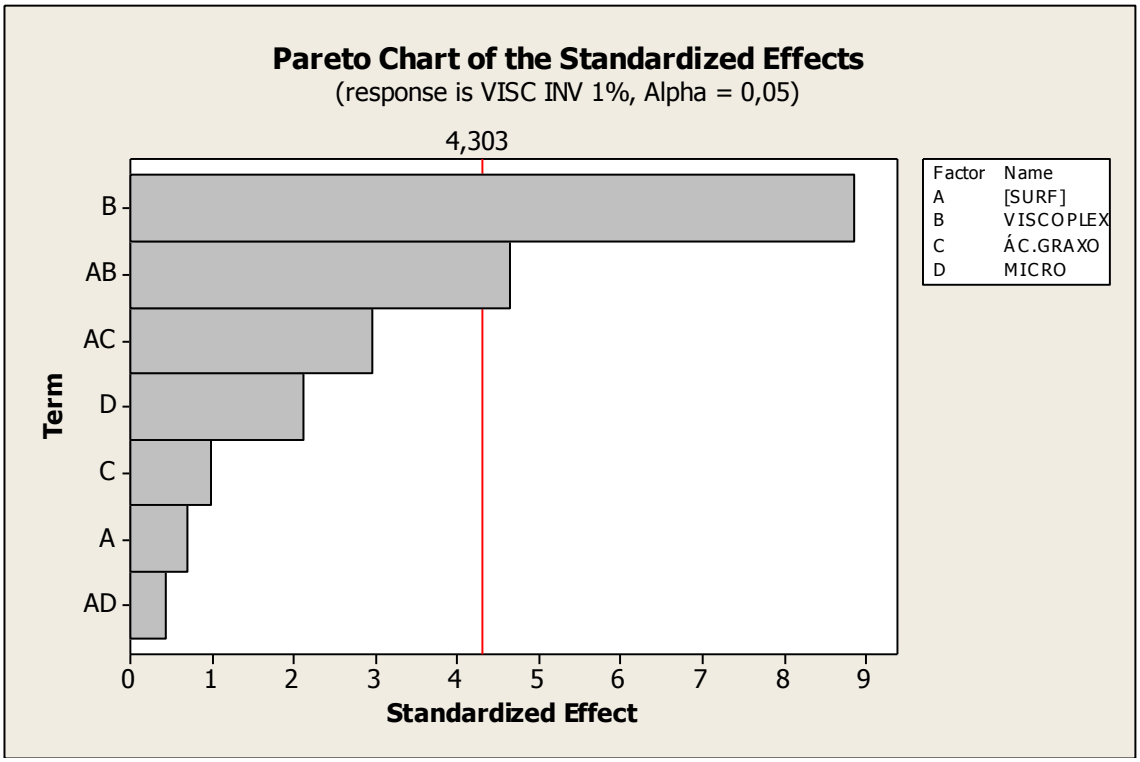


Figura 26. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade.

Esta propriedade é controlada apenas pela dosagem de VISCOPLEX®. A interação entre as dosagens de VISCOPLEX® e surfactantes também apresenta efeito significativo sobre a viscosidade

aparente da solução polimérica. Ambos os efeitos são positivos. A viscosidade aparente da solução polimérica aumenta com o aumento das variáveis.

O teste de estabilidade em prateleira é um teste em que uma amostra da emulsão contendo o látex polimérico é acondicionada em proveta graduada com tampa e mantida sob temperatura controlada. A separação de fases é acompanhada ao longo do tempo, e o volume de fase óleo separado é medido e expresso como % em volume de óleo separado em relação ao volume total. A sedimentação e a fluidez também são avaliadas após quarenta e dois dias de observação. A Figura 27 mostra os efeitos obtidos para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C) e a Figura 28 traz a representação gráfica do conjunto de respostas.

Estimated Effects and Coefficients for ESTAB 42 DIAS 25°C (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		3,1250	0,2041	15,31	0,004
[SURF]	0,0000	0,0000	0,2041	0,00	1,000
VISCOPLEX	1,2500	0,6250	0,2041	3,06	0,092
ÁC.GRAXO	-0,5000	-0,2500	0,2041	-1,22	0,345
MICRO	-1,7500	-0,8750	0,2041	-4,29	0,050
[SURF]*VISCOPLEX	-1,5000	-0,7500	0,2041	-3,67	0,067
[SURF]*ÁC.GRAXO	-0,7500	-0,3750	0,2041	-1,84	0,208
[SURF]*MICRO	-1,0000	-0,5000	0,2041	-2,45	0,134
Ct Pt		0,5417	0,3909	1,39	0,300

Figura 27. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C).

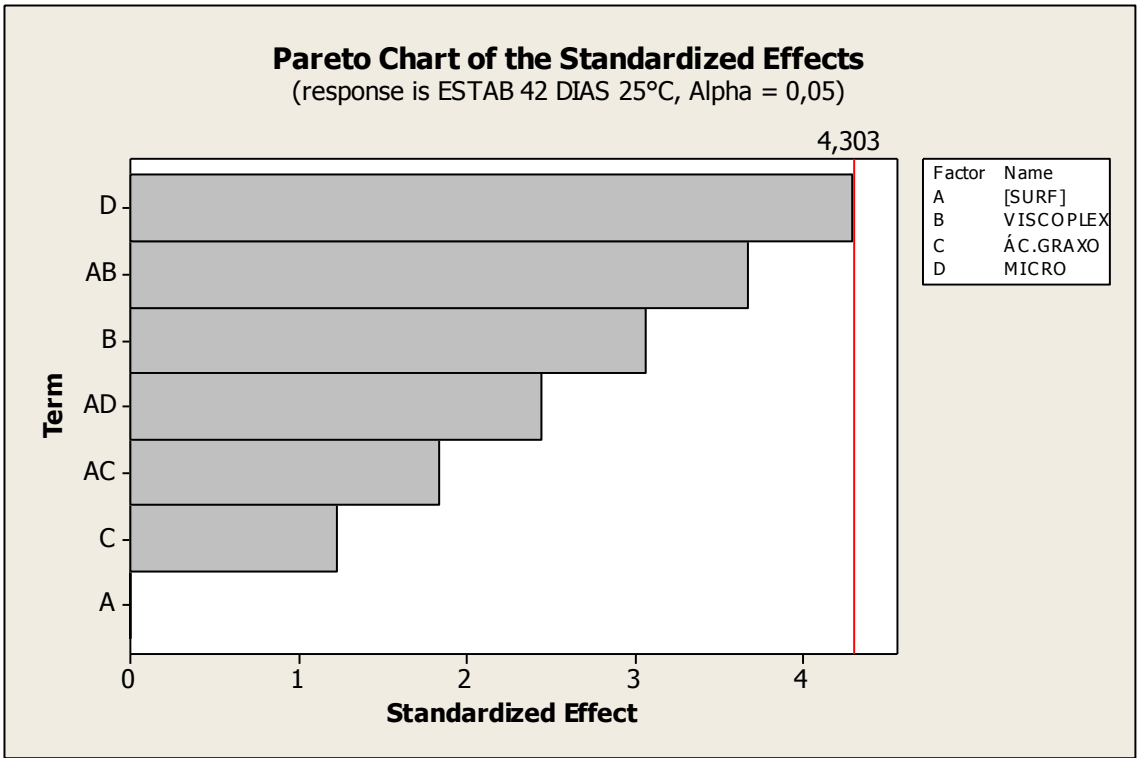


Figura 28. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C).

A separação de óleo a 25°C depende apenas do tempo de micronização. É uma variável de efeito negativo em que o volume de fase óleo separada diminui com o aumento do tempo de micronização.

Por outro lado, no espaço experimental estudado, nenhuma das variáveis experimentais influenciou a estabilidade em prateleira 42 dias a 25 °C. A Figura 29 mostra os resultados obtidos para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) em função dos fatores avaliados. A Figura 30 traz a representação gráfica do conjunto de respostas.

Estimated Effects and Coefficients for ESTAB 42 DIAS 40°C (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		3,8750	0,2041	18,98	0,003
[SURF]	-0,2500	-0,1250	0,2041	-0,61	0,603
VISCOPLEX	-1,2500	-0,6250	0,2041	-3,06	0,092
ÁC.GRAXO	-0,2500	-0,1250	0,2041	-0,61	0,603
MICRO	-1,2500	-0,6250	0,2041	-3,06	0,092
[SURF]*VISCOPLEX	-1,2500	-0,6250	0,2041	-3,06	0,092
[SURF]*ÁC.GRAXO	-0,2500	-0,1250	0,2041	-0,61	0,603
[SURF]*MICRO	-1,2500	-0,6250	0,2041	-3,06	0,092
Ct Pt		1,7917	0,3909	4,58	0,044

Figura 29. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C).

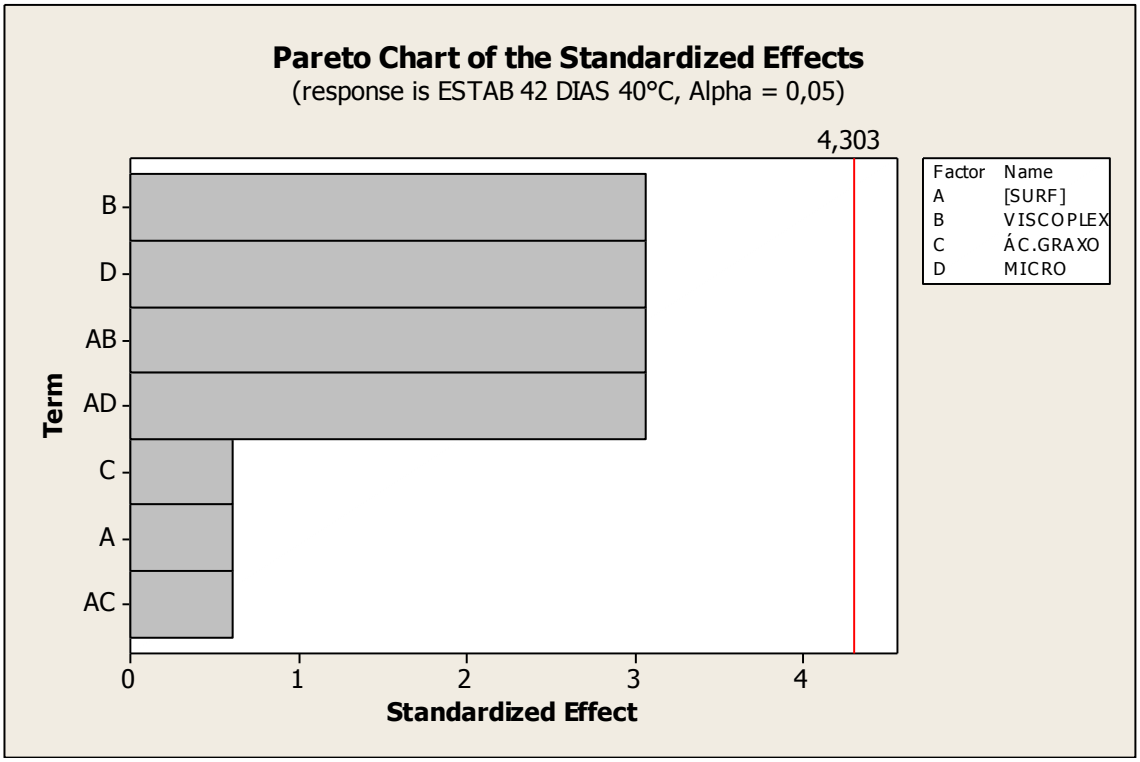


Figura 30. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C).

Desta forma, o projeto experimental foi complementado, a fim de proporcionar uma melhor avaliação das variáveis em estudo.

4.2. Planejamento fatorial surfactantes monoméricos - completo

A fração complementar do planejamento foi finalizada e os dados avaliados. Nesta etapa foram inseridos os oito experimentos restantes, totalizando dezenove experimentos. A Tabela 8 traz o planejamento relativo aos experimentos e a Figura 31 representa os valores obtidos para a resposta viscosidade tal e qual da emulsão.

Tabela 8. Planejamento fatorial completo.

FATORES AVALIADOS					RESPOSTAS			
Condição	SURFACTANTE (% em peso)	VISCOPLEX (% em peso)	ÁCIDO GRAXO (% em peso)	MICRONIZAÇÃO (minutos)	VISCOSIDADE DA EMULSA0 (cP)	ESTAB. 42 DIAS 25°C (% em volume de óleo separado)	ESTAB. 42 DIAS 40°C (% em volume de óleo separado)	VISC. INV. sol. 1% em peso (cP)
1	2,00	0,1	0,1	5,0	430	0,5	2,0	880
2	2,50	0,1	0,7	2,0	720	4,0	6,0	800
3	2,00	0,5	0,7	5,0	540	1,0	3,0	1030
4	2,00	0,1	0,7	5,0	570	1,5	4,0	670
5	2,50	0,5	0,7	2,0	800	5,0	6,0	780
6	2,00	0,5	0,7	2,0	710	5,0	4,0	900
7	2,50	0,1	0,1	5,0	570	2,5	4,0	760
8	2,50	0,5	0,7	5,0	1070	1,0	1,0	920
9	2,50	0,1	0,7	5,0	770	3,5	4,0	820
10	2,50	0,1	0,1	2,0	550	3,5	5,0	800
11	2,00	0,1	0,1	2,0	450	2,0	4,0	800
12	2,00	0,5	0,1	2,0	630	4,0	6,0	940
13	2,25	0,3	0,4	3,5	700	4,0	6,0	930
14	2,00	0,1	0,7	2,0	540	2,5	2,0	880
15	2,50	0,5	0,1	2,0	820	5,0	4,0	820
16	2,25	0,3	0,4	3,5	660	3,0	5,0	880
17	2,50	0,5	0,1	5,0	770	4,5	5,0	890
18	2,25	0,3	0,4	3,5	670	4,0	6,0	890
19	2,00	0,5	0,1	5,0	690	4,0	4,0	1000

Estimated Effects and Coefficients for VICO TQ, cP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		664,38	5,204	127,66	0,000
[surf]	188,75	94,37	5,204	18,13	0,003
viscoplex	178,75	89,37	5,204	17,17	0,003
ác.graxo	101,25	50,62	5,204	9,73	0,010
micro	23,75	11,88	5,204	2,28	0,150
[surf]*viscoplex	33,75	16,88	5,204	3,24	0,083
[surf]*ác.graxo	61,25	30,63	5,204	5,88	0,028
[surf]*micro	48,75	24,37	5,204	4,68	0,043
viscoplex*ác.graxo	-48,75	-24,38	5,204	-4,68	0,043
viscoplex*micro	3,75	1,87	5,204	0,36	0,753
ác.graxo*micro	21,25	10,63	5,204	2,04	0,178
[surf]*viscoplex*ác.graxo	26,25	13,12	5,204	2,52	0,128
[surf]*viscoplex*micro	33,75	16,88	5,204	3,24	0,083
[surf]*ác.graxo*micro	66,25	33,13	5,204	6,37	0,024
viscoplex*ác.graxo*micro	1,25	0,63	5,204	0,12	0,915
[surf]*viscoplex*ác.graxo*micro	71,25	35,63	5,204	6,85	0,021
Ct Pt		12,29	13,097	0,94	0,447

Figura 31. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade tal e qual da emulsão – fatorial completo.

Novamente podemos verificar que a viscosidade aparente da emulsão contendo o látex polimérico é controlada pelas dosagens do surfactante, VISCOPLEX® e ácido graxo. A viscosidade aparente é incrementada com o aumento destas variáveis havendo interações significativas, como verificado anteriormente. A mais importante é a interação dos quatro fatores avaliados. É uma interação de efeito positivo em que a viscosidade aparente aumenta com o aumento conjunto destas variáveis. A Figura 32, a Figura 33 e a Figura 34 representam graficamente os resultados obtidos para a resposta viscosidade da emulsão.

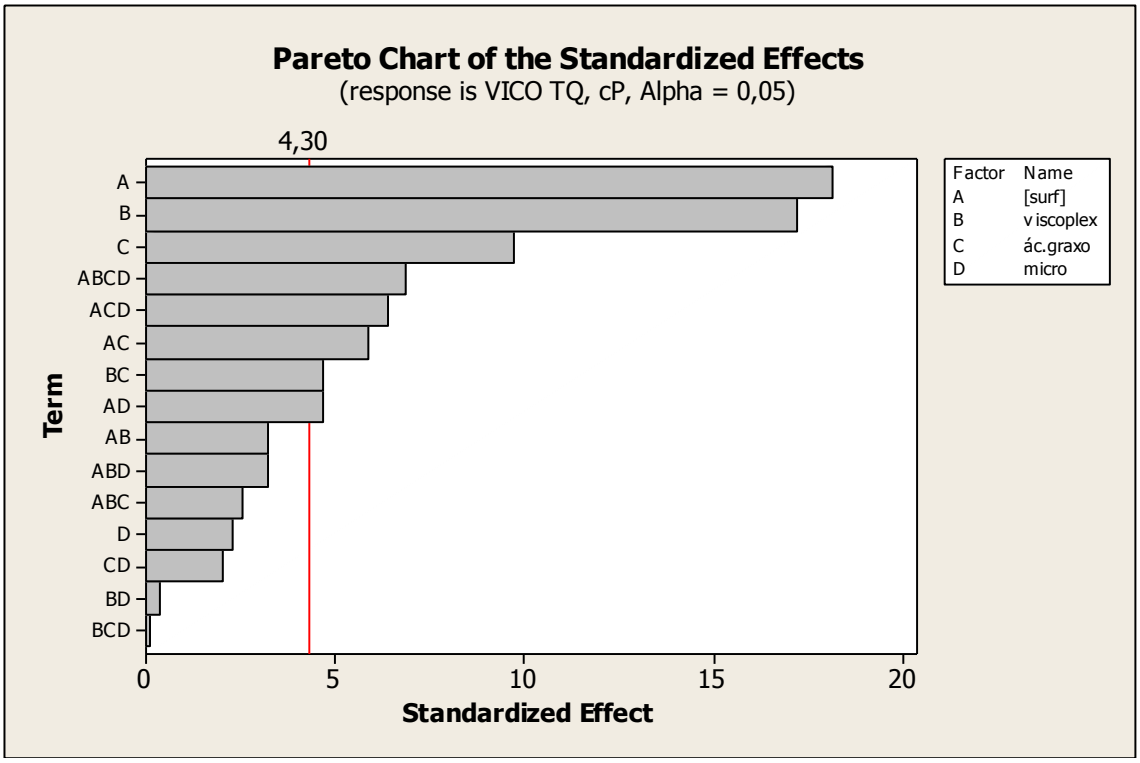


Figura 32. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão (fatorial completo).

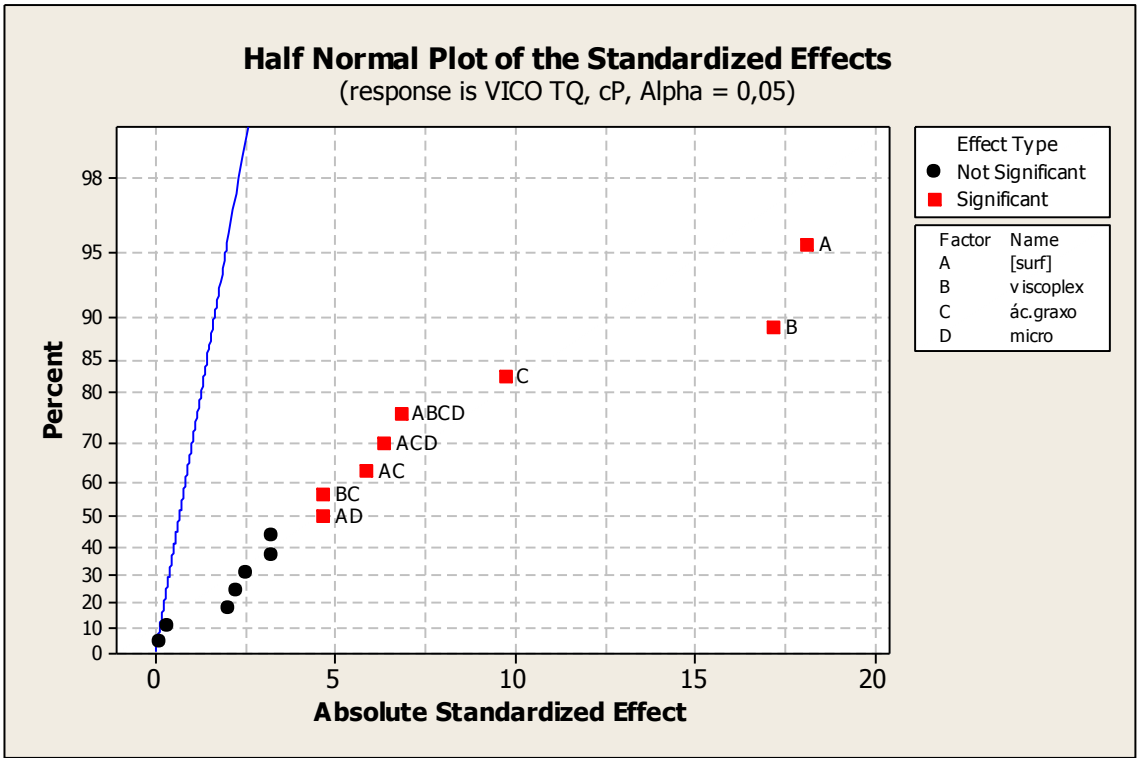


Figura 33. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade tal e qual da emulsão (fatorial completo).

O gráfico de distribuição normal exibe o valor absoluto de todos os efeitos, positivos e negativos. Em vez de colocar os efeitos negativos à esquerda e os efeitos positivos à direita, todos os efeitos significativos ficam do lado direito da origem, permitindo comparar as magnitudes relativas. A linha azul ajustada indica onde se deve esperar que os pontos estivessem se os efeitos forem zero, sendo válido para todos os gráficos apresentados.

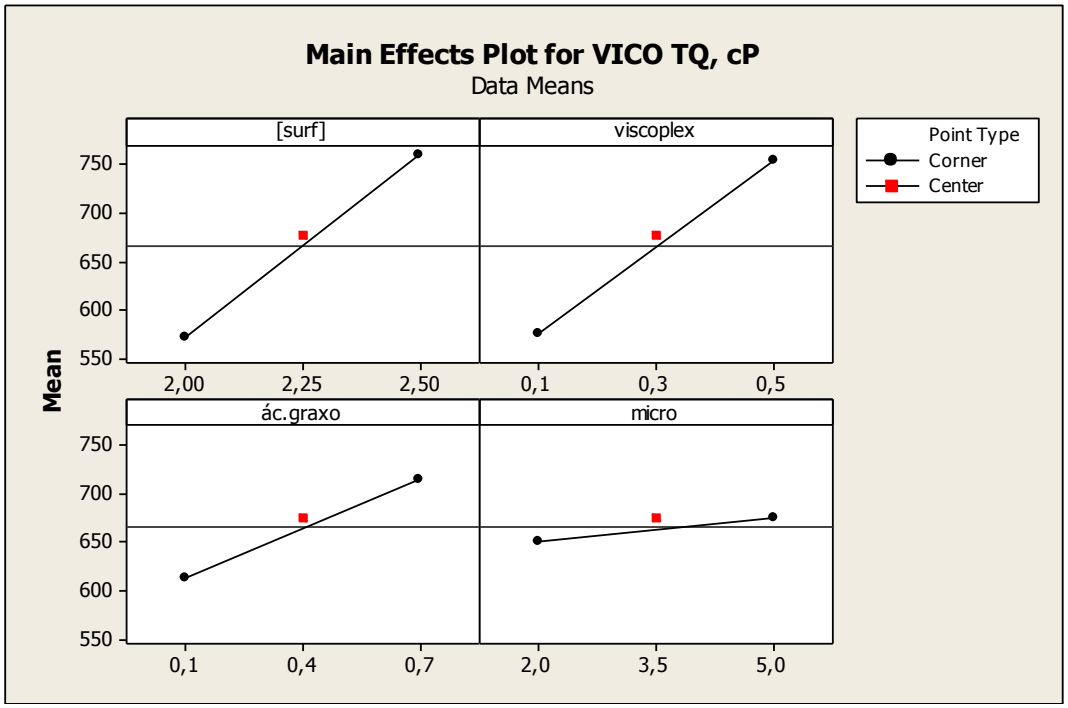


Figura 34. Gráfico de efeitos principais – viscosidade da emulsão (fatorial completo).

O gráfico de efeitos principais examina as diferenças das médias de níveis para um ou mais fatores. Em linhas gerais, quanto mais inclinada for a linha conectada pelos dois pontos (máximo e mínimo), maior será a magnitude do efeito observado. Desta forma, os fatores representados em ordem decrescente de importância são os surfactantes, VISCOPLEX®, ácido graxo e micronização.

Dando sequência a avaliação dos resultados, foram obtidos os resultados para a resposta viscosidade da solução de invertabilidade, dentro do planejamento fatorial completo. A Figura 35 representa os valores obtidos para a resposta viscosidade da solução de invertabilidade e a Figura 36 ilustra graficamente o conjunto de dados.

Estimated Effects and Coefficients for VIS INV,cP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		855,63	6,614	129,36	0,000
[surf]	-63,75	-31,87	6,614	-4,82	0,040
viscoplex	108,75	54,37	6,614	8,22	0,014
ác.graxo	-11,25	-5,62	6,614	-0,85	0,485
micro	31,25	15,63	6,614	2,36	0,142
[surf]*viscoplex	-51,25	-25,62	6,614	-3,87	0,061
[surf]*ác.graxo	23,75	11,88	6,614	1,80	0,214
[surf]*micro	16,25	8,12	6,614	1,23	0,344
viscoplex*ác.graxo	6,25	3,12	6,614	0,47	0,683
viscoplex*micro	68,75	34,38	6,614	5,20	0,035
ác.graxo*micro	-11,25	-5,63	6,614	-0,85	0,485
[surf]*viscoplex*ác.graxo	-23,75	-11,88	6,614	-1,80	0,214
[surf]*viscoplex*micro	-11,25	-5,62	6,614	-0,85	0,485
[surf]*ác.graxo*micro	43,75	21,87	6,614	3,31	0,081
viscoplex*ác.graxo*micro	46,25	23,13	6,614	3,50	0,073
[surf]*viscoplex*ác.graxo*micro	-43,75	-21,88	6,614	-3,31	0,081
Ct Pt		44,37	16,646	2,67	0,117

Figura 35. Efeitos estimados e coeficientes para resposta viscosidade da solução de invertabilidade (fatorial completo).

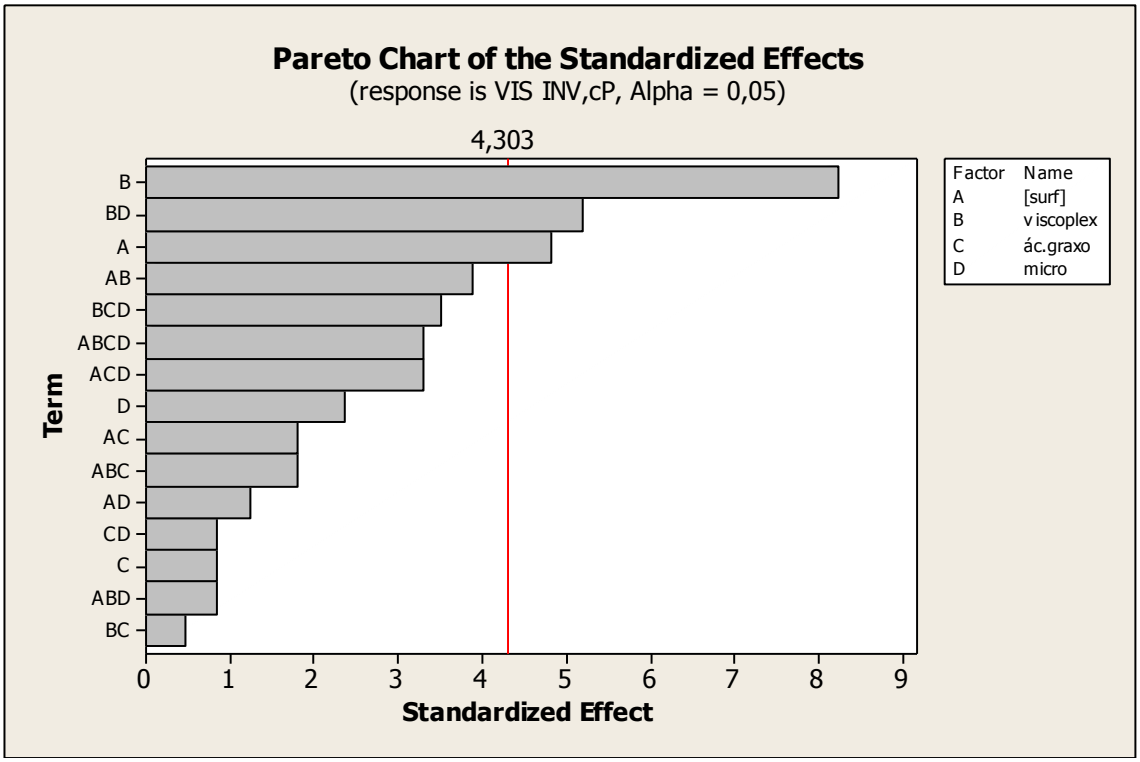


Figura 36. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade (fatorial completo).

A viscosidade da invertabilidade é controlada pelas variáveis surfactante e VISCOPLEX®, e também pela interação da variável VISCOPLEX® somada à micronização. A primeira variável apresenta um efeito negativo, isto é, a viscosidade da invertabilidade diminui com o aumento da concentração do pacote de surfactantes da emulsão inversa. A concentração de VISCOPLEX® é a principal variável de controle da viscosidade da invertabilidade. É uma variável de efeito positivo, em que a viscosidade da invertabilidade aumenta com o aumento desta variável. A Figura 37 traz o gráfico normalizado para a resposta viscosidade da solução de invertabilidade.

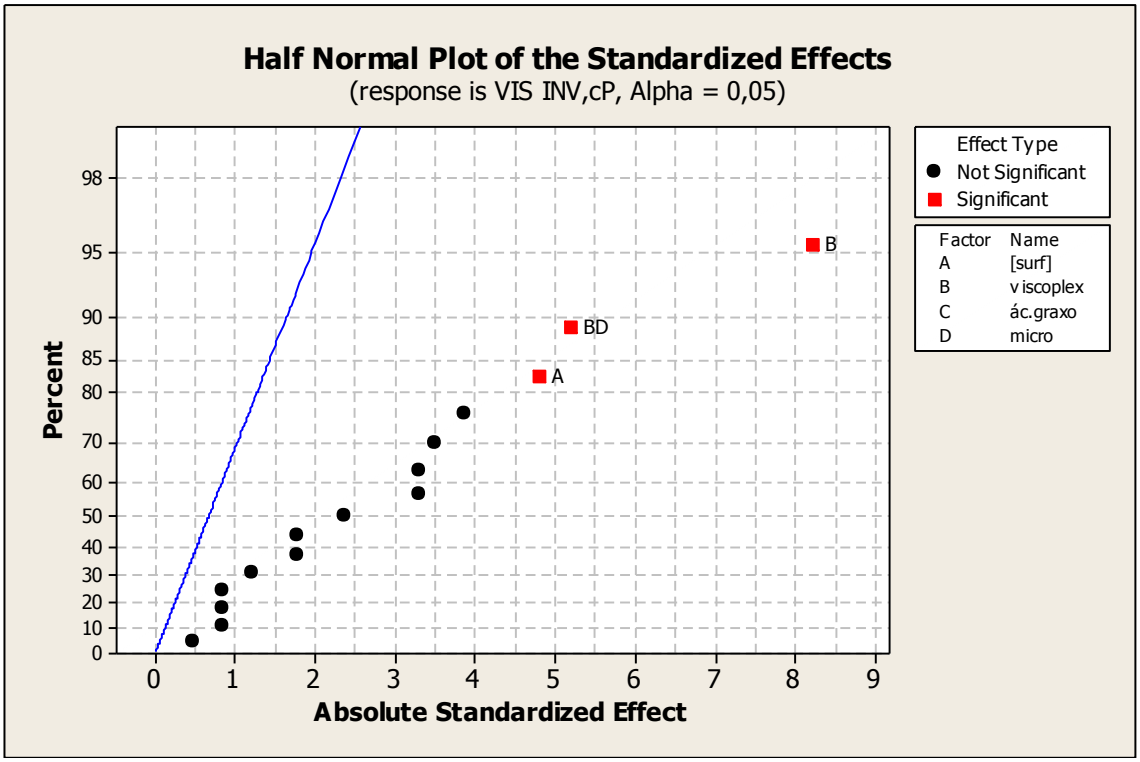


Figura 37. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade (fatorial completo).

Para a resposta estabilidade em prateleira (quarenta e dois dias a vinte e cinco graus Celsius) seguem os resultados obtidos, conforme Figura 38.

Estimated Effects and Coefficients for ESTAB 42 % ÓLEO (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		3,0938	0,1443	21,43	0,002
[surf]	1,0625	0,5312	0,1443	3,68	0,067
viscoplex	1,1875	0,5937	0,1443	4,11	0,054
ác.graxo	-0,3125	-0,1562	0,1443	-1,08	0,392
micro	-1,5625	-0,7813	0,1443	-5,41	0,032
[surf]*viscoplex	-0,6875	-0,3438	0,1443	-2,38	0,140
[surf]*ác.graxo	-0,1875	-0,0937	0,1443	-0,65	0,583
[surf]*micro	0,0625	0,0312	0,1443	0,22	0,849
viscoplex*ác.graxo	-1,0625	-0,5313	0,1443	-3,68	0,067
viscoplex*micro	-0,5625	-0,2813	0,1443	-1,95	0,191
ác.graxo*micro	-0,8125	-0,4062	0,1443	-2,81	0,106
[surf]*viscoplex*ác.graxo	-0,1875	-0,0938	0,1443	-0,65	0,583
[surf]*viscoplex*micro	-0,1875	-0,0937	0,1443	-0,65	0,583
[surf]*ác.graxo*micro	0,0625	0,0312	0,1443	0,22	0,849
viscoplex*ác.graxo*micro	-1,0625	-0,5313	0,1443	-3,68	0,067
[surf]*viscoplex*ác.graxo*micro	0,0625	0,0312	0,1443	0,22	0,849
Ct Pt		0,5729	0,3632	1,58	0,255

Figura 38. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (quarenta e dois dias a vinte e cinco graus Celsius) – fatorial completo.

Assim como no fatorial fracionado, a micronização é o fator significativo para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C). É uma variável de efeito negativo em que o volume de fase óleo separada diminui com o aumento do tempo de micronização. A Figura 39 apresenta graficamente os resultados obtidos.

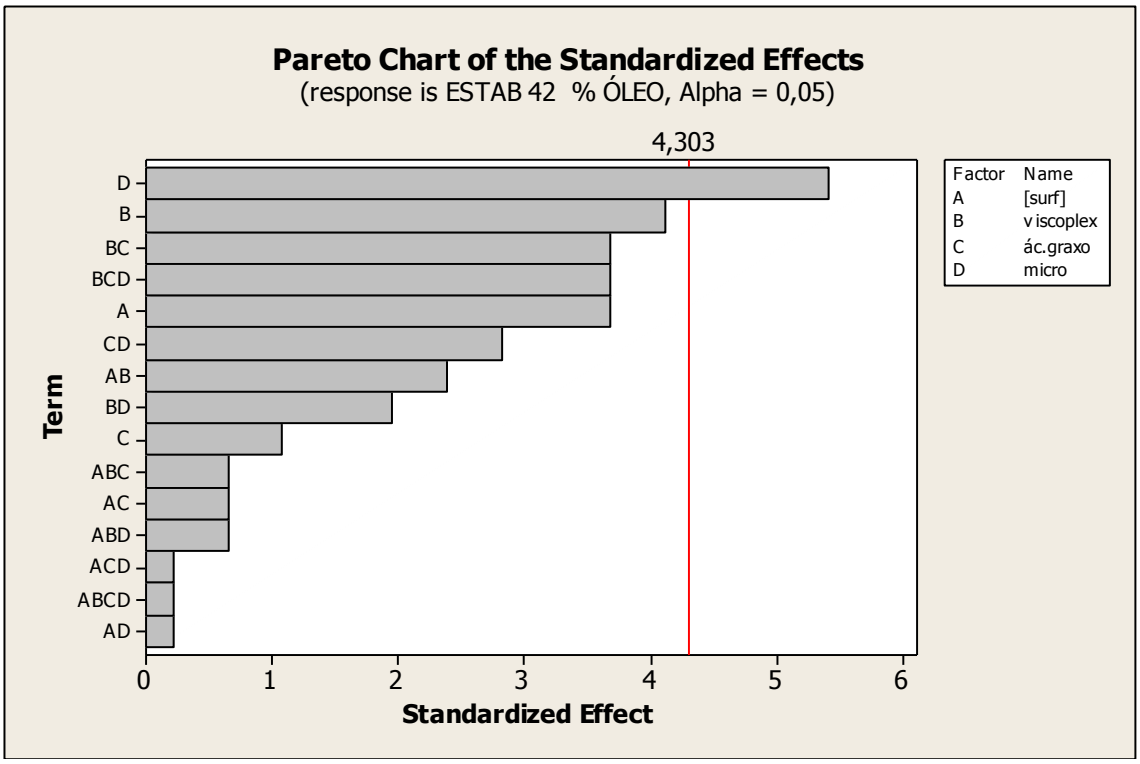


Figura 39. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C) – fatorial completo.

A estabilidade da emulsão é uma propriedade cuja análise é bem mais complexa do que as propriedades viscosimétricas analisadas anteriormente. A Figura 40 traz os resultados obtidos para estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C).

Estimated Effects and Coefficients for ESTAB 42 40°C % ÓLEO (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		4,0000	0,1443	27,71	0,001
[surf]	0,7500	0,3750	0,1443	2,60	0,122
viscoplex	0,2500	0,1250	0,1443	0,87	0,478
ác.graxo	-0,5000	-0,2500	0,1443	-1,73	0,225
micro	-1,2500	-0,6250	0,1443	-4,33	0,049
[surf]*viscoplex	-1,0000	-0,5000	0,1443	-3,46	0,074
[surf]*ác.graxo	0,2500	0,1250	0,1443	0,87	0,478
[surf]*micro	-0,5000	-0,2500	0,1443	-1,73	0,225
viscoplex*ác.graxo	-0,7500	-0,3750	0,1443	-2,60	0,122
viscoplex*micro	-0,5000	-0,2500	0,1443	-1,73	0,225
ác.graxo*micro	-0,2500	-0,1250	0,1443	-0,87	0,478
[surf]*viscoplex*ác.graxo	-0,0000	-0,0000	0,1443	-0,00	1,000
[surf]*viscoplex*micro	0,2500	0,1250	0,1443	0,87	0,478
[surf]*ác.graxo*micro	-1,5000	-0,7500	0,1443	-5,20	0,035
viscoplex*ác.graxo*micro	-1,0000	-0,5000	0,1443	-3,46	0,074
[surf]*viscoplex*ác.graxo*micro	-0,2500	-0,1250	0,1443	-0,87	0,478
Ct Pt		1,6667	0,3632	4,59	0,044

Figura 40. Efeitos estimados e coeficientes para resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial completo.

O primeiro fator de controle da estabilidade, no espaço experimental estudado, é a interação de efeito negativo entre as variáveis concentração de surfactantes, dosagem de ácido graxo e tempo de micronização. A estabilidade aumenta com o aumento conjunto destas variáveis. Dentre os efeitos principais, apenas o tempo de micronização tem influência sobre a estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C). É um efeito negativo em que o volume de óleo separado diminui com o aumento do tempo de micronização, isto é, a estabilidade da emulsão é beneficiada com o aumento do tempo de micronização. As Figuras 41 e 42 apresentam graficamente os resultados obtidos.

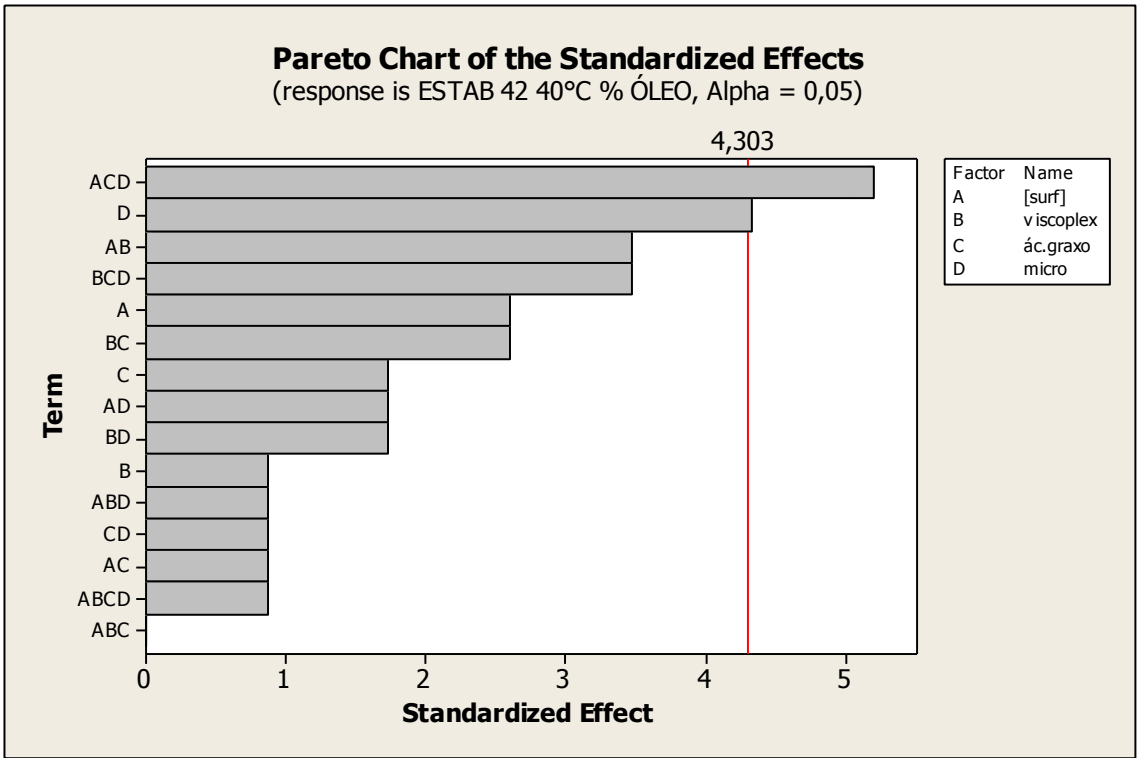


Figura 41. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial completo.

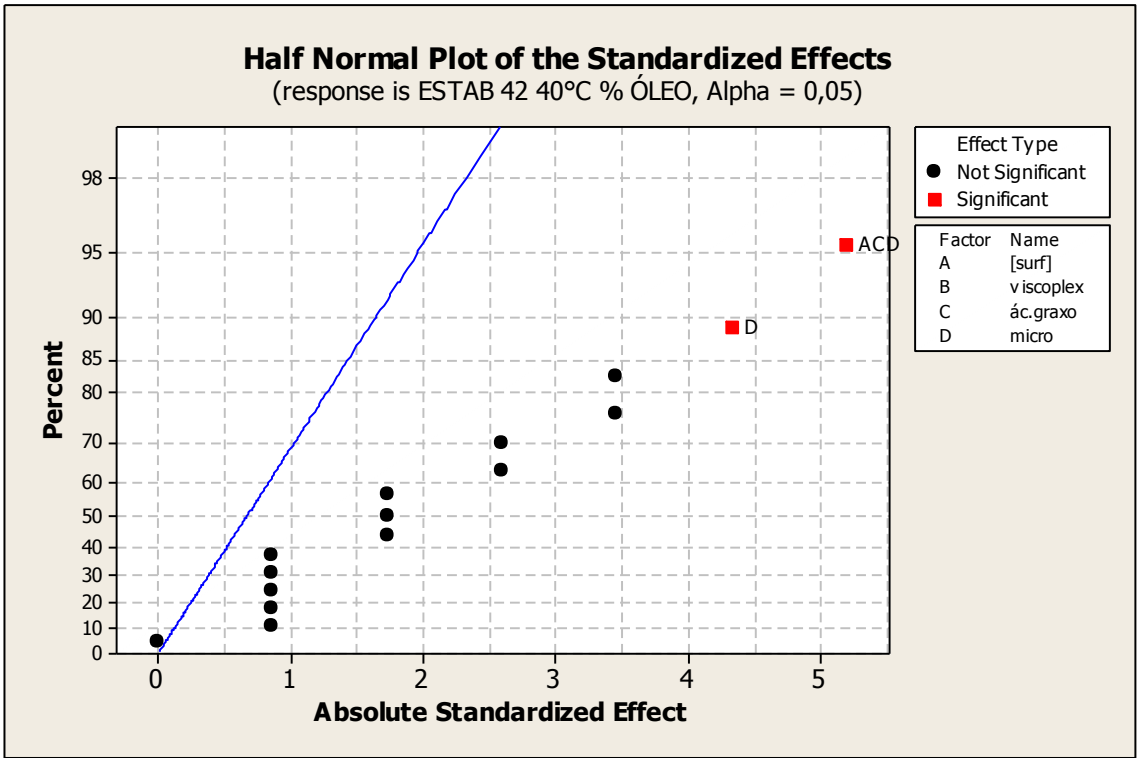


Figura 42. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial completo.

O maior tempo de micronização muito provavelmente resultou em uma dispersão da fase aquosa mais homogênea dentro da fase óleo, mantendo a distribuição do tamanho das gotículas mais uniforme. Esta primeira etapa foi conclusiva principalmente para a definição dos parâmetros de processo, tais como o tempo de micronização e faixas de concentração dos outros fatores estudados.

4.3. Planejamento fatorial surfactantes poliméricos – completo

Realizado o estudo da influência dos fatores anteriormente estudados, porém, substituindo-se o fator "micronização" pelo fator "HLB", visto que o fator "micronização" é o principal influente para a estabilidade da emulsão. Desta forma, fixou-se a micronização em cinco minutos, que corresponde ao coeficiente "+1" do planejamento fatorial da Tabela 7. No planejamento fatorial apresentado na Tabela 9, o fator SURFACTANTE se refere ao sistema de surfactantes primários poliméricos em substituição ao pacote monomérico utilizado no planejamento da Tabela 7. Este sistema de surfactantes é composto por uma blenda de Hypermer® B-246 e Zephrym® 7053. A quantidade de Zephrym® 7053 foi fixada em 0,5% em peso sobre a massa total de emulsão, enquanto o teor de surfactante primário polimérico Hypermer B-246 variou de 1,0% a 2,0% em peso sobre a massa total de emulsão. Como surfactante secundário, visando complementar o sistema de proteção coloidal e ajustar o HLB do sistema de surfactantes para que variasse de 5,30 a 6,60, foi utilizado o ALKONAT® L 50. Os fatores VISCOPLEX e ÁCIDO GRAXO testados no planejamento fatorial da Tabela 7 foram repetidos no planejamento da Tabela 9.

Tabela 9. Planejamento fatorial completo – surfactantes poliméricos.

FATORES AVALIADOS					RESPOSTAS			
CONDIÇÃO	SURFACTANTE (% em peso)	VISCOPLEX (% em peso)	ÁCIDO GRAXO (% em peso)	HLB	VISCOSIDADE DA EMULSAO (cP)	ESTAB. 42 DIAS 25°C (% em volume de óleo separado)	ESTAB. 42 DIAS 40°C(% em volume de óleo separado)	VISC. INV. sol. 1% em peso (cP)
1	1,5	0,5	0,7	6,60	420	2,5	4,0	920
2	2,5	0,1	0,1	5,30	900	2,5	6,0	950
3	1,5	0,1	0,1	6,60	350	2,5	5,0	1040
4	2,5	0,1	0,1	6,60	660	3,0	2,0	990
5	1,5	0,5	0,1	6,60	490	4,0	6,0	1000
6	1,5	0,1	0,7	6,60	280	1,0	4,0	810
7	2,5	0,1	0,7	5,30	690	3,5	4,0	980
8	2,5	0,5	0,1	5,30	900	2,0	4,0	1040
9	2,5	0,1	0,7	6,60	690	2,5	4,0	1000
10	1,5	0,5	0,1	5,30	480	4,0	6,0	980
11	2,5	0,5	0,7	6,60	810	5,0	6,0	900
12	2,0	0,3	0,4	5,95	600	2,5	4,0	960
13	2,0	0,3	0,4	5,95	600	3,0	4,0	960
14	1,5	0,1	0,1	5,30	370	2,5	4,0	940
15	2,5	0,5	0,7	5,30	780	5,0	6,0	880
16	1,5	0,1	0,7	5,30	300	2,5	5,0	820
17	2,5	0,5	0,1	6,60	920	1,5	3,0	880
18	1,5	0,5	0,7	5,30	410	2,0	4,0	900
19	2,0	0,3	0,4	5,95	580	3,0	4,0	990

Dentre os efeitos principais, a concentração do pacote de surfactantes tem amplo controle sobre a viscosidade aparente da emulsão contendo o látex polimérico. É a variável mais significativa dentre as variáveis estudadas, de efeito positivo. A viscosidade aparente da emulsão contendo o látex polimérico é incrementada com o aumento da dosagem do pacote de surfactantes. A Figura 43 mostra os resultados obtidos para a resposta viscosidade tal e qual da emulsão em função dos fatores avaliados.

Estimated Effects and Coefficients for VISC TQ, cP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		590,63	2,887	204,60	0,000
[SURF]	406,25	203,12	2,887	70,36	0,000
HLB	-26,25	-13,13	2,887	-4,55	0,045
PLEX	121,25	60,62	2,887	21,00	0,002
LIACID	-86,25	-43,13	2,887	-14,94	0,004
[SURF]*HLB	-21,25	-10,62	2,887	-3,68	0,067
[SURF]*PLEX	-3,75	-1,87	2,887	-0,65	0,583
[SURF]*LIACID	-16,25	-8,13	2,887	-2,81	0,106
HLB*PLEX	43,75	21,87	2,887	7,58	0,017
HLB*LIACID	31,25	15,62	2,887	5,41	0,032
PLEX*LIACID	-6,25	-3,12	2,887	-1,08	0,392
[SURF]*HLB*PLEX	28,75	14,38	2,887	4,98	0,038
[SURF]*HLB*LIACID	31,25	15,62	2,887	5,41	0,032
[SURF]*PLEX*LIACID	-6,25	-3,13	2,887	-1,08	0,392
HLB*PLEX*LIACID	-28,75	-14,37	2,887	-4,98	0,038
[SURF]*HLB*PLEX*LIACID	-28,75	-14,37	2,887	-4,98	0,038
Ct Pt		2,71	7,265	0,37	0,745

Figura 43. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta viscosidade tal e qual da emulsão –fatorial polimérico completo.

Em seguida, por ordem decrescente de importância de efeitos, apresenta-se a variável concentração do VISCOPLEX®. Trata-se de um efeito positivo, isto é, a viscosidade aparente é incrementada com o aumento da concentração da variável. A concentração de ácido graxo de soja (LIACID®) apresenta um efeito negativo, onde a viscosidade aparente diminui com o aumento da dosagem de ácido graxo.

O efeito do HLB é negligenciável quando comparado aos efeitos anteriores, mas é um fator estatisticamente significativo, apresentando um efeito negativo. A viscosidade aparente diminui com o aumento do HLB. Mas vale reafirmar, que quando esta variável é comparada aos efeitos das outras três variáveis, o efeito do HLB na viscosidade é praticamente desprezível. Emulsões de látices poliméricos de baixa viscosidade são obtidas nos níveis baixos de surfactante e de VISCOPLEX®. Viscosidades ainda mais baixas são obtidas quando níveis menores destas duas últimas variáveis são combinados com o nível alto da dosagem de ácido graxo. As Figuras 44 e 45 apresentam graficamente os resultados citados.

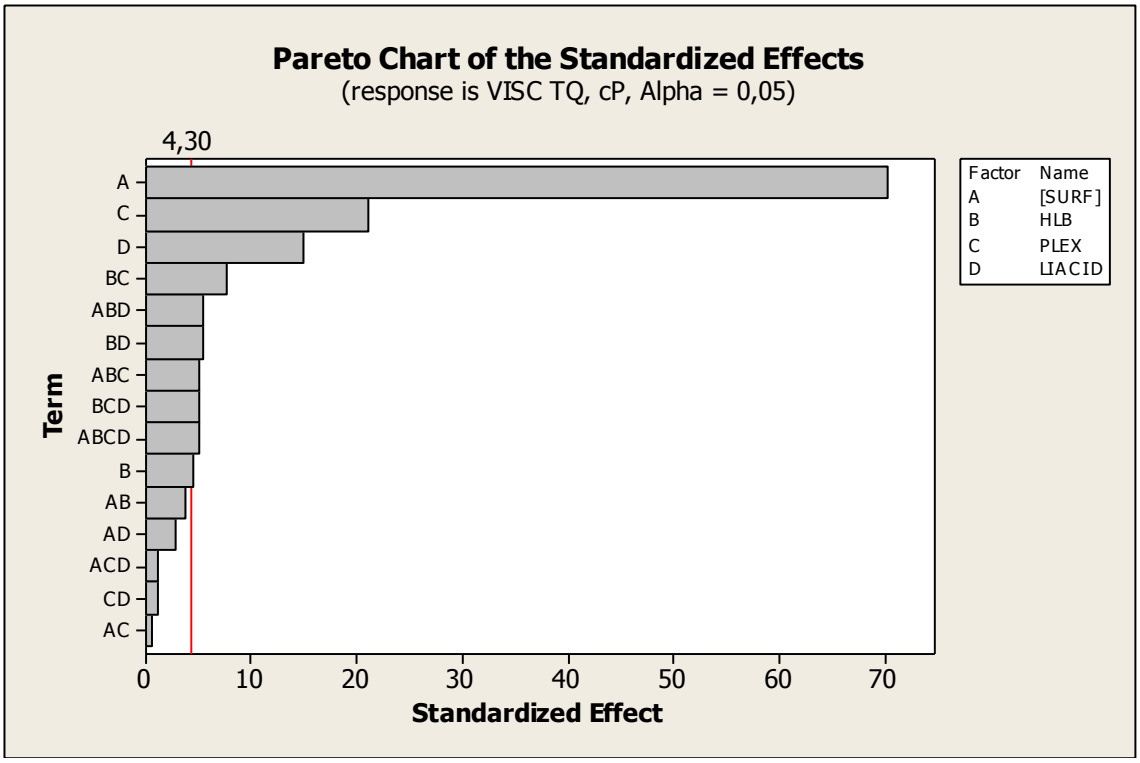


Figura 44. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão –fatorial polimérico completo.

As interações de duas e três variáveis não desempenham um papel importante no controle da viscosidade da emulsão, embora algumas delas apresentem fracos efeitos estatisticamente significativos.

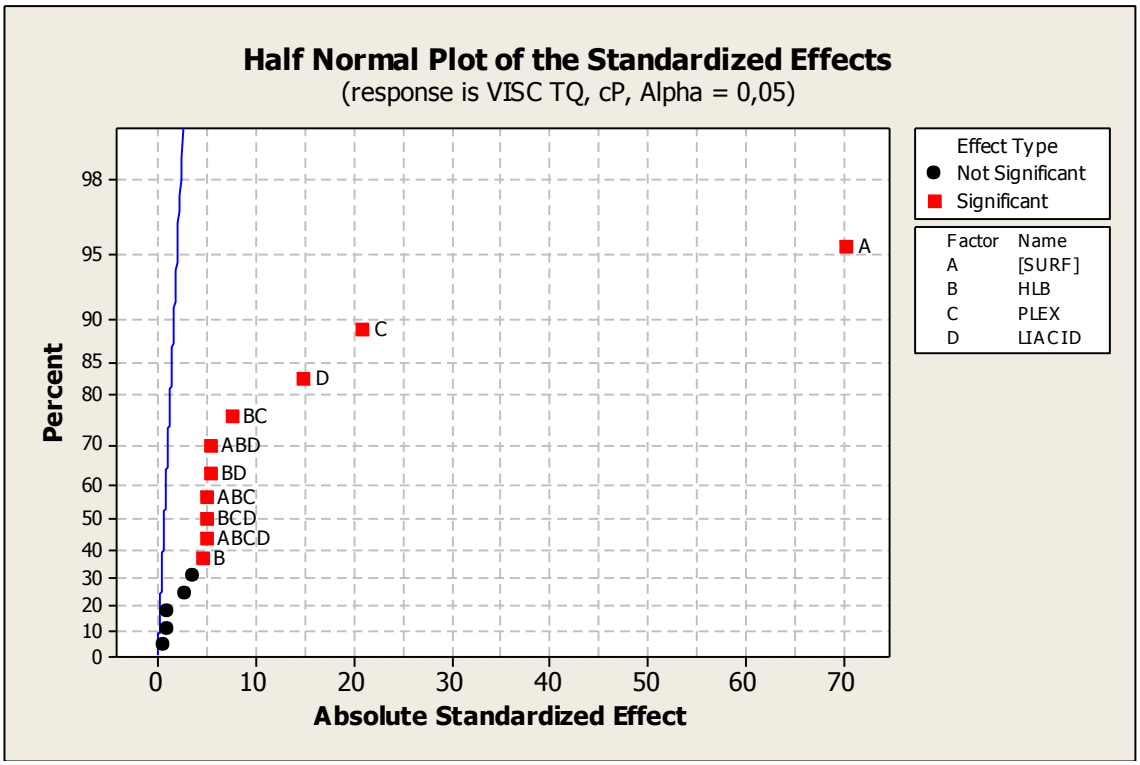


Figura 45. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade da emulsão – fatorial polimérico completo.

A variável LIACID® é o principal efeito significativo observado para a viscosidade da solução de invertabilidade, com efeito negativo, onde a viscosidade da solução diminui com o aumento da concentração do ácido graxo. A Figura 46 traz os coeficientes encontrados para a resposta avaliada.

Estimated Effects and Coefficients for VISC INV, cP (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		939,38	4,330	216,94	0,000
[SURF]	26,25	13,12	4,330	3,03	0,094
HLB	6,25	3,12	4,330	0,72	0,545
PLEX	-3,75	-1,87	4,330	-0,43	0,707
LIACID	-76,25	-38,13	4,330	-8,80	0,013
[SURF]*HLB	-26,25	-13,13	4,330	-3,03	0,094
[SURF]*PLEX	-51,25	-25,63	4,330	-5,92	0,027
[SURF]*LIACID	51,25	25,62	4,330	5,92	0,027
HLB*PLEX	-31,25	-15,62	4,330	-3,61	0,069
HLB*LIACID	6,25	3,12	4,330	0,72	0,545
PLEX*LIACID	1,25	0,62	4,330	0,14	0,898
[SURF]*HLB*PLEX	-18,75	-9,37	4,330	-2,17	0,163
[SURF]*HLB*LIACID	33,75	16,88	4,330	3,90	0,060
[SURF]*PLEX*LIACID	-46,25	-23,13	4,330	-5,34	0,033
HLB*PLEX*LIACID	38,75	19,37	4,330	4,47	0,046
[SURF]*HLB*PLEX*LIACID	11,25	5,62	4,330	1,30	0,324
Ct Pt		30,62	10,897	2,81	0,107

Figura 46. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta viscosidade da solução de invertabilidade – fatorial polimérico completo.

As Figuras 47 e 48 ilustram graficamente os resultados observados.

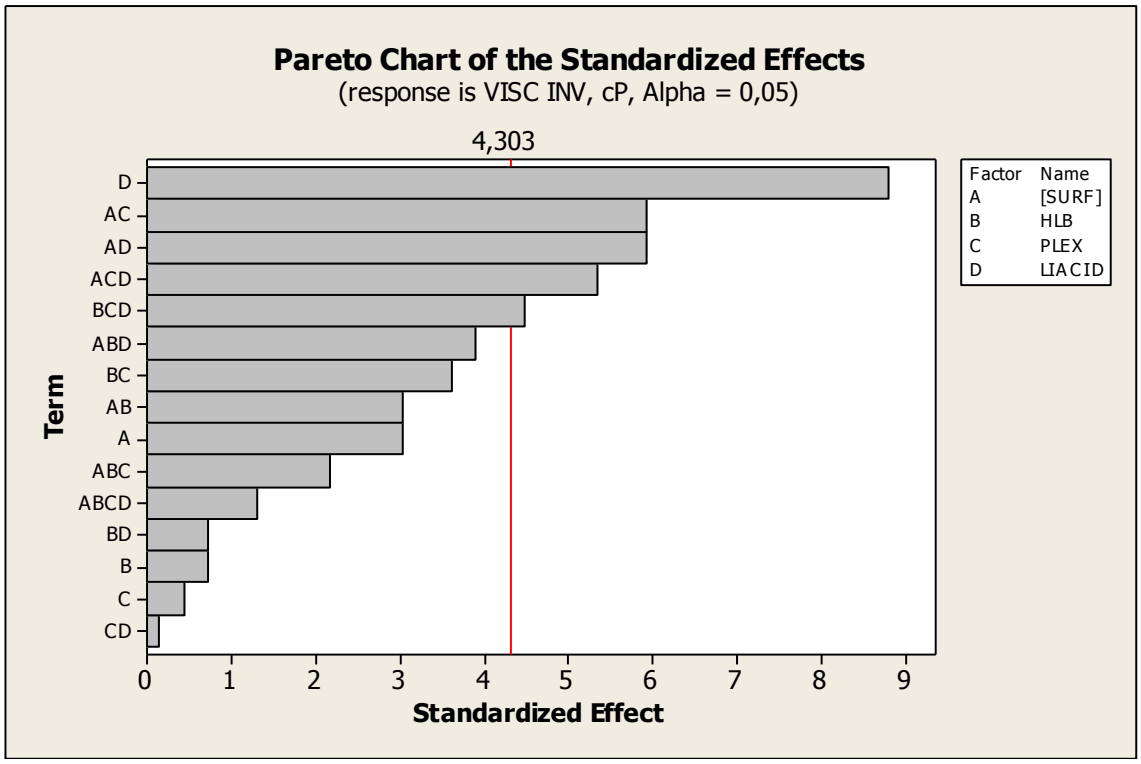


Figura 47. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade – fatorial polimérico completo.

É válida a observação de que o maior fator significativo para o planejamento polimérico completo não se assemelha ao principal efeito observado no item 4.2. (VISCOPLEX®, no caso).

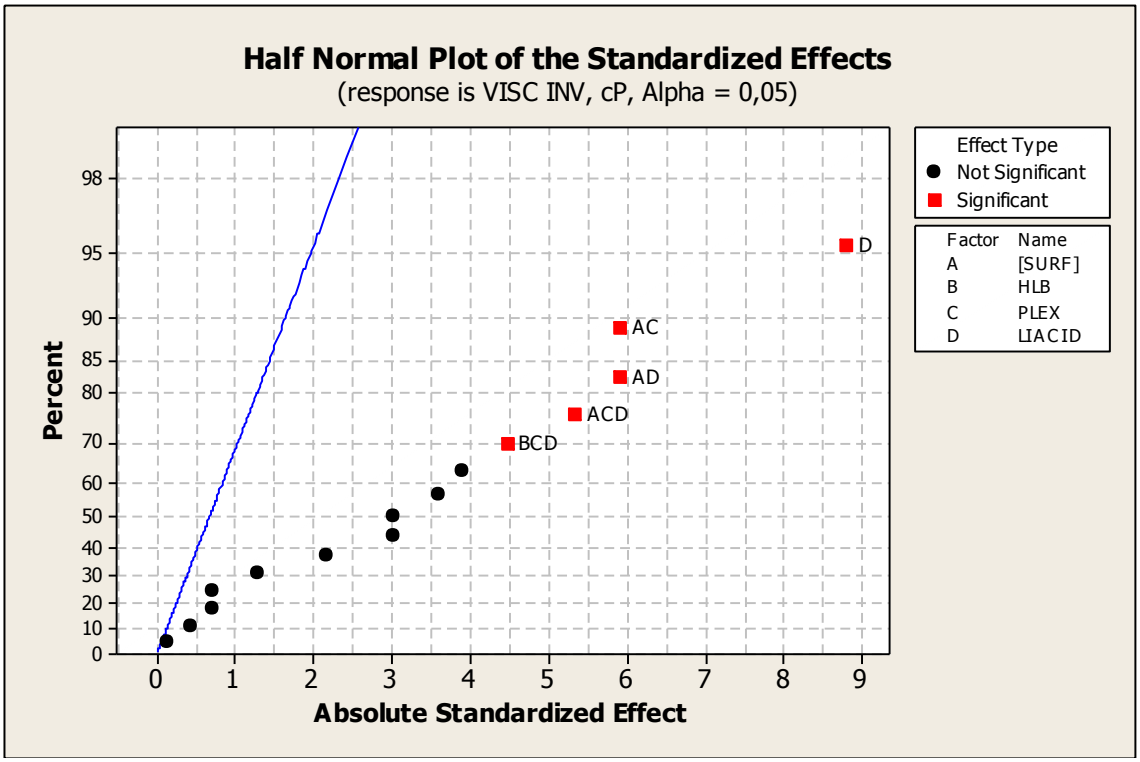


Figura 48. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – viscosidade da solução de invertabilidade – fatorial polimérico completo.

Seguindo-se a avaliação dos resultados, a Figura 49 representa os coeficientes encontrados para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C).

Estimated Effects and Coefficients for ESTAB 42 d 25°C (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		2,8750	0,07217	39,84	0,001
[SURF]	0,5000	0,2500	0,07217	3,46	0,074
HLB	-0,2500	-0,1250	0,07217	-1,73	0,225
PLEX	0,7500	0,3750	0,07217	5,20	0,035
LIACID	0,2500	0,1250	0,07217	1,73	0,225
[SURF]*HLB	-0,0000	-0,0000	0,07217	-0,00	1,000
[SURF]*PLEX	-0,2500	-0,1250	0,07217	-1,73	0,225
[SURF]*LIACID	1,5000	0,7500	0,07217	10,39	0,009
HLB*PLEX	0,2500	0,1250	0,07217	1,73	0,225
HLB*LIACID	-0,2500	-0,1250	0,07217	-1,73	0,225
PLEX*LIACID	0,5000	0,2500	0,07217	3,46	0,074
[SURF]*HLB*PLEX	-0,2500	-0,1250	0,07217	-1,73	0,225
[SURF]*HLB*LIACID	0,0000	0,0000	0,07217	0,00	1,000
[SURF]*PLEX*LIACID	1,0000	0,5000	0,07217	6,93	0,020
HLB*PLEX*LIACID	0,5000	0,2500	0,07217	3,46	0,074
[SURF]*HLB*PLEX*LIACID	-0,0000	-0,0000	0,07217	-0,00	1,000
Ct Pt		-0,0417	0,18162	-0,23	0,840

Figura 49. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C) – fatorial polimérico completo.

Este fator é controlado principalmente por interações, onde a principal delas é a interação da concentração de surfactantes e de LIACID®. O efeito significante seguinte é a interação tripla entre concentração de surfactantes, VISCOPLEX® e LIACID®. A única variável significante estatisticamente observada é o VISCOPLEX®, porém de menor intensidade. Nota-se que todos os efeitos são positivos, ou seja, quanto maior a concentração na formulação, maior a separação observada. As Figuras 50 e 51 ilustram graficamente as observações citadas.

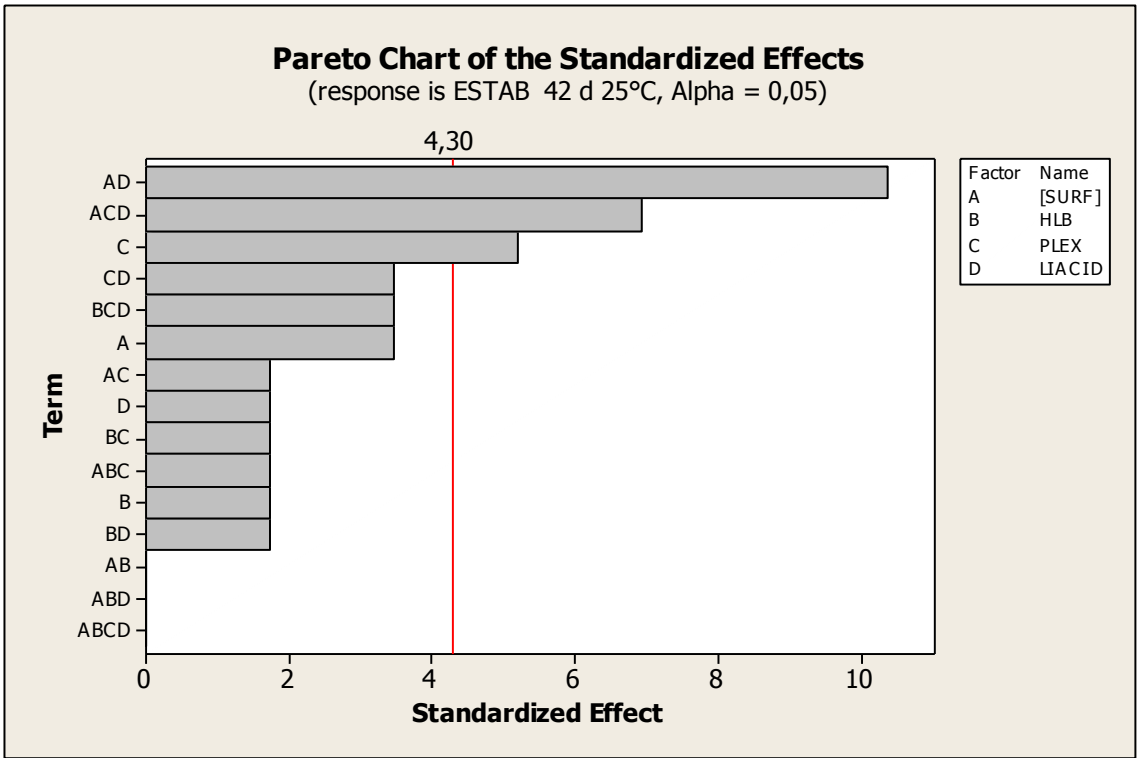


Figura 50. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 oC) – fatorial polimérico completo.

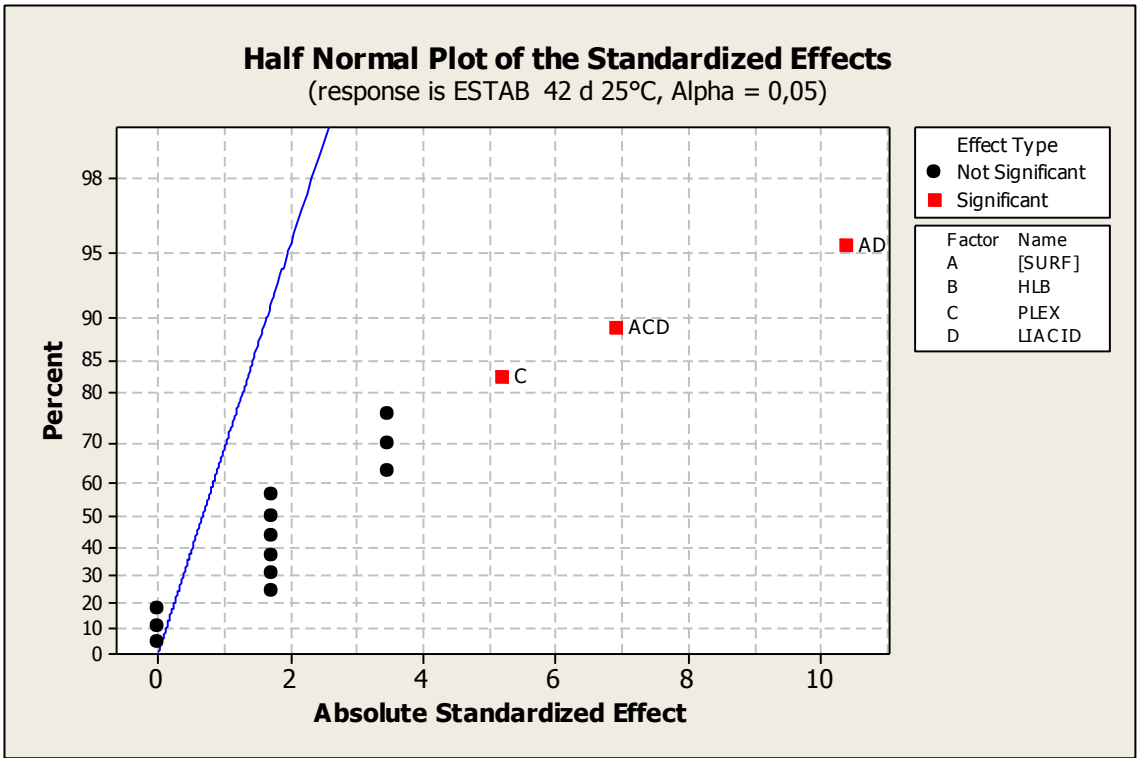


Figura 51. Gráfico de distribuição normal para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 25 °C) – fatorial polimérico completo.

Por fim, são apresentados os resultados para a estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C). A Figura 52 traz os dados obtidos para a resposta avaliada.

Estimated Effects and Coefficients for ESTAB 42 d 40°C (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		4,5625	0	*	*
[SURF]	-0,3750	-0,1875	0	*	*
HLB	-0,6250	-0,3125	0	*	*
PLEX	0,6250	0,3125	0	*	*
LIACID	0,1250	0,0625	0	*	*
[SURF]*HLB	-0,6250	-0,3125	0	*	*
[SURF]*PLEX	0,1250	0,0625	0	*	*
[SURF]*LIACID	1,1250	0,5625	0	*	*
HLB*PLEX	0,3750	0,1875	0	*	*
HLB*LIACID	0,3750	0,1875	0	*	*
PLEX*LIACID	0,1250	0,0625	0	*	*
[SURF]*HLB*PLEX	0,3750	0,1875	0	*	*
[SURF]*HLB*LIACID	0,8750	0,4375	0	*	*
[SURF]*PLEX*LIACID	1,1250	0,5625	0	*	*
HLB*PLEX*LIACID	-0,1250	-0,0625	0	*	*
[SURF]*HLB*PLEX*LIACID	-0,6250	-0,3125	0	*	*
Ct Pt		-0,5625	0	*	*

Effects Pareto for ESTAB 42 d 40°C

* NOTE * The critical value line is not displayed on the pareto chart of effects because the standard error for effects is 0.
* NOTE * The half-normal plot of effects is not displayed because the standard error for effects is 0.

Figura 52. Efeitos estimados e coeficientes para a resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial polimérico completo.

As diferenças causadas pelas variáveis de controles são iguais ou menores ao erro padrão, ou seja, nenhum dos fatores causou influência sobre as respostas estudadas. A 40 °C a emulsão foi afetada como um todo, indiferentemente dos fatores avaliados. A desestabilização do sistema no espaço estudado impossibilitou a avaliação das características da emulsão. A Figura 53 representa graficamente o resultado obtido.

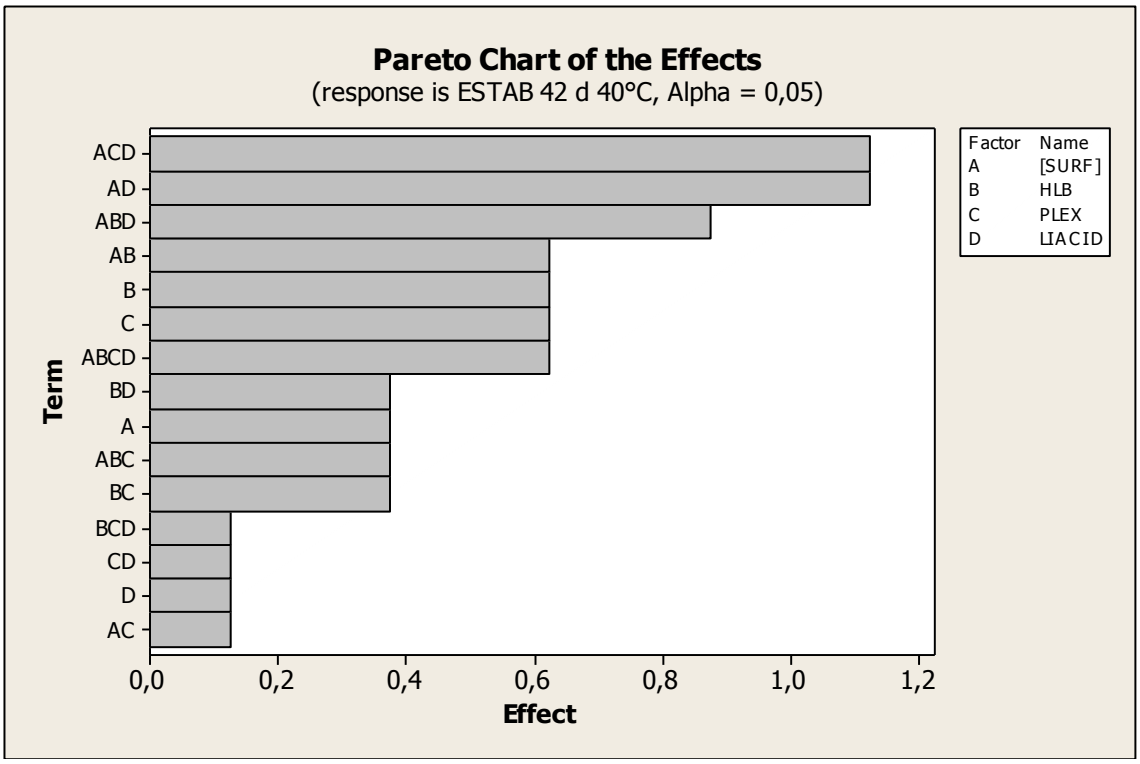


Figura 53. Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados – estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C) – fatorial polimérico completo.

Os produtores mundiais recomendam a estocagem do produto em até 35 °C. Tal recomendação pode ser explicada através dos resultados obtidos na resposta estabilidade em prateleira (42 dias a 40 °C), em que a emulsão é desestabilizada na maioria dos casos. O aumento de temperatura geralmente causa a diminuição da viscosidade, facilitando a coalescência das fases dispersas. Por exemplo, a Figura 54 ilustra a separação de fases em proveta da condição 6 da Tabela 9.

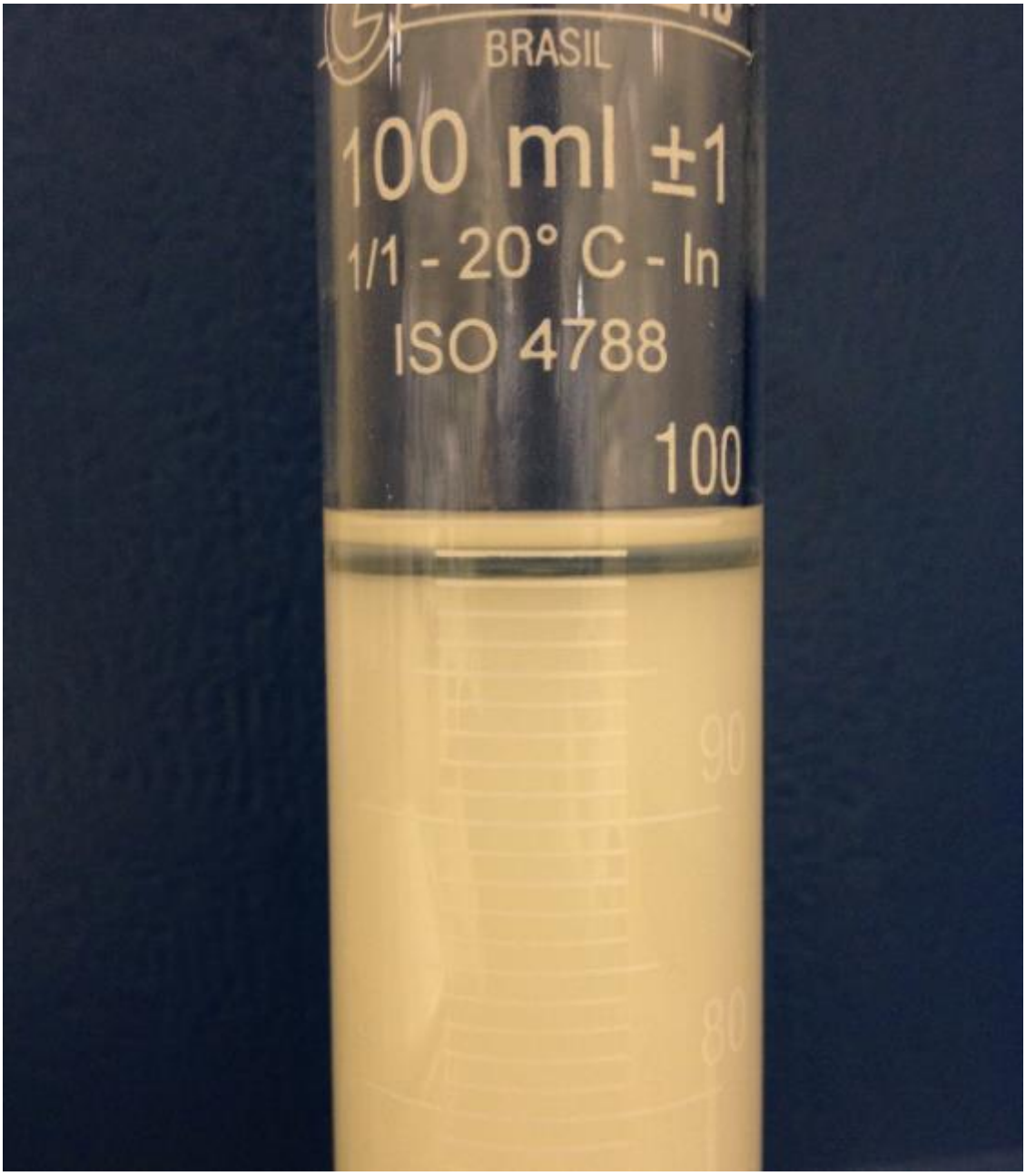


Figura 54. Avaliação de separação de fases em proveta de 100 mL da condição 6 da Tabela 9, após 42 dias em prateleira a 40 oC.

Outro fator importante a ser observado é a sedimentação da fase polimérica nas formulações que não apresentaram boa estabilidade. Do ponto de vista da aplicação do produto, este fenômeno que foi amplamente observado no estudo, apresenta-se como um ponto negativo. A sedimentação

ocasiona, além da instabilidade da emulsão, o entupimento das bombas dosadoras utilizadas nos processos de dosagens bem como a perda de material durante a inversão do produto em tanques de maturação da solução. A Figura 55 ilustra a sedimentação da matéria polimérica no fundo do recipiente durante estocagem por 60 dias das condições 5, 7, 11 e 15.

Figura 55. Sedimentação no fundo do frasco, indicando instabilidade das diferentes condições 5, 7, 11 e 15 (da esquerda para direita) após 60 dias de estocagem.

Desta forma, a formulação ideal deve conter mínima separação de fases e consequente isenção de sedimentação.

A partir dos resultados apresentados, conforme os planejamentos fatoriais realizados, pode-se inferir que a utilização de surfactantes poliméricos em substituição aos monoméricos deve ser levada em consideração. A Tabela 10 traz informações relevantes ao estudo, comparando-se o uso dos surfactantes poliméricos e monoméricos para o sistema. Vale lembrar que os principais requisitos para a qualidade do produto final são: tempo longo de estabilidade em prateleira e baixa viscosidade da emulsão para facilitar o processo de dosagem.

Tabela 10. Informações comparativas sobre emulsões preparadas com surfactantes poliméricos e monoméricos.

Principais características da emulsão	Surfactantes poliméricos	Surfactantes monoméricos
Estabilidade da emulsão à 25°C	Favorecem a estabilidade por períodos maiores, não apresentando sedimentação significativa da fase aquosa. Na prática, produto ideal para aplicação.	Estabilidade desfavorecida, em que a sedimentação da fração polimérica da emulsão é observada. A qualidade do produto é diretamente afetada.
Viscosidade da emulsão	Possível se obter emulsões estáveis com baixa concentração do pacote polimérico, resultando em emulsões estáveis de baixa viscosidade final.	A baixa concentração do pacote diminui a viscosidade da emulsão, porém, desfavorece completamente a estabilidade e a qualidade da emulsão final.
Manuseio (processo)	Tanto para o pacote polimérico (Zephrym® 7053 e Hypermer® B246) quanto para o pacote monomérico (SPAN® 60, SPAN® 80 e TWEEN® 61) são necessários os mesmos procedimentos para o carregamento dos reatores. Não há distinção entre a utilização de ambos.	
Custo	São caracterizados como especialidades químicas; devido a este fato, são em média de 3 a 5 vezes mais caros que os surfactantes convencionais.	Por possuírem vários produtores mundiais e por serem facilmente comercializados, são ofertados por preços mais competitivos.
Disponibilidade	Sintetizados basicamente por único produtor (CRODA), dependem de importações; tempo hábil médio de 30 dias úteis para o recebimento do produto.	Facilmente obtidos tanto de produtores nacionais quanto de produtores mundiais.
Qualidade do produto final	A emulsão obtida mantém seu estado inicial durante o período de estocagem e utilização; baixas viscosidades e bons parâmetros de aplicação fazem com que o pacote seja a melhor opção para a formulação.	Mesmo mantendo-se bons parâmetros de aplicação, a desestabilização do sistema em curtos períodos afeta drasticamente a qualidade da emulsão final.

4.4. Comparação entre polímeros sintetizados com tensoativo monomérico e polimérico

Para avaliar como o tipo de surfactante poderia afetar o teor de monômeros residuais e a viscosidade tal e qual da poliacrilamida catiônica em emulsão, foram sintetizadas duas amostras exatamente sob as mesmas condições, mas diferindo somente no tipo de surfactante utilizado, como mostra a Tabela 11.

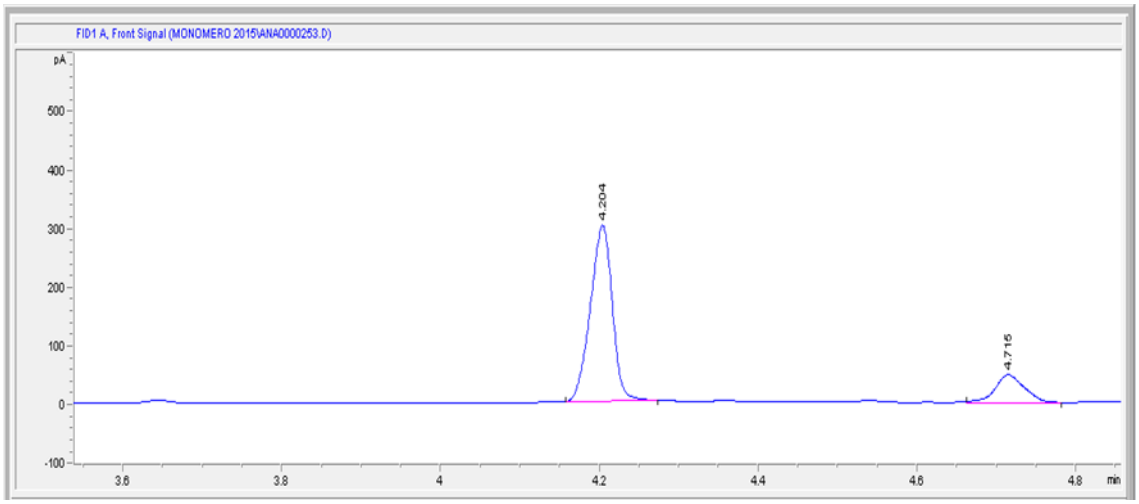
Tabela 11. Relação mássica para a síntese das poliacrilamidas catiônicas em emulsão (avaliação de conversão de processo).

EXPERIMENTO 1 – Surfactantes Monoméricos (HLB 6,5)			
Fase Hidrofílica	***Massa (%peso)***	***Fase Lipofílica***	***Massa (%peso)***
Acrilamida solução 50%	17,18	Isoparafina 175/235	27,62
ADAMQUAT® MC80	37,35	SPAN® 80	1,08
Ácido Acrílico Glacial	0,30	SPAN® 60	0,42
Água Deionizada	12,70	TWEEN 61	1,01
EDTA solução 40%	0,01	Vazo 64	0,03
-	-	Ultranex® NP 95[(1)]	2,3
TOTAL	*67,54*	*TOTAL*	*32,46*
EXPERIMENTO 2 – Surfactantes Poliméricos (HLB (6,5)			
Fase Hidrofílica	***Massa (%peso)***	***Fase Lipofílica***	***Massa (%peso)***
Acrilamida solução 50%	17,18	Isoparafina 175/235	27,62
ADAMQUAT® MC80	37,35	ZEPPHRYM®	1,59
Ácido Acrílico Glacial	0,30	ALKONAT® L50	0,71
Água Deionizada	12,70	HYPERMER® B246	0,21
EDTA solução 40%	0,01	Vazo 64	0,03
-	-	Ultranex® NP 95[(1)]	2,3
TOTAL	*67,54*	*TOTAL*	*32,46*

[(1)] *Inversor adicionado ao final do processo.*

O teor de monômeros residuais foi determinado no Cromatógrafo a Gas 7890A CG System Agilent Technologies, Software OpenLab ChemStation Edition, disponível na Produquímica, Unidade São Jose dos Campos. A conversão total do processo de polimerização foi analisada através da concentração de monômeros residuais contidos na emulsão após polimerização. As amostras foram sintetizadas diferenciando-se apenas pelo pacote de surfactantes utilizados para estabilização da

emulsão (surfactantes monoméricos e surfactantes poliméricos). As Figuras 56 e 57 apresentam os cromatogramas obtidos para o Experimento 1 (surfactantes monoméricos) e Experimento 2 (surfactantes poliméricos).



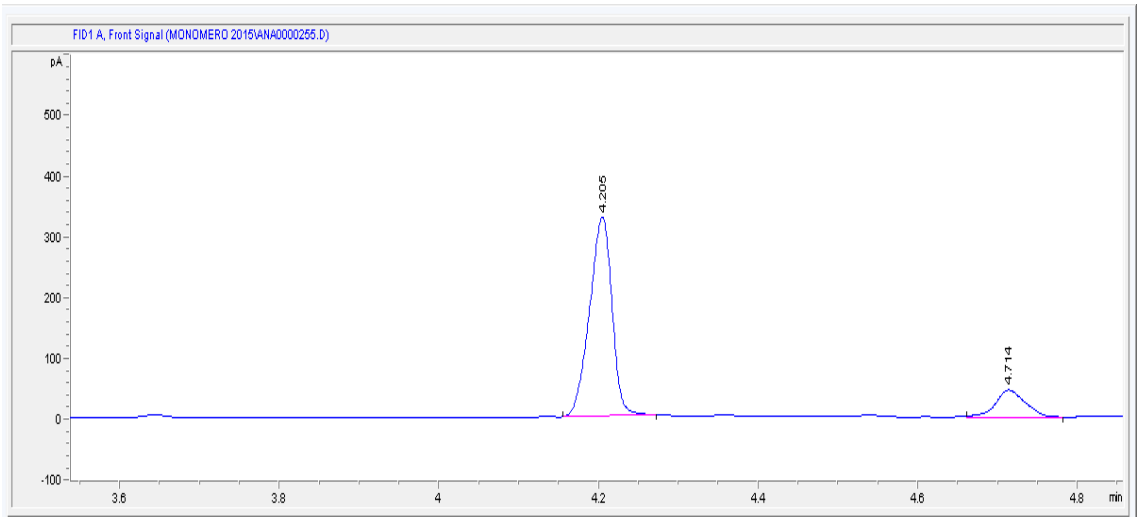

```
Sorted By              :      Signal
Calib. Data Modified   :      Monday, November 23, 2015 9:03:06 PM
Multiplier             :      1.0000
Dilution               :      2.4655
Sample Amount:                :      1.00000  [mg/L]   (not used in calc.)
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime  Type     Area     Amt/Area    Amount   Grp   Name
 [min]          [pA*s]                [mg/L]
-------|------|----------|----------|----------|--|-----------------
  4.204 BB  +   580.09552    2.01658 2884.14527    ACRILAMIDA

Totals :                              2884.14527
```

Figura 56. Cromatograma analítico obtido para amostra do Experimento 1 – surfactantes monoméricos. Conversão total de 99,71% após etapa de reação.




```
Sorted By              :      Signal
Calib. Data Modified   :      Monday, November 23, 2015 9:03:06 PM
Multiplier             :      1.0000
Dilution               :      2.4655
Sample Amount:                :      1.00000  [mg/L]   (not used in calc.)
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: FID1 A, Front Signal

RetTime  Type     Area     Amt/Area    Amount   Grp   Name
 [min]          [pA*s]                [mg/L]
-------|------|----------|----------|----------|--|-----------------
  4.205 BB  +   641.65765    2.01540 3188.35835    ACRILAMIDA

Totals :                              3188.35835
```

Figura 57. Cromatograma analítico obtido para amostra do Experimento 2 – surfactantes poliméricos). Conversão total de 99,68% após etapa de reação. Cromatógrafo 7890A CG System Agilent Technologies; Software OpenLab ChemStation Edition, disponível na Produquimica

As conversões alcançadas no sistema são equivalentes, ou seja, a alteração do pacote de surfactantes não é um fator significante para a etapa de polimerização.

Após 7 dias de preparo foram obtidas curvas de fluxo, utilizando o equipamento *HAAKE Viscotester iQ Rheometer,* pela Reoterm, Taboão da Serra, SP. As Figuras 58 (a e b) e 59 (a e b) mostram as curvas de fluxo obtidas para os sistemas dos Experimentos 1 (surfactantes monoméricos) e 2 (surfactante polimérico), respectivamente. A baixas taxas de cisalhamento não se observa histerese significativa para nenhum dos dois sistemas, evidenciando que os fluidos se aproximam do comportamento newtoniano (ausência de tixotropia).

O comportamento reológico das emulsões também pode ser avaliado através da Lei das Potências, no qual se prevê a dependência linear do log da viscosidade em função do log da taxa de cisalhamento, conforme equação 3 (Dário, Hortêncio, Sierakowski, Neto, & Petri, 2011):

$$\eta_{\mathrm{ap}} = K\gamma^{(n-1)} \tag{3}$$

ou, conforme equação 4:

$$\log \eta_{\mathrm{ap}} = \log K + (n-1) \log \gamma \tag{4}$$

onde η_{ap} (mPa.s) é a viscosidade aparente da emulsão, K (Pa.s^n) é o índice de consistência do fluido (relacionado com a resistência do material em mudar de forma), n é o índice de comportamento do fluido e γ (s^{-1}) corresponde a taxa de cisalhamento. Se n = 1, o material possui o comportamento Newtoniano, enquanto n < 1 indica o comportamento pseudoplástico (Dário, Hortêncio, Sierakowski, Neto, & Petri, 2011).

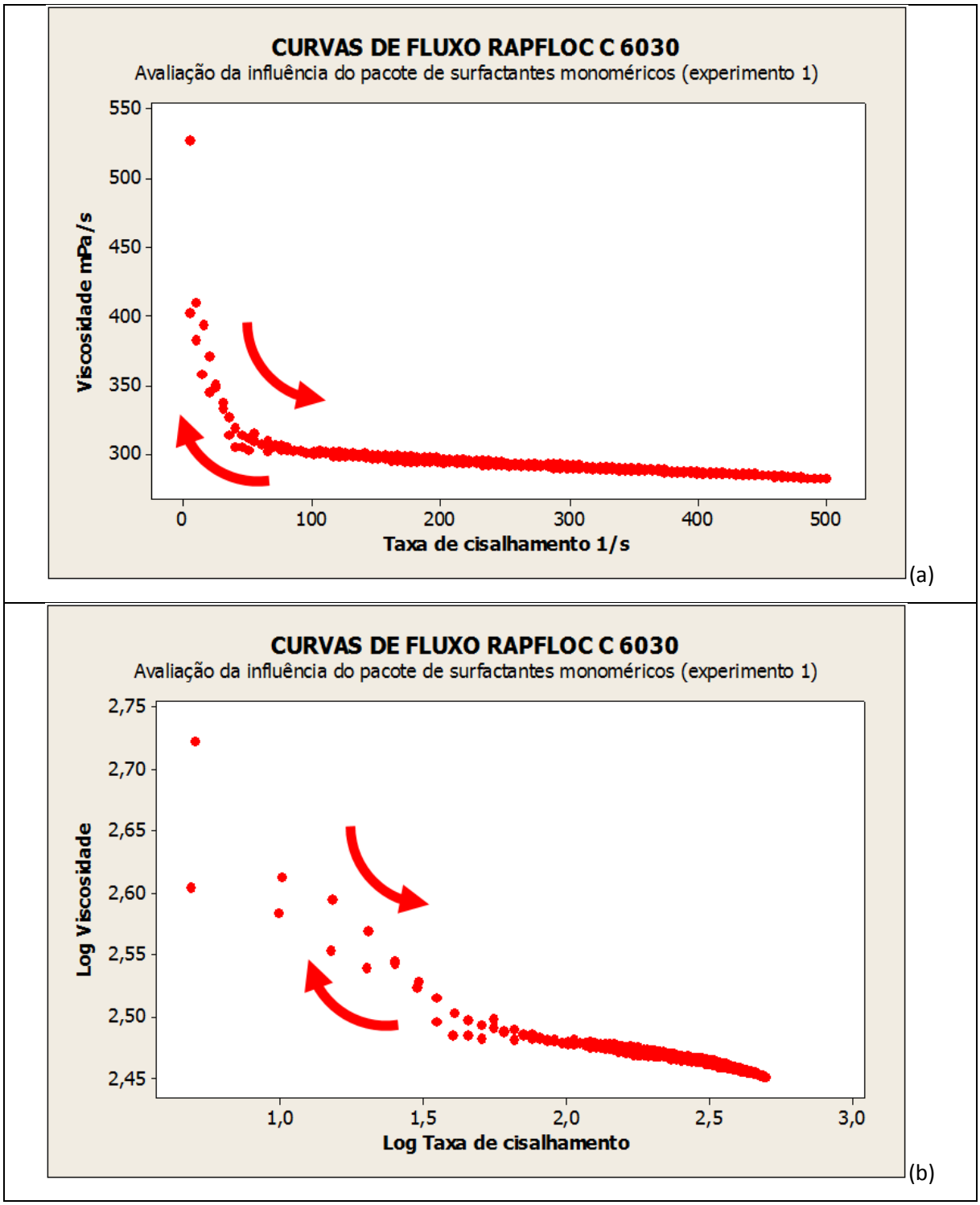
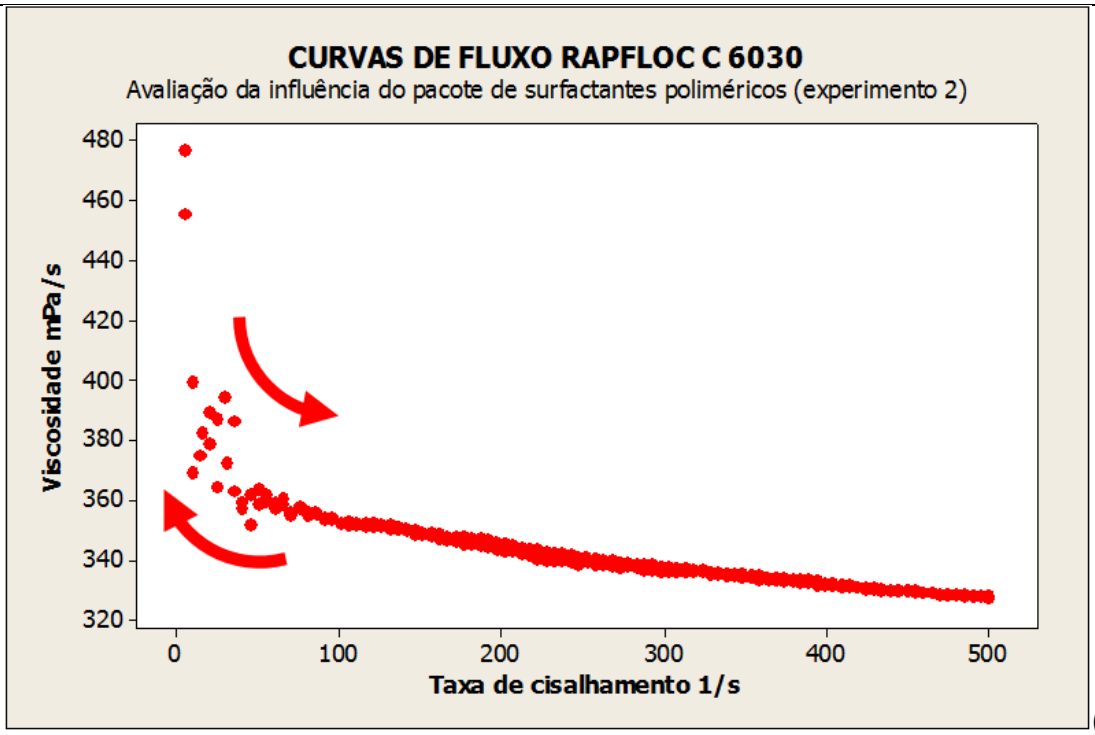
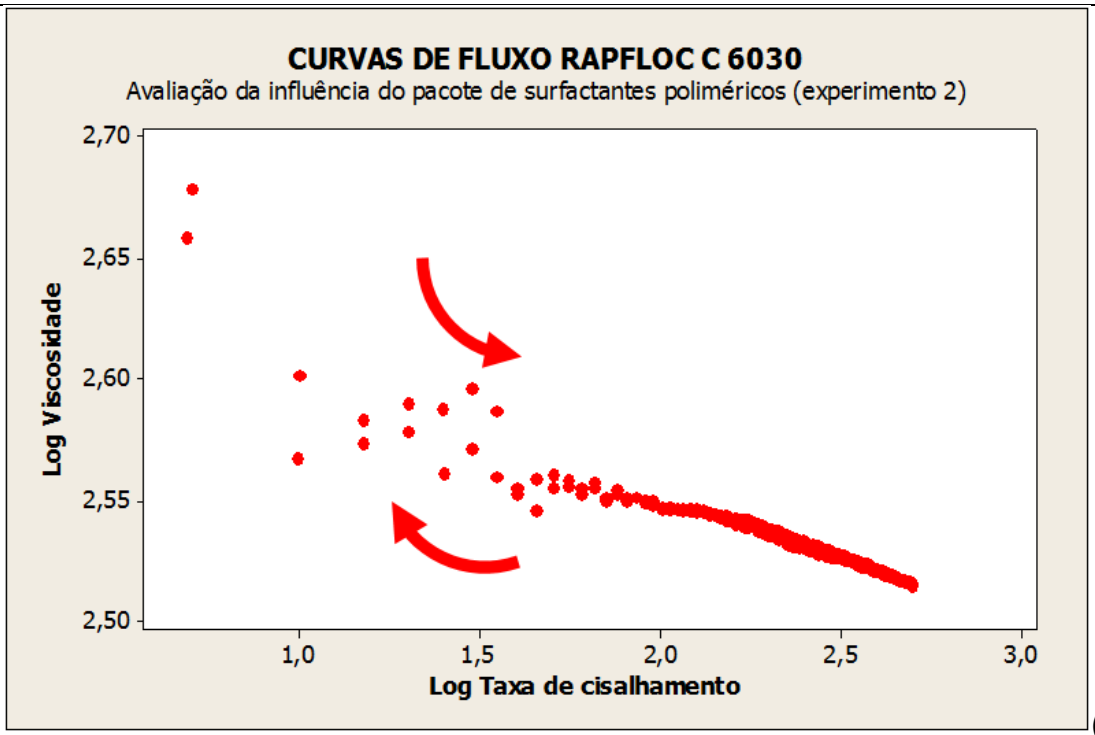


Figura 58. (a) – Curva de fluxo para experimento 1 (Viscosidade em função da Taxa de cisalhamento). (b) – Curva de fluxo para experimento 1 (log Viscosidade em função do log Taxa de cisalhamento). As setas indicam que as curvas superior e inferior representam os valores de vicosidade com o aumento e diminuição da taxa de cisalhamento, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 59. (a) – Curva de fluxo para experimento 2 (Viscosidade em função da Taxa de cisalhamento). (b) – Curva de fluxo para experimento 2 (log Viscosidade em função do log Taxa de cisalhamento).

As setas indicam que as curvas superior e inferior representam os valores de viscosidade com o aumento e diminuição da taxa de cisalhamento, respectivamente.

A dependência de "log viscosidade x log taxa de cisalhamento" é linear na faixa de log *γ* de 1,9 a 2,7 para os experimentos 1 (surfactantes monoméricos) e 2 (surfactante polimérico), como mostra a Figura 60. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste com a equação 4 estão apresentados na Tabela 12.

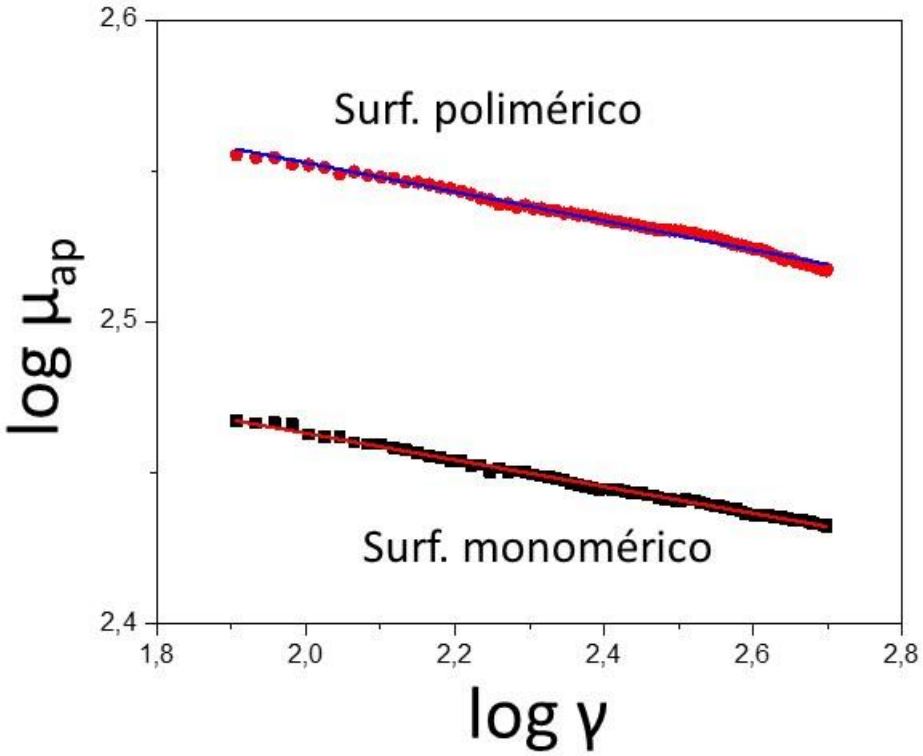


Figura 60. log μap (viscosidade aparente) em função de log γ (taxa de cisalhamento) para os experimentos 1 (símbolo preto) e 2 (símbolo vermelho), com os respectivos ajustes lineares linhas vermelha e azul, respectivamente.

Tabela 12. Parâmetros obtidos a partir dos ajustes lineares apresentados na Figura 60. K (Pa.sn) é o índice de consistência do fluido (relacionado com a resistência do material em mudar de forma), n é o índice de comportamento do fluido.

Pacote de surfactante	**log *K***	***K* (Pa.s^n)**	***n*-1**	***n***	**R^2**
monomérico	2,5514	356	-0,0442	0,9558	0,99604
polimérico	2,64894	446	-0,0481	0,9519	0,99104

Os ajustes mostram que ambos os sistemas têm comportamento muito próximo do newtoniano (*n* ~ 0,95), ou seja, eles não têm comportamento pseudoplástico. Entretanto, o valor do índice de consistência (*K*) dos sistemas preparados como o surfactante polimérico (experimento 2) foi ~ 25% maior do que aquele obtido para os sistemas preparados com os surfactantes monoméricos (experimento 1). Este aumento de consistência ou de viscosidade explica o fato dos sistemas contendo surfactantes poliméricos (experimento 2) apresentarem maior estabilidade coloidal.

Para explicar o ganho de viscosidade da emulsão e o aumento da estabilidade coloidal, os quais estão inter-relacionados, quando o pacote de surfactantes poliméricos foi utilizado, foram propostos dois possíveis modelos para representar o arranjo e orientação das estruturas dos surfactantes poliméricos na interface O/A. A estrutura do Hypermer contém uma hidroxila entre a porção hidrofóbica terminal e a porção hidrofóbica ligada ao éster, como representado na Figura 61a. A hidroxila poderia ficar na fase óleo, o que seria uma condição desfavorável (Figura 61b) ou poderia ficar “enterrada” na fase água, um meio mais favorável (Figura 61c). Em comparação como arranjo da Figura 61b, o arranjo da Figura 61c favorece a formação de uma barreira estérica mais eficiente, levando a emulsões mais estáveis, além disso cria maior atrito intermolecular devido à presença da alça (“loop”) formado. Por esta razão, o arranjo da Figura 61c provavelmente é o que explica o melhor desempenho das emulsões preparadas com o pacote de surfactantes poliméricos.

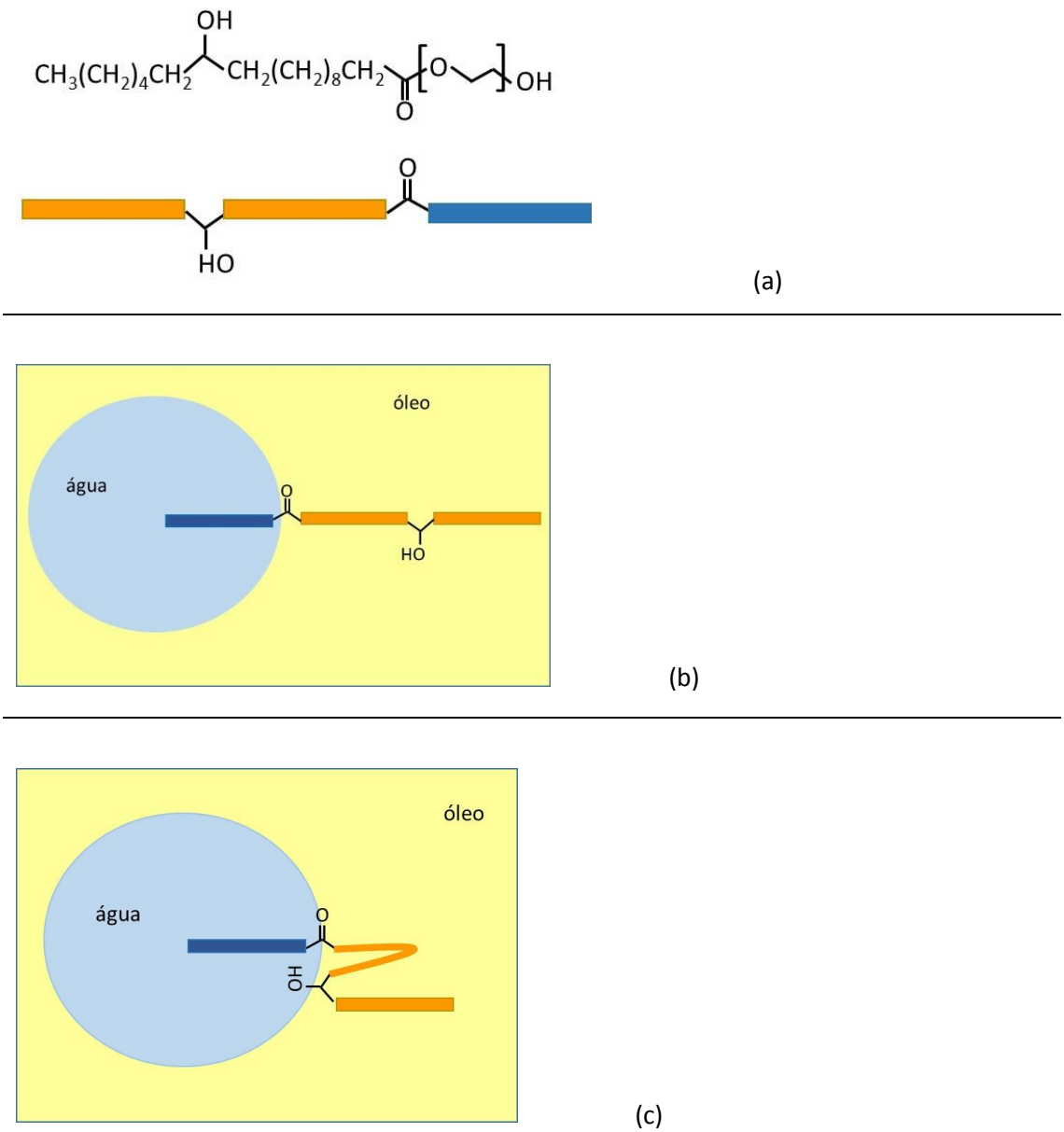


Figura 61. (a) Representação da estrutura química do surfactante polimérico Hypermer, os blocos amarelos representam as caudas hidrofóbicas e o bloco azul representa a o poli (etileno glicol). Representação da orientação da molécula de Hypermer na emulsão inversa, em (b) a hidroxila poderia estar na fase óleo, o que seria uma condição desfavorável e em (c) a hidroxila estaria "enterrada" na fase água, um meio mais favorável.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos a partir dos planejamentos fatoriais realizados permitiram identificar quais variáveis de processo são importantes para obter produtos finais com as propriedades desejadas. A variável MICRONIZAÇÃO apresentou alto grau de importância, tanto quando utilizados surfactantes monoméricos ou poliméricos. A estabilidade em prateleira é nitidamente incrementada quando elevado o parâmetro ao máximo; tal observação foi a responsável por mudanças, tanto nos experimentos em bancada quanto na produção em escala industrial, com utilização do emulsificador na etapa de micronização até o máximo de viscosidade alcançada. A MICRONIZAÇÃO leva à formação de gotículas de tamanho mais uniforme, reduzindo efeitos desestabilizadores, como o do envelhecimento de Ostwald.

Os ensaios de estabilidade em prateleira foram conclusivos para adotar-se a temperatura de armazenamento da emulsão; a 40 °C a emulsão é totalmente desestabilizada, ocasionando a separação de fases e a 25 °C foram obtidos ótimos resultados. A temperatura máxima de estocagem recomendada após testes é de 35 °C.

Os fatores VISCOPLEX® e ÁCIDO GRAXO foram excluídos da formulação. Os surfactantes poliméricos apresentaram maior significância tratando-se da qualidade da emulsão final. Devido ao alto custo da formulação e visando maior competitividade de mercado, optou-se pela exclusão destes fatores em evidência. A utilização dos surfactantes poliméricos revela claramente o ganho na qualidade do produto final: ganho de estabilidade coloidal da emulsão (tanto a 25 °C quanto a 40 ^{o}C) e o acréscimo das viscosidades das emulsões mantendo-se as mesmas características de inversão em água (viscosidade de invertabilidade). Todos os benefícios foram levados em consideração para que fosse realizada a substituição do pacote de surfactantes monoméricos pelo pacote de surfactantes poliméricos.

O principal ponto a ser avaliado no caso de síntese e comercialização em escala industrial é o custo-benefício do produto final. Os surfactantes poliméricos, como informado na Tabela 10, possuem elevado custo em relação aos surfactantes monoméricos. Porém, a utilização dos surfactantes monoméricos gera produtos rejeitados pelo atual mercado. Neste caso, a importação dos surfactantes poliméricos é necessária, obtendo o custo final levemente incrementado.

Uma forma de minimizar os custos de fabricação, sem abrir mão do uso de surfactantes poliméricos, é através do aumento do HLB do sistema; os experimentos realizados mostraram que o

aumento do HLB (dentro do espaço estudado) não afeta significantemente a qualidade da emulsão final. Desta forma o incremento do ALKONAT L 50, no pacote de surfactantes para a formação da emulsão inversa foi otimizado para o máximo valor de HLB estudado (6,60).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografia

Ahmad, A. W. (2008). Improvement of alum and PACl coagulation by polyacrylamides (PAMs) for the treatment of pulp and paper mill wastewater. *Chemical Engineering Journal , 137*, 510-517.

Akshaya Kumar Verma, R. R. (2012). A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management , 93*, 154-168.

Alb, A. M., Farinato, R., Calbick, J., & Reed, W. F. (2006). Online Monitoring of Polymerization Reactions in Inverse Emulsions. *Langmuir , 22*, 831-840.

Anchisi, C., Maccioni, A. M., Sinico, C., & Valenti, D. (2001). Stability studies of new cosmetic formulations with vegetable extracts as functional agents. *Elsevier Science , 56*, 427-431.

Armanet, L., & Hunkeler, D. (2003). Manifestation of Polyacrylamide Inverse-Emulsion Instabilities through Oscillatory Shear. *Langmuir , 19*, 7164-7172.

Armanet, L., & Hunkeler, D. (2007). Phase Inversion of Polyacrylamide-Based Inverse-Emulsions: Influence of Inverting-Surfactant Type and Concentration. *Wiley InterScience , 103* (6), 3567–3584.

Armitage, D. Y. (2014, Outubro 10). *Commercial Benefit of Green Chemistry at a Large Business.* Retrieved from SCI Society of Chemical Industry: http://www.soci.org/News/Yorkshire/Yorkshire-Green-Chemistry-Papers

ASHLAND TECHNOLOGIES. (2006). *Michigan Water Environment Association*. Retrieved from MWEA: http://www.mi-wea.org

Barajas, H. J., & Hunkeler, D. (1997). Heterophase water-in-oil polymerization of acrylamide by a hybrid inverse-emulsion/inverse-microemulsion process. *Elsevier Science , 38* (22), 5623-5641.

Barajas, H. J., & Hunkeler, D. (1997). Inverse-emulsion copolymerization of acrylamide and quaternary ammonium cationic monomers with block copolymeric surfactants: copolymer composition control using batch and semi-batch techniques. *Elsevier Science , 38* (2), 449-458.

Bidhendi, G. T. (2007). Evaluation of industrial dyeing wastewater treatment with coagulants and polyelectrolyte as a coagulant aid. *Iranian Journal of Environmental Health, Science and Engineering , 4*, 29-36.

Bonneck, S. (2008). Acrylamide Risk Governance in Germany. *International Risk Governance Council Bookseries , 1*, 231-274.

Borchate S.S, K. G. (2014). A Review on Applications of Coagulation-Flocculation and Ballast Flocculation for Water and Wastewater. *International Journal of Innovations in Engineering and Technology (IJIET) , 4* (4), 216-223.

Brian Bolto, J. G. (2007). Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research , 41*, 2301-2324.

Brostow, W. L. (2009). Polymeric flocculants for wastewater and industrial effluent treatment. *Journal of Materials Education , 31*, 157-166.

Chai Siah Lee, J. R. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environment Protection , 92*, 489-508.

Chai Siah Lee, M. F. (2014, Novembro 07). A review on development and application of plant-based bio-flocculants and grafted bio-flocculants. *American Chemical Society* .

Daltin, D. (2011). *Tensoativos - Química, Propriedades e Aplicações.* São Paulo, Brasil: Edgard Blucher.

Divakaran, R. S. (2001). Flocculation of kaolinite suspensions in water by chitosan. *Water Research , 35*, 3904-3908.

Gaudreault, R. D. (2009). Flocculation kinetics of precipitated calcium carbonate. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects , 340*, 56-65.

Gelman, R. A., Harrington, J. C., & Vaynberg, K. A. (2008). Insight into the Inversion Mechanism of an Inverse Polymer Emulsion. *Langmuir , 24*, 12727-12729.

Global Information. (2015, Janeiro 28). *Plastic Market Research Reports.* Retrieved from Global Information: http://www.giiresearch.com/report/mama324422-water-soluble-polymers-market-by-raw-material-by.html

Greenshields, J. N. (2000). Surfactants in inverse (water-in-oil)emulsion polymers of acrylamide. *Annual Surfactants Review , 3*, 66-96.

Gregory, J. (1989). Fundamentals of Flocculation. *Critical Reviews in Environmental Control , 19* (3), 185-230.

Gregory, J. R. (2001). Dynamic testing of water treatment coagulants. *Water Science and Technology, Water Supply , 1* (4), 65-72.

Habermann, C. (1991). Acrylamide. *John Wiley & Sons , 1* (4), 251-266.

Hernández-Barajas, J., & Hunkeler, D. (1997). Heterophase water-in-oil polymerization of acrylamide by a hybrid inverse-emulsion/inverse-microemulsion process. *Elsevier Science , 38* (22), 5623-5641.

Horváth-Szabó, G., Masliyah, J. H., & Czarnecki, a. J. (2003). Emulsion stability based on phase behavior in sodium naphthenates containing systems: Gels with a high organic solvent content. *Elsevier Science , 257*, 299-309.

IARC Monographs. (1994). *Acrylamide.* Retrieved Março 22, 2015, from IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol60/mono60-16.pdf

J., B. (2006). *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment* (Vol. Segunda Edição). Londres.

Jiang, Z., & Zhu, J. (2014). Cationic Polyacrylamide: Synthesis and Application in Sludge Dewatering Treatment. *Asian Journal of Chemistry , 26* (3), 629-633.

Kawamura, S. (1976). Considerations on improving flocculation. *J. AWWA Water Works Assoc. , 68* (6), 328-336.

Kriwet, B., Walter, E., & Kissel, T. (1998). Synthesis of bioadhesive poly(acrylic acid) nano- and microparticles using an inverse emulsion polymerization method for the entrapment of hydrophilic drug candidates. *Elsevier Science , 56*, 149-158.

Lee D. Wilson. (2014). An Overview of Coagulation-Flocculation Technology. *Spotlight Water Conditioning & Purification* .

Lee, C. S., Robinson, J., & Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* .

Lumsdon, B. P. (2000). Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions. *Langmuir , 16*, 8622-8631.

Maria G. Rasteiro, P. I. (2014). Correlation between flocculation and adsorption of cationic polyacrylamides on precipitated calcium carbonate. *Chemical Engineering Research and Design* .

Mcclements, D. J. (2007). Critical Review of Techniques and Methodologies for Characterization of Emulsion Stability. *Taylor & Francis , 47*, 611-649.

Mengual, O., Meunier, G., Cayré, I., Puech, K., & Snabre, P. (1999). TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Elsevier Science , 50*, 445-456.

Myagchenkov, V. A., & Kurenkov, V. F. (2006). Applications of Acrylamide Polymers and Copolymers: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering , 30*, 109-135.

Nasser, M. J. (2006). The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. *Separation and Purification Technology , 52*, 241-252.

Ochoa-Gómez, J. R., Nieto-Mestre, J., Escudero-Sanz, F. J., Sasia, P. M., Río, F., Torrecilla-Soria, J., et al. (2009). Highly Concentrated Cationic Flocculants Based on 80/20 wt % [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium Chloride/Acrylamide in an Inverse Microemulsion: Influence of the Copolymerization Variables on the Flocculation Performance. *Wiley InterScience , 114* (5), 3132 - 3142.

Odian, G. (2004). *Principles of Polimerization* (Vol. 4). New York: John Wiley & Sons.

Pei WenWong, T. T. (2007). Efficiency of the Coagulation-Flocculation Method for the Treatment of Dye Mixtures Containing Disperse and Reactive Dye. *Water Qual. Res. J. , 42*, 1.

Platzer, N. (1962). *POLYMERIZATION AND POLYCONDENSATION PROCESSES* (Vol. 34). Washington: American Chemical Society.

R. Alex Speers, M. A. (1992). Colloidal aspects of yeast flocculation: A Review. *Journal Institute of Brewing and Distilling , 98*, 525-531.

Rabiee, H., & Jamshidi, A. (2014). Synthesis and Characterization of Acrylamide-Based Anionic Copolymer and Investigation of Solution Properties. *Hindawi Publishing Corporation , 2014*, 6.

Razali, M. A. (2011). Treatment of pulp and paper mill wastewater with various molecular weight of polyDADMAC induced flocculation. *Chemical Engineering Journal , 166*, 529-535.

Renault, F. S.-C. (2009). Chitosan flocculation of cardboard-mill secondary biological wastewater. *Chemical Engineering Journal , 155*, 775-783.

ResearchMoz. (2013, Dezembro 24). *Polyacrylamide (Non-ionic, Cationic, Anionic, and Others) Market for Water Treatment, Petroleum, Paper Making and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2013 - 2019.* Retrieved from ResearchMoz: http://www.researchmoz.us/polyacrylamide-market-global-industry-analysis-size-share-trends-analysis-growth-and-forecast-2012-2018-report.html

Sasaki, T. (2015, Março 02). *APEC Virtual Center for Environmental Technology Exchange*. Retrieved from APEC: http://www.apec-vc.or.jp

Sasia, P. M., Ochoa, J. R., Francisca, R., J., E. F., de, A. E., Javier, N., et al. (2006). Synthesis of cationic flocculants based on acrylamide and [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride copolymers by semicontinuous inverse microemulsion polymerization (Part II). *e-Polymers: The new European electronic journa , 038*, 1-18.

Schulte, J. (2012). *Patent No. EP 2 205 643 B1.* Dublin, Irlanda.

Sharma, B. R., Dhuldhoya, N. C., & Merchant, U. C. (2006). Flocculants—an Ecofriendly Approach. *Journal of Polymers and the Environment , 14* (2), 195-202.

Shaw, D. J. (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (Vol. 4). Oxford: Butterworth-Heinemann.

Smith, E., & Oehme, E. (1991). Acrylamide and polyacrylamide: a review of production, use, environmental fate and neurotoxicity. *Reviews on Environmental Health , 9*, 215-228.

SNF FLOERGER. (2002, Setembro). *SNF Floerger Austrália.* Retrieved from Site SNF Floerger: http://snf.com.au/downloads/Preparation_of_Organic_Polymers_E.pdf

Stoukov, A. (2015, Março 02). *Energies Renouvelables et Environnement*. Retrieved from BEI ERE: http://hmf.enseeiht.fr

Sun-Yi Huang, D. W. (2001). Acrylamide Polymers. *Wiley Online Library , 1*, 41-79.

Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. *Elsevier Science , 108-109*, 227-258.

Thanasukarna, P., Pongsawatmanita, R., & McClementsb, D. (2004). Influence of emulsifier type on freeze-thaw stability of hydrogenated palm oil-in-water emulsions. *Elsevier Science , 18*, 1033-1043.

Transparency Market Research. (2013, Dezembro 23). *Chemical & Materials Market Research Reports.* Retrieved from Transparency Market Research: http://www.transparencymarketresearch.com/polyacrylamide-market.html

Voorn, D. J., Ming, W., & Herk, a. A. (2006). Polymer-Clay Nanocomposite Latex Particles by Inverse Pickering Emulsion Polymerization Stabilized with Hydrophobic Montmorillonite Platelets. *American Chemical Society , 39*, 2137-2143.

Welch, C. F., Rose, G. D., Malotky, D., & Eckersley, S. T. (2006). Rheology of High Internal Phase Emulsions. *Langmuir , 22*, 1544-1550.

Wever, D., Picchioni, F., & Broekhuis, A. (2013). Branched polyacrylamides: Synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology. *European Polymer Journal , 49*, 3289-3301.

Xu J., Z. W. (2010). Preparation of cationic polyacrylamide by aqueous two-phase polymerization. *EXPRESS Polymer Letters , 4* (5), 275-283.

CURRICULUM VITAE

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Danilo Silva Pegoraro

Local e data de nascimento: São Bernardo do Campo, 13/08/1988

2. EDUCAÇÃO

Colégio Singular, Santo André, 2006.

Ensino Médio

Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, 2010.

Graduação em Química Industrial

3. OCUPAÇÃO

Estagiário de Controle de Qualidade, Companhia LECO de Produtos Alimentícios, agosto/2005 a julho/2006.

Estagiário em Laboratório, Analytical Technology Serviços Analíticos e Ambientais, julho/2006 a junho/2008.

Estagiário em Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento, Henkel Brasil, junho/2008 a julho/2008.

Estagiário em Planta Piloto de Pesquisa e Desenvolvimento, Oxiteno Indústria e Comércio, julho/2008 a dezembro/2010.

Pesquisador P&D Tecnologia de Águas, Produquimica Indústria e Comércio, março/2011 a atual.

4. PUBLICAÇÕES

Química e Derivados nº561 – Editora QD

POLIACRILAMIDAS ACELERAM REMOÇÃO DE SÓLIDOS SUSPENSOS DOS EFLUENTES TRATADOS

outubro/2015