

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

PPGE3M

LUANA MACHADO DA LUZ

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLIACRILAMIDAS
HIDROSSOLÚVEIS E SUA INFLUÊNCIA NA FLOCULAÇÃO DE PARTÍCULAS
DE CAULIM**

Porto Alegre

2017

LUANA MACHADO DA LUZ

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLIACRILAMIDAS
HIDROSSOLÚVEIS E SUA INFLUÊNCIA NA FLOCULAÇÃO DE PARTÍCULAS
DE CAULIM**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Ruth Marlene Campomanes Santana

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Cristiane Oliveira Rodrigues

Porto Alegre

2017

LUANA MACHADO DA LUZ

**CORRELAÇÃO ESTRUTURA E PROPRIEDADES DE POLIACRILAMIDAS
HIDROSSOLÚVEIS E SUA INFLUÊNCIA NA FLOCULAÇÃO DE PARTÍCULAS
DE CAULIM**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Ruth Marlene Campomanes Santana

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a. Cristiane Oliveira Rodrigues

Coordenador do PPGE3M: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovado em: __/__/__

Banca examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi - UFRGS

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert - UFRGS

Dr.^a. Jalma Maria Klein - UCS

AGRADECIMENTOS

À professora Ruth Marlene Campomanes Santana pelos ensinamentos, pelo apoio nas horas de insegurança, pela dedicação, e principalmente por me acolher com tanto carinho quando cheguei ao Lapol. À professora Cristiane Oliveira Rodrigues pelo incentivo a continuar no ramo da pesquisa, pelos ensinamentos, pela sua dedicação e por não me deixar desistir nos momentos de insegurança.

À minha família pelo apoio durante esta fase, principalmente aos meus pais, Sidnei e Janice, e ao meu irmão Felipe, pelo amor e carinho que mesmo distantes nunca deixaram de me proporcionar! Amo muito vocês! Em especial gostaria também de agradecer aos meus tios Maria e Adi pelo carinho, apoio e acolhimento durante estes dois anos.

Ao Bruno Felipe Bergel pelas longas noites no laboratório, pelas ajudas no teste de jarros, pelos serviços de guarda-costas nas saídas da UFRGS altas horas da noite, por suportar todos os meus momentos de tristeza e compartilhar todas as alegrias. Principalmente por todo o carinho e amor me dedicados estes dois anos.

À dona Mariane, seu Bruno, a Laura e a vó Brunhilde, pessoas maravilhosas que conheci durante esta fase, agradeço pelo carinho e incentivo. Às minhas amigas Sabrina e Maritsa pelo apoio, incentivo, carinho e amizade.

Aos meus colegas de laboratório e amigos que adquiri Andréa, Ana, Ana Kelly, Maurício, Paula, Maikson, Gabrielle, Tatiana, Fernando, Marcela, Vanessa, Pilar, Juliana, Adriana, Stéfany, Vinicius, Beraldo, Jalma, Caroline, Cassio, muito obrigada pela ajuda, apoio, concelhos, risadas e amizade. Em especial a Stéphanie grande amiga que me encorajou durante este percurso. Ao Silvio pela sua amizade, ajuda, carinho e concelhos desde antes do início deste mestrado.

À Micaela pela ajuda no ensaio de teste de jarros até altas horas da noite. À Jaqueline e a Ana pelos ensinamentos no início deste mestrado nos ensaios de teste de jarros. À Daniela Carvalho de Osório por toda a sua dedicação durante os experimentos deste mestrado.

Ao professor Cesar Liberato Petzhold e ao seu aluno João Pessoa da Silva pela realização dos ensaios de RMN. Também à professora Madalena Camargo Forte pela doação da água deuterada para realização dos ensaios de RMN.

À professora Marla Godoi pelos auxílios nas interpretações dos espectros de infravermelho.

Ao professor Rafael Teixeira Rodrigues por ceder o seu laboratório para a realização dos ensaios de teste de jarros.

À UFRGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais – PPGE3M pela oportunidade. À CAPES pela bolsa de mestrado concedida.

“Metade do mundo não pode entender os prazeres da outra metade”.

Jane Austen

TRABALHOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

- LUZ, L. M.; Oliveira, C.; SANTANA, R. M. C. Viscosidade em Polieletrólito Catiônico. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal – RN.
- LUZ, L. M.; Oliveira, C.; SANTANA, R. M. C. Correlação do Grau de Anionicidade e Viscosidade em Polieletrólitos a Base de Acrilamida. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal – RN.
- LUZ, L. M.; BERGEL, B. F.; Oliveira, C.; SANTANA, R. M. C. Caracterização de Floculantes Poliméricos para Tratamento de Efluentes. 5º Seminário de Inovação e Tecnologia do IFSul, 2016, Sapucaia do Sul – RS.
- LUZ, L. M.; BERGEL, B. F.; Osório, D. C.; Oliveira, C.; SANTANA, R. M. C. Comparação Da Capacidade De Flocculação De Agentes Floculantes Poliméricos De Baixa Toxicidade Para Aplicação Em Tratamento De Água, 3º Congresso Internacional RESAG, 2017, Belo Horizonte- MG.
- LUZ, L. M.; BERGEL, B. F.; Osório, D. C.; Oliveira, C.; SANTANA, R. M. C. Avaliação do Comportamento de Polímeros Floculantes em Meio Aquoso na Presença de Diferentes Concentrações de Eletrólito. 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado - RS.
- LUZ, L. M.; BERGEL, B. F.; Osório, D. C.; Oliveira, C.; SANTANA, R. M. C. Avaliação do Efeito de Envelhecimento de Soluções de Poliacrilamidas Aniônicas e Não-iônica no Processo de Flocculação de Partículas de Caulim. 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado - RS.

RESUMO

Poliacrilamidas hidrossolúveis são polímeros orgânicos sintéticos que podem ser aplicados na desestabilização de sistemas coloidais, sendo assim utilizados como floculantes em diversas aplicações no âmbito ambiental, principalmente como floculantes no tratamento de efluentes. Devido à possibilidade da fabricação de poliacrilamidas com diferentes características, estas podem apresentar diferentes comportamentos em meio aquoso, variando sua eficiência em uma determinada separação sólido-líquido, sendo esta uma informação importante a ser investigada previamente a aplicação deste produto. O comportamento de poliacrilamidas hidrossolúveis em solução é alvo de diversas pesquisas devido ao fato destes polímeros apresentarem um comportamento diferenciado dos demais polímeros (exemplo: poliolefinas). Dentro deste contexto o presente trabalho buscou caracterizar cinco poliacrilamidas hidrossolúveis (FA 920 SH, AH 912 SH, AN 945 SH, FO 4115 SH e FO 4800 SH) e avaliar o efeito de suas características em seu comportamento em meio aquoso e eficiência de floculação. O comportamento das poliacrilamidas em solução foi investigado em diferentes valores de pH por análises de viscosimetria e de teste de jarros e buscou-se também compreender o efeito chamado de envelhecimento realizando estas análises. Os resultados demonstraram que a densidade de carga superficial reflete em diferentes comportamentos do polímero em solução, por exemplo, quanto maior a densidade de carga superficial maior a viscosidade da solução no pH natural das soluções (FA 920 SH pH 6,5; AH 912 SH pH 6,5; AN 945 SH pH 7; FO 4115 SH pH 4 e FO 4800 SH pH 4,2). A alteração de pH para ácido ou básico influenciou o comportamento dos polímeros em meio aquoso. A densidade de carga superficial das poliacrilamidas influenciou a eficiência dos ensaios de teste de jarros. Poliacrilamidas catiônicas apresentaram maior afinidade com partículas de caulim, logo apresentaram melhores resultados de remoção de turbidez percentual em sistemas contendo caulim (FO 4800 SH 85% e FO 4115 SH 77%). A realização de experimentos com o intuito de avaliar o efeito de envelhecimento demonstrou que a redução de viscosidade das soluções (De até 4,37 g. dL⁻¹ para poliacrilamida FA 920 SH; 34,64 g.dL⁻¹ para AH 912 SH; 141,2 g.dL⁻¹ para AN 945 SH; 45,1 g.dL⁻¹ para FO 4115 SH e 85,3 g.dL⁻¹ para FO 4800 SH) em um período de uma semana não propiciou redução da capacidade de floculação, conforme comprovado pelos experimentos de teste de jarros.

ABSTRACT

Water-soluble polyacrylamides are synthetic organic polymers that can be applied in the destabilization of colloidal dispersions and are thus used as flocculants in various environmental applications mainly as flocculants in effluent treatment. Due to the possibility of the manufacture of polyacrylamides with different characteristics, these can present different behaviors in aqueous solution, varying its efficiency in a certain solid-liquid separation, this being an important information to be investigated prior to the application of this product. The behavior of water-soluble polyacrylamides in solution is the subject of several studies due to the fact that these polymers have a different behavior from other polymers. In this context, the present work aimed to characterize five water-soluble polyacrylamides (FA 920 SH, AH 912 SH, AN 945 SH, FO 4115 SH and FO 4800 SH) and to evaluate the effect of their intrinsic characteristics on their behavior in aqueous solution and flocculation efficiency. The behavior of the polyacrylamides in solution was investigated at different pH values by viscosimetry and jar test analyses and it was also sought to understand the effect called aging through these analyses. The results showed that the surface charge density characteristic reflects in different behavior in solution, for example, the higher the surface charge density the greater the viscosity of the solution in the natural pH of the solutions (FA 920 SH pH 6,5; AH 912 SH pH 6,5; AN 945 SH pH 7; FO 4115 SH pH 4 and FO 4800 SH pH 4,2). The change in pH to acidic or basic influenced its behavior of the polymers in aqueous solution. The charge density of the polyacrylamides influenced the efficiency of the jar tests. Polyacrylamides with cationic charges showed higher affinity with the kaolin particles, thus presenting better turbidity removal percentage results in systems containing kaolin (FO 4800 SH 85% e FO 4115 SH 77%). The performance of tests with the purpose of evaluating the effect of aging showed that the viscosity reduction (of up to 4,37 g. dL⁻¹ for polyacrylamide FA 920 SH; 34,64 g. dL⁻¹ for AH 912 SH; 141,2 g. dL⁻¹ for AN 945 SH; 45,1 g. dL⁻¹ for FO 4115 SH and 85,3 g.dL⁻¹ for FO 4800 SH) in the viscosity tests for a period of one week does not reflect in reduction of the flocculation capacity ascertained by the jars tests.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Unidade monomérica da PAM.....	21
Figura 2: Ilustração esquemática do mecanismo de titulação coloidal de um polímero catiônico.	25
Figura 3: Ilustração esquemática do mecanismo de titulação coloidal reversa. .	26
Figura 4: Reação de hidrólise da PAM de acrilato de dimetilaminoetil quaternizado (DMAEA-Q).....	27
Figura 5: Diferentes formas de adsorção de uma cadeia polimérica na superfície de uma partícula.....	35
Figura 6: <i>Floculação patch</i>	36
Figura 7: Floculação por pontes poliméricas: (a) difusão, (b) adsorção, (c) formação de pontes e (d) crescimento dos flocos.	37
Figura 8: Fluxograma da metodologia aplicada no presente estudo.	39
Figura 9: Coloração das soluções durante a análise de DCS. A esquerda solução inicial (azul) a direita solução após a titulação (violeta).	42
Figura 10: Ilustração da análise de viscosidade.....	44
Figura 11: Ilustração do ensaio de teste de jarros.....	46
Figura 12: Medida de velocidade de sedimentação dos flocos.	48
Figura 13: Espectros FTIR para as PAMs não-iônica e aniônicas.	50
Figura 14: Espectros FTIR para as PAMs catiônicas e não-iônica.....	51
Figura 15: Espectros de ¹ H-RMN das PAMs 920 SH (não-iônica), 912 SH e 945 SH (aniônicas). Condições experimentais: [920 SH; 912 SH; 945 SH]: 10 mg.L ⁻¹ ; pH: Natural (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5 e 945 SH pH 7); T: 50 °C.	53
Figura 16: Espectros de ¹ H-NMR das PAMs catiônicas 4115 SH e 4800 SH. Condições experimentais: [4115 SH] 10 mg.L ⁻¹ ; [4800 SH] 20 mg.L ⁻¹ ; pH natural (4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2); T: 50 °C.	54
Figura 17: $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função da concentração para as PAM 920 SH, 912 SH e 945 SH. Condições experimentais: T: 25°C; pH natural (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5 e 945 SH pH 7).	57
Figura 18: $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função da concentração para as PAM 4115 SH e 4800 SH. Condições experimentais: T: 25°C; pH natural (4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2).	58
Figura 19: Influência do pH no comportamento das soluções de PAM. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL ⁻¹ ; [912 SH] :0,015 g.dL ⁻¹ ; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL ⁻¹ ; pH: 3,5; natural e 10,5; T: 25 °C.	60
Figura 20: Influência do tempo na $\eta_{\text{esp.red.}}$ das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g. dL ⁻¹ ; [912 SH]: 0,015 g.dL ⁻¹ ; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL ⁻¹ ; pH: Natural; T: 25 °C.	63
Figura 21: Influência do tempo no pH das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL ⁻¹ ; [912 SH]: 0,015 g.dL ⁻¹ ; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL ⁻¹ ; pH: Natural; T: 25 °C.	63

Figura 22: Influência do tempo na $\eta_{\text{esp.red}}$ das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL ⁻¹ ; [912 SH]: 0,015 g.dL ⁻¹ ; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL ⁻¹ ; pH:3,5; T: 25 °C.....	64
Figura 23: Influência do tempo na $\eta_{\text{esp.red}}$ das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL ⁻¹ ; [912 SH]: 0,015 g.dL ⁻¹ [945 SH: 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL ⁻¹ ; pH:10,5; T: 25°C.....	65
Figura 24: Variação da $\eta_{\text{esp.red}}$ em função da concentração para as PAM 920 SH, 912 SH e 945 SH em 0,5 M de NaCl . Condições experimentais: pH: natural; T: 25°C.	66
Figura 25: Variação da $\eta_{\text{esp.red}}$ em função da concentração para as PAM 4115 SH e 4800 SH em 1 M de NaCl. Condições experimentais: pH: natural; T: 25 °C.	67
Figura 26: Turbidez residual em função da concentração das PAMs. Condições experimentais: Ti: 310 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8.	69
Figura 27: Percentual de remoção de turbidez em função da concentração das PAMs. Condições experimentais: Ti: 310 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T:25 °C; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8.	69
Figura 28: Fotomicrografias dos flocos formados na floculação de caulim pelas PAMs. Condições experimentais: Ampliação 25x; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8; T: 25°C; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [4800]: 1 ppm.	72
Figura 29: Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função do tipo de PAM. Condições experimentais: pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8; T: 25°C; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [4800 SH]: 1 ppm.	73
Figura 30: Influência do pH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez em função do tipo de PAM. Condições experimentais: Ti: 311 NTU; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [945 SH; 4800 SH]: 1 ppm ; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T:25 °C; pH jarros inicial: 3,5/ 7,7/ 10,5; pH jarros final: 3,5 /7,5 /10,3.	74
Figura 31: Fotomicrografias dos flocos formados na floculação de caulim pelas PAMs. Condições experimentais: Ampliação 25x; pH jarros inicial: 3,5; pH jarros final: 3,5; T: 25°C; [920 SH;4115 SH]: 2,5 ppm; [912]: 0,5 ppm; [945 SH;4800 SH]: 1 ppm.	76
Figura 32: Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função do tipo de PAM. Condições experimentais: pH jarros inicial: 3,5; pH jarros final: 3,5; T: 25 °C; [920 SH; 4115 SH]: 2,5ppm; [912]: 0,5ppm; [945 SH ; 4800 SH]: 1 ppm.....	77
Figura 33: Influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 323 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: = 7,5; pH jarros final: 7,6; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [945 SH; 4800 SH]: 1 ppm.	78

Figura 34: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 920 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 299 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T:25 °C; pH jarros inicial: 7,9; pH jarros final: 7,3; [920]: 2,5 ppm.....	79
Figura 35: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 912 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 304 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5L; T:25°C; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final:7,6; [912]: 0,5ppm.....	81
Figura 36: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 945 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 310 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: 7,2; pH jarros final: 7; [945]: 1 ppm.....	81
Figura 37: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 4115 na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 308 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: 7,5; pH jarros final:7,7; [4115]: 2,5 ppm.	83
Figura 38: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 4800 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 315 NTU; caulim [1 g.L ⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: 7,4; pH jarros final:7,9; [4800]: 1 ppm.....	83

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Alguns monômeros utilizados para fabricação de PAMs aniônicas e catiônicas.	21
Tabela 2: Densidade de carga de alguns polímeros aniônicos.	28
Tabela 3: Densidade de carga de alguns polímeros catiônicos	28
Tabela 4: Informações das PAMs utilizadas no presente trabalho	38
Tabela 5: Resultados dos ensaios de DCS negativa para PAM 920 SH, PAM 912 SH e PAM 945 SH e DCS positiva para PAM 4115 SH e PAM 4800 SH em meq.g ⁻¹ e %mol. Condições experimentais: pH natural (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5; 945 SH pH 7; 4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2), T: 25 °C.	55
Tabela 6: Parâmetros <i>K</i> e <i>a</i> da equação de Mark-Houwink-Sakurada para as PAMs.....	66
Tabela 7: Parâmetros das curvas de $\eta_{\text{esp. red.}}$ em função da concentração, $[\eta]$ obtida e M_v calculada para todas as PAMs estudadas.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAm = acrilamida

[], c = concentração

c^* = concentração crítica de emaranhamento

CTBA = brometo de hexadecitrimetilamônio

d = distância

DCS = densidade de carga superficial

DMAEA-Q = acrilato de dimetilamino (etil) quaternizado ou (acriloiloxi) etiltrimetilamônio

FTIR = espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

h = altura

K, a = constantes da equação de Mark-Houwink-Sakurada

K_H = constante de Huggins

K_K = constante de Kraemer

L = comprimento do capilar

MM: massa molar

meq = miliequivalente

MHS = Mark-Houwink-Sakurada

mg = miligramas

M_v = massa molar viscosimétrica média

M_w = massa molar ponderal média

η = viscosidade

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca

$\eta_{rel.}$ = viscosidade relativa

$\eta_{esp.}$ = viscosidade específica

$\eta_{esp.red.}$ = viscosidade específica reduzida

$\eta_{ine.}$ = viscosidade inerente

NAAA = acrilato de sódio

NTU = unidade nefelométrica de turbidez

O-tb = azul de orto-tuluidina

PAM = poliacrilamida hidrossolúvel

PAMs = poliacrilamidas hidrossolúveis

PPVS = polivinilsulfato de potássio

R = raio do capilar

RMN = espectroscopia de ressonância magnética nuclear

^1H -RMN = espectroscopia de ressonância magnética nuclear do hidrogênio

T_i = turbidez inicial

T_f = turbidez final

V = volume

ρ = densidade

δ = deslocamento químico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVO GERAL	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS	20
3.1.1 Poliacrilamidas hidrossolúveis	20
3.2. CARACTERIZAÇÃO DE PAMs HIDROSSOLÚVEIS.....	23
3.2.1 Composição de PAMs hidrossolúveis	23
3.2.2 Densidade de carga superficial	24
3.2.3 Viscosimetria em polímeros hidrossolúveis.....	28
3.2.4 Determinação de massa molar para PAMs hidrossolúveis	30
3.3 APLICAÇÕES DAS PAMS HIDROSSOLÚVEIS NA AGREGAÇÃO DE PARTÍCULAS	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
4.1 MATERIAIS.....	38
4.2 METODOLOGIA	39
4.2.1 Preparação das soluções de PAM	40
4.2.2 Caracterização das PAMs	40
4.2.3 Teste de jarros	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PAMs	49
5.1.1 Composição das PAMs	49
5.1.2 Densidade de carga superficial presente nas PAMs	55
5.1.3 Comportamento das PAMs em solução	56
5.1.4 Massa molar viscosimétrica média das PAMs	65
5.2 AGREGAÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULIM POR PAMs.....	68
5.2.1 Influência do pH na floculação de partículas de caulim por PAMs	73
5.2.2 Influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM na agregação das partículas de caulim.....	77
5.2.3 Influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM com seu pH alterado na agregação das partículas de caulim.....	79

6. CONCLUSÕES	85
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	86
REFERÊNCIAS.....	87

1. INTRODUÇÃO

Poliacrilamidas solúveis em água ou poliacrilamidas hidrossolúveis (PAMs) são polímeros orgânicos sintéticos. Quando comercialmente vendidos, as informações cedidas pelos fabricantes muitas vezes não são suficientes para se compreender e melhor aplicar estes polímeros. Informações como o comportamento das macromoléculas poliméricas em solução ainda são pouco relatadas na literatura e estas são de grande importância para aplicações, por exemplo, na separação sólido/líquido utilizando as PAMs como floculantes.

As PAMs podem ser fabricadas com diversas características, podendo assim serem aplicadas no âmbito ambiental para tratamento de águas para abastecimento humano, tratamento de efluentes urbanos e industriais, desidratação de lodos e na remoção de metais de drenagem ácida de minas (Fink, 2011; Ma, Shi, *et al.*, 2017; Petzold e Schwarz, 2013; Sun *et al.*, 2013).

As PAMs podem ser produzidas com diferentes estruturas moleculares podendo ser composta apenas de repetições do monômero de acrilamida (AAm) ou também por diferentes tipos de monômeros (copolímero). Os monômeros podem conter grupos capazes de se ionizar em meio aquoso, portanto, as PAMs podem ser classificadas como não-iônicas, aniônicas, catiônicas ou anfóteras de acordo com o tipo de carga iônica presente (Ohde, Wai e Rodriguez, 2007). A densidade de carga iônica, a massa molar média, a estrutura molecular polimérica, a afinidade com a água e outras características intrínsecas da poliacrilamida hidrossolúvel (PAM) podem levar a comportamentos diferenciados em meio aquoso, diferentes eficiências no processo de floculação e assim diferentes mecanismos de adsorção e floculação podem vir a ocorrer (Ohde, Wai e Rodriguez, 2007; Oliveira, Silveira e Rubio, 2007; Shalaby, McCormick e Butler, 1991).

O comportamento de uma PAM em solução é discutido de acordo com o volume hidrodinâmico, que corresponde ao volume ocupado pela cadeia molecular solvatada em um determinado solvente (Canevarolo, 2006; Rattanakawin e Hogg, 2007). Além das características intrínsecas dos polímeros, as propriedades das soluções tais como: temperatura, pH, força iônica,

concentração, presença de íons metálicos e presença de sólidos também afetam diretamente o volume hidrodinâmico das cadeias de PAM (Arinaitwe e Pawlik, 2013; Brown, 1974; Rattanakawin e Hogg, 2007; Sastry, Dave e Valand, 1999; Shalaby, McCormick e Butler, 1991).

A agregação de partículas por floculação utilizando polímeros hidrossolúveis é afetada pelas características dos polímeros floculantes em solução, bem como pelas características das partículas a serem floculadas (carga superficial, área superficial, composição química, etc.), meio líquido de floculação (temperatura, pH e agitação), entre outros fatores (Baltar, 2010). A floculação de partículas é um processo que envolve inicialmente a dispersão das macromoléculas poliméricas na interface sólido/líquido, então a adsorção das cadeias poliméricas sobre as partículas, seguida da agregação de partículas e formação de flocos (Baltar, 2010; Bolto e Gregory, 2007; Everett, 2007; Hunter, 2001). A agregação de partículas por floculação pode ser explicada pelas teorias de mecanismos *dupla floculação*, *floculação de depleção*, *floculação patch* e *pontes poliméricas*. (Besra *et al.*, 2002; Bolto e Gregory, 2007; Oliveira e Rubio, 2011; Oliveira, Silveira e Rubio, 2007; Yu *et al.*, 2006).

A agregação de partículas por floculação com polímeros hidrossolúveis é influenciada pela qualidade da solução polimérica, assim o fenômeno de variação na viscosidade de soluções de PAMs com o passar do tempo de armazenamento da solução floculante “envelhecimento” é alvo de pesquisas devido ao fato deste fenômeno causar possíveis influências no processo de floculação (Arinaitwe e Pawlik, 2013; Gardner, Murphy e Geehan, 1978; Henderson e Wheatley, 1987). Assim, mais estudos são necessários visando contribuir com a compreensão dos efeitos deste fenômeno na floculação.

O estudo do comportamento em solução de cinco PAMs é alvo desta dissertação buscando compreender o seu efeito na eficiência do processo de floculação de partículas de caulim.

2. OBJETIVOS

Nesta seção serão apresentados os objetivos que se desejou alcançar com a elaboração desta dissertação de mestrado apresentados em duas subseções: objetivo geral e objetivos específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliação do comportamento em meio aquoso de PAMs, de acordo com suas características intrínsecas, e sua influência na eficiência de remoção de turbidez de suspensões de caulim. Auxiliando em melhores escolhas quanto ao floculante de melhor eficiência para cada meio e tipo de partícula a ser floculada, obtendo informações importantes realizando-se caracterizações simples e contribuindo com maiores informações na literatura quanto ao comportamento das PAMs em solução.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar as diferentes características das PAMs, realizando estudos de caracterização (composição química, densidade de carga superficial, massa molar viscosimétrica média e viscosimetria) e avaliar seu comportamento quando em solução em diferentes condições (variações de pH);
- Comparar a eficiência das PAMs nas análises de floculação de acordo com suas características intrínsecas e as características do meio em que se encontram;
- Compreender o efeito chamado de envelhecimento de soluções poliméricas, analisando do comportamento em solução das macromoléculas de PAM com o passar do tempo de armazenamento por viscosimetria e da eficiência destas soluções em experimentos de teste de jarros em diferentes condições.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada a revisão da bibliografia pertinente aos assuntos abordados na presente dissertação de mestrado, dividida em três grandes seções: Polímeros hidrossolúveis, caracterização de PAMs e aplicações das PAMs na agregação de partículas.

3.1 POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS

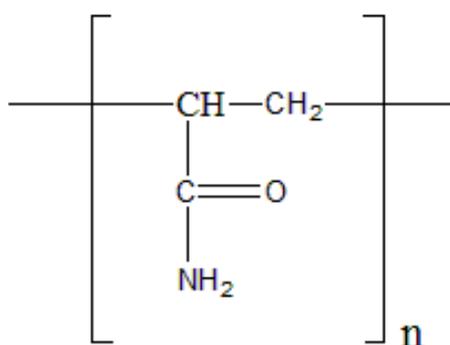
Polímeros hidrossolúveis são uma classe distinta de polímeros capazes de se solubilizar em água. Sendo eles de origem natural ou sintética, podem ser aplicados em diversas áreas, se destacando na área ambiental e na liberação controlada de agentes (sejam estes fármacos) ,pesquisas em biotecnologia, ou demais aplicações (Primo, 2015; Shalaby, McCormick e Butler, 1991).

No âmbito ambiental, polímeros hidrossolúveis como poliaminas e cloreto de dialil-dimetil-amônio são aplicados como floculantes (Bolto e Gregory, 2007). Polímeros como PAMs são aplicados no processo de agregação de partículas como floculantes no tratamento de águas e efluentes (Daughlon, 1988). Desidratação de lodos, por exemplo, podem ser aplicados óxidos de polietileno de alta massa molar (Mpofu, Addai-Mensah e Ralston, 2004).

3.1.1 Poliacrilamidas hidrossolúveis

Poliacrilamidas hidrossolúveis são polímeros cuja unidade monomérica principal é a AAm, cuja estrutura pode ser visualizada na Figura 01. O homopolímero de AAm é chamado por muitos de poliacrilamida hidrossolúvel não-iônica (Daughlon, 1988). A PAM, ao contrário de seu monômero, é de baixa toxicidade, mas pode conter a presença de resquícios de AAm caso esta não seja completamente polimerizada, o que requer limites de uso no tratamento de águas para abastecimento humano visando garantir a segurança da população (Soares, 2011).

Figura 1: Unidade monomérica da PAM.



Fonte: Baseado em (Daughlon, 1988).

De acordo com alguns autores, a PAM não-iônica na verdade contém a presença de até 3% de carga aniônica devido ao processo de fabricação, adquirida por reações de hidrólise no grupo amida da cadeia polimérica (Bolto e Gregory, 2007; Kitchener, 1972; Rodrigues, 2008). PAMs podem ser fabricadas visando à obtenção de um polímero com carga iônica pela copolimerização de AAm e outros monômeros como os que são listados na Tabela 01 ou a partir da reação de hidrólise já citada. Quanto a presença de carga iônica as PAMs podem ser classificadas como catiônica, aniônica ou anfótera (contém carga aniônica e catiônica em sua estrutura) (Ohde, Wai e Rodriguez, 2007).

Tabela 1: Alguns monômeros utilizados para fabricação de PAMs aniônicas e catiônicas.

Monômeros Aniônicos	Monômeros Catiônicos
Ácido acrílico ou seus sais	Acrilato de dimetilaminoetila
Ácido metacrílico	Acrilato de dietilaminoetila
Ácido maleico	Metacrilato de dimetilaminoetila
Ácido fumárico	Cloreto de dimetildialilamônio
Ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propano sulfônico	Cloreto de propiltrimetilamônio
Ácido vinil sulfônico	Cloreto de acriloxietiltrimetilamônio

Fonte: (Fink, 2011; Rodrigues, 2008; Sun *et al.*, 2013).

As PAM podem ser fabricadas com outras características, além da carga iônica, como diferentes massas molares, hidrofobicidades (hidrofílica, semihidrofóbica, etc.) e diferentes estruturas (lineares ou ramificadas) (Arinaitwe, 2008; Oliveira e Rubio, 2011; Rodrigues, 2008; Soares, 2011).

Diferentes características levam a diferentes aplicações, sendo as principais aplicações da PAM no âmbito da floculação na agregação de partículas para separação sólido-líquido, como aditivo na indústria do papel e como auxiliar na recuperação avançada de petróleo (Fink, 2011; Guerrero, Boldarino e Zurimendi, 1985; Ma, Fu, *et al.*, 2017; Wei, Romero-Zerón e Rodrigue, 2014; Wong *et al.*, 2006). Outras aplicações destes materiais envolvem a fabricação de membranas para osmose reversa e processos de separação por filtração (Antoniou, Springer e Grohmann, 1980; Fink, 2011). Podem ser utilizadas para fins medicinais em sensores para determinação de ácido úrico ou também como hidrogéis no tratamento da incontinência urinária, refluxo vesicoureteral e como endopróteses (Cloutier *et al.*, 2013; Fink, 2011). Em usos na agroindústria onde é aplicada para prevenção à erosão do solo juntamente com outros materiais, também utilizada como hidratante de plantas em vasos e como auxiliar para germinação de sementes (Fink, 2011; Green e Stott, 1999; Inbar *et al.*, 2015). Na indústria química pode ser utilizada na neutralização de ácidos em acidentes laboratoriais e na análise de proteínas como gel de eletroforese (Fink, 2011; Ladig *et al.*, 2011). Em construções civis é utilizada para fornecer fluidez ao concreto (Fink, 2011; Xu *et al.*, 2009).

No âmbito do tratamento de águas e efluentes a possibilidade de produzir floculantes com cargas iônicas variadas permite melhores ajustes às condições de trabalho obtendo maior eficiência na separação sólido-líquido (Taylor *et al.*, 2002). Polímeros catiônicos de alta massa molar são relatados como de alta eficiência quando aplicados na remoção de poluentes aniônicos (substâncias orgânicas) (Petzold e Schwarz, 2013). Além do tratamento de águas residuais as PAMs catiônicas de alta massa molar são utilizadas também na desidratação de lodos (Ma, Fu, *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2013)

PAMs aniônicas são frequentemente relatadas na literatura pela remoção de metais em efluentes de drenagem ácida de minas provenientes de processos hidrometalúrgicos (Fink, 2011). PAMs não-iônicas de alta massa molar são utilizadas como floculante no tratamento de água e estas com baixa massa molar são utilizadas em processos industriais (Bolto e Gregory, 2007).

3.2. CARACTERIZAÇÃO DE PAMs HIDROSSOLÚVEIS

A caracterização de PAMs é alvo de muitos pesquisadores pela sua importância e complexidade, visto que o comportamento destes polímeros é diferenciado dos demais (Griebel e Kulicke, 1992; Ma *et al.*, 2013). Sua conformação em meio aquoso varia segundo suas propriedades intrínsecas (presença ou ausência de grupos funcionais ionizáveis e quantidade de carga iônica) e do meio em que se encontra (pH, presença de eletrólitos, presença de íons, temperatura, etc.) (Arinaitwe, 2008; Ghimici e Popescu, 1998). A caracterização prévia das PAMs é de fundamental importância para a compreensão dos mecanismos atuantes seja qual for a sua aplicação e muitas vezes tais características não são relatadas pelos fabricantes.

Os principais métodos de caracterização de polímeros buscam determinar a massa molar (MM) (cromatografia, espalhamento de luz, viscosimetria, osmometria, dentre outras), tipo de monômero (os) presente(s) (espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear), cristalinidade (difração de raios X, microscopia óptica, análises térmicas, dentre outras), propriedades reológicas (viscosidade e índice de fluidez) e propriedades estruturais das macromoléculas (espalhamento de luz) (Davis, 2004; Lucas, Soares e Monteiro, 2001; Mano e Mendes, 2004; Oliveira e Rubio, 2011; Pais, 1986). Para PAMs, visando sua aplicação como polímero floculante, as caracterizações mais importantes dentre as citadas são massa molar, propriedades reológicas, propriedades estruturais e tipo (s) de monômero (s). Características como densidade de carga iônica (titulação coloidal, espectroscopia no infravermelho e potencial zeta) e avaliação de possíveis degradações de soluções poliméricas com o passar do tempo de armazenamento também demonstram grande importância.

3.2.1 Composição de PAMs hidrossolúveis

Informações quanto à composição das cadeias poliméricas podem contribuir para a compreensão do comportamento das PAMs em solução e facilitar as explicações quanto às suas propriedades. O polímero formado somente por um monômero terá um comportamento diferenciado de um copolímero, e este, por

sua vez se comportará de forma diferenciada se conter diferentes porções de cada tipo de monômero.

Análises como espectroscopia de infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN) são comumente utilizadas para se obter informações quanto à estrutura química de moléculas poliméricas (Davis, 2004; Guan *et al.*, 2014; Ma, Shi, *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2013; Zheng *et al.*, 2014). Análises de RMN e FTIR foram também utilizadas em alguns trabalhos para determinação de densidade de carga iônica em polímeros, pouco utilizadas devido à necessidade de amostras com altas concentrações ou dificuldade de observação das bandas ou picos necessários para esta determinação (Arinaitwe e Pawlik, 2009; Leung, Axelson e Syme, 1985).

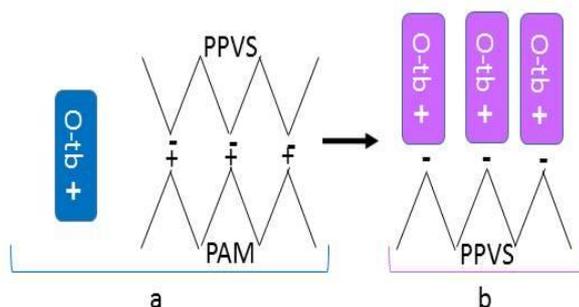
3.2.2 Densidade de carga superficial

A determinação da densidade de carga iônica de polímeros é de fundamental importância para processos sejam afetados pela conformação das macromoléculas em solução e pela presença ou ausência de cargas iônicas que podem levar à interações entre as cargas. Sendo assim, para utilização de polímeros hidrossolúveis na aplicação como floculante, a determinação da densidade de carga presente no polímero se torna necessária (Bolto e Gregory, 2007).

Existem diversos métodos para determinação desta propriedade, mas muitos destes exigem altas concentrações de polímero, ou não são válidos para polímeros de baixa carga, ou ainda o método é oneroso, ou necessita muitas vezes de equipamentos sofisticados (Arinaitwe e Pawlik, 2009; Leung, Axelson e Syme, 1985). A titulação coloidal é um método que necessita de reagentes onerosos, mas é muito utilizado por trazer resultados adequados e não necessitar de equipamentos sofisticados. Sendo assim, pesquisadores vêm preferindo utilizar este método na determinação da densidade de carga superficial (DCS) de polímeros de origem natural ou sintética (Graham *et al.*, 2008). Neste método de determinação da densidade de carga presente no polímero é chamada de superficial, pois é referente aos grupos ionizados em solução no momento da titulação.

O método de titulação coloidal consiste em titular uma solução do polímero em análise, com uma solução polimérica de carga positiva ou negativa, oposta à do de interesse, onde a carga do polímero titulante deve ser previamente determinada com exatidão (Taylor e Nasr-El-Din, 1994). O padronizante para polímeros aniônicos como o polivinilsulfato de potássio (PPVS) mais utilizado é o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTBA), devido à sua forte interação com polímeros de densidade de carga alta, e o indicador utilizado em titulações de polímeros catiônicos é o azul de orto-tuluidina (o-tb), também de densidade de carga catiônica, que quando reage com o excesso de polímero aniônico em solução passa da coloração azul para violeta, conforme pode ser visualizado na Figura 02 (Kam e Gregory, 1999).

Figura 2: Ilustração esquemática do mecanismo de titulação coloidal de um polímero catiônico.

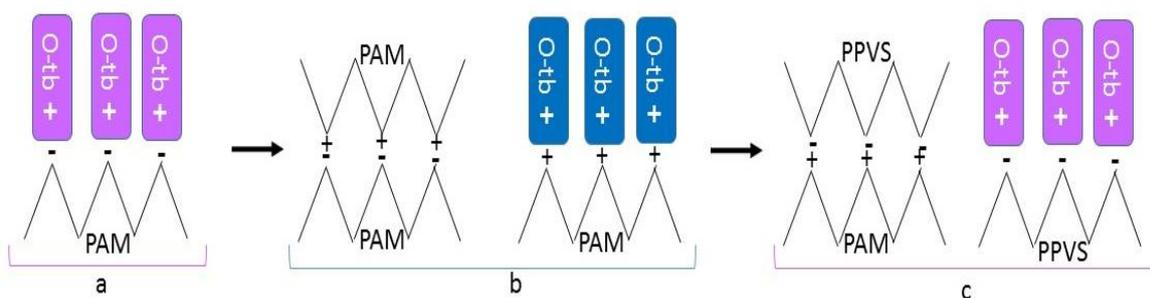


- a) PAM catiônica é neutralizada por PPVS.
- b) O-tb entra em contato com PPVS em excesso na solução mudando a coloração da solução para violeta.

Fonte: modificado com base em (Kam e Gregory, 1999).

Segundo Kam; Gregory, (1999) é possível determinar a DCS de polímeros aniônicos por titulação coloidal utilizando como titulante um polímero também aniônico ao se utilizar do método de titulação de retorno, uma ilustração esquemática pode ser visualizada na Figura 03. Certo volume de amostra do polímero catiônico, carga anteriormente determinada, é adicionado ao polímero aniônico em análise e o excesso de cargas do polímero catiônico que não reagiram com o polímero aniônico é titulado com o titulante aniônico.

Figura 3: Ilustração esquemática do mecanismo de titulação coloidal reversa.



- PAM aniônica reage com o-tb dando a solução uma cor violeta;
- Excesso de PAM catiônica após neutralização da PAM aniônica reage com o-tb, obtendo a coloração azul.
- O-tb reage com excesso de PPVS na solução voltando a coloração violeta.

Fonte: modificado com base em (Kam e Gregory, 1999).

Alguns erros podem estar relacionados a esta técnica e para isto alguns cuidados são necessários na hora de determinar a DCS dos polímeros. A concentração da solução polimérica não pode ser alta, pois pode levar a resultados menores que os reais devido a agregados formados que não serão neutralizados pelo titulante (Mikkelsen, 2003; Saveyn *et al.*, 2008).

Problemas de solubilização também podem ser visualizados no titulante devendo se tomar cuidado para sua completa solubilização (Saveyn *et al.*, 2008). A visualização do ponto de viragem por titulação visual pode interferir no resultado da análise. Muitos autores utilizam equipamentos para determinar o ponto de viragem com maior certeza (Kam e Gregory, 1999). O tempo de armazenamento da solução a ser analisada requer cuidados, pois possivelmente pode ocorrer degradação (Arinaitwe e Pawlik, 2013; Saveyn *et al.*, 2008).

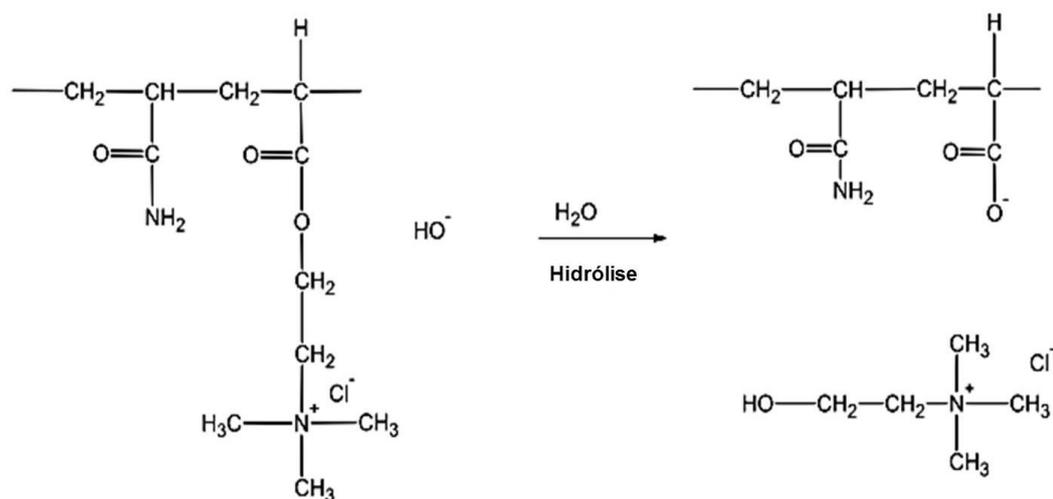
O pH da solução a ser analisada é outro fator de grande importância para a análise de DCS. Muitos autores estudam o efeito do pH no resultado de DCS (Kam e Gregory, 1999; Saveyn *et al.*, 2008). Devido à possibilidade de hidrólise (ácida ou básica), mudanças no volume hidrodinâmico, dentre outros fatores podem levar a determinação errônea da DCS.

Oliveira; Silveira e Rubio (2007) em seu trabalho relatam que a densidade de carga negativa aumentou para polímeros aniônicos com o aumento do pH e que a pH > 8 a DCS reduziu devido à possibilidade de ter ocorrido efeito de

hidrólise nos polímeros aniônicos, diminuindo a densidade de carga. Já para PAMs catiônicas, obtiveram resultados onde DCS positiva diminuiu com um acréscimo no pH, possivelmente devido à neutralização dos grupos iônicos por íons OH^- , e existe a possibilidade de inversão da carga positiva para negativa com excesso desse íon. O mesmo ocorre segundo Kam e Gregory (1999) para alguns de seus copolímeros catiônicos a base de AAm e quaternário dimetilaminoetil acrilato, se a DCS positiva decresce com o aumento do pH.

Saveyn *et al.* (2008) relatam também que por outro lado à diminuição demasiada do pH pode levar a uma hidrólise catalisada por ácido da amostra em avaliação ou a protonação do titulante aniônico que leva a uma DCS maior que a real. No mesmo trabalho com base em Aksberg e Wagberg (1989) e Saveyn *et al.* (2008) uma possível hidrólise alcalina do grupo éster é relatada, pela reação que pode ser verificada na Figura 04.

Figura 4: Reação de hidrólise da PAM de acrilato de dimetilaminoetil quaternizado (DMAEA-Q).



Fonte: (Saveyn *et al.*, 2008).

Em muitos artigos a densidade e carga é expressa em %mol de grupos funcionais ionizáveis ou de AAm presente no polímero. BOLTO; GREGORY, (2007) apresentaram em seu trabalho a densidade de carga em %mol e meq.g^{-1} de alguns polímeros catiônicos e aniônicos, conforme podemos observar nas Tabelas 02 e 03, onde assim podemos obter uma relação entre as diferentes unidades desta propriedade.

Tabela 2: Densidade de carga de alguns polímeros aniônicos.

Fórmula molecular	Densidade de carga (%mol de C ₃ H ₃ O ₂ Na)	Densidade de carga (meq.g ⁻¹)
C ₃ H ₃ O ₂ Na	100	10,6
(C ₃ H ₃ O ₂ Na)0,75 (C ₃ H ₅ ON)0,25	75	8,5
(C ₃ H ₃ O ₂ Na)0,50 (C ₃ H ₅ ON)0,50	50	6,1
(C ₃ H ₃ O ₂ Na)0,25 (C ₃ H ₅ ON)0,75	25	3,3
(C ₃ H ₃ O ₂ Na)0,1 (C ₃ H ₅ ON)0,9	10	1,4

Fonte: Adaptado de BOLTO; GREGORY (2007)

Tabela 3: Densidade de carga de alguns polímeros catiônicos

Fórmula molecular	Densidade de carga (%mol de C ₈ H ₁₆ O ₂ N Cl)	Densidade de carga (meq.g ⁻¹)
C ₈ H ₁₆ O ₂ N Cl	100	10,6
(C ₈ H ₁₆ O ₂ N Cl)0,5 (C ₃ H ₅ ON)0,5	50	8,5
((C ₈ H ₁₆ O ₂ N Cl)0,25 (C ₃ H ₅ ON)0,75	25	6,1
(C ₈ H ₁₆ O ₂ N Cl)0,1 (C ₃ H ₅ ON)0,9	10	3,3

Fonte: Adaptado de (Bolto e Gregory, 2007)

3.2.3 Viscosimetria em polímeros hidrossolúveis

Viscosidade é uma propriedade que expressa o comportamento do polímero em solução, informação que é de fundamental importância na sua utilização como espessante, agente de controle de viscosidade para recuperação de óleo, floculação, dentre outras (Guerrero, Boldarino e Zurimendi, 1985; Klein, 2015; Rosa *et al.*, 2007). Viscosimetria capilar é uma técnica simples e comumente utilizada para determinação da viscosidade de polímeros, o comportamento das macromoléculas em solução pode ser verificado devido ao fato destas apresentarem comportamento viscoso, mesmo estando no regime diluído (Mano e Mendes, 2004).

A variação da viscosidade está diretamente relacionada ao volume hidrodinâmico adquirido pelas macromoléculas quando em solução. Assim, de acordo com a conformação resultante, o escoamento ocorrerá com maior ou menor dificuldade em um determinado solvente e temperatura (Canevarolo, 2006; Mano e Mendes, 2004). Quanto à determinação de viscosidade para polímeros floculantes iônicos, esta é dificultada por estes serem mais sensíveis que polímeros comuns, alterando sua conformação também segundo a força iônica,

pH, presença de íons metálicos, concentração de sólidos, diluição, contra íons em solução além do número e tipo de unidades carregadas presentes no polímero (Arinaitwe, 2008; Ghimici e Popescu, 1998; Sastry, Dave e Valand, 1999).

Sendo a viscosidade a resistência do fluido ao escoamento, pode ser expressa de diversas formas; uma delas é a viscosidade relativa η_{rel} determinada a partir da equação de Hagen-Poiseuille, que pode ser visualizada na Equação 1. Ao se comparar o tempo de escoamento de um determinado volume de solvente puro e da solução polimérica, as variáveis que são dependentes do viscosímetro R (raio do capilar), g (gravidade), altura (h), L (comprimento do capilar) e V (volume do líquido), se cancelam (Schifino, 2013). Se as soluções de análise são diluídas, a variação da densidade (ρ) será desprezível e também será cancelada, sobrando somente uma relação entre o tempo de escoamento (t) do solvente e da solução, como pode ser visualizado na Equação 2. Segundo Mano e Mendes (2004), os tempos de escoamento devem estar entre 100 e 200 s para evitar erros experimentais.

$$\eta = \frac{\pi.R^4 .\Delta P}{8.L.Q} = \frac{\pi.R^4 .\rho .g.h.t}{8.L.V} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\eta_{rel} = \frac{t_{solução}}{t_{solvente}} \quad \text{Eq. 2}$$

A partir da determinação da viscosidade relativa é possível se obter outras formas de expressar a viscosidade, muito utilizadas para determinação da viscosidade intrínseca. Viscosidade específica ($\eta_{esp.}$) que é o resultado da viscosidade relativa menos 1 (Equação 3), viscosidade específica reduzida ($\eta_{esp.red.}$), a qual é a relação entre a $\eta_{esp.}$ pela concentração da solução (c) (Equação 4) e a viscosidade inerente, que é o resultado do logaritmo natural da viscosidade relativa e divide-se pela concentração da solução (Equação 5).

$$\eta_{esp.} = \eta_{rel} - 1 \quad \text{Eq. 3}$$

$$\eta_{esp.red.} = \frac{\eta_{esp.}}{c} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\eta_{ine.} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad \text{Eq. 5}$$

3.2.4 Determinação de massa molar para PAMs hidrossolúveis

A determinação da massa molar (MM) de polímeros é de fundamental importância para determinação da aplicabilidade de um polímero. Polímeros de alta MM podem ser aplicados, por exemplo, em recuperação avançada de petróleo como a poli (acrilamida-co-acrilato de sódio) como agente viscosificante (SOARES *et al.*, 2007; SPILDO; SÆ, 2015). Polímeros de baixa MM podem ser aplicados em óleos de motor para melhorar sua viscosidade como, por exemplo, o poli (metacrilato de metila) (Kulicke e Clasen, 2004).

Para aplicações no tratamento de águas e efluentes essa característica é indicada por diversos autores como parâmetro que influencia diretamente na eficiência da agregação das partículas. Polímeros de alta MM são frequentemente relatados na separação sólido-líquido por processo de floculação como de maior eficiência de remoção de determinadas partículas quando comparados a polímeros de mesma característica, mas massas molares mais baixas, devido a facilitar a agregação das partículas por mecanismo de *pontes poliméricas* (Nasser e James, 2006; Petzold e Schwarz, 2013).

A determinação de massa molar em polímeros pode ser realizada por diferentes metodologias obtendo diferentes tipos de massas molares médias, utilizando-se a viscosimetria se obtém a massa molar viscosimétrica média (M_v) (Davis, 2004). Por outras análises como, por exemplo, espalhamento de luz e osmometria se obtém, respectivamente, MM ponderal média (M_w) e MM numérica média, mas a viscosimetria é o método mais frequentemente utilizado, pois não necessita de equipamentos sofisticados (Davis, 2004; Mano e Mendes, 2004).

A M_v pode ser obtida com a determinação da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) dos polímeros, também chamada viscosidade limite. Esta reflete o comportamento de uma única macromolécula “isolada das demais” em solução (Canevarolo, 2006; Lucas, Soares e Monteiro, 2001). A obtenção da $[\eta]$ para polímeros ocorre a partir de ensaios viscosimétricos em soluções super diluídas de polímeros, e assim, se deve minimizar qualquer tipo de interação entre as moléculas em solução, para que desta forma as interações sejam exclusivamente entre soluto e solvente (Kulicke e Clasen, 2004). A determinação gráfica da $[\eta]$ pode ser obtida utilizando as curvas de $\eta_{\text{esp.red.}}$ pela concentração e/ou $\eta_{\text{ine.}}$ pela concentração,

quando extrapoladas a zero (Canevarolo, 2006). O resultado de viscosidade intrínseca pode ser obtido por equações empíricas, sendo as mais utilizadas a equação de Huggins e de Kraemer, conforme as Equações 6 e 7 (Delpech *et al.*, 2007).

$$\eta_{\text{esp.red.}} = K_H [\eta]^2 \cdot c + [\eta] \quad \text{Eq. 6}$$

Onde K_H refere-se a constante de Huggins.

$$\eta_{\text{ine.}} = K_K [\eta]^2 \cdot c + [\eta] \quad \text{Eq. 7}$$

Onde K_K refere-se a constante de Kraemer.

Parâmetros para garantir a confiabilidade dos ensaios viscosidade intrínseca são relatados por alguns estudos. Kulike *et al.*, (1982) apud Arinaitwe, (2008) relatam que para se obter um resultado confiável de viscosidade intrínseca, as concentrações das soluções utilizadas nos ensaios de viscosidade devem estar abaixo do resultado de concentração crítica de emaranhamento (c^*). Segundo o mesmo, em concentrações mais elevadas que a c^* , ocorrem emaranhamentos entre as macromoléculas. A Equação 8 mostra a equação para determinação da concentração crítica de emaranhamento.

$$c^* = 2,5/[\eta] \quad \text{Eq. 8}$$

Outro fator relatado por Kulicke e Clasen, (2004) é o valor da η_{rel} que entre 1,2-2,5 reflete em resultados de viscosidade mais confiáveis. Bohdanecky e Kovar (1982) apud (Arinaitwe, 2008) relatam que uma solução em regime diluído é aquela que a concentração da solução não é maior que a concentração de transição crítica conforme Equação 9, nesta condição se possibilita a obtenção da viscosidade intrínseca.

$$c < 1/[\eta] \quad \text{Eq. 9}$$

A determinação da viscosidade intrínseca em polímeros que contém carga iônica é diferenciada dos demais polímeros. As interações entre os grupos funcionais ionizados em solução não permitem a obtenção do comportamento de uma única macromolécula em solução pelas equações tradicionais (Huggins e Kraemer). Uma solução para o problema da determinação da massa molar em polímeros com carga iônica é a utilização de equações empíricas (Fedors, Fouss,

Carthers e polinomial de segunda ordem) ou a adição de eletrólitos à solução para que estes atuem de modo a blindar os grupos carregados presentes no polímero (Ghimici e Popescu, 1998).

Após a obtenção da viscosidade intrínseca pode-se calcular a M_v utilizando a equação de Mark-Houwink-Sakurada, que pode ser verificada na Equação 10 (Canevarolo, 2006; Kulicke e Clasen, 2004; Mano e Mendes, 2004).

$$[\eta]=K.M_v^a \quad \text{Eq. 10}$$

Onde, K e a são constantes dependentes das do polímero, solvente e temperatura.

As constantes K e a são tabeladas para a maioria dos polímeros em Handbooks, estes dados são relatados para os polímeros de acordo com sua composição, solvente em que será realizada a análise e temperatura de análise. Para polímeros com carga iônica, a interação com o solvente em determinada temperatura é diferenciada segundo sua composição (tipo de monômeros) e densidade de carga. Assim, as constantes de Mark-Houwink-Sakurada serão diferentes para cada polímero em determinado ambiente. Devido à enorme variedade destes polímeros, a determinação de constantes que consigam se adequar às características das PAM é de fato complicada, mas alguns cientistas vêm buscando construir formas para que esta determinação de MM por viscosimetria seja possível. Klein e Conrad (1978) determinaram constantes K e a para diferentes graus de anionicidades (30-100% AAm em mol) de poli (acrilamida-co-sódio acrilato) em 0,5 M de NaCl a temperatura de 25°C. Mabire; Audebert e Quivoron,(1984) determinaram as constantes para PAM, copolímero com 30% de quaternário acrílico amônio e este puro em 1M de NaCl. Griebel e Kulicke (1992) caracterizando três polímeros catiônicos obteve as constantes K e a em uma gama de diferentes cationicidades utilizando 1 M de NaCl e temperatura de 25°C. Com a correlação destes dados é possível obter constantes para diversos valores de ionicidade utilizando PAM com a mesma estrutura química.

3.2.5 Envelhecimento de soluções de PAMs

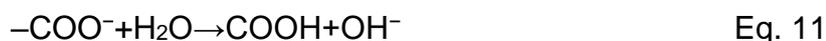
A redução da viscosidade de soluções de PAMs com o passar do tempo de armazenamento das amostras, chamado por pesquisadores de envelhecimento,

é relatada como sendo um fator de grande importância para a aplicação destes polímeros em processos de floculação ou em análises de caracterização dos mesmos (Bolto e Gregory, 2007). Esta característica de soluções de PAM é alvo de muitos cientistas e existem diversas teorias diferentes para explicar a redução da viscosidade, muitas vezes controversas entre os cientistas (Henderson e Wheatley, 1987).

Segundo Bolto e Gregory (2007), relatando resultados obtidos por outros autores, o envelhecimento das soluções poliméricas ocorre somente após semanas de preparadas, devido à modificações na massa molar do polímero relatados por ensaios de viscosimetria (Bolto e Gregory, 2007). Segundo Bolto e Gregory (2007) e Owen *et al.*, (2002) modificações em ensaios de floculação no período de 1 a 6 dias ocorrem devido ao emaranhamento das cadeias poliméricas que começam a se desfazer. O mesmo esclarecimento foi relatado por Gardner; Murphy e Geehan (1978) para explicar a redução da viscosidade de soluções de PAM (efeito de envelhecimento) até um estágio de equilíbrio por desemaranhamento.

Segundo Saveyn *et al.* (2008) com o aumento do pH a 8,5 gera uma aceleração do processo de hidrólise, que sendo em um pH natural foi relatado só após meses. Segundo mesmo autor, com base em outros autores, a eficiência da floculação de um polímero catiônico se pode utilizar, sem alterações na eficiência de floculação, por um período de 22 meses e após este período obteve-se alterações no processo de floculação.

Para PAM aniônicas, Arinaitwe (2008) justifica o envelhecimento das soluções poliméricas com base na hidrólise dos grupos carboxilatos pela ação da água, conforme Equação 11, o que também leva a um acréscimo no pH das soluções. Segundo este autor, as medições da viscosidade deveriam ser realizadas em soluções com concentrações abaixo de concentração crítica de emaranhamento, pois assim as variações de viscosidade não poderiam ser explicadas por teorias de emaranhamento.



Arinaitwe e Pawlik, (2013) estudaram o envelhecimento de soluções de PAM (não-iônica e aniônica), a η_{red} foi traçada em função do tempo de

armazenamento das amostras. Os resultados obtidos demonstraram que a PAM não-iônica foi estável durante as 72 h estudadas enquanto a PAM aniônica teve um decréscimo em $\eta_{\text{esp.red.}}$ em temperatura de 25°C. Esse efeito foi explicado conforme a sua teoria anterior já aqui exemplificada da hidrólise dos grupos carboxílicos.

O envelhecimento de soluções de PAM não levou a alterações na floculação, mesmo estas envelhecidas por vários meses segundo o trabalho de Henderson e Wheatley (1987). Segundo Kulicke e Clasen (2004) o envelhecimento de soluções poliméricas pode ser visualizado após alguns dias do preparo. Neste trabalho, os mesmos relatam que de acordo com resultados de MM (espalhamento de luz), o envelhecimento da solução não reflete em quebra de cadeias quando o polímero tem MM inferior a $M_w = 1 \times 10^6 \text{g.mol}^{-1}$. Estes relatam também que poli (acrilamida-co-acrilatos) tem sua viscosidade mais reduzida em comparação com a PAM não-iônica e que para esta PAM a redução da massa não foi observada.

3.3 APLICAÇÕES DAS PAMS HIDROSSOLÚVEIS NA AGREGAÇÃO DE PARTÍCULAS

Os mecanismos de agregação de partículas são largamente utilizados em separações sólido-líquido para remoção de contaminantes ou poluentes. Estes mecanismos ocorrem a partir de processos de coagulação e/ou floculação com a adição de sais inorgânicos ou polímeros hidrossolúveis orgânicos (sintéticos ou naturais) (Oliveira e Rubio, 2011). Agregações de partículas em suspensão por polímeros hidrossolúveis podem ser explicadas por diversos mecanismos de floculação e estes ocorrem de acordo com as propriedades das partículas a serem floculadas (carga, área superficial, composição, dentre outras.), características dos polímeros aplicados (tipo, massa molar, estrutura das cadeias poliméricas e concentração utilizada nos ensaios), natureza do meio em que se encontra (temperatura, pH e agitação), dentre outros (Baltar, 2010).

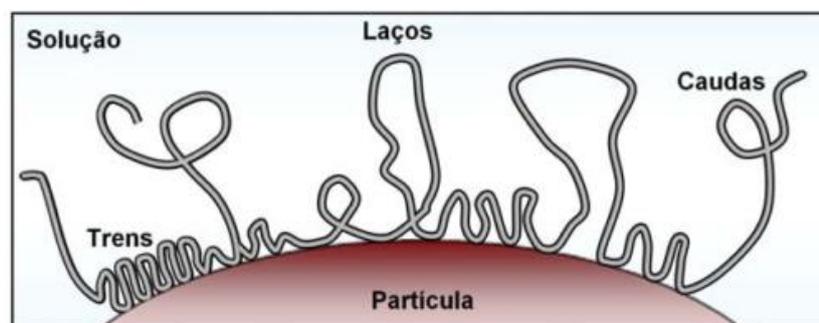
No mecanismo de floculação por polímeros hidrossolúveis ocorre inicialmente a difusão da solução polimérica para interface sólido-líquido por aplicação de agitação rápida no processo de floculação (Baltar, 2010). Em um

segundo momento ocorre à adsorção das cadeias poliméricas na superfície das partículas por processos de eletrossorção, hidrofobicidade, adsorção química (quimissorção) ou adsorção física (fisissorção) (Baltar, 2010; Gregory, 1988).

O mecanismo de eletrossorção, ocorre por interações eletrostáticas entre as cargas opostas presentes nos polímeros floculantes e nas partículas, resultando em uma neutralização de cargas. Quando esta adsorção envolver polímeros de baixa massa molar, ocorre uma tendência de uma adsorção plana da cadeia polimérica sobre a partícula, resultando em no mecanismo de floculação denominado *floculação patch* ou *neutralização patch* (BOLTO e GREGORY, 2007; Yu *et al.*, 2006).

O processo de adsorção por hidrofobicidade ocorre quando as partículas a serem floculadas apresentam características hidrofóbicas que se unem às cadeias carbônicas (Baltar, 2010). A adsorção química ocorre por ligações de pontes de hidrogênio, ligações químicas (Bratby, 2006). Um exemplo é a adsorção química por pontes de hidrogênio de PAMs sobre partículas negativas pelo grupamento amida ou pela carbonila em partículas de caráter positivo (Baltar, 2010; Kitchener, 1972; Klein, 2015). A adsorção física ocorre por forças de Van der Waals entre a superfície porosa das partículas e as cadeias de polímeros em solução (Bratby, 2006). De acordo com o tipo de adsorção, as cadeias poliméricas podem se aderir à superfície da partícula, formando caudas, laços ou trens, como pode ser visualizado na Figura 05.

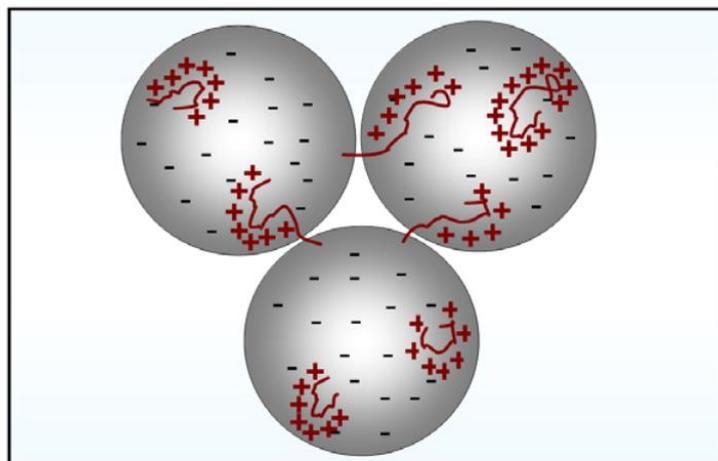
Figura 5: Diferentes formas de adsorção de uma cadeia polimérica na superfície de uma partícula.



Fonte: (Oliveira e Rubio, 2011)

A floculação pode ser explicada por teorias como *dupla floculação* e *floculação de depleção*. Neste caso estes são mecanismos de floculação que envolvem respectivamente a adição de mais de um floculante ou a agregação de partículas devido a pressão osmótica induzida por altas concentrações de polímero (Bolto e Gregory, 2007). Estes dois mecanismos não têm muitas aplicações no viés ambiental de tratamento de águas e efluentes líquidos (Bolto e Gregory, 2007; Oliveira e Rubio, 2011). Outro mecanismo de *floculação patch* ou *neutralização patch* que explica principalmente a agregação por polímeros de baixa MM e alta densidade de carga catiônica com partículas de carga negativa como o caulim pode ser visualizado na Figura 06 (Hunter, 2001; Oliveira e Rubio, 2011). O mecanismo de *floculação patch* ocorre após a adsorção das partículas por eletrossorção, onde as macromoléculas de PAM, devido à alta densidade de carga, se conformam de forma plana, de maneira a formar poucos laços e trens. Neste caso a floculação ocorre pela aproximação das partículas e interação entre caudas curtas que não foram adsorvidas e sítios negativos de outras partículas não neutralizados (Klein, 2015).

Figura 6: *Floculação patch*

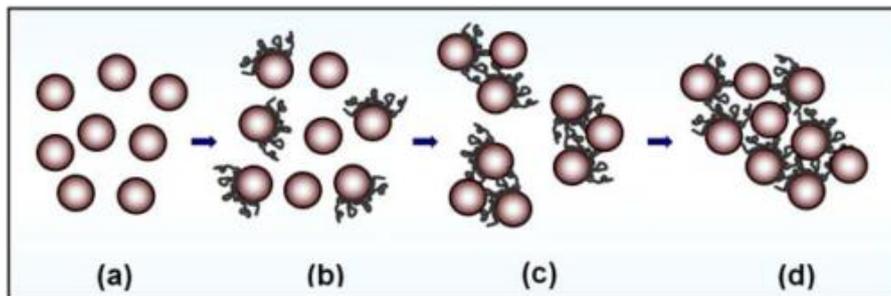


Fonte: (Oliveira e Rubio, 2011).

O mecanismo de *pontes poliméricas*, na maioria dos casos, é relatado como o mecanismo de floculação mais aceitável para PAMs não-iônicas e aniônicas em partículas com densidades de carga negativas, como o caulim e partículas orgânicas presentes em água bruta (Bratby, 2006). A presença de pequenas quantidades de carga no polímero pode ser favorável ao processo de agregação

de partículas, porque permite uma conformação de maior volume hidrodinâmico em solução que reflete em um aumento no efeito do mecanismo de ponte (Baltar, 2010). Altas quantidades de carga negativa podem levar a repulsões entre cadeias de polímero e partículas negativas, que dificultam a adsorção inicial (Klein, 2015). Este mecanismo baseia-se na agregação de partículas em decorrência da adsorção de segmentos pendentes (laços, caudas ou trens) dos polímeros já adsorvidos em uma partícula na superfície de novas partículas (Bratby, 2006; Everett, 2007; Hunter, 2001). Uma ilustração esquemática pode ser visualizada na Figura 07.

Figura 7: Flocculação por pontes poliméricas: (a) difusão, (b) adsorção, (c) formação de pontes e (d) crescimento dos flocos.



Fonte: (Oliveira e Rubio, 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para a elaboração deste trabalho. A seção de metodologia será apresentada em três partes, sendo que na primeira será apresentada a forma de preparação das soluções de PAM, na segunda as metodologias de caracterização e na terceira os ensaios de teste de jarros.

4.1 MATERIAIS

As informações quanto aos nomes comerciais das cinco PAMs utilizadas neste estudo, fabricante, características de carga iônica fornecida pelo fabricante e a nomenclatura utilizada para indicar as PAMs no texto do presente trabalho, podem ser visualizadas na Tabela 4.

Tabela 4: Informações das PAMs utilizadas no presente trabalho

PAMs	Carga iônica	Nomenclatura no texto	Fabricante
FA 920 SH	Não-iônica	920 SH	SNF Floerger®
AH 912 SH	Aniônica	912 SH	SNF Floerger®
AN 945 SH	Aniônica	945 SH	SNF Floerger®
FO 4115 SH	Catiônica	4115 SH	SNF Floerger®
FO 4800 SH	Catiônica	4800 SH	SNF Floerger®

No ensaio de DCS, o reagente azul de orto-toluidina (O-Tb) (Neon®) foi utilizado como indicador da reação de neutralização das cargas aniônicas. O reagente polivinil sulfato de potássio (PPVS) (Sigma Aldrich®) foi utilizado como titulante aniônico e padronização deste titulante foi utilizado o surfactante catiônico brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (Sigma Aldrich®).

Nos estudos de massa molar viscosimétrica média, as soluções poliméricas foram preparadas com a adição de cloreto de sódio (Neon®). Para as PAMs aniônicas as soluções foram preparadas na concentração de 0,5 M e para as catiônicas 1 M.

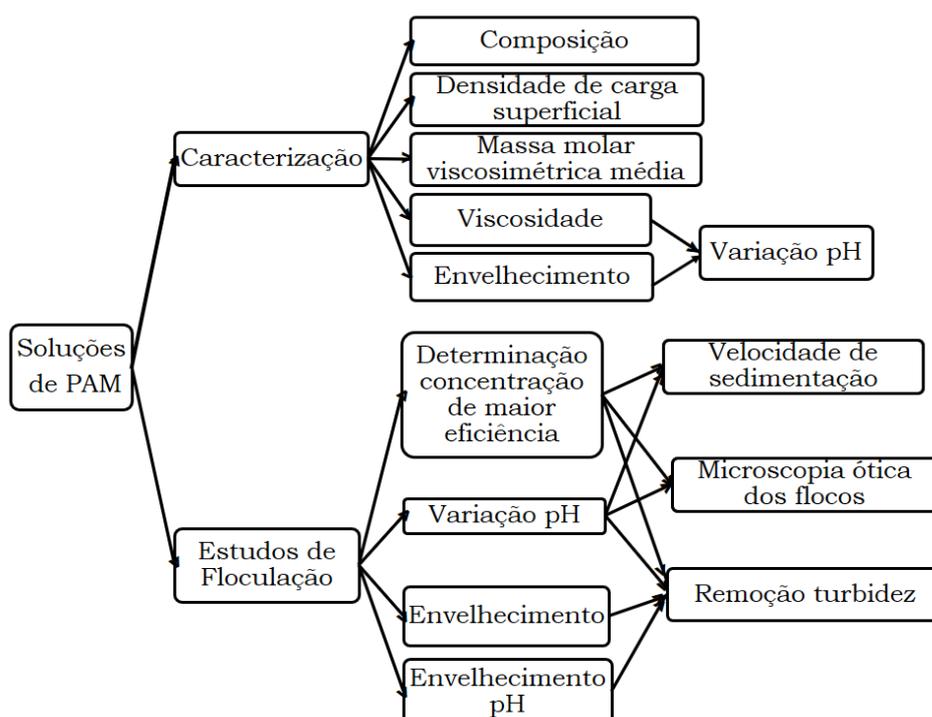
Para as análises de viscosidade, o viscosímetro utilizado foi o de Ubbelohde (Rio Lab®, modelo 1) (Sen *et al.*, 2014). Nos estudos de viscosidade e floculação com variação de pH foram utilizadas soluções de HCl 3,7% P.A. (Neon®) e 4% de NaOH P.A. (Neon®) para ajustar o pH em 3,5 e 10,5 respectivamente. Esses valores de pH foram utilizados devido às PAMs apresentarem em vários estudos uma alteração significativa em seu comportamento em solução, demonstrado por ensaios de viscosimetria (Arinaitwe e Pawlik, 2013; Rattanakawin e Hogg, 2007).

O argilo mineral caulim foi utilizado para preparação das suspensões modelo utilizadas nas análises de teste de jarros. Este material foi cedido pela Cadam® sendo suas características: massa específica 2.3 g.cm⁻³ (± 0,02 g.cm⁻³). À granulometria de 100% das partículas com um tamanho inferior a 7,5 µm e 50% destas com um tamanho inferior a 0,7 µm, umidade (base seca) de 1,10% (± 0,04) e área superficial de 17 m².g⁻¹ (Rodrigues, 2008).

4.2 METODOLOGIA

A Figura 8 apresenta um fluxograma que ilustra detalhadamente a metodologia aplicada neste trabalho.

Figura 8: Fluxograma da metodologia aplicada no presente estudo.



4.2.1 Preparação das soluções de PAM

As soluções de PAM foram preparadas seguindo normas do fabricante. O volume de água destilada e deionizada que se desejava para a solução (25 mL – 1000 L) foi pesado em balança analítica ou semi-analítica em béquer com capacidade maior que o volume da solução desejada, para formação de um vórtex adequado para a solubilização. Em seguida, com o auxílio de um agitador magnético e uma barra magnética formou-se um vórtex que sobre o seu ombro depositou-se a amostra de PAM previamente pesada em balança analítica com o auxílio de um vidro relógio seco e limpo. A solução foi submetida a uma agitação rápida de 2 min, seguida de uma agitação lenta de 24 h, à temperatura ambiente (25 °C). As amostras de PAMs foram utilizadas na sequência para todas as análises, exceto para as análises dependentes do tempo de armazenamento.

4.2.2 Caracterização das PAMs

Nesta seção se apresentam as metodologias aplicadas nos ensaios de caracterização das PAMs utilizadas.

4.2.2.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Para as análises de espectroscopia na região do infravermelho, preparou-se soluções aquosas das PAMs em estudo, a pH natural, que foram gotejadas sobre pastilhas de KBr, secas em estufa a 40 °C, após maceradas e prensadas para análise. Análises ocorreram numa faixa de comprimento de onda 4000-400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} , em espectrofotômetro FTIR (Perkin Elmer®, modelo Spectrum 1000).

4.2.2.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do hidrogênio (^1H -RMN)

Para a análise de RMN preparou-se as soluções das PAMs estudadas com concentração de 10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ em água deuterada (D_2O) (Sigma Aldrich®) exceto para a PAM 4800 SH onde a concentração utilizada foi 20 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Todas as amostras foram analisadas a 50 °C em espectrômetro (Bruker company®, Avance 300).

4.2.2.3 Densidade de carga superficial

Determinou-se a DCS das PAMs a partir do método de titulação coloidal, onde um titulante de carga aniônica conhecida foi utilizado para determinar a DCS presente dos polímeros catiônicos. Para polímeros com carga aniônica e não-iônica a determinação desta propriedade se realizou por titulação de retorno (KAM e GREGORY, 1999).

Para o estudo de DCS das PAMs, o titulante aniônico PPVS na concentração de 180 mg.L⁻¹ foi padronizado utilizando este como titulante de uma amostra contendo: 3 mL uma solução de CTBA (1 meq.L⁻¹), 10 mL de água deionizada e destilada e 3 gotas de indicador O-Tb (0,01%). A concentração em meq.L⁻¹ para o PPVS foi obtida segundo a Equação 12, sendo esta uma reação considerada na proporção 1:1 entre as cargas das moléculas do CTBA e do PPVS.

$$C_{PPVS} = \frac{0,23(\text{meq.L}^{-1}) \cdot 10(\text{mL})}{V_{PPVS}} \quad \text{Eq. 12}$$

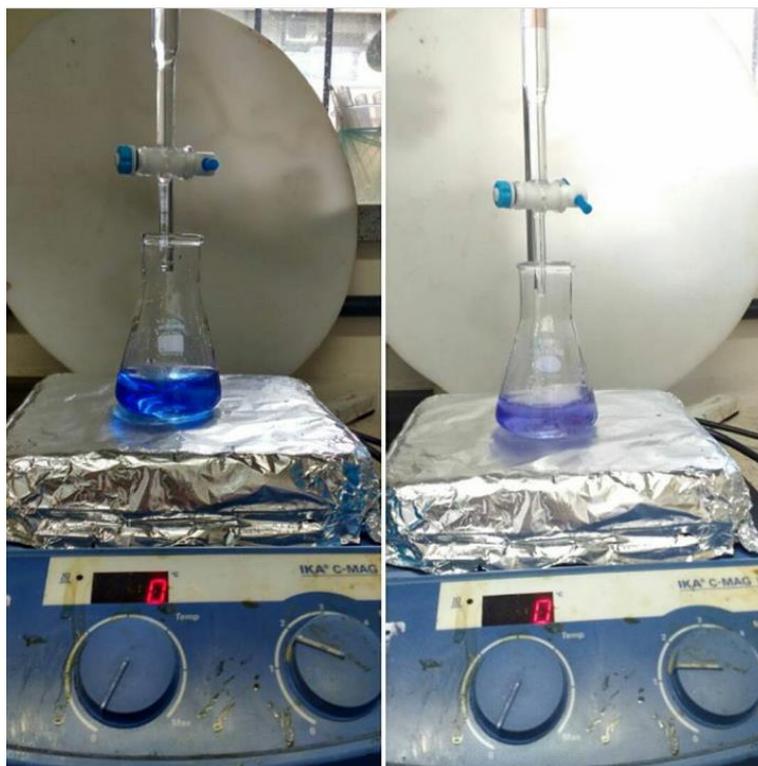
Onde:

C_{PPVS} : concentração da solução PPVS em meq.L⁻¹;

V_{PPVS} : Volume da solução PPVS gasto para a titulação da solução da amostra preparada de padronizante em mL.

As densidades de carga superficial das PAMs catiônicas foram determinadas realizando a titulação direta, pelo titulante PPVS, de amostras contendo: 3 gotas do indicador de O-Tb e 10 mL de solução de PAM 0,05 g.L⁻¹ no pH natural das amostras (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5; 945 SH pH 7; 4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2). A titulação se procedeu sobre agitação até a mudança de coloração das soluções de azul para violeta, conforme pode-se visualizar na Figura 09.

Figura 9: Coloração das soluções durante a análise de DCS. A esquerda solução inicial (azul) a direita solução após a titulação (violeta).



A determinação da DCS em polímeros aniônicos foi realizada por titulação de retorno, 10 mL da amostra em análise, com concentração $0,05 \text{ g.L}^{-1}$, foi neutralizada pelo mesmo volume de solução de PAM catiônica com DCS anteriormente determinada. Posteriormente determinou-se o volume de titulante aniônico necessário para neutralizar o excesso de carga da PAM catiônica que restou na solução após a neutralização das cargas pela PAM aniônica. O volume de solução de PPVS gasto para titulação do excesso de carga é descontado do volume gasto para titulação da PAM catiônica anteriormente obtida, e o resultado é proporcional à DCS presente na PAM aniônica.

Após realizar a padronização, determinar a concentração do titulante e se realizar um ensaio da amostra branco (sem a adição de PAM ou CTBA), valor descontado das amostras e da titulação do padronizante, se aplica a Equação 13, mostrada a baixo, para se obter o valor da concentração DCS das amostras de PAMs em meq.L^{-1} que é convertido para meq.g^{-1} conforme a Equação 14.

$$C_{\text{amostra}} = \frac{c_{\text{PPVS}} \cdot V_{\text{PPVS}}}{10(\text{mL})} \quad \text{Eq.13}$$

Onde:

$C_{amostra}$: concentração da amostra em avaliação em $meq.L^{-1}$;

C_{PPVS} : concentração da solução PPVS utilizada para na titulação da amostra em avaliação em $meq.L^{-1}$;

V_{PPVS} : Volume da solução PPVS gasto para a titulação da amostra em avaliação em mL.

$$DCS = C_{amostra} \cdot \left[\frac{1}{\rho_{amostra}} \right] \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

DCS: Densidade de carga superficial da amostra em avaliação em $meq.g^{-1}$;

$C_{amostra}$ = concentração da amostra em avaliação em $meq.L^{-1}$.

$\rho_{amostra}$ = densidade da amostra em avaliação em $g.L^{-1}$.

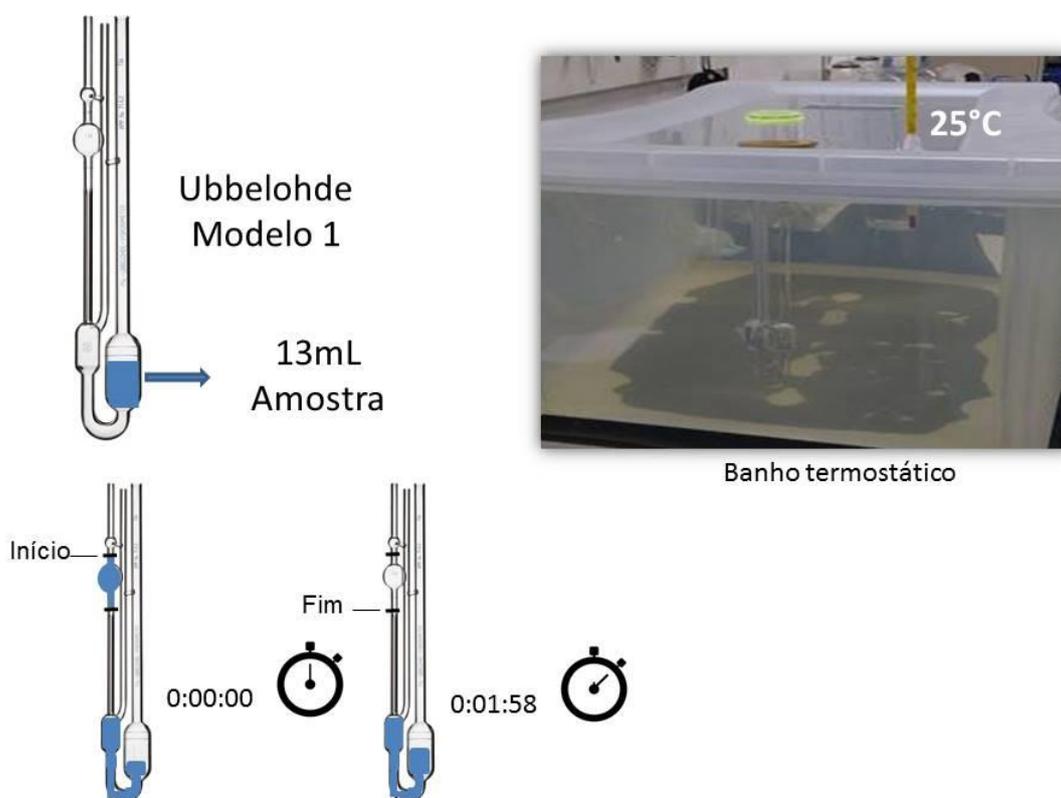
Os resultados obtidos em $meq.g^{-1}$ foram transformados em %mol segundo Bolto e Gregory (2007) para fins de comparação e uso na análise de Mv.

4.2.2.4 Viscosimetria

As viscosidades das soluções de PAM estudadas, no pH natural das amostras, foram determinadas a partir da viscosimetria capilar utilizando viscosímetro de Ubbelohde. Os tempos de escoamento foram medidos em cronômetro digital e as amostras foram ambientadas em banho de termostático, a 25 °C, por 15 min (Arinaitwe e Pawlik, 2013). Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A Figura 10 apresenta uma ilustração da análise de viscosidade.

As concentrações das soluções foram ajustadas para que o tempo de escoamento laminar estivesse entre 100 e 200 s e apresentassem resultados de viscosidade relativa entre 1,2-2,5, para serem obtidos então resultados confiáveis (Kulicke e Clasen, 2004; Mano e Mendes, 2004). O solvente utilizado para todas as soluções de PAM foi água deionizada e destilada.

Figura 10: Ilustração da análise de viscosidade.



4.2.2.4.1 Viscosimetria com variação de pH

Para a determinação da influência do pH sobre o comportamento das PAMs realizou-se experimentos de viscosimetria com variação do pH de soluções de PAM com concentrações fixas. A análise de viscosidade foi realizada pelo procedimento já descrito (item 4.2.2.3), mas em pH 3,5 e 10,5, ajustado após a preparação da amostra com auxílio de um medidor de pH e soluções de NaOH e HCl, para todos os polímeros em estudo.

4.2.2.4.2 Ensaios viscosimétricos para avaliação da influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM

A avaliação da influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM foi estudada também por ensaios de viscosimetria. Os ensaios de viscosidade foram realizados pelo procedimento descrito anteriormente (item 4.2.2.3) em pH natural com as soluções de PAM preparadas no solvente água deionizada e destilada. Realizaram-se as análises de viscosidade passados os

seguintes tempos de armazenamento das soluções: 0, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 144, 168 h (OWEN *et al.*, 2002).

4.2.2.4.3 Ensaio viscosimétrico para avaliação do tempo de armazenamento das soluções de PAM com variação de pH

A avaliação do envelhecimento de soluções de PAM em água deionizada e destilada com variação do pH foi estudada também por ensaios de viscosimetria. Os ensaios de viscosidade foram realizados pelo procedimento descrito anteriormente (item 4.2.2.3). Alterou-se, após a preparação da amostra, o pH das soluções de PAM para 3,5 e 10,5 com auxílio de um medidor de pH e soluções de NaOH e HCl. Realizaram-se as análises de viscosidade passados os seguintes tempos de armazenamento das soluções 0, 48 e 168 h.

4.2.2.5 Massa molar

A massa molar das PAMs foi determinada realizando-se viscosimetria capilar, após a realização das análises utilizou-se de cálculos empíricos para determinação da viscosidade intrínseca e a partir desta a M_v utilizando a equação de Mark-Houwink-Sakurada. As constantes K e a que variam de acordo com o polímero, solvente e temperatura foram obtidas da literatura de acordo com a DCS das PAMs obtidas nas análises de DCS e resultados das análises de composição do polímero. As soluções poliméricas catiônicas foram preparadas com concentração de 1 M de cloreto de sódio (NaCl) enquanto as soluções poliméricas aniônicas e não-iônica foram preparadas com concentração de 0,5 M de NaCl. Preparou-se soluções para o ensaio de M_v com concentrações escolhidas visando estar abaixo da concentração crítica de emaranhamento, da concentração de transição crítica e de acordo com os tempos de escoamento máximo e mínimo para determinação da viscosidade. Os estudos foram realizados em triplicata a pH natural.

4.2.3 Teste de jarros

As análises de floculação utilizando PAMs foram realizadas no equipamento Jartest (Milan[®], modelo JT102). Soluções de partículas em suspensão foram preparadas em concentração 1 g.L⁻¹ de caulim em água destilada, 500 mL de suspensão foram agitadas por 1 min, a turbidez e o pH inicial

foram medidos pelo turbidímetro (Policontrol[®], modelo Ap200), e pelo medidor de pH (Printer[®], modelo AZ86505,) respectivamente. Seguiu-se a adição do volume necessário da solução polimérica mãe originando as concentrações de estudo nos jarros (0,5; 1; 2,5; 5; 10 e 20 ppm), após aplicou-se uma agitação rápida (120 rpm) seguida de uma agitação lenta (40 rpm) com durações de 1 minuto cada (Oliveira, Silveira e Rubio, 2007). Aguardou-se 5 minutos para sedimentação dos flocos, e mediu-se a turbidez residual e o pH final de uma alíquota do sobrenadante. Uma ilustração do ensaio de teste de jarros pode ser visualizada na Figura 11.

As estruturas dos flocos formados nos ensaios de teste de jarros foram avaliadas visualmente de acordo com as fotomicrografias obtidas com o uso do microscópio óptico USB digital (Dino-lite[®], modelo AM3111).

Figura 11: Ilustração do ensaio de teste de jarros.



4.2.3.1 Teste de jarros com variação de pH

O procedimento utilizado para avaliação das análises de variação da eficiência de remoção de turbidez pelas PAMs estudadas com a alteração de pH do meio. E o mesmo descrito anteriormente no item 4.2.3, mas com a etapa adicional do ajuste do pH após a adição das soluções poliméricas aos jarros. Os resultados foram calculados descontando os valores obtidos nas amostras branco com alteração de pH, mas sem a adição de polímeros. Realizou-se as análises somente nas concentrações de PAMs que demonstraram melhor eficiência nos

testes de jarros a pH natural. As estruturas dos flocos formados nos ensaios de teste de jarros com variação de pH foram avaliadas visualmente de acordo com as fotomicrografias obtidas com o uso do microscópio USB digital (Dino-lite®, modelo AM3111) com aumento de 25 vezes.

4.2.3.2 Teste de jarros para avaliação do efeito do tempo de armazenamento de soluções de PAM

Possíveis alterações na eficiência de remoção de turbidez com o tempo de armazenamento das amostras de PAMs foram estudadas por testes de jarros. Os ensaios foram realizados somente nas concentrações que demonstraram melhor eficiência nos testes de jarros á tempo zero. O procedimento para realização das análises teste de jarros foi o mesmo descrito anteriormente (item 4.2.3). Realizaram-se as análises passados os seguintes tempos de armazenamento das soluções de PAM 0, 48 e 168 h.

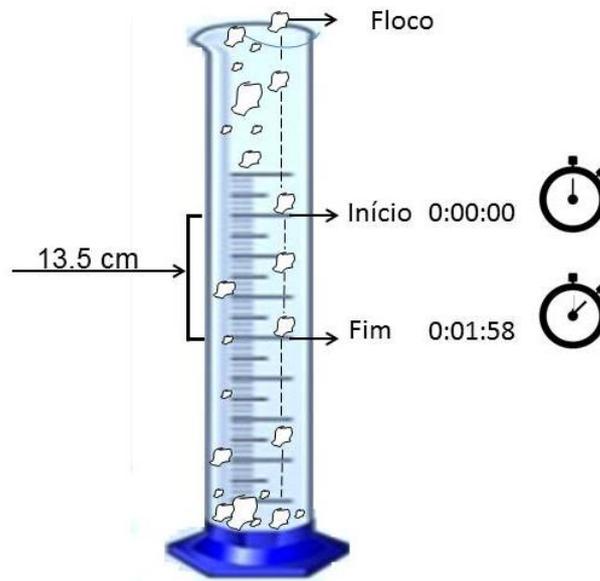
4.2.3.3 Teste de jarros para avaliação do efeito do tempo de armazenamento de soluções de PAM com pH alterado

Possíveis alterações na eficiência de remoção de turbidez com o tempo de armazenamento das amostras de PAMs com seu pH alterado para 3,5 e 10,5 foram estudadas realizando-se testes de jarros. Os ensaios foram realizados somente nas concentrações que demonstraram melhor eficiência nos testes de jarros á tempo zero. O procedimento para realização das análises teste de jarros foi o mesmo descrito anteriormente (item 4.2.3). Realizaram-se as análises passados os seguintes tempos de armazenamento das soluções 0, 48 e 168 h.

4.2.3.4 Velocidade de sedimentação dos flocos

A velocidade média de sedimentação dos flocos formados nos testes de jarros foi avaliada. A determinação se fez pela avaliação do tempo que os flocos levam para se deslocar uma distância de 13,5 cm a partir da introdução dos flocos formados em uma proveta graduada preenchida com água destilada e deionizada. Uma ilustração do ensaio pode ser visualizada na Figura 12.

Figura 12: Medida de velocidade de sedimentação dos flocos.



Os resultados de tempo obtidos foram transformados em velocidade de sedimentação conforme a Equação 15. De cada jarro se realizou a medida da velocidade de sedimentação de 20 flocos, utilizando uma captura de vídeos para auxiliar na avaliação da velocidade por um cronometro digital, e após uma média dos resultados de velocidade de sedimentação foi obtida.

$$v = d/t \quad \text{Eq. 15}$$

Onde, v é a velocidade de sedimentação, d a distância e t o tempo de sedimentação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão apresentados os resultados obtidos com a realização dos ensaios relatados na seção de materiais e métodos quanto à caracterização das poliacrilamidas (PAMs) e ensaios de teste de jarros.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PAMs

Nesta seção estão apresentados os resultados de caracterização das PAMs obtidos aplicando as metodologias anteriormente descritas na seção de materiais e métodos.

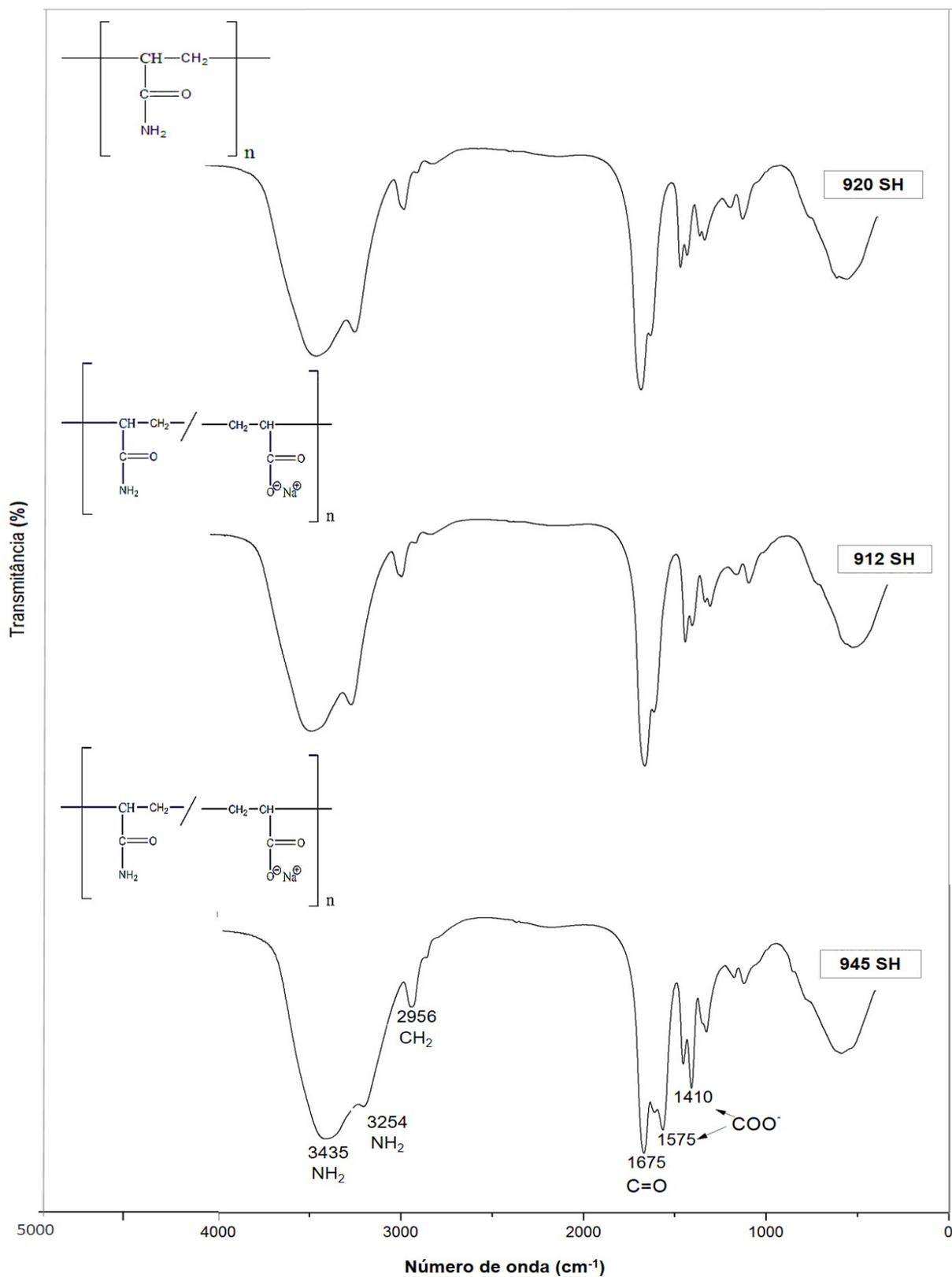
5.1.1 Composição das PAMs

5.1.1.2 Determinação dos grupos funcionais presentes nas PAMs

Informações quanto à composição química das PAMs foram obtidas a partir dos espectros de FTIR. A Figura 13 apresenta os FTIR das PAMs 920 SH, 912 SH e 945 SH. Os resultados demonstraram a presença do monômero AAm nos polímeros, pela presença de bandas em 3435 cm^{-1} e 3254 cm^{-1} , 2956 cm^{-1} e 1675 cm^{-1} atribuído às vibrações do grupo NH_2 simétrica e assimétrica, CH_2 e $\text{C}=\text{O}$, respectivamente (Guan *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2016).

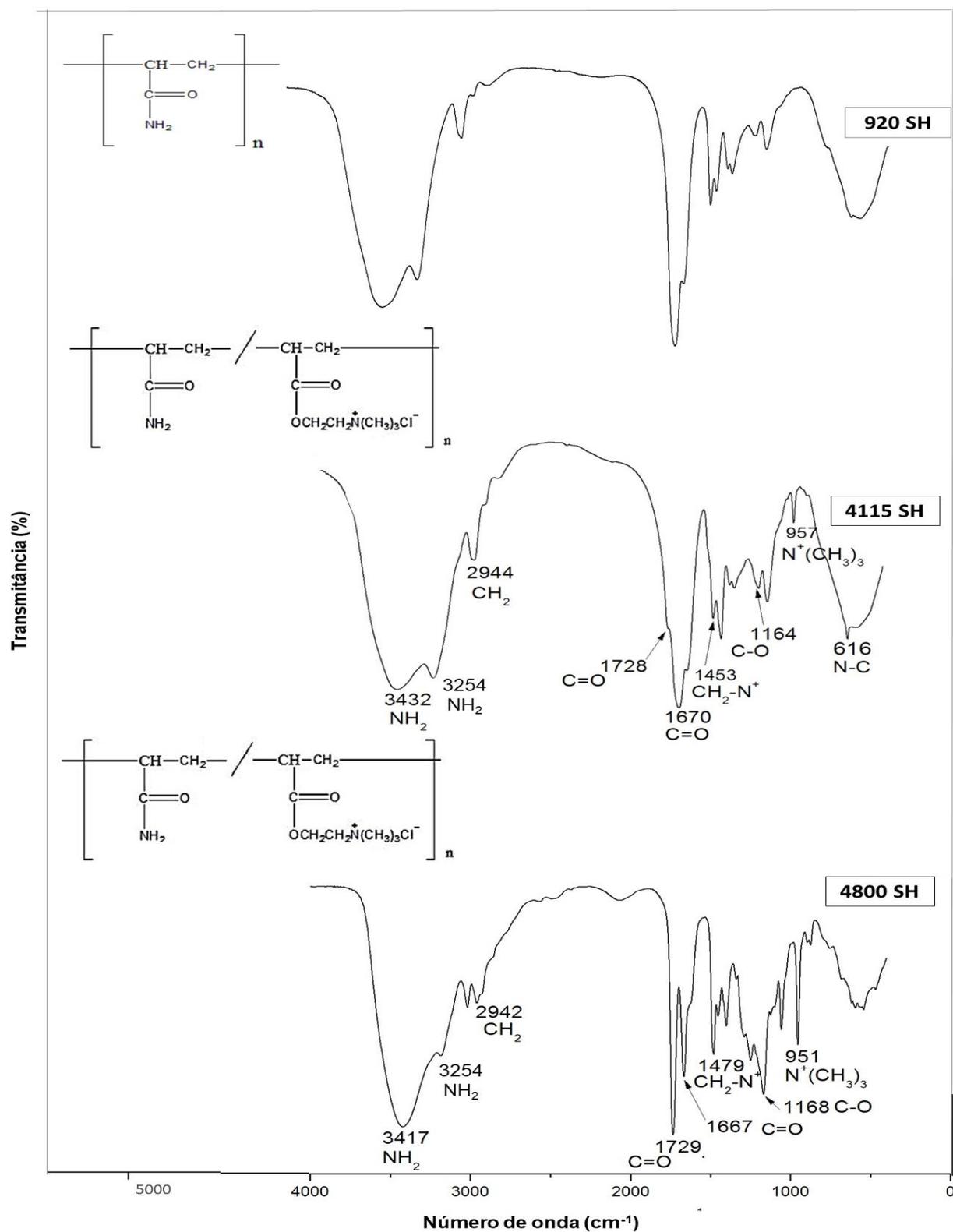
Observou-se também a presença do grupo carboxilato em 1575 cm^{-1} e 1410 cm^{-1} para a PAM 945 SH o que indica carga aniônica presente nesta macromolécula (Arinaitwe e Pawlik, 2009; Kulicke e Hörl, 1985). Percebe-se nas PAMs 920 SH e 912 SH a ausência da banda em 1575 cm^{-1} e baixa intensidade da banda em 1410 cm^{-1} , assim não se pode confirmar a presença ou a total ausência de carga aniônica para estas PAMs. Segundo Arinaitwe (2008) não é possível à visualização nas bandas referentes à dissociação dos grupos carboxílicos para PAMs com densidade de carga superficial (DCS) abaixo de 10 %mol, pela pouca intensidade e sobreposição por outras bandas.

Figura 13: Espectros FTIR para as PAMs não-iônica e aniônicas.



Os espectros de FTIR obtidos para as PAMs catiônicas podem ser visualizados na Figura 14, juntamente com o espectro da PAM 920 SH para fins comparativos.

Figura 14: Espectros FTIR para as PAMs catiônicas e não-iônica.



Os resultados para a poliacrilamida (PAM) 4115 SH mostraram a presença do monômero AAm devido às bandas presentes em 3432 cm^{-1} e 3254 cm^{-1} dos estiramento simétrico e assimétrico referentes ao grupo NH_2 , 1670 cm^{-1} da carbonila de amida ($\text{C}=\text{O}$) e 2944 cm^{-1} do metileno (CH_2) (Guan *et al.*, 2014; Ma, Shi, *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016). O segundo monômero presente nesta macromolécula é indicado pela possível presença de um éster em 1728 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ carbonila do éster) e pela banda em 1164 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), e também pelas vibrações de flexão de CH_3 e CH_2 respectivamente em 2845 cm^{-1} e 1453 cm^{-1} (CH_2-N^+) juntamente com a banda em 957 cm^{-1} característica da ligação $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ (Guan *et al.*, 2014; Ma, Shi, *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2016). De acordo com as bandas referentes a este monômero pode-se perceber a presença de carga catiônica para esta PAM.

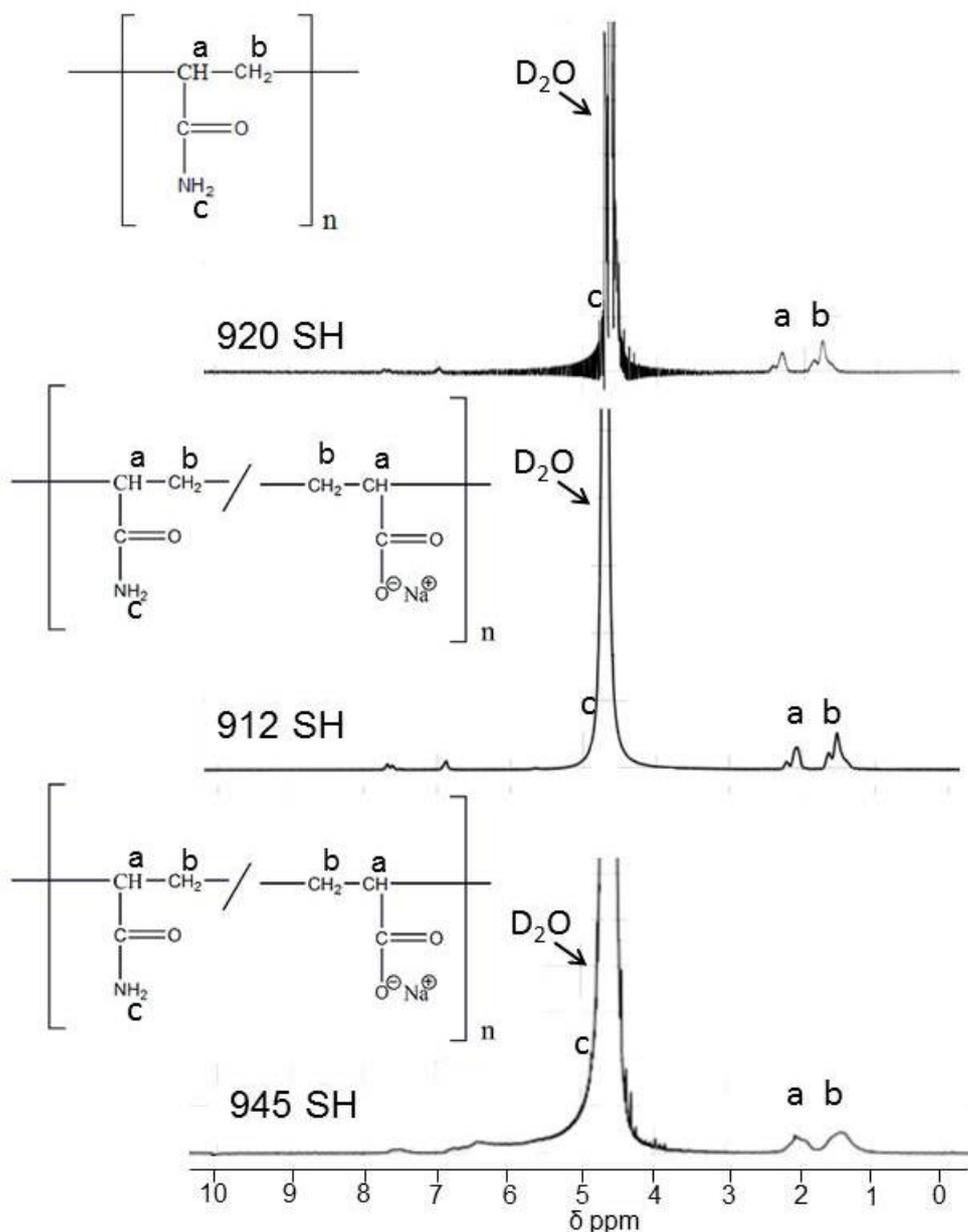
A PAM 4800 SH apresentou as mesmas bandas que a PAM 4115, com algumas diferenças no espectro que, possivelmente, se devem as diferentes quantidades dos tipos de monômeros presentes no polímero. Também se observou que o espectro da PAM 4800 SH obteve bandas bem mais intensas em 1729 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} e 951 cm^{-1} . Estas bandas não são relativas ao monômero de AAm, indicando uma maior presença de outro monômero de carga catiônica para esta PAM, quando comparada a PAM 4115 SH. Uma redução na intensidade em 1667 cm^{-1} também indicou uma quantidade menor do monômero de AAm quando comparada à PAM 4115.

5.1.1.2 Determinação da estrutura química das PAMs

A Figura 15 mostra os espectros de ^1H -RMN para as PAMs 920 SH, 912 SH e 945 SH. Os picos de ressonância em $\delta_a = 2,10\text{ ppm}$, $\delta_b = 1,51\text{ ppm}$ e $\delta_c = 4.80\text{ ppm}$ foram atribuídos aos prótons dos grupos de metileno e metino ($-\text{CH}_2-\text{CH}-$) e aos prótons do grupo NH_2 respectivamente, presentes no monômero AAm. O pico intenso em $\delta = 4,71\text{ ppm}$ é característico da ressonância da água deuterada (D_2O) (Ma *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2016). Estes resultados não auxiliaram na determinação de uma possível carga aniônica para estas PAMs, visto que os mesmos picos de ressonância que indicam a presença do monômero de AAm ou do monômero de acrilato de sódio. Não se pode através deste

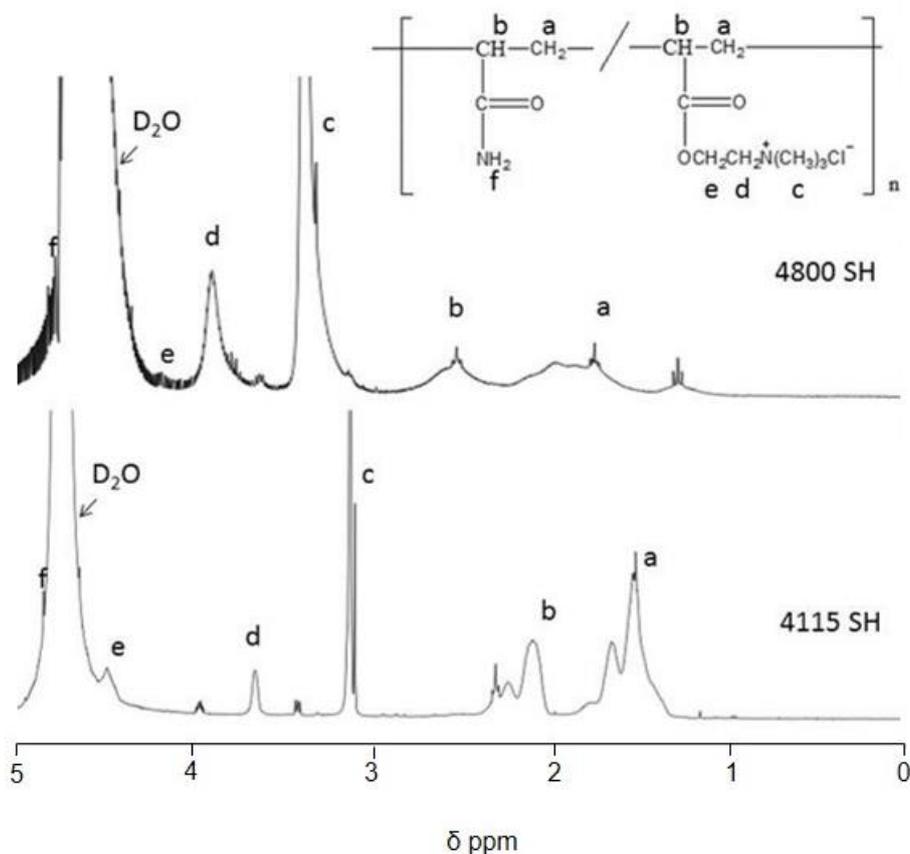
resultado determinar uma total ausência ou uma presença de monômero aniônico (acrilato de sódio) para todas as PAMs aqui avaliadas.

Figura 15: Espectros de ^1H -RMN das PAMs 920 SH (não-iônica), 912 SH e 945 SH (aniônicas). Condições experimentais: [920 SH; 912 SH; 945 SH]: 10 mg.L $^{-1}$; pH: Natural (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5 e 945 SH pH 7); T: 50 °C.



Os espectros de ^1H -RMN obtidos para as PAMs catiônicas apresentaram características semelhantes, como pode ser observado na Figura 16. A obtenção de espectros com boa resolução para PAMs pela técnica de ^1H -RMN é dificultada devido à alta viscosidades desses materiais em solução (Rodrigues, 2008).

Figura 16: Espectros de $^1\text{H-NMR}$ das PAMs catiônicas 4115 SH e 4800 SH. Condições experimentais: [4115 SH] 10 mg.L $^{-1}$; [4800 SH] 20 mg.L $^{-1}$; pH natural (4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2); T: 50 °C.



Nos espectros das PAMs catiônicas o monômero AAm foi identificado devido à presença picos de ressonância em $\delta_a= 1,51$ ppm e $\delta_b= 2,08$ ppm, que são característicos do metileno e metino $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ respectivamente e $\delta_f= 4,80$ ppm do grupo NH_2 (Ma *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2016). De acordo com os resultados de $^1\text{H-RMN}$ pode-se confirmar a presença do éster na PAM 4115 SH devido à presença do pico referente aos prótons nos grupos metileno ligado ao oxigênio (O-CH_2) $\delta_e= 4,44$ ppm (Sun *et al.*, 2016). O pico intenso em $\delta= 4,70$ ppm é referente ao pico de ressonância da água deuterada (D_2O) (Ma *et al.*, 2013; Sun *et al.*, 2016).

Os demais picos no espectro de $^1\text{H-RMN}$ juntamente com os grupos metino e metileno já aqui relatados confirmam a presença do monômero (acrilóiloxi) etiltrimetilamônio também chamado de acrilato de dimetilamino (etil) quaternizado (DMAEA-Q), devido à presença do próton do amônio quaternário N^+ $(\text{CH}_3)_3$ em $\delta_c= 3,10$ ppm e dos prótons de grupos metileno em CH_2-N^+ $\delta_d= 3,63$ ppm (GUAN *et al.*, 2016; Ma, Fu, *et al.*, 2017; Sun *et al.*, 2016). Com os resultados obtidos para

as PAM catiônicas juntamente com os espectros de IFTR para estas, se confirmou a presença de carga catiônica para estes polímeros. Como a PAM 4800 SH apresentou maior intensidade nas bandas referentes a carga catiônica, isto pode ser um indicativo de uma maior carga iônica presente neste polímero.

5.1.2 Densidade de carga superficial presente nas PAMs

As DCS das PAMs estudadas, obtidas por titulação coloidal, podem ser visualizadas na Tabela 5, em meq.g⁻¹ e também em %mol, obtidos com base em Bolto e Gregory (2007). Os resultados obtidos demonstraram a presença de DCS negativa nas PAMs 920 SH e 912 SH, que não foi possível observar nos resultados de composição das PAMs. Devido a DCS negativa destas PAMs estar abaixo de 10 %mol (920: 0,86 %mol e 912: 1,84 %mol), as bandas referentes aos grupos funcionais COO⁻ e C=O, possivelmente, foram sobrepostas por outras bandas na análise de FTIR (Arinaitwe, 2008). Como esperado a PAM 920 SH, relatada pelo fabricante como não-iônica, apresentou uma DCS negativa quase nula. A pequena porção de DCS negativa se deve, possivelmente, às reações de hidrólise no grupo amida no processo de fabricação, como já relatado por outros pesquisadores para PAMs não-iônicas (Bolto e Gregory, 2007; Kitchener, 1972; Rodrigues, 2008). Os resultados de DCS para a PAM 945 SH corroboram os resultados obtidos nos espectros de FTIR, que já mostravam a presença de grupos aniônicos (COO⁻) para esta PAM. A PAM 945 SH apresentou grupos aniônicos nos ensaios de FTIR, possivelmente, devido à sua DCS negativa ser maior do que as demais PAMs estudadas e também por esta ser maior que 10 % em mol.

Tabela 5: Resultados dos ensaios de DCS negativa para PAM 920 SH, PAM 912 SH e PAM 945 SH e DCS positiva para PAM 4115 SH e PAM 4800 SH em meq.g⁻¹ e %mol. Condições experimentais: pH natural (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5; 945 SH pH 7; 4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2), T: 25 °C.

PAM	DCS (meq.g ⁻¹)	DCS (%mol)
920 SH	0,03 ± 0,05	0,86
912 SH	0,18 ± 0,08	1,84
945 SH	2,13 ± 0,43	15,51
4115 SH	0,56 ± 0,04	10,01
4800 SH	2,85 ± 0,40	29,41

Para as PAMs catiônicas os resultados mostraram uma maior DCS positiva para a PAM 4800 SH quando comparada à PAM 4115. Este resultado corrobora com os resultados dos espectros de FTIR, onde maiores intensidades foram encontradas para as bandas referentes ao monômero DMAEA-Q (monômero que forma a carga catiônica em solução aquosa) para PAM 4800 SH quando comparada à PAM 4115 SH.

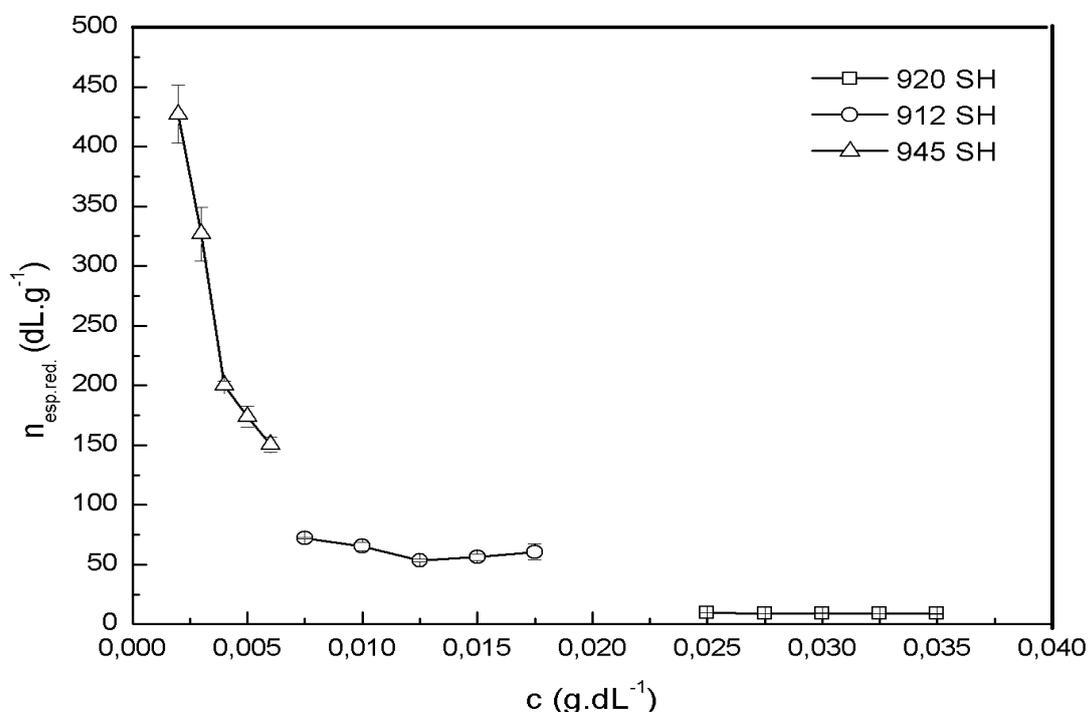
5.1.3 Comportamento das PAMs em solução

A $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função da concentração das PAMs 920 SH, 912 SH e 945 SH pode ser visualizada na Figura 17. Nota-se a grande diferença de viscosidades entre as PAMs aniônicas e a PAM não-iônica. As PAMs aniônicas obtiveram resultados de $\eta_{\text{esp.red.}}$ muito superior à PAM 920 SH, que apresentou $\eta_{\text{esp.red.}}$ entre 9,51 e 8,88 dL.g⁻¹, mesmo que os ensaios para a PAM 920 SH tenham sido realizados em concentrações mais elevadas que as demais. Entre as PAMs aniônicas os resultados de $\eta_{\text{esp.red.}}$ da PAM 912 SH ($\eta_{\text{esp.red.}}$ 72,19 – 53,45 dL.g⁻¹) apresentaram-se menores que os resultados da PAM 945 SH ($\eta_{\text{esp.red.}}$ 427,18 – 150,48 dL.g⁻¹), por mais que concentrações mais elevadas de PAM 912 SH tenham sido utilizadas no ensaio de viscosidade.

Esta variação da viscosidade entre as PAMs 945 SH, 912 SH e 920 SH, possivelmente, decorre das diferentes DCS presentes nas PAMs. As cargas iônicas em meio aquoso causam repulsões eletrostáticas entre os grupos funcionais ionizados na cadeia polimérica levando a uma conformação de maior volume hidrodinâmico (Arinaitwe e Pawlik, 2013; Kulicke e Clasen, 2004; Rattanakawin e Hogg, 2007). Uma conformação de maior volume hidrodinâmico dificulta o escoamento da solução, levando a maiores tempos de escoamento, que refletem em um aumento na viscosidade da solução polimérica (Canevarolo, 2006; Mano e Mendes, 2004). Deste modo, mesmo que as concentrações da PAM 920 SH utilizadas no ensaio de viscosidade sejam maiores, as viscosidades específicas reduzidas obtidas no ensaio, serão menores quando comparada às da PAM 945 SH. Da mesma forma a PAM 912 SH tem viscosidade intermediária entre as PAMs 945 SH e 920 SH, devido a apresentar DCS entre as destas PAM. Outro motivo de maiores DCS levarem a maiores viscosidades é maior razão

molar de NAAA nas PAMs aniônicas, este monômero tem maior MM o que reflete em maiores viscosidades.

Figura 17: $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função da concentração para as PAM 920 SH, 912 SH e 945 SH. Condições experimentais: T: 25°C; pH natural (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5 e 945 SH pH 7).

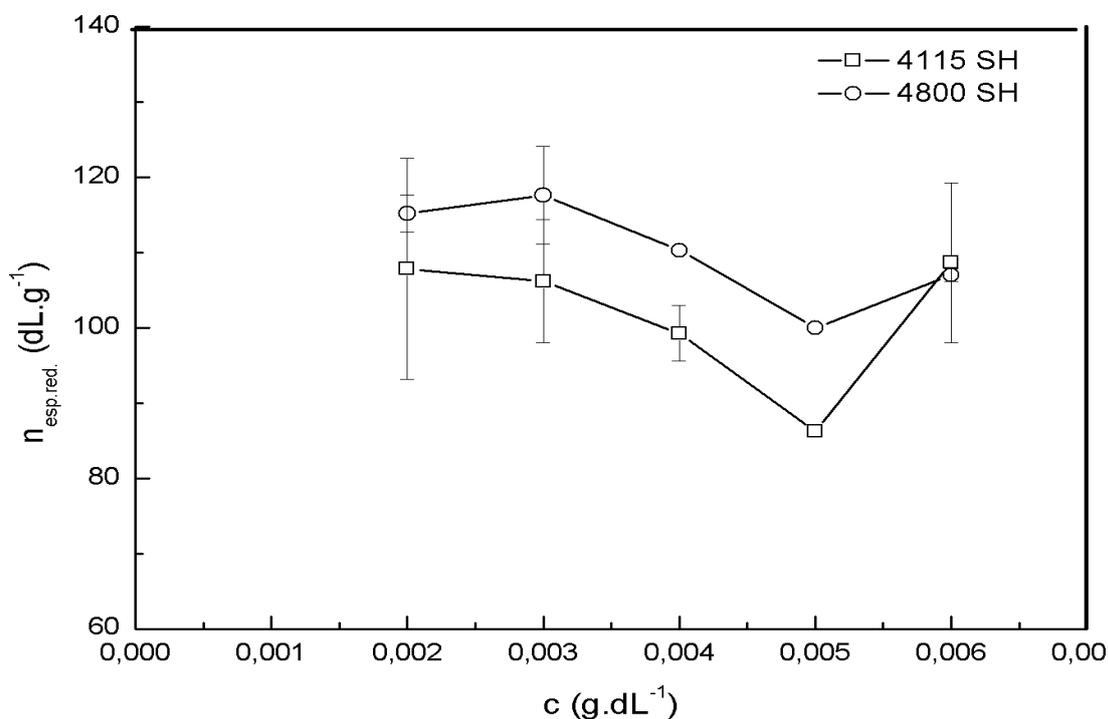


Os resultados dos ensaios de $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função da concentração para as PAMs catiônicas podem ser visualizados na Figura 18. As PAMs catiônicas demonstraram viscosidades similares (com as viscosidades variando de 91,18 à 108,66 $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ para PAM 4115 SH e 117,65 à 100 $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ PAM 4800 SH), sendo que a PAM 4800 SH apresentou maior viscosidade que a PAM 4115 SH.

Era esperado que a PAM 4800 SH apresentasse uma viscosidade muito superior a PAM 4115 SH devido a DCS da PAM 4800 SH ser muito superior. A maior quantidade de grupos iônicos presentes nas macromoléculas da PAM 4800 SH, conforme os resultados de DCS e FTIR, levam a maior presença de cargas catiônicas em solução devido à dissociação desses grupos em meio aquoso, o que iria refletir em maior volume hidrodinâmico e conseqüentemente maiores viscosidades (Kulicke e Clasen, 2004). Esta maior DCS é reflexo de uma maior razão molar de DMAEA-Q do que de AAm para a PAM 4800 SH, e este fato também levaria a maior viscosidade para esta PAM, pois o monômero de DMAEA-Q apresenta maior MM e assim, possivelmente levaria a maiores viscosidades.

Uma possível teoria para esta pequena variação entre as viscosidades das PAMs catiônicas, mesmo com grandes diferenças de DCS (PAM 4800 SH 29,41 meq.g⁻¹ e PAM 4115 10,01 meq.g⁻¹), é que com 10,01 meq.g⁻¹ as PAMs catiônicas (com esta composição química que foi determinada) já estão quase em sua conformação máxima de volume hidrodinâmico em solução. Sendo assim, uma maior DCS irá refletir em pouca alteração da viscosidade da solução, por aumentar pouco o volume hidrodinâmico das macromoléculas.

Figura 18: $\eta_{\text{esp,red.}}$ em função da concentração para as PAM 4115 SH e 4800 SH. Condições experimentais: T: 25°C; pH natural (4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2).



Ao estabelecer uma comparação entre as PAMs catiônicas e as demais PAMs estudadas pode-se perceber comportamentos diferenciados em solução que, possivelmente, se devem as diferentes composições químicas das PAMs.

5.1.3.1 Influência do pH no Comportamento de Soluções de PAMs

A influência do pH no comportamento de soluções de PAMs pode ser visualizada na Figura 19, onde avaliou-se o pH natural (920 SH pH 6,5; 912 SH pH 6,5; 945 SH pH 7; 4115 SH pH 4 e 4800 SH pH 4,2), o pH 3,5 e o pH 10,5. A acidificação e alcalinização das soluções de PAM em estudo refletiram em uma redução na $\eta_{\text{esp,red.}}$ para todas as PAMs estudadas. A acidificação reduz a $\eta_{\text{esp,red.}}$ de forma mais pronunciada para as PAMs aniônicas. O inverso ocorre para as

PAMs catiônicas, a alcalinização reflete em redução da $\eta_{\text{esp.red.}}$ mais pronunciada. A PAM não-iônica sofre poucos efeitos com a alteração de pH, possivelmente porque contém DCS quase nula e, portanto, sua conformação de menor volume hidrodinâmico em solução é menos suscetível a mudanças na sua conformação pela presença de íons em solução.

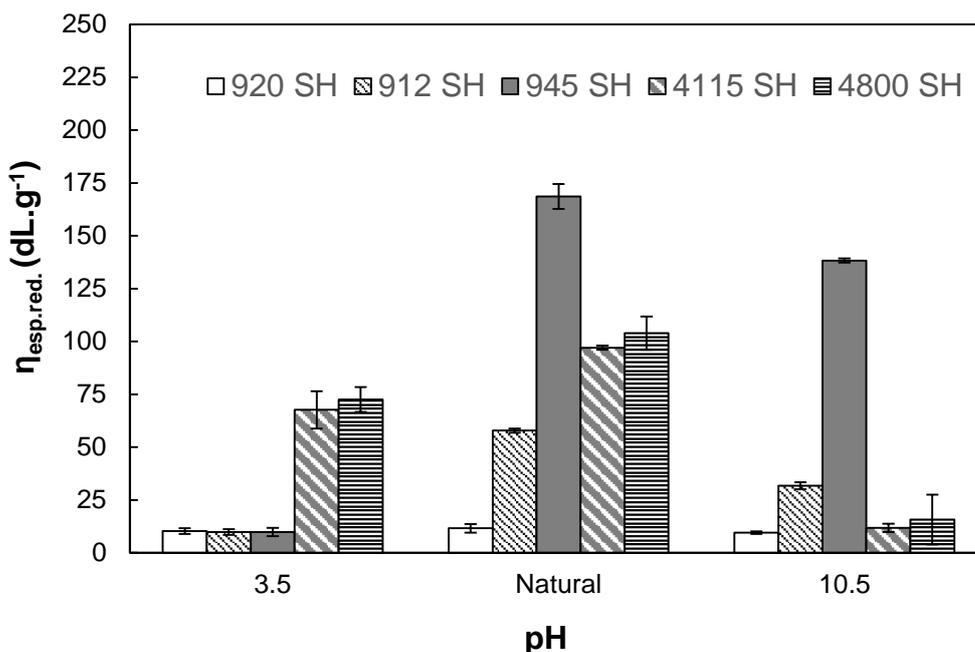
Os resultados encontrados para acidificação a pH 3,5 mostram que as PAMs aniônicas reduzem sua $\eta_{\text{esp.red.}}$ para os níveis da PAM não-iônica, o que está associado possivelmente a reduções na DCS dos polímeros. A diminuição da DCS leva à redução da viscosidade da PAM pela diminuição da repulsão eletrostática e consecutivamente do volume hidrodinâmico das cadeias em solução. Assim as PAMs reduzem a sua viscosidade porque um volume hidrodinâmico menor reduz o tempo de fluxo das macromoléculas. Baltar (2010) relata em seu estudo que uma redução acentuada do pH pode levar a perda do caráter aniônico que ocorre por incorporação de íons H^+ pelo grupamento carboxil (efeito chamado pelo autor de hidrólise). A perda do caráter aniônico também foi observada nos estudos de Rodrigues (2008) onde o potencial zeta das macromoléculas foi reduzido com a acidificação da solução até a neutralidade em pH 2, neste estudo este resultado também foi associado ao efeito a hidrólise. Arinaitwe (2008), analisando espectros de infravermelho de PAM aniônicas a pH natural e 3,5, obteve resultados de redução da intensidade de bandas de FTIR de grupos carboxilato (COO^-) e aumento de intensidade de grupos carboxílicos (COOH), este relatou como uma protonação do grupo carboxilato pela adição de ácido, reação conforme Equação 16. O efeito de redução da viscosidade é observado com maior intensidade para a PAM 945 SH porque esta contém uma maior quantidade de grupos iônicos em sua macromolécula (Kulicke e Clasen, 2004).



Para as PAMs catiônicas, a acidificação da solução a 3,5 reflete em uma redução mais amena da viscosidade quando comparada às PAMs aniônicas. O pH 3,5, possivelmente reflete em poucas alterações na viscosidade das PAM catiônicas, possivelmente, porque sua DCS é pouco reduzida por esta modificação do pH. Uma alteração mais pronunciada da viscosidade talvez

puddesse acontecer em pH mais ácido que o utilizado, visto que o pH natural das PAM catiônicas é próximo de 4. No trabalho de Saveyn *et al.* (2008) este relata que para PAMs catiônicas a redução pronunciada do pH poderia levar a hidrólise ácida.

Figura 19: Influência do pH no comportamento das soluções de PAM. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL⁻¹; [912 SH] :0,015 g.dL⁻¹; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL⁻¹; pH: 3,5; natural e 10,5; T: 25 °C.



Conforme algumas teorias, o aumento de íons negativos (OH^-) na solução poderia levar ao aumento do volume hidrodinâmico das cadeias moleculares de PAMs aniônicas devido a interações eletrostáticas repulsivas, mas para as PAMs 920 SH, 912 SH e 945 SH observou-se o efeito inverso (Dobrynin e Rubinstein, 2005). Este mesmo resultado foi obtido por Arinaitwe e Pawlik, (2013) e Makogon *et al.* (1987) em seus estudos. Ambos relataram que isso ocorreu devido à blindagem dos grupos carboxílicos carregados por íons de sódio, possível reação que ocorre pode ser visualizada na Equação 17. Assim, com a neutralização de alguns grupos iônicos, ocorre a redução da DCS, diminuindo o volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução o que leva a uma redução na viscosidade. Outra hipótese é a redução da DCS com a alcalinização da solução por hidrólise, como no trabalho de Rodrigues (2008) onde foi verificada a redução da DCS acima de pH 8 relatada como causa de uma possível hidrólise.



Ao se avaliar a viscosidade das PAMs catiônicas com a alcalinização da solução a pH 10,5 vemos uma redução acentuada como visualizado para as PAMs aniônicas em pH 3,5. Possíveis alterações na DCS podem ter influenciado na redução da viscosidade. No trabalho de Rodrigues, (2008) observou-se uma inversão da carga catiônica para uma baixa carga aniônica nas PAMs explicado pela neutralização das cargas por OH⁻. Uma redução da DCS com a alcalinização em análises de DCS para PAMs catiônicas também foi relatada por Kam e Gregory (1999). Uma possível hipótese para redução da DCS é a hidrólise das PAMs catiônicas, assim como relataram Aksberg e Wagberg (1989) e Saveyn *et al.* (2008), de que a hidrólise básica dos grupos éster pode ter levado à geração de grupos aniônicos na macromolécula da cadeia principal (Figura 4). Assim, além da reversão da carga, para uma DCS aniônica baixa, uma redução da MM também poderá ter ocorrido. Os grupos aniônicos formados também podem ser blindados pelos íons sódio, conforme a teoria já relatada (Arinaitwe e Pawlik, 2013; Makogon *et al.*, 1987). De acordo com as hipóteses levantadas a viscosidade seria reduzida pela diminuição da DCS que leva a diminuição do volume hidrodinâmico das macromoléculas de PAMs catiônicas e/ou da redução da MM.

5.1.3.2 Influência do tempo de armazenamento das soluções na viscosidade de soluções de PAMs

Os resultados dos ensaios de $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função do tempo de armazenamento das amostras podem ser visualizados na Figura 20. Os resultados demonstraram uma redução na $\eta_{\text{esp.red.}}$ com o passar do tempo de armazenamento para as PAMs estudadas. Nas PAMs de carga iônica mais baixa e não-iônica o efeito de redução da viscosidade foi observado com menor intensidade quando comparadas as PAM de maior carga iônica. Possivelmente isto se deve à baixa repulsão entre os grupos iônicos das macromoléculas em solução e também à menores viscosidades das soluções. Quanto maior a DCS presente nas macromoléculas, maior seu volume hidrodinâmico e, conseqüentemente, maior a viscosidade da solução, o que pode refletir na geração de aglomerados em solução (Rattanakawin e Hogg, 2007).

O efeito de envelhecimento é relatado por alguns autores como sendo decorrente de possíveis reações de hidrólise aquosa ou de desemaranhamento de cadeias (Arinaitwe, 2008; Bolto e Gregory, 2007; Gardner, Murphy e Geehan, 1978; Owen *et al.*, 2002). Conforme o trabalho de Arinaitwe (2008) ao estudar PAMs aniônicas, um aumento do pH seria verificado ao ocorrer reações de hidrólise dos grupos carboxílicos pela liberação de íons OH^- . Como pode ser observado na Figura 21, que mostra os resultados da influência do tempo de armazenamento no pH das amostras de PAM, nenhum efeito significativo no pH pode ser observado para as PAMs estudadas. Sendo assim o efeito que, possivelmente, ocorre e reflete na redução da viscosidade das soluções com o passar do tempo de armazenamento seria o de desemaranhamento de cadeias (Bolto e Gregory, 2007; Gardner, Murphy e Geehan, 1978; Owen *et al.*, 2002). O que está de acordo com trabalhos de autores que relatam que a hidrólise por ação da água ocorre somente com o passar de alguns meses e não com o passar de uma semana como estudado neste trabalho e como realmente ocorre com o uso destes materiais na indústria (Henderson e Wheatley, 1987; Saveyn *et al.*, 2008).

A PAM 945 SH apresentou um acréscimo na viscosidade no tempo de 3 h e um decréscimo acentuado no tempo de 12 h. Este efeito foi relatado por Owen *et al.* (2002) como causa de um alto emaranhamento das cadeias de PAM que geram aglomerados de cadeia levando ao aumento da viscosidade. A PAM 4800 SH também apresentou um pico de viscosidade às 6 h. A redução da viscosidade às 24 h para as PAMs 945 SH e 4800 SH refletem possivelmente que os aglomerados foram desfeitos. Esta teoria é relatada por (Owen *et al.*, 2002). A viscosidade das PAMs retorna a aumentar em 24 h e cai aos poucos com o tempo (devido a pequenos aglomerados serem desfeitos) até 168 h de armazenamento, quando volta a subir. Estes resultados demonstram a instabilidade das PAMs de maior DCS em solução.

Figura 20: Influência do tempo na $\eta_{\text{esp. red.}}$ das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL⁻¹; [912 SH]: 0,015 g.dL⁻¹; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL⁻¹; pH: Natural; T: 25 °C.

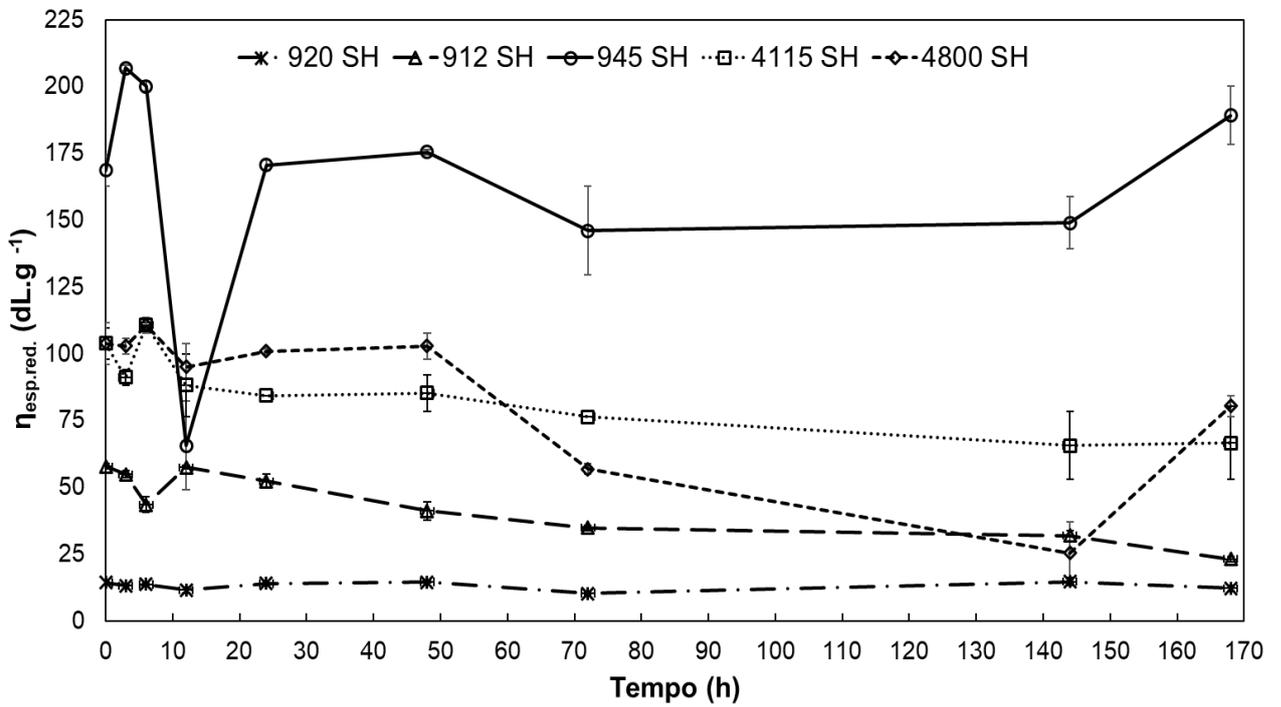
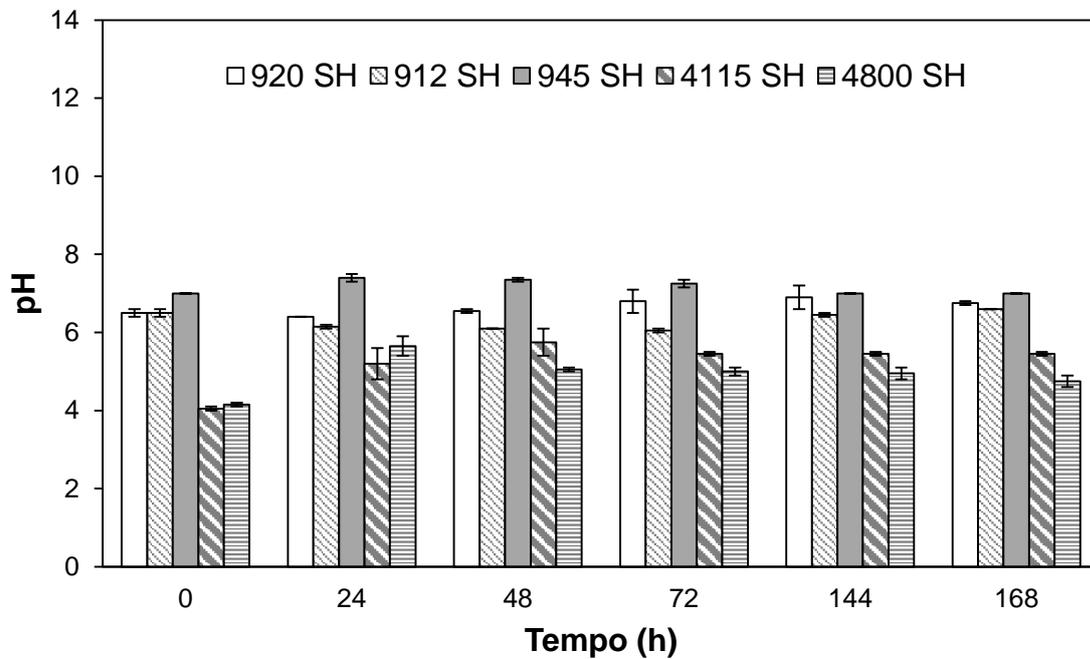


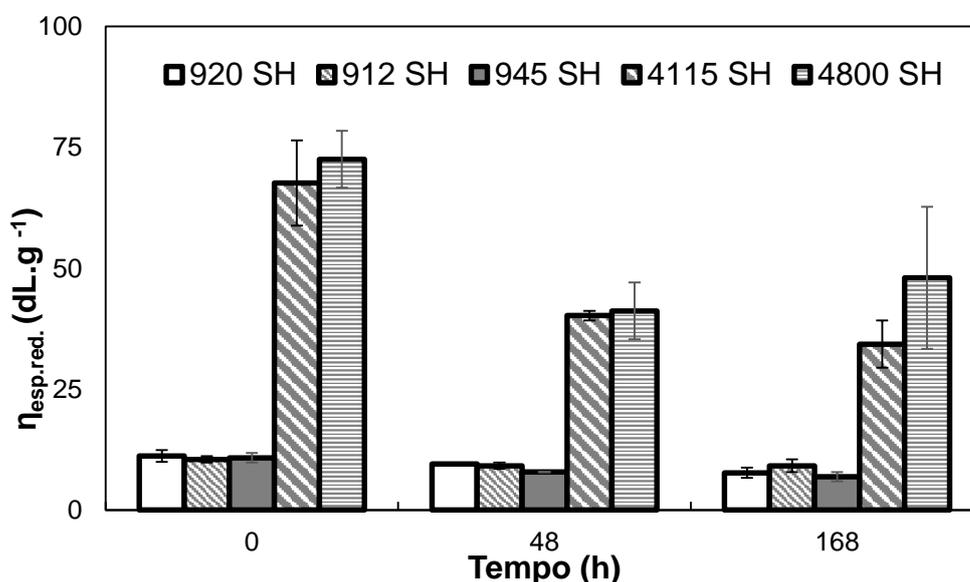
Figura 21: Influência do tempo no pH das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL⁻¹; [912 SH]: 0,015 g.dL⁻¹; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL⁻¹; pH: Natural; T: 25 °C.



5.1.3.3 Influência do pH e do tempo de armazenamento na viscosidade de soluções de PAMs

Os resultados dos ensaios de $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função do tempo de armazenamento das amostras que tiveram seu pH alterado para 3,5 após o preparo pode ser visualizado na Figura 22. Para as PAM aniônicas e para a PAM não-iônica a acidificação da solução reduziu levemente suas viscosidades com o passar de uma semana de armazenamento. Este resultado, possivelmente é decorrente de maiores reduções da DCS com o passar do tempo de armazenamento, já que possíveis alterações conformacionais podem ter ocorrido. Estas alterações conformacionais com o tempo podem ter possibilitado maiores interações do ácido com partes mais internas do “novelo” de macromoléculas. O mesmo efeito pode ter ocorrido para as PAMs catiônicas, mas para estas a redução da viscosidade foi mais acentuada, possivelmente porque esta tem mais cargas iônicas que ainda não interagiram com ácido.

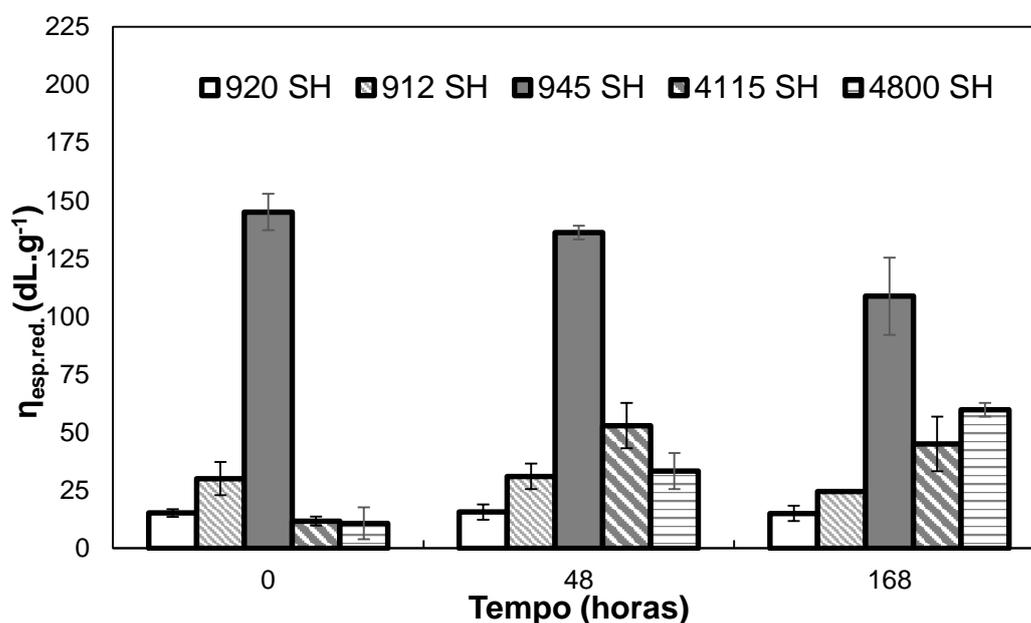
Figura 22: Influência do tempo na $\eta_{\text{esp.red.}}$ das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL⁻¹; [912 SH]: 0,015 g.dL⁻¹; [945 SH; 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL⁻¹; pH:3,5; T: 25 °C.



Os resultados dos ensaios de $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função do tempo de armazenamento das amostras que tiveram seu pH alterado para 10,5 após o preparo pode ser visualizado na Figura 23. Uma redução na viscosidade das PAMs 912 SH e 945 SH é observada com o passar das horas de armazenamento, que possivelmente ocorre por maiores reduções da DCS com

o passar do tempo devido a alterações conformacionais das cadeias em solução, como anteriormente já relatado (5.1.3.2). Devido à conformação de menor volume hidrodinâmico da PAM 920 SH, a alcalinização da solução não mostra efeitos significativos em sua viscosidade com o passar de 168 h. Para as PAMs catiônicas, o passar do tempo de armazenamento leva a um aumento na viscosidade da solução. Utilizando da possibilidade de ocorrer uma inversão das cargas da macromolécula em ambiente alcalino. Conforme teorias citadas no item 5.1.3.1, podemos explicar que ocorreu um aumento da quantidade de cadeias aniônicas que são menos afetadas pela alcalinidade do que as PAMs catiônicas. Assim quanto maior a quantidade de cadeias de carga aniônica em solução, maior será o volume hidrodinâmico e consecutivamente maior a viscosidade. Como relatado no item 5.1.3.2, possivelmente ocorra uma redução da DCS negativa de PAMs com carga aniônica a pH 10,5.

Figura 23: Influência do tempo na $\eta_{\text{esp,red}}$ das soluções de PAMs. Condições experimentais: [920 SH]: 0,0325 g.dL⁻¹; [912 SH]: 0,015 g.dL⁻¹ [945 SH: 4115 SH; 4800 SH]: 0,005 g.dL⁻¹; pH:10,5; T: 25°C.



5.1.4 Massa molar viscosimétrica média das PAMs

Os parâmetros K e a da equação de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) foram determinados de acordo com as características intrínsecas dos polímeros, solvente e temperatura e estes podem ser visualizados na Tabela 6. As constantes K e a para as PAMs aniônicas e não-iônica foram obtidas dos estudos de Klein e Conrad (1978) de acordo com a DCS do polímero no solvente de NaCl 0,5 M a

25°C. Para as PAMs catiônicas, as constantes K e a foram obtidas de acordo com os estudos de Griebel e Kulicke (1992) em 1 M de NaCl a 25°C.

Tabela 6: Parâmetros K e a da equação de Mark-Houwink-Sakurada para as PAMs.

PAM	K (dL.g ⁻¹)	a	Solução	T (°C)	Meros	DC (%mol)	Referência
920 SH	$7,05 \times 10^{-5}$	0,77	0,5 M NaCl	25	AAm, NAAA	0,86	(Klein e Conrad, 1978)
912 SH	$6,95 \times 10^{-5}$	0,78	0,5 M NaCl	25	AAm, NAAA	1,84	(Klein e Conrad, 1978)
945 SH	$6,26 \times 10^{-5}$	0,82	0,5 M NaCl	25	AAm, NAAA	15,51	(Klein e Conrad, 1978)
4115 SH	$6,74 \cdot 10^{-5}$	0,74	1 M NaCl	25	AAm, DMAEA-Q	10,01	(Griebel e Kulicke, 1992)
4800 SH	$1,29 \cdot 10^{-5}$	0,84	1 M NaCl	25	AAm, DMAEA-Q	29,41	(Griebel e Kulicke, 1992)

As curvas de $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função da concentração para as PAMs estudadas são mostradas nas Figuras 24, 25. As curvas foram extrapoladas a concentrações limite e a viscosidade intrínseca foi determinada.

Figura 24: Variação da $\eta_{\text{esp.red.}}$ em função da concentração para as PAM 920 SH, 912 SH e 945 SH em 0,5 M de NaCl. Condições experimentais: pH: natural; T: 25°C.

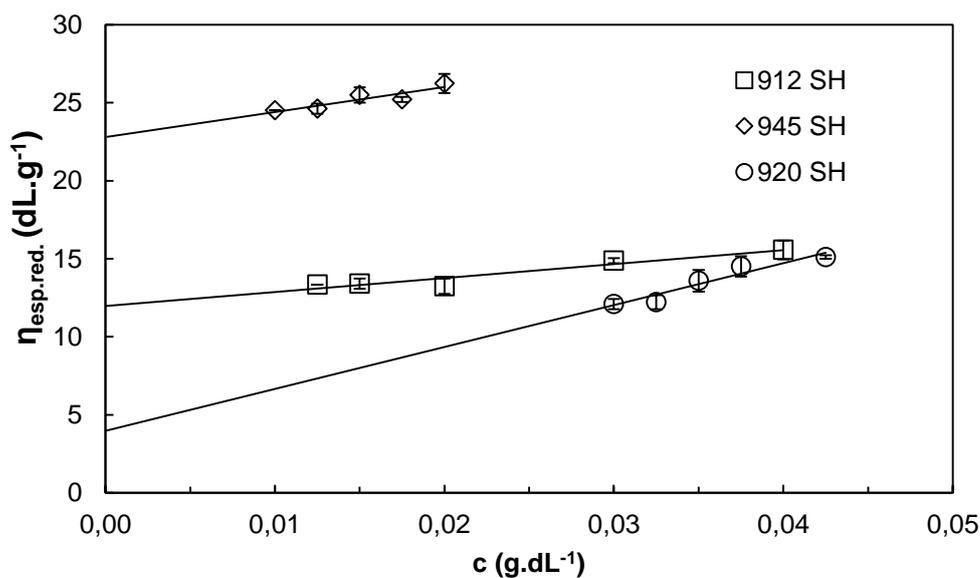
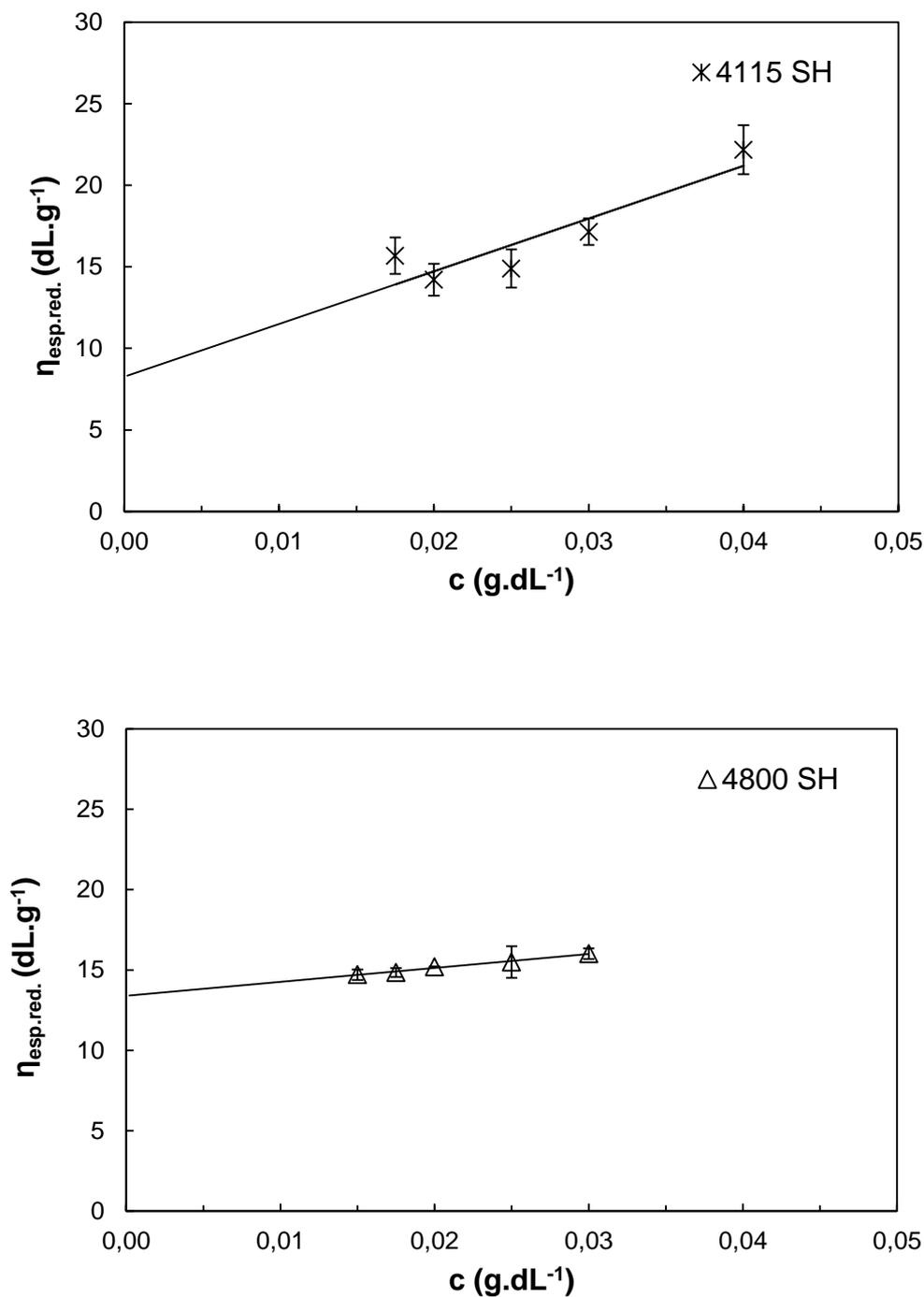


Figura 25: Variação da $\eta_{\text{esp. red.}}$ em função da concentração para as PAM 4115 SH e 4800 SH em 1 M de NaCl. Condições experimentais: pH: natural; T: 25 °C.



Calculou-se os resultados de massa molar viscosimétrica média (M_v) utilizando a equação da MHS, como pode ser visualizado na Tabela 7, onde todos os polímeros apresentaram $M_v = 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ e, conseqüentemente, podem ser considerados polímeros de alta massa molar.

Tabela 7: Parâmetros das curvas de $\eta_{\text{esp.red}}$ em função da concentração, $[\eta]$ obtida e M_v calculada para todas as PAMs estudadas.

PAM	Equação	R ²	$[\eta]$ (dL.g ⁻¹)	M_v (g.mol ⁻¹)
920 SH	$y = 268,53x + 3,97$	0,92	3,97	$1,4 \times 10^6$
912 SH	$y = 89,56x + 11,98$	0,96	11,98	$5,2 \times 10^6$
945 SH	$y = 161,08x + 22,79$	0,83	22,79	$6,3 \times 10^6$
4115 SH	$y = 323,64x + 8,25$	0,82	8,25	$7,5 \times 10^6$
4800 SH	$y = 86,62x + 13,39$	0,99	13,39	$14,5 \times 10^6$

Muitos estudos relatam uma grande influência da massa molar sobre a eficiência das PAMs no processo de floculação. No presente trabalho devido à pequena diferença entre as M_v dos polímeros estudados, esta característica não deve ser um fator determinante para os resultados de floculação (Owen *et al.*, 2002).

5.2 AGREGAÇÃO DE PARTÍCULAS DE CAULIM POR PAMs

A influência da concentração de PAM na remoção da turbidez e remoção de turbidez percentual pode ser visualizada na Figura 26 e 27. De acordo com os resultados podemos ver que as PAMs apresentaram menores resultados de turbidez residual, ou seja maiores resultados de remoção turbidez percentual, nas concentrações de 0,5 ppm para PAM 912 SH (remoção de 26%), 1 ppm para PAM 4800 SH (remoção de 85%) e 2,5 ppm para as PAMs 920 SH e 4115 SH (remoção de respectivamente de 74% e 77%). A PAM 4800 SH se destaca sobre as demais devido ao fato de apresentar o maior percentual de remoção em concentração menor que as PAMs 912 SH e 4115 SH, que obtiveram resultados próximos a esta, mas com a utilização de maior quantidade de PAM.

A PAM 945 SH não apresentou resultados positivos de remoção de turbidez, obtendo assim turbidez residual para todas as concentrações estudadas acima de 300 NTU. O resultado para PAM 945 SH indica que esta não tem aplicação na remoção de partículas de caráter negativo, o que possivelmente, se deve à presença de cargas negativas na macromolécula. As cargas iônicas negativas na macromolécula possivelmente dificultaram a aproximação e adsorção do polímero sobre a partícula de caulim, devido a interações repulsivas

entre as cargas. Deste modo, a concentração escolhida para continuar os estudos de floculação com a PAM 945 SH foi a de 1 ppm. As PAMs aniônicas são estudadas para utilização na remoção de metais, onde a sua característica aniônica é favorável, ao contrário de como foi visualizado com partículas de carga negativa, devido à sua interação com cargas positivas (Fink, 2011).

Figura 26: Turbidez residual em função da concentração das PAMs. Condições experimentais: Ti: 310 NTU; caulim [1 g.L⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8.

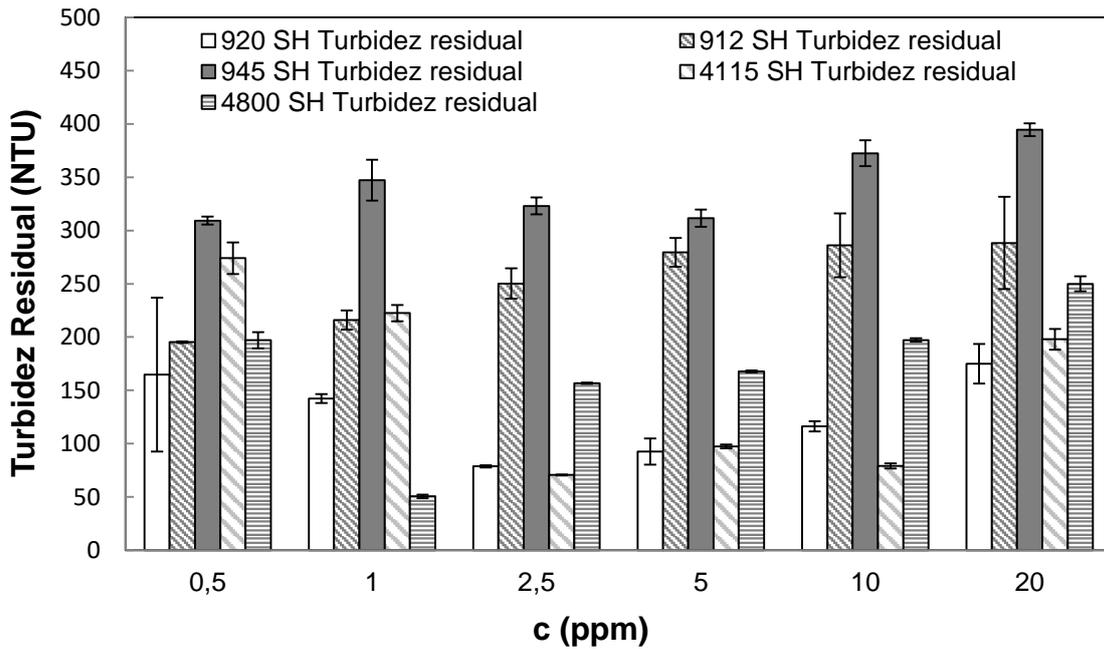
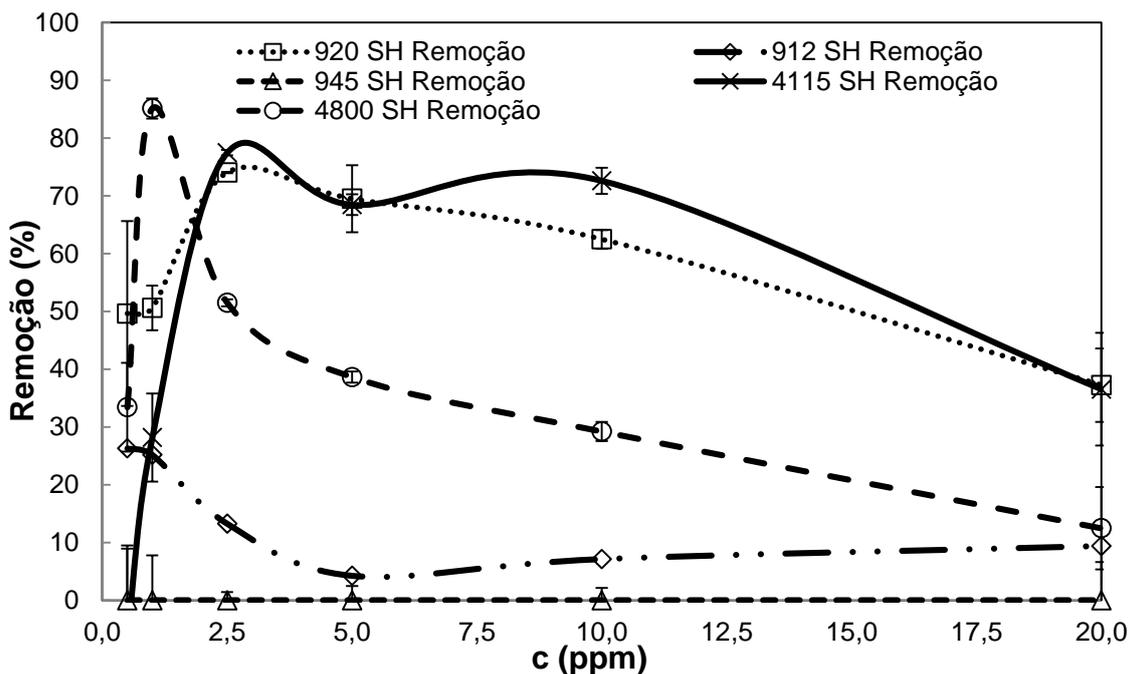


Figura 27: Percentual de remoção de turbidez em função da concentração das PAMs. Condições experimentais: Ti: 310 NTU; caulim [1 g.L⁻¹]; V: 0,5 L; T:25 °C; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8.



Os melhores resultados de remoção percentual de turbidez são das PAMs catiônicas, possivelmente devido à carga iônica positiva que assume em meio aquoso, que leva a interações atrativas entre as cargas negativas presentes na partícula de caulim, resultando em melhores adsorções das cadeias de polímero sobre a partícula de caulim. O mecanismo de adsorção da PAM catiônica sobre as partículas de caulim ocorreu, possivelmente, por eletrossorção. Bolto e Gregory, 2007; Yu *et al.*, 2006 relatam em seus trabalhos que este mecanismo de adsorção de polímeros catiônicos sobre partículas de caráter negativo. Devido a ocorrer uma boa remoção de turbidez pelas PAMs catiônicas, o mecanismo de floculação que ocorre possivelmente é o de *pontes poliméricas*. Caso os resultados de remoção de turbidez obtidos fossem baixos utilizando PAMs catiônicas, possivelmente o mecanismo de floculação seria *floculação patch*. A PAM 4800 SH apresentou maior percentual de remoção de turbidez, possivelmente devido a conter maior DCS positiva que PAM 4115 SH, o que possibilita maiores interações atrativas com as partículas de caulim.

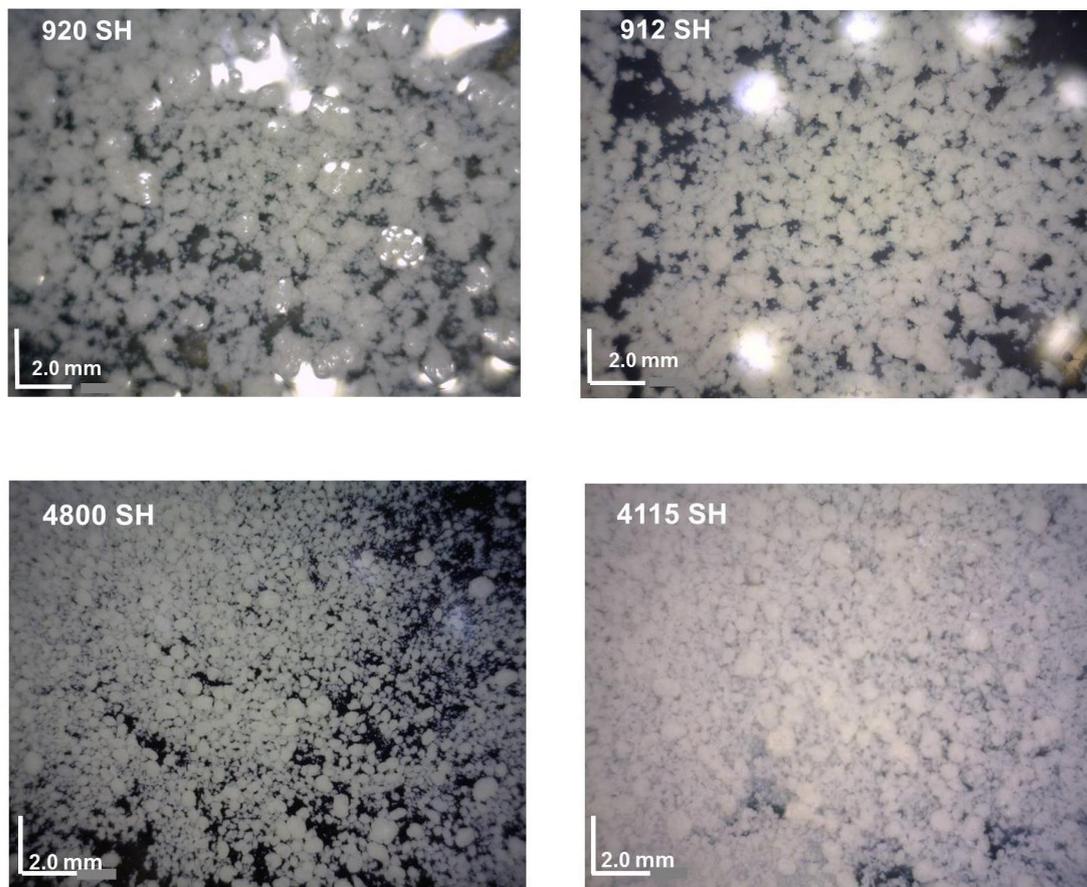
A PAM 920 SH apresentou um potencial de remoção próximo à PAM 4115 SH, mas inferior a este, possivelmente devido à sua neutralidade. Este resultado se deve à ausência de cargas catiônicas na PAM 920 SH que impossibilitaria maior interação com a partícula de caulim por eletrossorção. Assim, o mecanismo de adsorção que possivelmente ocorre para PAM 920 SH é o de quimissorção por ligações de hidrogênio do grupamento amida com o caulim (Baltar, 2010; Rubio e Kitchener, 1976). Para as PAMs não-iônicas, o mecanismo de floculação de partículas de caráter negativo mais aceito pelos cientistas é o de *pontes poliméricas* que é o possível mecanismo de floculação para a PAM 920 SH (Bratby, 2006).

Para PAMs aniônicas, como já relatado, a adsorção sobre partículas de caráter negativo é dificultada, possivelmente, porque ocorrem repulsões entre as cargas negativas da macromolécula em solução e a partícula de caulim. Em contraponto à presença de pequenas quantidades de grupos iônicos negativos na cadeia polimérica, como no caso da PAM 912 SH, já foi relatada como benéfica para a floculação, pois pode possibilitar melhores interações dos grupos amida com as partículas de caulim pela conformação de maior volume hidrodinâmico e um estiramento da macromolécula que é benéfico para a floculação por *pontes*

poliméricas (Baltar, 2010). Assim como para a PAM não-iônica, o processo de floculação para PAM 912 SH também possivelmente ocorreu por *pontes poliméricas* e a adsorção por quimissorção.

Os flocos formados nos ensaios de teste de jarros somente para as concentrações de melhor eficiência de remoção são apresentados na Figura 28 para as PAMs estudadas, com exceção da PAM 945 SH. A partir dos resultados pode-se perceber que um maior tamanho de floco não necessariamente resulta em maior eficiência de floculação, pois as PAMs 912 SH e 920 SH apresentaram predominância de flocos visualmente maiores, enquanto a PAM 4115 SH e 4800 SH apresentaram visualmente a predominância de flocos com tamanhos menores. Alguns estudos indicam que a estrutura das populações de cadeias de poliméricas (presença ou ausência de ramificação) influenciam no processo de formação de flocos, formando flocos de diferentes tamanhos (Oliveira, Silveira e Rubio, 2007). Assim, a estrutura das cadeias poliméricas é um dos fatores que podem ter influenciado os tamanhos dos flocos, além das diferentes DCS e dos diferentes tipos de adsorção que ocorreram.

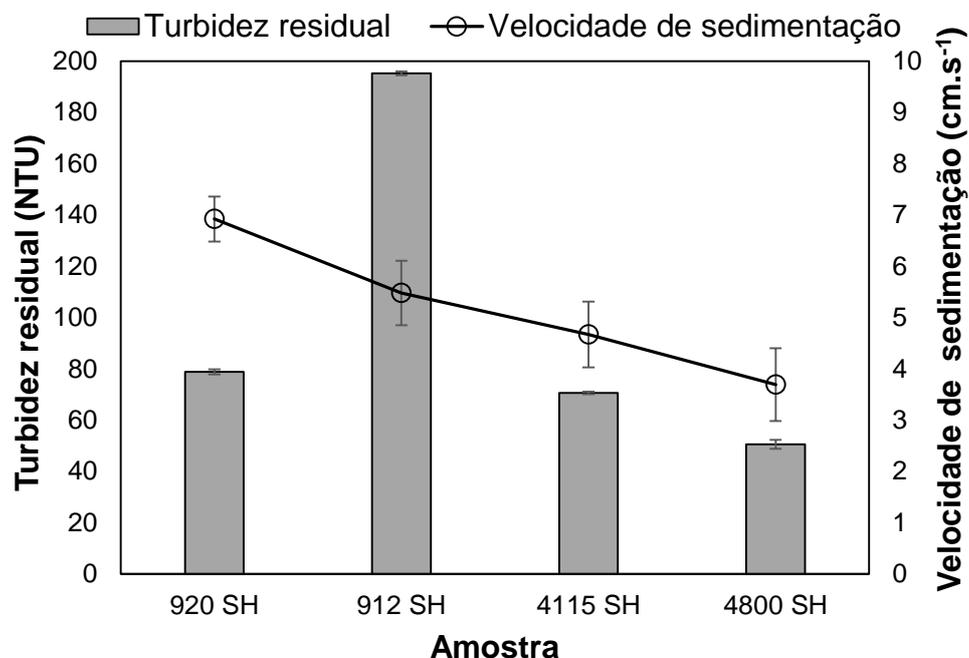
Figura 28: Fotomicrografias dos flocos formados na floculação de caulim pelas PAMs. Condições experimentais: Ampliação 25x; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8; T: 25°C; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [4800]: 1 ppm.



A turbidez residual do ensaio de teste de jarros e as velocidades de sedimentação dos flocos de caulim em função dos tipos de PAM aplicadas (nas concentrações de maior percentual de remoção de turbidez) podem ser visualizadas Figura 29. Todos os flocos formados pelas PAMs apresentam estruturas compactas e globulares. Devido à predominância de flocos menores para as PAMs 4115 SH e 4800 SH, estas apresentaram menores velocidades de sedimentação média, de $4,67 \pm 0,64$ e $3,69 \pm 0,71$ cm.s^{-1} respectivamente, quando comparadas às PAM 920 SH e 912 SH, que apresentaram visualmente a predominância de flocos maiores com velocidades de sedimentação média de $5,48 \pm 0,44$ e $6,92 \pm 0,63$ cm.s^{-1} respectivamente. As PAM 920 SH e 912 SH possuem maiores velocidades de sedimentação, possivelmente, porque seus flocos contêm maiores quantidades de partículas de caulim obtendo maior massa, o que faz estes sedimentarem mais rapidamente. Entre as PAMs 920 SH e 912 SH, a PAM 920 SH apresentou a menor velocidade de sedimentação,

provavelmente devido ao maior tamanho de floco. O mesmo explica o resultado de maior velocidade de sedimentação para a PAM 4115 sobre a PAM 4800.

Figura 29: Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função do tipo de PAM. Condições experimentais: pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,8; T: 25°C; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [4800 SH]: 1 ppm.



5.2.1 Influência do pH na floculação de partículas de caulim por PAMs

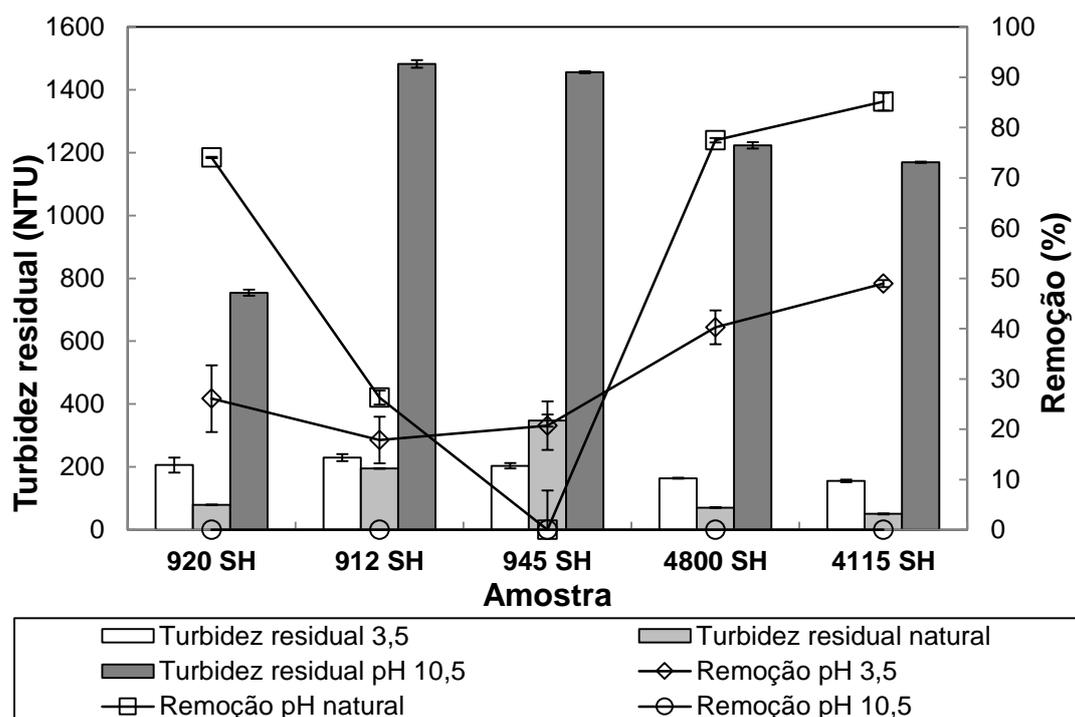
A influência do pH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez em função da concentração das PAMs nos estudos de floculação pode ser visto na Figura 30. Pode-se visualizar que a acidificação da solução permitiu a remoção de turbidez com o uso de PAM 945 SH, que a pH natural não foi observada. Para as demais PAMs estudadas a acidificação da solução reduziu a sua capacidade de remoção de turbidez. Os íons em torno das partículas de caulim podem reduzir a eficiência do processo de floculação, devido a dificultar a adsorção das macromoléculas às partículas de caulim.

Para PAM 920 SH, o percentual de remoção de turbidez reduziu de 74% para 26%, possivelmente devido ao excesso de íons (H⁺) na solução dificultar a adsorção das cadeias poliméricas. Outra possibilidade é a redução da DCS de 3% para PAM 920 SH, conforme encontrado nos ensaios de DCS, para DCS nula, que leva à redução do volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução, o

que dificulta o acesso ao monômero de AAm responsável pela adsorção da PAM às partículas de caulim (Baltar,2010). Para a PAM 912 SH, a possível redução da DCS pelo HCl é favorável devido a redução da repulsão entre as macromoléculas com carga aniônica e as partículas de caulim possibilitando melhor adsorção, mas ao mesmo tempo, a remoção de turbidez pode ser prejudicada pelo excesso de íons em solução e também pela conformação de menor volume hidrodinâmico. Assim a eficiência desta PAM em pH 3,5 se mantém aproximadamente inalterada.

A remoção de turbidez pela PAM 945 SH se tornou possível, provavelmente, devido à redução da DCS negativa da PAM em solução ácida, permitindo uma aproximação dos grupamentos amida dos polímeros às partículas de caulim, por mais que o excesso de íons em solução prejudique o processo de floculação de partículas. Outra possibilidade seria a protonação do grupo NH₂ na AAm que permite a adsorção das cadeias por eletrossorção, mas isso levaria ao aumento da viscosidade com a acidificação que não foi observado no item 5.1.3.1. (Klein, 2015; Mahdavinia *et al.*, 2004). Para as PAMs catiônicas, a redução da capacidade de floculação provavelmente se deve também ao excesso de íons em solução, já que as DCS destas PAMs sofrem poucas alterações a este pH.

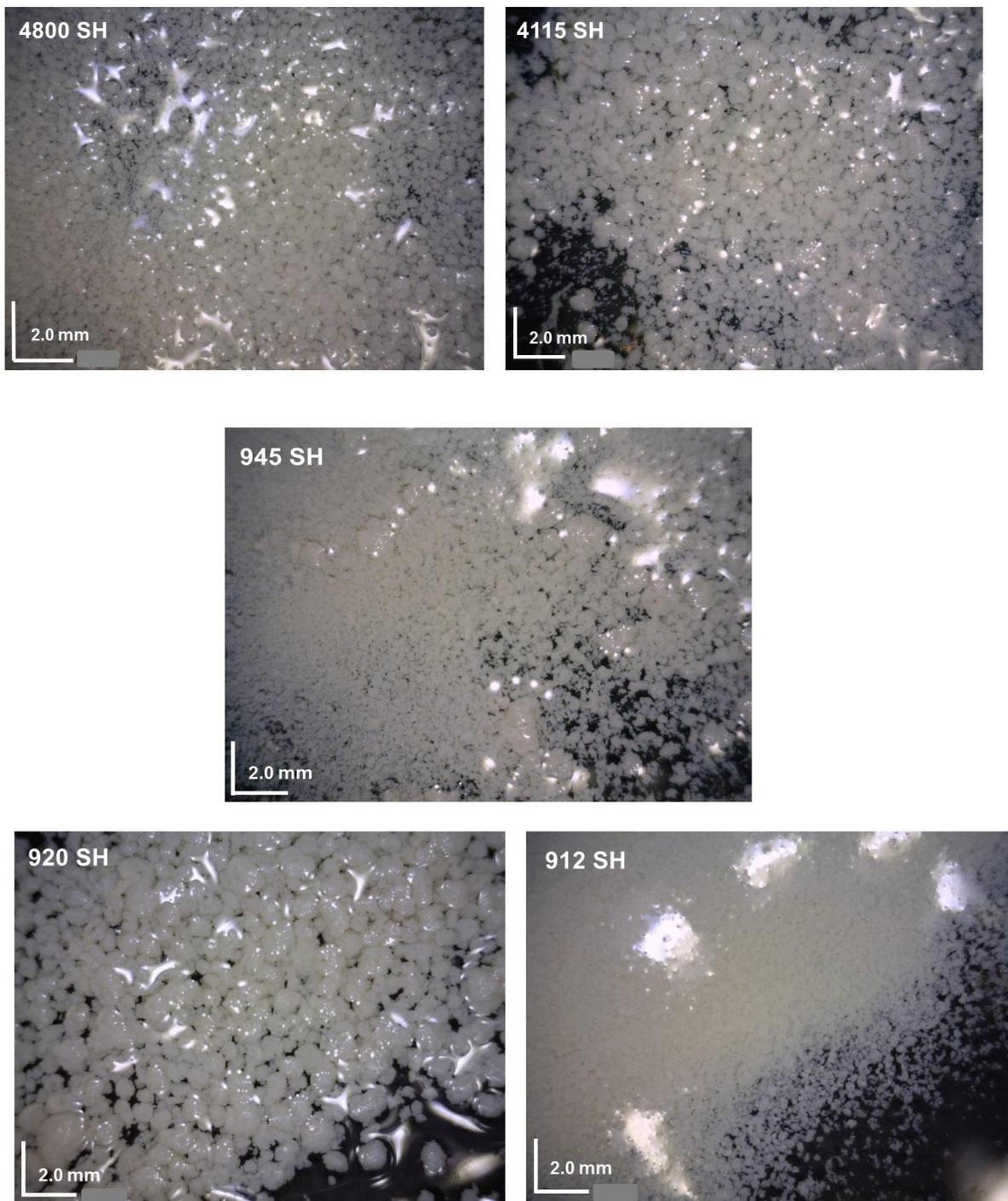
Figura 30: Influência do pH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez em função do tipo de PAM. Condições experimentais: Ti: 311 NTU; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [945 SH; 4800 SH]: 1 ppm ; caulim [1 g.L⁻¹]; V: 0,5 L; T:25 °C; pH jarros inicial: 3,5/ 7,7/ 10,5; pH jarros final: 3,5 /7,5 /10,3.



A alcalinização da solução resultou em um aumento da turvação residual obtendo percentual de remoção zero para todos os polímeros e altíssimos resultados de turbidez residual, possivelmente, devido a adição de base levar a uma maior dispersão das partículas em solução.

As fotomicrografias dos flocos formados nos testes de jarros a pH 3,5 podem ser visualizadas na Figura 31. A pH 3,5, a população de flocos formada pelas PAMs 920 SH, 4115 SH e 4800 SH não apresentaram modificações perceptíveis pelo ensaio de microscopia óptica. Os resultados demonstram que os flocos formados pelas PAM 945 SH e 912 SH não apresentam boas aplicações no processo de sedimentação devido a suas pequenas dimensões (Rodrigues, 2008). A acidificação refletiu em uma redução no tamanho dos flocos para a PAM 912 SH, mesmo que sua capacidade de remoção de turbidez tenha sofrido pouquíssima alteração. Modificações na DCS e conseqüentemente do volume hidrodinâmico das macromoléculas em solução podem ter levado a dificuldades na floculação por pontes e também dificuldades de interações com as partículas de caulim devido ao excesso de íons em solução podem ter dificultado a formação de flocos maiores (Baltar, 2010).

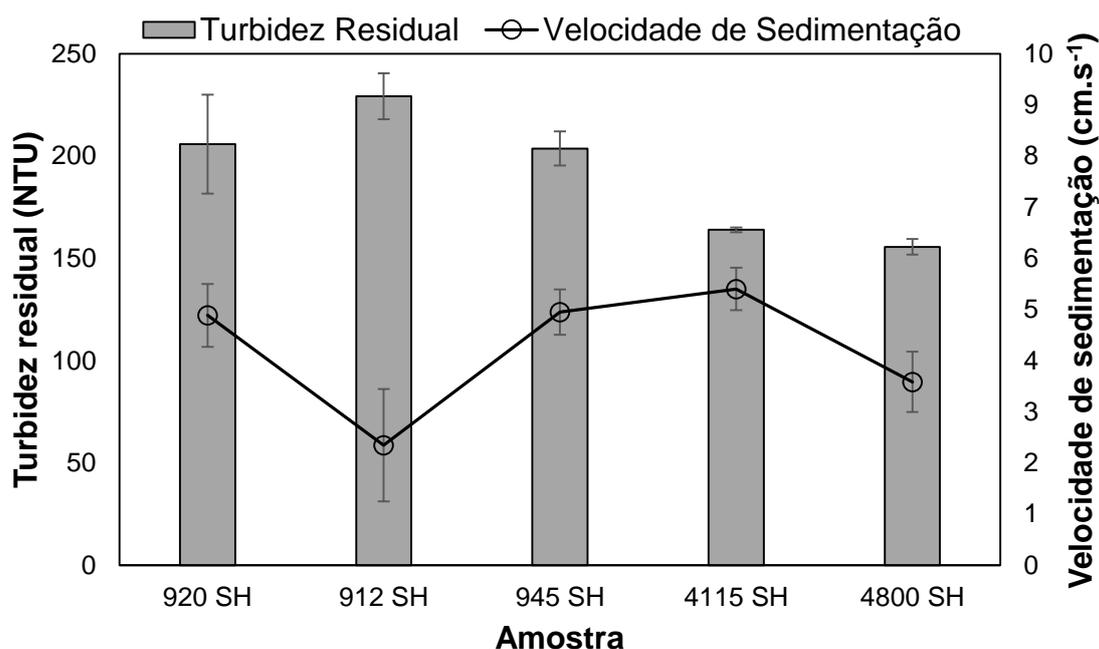
Figura 31: Fotomicrografias dos flocos formados na floculação de caulim pelas PAMs. Condições experimentais: Ampliação 25x; pH jarros inicial: 3,5; pH jarros final: 3,5; T: 25°C; [920 SH;4115 SH]: 2,5 ppm; [912]: 0,5 ppm; [945 SH;4800 SH]: 1 ppm.



Os resultados de turbidez residual dos obtidos nas análises de teste de jarros em pH 3,5 e a velocidade de sedimentação dos flocos formados em pH 3,5 para as PAMs estudadas podem ser visualizados na Figura 32. Os resultados obtidos para as PAMs 4115 SH e 4800 SH foram similares aos obtidos nos ensaios a pH natural, possivelmente devido à estrutura dos flocos formados

também não ter sofrido alterações como anteriormente relatado. As PAMs 920 SH e 912 SH reduziram a sua velocidade de sedimentação com a acidificação da suspensão, possivelmente devido ao excesso de íons, que dificultou a agregação de maiores quantidades de partículas de caulim e a alterações na DCS desses polímeros dificultando a floculação por pontes, sendo por este ensaio então observada uma modificação nos flocos da PAM 920 SH não observada na microscopia óptica. A PAM 945 SH obteve uma velocidade de sedimentação maior que a 912 SH, possivelmente por apresentar alguns flocos de tamanho maior dentro da sua população de flocos pequenos, que agregam na velocidade de sedimentação.

Figura 32: Turbidez residual e velocidade de sedimentação dos flocos de caulim em função do tipo de PAM. Condições experimentais: pH jarros inicial: 3,5; pH jarros final: 3,5; T: 25 °C; [920 SH; 4115 SH]: 2,5ppm; [912]: 0,5ppm; [945 SH ; 4800 SH]: 1 ppm.

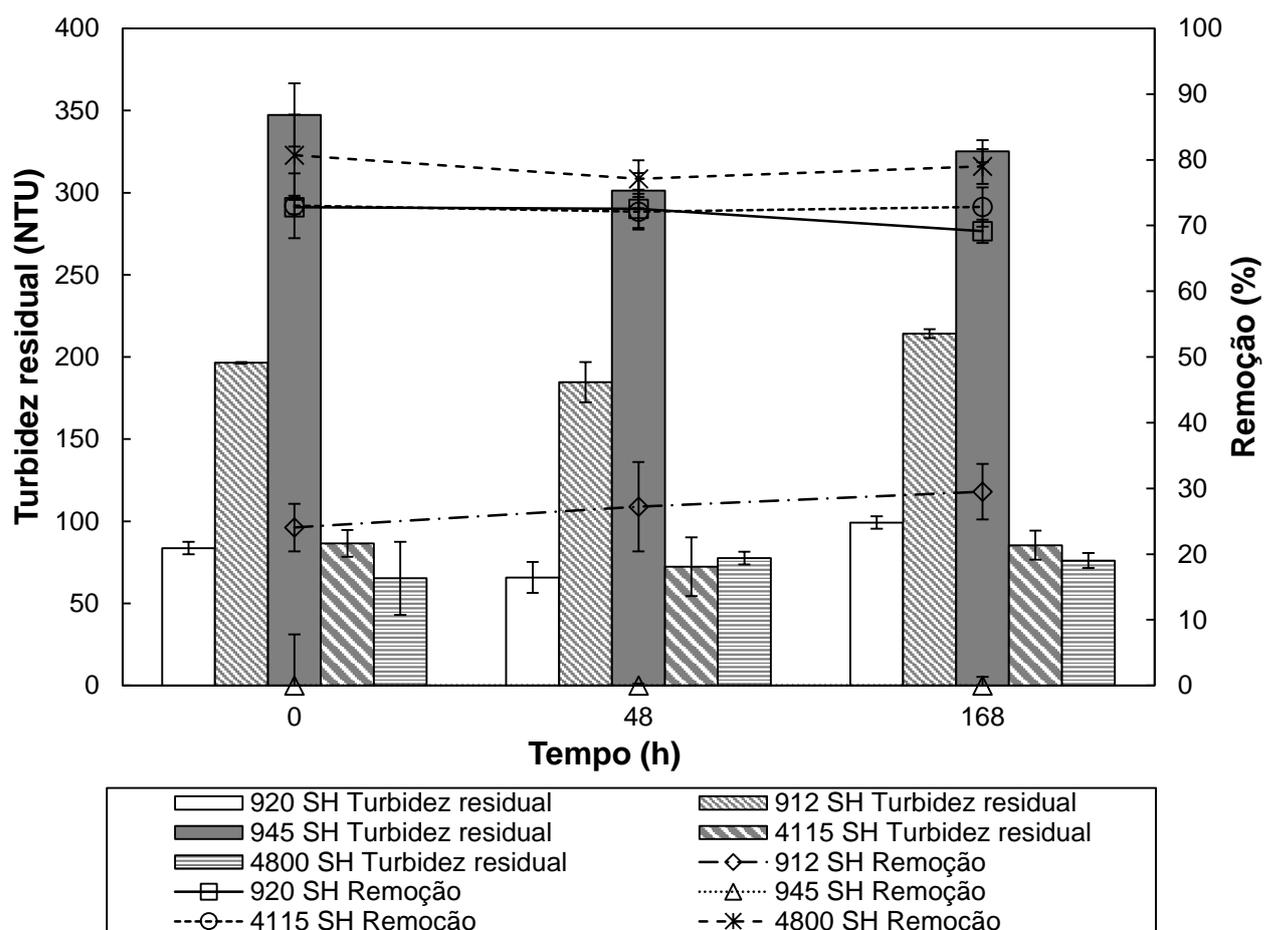


5.2.2 Influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM na agregação das partículas de caulim

Os resultados de remoção de turbidez e turbidez residual de suspensões de caulim floculadas pelas soluções de PAMs com tempo de armazenamento de 0, 48 e 168 h, podem ser visualizados na Figura 33. Os resultados demonstram que a eficiência na remoção de turbidez se manteve inalterada com o passar dos

dias para as PAMs estudadas, assim como no estudo de Henderson e Wheatley (1987) que de acordo com os resultados obtidos em seus estudos, nenhuma alteração foi observada na floculação com o passar de meses. Estes resultados corroboram com a teoria anteriormente abordada no item 5.1.3.2, de que a variação da viscosidade com o passar do tempo seria causada pelo desemaranhamento de cadeias em solução e não por um processo de hidrólise aquosa (Bolto e Gregory, 2007; Gardner, Murphy e Geehan, 1978; Owen, Fawell e Swift, 2007). O processo de hidrólise poderia levar a possíveis alterações na capacidade de floculação das PAMs, seja pela modificação da DCS ou redução da massa molar como já relatado, o que afeta diretamente a floculação.

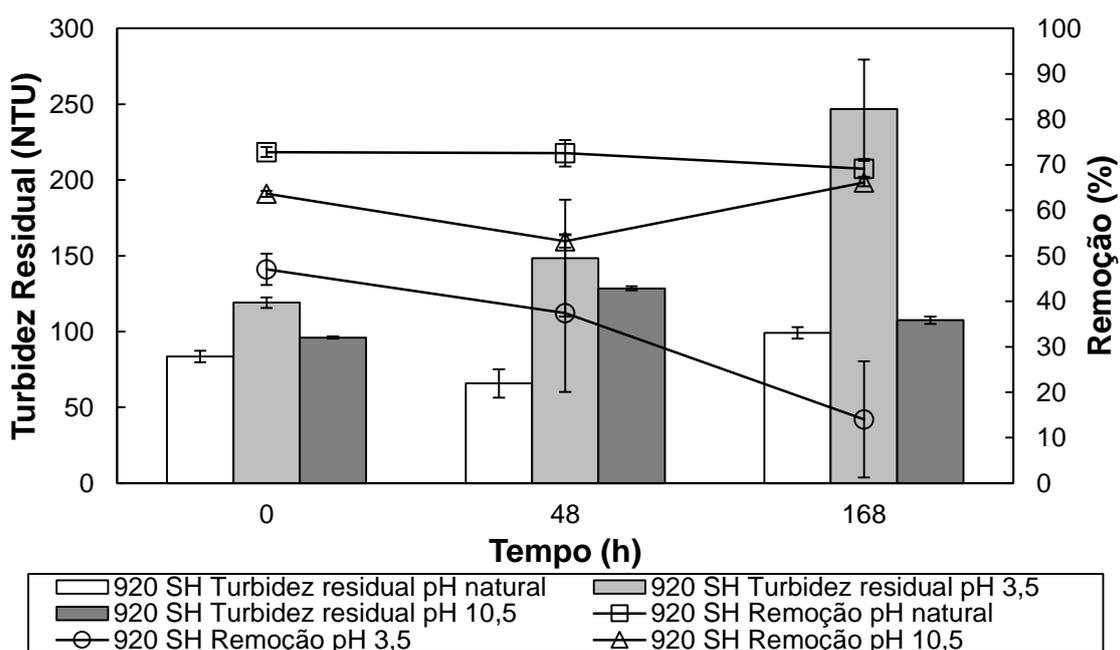
Figura 33: Influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 323 NTU; caulim [1 g.L⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: = 7,5; pH jarros final: 7,6; [920 SH; 4115 SH]: 2,5 ppm; [912 SH]: 0,5 ppm; [945 SH; 4800 SH]: 1 ppm.



5.2.3 Influência do tempo de armazenamento das soluções de PAM com seu pH alterado na agregação das partículas de caulim

Os resultados da influência do tempo de armazenamento (0,48 e 168 h) da solução de PAM 920 SH, a pH natural, pH alterado para 3,5 e 10,5 após o preparo na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez de suspensões de caulim podem ser visualizados na Figura 34. Uma diminuição inicial e progressiva da remoção de turbidez com o passar do tempo de armazenamento da solução quando comparada ao pH natural foi verificada para a amostra de PAM 920 SH com seu pH alterado para 3,5. Este resultado possivelmente decorre da redução da DCS para essa PAM, que conforme relatado no item 5.2.1, pode refletir em dificuldades de floculação. A teoria anteriormente relatada quanto à redução da DCS com o tempo devido a efeitos conformacionais também se encaixa aqui, assim a PAM 920 SH reduz sua capacidade de floculação com o passar do tempo de armazenamento. De acordo com estas teorias, a redução do caráter iônico causa uma conformação em solução de menor volume hidrodinâmico que possivelmente dificulta a floculação, conseqüentemente reduzindo suas taxas de remoção de turbidez. Uma pequena porção de grupos iônicos é favorável, como já discutido anteriormente.

Figura 34: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 920 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: Ti: 299 NTU; caulim [1 g.L⁻¹]; V: 0,5 L; T:25 °C; pH jarros inicial: 7,9; pH jarros final: 7,3; [920]: 2,5 ppm.



Os resultados para 920 SH com seu pH alterado para 10,5, indicam uma redução na remoção de turbidez menos acentuada quando comparada à redução no pH 3,5. Possivelmente esta diferença ocorre devido às PAMs com presença de cargas aniônicas serem menos sensíveis à alcalinização da solução. O passar do tempo de armazenamento para esta solução de PAM 920 SH não refletiu em alterações significativas na eficiência de remoção de turbidez, o que está de acordo com os resultados obtidos no item 5.1.3.3.

Os resultados da influência do tempo de armazenamento (0,48 e 168 h) das soluções de PAMs aniônicas, a pH natural, pH alterado para 3,5 e 10,5 após o preparo, na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez de suspensões de caulim podem ser visualizados nas Figura 35 e 36 respectivamente. A alteração do pH para 3,5 da solução antes do teste de jarros causou a redução da remoção de turbidez para a PAM 912 SH quando comparada ao pH natural a tempo 0 h. Após houve um aumento para 48 h e novamente uma queda a 168 h. Possivelmente estes efeitos estão ligados a variações na DCS, que refletem em alterações conformacionais das cadeias em solução que podem afetar a floculação. A PAM 945 SH obteve resultados de remoção percentual positivo com a alteração do pH para 3,5 antes do teste de jarros, possivelmente devido à redução da DCS, que possibilitou a floculação, conforme já relatado em 5.2.1. Com o passar do tempo de armazenamento da solução não houve alterações significativas na remoção de turbidez.

Figura 35: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 912 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: T_i : 304 NTU; caulim [1 g.L^{-1}]; V : 0,5L; T : 25°C; pH jarros inicial: 7,6; pH jarros final: 7,6; [912]: 0,5ppm.

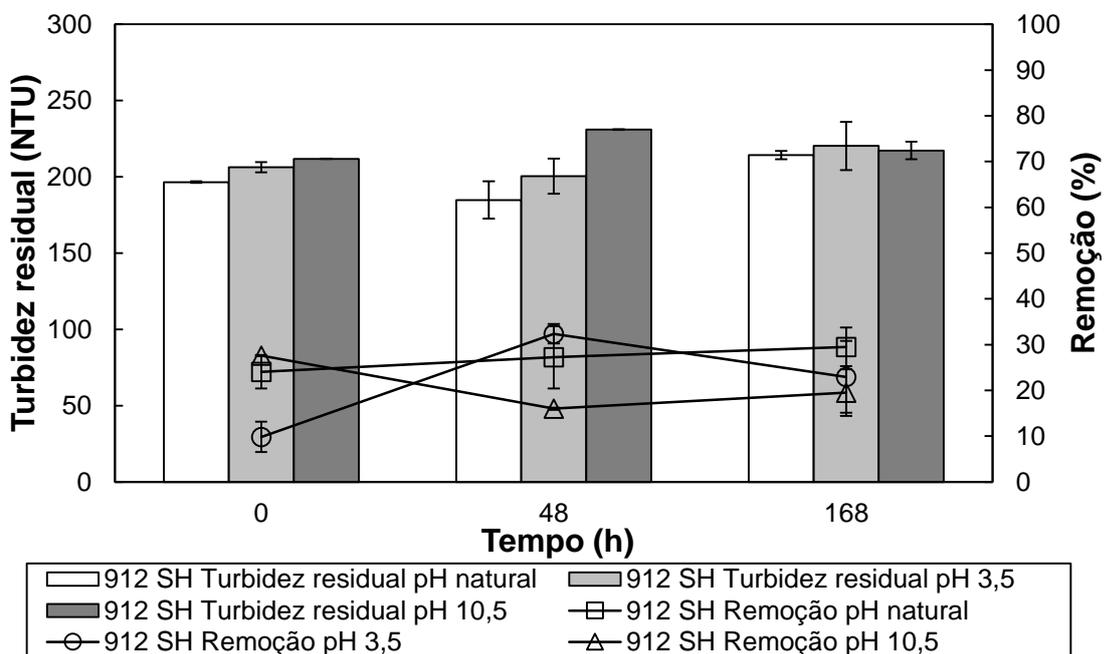
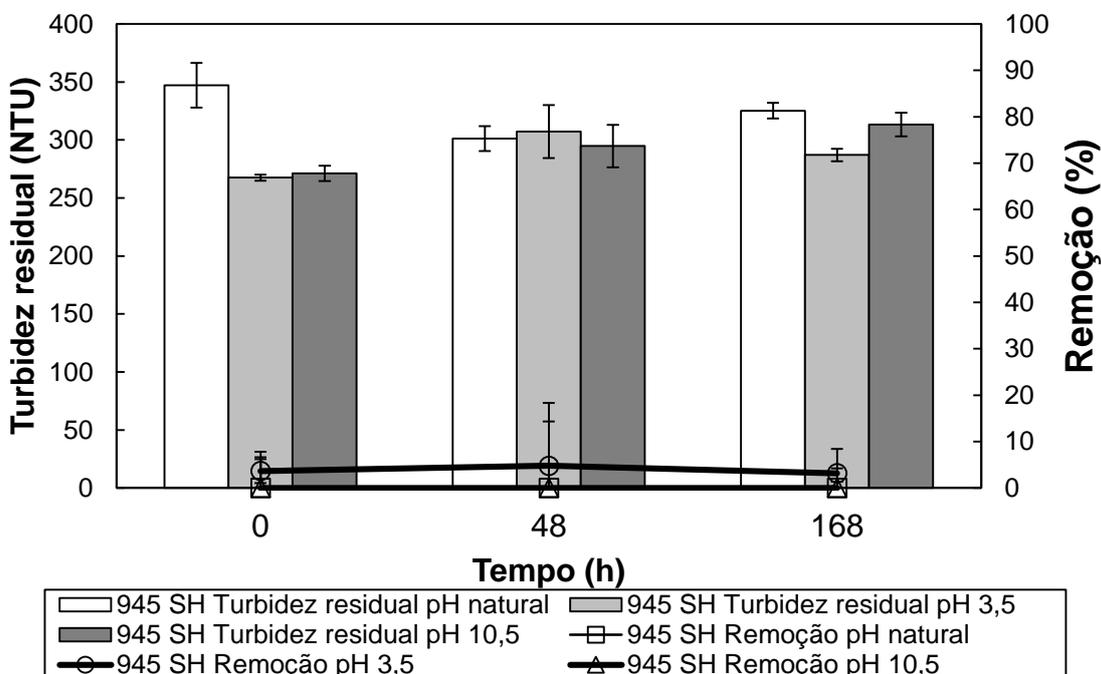


Figura 36: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 945 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: T_i : 310 NTU; caulim [1 g.L^{-1}]; V : 0,5 L; T : 25 °C; pH jarros inicial: 7,2; pH jarros final: 7; [945]: 1 ppm.



A alcalinização das soluções de PAM previamente aos ensaios de teste de jarros para a PAM 945 SH não resultou em alterações na eficiência de floculação quando comparada ao pH natural. A redução da DCS relatada no item 5.1.3.1

como causa da redução da viscosidade, neste caso possivelmente, não foi suficiente para possibilitar resultados positivos de remoção de turbidez. Para pH 3,5, provavelmente foi possível, pois neste a redução é mais pronunciada, como pode ser visualizada maior redução da viscosidade das soluções a este pH quando se compara ao pH 10,5. Para a PAM 912 SH a alcalinização das soluções de PAM previamente aos ensaios de teste de jarros inicialmente não resultou em alterações na remoção de turbidez, mas com o passar do tempo de armazenamento houve um decréscimo de eficiência, que possivelmente ocorreu por uma redução mais acentuada da DCS que conforme relatado no item 5.2.1 é desfavorável para esta PAM.

Os resultados da influência do tempo de armazenamento (0,48 e 168 h) das soluções de PAMs catiônicas, a pH natural, pH alterado para 3,5 e 10,5 após o preparo, na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez de suspensões de caulim podem ser visualizados nas Figuras 37 e 38 respectivamente. Assim como o esperado, de acordo com resultados anteriores, as PAMs catiônicas tiveram sua remoção de turbidez mais pronunciada com a alcalinização da solução. A alteração do pH para 3,5 após a preparação das amostras refletiu em resultados de remoção de turbidez menores para as duas PAMs catiônicas ao se comparar com o pH natural. Estes resultados possivelmente se devem à redução da DCS catiônica que auxilia na floculação por interações atrativas com as partículas de caulim. Com o passar do tempo obteve-se um acréscimo na remoção de turbidez para PAM 4115, o que entra em desacordo com os resultados obtidos anteriormente, que se utilizou da teoria que a DCS catiônica seria reduzida com o passar do tempo, e assim neste caso provavelmente levaria a menores resultados de remoção de turbidez. Como a alteração não foi muito pronunciada, efeitos conformacionais podem estar ligados a este resultado. A PAM 4800 não sofreu alterações significativas com o passar do tempo de armazenamento da solução, por mais que em análises anteriores o pH alterado para 3,5 tenha resultado em diminuições da viscosidade das soluções com o tempo. Possivelmente a PAM 4800 não sofreu alterações significativas com o passar do tempo, pois sua DCS não foi suficientemente alterada para refletir em alterações no processo de floculação.

Figura 37: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 4115 na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: T_i : 308 NTU; caulim [1 g.L⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: 7,5; pH jarros final:7,7; [4115]: 2,5 ppm.

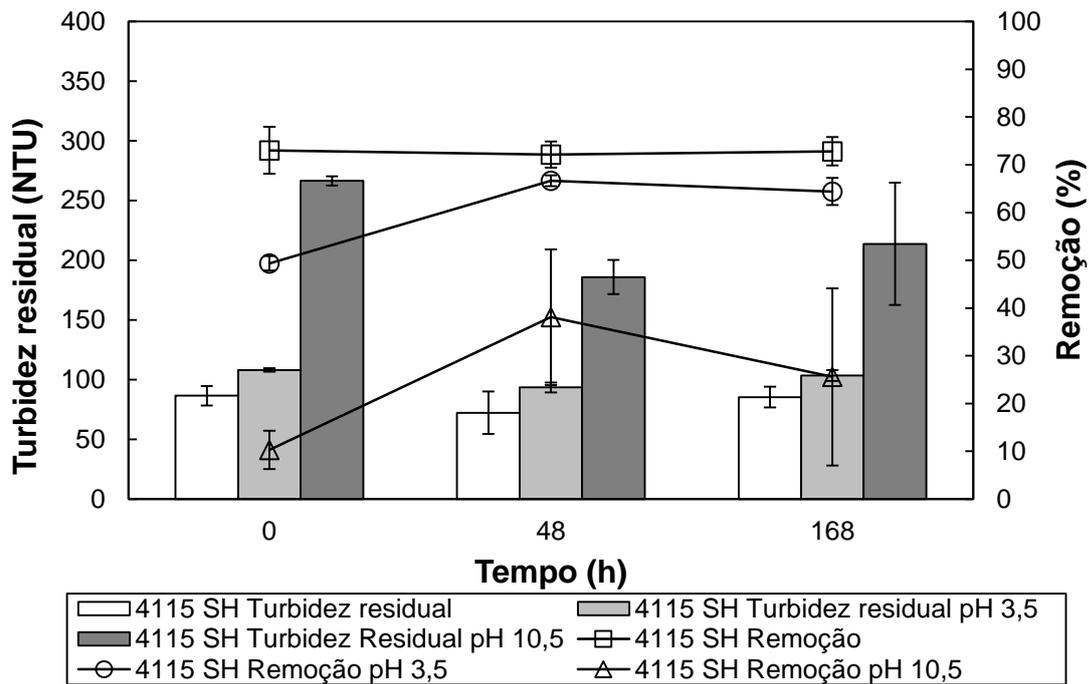
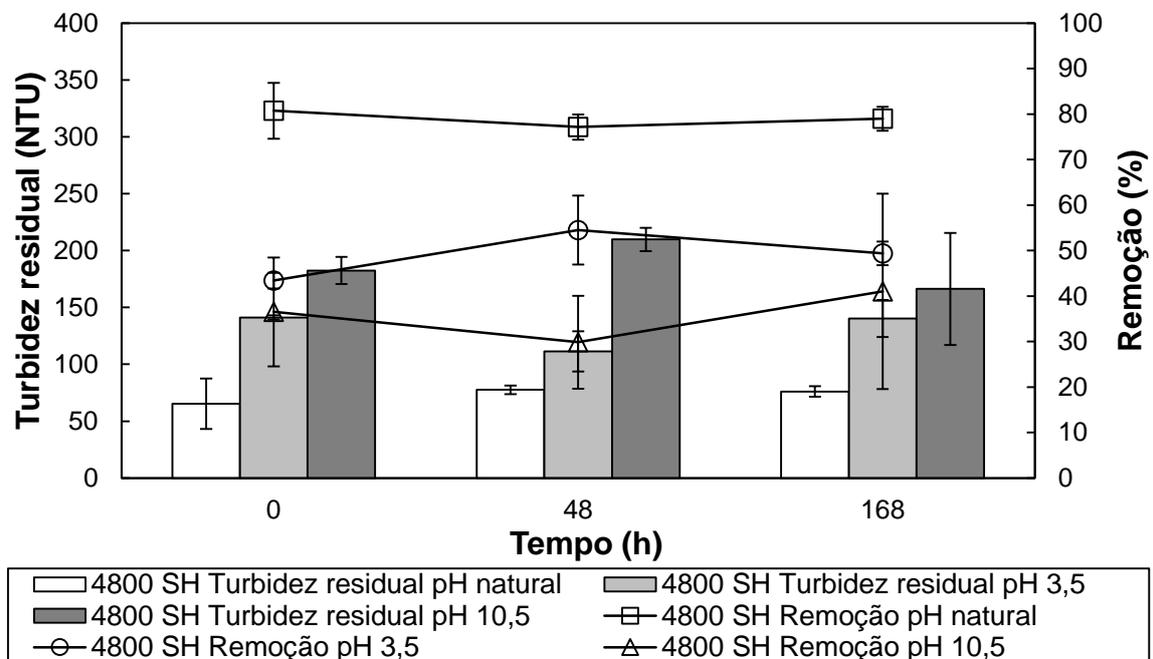


Figura 38: Influência do tempo de armazenamento de soluções de PAM 4800 SH na turbidez residual e percentual de remoção de turbidez. Condições experimentais: T_i : 315 NTU; caulim [1 g.L⁻¹]; V: 0,5 L; T: 25 °C; pH jarros inicial: 7,4; pH jarros final:7,9; [4800]: 1 ppm.



As alcalinizações das soluções de PAMs catiônicas refletiram em maiores alterações na eficiência quando comparadas a pH 3,5, conforme os resultados de viscosidade com alteração de pH para 10,5, que indicaram uma possível redução

mais acentuada da DCS catiônica. Com o passar do tempo, alterações na eficiência de remoção de turbidez foram identificadas, mas estas se mostraram instáveis (altos desvios), provavelmente devido à possível presença de macromoléculas com carga aniônica conforme teorias anteriormente citadas do item 5.1.3.1.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- As cinco PAMs estudadas possuem massas molares elevadas e diferem entre si principalmente pelas características químicas de composição e DCS. As PAMs com maiores DCS (4800 SH e 945 SH) apresentaram macromoléculas com maiores volumes hidrodinâmicos em solução. A acidificação das soluções de PAMs refletiu em maiores reduções no volume hidrodinâmico das macromoléculas de PAMs que contém cargas aniônicas e a alcalinização proporcionou maiores reduções para as PAMs catiônicas. Estas alterações de volume hidrodinâmico decorrentes da alteração do pH, possivelmente foram ocasionadas por alterações da DCS das PAMs.
- Os processos de floculação, possivelmente foram influenciados pelas características relacionadas à ionicidade das PAMs. As melhores eficiências de floculação de partículas de caulim foram encontradas para as PAMs de carga catiônica e não-iônica em pH natural. A alteração do pH do meio floculante para ácido reduziu a capacidade de floculação para as PAMs, com exceção da PAM 912 SH que manteve a sua capacidade de floculação aproximadamente inalterada e da PAM 945 SH, que a alteração do pH para ácido possibilitou uma pobre floculação, que a pH natural não ocorria. A alteração do meio para pH básico inibiu a floculação para todas as PAMs.
- O tempo de armazenamento das soluções poliméricas a pH natural resultou em alterações na viscosidade das soluções de PAM, mas não afetou os ensaios de teste de jarros, demonstrando a possibilidade de uso das PAMs sem alteração de sua eficiência por um período de uma semana. A alteração do pH das soluções de PAM, previamente aos ensaios de teste de jarros, refletiu em alterações de sua eficiência de floculação, alterações que muitas vezes foram acentuadas com o passar do tempo de armazenamento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar o estudo desenvolvido neste trabalho, alguns pontos podem ser abordados:

- Determinação da estrutura química e molecular das cadeias das PAMs e sua influência na formação de flocos;
- Continuação dos estudos do efeito chamado de envelhecimento no comportamento de PAMs em solução com a utilização de tecnologias mais avançadas, como por exemplo espalhamento de luz.

REFERÊNCIAS

AKSBERG, R.; WAGBERG, L. Hydrolysis of cationic polyacrylamides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 38, n. 2, p. 297–304, 1989.

ANTONIU, S.; SPRINGER, J.; GROHMANN, A. Dynamic polyacrilamide membranes in the reverse osmosis. **Elsevier Scientific Publishing**, v. 32, p. 47–55, 1980.

ARINAITWE, E. **Characterization of Industrial Flocculants Through Intrinsic Viscosity Measurements. Thesis (Master of applied science). Vancouver/2008.** The University of British Columbia, 2008.

ARINAITWE, E.; PAWLIK, M. A method for measuring the degree of anionicity of polyacrylamide-based flocculants. **International Journal of Mineral Processing**, v. 91, n. 1–2, p. 50–54, 2009.

ARINAITWE, E.; PAWLIK, M. A role of flocculant chain flexibility in flocculation of fine quartz. Part I. Intrinsic viscosities of polyacrylamide-based flocculants. **International Journal of Mineral Processing**, v. 124, p. 50–57, 2013.

BALTAR, C. A. M. **Processos De Agregação.** 5ª Edição ed. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Ambiental - CETEM/MCT, 2010. v. 1

BESRA, L. *et al.* Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants. **International Journal of Mineral Processing**, v. 66, n. 1, p. 203–232, 2002.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301–2324, 2007.

BRATBY, J. **Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment.** 2. ed. London: IWA, 2006.

BROWN, C. E. H. Water Soluble Polymers. **SNF Floerger**, v. 15, p. 57, 1974.

CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros - Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, p. 139–168, 2006.

CLOUTIER, J. *et al.* Prospective Study Using a New Bulking Agent for the Treatment of Vesicoureteral Reflux: Polyacrylamide Hydrogel. **The Journal of Urology**, v. 190, n. 3, p. 1034–1037, 2013.

DAUGHLON, C. G. **Quantitation of acrylamide (and Polyacrylamide): Critical review of methods for trace determination/formulation analysis & Future-research recommendations.** California: The California Public Health Foundation, 1988.

DAVIS, F. J. **Polymer Chemistry -A Practical Approach.** New York: Oxford University Press Inc., 2004.

DELPECH, M. C. *et al.* Estudo Viscosimétrico de Prepolímeros Uretânicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 294–298, 2007.

DOBRYNIN, A. V.; RUBINSTEIN, M. Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, 2005.

EVERETT, D. H. **Basic principles of colloid science**. 2. ed. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2007.

FINK, J. K. **Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics**. Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing LLC, 2011. v. 1

GARDNER, K. L.; MURPHY, W. R.; GEEHAN, T. G. Polyacrylamide solution aging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 22, n. 3, p. 881–882, 1978.

GHIMICI, L.; POPESCU, F. Determination of intrinsic viscosity for some cationic polyelectrolytes by Fedors method. **European Polymer Journal**, v. 34, n. 1, p. 13–16, 1998.

GRAHAM, N. *et al.* Characterisation and coagulation performance of a tannin-based cationic polymer: A preliminary assessment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 327, n. 1–3, p. 9–16, 2008.

GREEN, V.; STOTT, D. **Polyacrylamide: A review of the use, effectiveness, and cost of a soil erosion control amendment**. Disponível em: <<http://topsoil.nserl.purdue.edu/nserlweb-old/isco99/pdf/ISCOdisc/SustainingTheGlobalFarm/P046-Green.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2016.

GREGORY, J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions. **Colloids and Surfaces**, v. 31, p. 231–253, 1988.

GRIEBEL, T.; KULICKE, W.-M. Molecular characterization of water-soluble, cationic polyelectrolytes. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 193, n. 3, p. 811–821, 1992.

GUAN, Q. *et al.* Effect of template on structure and properties of cationic polyacrylamide: Characterization and mechanism. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 14, p. 5624–5635, 2014.

GUAN, Q. *et al.* Effect of Charge Density on Structural Characteristics of Cationic Polyacrylamide : Models Based on Reactivity Ratio and Characterization. **Journal of Polymer Materials**, v. 33, n. 2, p. 365–377, 2016.

GUERRERO, S. J.; BOLDARINO, P.; ZURIMENDI, J. A. Characterization of Polyacrylamides Used in Enhanced Oil Recovery. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, n. 3, p. 955–967, 1985.

HENDERSON, J. M.; WHEATLEY, A. D. Factors effecting a loss of flocculation activity of polyacrylamide solutions: Shear degradation, cation complexation, and solution aging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 33, n. 2, p. 669–684,

1987.

HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. New York: Oxford University Press, 2001.

INBAR, A. *et al.* Using polyacrylamide to mitigate post-fire soil erosion. **Geoderma**, v. 239–240, p. 107–114, 2015.

KAM, S. K.; GREGORY, J. Charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 159, n. 1, p. 165–179, 1999.

KITCHENER, J. A. Principles of Action of Polymeric Flocculants. **British Polymer Journal**, v. 4, p. 217–229, 1972.

KLEIN, J.; CONRAD, K. Molecular Weight Determination of Poly (acrylamide) and Poly (acrylamide-co-sodium acrylate). **Macromol .Chem.**, v. 179, p. 1635–1638, 1978.

KLEIN, J. M. **Polímero eletrólito derivado de goma de cajueiro para uso como floculante no tratamento de efluentes. Tese (Doutorado). Porto Alegre/RS. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**, 2015.

KULICKE, W.-M.; CLASEN, C. **Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes**. Verlag Berlin Heidelberg New York: Springer, 2004.

KULICKE, W. M.; HÖRL, H. H. Preparation and characterization of a series of poly(acrylamide-co-acrylates), with a copolymer composition between 0-96.3 mol-% acrylate units with the same degree and distribution of polymerization. **Colloid & Polymer Science**, v. 263, n. 7, p. 530–540, 1985.

LADIG, R. *et al.* A high-definition native polyacrylamide gel electrophoresis system for the analysis of membrane complexes. **Plant Journal**, v. 67, n. 1, p. 181–194, 2011.

LEUNG, W. M.; AXELSON, D. E.; SYME, D. Determination of charge density of anionic polyacrylamide flocculants by NMR and DSC. **Colloid & Polymer Science**, v. 263, n. 10, p. 812–817, 1985.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros. Determinação do peso molecular e análise térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: ©E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.

MA, J. *et al.* Synthesis, characterization, and flocculation performance of anionic polyacrylamide P (AM-AA-AMPS). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 129, n. 4, p. 1984–1991, 2013.

MA, J.; SHI, J.; *et al.* Synthesis of cationic polyacrylamide by low-pressure UV initiation for turbidity water flocculation. **Chemical Engineering Journal**, v. 312, p. 20–29, 2017.

MA, J.; FU, K.; *et al.* Flocculation properties and kinetic investigation of

polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification. **Separation and Purification Technology**, v. 182, p. 134–143, 2017.

MABIRE, F.; AUDEBERT, R.; QUIVORON, C. Synthesis and solution properties of water soluble copolymers based on acrylamide and quaternary ammonium acrylic comonomer. **Polymer**, v. 25, n. 9, p. 1317–1322, 1984.

MAHDAVINIA, G. . *et al.* Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly(acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt- and pH-responsiveness properties. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 7, p. 1399–1407, 2004.

MAKOGON, B. P. *et al.* The effect of conformation of macromolecules on the hydrodynamic effectiveness of polyacrylamide. **Journal of Engineering Physics and Thermophysics**, v. 51, p. 785–789, 1987.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2.ed. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2004.

MIKKELSEN, L. H. Applications and limitations of the colloid titration method for measuring activated sludge surface charges. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 2458–2466, 2003.

MPOFU, P.; ADDAI-MENSAH, J.; RALSTON, J. Flocculation and dewatering behaviour of smectite dispersions: effect of polymer structure type. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 3, p. 411–423, 2004.

NASSER, M. S.; JAMES, A. E. The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions. **Separation and Purification Technology**, v. 52, n. 2, p. 241–252, 2006.

OHDE, H.; WAI, C. M.; RODRIGUEZ, J. M. The synthesis of polyacrylamide nanoparticles in supercritical carbon dioxide. **Colloid and Polymer Science**, v. 285, n. 4, p. 475–478, 2007.

OLIVEIRA, C.; RUBIO, J. **Mecanismos, Técnicas e Aplicações da Agregação no Tratamento Mineral e Ambiental**. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Ambiental - CETEM/MCT, 2011.

OLIVEIRA, C.; SILVEIRA, N. P.; RUBIO, J. **Polymer Structural and Surface Charge Characterization on Particles Flocculation**: 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites. Gramado: 2007.

OWEN, A. T. *et al.* The impact of polyacrylamide flocculant solution age on flocculation performance. **International Journal of Mineral Processing**, v. 67, p. 123–144, 2002.

OWEN, A. T.; FAWELL, P. D.; SWIFT, J. D. The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions. **International Journal of Mineral Processing**, v. 84, n. 1–4, p. 3–14, 2007.

PAIS, M. Caracterização de polímeros. **Boletim, Sociedade portuguesa de**

química, v. 24, n. Série II, p. 19–23, 1986.

PETZOLD, G.; SCHWARZ, S. Polyelectrolyte Complexes in Flocculation Applications. *In: Advances in Polymer Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. p. 25–65.

PRIMO, J. D. O. **Estudo visando à obtenção de micropartículas e géis de quitosana para liberação controlada de substâncias bioativas. Trabalho de Conclusão de Curso. Campo Mourão/PR**. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ, 2015.

RATTANAKAWIN, C.; HOGG, R. Viscosity behavior of polymeric flocculant solutions. **Minerals Engineering**, v. 20, n. 10, p. 1033–1038, 2007.

RODRIGUES, C. O. **Mecanismos de floculação com polímeros hidrossolúveis, geração de flocos aerados, floculação em núcleos de bolhas floculantes E aplicações na separação de partículas modelos por flotação. Tese (Doutorado). Porto Alegre/RS**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2008.

ROSA, A. S. S. E S. *et al.* **Caracterização de poliacrilamidas comerciais visando sua aplicação na recuperação avançada de petróleo**. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0441-2.pdf>. Acesso em: 4 ago. 2016.

RUBIO, J.; KITCHENER, J. A. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 57, n. 1, p. 132–142, 1976.

SASTRY, N. V; DAVE, P. N.; VALAND, M. K. Dilute solution behaviour of polyacrylamides in aqueous media. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 3, p. 517–525, 1999.

SAVEYN, H. *et al.* Quantification of hydrolytic charge loss of DMAEA-Q-based polyelectrolytes by proton NMR spectroscopy and implications for colloid titration. **Water Research**, v. 42, n. 10–11, p. 2718–2728, 2008.

SCHIFINO, J. **Tópicos de Físico-química**. 1.ed. ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2013.

SEN, G. *et al.* Synthesis, characterization and application of novel polyacrylamide-grafted barley. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 22, 2014.

SHALABY, S. W.; MCCORMICK, C. L.; BUTLER, G. B. **Water-soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications**. Washington: ACS Symposium Series, 1991.

SILVA SEGUNDO A. R. S. E ET ALL. **Caracterização de poliacrilamidas comerciais visando sua aplicação na recuperação avançada de petróleo**. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0441-2.pdf>. Acesso em: 8 nov. 2016.

SOARES, M. C. F. **Fluidos aquosos baseados em poliacrilamida e nanotubos de carbono. Dissertação (Mestrado). Belo horizonte/MG.** Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.

SPILDO, K.; SÆ, E. I. Ø. Effect of Charge Distribution on the Viscosity and Viscoelastic Properties of Partially Hydrolyzed Polyacrylamide. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 9, p. 5609–5617, 2015.

SUN, W. *et al.* Synthesis , Characterization , and Flocculation Properties of Branched Cationic Polyacrylamide. **International Journal of Polymer Science**, v. 2013, n. III, 2013.

SUN, Y. *et al.* Comparison of initiation methods in the structure of CPAM and sludge flocs properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44071, p. 1–12, 2016.

TAYLOR, K. C.; NASR-EL-DIN, H. A. Acryamide copolymer: A review of methods for the determination of concentration and degree of hydrolysis. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 12, p. 9–23, 1994.

TAYLOR, M. L. *et al.* Kinetics of adsorption of high molecular weight anionic polyacrylamide onto kaolinite: the flocculation process. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, p. 28–36, 2002.

WEI, B.; ROMERO-ZERÓN, L.; RODRIGUE, D. Mechanical properties and flow behavior of polymers for enhanced oil recovery. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 53, n. 4, p. 625–644, 2014.

WONG, S. S. *et al.* Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 378–388, 2006.

XU, Q. *et al.* Laboratory testing material property and FE modeling structural response of PAM-Modified concrete overlay on bridges. **Journal of Bridge Engineering**, v. 14, n. 1, p. 26–35, 2009.

YU, J. *et al.* Flocculation of kaolin particles by two typical polyelectrolytes : A comparative study on the kinetics and floc structures. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 290, p. 288–294, 2006.

ZHANG, Z. *et al.* Template Polymerization of a Novel Cationic Polyacrylamide: Sequence Distribution, Characterization, and Flocculation Performance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 37, p. 9819–9828, 2016.

ZHENG, H. *et al.* Characterization and Evaluation of Dewatering Properties of PADB, a Highly Efficient Cationic Flocculant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 7, p. 2572–2582, 19 fev. 2014.