

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM CIENCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

THACYLA CAMPOS DO CARMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS À BASE DE POLIACRILAMIDA
COMO FLOCULANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA**

Rio de Janeiro

2018

THACYLA CAMPOS DO CARMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS COMO FLOCULANTES NO
TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA COM BASE NA POLIACRILAMIDA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Luciana Spinelli Ferreira
Coorientadoras: Dr^a Carla Michele Frota da Silva
Prof^a Elizabete Fernandes Lucas

Rio de Janeiro
2018

CIP - Catalogação na Publicação

C287s Carmo, Thacyla Campos do
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS COMO
FLOCULANTES NO TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA COM BASE
NA POLIACRILAMIDA / Thacyla Campos do Carmo. --
Rio de Janeiro, 2018.
110 f.

Orientadora: Luciana Spinelli Ferreira.
Coorientadora: Carla Michele Frota da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Água produzida. 2. Flocculação. 3.
Poliacrilamida. I. Ferreira, Luciana Spinelli,
orient. II. Silva, Carla Michele Frota da,
coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

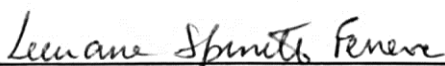
THACYLA CAMPOS DO CARMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS COMO FLOCULANTES
NO TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA COM BASE NA POLIACRILAMIDA**

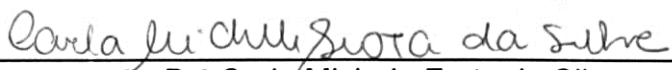
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em: 18 de dezembro de 2018

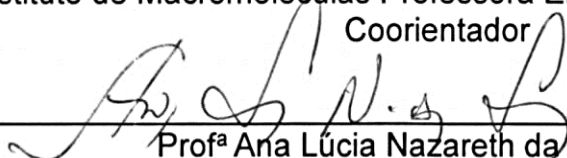
BANCA EXAMINADORA



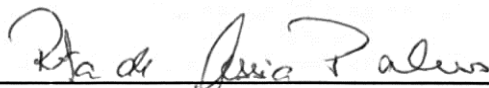
Prof^a Luciana Spinelli Ferreira, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/Presidente da Banca Examinadora



Dr^a Carla Michele Frota da Silva
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Coorientador



Prof^a Ana Lúcia Nazareth da Silva, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



Dr^a Rita de Cassia Pessanha Nunes
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



Prof. Jorge de Almeida Rodrigues Júnior, DSc
Instituto de Química – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro
2018

Dedico este trabalho à minha família

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida e por me manter sempre confiante nos meus caminhos e escolhas para chegar até aqui.

Ao meu esposo, Samuel e ao meu filho, Miguel, pelo apoio diário e momentos de renúncia, que foram dedicados aos meus estudos em completar todo o trabalho desta dissertação.

Aos meus pais, pelos incentivos e ferramentas dedicadas à minha formação e ensino, que dentro de suas possibilidades lutaram para que eu tivesse sempre o melhor na busca por conhecimento para a vida e para o futuro.

As minhas orientadoras, pela dedicação e orientação em toda as etapas essenciais de desenvolvimento desta dissertação, meu muito obrigada a Carla Michele Silva, Elizabete Fernandes Lucas e Luciana Spinelli Ferreira.

Aos amigos do LMCP que ganhei nesta caminhada, em especial a Leidiane, que desde a minha chegada ao laboratório foi muito prestativa e acolhedora, agradeço também a Livia, Ingrid, Camila, Bruna, Elaine, Cristiano, Izabel, Allan, Diana, Macarena, Larissa, Suzanny e Anny pelo convívio e momentos de descontração.

A todo corpo técnico e alunos do LMCP que dedicaram seu tempo e esforços para o bom funcionamento do laboratório.

Aos alunos de iniciação científica, Barbara, Vitor, Marinéia e Daniele que colaboraram com o desenvolvimento da pesquisa.

A minha turma de mestrado 2016/1, por todo carinho e amizade, essa foi a melhor turma de todas, apelidada por nós de família IMA.

Ao prof. Eon, que gentilmente me liberou de minhas atividades do trabalho em dois por semana para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Águas residuais são as principais fontes de poluição de diversas indústrias. Na indústria petrolífera, estas águas são frequentemente denominada de água produzida, sendo esta água gerada a partir de diversas atividades, que vão desde a exploração até o transporte e armazenamento do petróleo. A água produzida é caracterizada por uma emulsão de óleo em água, estabilizada por compostos presentes no petróleo, e pode variar em composição, concentração e toxicidade. Portanto, para que esta água possa ser descartada ou reutilizada, esta deve passar por tratamentos que reduzam drasticamente o óleo e demais componentes poluentes. Tratamentos via coagulação/floculação são amplamente conhecidos e possuem um processo relativamente simples de aplicação. No processo de floculação são utilizados polímeros de diversas naturezas, no entanto, no presente trabalho, polímeros com base na poliacrilamida hidrofobicamente modificada foram estudados a fim de avaliar a influência de parâmetros que influenciassem no desempenho de floculação das novas estruturas formadas, tais como carga adquirida, tamanho adquirido no meio e massa molar dos novos copolímeros formados. Para tal, foram investigados a ação dos polímeros como floculantes em três pHs distintos em uma água produzida sinteticamente preparada.

Palavras chaves: água produzida, floculação e poliacrilamida

ABSTRACT

Wastewater is a major source of pollution from various industries. In the oil industry, this water is often referred to as produced water. This water is generated from various activities ranging from exploration to transportation and storage. The water produced is characterized by an oil-in-water emulsion, stabilized by compounds present in petroleum, and may vary in composition, concentration and toxicity. Therefore, so that this water can be discarded or reused, it must undergo treatments that drastically reduce the oil and other polluting components. Coagulation / flocculation treatments are widely known and have a relatively simple application process. In the flocculation process, polymers of various natures are used, however, in the present work, polymers based on hydrophobically modified polyacrylamide were studied in order to evaluate the influence of parameters that influence the flocculation performance of the new formed structures, such as acquired load, size acquired in the medium and molar mass of the new copolymers formed. For this, the action of the polymers as flocculants at three different pHs in a synthetically produced water was investigated.

Keywords: water produced, flocculation and polyacrylamide

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVO	14
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	EMULSÃO	15
3.1.1	Emulsão na produção de petróleo	15
3.2	TRATAMENTOS DE ÁGUA PRODUZIDA CONTENDO ÓLEO	17
3.2.1	Coagulação e Floculação	18
3.2.2	Mecanismos de floculação	20
3.3	ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM A FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	24
3.3.1	Massa Molar	24
3.3.2	Medida do Potencial Zeta (ZP)	24
3.3.3	Concentração de aditivo	26
3.3.4	pH	27
3.3.5	Conformação adquirida pelo polímero no meio	28
3.3.6	Salinidade do meio	29
3.4	POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS	30
3.5	POLIACRILAMIDA (PAM)	30
3.5.1	Compósitos com poliacrilamida	33
3.5.2	Copolímeros de poliacrilamida	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS	43
4.2	EQUIPAMENTOS	45
4.3	METODOLOGIA	46

4.3.1	Síntese dos Copolímeros de PAM-g-BMA (Grupo 1)	46
4.3.2	Síntese dos Copolímeros PAM-g-BDGMA (Grupo 2)	48
4.3.3	Síntese da poliacrilamida	49
4.3.4	Caracterização dos aditivos sintetizados	49
4.3.5	Análise Viscosimétrica para determinação da massa molar dos novos aditivos e da PAM	53
4.3.6	Preparo de água salina	55
4.3.7	Preparo da água oleosa	56
4.3.8	Medida do Potencial Zeta	57
4.3.9	Análise do tamanho dos aditivos	58
4.3.10	Preparo das soluções poliméricas	59
4.3.11	Determinação do teor de óleo na água contaminada	59
4.3.12	Determinação da eficiência dos aditivos estudados na remoção de óleo após ensaio de jarrest	59
4.3.13	Determinação da dosagem dos aditivos estudados na remoção de óleo através do ensaio de jarrest	61
5	RESULTADOS e DISCUSSÕES	61
5.1	CARACTERIZAÇÃO	62
5.1.1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H ¹)	62
5.1.2	Análises de Viscosimetria	68
5.1.3	Cálculo do Índice de Refração dos polímeros estudados e valores de absorvância no comprimento de onda 633 nm	69
5.1.4	Conformação hidrodinâmica média e Potencial Zeta	73
5.2	CURVA RESPOSTA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NOS SISTEMAS	82
5.3	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS ADITIVOS VIA FLOCULAÇÃO A PARTIR DOS ENSAIOS DE "JARTEST"	84
5.3.1	Testes Preliminares	84

5.3.2	Estudo preliminar para determinação da dosagem de aditivos no ensaio de jarrest	85
5.4	INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE CADA PARÂMETRO AVALIADO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO.....	95
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	101
	REFERÊNCIAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

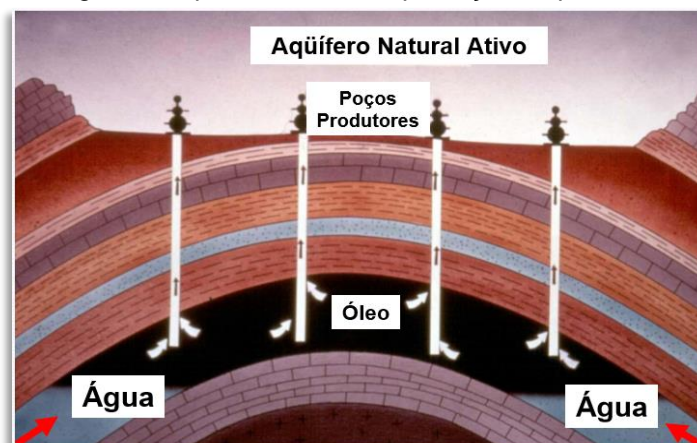
A produção de óleo e gás é um fator de grande relevância na civilização moderna, principalmente por ter grande disseminação nas indústrias dos mais diversos ramos. No entanto, o óleo e o gás produzidos trazem também um grande volume de água contaminada com componentes orgânicos e inorgânicos, e esta água gerada, também conhecida como água produzida, necessita de tratamento (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

Água produzida pode ser encontrada nas etapas de produção, refino e transporte de petróleo e gás. Esses processos usam e geram uma grande quantidade de água, tanto em operações *offshore* como em *onshore*. Contudo, a maior parte da água produzida decorre da produção de petróleo, no qual 10 barris de água podem ser gerados na obtenção de um barril de petróleo. A estimativa mundial é de 3 barris de água produzida para cada barril de petróleo (DAL e SMITH, 2007).

Durante a etapa de produção a água produzida pode vir de duas fontes principais (OREM et al., 2014), que são:

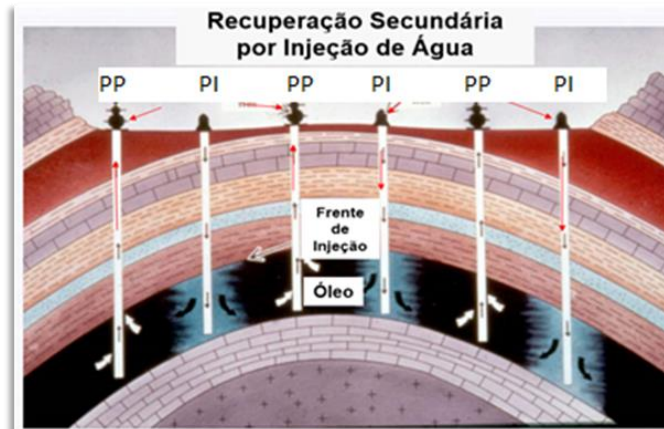
Recuperação primária: onde a água, que está aprisionada juntamente com óleo e gás nas formações subterrâneas na rocha reservatório (denominada água conata), vem para a superfície durante as atividades de produção, geralmente de salinidade salobra à salmoura (Figura 1).

Figura 1. Aquífero natural na produção de petróleo



Recuperação secundária: ocorre quando água salina é injetada em poços adjacentes ao poço produtor para manter uma pressão adequada em campos maduros, fazendo assim, com que o poço continue produzindo, o que conseqüentemente, gera mais água produzida (Figura 2).

Figura 2. Recuperação Secundária, onde PP-Poço Produtor e PI- Poço Injetor



Fonte: adaptado de http://ecen.com/seminario_clube_de_engenharia/30092004/recuperac_sec_petrol.pdf

Este grande volume de água produzida requer uma atenção especial, tendo em vista que o petróleo é uma mistura complexa de muitos hidrocarbonetos, com moléculas que variam em toxicidade, tamanho e complexidade de cadeia. A água produzida, contém substâncias como óleo, sais, metais pesados, ácidos orgânicos, radionuclídeos, entre outros, sendo considerada a maior fonte de poluição nos campos de petróleo e gás. Portanto, toda a água produzida necessita de tratamento para ser descartada, utilizada como recurso hídrico ou reinjetada nos reservatórios de petróleo. (BORTE et al., 2012).

O limite de óleo que pode estar presente na água após o tratamento para descarte em alto mar, sem maiores prejuízos ao meio ambiente vai depender da regulamentação de cada país. No Brasil este limite deve obedecer o Art. 5º da RESOLUÇÃO do CONAMA no 393⁷⁹, de 8 de agosto de 2007: “ O descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L” (<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>).

O processo de separação do óleo contido na água produzida vai depender da forma como este está disperso. As três principais classificações encontradas são: (1) óleo livre, na forma de grandes gotas, maiores que 100 microns de hidrocarbonetos insolúveis, tais como compostos aromáticos polinucleares, policicloparafinas e parafinas pesadas; essas gotas de óleo são separadas facilmente através de separadores gravitacionais; (2) óleo emulsionado, na forma de pequenas gotas com tamanho entre 20 e 100 microns, o que aumenta a dificuldade de separação, sendo necessário a adição de sais e/ou aditivos químicos; e (3) óleo dissolvido, que possui espécies de hidrocarbonetos moderadamente solúveis em água como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e fenóis, que apresentam grande dificuldade de separação, além de um elevado custo (BADER, 2007).

Geralmente, a água produzida juntamente com petróleo, tem um alto teor de sais, sólidos em suspensão e sólidos totais dissolvidos, e o teor de óleo pode variar entre 100 e 1000 mg/L ou ainda maior dependendo da eficiência do processo de separação primária e da natureza do petróleo bruto. A tecnologia convencional de separação das fases gás/óleo/água em plataformas *offshore* geralmente inclui um degaseificador (para remover o gás natural que acompanha o óleo) e separadores óleo-água (principalmente gravitacionais) (SANTANDER; RODRIGUES; RUBIO, 2011).

Diferentes métodos, incluindo oxidação biológica, filtração por membrana (ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa), fotocatalise, troca iônica, entre outras, já foram testadas no tratamento de águas residuais de diferentes indústrias, contudo, a coagulação e a floculação são consideradas técnicas simples e com grau de eficiência satisfatório (LÓPEZ-MALDONADO et al., 2014).

Especial atenção será dada neste trabalho ao processo de coagulação/floculação no tratamento de água produzida, portanto, sistemas contendo emulsões de petróleo em água será o foco deste estudo.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi utilizar copolímeros parcialmente hidrofobizados contendo a PAM em sua estrutura na remoção do óleo em águas produzidas sintéticas para estudar a influência de fatores como grau de hidrofobicidade, variações na carga adquirida pelos aditivos em diferentes pHs e tamanho do polímero em solução, através da técnica de floculação.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a relação estrutura e propriedade de copolímeros de poliacrilamida graftizada com poli (óxido de propileno) (PAM-g-PPO 1000), já sintetizados e caracterizados, em termos de eficiência de remoção de óleo;
- Obter dois novos grupos de copolímeros parcialmente hidrofobizados, um pela reação dos monômeros acrilamida (AM) e metacrilato n-butila (BMA) (PAM-g-BMA) e outro pela acrilamida (AM) e metacrilato de butil diglicol (BDGMA) (PAM-g-BDGMA).
- Avaliar a relação estrutura e propriedade dos novos copolímeros de PAM-g-BMA e PAM-g-BDGMA, em termos de eficiência de remoção de óleo da água;
- Verificar se existe correlação entre a carga e o tamanho de todos os copolímeros testados com a eficiência da floculação, comparando com um floculante comercial e com a poliacrilamida pura.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMULSÃO

Emulsão pode ser definida como um sistema heterogêneo constituído de um líquido imiscível disperso em outro sob a forma de gotas, no qual o líquido que contém as gotas dispersas é denominado de fase contínua e o outro de fase descontínua (PEREIRA; GARCIA-ROJAS, 2015).

As emulsões podem ser classificadas de acordo com a polaridade da fase dispersa no sistema, podendo ser de óleo em água (O/A, líquido não polar em um líquido polar), água em óleo (A/O, líquido polar em um líquido não polar) ou ainda em emulsão múltipla (A/O/A ou O/A/O), onde a partícula dispersa já é uma emulsão (SCHRAM, 2006).

3.1.1 Emulsão na produção de petróleo

Emulsões podem ser encontradas nas mais diversas etapas de produção do petróleo, como: nos reservatórios, nas linhas de produção, nos dutos de transporte, no armazenamento e no processamento (KOKAL, 2002).

Na indústria de petróleo são encontradas tanto emulsões de água em óleo quanto emulsões de óleo em água (água produzida). Três fatores básicos são necessários para a formação de uma emulsão e são facilmente encontrados durante a produção do petróleo (SCHRAM, 2006):

- 1) Imiscibilidade total ou parcial, como o caso da água e do óleo presentes em todo o processo de extração e produção;
- 2) Energia mecânica capaz de dispersar um líquido no outro, como agitação e turbulência encontrados na fase de produção e transporte do petróleo;
- 3) Presença de agentes emulsionantes, encontrados na própria composição do petróleo, como é o caso das resinas, asfaltenos e particulados. Além de produtos químicos de processo, como inibidores de corrosão, biocidas e

intensificadores de extração que podem ser adicionados e atuam como surfactantes desempenhando um papel importante na estabilidade das emulsões.

Segundo lei da termodinâmica, os sistemas tendem a retornar ao seu estado de energia mínima, sendo assim, as emulsões tendem a retornar a sua condição inicial com duas fases distintas. Portanto, a presença de emulsificantes torna-se o fator de maior estabilização das emulsões (SCHRAM, 2006).

A estabilidade de uma emulsão pode ser influenciada tanto pelas forças de Van der Waals atrativas quanto pelas forças eletrostáticas repulsivas entre as gotículas. Isto pode ser descrito pela teoria de DVLO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) que se baseia na adição das forças atrativas (V_A) e repulsivas (V_R) para um potencial total (V_T) (Equação 1), onde a soma dessas interações gera uma barreira de energia que impede que as partículas se aproximem (DICKHOUT et al., 2017).

Equação 1:

$$V_T = V_A + V_R$$

Fonte: DICKHOUT et al., 2017

As interações atrativas de Van der Waals são originadas pelo alinhamento dos dipolos nas moléculas adjacentes, fator relevante quando a distância entre as partículas é pequena, porque leva em consideração a interação de um átomo em uma gotícula com todos os átomos em uma segunda gota adjacente. Já a repulsão eletrostática é um fator estabilizador importante para emulsões com fase contínua aquosa, visto que as gotas de óleo carregam uma carga de superfície o que impede a colisão entre as gotas (DICKHOUT et al., 2017).

Compreender o mecanismo por trás da estabilização das emulsões é uma das bases tanto para o processamento do petróleo como para o tratamento de água produzida. Existem diversas partículas presentes no petróleo capazes de estabilizar essas emulsões, tais como: partículas de sílica e argila presentes no próprio reservatório (KRALOVA et al., 2011). Estas partículas atuam como emulsionantes naturais para adsorver na interface óleo-água, formando uma película que limita a

coalescência de gotículas e, conseqüentemente, conduz a um resultado em que a emulsão formada possui elevada estabilidade. Outros fatores, tais como temperatura, tamanho e distribuição do tamanho das gotas, pH, composição de óleo e salmoura também influenciam na estabilidade da emulsão (KOKAL, 2002).

Sabendo do grande volume de água que é produzida juntamente com o petróleo e da complexidade na composição destas águas, o seu tratamento é um desafio para as indústrias petrolíferas que vêm buscando tecnologias capazes de promover o melhor tratamento no menor número de etapas e custo possíveis.

3.2 TRATAMENTOS DE ÁGUA PRODUZIDA CONTENDO ÓLEO

Diversos tipos de tratamentos são utilizados com a finalidade de remover o óleo emulsionado na água produzida, dentre os quais podem ser citados: gravitacionais, flotação, coagulação/floculação, separação por membrana, filtração e tratamento biológico (SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016).

No entanto, outros objetivos podem ser considerados ao tratar a água, tais como remoção de compostos orgânicos solúveis, remoção de sais dissolvidos, desinfecção, remoção de partículas em suspensão e areia (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009).

Estudos recentes mostram o uso de sistemas combinados no processo de separação, visando uma tecnologia adequada que deixe a água dentro dos limites aceitáveis estabelecidos pela resolução do CONAMA (MOTTA et al, 2014; LIU et al., 2017).

Nas refinarias, o tratamento de efluentes de petróleo ocorre principalmente através de tratamentos primários e secundários de natureza física. Para tal, separadores gravitacionais ou interceptores de placas são utilizados para coalescer e separar a quantidade bruta de óleo, no entanto, apresentam desvantagens frente aos tratamentos químicos das águas residuais realizadas por processos de flotação combinado ou não a coagulação/floculação, devido à baixa eficiência na quebra de emulsões no caso dos tratadores gravitacionais e de entupimento do pacote nas

placas pelo acúmulo de sedimentos no caso do tratamento via placas coalescentes (SANTO et al., 2012).

Sendo assim, especial atenção será dada ao processo de coagulação/ floculação no presente trabalho.

3.2.1 Coagulação e Floculação

Frequentemente, os termos coagulação e floculação são usados de forma sinônima, no entanto, existe uma diferença entre os dois métodos. A coagulação química é um processo de desestabilização que ocorre através da neutralização da carga emulsionada no sistema pela adição de produtos químicos inorgânicos, tais como sais de alumínio Al (III) e de ferro Fe (III). Quando esses sais são adicionados à água são dissociados em seus respectivos íons trivalentes, isto é, Al^{3+} e Fe^{3+} , que são posteriormente hidrolisados e formam vários complexos solúveis, possuindo elevadas cargas positivas, podendo assim, adsorver na superfície dos colóides negativos, desestabilizando as emulsões (MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010).

A estabilidade de uma emulsão pode ser avaliada por diversos métodos, tais como teste de jarro (conhecido como *jarrest*), medições críticas de campo elétrico e análise térmica. Para enfraquecer uma emulsão podem ser utilizados agentes químicos que vão alterar a característica da película formada na interface líquido-líquido permitindo que haja coalescência entre as gotículas dando início ao processo de desemulsificação (WANLI et al, 2012).

Existem ainda na literatura alguns compostos considerados como floculantes de polímeros inorgânicos (IFPs), que apresentam maior eficiência e menor custo relativo, quando comparado aos coagulantes tradicionais (WANG; TANG, 2001).

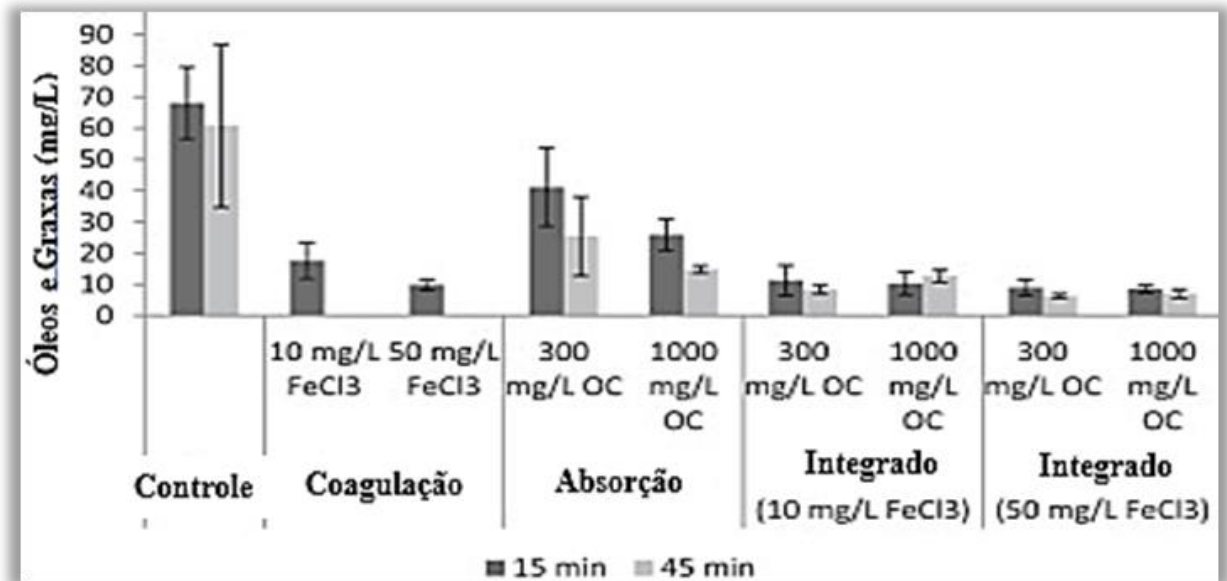
Portanto, considerando os diversos fatores que influenciam o tratamento de águas residuais, Younker e Walsh (2014) investigaram a eficácia de um processo integrado de adsorção-coagulação em um reator de tanque completamente agitado (CSTR), seguido de flotação de ar dissolvido (DAF) no tratamento de água produzida (100

ppm em óleos e graxas). Os resultados obtidos no sistema integrado foram comparados com os processos unitários individuais de coagulação com FeCl_3 e adsorção com argila organofílica (OC), seguido pelo processo DAF.

A Figura 3 apresenta o resultado das concentrações de óleo no controle (DAF, sem pré-tratamento) e após os pré-tratamentos testados com tempos de floculação diferentes e diferentes concentrações de argila organofílica (OC) de caráter catiônico e coagulante.

A adsorção com argila organofílica (OC-DAF) não se mostrou tão eficiente quanto o processo de coagulação nas concentrações e tempos avaliados, contudo o sistema integrado foi ligeiramente melhor que a coagulação sozinha e de forma geral, melhor remoção foi encontrada com maior tempo de floculação.

Figura 3. Gráfico de remoção de óleo e graxas



Fonte: adaptado de YOUNKER; WALSH, 2014

Entre os tratamentos testados, a coagulação com FeCl_3 mostrou ser uma técnica muito eficiente, entretanto, de forma geral a coagulação possui desvantagens em relação ao custo e recuperação dos metais presentes nos sais inorgânicos utilizados para este processo.

A floculação é decorrente da introdução de materiais poliméricos hidrossolúveis de alta massa molar, principalmente de natureza sintética, embora alguns produtos naturais tenham ganhado interesse nos últimos anos, por agregarem menor grau de toxicidade ao tratamento. A floculação ocorre pela formação de flocos da fase imiscível antes dispersa no sistema, estes flocos variam em suas dimensões. (TRIPATHY; DE, 2006).

Os polímeros auxiliam na agregação das partículas e possuem vantagens em relação aos coagulantes, pois requerem uma menor concentração e menor custo do processo em cerca de 25% a 30% e apresentam alta massa molar e elevada densidade de carga (CD) (BOLTO; GREGORY, 2007).

Mishra e colaboradores (2011) consideraram a floculação um método eficaz no tratamento de águas residuais, não só por removerem as partículas coloidais, mas também metais pesados e outros contaminantes que se adsorvem nos flocos que vão sendo formados. Contudo, diversos fatores contribuem para a desestabilização das emulsões e interferem no tipo e tamanho dos flocos formados, sendo necessário, para uma melhor compreensão, fazer um estudo dos parâmetros interferentes e entender o mecanismo envolvido.

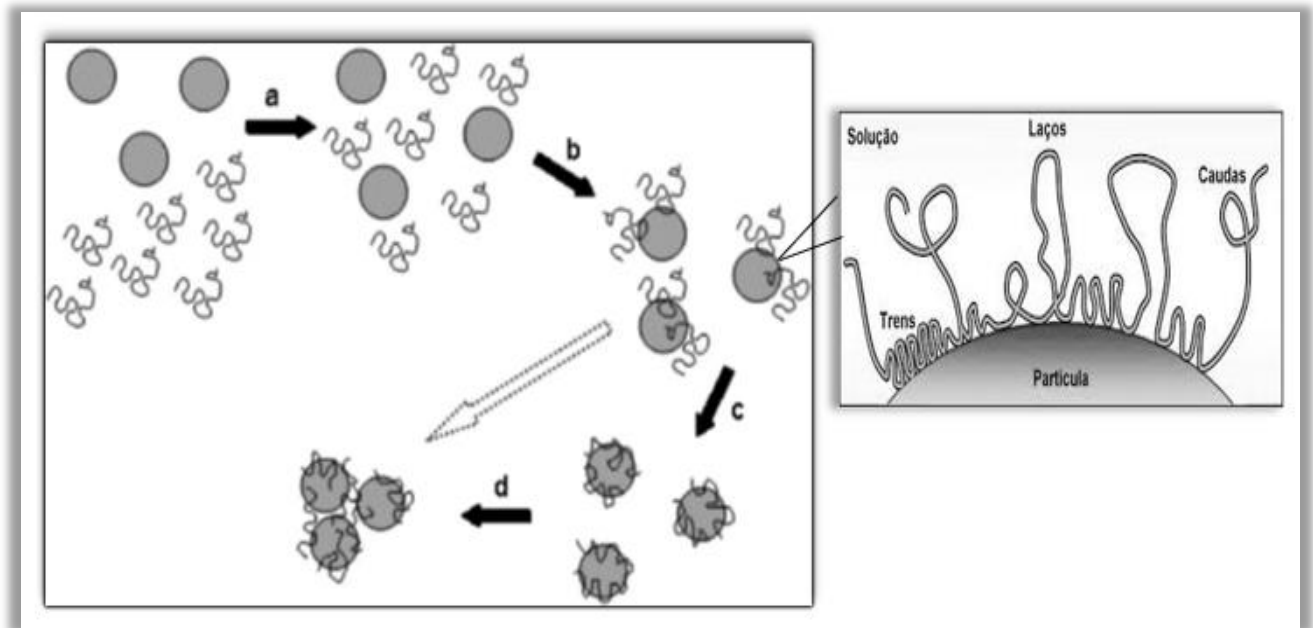
3.2.2 Mecanismos de floculação

A floculação é decorrente da adsorção das partículas suspensas ou das gotas emulsionadas às cadeias poliméricas adicionadas ao sistema, quando há afinidade suficiente entre elas. O polímero assume uma conformação mais restrita do que a adquirida quando livre em solução. A adsorção é influenciada pela natureza química do polímero (polaridade e carga), e neste processo, há uma interação em vários pontos da cadeia com a superfície das partículas, e, tratando-se de polímeros, que possuem cadeia longa e elevada massa molar, a probabilidade de haver uma dessorção total do polímero é muito remota; mesmo que dessorva em alguns pontos, outros estarão presentes, tornando a adsorção irreversível (LIPATOV, Y.; *et al*, 2005).

Entre os mecanismos de maior relevância no tratamento de efluentes por floculação estão: pontes poliméricas, neutralização ou *patch*, floculação dupla ou sistema duplo e sensitização ou coagulação-floculação. Esses mecanismos estão brevemente descritos a seguir.

Pontes poliméricas: Interações entre os polímeros e as partículas podem ser decorrentes de forças eletrostáticas ou interações intermoleculares diversas. Os mecanismos de interação por pontes são os mais consagrados na literatura e compreendem as seguintes etapas: (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias poliméricas em caudas, laços e trens; (c) formação dos primeiros flocos pela interação entre as cadeias poliméricas adsorvidas nas superfícies das partículas e (d) crescimento dos flocos (KITCHENER; 1972; BOLTO; GREGORY, 2007) (Figura 4)

Figura 4. Mecanismo de formação de flocos por pontes



Fonte: adaptado de BOLTO, GREGORY, 2007

As gotículas de óleo que estão presentes nas emulsões provenientes de água produzida da indústria de petróleo, assumem uma carga negativa, sendo assim, a adsorção na presença de um polímero catiônico, como a poliácridamida catiônica (CPAM) é favorecida, e a neutralização de carga ocorrerá juntamente com a

formação de pontes pela interação entre as cadeias poliméricas adsorvidas e as gotas de óleo emulsionadas (RODRIGUES, 2010).

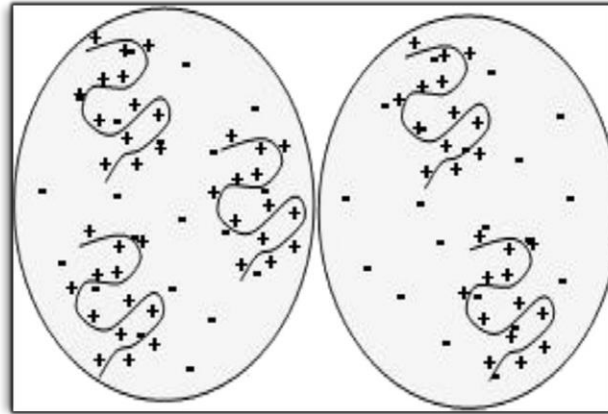
No caso de polímeros aniônicos, quando estiverem adsorvidos, a presença de caudas e laços é favorecida pelas forças de repulsão intramoleculares entre as cargas negativas presentes no polímero adicionado, permitindo que as cadeias poliméricas assumam maiores extensões, fazendo com que a formação de pontes seja o mecanismo principal, através das interações entre as cadeias poliméricas e as outras partículas do sistema (RODRIGUES, 2010).

A forte adsorção, quando o polímero é altamente carregado não favorece o processo de floculação, pois pode causar saturação superficial, fazendo com que haja repulsão pela alta densidade de carga do floculante adsorvido na superfície das gotas ou partículas do sistema (NASSER; JAMES, 2007).

A formação das pontes também pode ser influenciada pela presença de eletrólitos que interferem na conformação das cadeias poliméricas ao atuarem como contra-íons, proporcionando maiores ou menores extensões das cadeias poliméricas (DRAGAN; DINU; MIHAI, 2009).

Neutralização ou adsorção *patch*: neste sistema, a conformação das cadeias poliméricas fica reduzida pela alta densidade de carga catiônica e baixa massa molar do polímero adicionado, fazendo com que o polímero adsorva de forma mais plana em algumas áreas (*patches*) sobre a superfície das gotas de óleo, neutralizando e permitindo a coalescência das partículas (BOLTO; GREGORY, 2007). O esquema deste mecanismo de floculação está apresentado na Figura 5.

Figura 5. Mecanismo de formação de flocos por neutralização



Fonte: BOLTO; GREGORY, 2007

Sensitização ou coagulação-floculação: este mecanismo envolve a combinação dos processos de coagulação e floculação, na qual a adição de coagulantes reduz a repulsão eletrostática entre as partículas, para que, em seguida, a adsorção do polímero seja favorecida. Este sistema é extremamente eficaz quando as partículas são altamente carregadas, o que faz com que a emulsão tenha alta estabilidade, e conseqüentemente a presença do coagulante reduz o potencial de repulsão, auxiliando a formação dos flocos através da formação de pontes poliméricas quando polímero é adicionado em seguida (KITCHENER, 1972).

Floculação dupla ou sistema duplo: muitas vezes para que ocorra uma floculação efetiva é necessário o uso de mais de um tipo de polímero. Neste caso, dois ou mais polímeros são utilizados em sequência ao sistema, produzindo um mecanismo de interação diferenciado para atender às necessidades físico-químicas específicas do meio. Como exemplo de sistema duplo de uma floculação muito eficaz está a combinação de um polímero catiônico de baixa massa molar e elevada densidade de carga com um polímero aniônico de alta massa molar (PETZOLD et al., 2003). Neste sistema um determinado número de *patches* (trechos de polímero sobre a partícula) é formado e ao interagir com uma cadeia de polímero aniônico em suas extremidades tende a adotar uma configuração estendida a partir da superfície, proporcionando uma melhor floculação.

3.3 ESTUDO DE FATORES QUE INFLUENCIAM A FLOCULAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

3.3.1 Massa Molar

Lee e Schlautman (2015) estudaram o efeito da massa molar na capacidade de adsorção e floculação de poliacrilamidas (PAMs) não iônicas em suspensões aquosas de caulinita. As PAMs avaliadas possuíam massa molar na ordem de $1,5 \times 10^3$ g / mol, 10×10^3 g / mol, $0,6-1 \times 10^6$ g / mol, $5-6 \times 10^6$ g / mol e 18×10^6 g / mol e os resultados encontrados sugerem que o aumento na massa molar aumenta a capacidade de adsorção/floculação, exceto para a PAM de 18×10^6 g/mol. Esta diminuição foi atribuída ao emaranhamento da cadeia, vista através do teste de viscosidade de cisalhamento constante. Os melhores resultados foram encontrados para as massas molares de $0,6-1 \times 10^6$ g / mol e $5-6 \times 10^6$ g / mol, sendo que para floculação o melhor resultado foi para a PAM de $5-6 \times 10^6$ g / mol.

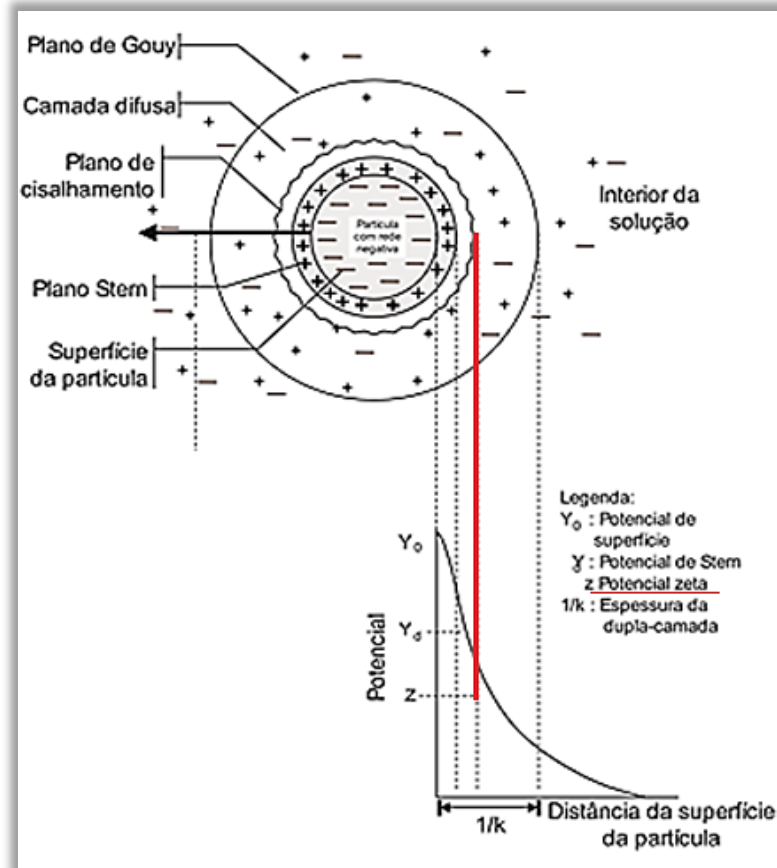
3.3.2 Medida do Potencial Zeta (ZP)

O Potencial Zeta é um parâmetro interfacial de controle de repulsão de dupla camada e sua medida é material de estudo em diversas áreas, principalmente quando se deseja discutir fatores relacionados à estabilização e/ou desestabilização de suspensões e emulsões, portanto, pode ser usado para interpretar mecanismos de floculação. Desta forma, se a carga da superfície da partícula for altamente carregada, resulta em repulsão mútua significativa, causando uma emulsão com alta estabilidade, em contrapartida se a carga for reduzida a zero ou próxima a zero as forças de repulsão são eliminadas e a emulsão pode ser desestabilizada com leve agitação para que as partículas consigam colidir, promovendo o contato e posterior aglomeração com formação de flocos (TADROS, 2007).

Para fins teóricos, a medida do Potencial Zeta, segundo Smoluchowski (1921) foi definida pela medida da carga adquirida na camada onde ocorre o movimento do líquido adjacente à partícula carregada, sob influência de um campo elétrico aplicado paralelamente a interface desta partícula (HUNTER, 2013). A Figura 6

apresenta a região na qual é feita a medida do Potencial Zeta, conhecida como região de dupla camada elétrica, vizinhança afetada pela carga líquida da partícula.

Figura 6: Região na qual é retirada medida do potencial Zeta, em uma partícula carregada negativamente.



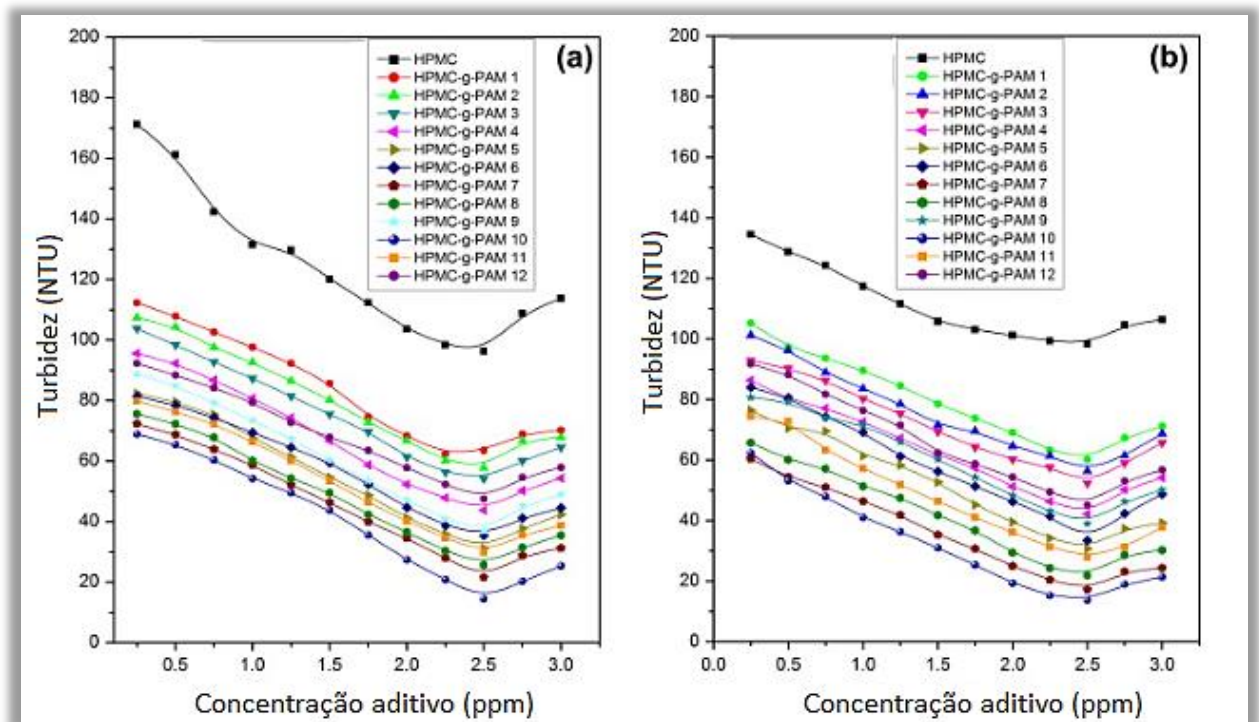
Fonte adaptado de: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc09/quimsoc.pdf>

Avaliando este parâmetro, Ordaz-Días e colaboradores (2016) constataram a importância do Potencial Zeta na eficiência do processo de coagulação/floculação na remoção de sólidos e partículas coloidais em águas residuais de uma indústria de papel com a utilização de aditivos individuais e combinados através de medidas de turbidez e demanda de oxigênio (COD). Neste estudo os autores utilizaram sulfato de alumínio (Al_2O_3) e poliacrilamida catiônica comercial como aditivos principais de remoção de impurezas e observaram uma correlação positiva de remoção com as medidas de COD e turbidez, quando a dosagem dos aditivos estava associada a um Potencial Zeta próximo a zero.

3.3.3 Concentração de aditivo

Com a finalidade de avaliar o efeito da dosagem de um floculante à base de hidroxipropilmetilcelulose enxertado com poliácridamida (HPMC-g-PAM) no tratamento de dois efluentes sintéticos diferentes, Das, Ghorai e Pal (2013) estudaram o desempenho da HPMC juntamente com 12 copolímeros de HPMC-g-PAM com vários graus de enxerto de PAM à cadeia de HPMC. Dentre os copolímeros de HPMC-g-PAM, o HPMC-g-PAM 10 obteve a maior porcentagem de inserção de PAM, assim como cadeias de PAM mais longas, com maior viscosidade intrínseca. A medida de eficiência foi feita pela variação na dosagem acompanhada pela medida da turbidez residual a partir de ensaios com efluentes de caulim e minério de ferro. Os resultados estão apresentados na Figura 7.

Figura 7: Análise da dosagem dos floculantes de HPMC-g-PAM em (a) caulim (285,9 NTU) e (b) minério de ferro (174,5 NTU)



Fonte: adaptado de DAS; GHORAI S e PAL, 2013

A partir dos dados obtidos, os autores concluíram que baixas dosagens produzem turbidez elevada, porém um excesso na dosagem produz uma turbidez residual no líquido. Este comportamento foi atribuído à estabilização estérica e à repulsão

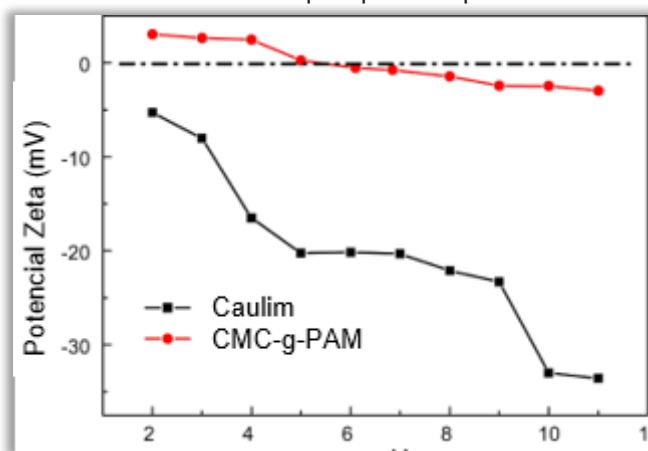
eletróstática dos aditivos inseridos. Em ambos os casos a dosagem ótima foi estabelecida em cerca de 2,5 ppm para todos os polímeros utilizados no estudo.

3.3.4 pH

O pH é outro parâmetro muito estudado, visto que a carga das partículas podem ser afetadas pelo meio no qual estão inseridas (TRIPATHY, 2006).

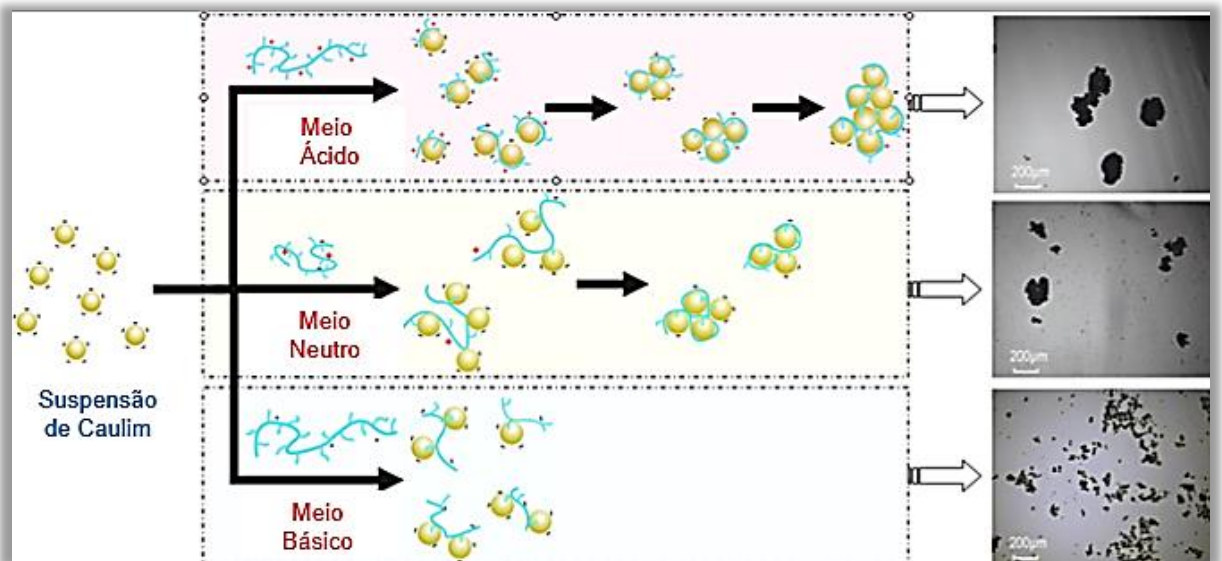
Yang e colaboradores (2012) avaliaram a influência do pH na atuação de um copolímero de quitosana e poliacrilamida (CMC-g-PAM) na remoção de caulim através de floculação. Os resultados apresentados na Figura 8, demonstram que as partículas de caulim são carregadas negativamente em toda a faixa de pH estudada, enquanto CMC-g-PAM tem um ponto isoelétrico em torno de pH 5 e Potencial Zeta positivo em pHs mais baixos. No entanto, os autores observaram que o ZP não é o único parâmetro que deve ser considerado quando se deseja estudar os mecanismos de floculação, assim, para entender as condições de floculação, foram realizadas também medidas do tamanho. Com base nos resultados obtidos, foi verificado que para condições ácidas o mecanismo *patch* foi predominante, formando flocos maiores e mais densos, enquanto em condições neutras e alcalinas o mecanismo de pontes poliméricas foi favorecido com flocos menores e mais soltos (Figura 9).

Figura 8: Análise do potencial Zeta em diferentes pHs para suspensão de caulim e CMC-g-PAM



Fonte: adaptado de YANG, et al., 2012

Figura 9: Avaliação do tamanho dos flocos formados em meio ácido, neutro e alcalino.



Fonte: adaptado de YANG, Z., et al, 2012

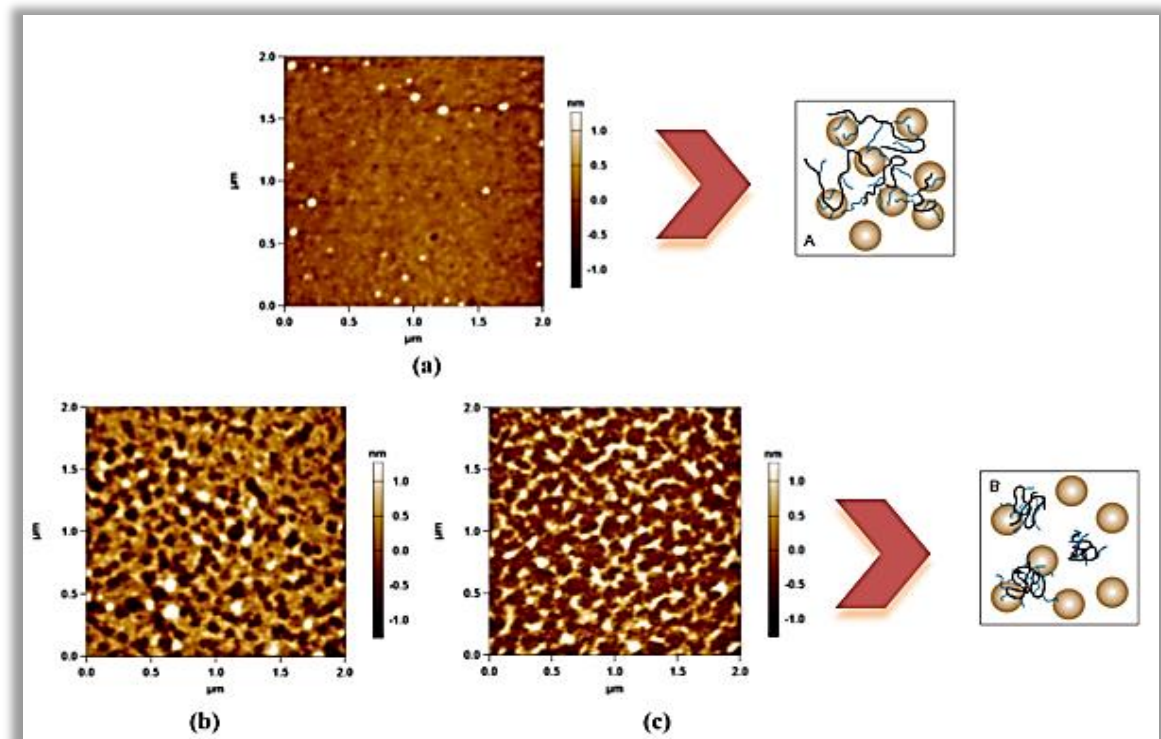
3.3.5 Conformação adquirida pelo polímero no meio

Para que uma floculação ocorra de forma eficaz, os polímeros precisam ser adsorvidos às partículas por forças atrativas de diversas naturezas, acarretando em várias conformações das cadeias, tais como: cauda, laços e trens. A conformação adquirida pelos aditivos no sistema afeta diretamente o mecanismo de floculação, sendo que, muitas vezes mais de um mecanismo pode estar envolvido simultaneamente. Os fatores capazes de modificar a conformação do polímero, podem estar associados à interface e/ou à solução influenciados por propriedades de tamanho, forma e carga. Ghimici e Nichifor (2012) promoveram um trabalho utilizando um polímero catiônico hidrofobicamente modificado de dextrano com epiclora-hidrina e N, N-dimetil-N-octilamina para a floculação de suspensões de argila nas concentrações de 1g.L^{-1} e 4g.L^{-1} . No respectivo trabalho, os autores demonstraram que o estado de associação de um polímero anfifílico em sua solução inicial (mesmo antes de entrar no sistema) pode influenciar a floculação de uma suspensão de argila, sugerindo que as cadeias presentes no polímero são adsorvidas na superfície das partículas, sem que haja grandes alterações no tamanho e conformação. Neste estudo em particular, a melhora na janela de floculação foi associada ao aumento do raio hidrodinâmico adquirido pelas modificações hidrofóbicas ao aditivo.

3.3.6. Salinidade do meio

Recentemente, o impacto da salinidade na conformação de um copolímero contendo quitosana e poliácridamida (CMC-g-PAM) foi estudado por Wang e colaboradores (2015) na floculação de partículas de caulim. Neste trabalho, os autores conseguiram propor um esquema de interação, no qual as cadeias poliméricas encontravam-se com a conformação relativamente mais ampla em água ultra-pura do que quando em solução de alta salinidade.

Figura 10: Topografia através de Microscopia de Força Atômica (AFM) (a) água ultra-pura; (b) 1M de NaCl e (c) 1M CaCl₂.



Fonte: adaptado de WANG et al, 2015

O estudo verificou que a taxa de sedimentação inicial era menor em soluções salinas com altas concentrações de NaCl e CaCl₂ do que com água ultra-pura. Foi realizado também, medida de Potencial Zeta, testes de adsorção, medidas de força de superfície (SFA) e imagens por Microscopia de Força Atômica (AFM) (FIGURA 10), e então, a partir destes ensaios, os autores concluíram que altas concentrações de NaCl e CaCl₂ afetavam significativamente a conformação e a superfície do polímero de CMC-g-PAM, causando uma diminuição nas interações entre as

cadeias poliméricas e a superfície das partículas de caulim, resultando em baixa eficiência de floculação para condições de alta salinidade.

3.4 POLÍMEROS HIDROSSOLÚVEIS UTILIZADOS NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS

A utilização de polímeros no tratamento de água é conhecida em diversos ramos industriais, tais como águas residuais oleosas, águas residuais de fábricas de papel e celulose e águas residuais de indústrias têxteis (LEE; ROBINSON.; CHONG, 2014).

Os polímeros floculantes que apresentam solubilidade em solução aquosa são de extrema importância na despoluição de águas, principalmente pela capacidade de agregar partículas de pequenas dimensões utilizando baixas concentrações. Existem diversos polímeros hidrossolúveis naturais, sintéticos e associados a coagulantes utilizados no tratamento de águas residuais. Lee, Robinson e Chong (2014) propuseram uma classificação, que compreende:

Coagulantes: Sais inorgânicos metálicos

Floculantes:

a) Polímeros naturais modificados: quitosana, celulose, taninos, alginatos de sódio e gomas.

b) Polímeros orgânicos sintéticos: poliacrilamida, cloreto de poli (2-metacrilóil oxietil) trimetil amônio, entre outros.

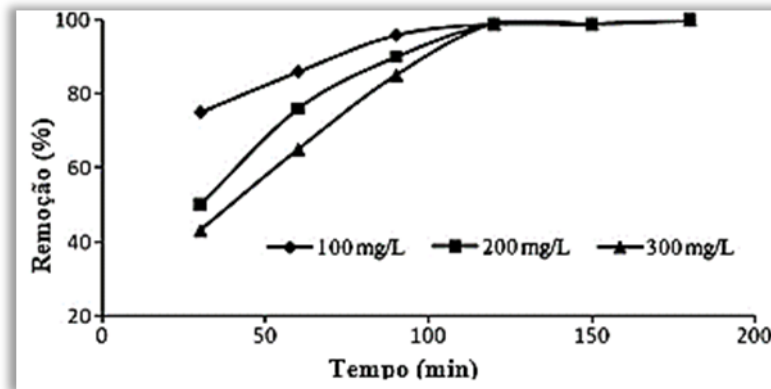
Entre os polímeros sintéticos, a poliacrilamida é um dos polímeros mais estudados, devido a sua solubilidade em água e versatilidade na variação da estrutura para proporcionar diferentes tipos de interação.

3.5 POLIACRILAMIDA (PAM)

Rahchamani, Mousavi e Behzad (2011) investigaram o efeito da poliacrilamida na remoção de violeta de metila, um corante de caráter catiônico, sob a influência de alguns parâmetros, tais como: tempo de contato, pH, concentração de corante e concentração de PAM, tendo em vista, a capacidade da PAM em apresentar

resposta a estímulos externos. Para tal, foi investigado o efeito do tempo de contato sobre a taxa de remoção do corante para um sistema utilizando um volume de 200mL nas concentrações iniciais de 100, 200, 300 mg/L com uma concentração de PAM 1 g/L, pH = 7 e temperatura de 25° C. Na Figura 11, os resultados mostram que a taxa de remoção inicial do corante foi rápida nas três concentrações analisadas, com uma discreta diminuição até atingir o ponto de equilíbrio no tempo de 2h. Este estudo comprovou o alto poder de adsorção da poliacrilamida, à medida que a remoção ficou bem próxima a 100%.

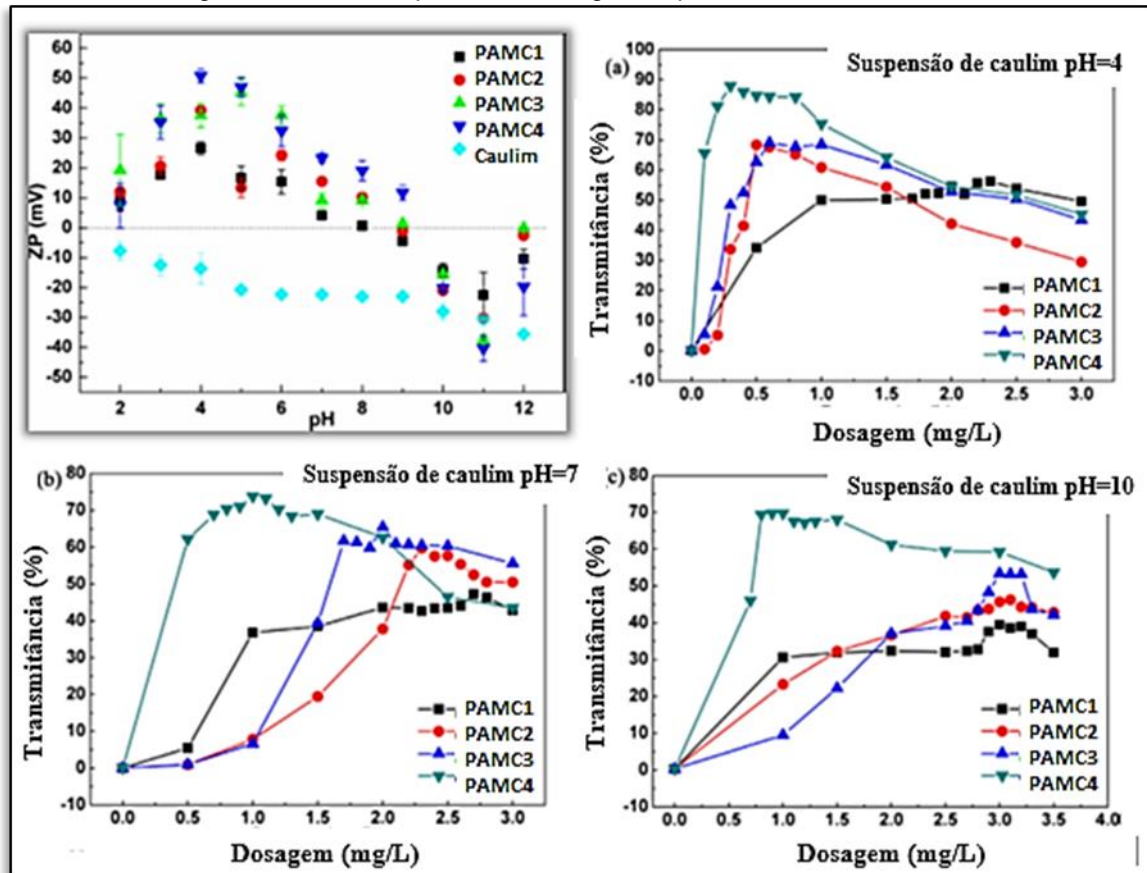
Figura 11.: Efeito do tempo de contato na remoção do corante



Fonte: Adaptado de RAHCHAMANI.; MOUSAVI; BEHZAD, 2011

Em estudo recente, Ma e colaboradores (2017) avaliaram o efeito da densidade de carga de copolímeros à base de acrilamida e grupos catiônicos de amônio quaternário, obtidos pela reação entre a acrilamida e cloreto de metacrilóxi-etil-trimetilamônio (DMC). Os autores utilizaram quatro amostras dos polímeros sintetizados e classificados de acordo com a razão do monômero catiônico presente: PAMC1 (10%), PAMC2 (20%), PAMC3 (30%) e PAMC4 (40%) (Ma., et al, 2017). O efeito do pH sobre a carga dos polímeros e a dosagem dos novos floculantes foram medidos através do Potencial Zeta (ZP) e da transmitância da solução após os ensaios de floculação em suspensões de caulim (1g/L) (Figura 12).

Figura 12: Efeito do pH sobre a carga dos polímeros catiônicos de PAM



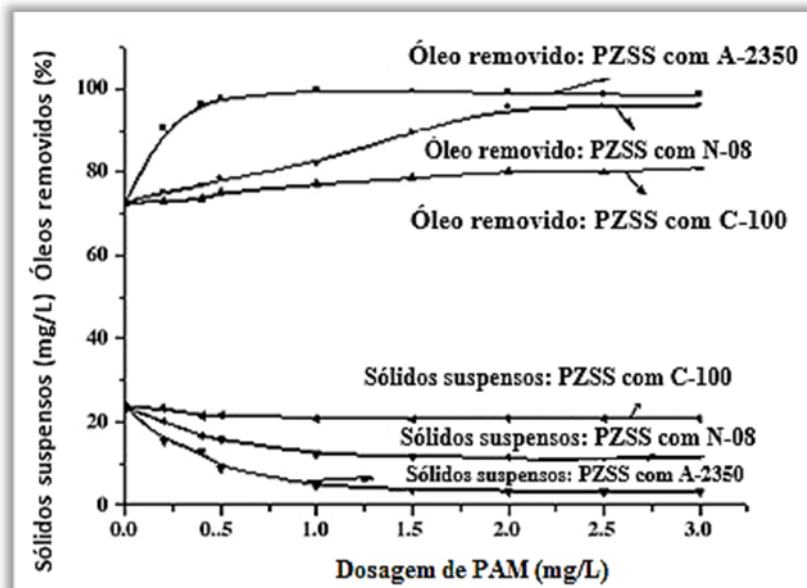
Fonte: Adaptado de Ma et al., 2017

A partir dos resultados encontrados, fica evidente que a suspensão de caulim possui carga negativa em toda faixa de pH investigada, e que, a partir de pH 8, o polímero com menor grau de cationicidade passa pelo seu ponto isoelétrico e em pHs mais altos passa a apresentar caráter negativo. Fato observado também para os outros polímeros, exceto para PAMC4, no qual o ponto isoelétrico não foi observado com clareza. Foi constatado também, que PAMC4 foi o floculante de maior eficiência nos três pHs testados e que o aumento na concentração do floculante até aproximadamente 0,5 mg/L favoreceu a limpeza da água no pH 4,0 e uma concentração de aproximadamente 1,0mg/L para pH 7,0 e 10,0. O aumento da dosagem após uma concentração ótima, gera um fenômeno conhecido como “efeito de carga” (provocado pelo aumento de cargas no meio, mediante o excesso de copolímeros adicionados) que diminuiu a eficiência da floculação.

3.5.1 Compósitos com poliacrilamida

Zeng e colaboradores (2007) estudaram o efeito da poliacrilamida associada ao silicato de poli-zinco (PZSS) no tratamento de águas residuais de óleo pesado (HOW) por coagulação/floculação de um sistema coloidal com adição de compósitos formados com PZSS e PAM de diferentes densidades de carga e massas molares. O desempenho dos sistemas foi avaliado pela porcentagem de óleo removido e concentração de sólidos suspensos. Os compósitos apresentaram desempenhos satisfatórios, chegando a remover mais de 99% de sólidos suspensos e óleo. Na Figura 13, os resultados estão associados ao tipo de PAM utilizada, sendo que as massas molares de A-2350 (PAM aniônica), N-08 (PAM não iônica) e C-100 (PAM catiônica) estão na faixa de $10-12 \times 10^6$, $10-12 \times 10^6$ e $6-8 \times 10^6$, respectivamente.

Figura 13. Efeito da dosagem de PAM na remoção de óleo (%) e concentração de sólidos suspensos.



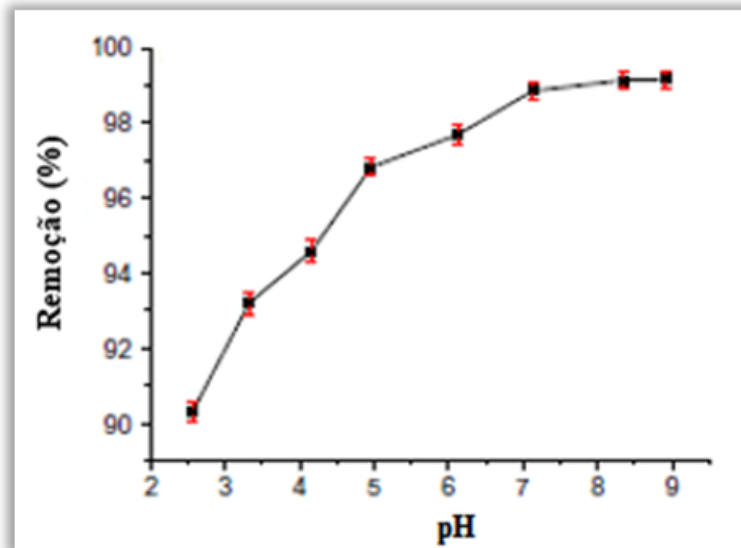
Fonte: Adaptado de Zeng et al., 2007

A partir dos resultados encontrados, constatou-se que o aumento na dosagem de PAM promoveu um aumento na porcentagem de óleo removido, e que, dentre as categorias de PAM testadas, a poliacrilamida aniônica (A-2350) associada ao PZSS apresentou os melhores resultados. A concentração de sólidos suspensos também foi reduzida na presença de A-2350, portanto, os autores consideraram que a massa molar foi o fator de maior importância, pois embora o polímero catiônico C-100 atue por interação eletrostática, o A-2350, foi mais eficiente em reduzir os sólidos suspensos e o óleo na presença de PZSS.

Com o rápido desenvolvimento de nano-materiais, Yang e colaboradores (2013) propuseram um estudo, a fim de comprovar a eficiência do óxido de grafeno na remoção de contaminantes carregados negativamente sob condições ácidas e neutras de águas residuais, estes materiais têm obtido destaque por possuir diversos grupos funcionais, grandes áreas superficiais e uma estrutura de rede com grande potencial para proporcionar floculação. Contudo, sua baixa dimensão, alta estabilidade química e dispersabilidade na água dificultam sua remoção e utilização como floculante, além do alto custo associado a esse tipo de material.

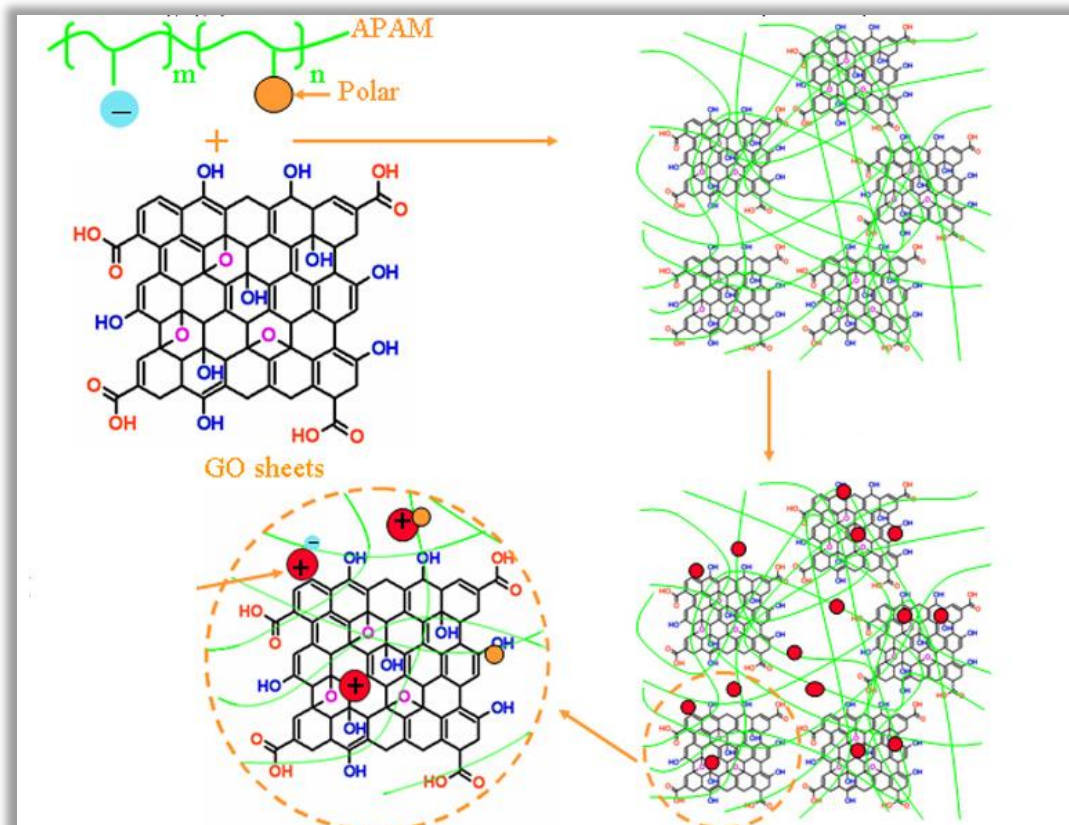
Dentro deste contexto, a poliacrilamida aniônica (APAM) foi associada ao óxido de grafeno (GO) com o objetivo de investigar seu efeito no tratamento de água contendo fucsina básica, uma mistura de corantes orgânicos de rosalina e pararosalina de cor magenta e caráter catiônico, amplamente utilizada em indústrias têxteis, impressão de papéis, couro e penas. A associação de APAM com o óxido de grafeno foi empregada por possuir um baixo custo e eficiência no tratamento de águas residuais. O pH foi um dos fatores estudados por exercer grande influência nestes sistemas, alterando a estrutura e o grau de ionização do corante e também dos grupos funcionais presentes na superfície do compósito. Neste trabalho, os autores observaram que o aumento do pH favoreceu a remoção de fúcsia, atribuindo este fato a geração de mais sítios eletronegativos formados sob fortes condições alcalinas no compósito e, inversamente sob condições de alta acidez, locais ativos seriam consumidos por íons hidrogênio (Figura 14). Foi verificado também, que materiais compósitos de APAM-GO proporcionaram um melhor tratamento de águas residuais quando comparado ao emprego somente de APAM e que produziam estruturas tridimensionais maiores, facilitando a remoção destes compósitos após tratamento (Figura 15) (YANG et al., 2015).

Figura 14.: Efeito do pH na remoção de fúcsia



Fonte: adaptado de Yang et al., 2015

Figura 15: Estrutura tridimensional de APAM+GO

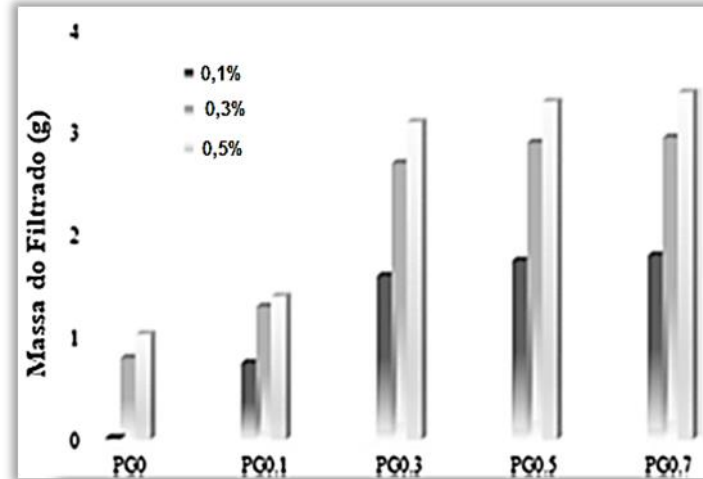


Fonte: Yang et al., 2015

Nanocompósitos de PAM/GO também foram estudados por Manafi e colaboradores (2017) na remoção de carbonato de cálcio moído (GCC) de uma suspensão

contendo 1% (m/v). Os ensaios de floculação foram realizados para avaliar o efeito da concentração do compósito em 0,1%; 0,3% e 0,5% em massa e a proporção de óxido de grafeno (0,1-0,7%) em cada compósito (Figura 16).

Figura 16. Massa do filtrado após mistura com nanocompósitos



Fonte: adaptado de MANAFI et al., 2017

A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que tanto o aumento na concentração de GO nos nanocompósitos de PG (PG0-PG0.7: 0 a 0,7% em peso de GO) quanto o aumento na concentração de PG adicionado ao sistema favoreceu a floculação de GCC, visto pelo incremento da massa do filtrado.

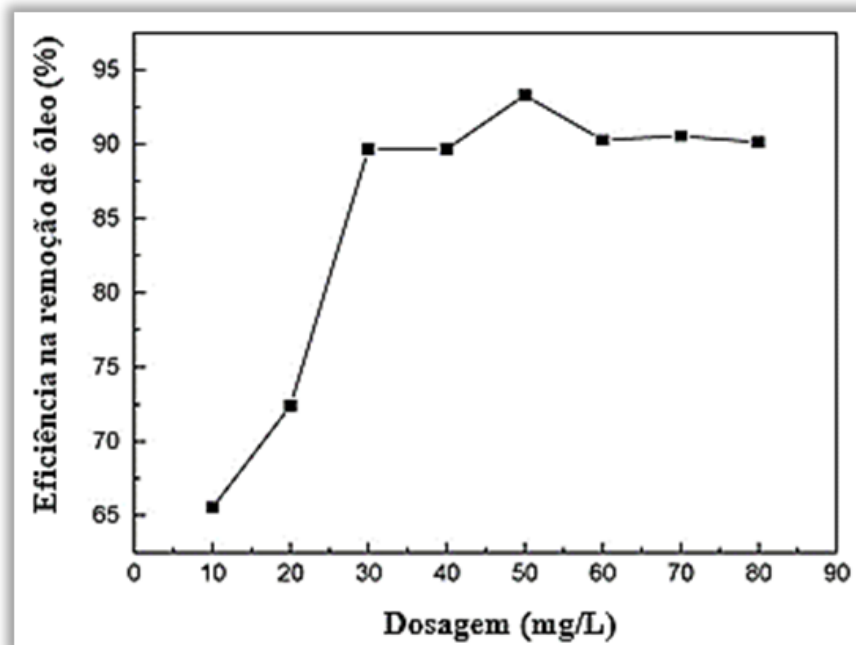
3.5.2 Copolímeros de poliacrilamida

Copolímeros de poliacrilamida com associações hidrofóbicas têm chamado atenção de alguns pesquisadores no tratamento de águas residuais, por em muitos casos, melhorarem as associações entre as cadeias poliméricas e as partículas do sistema, favorecendo a formação de pontes (CUI, et al., 2016).

Floculantes estruturados com partes hidrofóbicas aumentariam também a interação com substâncias orgânicas, com características apolar, quando presentes no sistema, como é o caso de águas residuais provenientes da indústria de petróleo (LÜ et al., 2015).

Yang e colaboradores (2010) desenvolveram um tipo de copolímero que associou partes hidrofóbicas a um polímero hidrossolúvel à base de poli(acrilamida) catiônica, formando um polieletrólito catiônico anfifílico, o P(AM-DMDAAC-BA) sintetizado com acrilamida (AM), cloreto de dimetildialilamônio (DMDAAC) e acrilato de butila (BA). Este novo material foi estudado na remoção de óleo em um sistema contendo 35,5mg/L de óleo, 27,8mg/L de sólidos suspensos em pH 7. O estudo foi realizado com o objetivo de combinar neutralização eletrônica, formação de pontes e efeito da associação hidrofóbica. O impacto da dosagem deste novo floculante na remoção do óleo está apresentado na Figura 17.

Figura 17. Efeito da dosagem P (AM-DMDAAC-BA) na eficiência de remoção de óleo



Fonte: adaptado de YANG, 2010

Pode-se observar que a maior eficiência de remoção (93,3%) ocorre na dosagem de 50 mg/L de P(AM-DMDAAC-BA), havendo uma diminuição na eficiência nas três concentrações seguintes, indicando um possível efeito de carga, após a concentração ótima (YANG et al., 2010).

Na busca por um floculante amigável ao meio ambiente e visando também diminuir os custos para possibilitar a aplicação industrial, alguns pesquisadores têm associado PAM a polímeros naturais como celulose e quitosana, como alternativa de recurso economicamente viável.

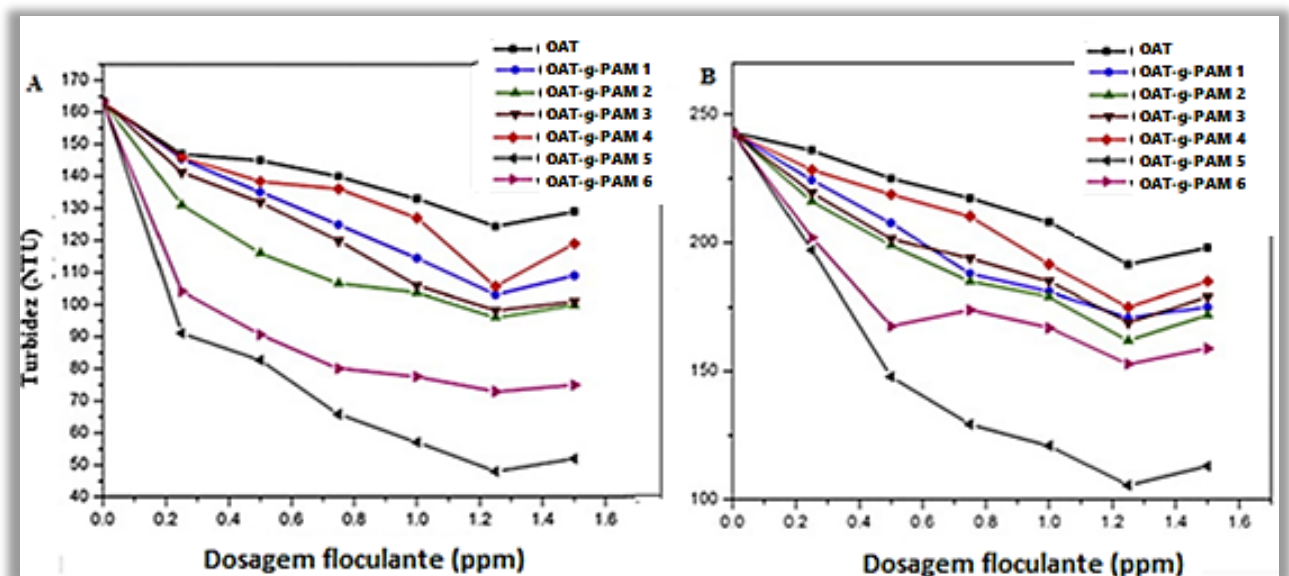
Nesta vertente, e pensando ainda em diminuição de custo e biodegradabilidade, Bharti, Mishra e Sen (2013) estudaram o efeito de um copolímero de cadeias de poliácridamida (PAM) enxertadas na cadeia principal da farinha de aveia (OAT) como floculante no tratamento de efluentes de carvão. O novo floculante (OAT-g-PAM) com vários graus de PAM (Tabela 1) foi avaliado em suspensão fina de carvão, caulim e minério de ferro. Os resultados da suspensão de caulim (Figura 18.A) e do minério de ferro (Figura 18.B) indicaram que o aumento de PAM no copolímero melhorou a remoção das partículas do sistema no tratamento da água.

Tabela 1. Composição dos copolímeros de OAT-g-PAM

Polímero Graftizado	Oatmeal (g)	Acrilamida (g)	% Graftização
OAT-g-PAM 1	1	10	917
OAT-g-PAM 2	1	10	1157
OAT-g-PAM 3	1	10	1130
OAT-g-PAM 4	1	5	577
OAT-g-PAM 5	1	15	1749
OAT-g-PAM 6	1	20	1734
Oatmeal OAT)	—		

Fonte: adaptada de BHARTI; MISHRA; SEN, 2013.

Figura 18. Eficácia de floculação (A) em suspensão de caulim e (B) em suspensão de minério de ferro

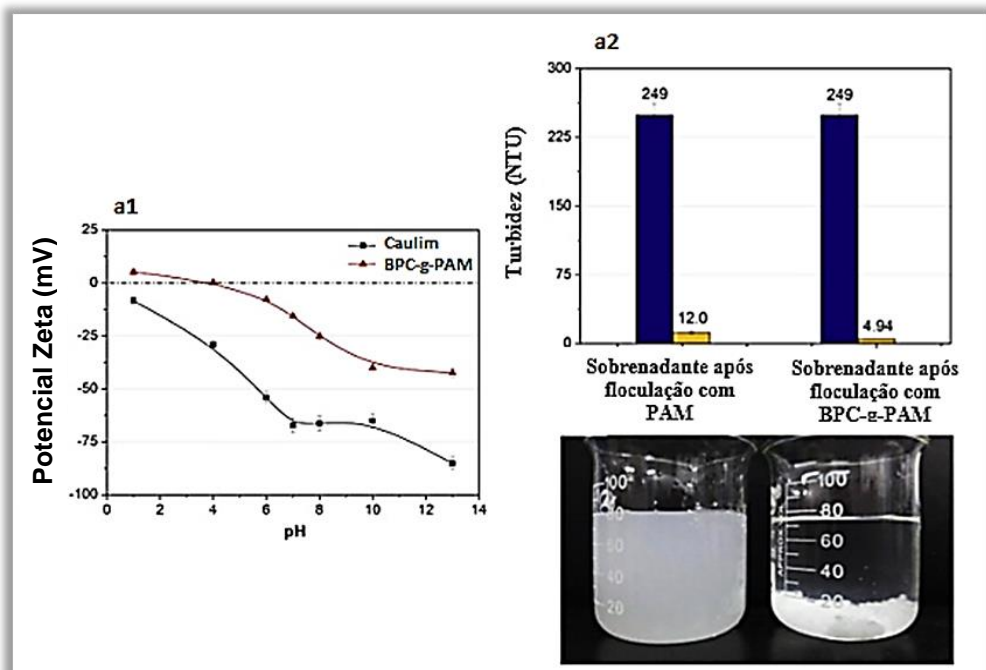


Fonte: adaptada de BHARTI; MISHRA; SEN, 2013

A dosagem ótima para ambos os casos foi de 1,25 ppm do copolímero Oatmeal-g-PAM 5. Em termos práticos, esta pequena dosagem indica que cerca de 1kg do floculante seria suficiente para tratar 800 mil litros de efluentes.

Ainda sobre a utilização de aditivos associados a polímeros biodegradáveis, um copolímero à base de celulose extraída da polpa de bambu (BPC) de *Phyllostachys heterocycla* e poliacrilamida (PAM) foi sintetizado, formando um novo material (BPC-g-PAM) de pasta de bambu celulose grafitizado com poliacrilamida. A eficiência de BPC-g-PAM foi testada e comparada com a PAM em um ensaio no qual foi utilizado um efluente de fábrica de papel e outro de uma suspensão padrão de caulim. O potencial zeta (ZP) para a suspensão de caulim padrão e BPC-g-PAM em diferentes pHs foi avaliado (Figura 19.a1) e se constatou que as partículas de caulim estavam com carga negativa em toda faixa de pH estudada, e que BPC-g-PAM apresentou um ponto isoelétrico em pH 4, contudo, o teste de floculação foi realizado a pH 7, ponto no qual BPC-g-PAM apresentou carga negativa, tornando desfavorável a floculação via neutralização, sendo necessário portanto um coagulante adicional para diminuir a repulsão entre as cargas, neste trabalho o coagulante foi o CaCl_2 (LIU et al., 2014).

Figura 19. (a1) ZP de caulim e BPC-g-PAM em função do pH e (a2) resultado de turbidez no tratamento com PAM e BPC-g-PAM

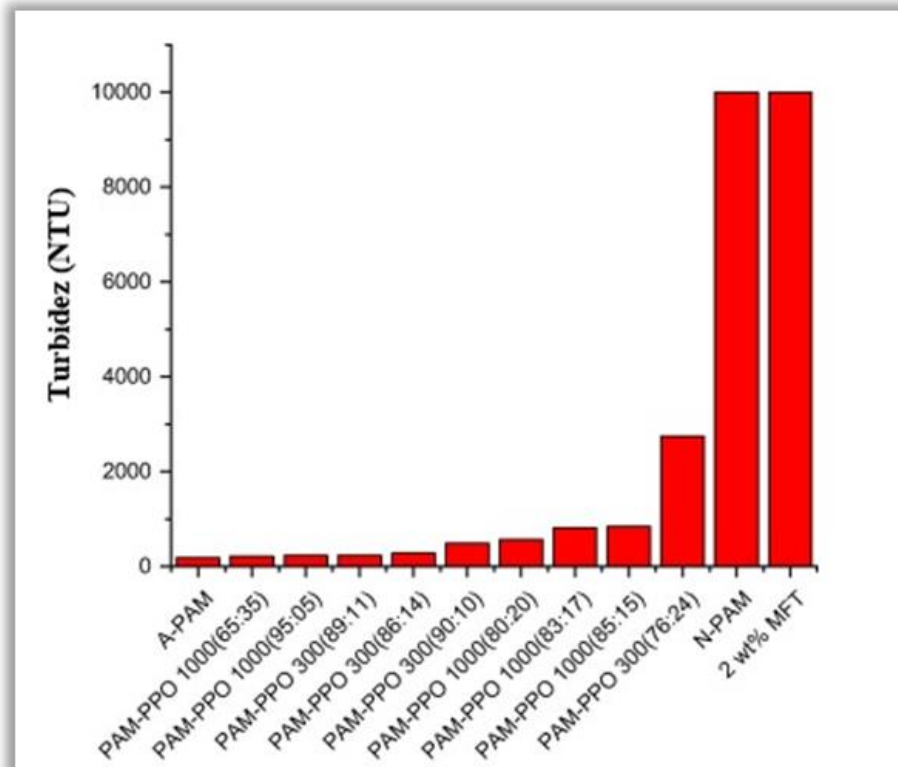


Fonte: adaptado de LIU et al., 2014

Os resultados de turbidez do sobrenadante antes e após tratamento com PAM e BPC-g-PAM estão apresentados na Figura 19a2. e mostram uma redução na turbidez de 95,2% e 98% respectivamente (LIU et al., 2014). Como resultado, o BPC-g-PAM aparece como um excelente candidato a floculante no tratamento de águas residuais, devido à notada eficiência nas altas mudanças de turbidez para suspensão de caulim e também pelas propriedades de baixo custo e biodegradabilidade do esqueleto de celulose.

Recentemente, na indústria de petróleo, efeitos positivos foram observados na desidratação de rejeitos finos maduros de areia de petróleo (MFT) com poli(N-isopropilacrilamida) (PINPAM) na transição hidrofílica-hidrofóbica induzida pela temperatura (LI et al., 2015); portanto, poliacrilamida com grupamentos hidrofóbicos foi estudada através da obtenção de copolímeros de PAM-g-PPO com base na PAM enxertada com polioxido de propileno (PPO) não polar e/ou fracamente polar em diferentes razões mássicas, propensos a expulsar água a partir dos rejeitos finos maduros floculados. Na Figura 20, estão apresentados os resultados de floculação medido pela turbidez após a utilização dos aditivos de PAM-g-PPO 1000 e 300 (PAM-g-PPO 1000 maior cadeia hidrofóbica que PAM-g-PPO 300) comparados com N-PAM (poliacrilamida neutra) e A-PAM (poliacrilamida aniônica) tipicamente usada para tratar rejeitos de areias de petróleo com massa molar semelhante aos novos copolímeros PAM-PPO (~ 1,1 milhões de Daltons). A eficiência de desidratação com o emprego dos copolímeros de PAM-g-PPO, foi atribuída a maior hidrofobicidade e não à viscosidade. Para A-PAM foi necessário adicionar 1000 ppm de Ca^{2+} para que a floculação ocorresse (REIS et al., 2016).

Figura 20. Efeito da turvação PAM-g-PPO comparado a A-PAM e N-PAM

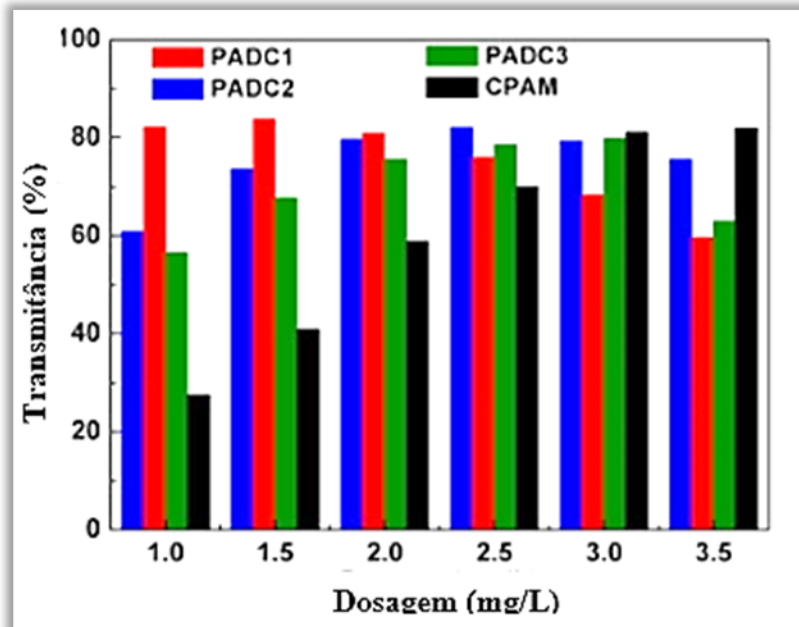


Fonte: adaptado de REIS et al., 2016

Ma e colaboradores (2017), na busca por um floculante que associasse as vantagens de um polímero catônico a ramos hidrofóbicos, desenvolveram um novo floculante catiônico e parcialmente hidrofobizado, denominado PADC, a partir de acrilamida (AM), cloreto de dialil dimetilamonio (DMDAAC) e etanolamida de côco (CDEA) sob iniciação de UV de baixa pressão. Para explorar a estrutura de PADC foram desenvolvidos copolímeros com diferentes proporções de massa dos monômeros. As proporções utilizadas foram: $m_{AM}:m_{DMDAAC} = 4:1$ (CPAM), $m_{AM}:m_{DMDAAC}:m_{CDEA} = 1:1:0,05$ (PADC1), $m_{AM}:m_{DMDAAC}:m_{CDEA} = 4:1:0,15$ (PADC2) e $m_{AM}:m_{DMDAAC}:m_{CDEA} = 4:1:1$ (PADC3). O desempenho de floculação foi avaliado por meio de ensaio de *jartest* em suspensão de caulim para diferentes dosagens de PADC e CPAM. O procedimento de *jartest* prosseguiu após a adição dos floculantes com agitação a uma velocidade de 250 rpm durante 5 min, seguida de agitação a baixa velocidade de 50 rpm durante 15 min e assentamento livre durante 30 min. A transmitância do sobrenadante foi medida por um espectrofotometro UV-VIS a um comprimento de onda de 600 nm. Os resultados estão apresentados na Figura 21 e mostram que PADC1 foi o mais eficaz na floculação da suspensão de caulim em

uma dosagem baixa e CPAM exibiu apenas vantagens mínimas com uma dosagem mais elevada.

Figura 21. Efeito da dosagem dos floculantes em suspensão de caulim



Fonte: adaptado de Ma et al., 2017

Desse modo, fica evidente que a poliacrilamida é um dos polímeros de maior uso no tratamento de águas e efluentes, sendo muito versátil em termos de síntese, podendo adquirir caráter aniônico, catiônico e não-iônico. Com isso, estudos científicos visam obter um polímero que atue como um floculante de alta eficiência e baixo custo com base na PAM.

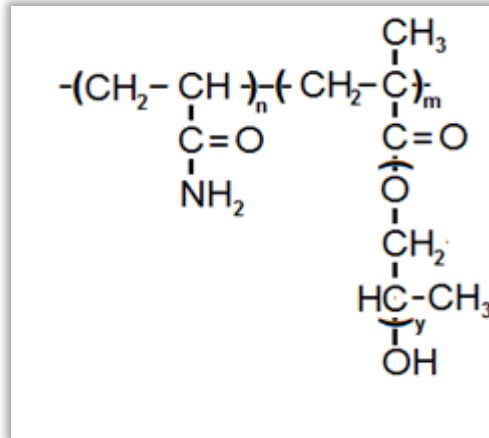
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo lista os produtos químicos e os equipamentos utilizados, assim como, a metodologia adotada na execução dos procedimentos experimentais para a aquisição dos dados.

4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Os reagentes e demais materiais foram utilizados como recebidos.

- ✓ Cloreto de sódio – Procedência: Vetec Química Fina Ltda e Reagen, grau de pureza P.A.;
- ✓ NaOH – Procedência - Vetec Química Fina Ltda
- ✓ HCl - Vetec Química Fina Ltda
- ✓ Água destilada e deionizada – Purificador de água Gehaka OS10 LX;
- ✓ Água destilada em laboratório – Destilador Quimis;
- ✓ Hexano – Procedência Vetec Química Fina Ltda e Isofar, mistura de isômeros, grau de pureza P.A.;
- ✓ Copolímero de poliacrilamida graftizada com poli (óxido de propileno) (PAM-g-PPO) preparado e fornecido por um integrante do grupo LMCP-IMA-UFRJ. Na Tabela 4.1 estão listados os copolímeros de PAM-g-PPO utilizados neste trabalho, com as respectivas proporções em número de mols de acrilamida e PPO, assim como, as principais características com valores absolutos de massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w), polidispersão (PD) e volume hidrodinâmico (Figura 4.1) (REIS, 2015).

Figura 4.1: estrutura dos copolímeros de PAM-g-PPO com $y = 18$ 

Fonte: REIS, 2015.

Tabela 4.1: Características dos polímeros de PAM-g-PPO 1000

Amostras	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w (g/mol)	PD	Volume Hidrodinâmico
PAM-g-PPO (299:1)	$19,55 \times 10^5$	$23,95 \times 10^5$	1,225	51,5
PAM-g-PPO (35:1)	$14,56 \times 10^5$	$17,58 \times 10^5$	1,208	46,1

Fonte: REIS, 2015.

- ✓ Acrilamida - Vetec Química Fina Ltda
- ✓ Lauril Sulfato de Sódio (SDS) – Isofar
- ✓ Álcool etílico - Vetec Química Fina Ltda
- ✓ Acetona - Vetec Química Fina Ltda
- ✓ Persulfato de potássio – Isofar
- ✓ Metacrilato de n-butila (BMA) – Evonik
- ✓ Metacrilato de butil diglicol (BDGMA) – Evonik
- ✓ DISMULGAN V3377 - CLARIANT

- ✓ Petróleo – Fornecido pela PETROBRAS, produzido na bacia de Campos: Teor de asfaltenos (%m/m) = 1,1; Teor de parafinas (%m/m) = 0,05; °API = 27. (Dados fornecidos pela PETROBRAS);

4.2 EQUIPAMENTOS

- ✓ Balança analítica Micronal, precisão 0,0001g;
- ✓ Homogeneizador Turrax T-50 basic;
- ✓ Placa de agitação e aquecimento IKA;
- ✓ Vidrarias volumétricas (balões, bécher, provetas e pipetas) Roni-Alzi Vidros;
- ✓ Jartest ECE compact laboratory mixer
- ✓ Analisador de tamanho de partículas e Potencial Zeta modelo Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments.
- ✓ Espectrofotômetro de ultravioleta-visível – marca: Cary 50, Varian, equipado com cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm.
- ✓ pHmetro – Oaklon Instruments
- ✓ Refratômetro digital ABBE 32400
- ✓ Reômetro Thermo Haake MARS II
- ✓ Espectrômetro de ressonância magnética nuclear de alto campo com sondas para H¹-500 MHz – marca: Varian Mercury.
- ✓ Estufa com circulação de ar - Nova Ética;

4.3 METODOLOGIA

O processo de floculação no tratamento de água oleosa sintética foi analisado nessa Dissertação a partir da avaliação de três tipos de copolímeros contendo a poli(acrilamida em sua estrutura, juntamente com a PAM e o DISMULGAN V3377. Para melhor compreensão e organização dos dados obtidos, os polímeros estudados foram divididos em três grupos: polímeros do grupo 1, que são os copolímeros de poli(acrilamida-g-metacrilato de n-butila) (PAM-g-BMA). Polímeros do grupo 2, que são os copolímeros de poli(acrilamida-g-metacrilato de butil diglicol) (PAM-g-BDGMA) e polímeros do grupo 3, que são copolímeros de poli(acrilamida-g-óxido de propileno) (PAM-g-PPO), previamente sintetizados e caracterizados. Os copolímeros dos grupos 1, 2 e a PAM foram sintetizados como objeto de estudo deste trabalho e a metodologia de preparo está apresentada nos itens 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3 respectivamente.

Na Tabela 4.1 estão listados os copolímeros do Grupo 3 utilizados com as respectivas proporções em número de mols de acrilamida e PPO, assim como, as principais características com valores absolutos de massa molar numérica média (\bar{M}_n), massa molar ponderal média (\bar{M}_w), polidispersão (PD) e volume hidrodinâmico. Toda caracterização dos copolímeros de PAM-g-PPO foi realizada pelo LMCP-IMA-UFRJ (Figura 4.1) (REIS, 2015).

4.3.1 Síntese dos Copolímeros de PAM-g-BMA (Grupo 1)

Para estudar o efeito das cadeias hidrofóbicas no processo de floculação, foram sintetizados dois copolímeros com proporções diferentes de monômeros, a fim de obter estruturas com diferentes graus de hidrofobicidade. Para tal, partiu-se das proporções teóricas em relação ao número de mols de 50:1 e 25:1 de acrilamida e BMA respectivamente. A metodologia de síntese foi adaptada de Hill; Candau e Selb (1993), conforme descrito a seguir:

Para a síntese dos novos aditivos foi necessário montar os seguintes sistemas:

Sistema 1: balão de 3 bocas com 500ml de capacidade acoplado a um condensador de bolas sob circulação de água e aquecimento em banho de óleo a 50°C, mantido sob fluxo de nitrogênio.

Sistema 2: Erlenmeyer com 1L de capacidade, contendo 300 ml de água destilada, 0,1 mol de acrilamida e 3,0% (m/V) de SDS, também sob fluxo de nitrogênio conforme apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.2.: Sistema reacional de obtenção dos copolímeros de PAM-g-BMA.



Ambos os sistemas ficaram sob fluxo de nitrogênio durante 20 minutos, para que em seguida a solução preparada no Erlenmeyer fosse vertida para o balão, que permaneceu sob fluxo de nitrogênio por mais 40 minutos, com a finalidade de restringir à influência do oxigênio no meio reacional.

Para dar prosseguimento à reação, foi adicionada a quantidade de BMA necessária para satisfazer a proporção teórica de 50:1 ou 25:1 (AM:BMA), e após adição, o sistema permaneceu 15 minutos sob agitação, para que as cadeias hidrofóbicas do novo monômero pudessem ser incorporadas.

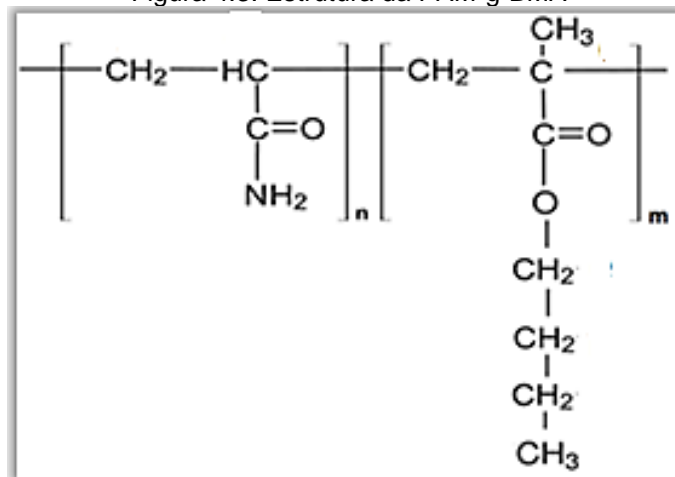
O iniciador, persulfato de potássio, na concentração de 0,3% em mol do total dos reagentes de partida, foi diluído em 5 ml de água destilada e adicionado ao sistema

reacional. A reação prosseguiu sob fluxo de nitrogênio e aquecimento a 50°C por 24 horas.

Após as 24 horas reacionais, o copolímero obtido no balão foi vertido sobre 75 ml de acetona para precipitação, sendo levado em seguida para estufa à aproximadamente 60°C para secar por 48 horas.

Posteriormente a etapa de secagem e com a finalidade de extrair resíduos e purificar o aditivo foi necessário solubilizar o copolímero novamente em 50 ml de água destilada, seguido de nova precipitação em acetona. Depois de seco em estufa, seguiu para caracterização e uso. Na Figura 4.3 está apresentada a provável estrutura de PAM-g-BMA.

Figura 4.3: Estrutura da PAM-g-BMA

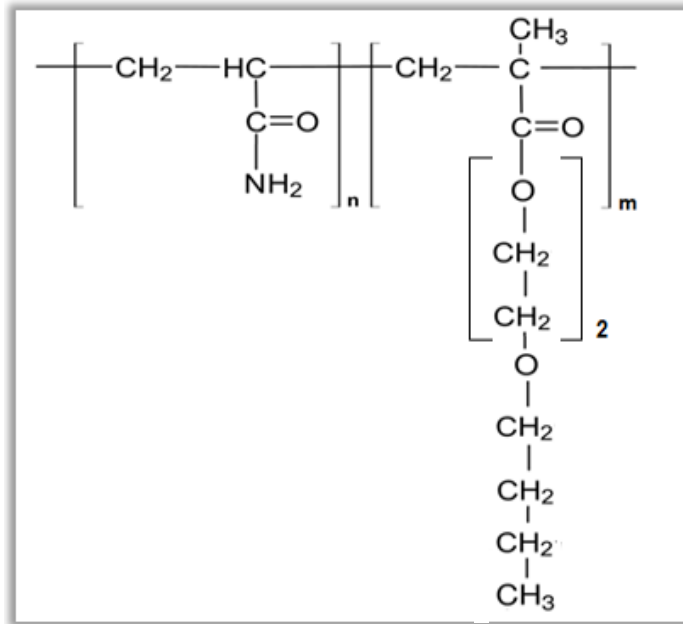


Fonte: elaborado pelo autor

4.3.2 Síntese dos Copolímeros PAM-g-BDGMA (Grupo 2)

A metodologia empregada para a síntese desta classe de copolímeros seguiu o mesmo procedimento apresentado no item 4.3.1, referente à síntese dos copolímeros de PAM-g-BMA em proporção teórica e caracterização, alterando o monômero de cadeia hidrofóbica adicionado para o metacrilato de butil diglicol (BDGMA). A provável estrutura está apresentada na Figura 4.4.

Figura 4.4.: Estrutura do copolímero PAM-g-BDGMA



Fonte: elaborado pelo autor

4.3.3 Síntese da poliacrilamida

A metodologia empregada para a síntese da poliacrilamida seguiu o mesmo procedimento apresentado no item 4.3.1, referente à síntese dos copolímeros de PAM-g-BMA, no entanto, não foi adicionado outro monômero além da acrilamida e também não foi utilizado SDS, já que não era necessária a formação de micelas, tendo em vista a falta de outro monômero de caráter hidrofóbico.

4.3.4 Caracterização dos aditivos sintetizados

Para caracterização da PAM e de seus copolímeros foram utilizadas as seguintes técnicas: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN- H^1) e Viscosimetria para obtenção de massa molar.

Análise de Ressonância Magnética Nuclear de H^1

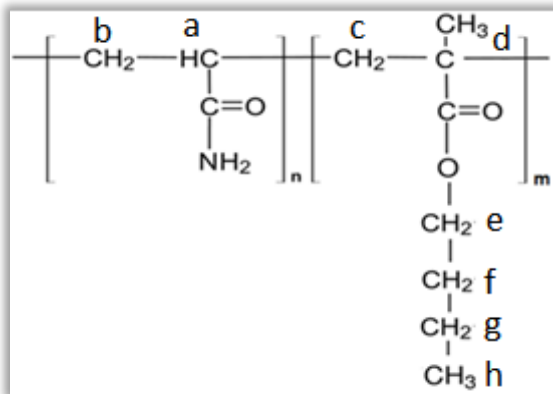
A análise de RMN- H^1 foi realizada com o objetivo de calcular a composição molar dos grupamentos hidrofóbicos adicionados à estrutura da poliacrilamida nos novos

copolímeros obtidos de PAM-g-BMA e PAM-g-BDGMA. A referida análise também foi efetuada com a PAM.

Para o cálculo da composição molar foi necessário avaliar a estrutura dos novos aditivos e identificar os deslocamentos característicos dos hidrogênios de maior relevância em cada mero, para em seguida, estabelecer as proporções entre as áreas correspondentes a cada grupamento e, conseqüentemente, a relação molar entre eles (PIRES. R. V; 2008).

Na Figura 4.5 e na Tabela 4.2 estão apresentados a indicação na estrutura e os deslocamentos químicos dos hidrogênios de maior relevância para o cálculo da composição molar do copolímero PAM-g-BMA e na Figura 4.6 e na Tabela 4.3 estão apresentados a indicação na estrutura e os deslocamentos químicos dos hidrogênios de maior relevância para o cálculo da composição molar do copolímero PAM-g-BDGMA (SILVERSTEIN et al., 2014) (AL-SABAGH et al., 2013).

Figura 4.5 PAM-g-BMA com hidrogênios assinalados



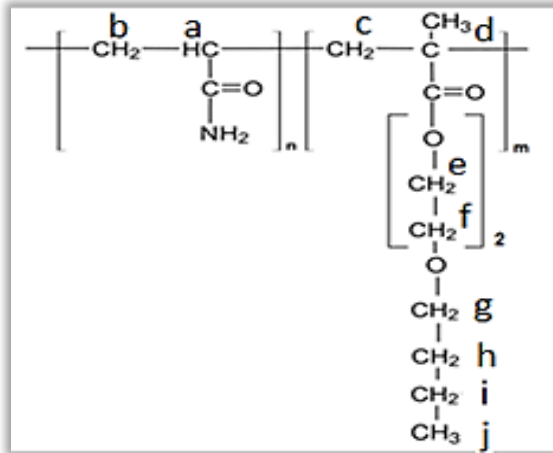
Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 4.2 Deslocamentos químicos relativos aos hidrogênios de PAM-g-BMA

Hidrogênio	Sinal δ (ppm)
a	2,4 - 2,6
b, c, d, f, g	1,1 - 1,6
e	4,1 - 4,2
h	0,8 - 0,9

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 4.6 PAM-g-BDGMMA com hidrogênio assinalados



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 4.3 Deslocamentos químicos relativos aos hidrogênios de PAM-g-BDGMMA

Hidrogênio	Sinal δ (ppm)
a	2,4 - 2,6
b, c, d, h, i	1,1 - 1,6
e, f, g	4,1 - 4,2
j	0,8 - 0,9

Fonte: elaborado pelo autor

Após a atribuição dos deslocamentos dos hidrogênios presentes na estrutura do copolímero de PAM-g-BMA, foi possível verificar que os hidrogênios **a**, **e** e **h** poderiam ser utilizados para o cálculo da composição molar de cada mero presente no copolímero, uma vez que, o hidrogênio **a** está presente apenas no mero referente a acrilamida e os hidrogênios **e** e **h** no mero referente ao metacrilato de n-butila.

Para o cálculo da proporção molar do copolímero de PAM-g-BMA, foi necessário determinar a proporção de cada mero presente, e para tal, foram utilizadas as Equações (2) e (3) abaixo:

Equação (2):

$$\%BMA = \frac{A(h/3)}{A(a) + A(h/3)} \times 100$$

Equação (3):

$$\%AM = \frac{A(a)}{A(a) + A(h/3)} \times 100$$

No qual:

$A(h/3)$ – área do sinal **h** referente aos hidrogênios da metila terminal de BMA divididos pela quantidade de hidrogênios (3).

$A(a)$ – área do sinal **a** referente ao hidrogênio da acrilamida

Após a determinação da porcentagem de cada mero presente na estrutura, foi possível calcular a proporção molar (PM) através da razão entre as porcentagens, conforme apresentado na Equação (4):

Equação (4):

$$PM = \frac{\% AM}{\% BMA}$$

No qual:

%AM – porcentagem de acrilamida

%BMA – porcentagem de metacrilato de n-butila

O cálculo para determinar a proporção molar entre acrilamida e metacrilato de butil diglicol na estrutura de PAM-g-BDGMA foi realizado semelhantemente ao procedimento adotado na determinação da proporção molar entre acrilamida e metacrilato de n-butila na estrutura da PAM-g-BMA. Sendo assim, após as atribuições dos sinais referentes aos hidrogênios presentes na estrutura de PAM-g-BDGMA, concluiu-se que os sinais **a**, **e**, **f**, **g** e **j** poderiam ser utilizados para o cálculo da composição molar, uma vez que o hidrogênio **a** está presente apenas no mero referente a acrilamida e os hidrogênios **e**, **f**, **g** e **j** no mero referente ao metacrilato de butil diglicol.

Para o cálculo da proporção molar do copolímero de PAM-g-BDGMA, foi necessário determinar a porcentagem de cada mero presente na estrutura, e para tal, foram utilizadas as áreas dos sinais referentes aos hidrogênios **a** e **j**, aplicando as equações as Equações 5 e 6 abaixo (adaptado de ROA, et al., 2010):

Equação 5:

$$\%BDGMA = \frac{A(j/3)}{A(a) + A(j/3)} \times 100$$

No qual:

A(j/3) – área do sinal **j** referente aos hidrogênios da metila terminal de BDGMA divididos pela quantidade de hidrogênios (3).

A(a) – área do sinal **a** referente ao hidrogênio da acrilamida

Equação 6:

$$\%AM = \frac{A(a)}{A(a) + A(j/3)} \times 100$$

Após a determinação da porcentagem de cada mero, foi possível calcular a proporção molar (PM) através da razão entre as porcentagens, conforme apresentado na Equação 7:

Equação 7:

$$PM = \frac{\% AM}{\%BDGMA}$$

No qual:

%AM – porcentagem de acrilamida

%BDGMA – porcentagem de metacrilato de butil diglicol

As análises foram realizadas em Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear com campo de 500MHz equipado com sondas para H¹ (Varian Mercury), na concentração de 25mg/ml de polímero em água deuterada (D₂O) com um D1 de 20 segundos e temperatura de 50°C com saturação no sinal da água deuterada.

4.3.5 Análise Viscosimétrica para determinação da massa molar dos novos aditivos e da PAM

As análises reológicas foram realizadas em duplicata, em reômetro rotacional Thermo Haake MARS II (Figura 4.7). Para a obtenção dos dados foi utilizada a geometria cone/placa com 60 mm de diâmetro e um gap de 0,052 mm para um volume de amostra de 1 mL, conforme indicado pelo “software” do equipamento. As análises foram feitas a 25°C e as curvas de fluxo e de viscosidade foram obtidas pela determinação da tensão e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, respectivamente. A taxa variou entre 0,1 e 500 s⁻¹. O tempo total de análise (curvas ascendente e descendente) foi de 15 min, sendo coletados 200 pontos neste intervalo.

Figura 4.7: Reômetro rotacional Thermo Haake MARS II



As medidas de viscosidade foram utilizadas na relação de Mark-Houwink, $[\eta]=KM^\alpha$, para a obtenção da massa molar da PAM e dos copolímeros sintetizados para esta dissertação, onde **K** e **α** são constantes que dependem do solvente e da temperatura para um dado polímero (BISWAL, SINGH, 2004). Neste trabalho, todos os cálculos foram realizados considerando o **K** e **α** da poliacrilamida, por ser o polímero base dos aditivos sintetizados. Todas as medidas foram realizadas a partir de soluções aquosas com água destilada e deionizada dos polímeros nas concentrações de 0,15%; 0,20%; 0,25%; 0,50%; 0,75% e 1,0% (m/v), concentrações estas determinadas a partir de ensaios preliminares. A medida da viscosidade intrínseca utilizada na equação de Mark-Houwink foi obtida através do valor do coeficiente linear alcançado a partir da regressão linear da curva plotada com os dados de concentração *versus* viscosidade inerente.

Contudo, os valores de viscosidade inerente para cada concentração não são obtidos de forma direta, sendo assim, alguns cálculos foram requeridos para a aquisição destes dados. O procedimento adotado está descrito a seguir:

- 1) Foram traçadas curvas dos pontos descendentes viscosidade (mPa) *versus* taxa de cisalhamento (1/s) para cada concentração polimérica avaliada.

- 2) Com o perfil das curvas, foi feita uma média da viscosidade entre as taxas de cisalhamento na qual as curvas apresentavam um comportamento de fluxo Newtoniano, neste intervalo, as moléculas estariam em uma conformação linear direcionadas juntamente com o fluxo.
- 3) Foi calculado então a viscosidade relativa para cada concentração, dividindo o valor da média da viscosidade selecionada no subitem 2) pela viscosidade do solvente.
- 4) Com os valores da viscosidade relativa é possível encontrar os valores de viscosidade inerente, $[\eta]_{ine} = \ln[\eta]_r / C$.

Foi traçado um gráfico de concentração *versus* viscosidade inerente e através da regressão linear pode-se encontrar o valor da viscosidade intrínseca utilizada na equação de Mark-Houwink que juntamente com as constantes **K** e **α** leva ao valor de massa molar. Os valores de **K** e **α** encontrados na literatura para solução aquosa de poliácridamida na temperatura de 25° C aplicada a equação de Mark-Houwink na obtenção de massa molar numérica média, ficou sendo: $[\eta] = 0,068 \times Mn^{0,66}$ (MORI e BARTH, 2013), sendo **K = 0,068** e **$\alpha = 0,66$** .

4.3.6 Preparo de água salina

A água salina foi preparada a fim de obter uma concentração final de 0,001M de NaCl. Esta concentração foi selecionada para que os ensaios de *jarrest* fossem realizados em condições semelhantes àquelas nas quais foram realizadas as medidas do Potencial Zeta e tamanho de partícula dos aditivos estudados, visando estabelecer uma correlação com a carga e tamanho adquirido no sistema investigado. Sendo assim, 4L de água destilada e deionizada foram vertidas em um bécher com 5L de capacidade juntamente com 0,234 g de NaCl e após adição do sal o sistema foi colocado sob agitação constante durante trinta minutos com auxílio de uma barra magnética. (adaptado LOPES; OLIVEIRA; TEIXEIRA, 1999).

4.3.7 Preparo da água oleosa

A água oleosa utilizada nesse estudo, consistiu de um sistema adaptado de um modelo descrito na literatura (QUEIRÓS, 2006) e preparada a partir da dispersão de petróleo em água salina contendo 0,001M de NaCl.

No preparo da água oleosa foi utilizado um agitador Turrax T-50 para promover uma agitação com velocidade de 10.000 rpm em 4 litros da água salina disposta em um béquer com 5 litros de capacidade e com o auxílio de uma seringa bem próxima à haste do agitador foi adicionado o volume de petróleo necessário para preparar água oleosa na concentração final em cerca de 200 $\mu\text{L/L}$. A adição foi realizada de forma gradual durante 1 minuto permanecendo sob agitação por mais 15 minutos na velocidade de 10.000 rpm, passado este tempo, o óleo não incorporado a emulsão foi retirado com o auxílio de um papel absorvente após estabilização do vórtex de agitação (Figura 4.8).

Figura 4.8.: Preparo de 4L de água oleosa sintética com agitador Turrax T-50.



4.3.8 Medida do Potencial Zeta

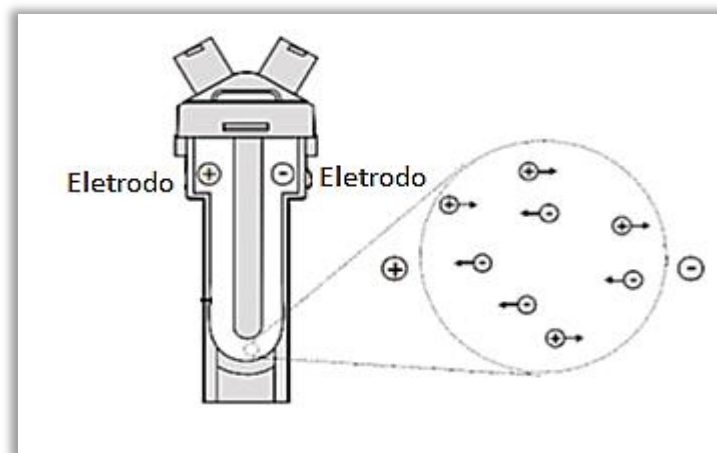
As medidas de Potencial Zeta das soluções poliméricas e da água oleosa foram realizadas no analisador de tamanho de partículas modelo Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments em célula DTS1070, como a do modelo apresentada na Figura 4.9 sob as seguintes condições (adaptado de WANG, S., 2014):

Água oleosa: preparada em água salina na concentração de 0,001M de NaCl e concentração de óleo próxima à $(200 \pm 50) \mu\text{L/L}$. A água oleosa preparada para esta análise foi ajustada em três pHs distintos, $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$. O procedimento para extração do óleo presente na emulsão foi realizado de acordo com o item 4.3.12 no subitem 4 e a medida da concentração foi realizada a partir da curva resposta obtida e apresentada no item 5.2 do valor de absorbância no UV-VIS.

Soluções poliméricas: as soluções poliméricas analisadas foram preparadas na concentração de 0,1% (m/v) em 0,001M de NaCl, também sendo observada a mudança de carga nos três pHs distintos de $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$ para cada polímero investigado neste trabalho.

Todas as análises foram realizadas em duplicatas com tempo de estabilização de 30 segundos antes das medidas. Os pHs foram ajustados utilizando soluções de NaOH (0,1M ou 0,01M) e HCl (0,1M ou 0,01M).

Figura 4.9: Modelo típico de uma célula de Potencial Zeta



Fonte: adaptado de WANG, 2014

4.3.9 Análise do tamanho dos aditivos

A medida de tamanho das cadeias dos polímeros foi realizada no analisador Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, em célula de vidro, modelo PCS1115 na concentração de 0,0001% (m/v) em 0,001M de NaCl também nos pHs de $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$.

Para a aquisição dos dados no “software” do equipamento Zetasizer Nano ZS foi necessário incluir os valores do índice de refração de cada polímero analisado e a absorvância no comprimento de onda em 633 nm das soluções poliméricas utilizadas neste trabalho.

Portanto, para encontrar o valor do índice de refração dos polímeros utilizados foi necessário “plotar” um gráfico de concentração *versus* índice de refração, no qual utilizou-se as concentrações das soluções poliméricas de 0,25%; 0,5%; 1,0%; 2,5%; 5,0% e 10,0 % (m/v). Os dados do índice de refração foram adquiridos no refratômetro digital ABBE 32400. Após obtenção da curva, fez-se então, uma extrapolação do índice de refração a 100%, obtendo assim, o valor do índice para cada polímero avaliado.

As medidas de absorvância foram realizadas em espectrofotômetro de ultravioleta-visível (UV-VIS), Cary 50 - Varian, equipado com cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm para soluções poliméricas na concentração de 1,0%(m/v) no comprimento de onda de 633nm.

O objetivo desta análise foi investigar mudanças na distribuição dos tamanhos dos polímeros em diferentes pHs, para possíveis influências na eficiência de floculação. Semelhantemente ao Potencial Zeta, todas as análises foram realizadas em duplicata com tempo de estabilização de 30 segundos antes das medidas.

4.3.10 Preparo das soluções poliméricas

As soluções poliméricas foram preparadas na concentração de 1,0% (m/v) em frascos de vidro sob banho de água a uma temperatura de 60°C e agitação magnética. Para o preparo das soluções poliméricas utilizou-se 1,000g de polímero em 100 mL de água, no entanto, foi necessário adicionar o volume de água destilada e deionizada gradativamente de 25 em 25 mL, uma vez que era preciso aguardar o inchamento do polímero após cada volume de água adicionado para garantir uma boa solubilização. Durante todo o período de aquecimento e agitação, os frascos permaneceram vedados para manter o volume final de água desejado.

4.3.11 Determinação do teor de óleo na água contaminada

Para determinar o teor de óleo na água, antes e após o tratamento, foi realizada uma curva de calibração a partir dos dados de concentração x absorvância utilizando soluções do petróleo em hexano e tolueno nas concentrações de 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1500 µL/L. A curva foi construída através da leitura de absorvância em espectrofotômetro de ultravioleta-visível (UV-VIS), Cary 50-Varian, equipado com cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm. Todas as leituras foram feitas em duplicata no comprimento de onda 430 nm (YANG, Z, L; et al, 2010).

4.3.12 Determinação da eficiência dos aditivos estudados na remoção de óleo após ensaio de jarrest

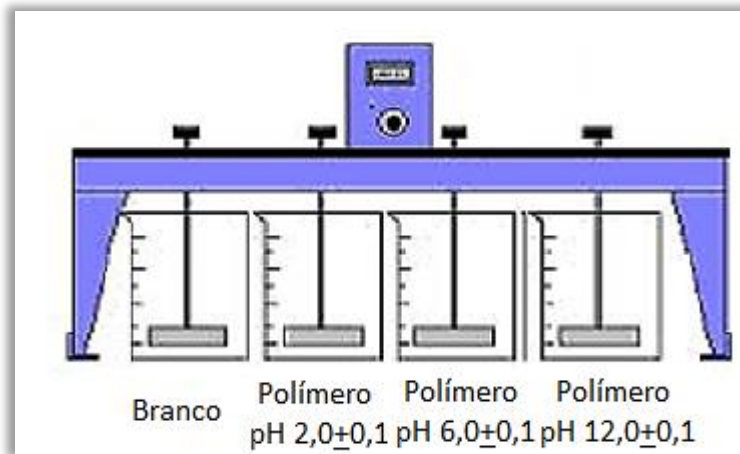
Para a avaliação da eficiência dos aditivos como agentes flocculantes, foi utilizado o sistema *jarrest* segundo metodologia adaptada de Santos (2016):

- 1) Imediatamente após o preparo da água oleosa, foi retirada uma alíquota de 45mL para medir a concentração inicial de óleo (AI).
- 2) Em seguida, cada jarro do *jarrest* recebeu cerca de 700mL da água oleosa recém preparada obedecendo a ordem da esquerda para direita. O primeiro jarro não recebe aditivo, sendo o branco (B) para cada *jarrest* realizado. A concentração do óleo presente no jarro B após os ensaios de *jarrest*, foi

tomada como referência para o cálculo de eficiência dos aditivos incorporados ao sistema.

- 3) Para o *jarrest*, as soluções poliméricas foram ajustadas nos pHs $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$ e adicionadas para satisfazer a concentração final nos jarros de 150 mg/L. Após adição dos polímeros, o ensaio prossegue sob agitação rápida com velocidade de 200 rpm durante 2 minutos, seguida de agitação lenta na velocidade de 10 rpm durante 10 minutos e tempo de repouso de 20 minutos (Figura 4.10).

Figura 4.10: esquema representativo de um ensaio de *jarrest*



Fonte: elaborado pelo autor

- 4) Passados os 20 minutos de repouso e com o objetivo de medir a concentração do petróleo contido na fase aquosa após o ensaio de *jarrest*, recolheu-se uma alíquota de 45mL da água contida na parte inferior de cada jarro com o auxílio de uma proveta para extração do óleo ali presente. A extração foi realizada utilizando 15 mL de hexano divididos em três porções de 5mL para promover extrações sucessivas em funil de separação, a fim de, proporcionar melhor agitação e contato entre as duas fases.
- 5) A medida da concentração de petróleo presente na fase oleosa obtida na etapa anterior foi realizada pela leitura da absorbância no comprimento de onda de 430nm em espectrofotômetro de UV-VIS e seu valor relacionado a curva de calibração previamente obtida.
- 6) A eficiência foi avaliada através da diferença na concentração do óleo encontrado na água após o ensaio de *jarrest* entre o branco (jarro sem

aditivo) e os demais jarros contendo os aditivos adicionados e ajustados em diferentes pHs.

4.3.13 Determinação da dosagem dos aditivos estudados na remoção de óleo através do ensaio de *jarrest*

A fim de determinar a dosagem ótima dos aditivos avaliados neste estudo, ensaios preliminares com copolímeros do grupo de PAM-g-PPO foram realizados nas concentrações poliméricas de 25, 50, 75, 100 e 150 mg/L (SANTOS, 2016) e em concentrações mais altas de 250, 500 e 1000 mg/L. Para satisfazer as concentrações finais desejadas. Volumes correspondentes das soluções poliméricas previamente preparadas na concentração de 1,0% (m/v) foram adicionados com o auxílio de uma pipeta volumétrica na etapa imediatamente anterior a agitação rápida. O procedimento de agitação e extração seguiu a metodologia descrita na seção 4.3.12.

Após a determinação da dosagem pelos ensaios preliminares, outro teste foi realizado utilizando o floculante comercial DISMULGAN V3377 (mesmo sabendo que são usados em baixas concentrações) nas concentrações de 15 e 150 ppm nos pHs $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$, confirmando assim se a dosagem ótima obtida daria um resultado de eficiência satisfatório.

O DISMULGAN V3377, um policondensado catiônico em meio aquoso de caráter ácido, foi adotado como um referencial, mediante a sua alta eficiência comprovada em estudos recentes (OLIVEIRA, et al., 2017) (ETCHEPARE, et al., 2017). As dosagens foram selecionadas a fim de observar o comportamento em uma concentração baixa e em uma concentração alta para o sistema desenvolvido nesta dissertação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e as discussões referentes às análises dos aditivos poliméricos utilizados, começando pela caracterização dos

polímeros e seguindo para os resultados pertinentes à avaliação dos aditivos na remoção de óleo da água produzida através dos ensaios de floculação.

5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H¹)

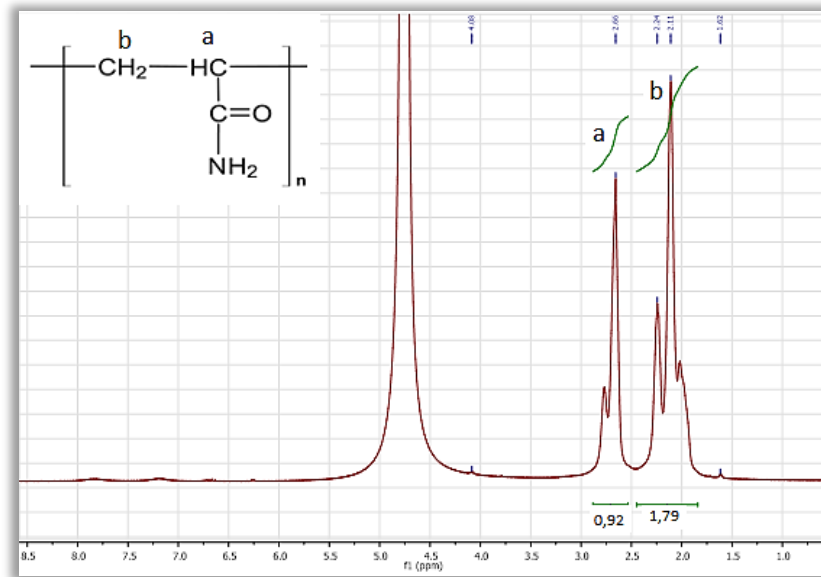
A caracterização dos polímeros pela Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN-H¹) possibilitou fazer a correlação dos sinais referentes aos hidrogênios presentes da PAM, assim como, dos sinais referentes aos hidrogênios presentes nos novos copolímeros de PAM-g-BMA e PAM-g-BDGMA.

Poliacrilamida (PAM)

Com a finalidade de comprovar a obtenção da PAM e avaliar se as condições de realização das análises foram apropriadas na obtenção dos dados de forma a estabelecer uma relação quantitativa, um espectro de RMN-H¹ da PAM foi obtido e analisado segundo as áreas **a** e **b**.

A partir do espectro obtido, o sinal **a** em 2,66 ppm foi atribuído ao hidrogênio de -CH e o sinal **b** em 2,11 ppm foi atribuído aos hidrogênios de -CH₂, ambos presentes na estrutura da PAM (FENG, et al., 2017), conforme demonstrado na Figura 5.1.

Figura 5.1: Espectro de RMN- H^1 da poliacrilamida em D_2O .



Fonte: elaborado pelo autor

Para que a análise fosse considerada quantitativa, a área **b**, em condições ideais, deveria ter o dobro da área **a**, e a partir do espectro obtido, observamos que a área correspondente ao sinal dos hidrogênios **b**, representam 1,95 vezes a área do hidrogênio **a**, apresentando um erro fora do valor ideal em 2,7%. Este erro foi considerado aceitável, validando as condições de aquisição utilizadas com D1 de 20 segundos e temperatura de 50°C.

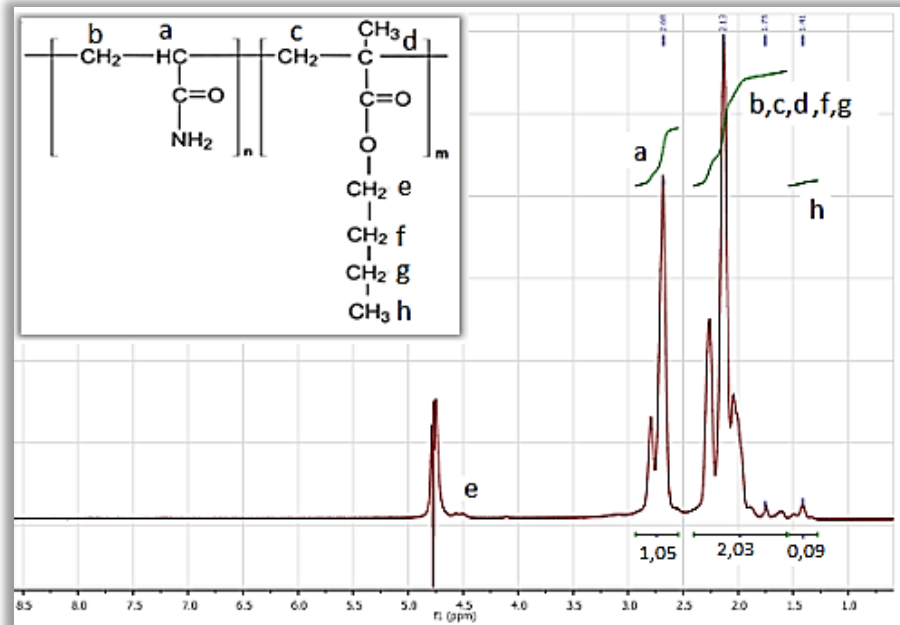
Portanto, as análises dos copolímeros sintetizados com base na PAM foram realizadas nas mesmas condições para obtenção dos cálculos da proporção molar de cada monômero presente em suas estruturas.

Polímeros do Grupo 1 (PAM-g-BMA)

Após determinação das condições ótimas das análises por RMN- H^1 foi possível calcular a proporção molar na estrutura dos copolímeros de PAM-g-BMA (de proporção molar teórica de 50:1 e 25:1), e para tal, foram utilizadas as áreas **a** e **h**, sendo **a** atribuída ao hidrogênio de -CH em 2,66 ppm, **h** aos hidrogênios de -CH₃ terminal da cadeia de hidrofóbica de BMA em 1,41 ppm (Figura 5.2 e 5.3).

O cálculo da razão molar entre AM:BMA foi obtido através das Equações 2, 3 e 4 apresentadas no item 4.3.4, utilizando os dados presentes nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio da Figura 5.2 e 5.3.

Figura 5.2: Espectro de RMN- H^1 de PAM-g-BMA sintetizado na proporção molar teórica de 50:1.



Fonte: elaborado pelo autor

A partir do espectro obtido na Figura 5.2 e com os dados da proporção de acrilamida e do metacrilato de n-butila, foi possível calcular a proporção molar entre os meros presentes na estrutura de PAM-g-BMA sintetizados com a finalidade de obter um copolímero na razão teórica de 50:1.

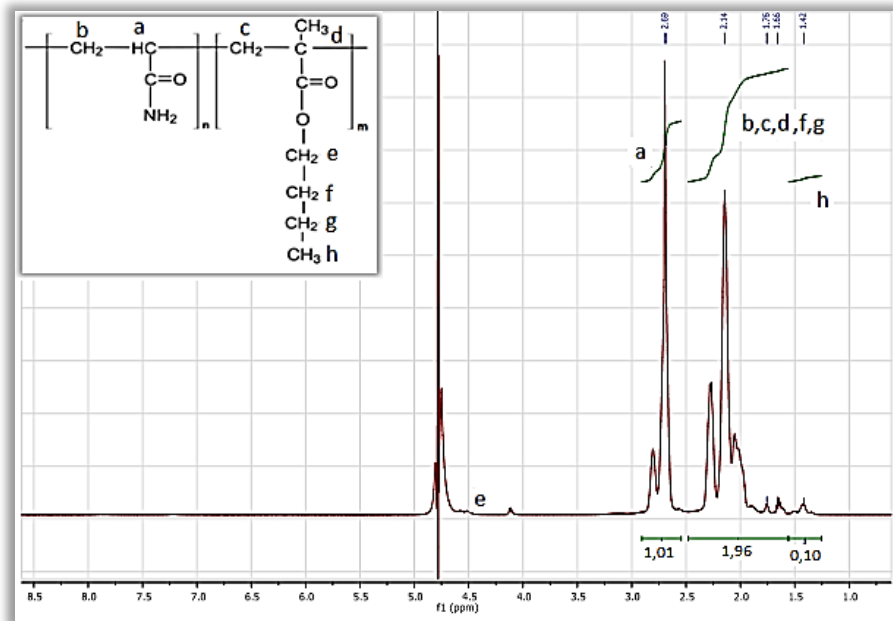
$$\% \text{ AM} = (1,05/1,08) \times 100 = 97,2 \%$$

$$\% \text{ BMA} = (0,03/1,08) \times 100 = 2,3 \%$$

$$\text{PM} = 97,2 / 2,3 = 42:1$$

Com isso, ocorre que a proporção molar real obtida na síntese de PAM-g-BMA no valor teórico de 50:1 foi de 42:1, ou seja, levando a um copolímero com 42 unidades repetitivas da AM para 1 de BMA.

Figura 5.3: Espetro de RMN-H¹ de PAM-g-BMA sintetizado na proporção molar teórica de 25:1.



Fonte: elaborado pelo autor

O mesmo modelo de cálculo foi adotado para obter a proporção molar entre os meros presentes na estrutura de PAM-g-BMA, sintetizados com a finalidade de obter um copolímero na razão molar de 25:1.

$$\% \text{ AM} = (1,01/1,043) \times 100 = 96,8 \%$$

$$\% \text{ BMA} = (0,033/1,043) \times 100 = 3,2 \%$$

$$\text{PM} = 96,8 / 3,2 = 30:1$$

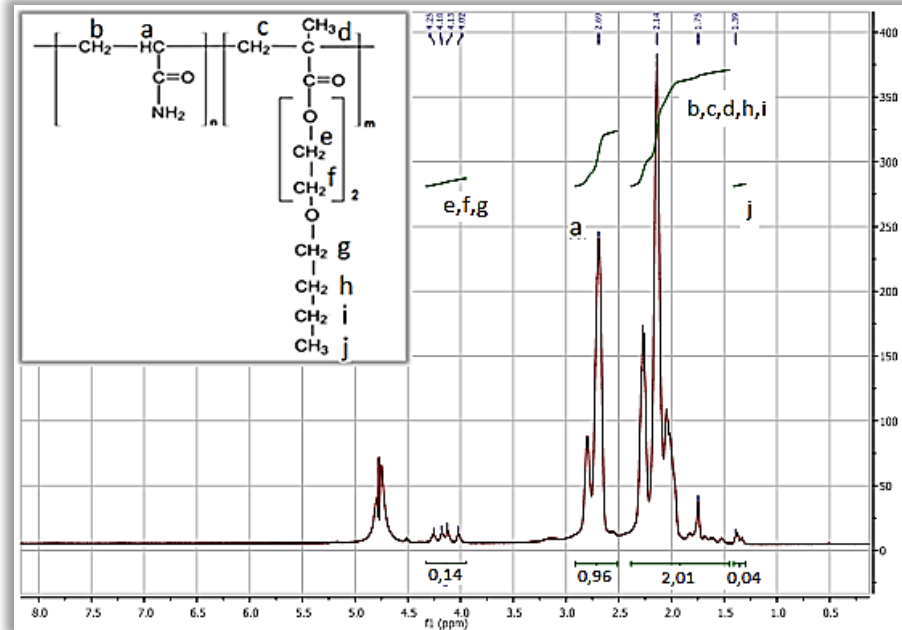
A proporção molar real obtida na síntese de PAM-g-BMA com valor teórico de 25:1 foi de 30:1, ou seja, gerando um copolímero com 30 unidades repetitivas da AM para 1 de BMA.

Polímeros do Grupo 2 (PAM- g-BDGMA)

A partir dos espectros de RMN-H¹ apresentados nas Figuras 5.4 e 5.5, foi possível calcular a proporção molar na estrutura dos copolímeros de PAM-g-BDGMA (de proporção molar teórica de 50:1 e 25:1). As áreas **a** e **j** foram utilizadas nos cálculos, onde **a** foi atribuído ao hidrogênio de -CH em 2,65 ppm e **j** aos hidrogênios terminais de -CH₃ na cadeia de hidrofóbica de BDGMA em 1,35 ppm (Figura 5.4 e 5.5).

O cálculo da proporção molar entre AM:BDGMA foi realizado através das Equações 5, 6 e 7 apresentadas no item 4.3.4, utilizando os dados presentes nos espectros de Ressonância Magnética Nuclear de H^1 da Figura 5.4 e 5.5.

Figura 5.4: Espectro de RMN- H^1 de PAM-g-BDGMA sintetizado na proporção molar teórica de 50:1.



Fonte: elaborado pelo autor

A partir do espectro obtido na Figura 5.4 e com os dados de proporção de acrilamida e do metacrilato de butil diglicol, a razão molar entre os meros presentes na estrutura de PAM-g-BDGMA, sintetizados com a finalidade de obter um copolímero na razão molar de 50:1, foi calculado conforme demonstrado a seguir:

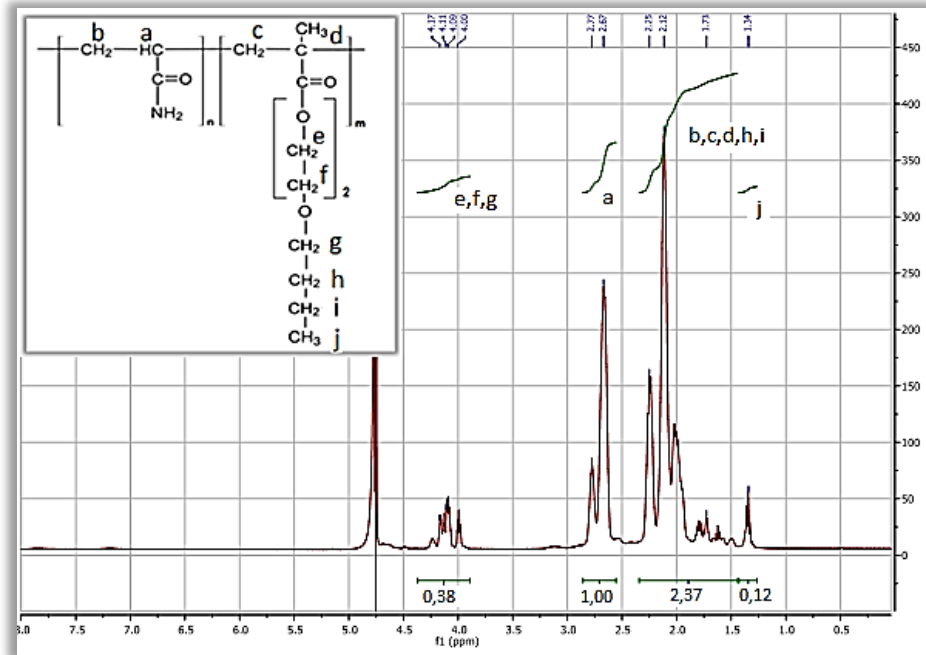
$$\% \text{ AM} = (0,96/0,973) \times 100 = 98,7 \%$$

$$\% \text{ BDGMA} = (0,013/0,973) \times 100 = 1,3 \%$$

$$\text{PM} = 98,7/1,3 = 76:1$$

Logo, proporção molar obtida na síntese de PAM-g-BDGMA 50:1 foi de 76:1, ou seja, a referida síntese produziu um copolímero com 76 unidades repetitivas da AM para 1 de BDGMA.

Figura 5.5: Espectro de RMN-H¹ de PAM-g-BDGMA sintetizado na proporção molar teórica de 25:1.



Fonte: elaborado pelo autor

O mesmo modelo de cálculo foi adotado para obter a proporção molar entre os meros presentes na estrutura de PAM-g-BDGMA, sintetizados com a finalidade de obter um copolímero na razão molar de 25:1.

$$\% \text{ AM} = (1,00/1,04) \times 100 = 96,2 \%$$

$$\% \text{ BDGMA} = (0,04/1,04) \times 100 = 3,8 \%$$

$$\text{PM} = 96,2/3,8 = 25:1$$

Portanto, a proporção molar obtida na síntese de PAM-g-BDGMA foi confirmado ser 25:1, o que indica um copolímero com 25 unidades repetitivas da AM para 1 de BDGMA.

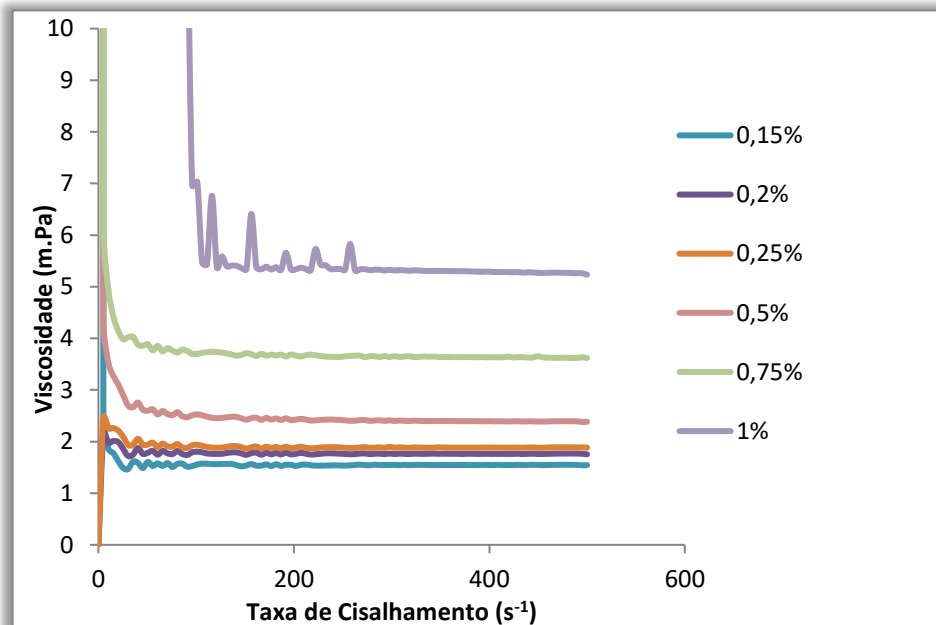
Os resultados encontrados a partir dos espectros de RMN-H¹ comprovam a obtenção dos copolímeros por meio da metodologia adotada.

5.1.2 Análises de Viscosimetria

Os dados de viscosidade foram utilizados na obtenção da massa molar da PAM e dos copolímeros de PAM-g-BMA e PAM-g-BDGMA, segundo metodologia descrita no item 4.3.5.

Na Figura 5.6 está apresentado o gráfico de Taxa de cisalhamento (s^{-1}) x Viscosidade (mPa) para soluções de PAM-g-BMA 42:1 em água como um demonstrativo do comportamento reológico dos sistemas avaliados.

Figura 5.6: Curva de Taxa de Cisalhamento (s^{-1}) x Viscosidade (mPa) para o copolímero de PAM-g-BMA 42:1 em diversas concentrações



Fonte: elaborado pelo autor

A partir das curvas apresentadas na Figura 5.6, pode-se notar que em torno de $300 s^{-1}$ o todas as curvas apresentam comportamento Newtoniano, no qual o polímero adquire uma conformação linear direcionada juntamente com o fluxo.

Portanto, para o cálculo da viscosidade intrínseca e com o objetivo de obter a massa molar dos copolímeros e da PAM, a faixa da taxa de cisalhamento selecionada para fazer a média da viscosidade na aquisição dos dados ficou entre $300s^{-1}$ e $400s^{-1}$. A Tabela 5.1, mostra os valores de massa molar encontrados, considerando a viscosidade do solvente de $0,93mPa$, medido nas mesmas condições das demais

soluções. A viscosidade do solvente foi obtida pela curva da água nas mesmas condições das soluções poliméricas e os valores de massa molar pela aplicação da equação de Mark-Houwink $[\eta] = 0,068 \times M_n^{0,66}$, apresentada no item 4.3.5.

Tabela 5.1: Massa Molar dos polímeros obtida pelos valores de viscosidade intrínseca

Amostras	η intrínseca	Log η intrínseca	Log η - Log K/a	Massa Molar (M_N)
PAM	248,0	2,39445	5,39688	2,49E+05
PAM-g-BMA 42:1	367,4	2,56514	5,65550	4,52E+05
PAM-g-BDGMA 76:1	545,5	2,73679	5,91558	8,23E+05

Fonte: elaborado pelo autor

Os valores de massa molar dos polímeros de PAM-g-BMA 30:1 e PAM-g-BDGMA 25:1 não puderam ser calculados, pois não solubilizaram para obtenção das curvas de Taxa de cisalhamento (s^{-1}) x Viscosidade (mPa).

De acordo com a Tabela 5.1, foi observado que para os novos copolímeros sintetizados, o polímero PAM-g-BDGMA alcançou maiores valores de massa molar.

5.1.3 Cálculo do Índice de Refração dos polímeros estudados e valores de absorbância no comprimento de onda 633 nm

Para avaliar a eficiência na remoção de óleo e correlacionar as características de cada grupo estudado, informações de potencial Zeta e a média do tamanho de partícula em cada pH estudado foram usadas em conjunto com valores de massa molar dos polímeros estudados. No entanto, para proceder com a análise do tamanho associado à cadeia polimérica, foi necessário determinar o índice de refração de cada polímero e a medida de absorbância no comprimento de onda de 633nm para todos os aditivos utilizados, como dados de entrada no software do equipamento Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments.

Para estimar o índice de refração de cada polímero, foi necessário estabelecer um gráfico de concentração (m/v) *versus* índice de refração, a fim de construir uma curva com tendência linear e extrapolar a concentração para 100% do aditivo. As curvas foram obtidas a partir de 6 concentrações: 0,25%; 0,5%; 1,0%; 2,5%; 5,0%; e 10%(m/v).

Entretanto, não foi possível solubilizar os copolímeros de PAM-g-BMA 30:1 e PAM-g-BDGMA 25:1 para a realização das medidas de tamanho de partícula e Potencial Zeta.

Considerando, que a massa molar dos polímeros de PAM-g-BMA 30:1 e PAM-g-BDGMA 25:1 também não foram obtidas por problemas de solubilidade, a partir deste ponto, todas as análises foram realizadas visando uma possível correlação da estrutura com a eficiência de remoção do óleo pela utilização dos polímeros de PAM, PAM-g-BMA 42:1, PAM-g-BDGMA 76:1, PAM-g-PPO 299:1 e PAM-g-PPO 35:1.

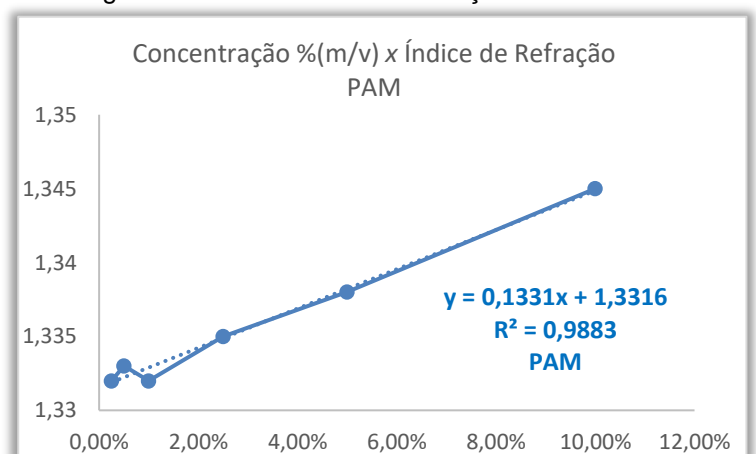
Portanto, as Tabela 5.2 a 5.5 apresentam as leituras do Índice de Refração dos polímeros PAM, PAM-g-BMA 42:1, PAM-g-BDGMA 76:1, PAM-g-PPO 299:1 e PAM-g-PPO 35:1 nas concentrações de 0,25%, 0,5%, 1,0%, 2,5%, 5,0% e 10,0% (m/v) e as Figura 5.7 a 5.10 apresentam os gráficos com as respectivas equações lineares, que permitiram a aquisição do Índice de Refração para cada polímero, quando a concentração da curva é extrapolada à 100%.

PAM

Tabela 5.2: Dados do IR para PAM em diferentes concentrações

PAM	
Concentração % (m/v)	Índice de Refração
0,25%	1,332
0,5%	1,333
1,0%	1,332
2,5%	1,335
5,0%	1,338
10,0%	1,345

Figura 5.7: Gráfico de Concentração x IR da PAM

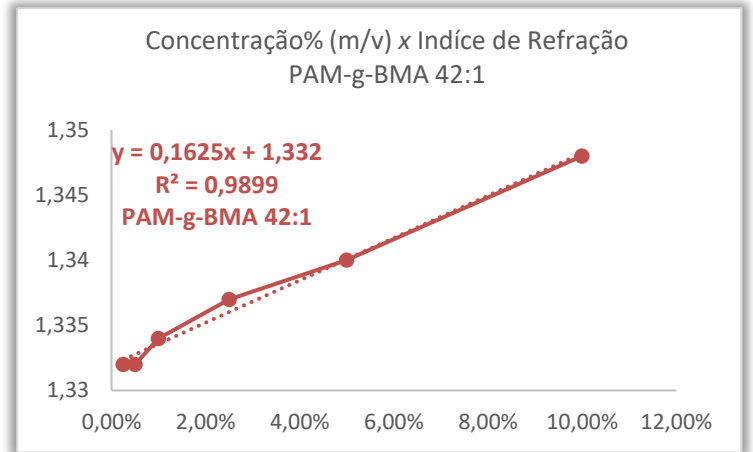


PAM-g-BMA 42:1

Tabela 5.3: Dados do IR para PAM-g-BMA em diferentes concentrações

PAM-g-BMA 42:1	
Concentração % (m/v)	Índice de Refração
0,25%	1,332
0,5%	1,332
1,0%	1,334
2,5%	1,337
5,0%	1,340
10,0%	1,348

Figura 5.8: Gráfico de Concentração x IR da PAM-g-BMA



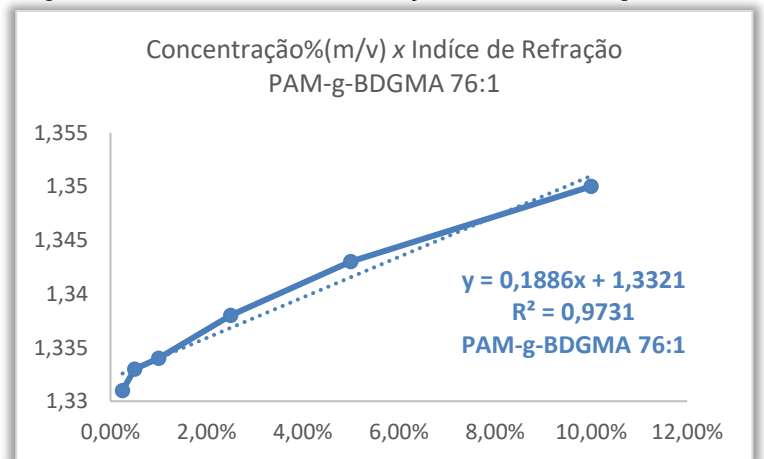
Fonte: elaborado pelo autor

PAM-g-BDGMA 76:1

Tabela 5.4: Dados do IR para PAM-g-BDGMA em diferentes concentrações

PAM-g-BDGMA 76:1	
Concentração % (m/v)	Índice de refração
0,25%	1,331
0,5%	1,333
1,0%	1,334
2,5%	1,338
5,0%	1,343
10,0%	1,350

Figura 5.9: Gráfico de Concentração x IR da PAM-g-BDGMA



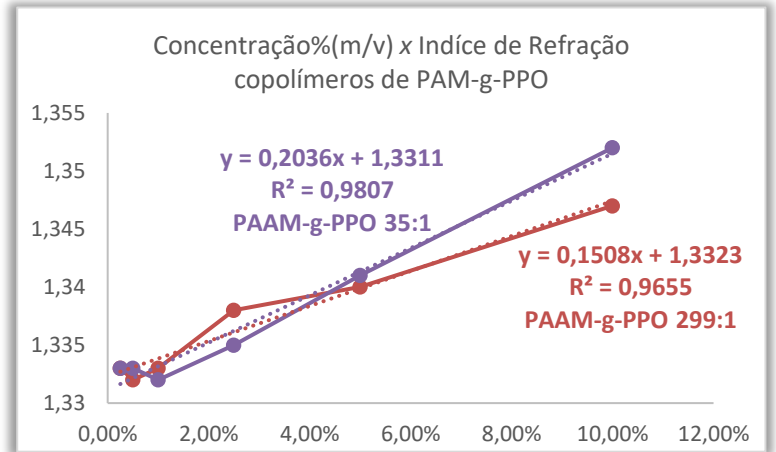
Fonte: elaborado pelo autor

PAM-g-PPO

Tabela 5.5: Dados do IR para PAM-g-PPO em diferentes concentrações

Concentração %(m/v)	Índice de refração	
	PAAM-g- PPO 299:1	PAAM-g- PPO 35:1
0,25%	1,333	1,333
0,5%	1,332	1,333
1,0%	1,333	1,332
2,5%	1,338	1,335
5,0%	1,340	1,341
10,0%	1,347	1,352

Figura 5.10: Gráfico de Concentração x IR da PAM-g-PPO



Fonte: elaborado pelo autor

A partir das equações encontradas para cada polímero, foi possível determinar o IR (Tabela 5.6).

Tabela 5.6: Índice de Refração dos polímeros

Polímero	Índice de Refração
PAM	1,465
PAM-g-BMA 42:1	1,495
PAM-g-BDGMA 76:1	1,521
PAM-g-PPO 299:1	1,483
PAM-g-PPO 35:1	1,535

Fonte: elaborado pelo autor

O índice de refração do DISMULGAN foi obtido diretamente do frasco, conforme recebido do fabricante.

IR DISMULGAN V3377 = 1,369

Como mencionado anteriormente, outro dado de entrada necessário ao “software” do equipamento Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, é a absorvância no comprimento de 633nm. Os dados foram obtidos para soluções poliméricas na mesma concentração utilizada no *jarrest* de 150 mg/L e estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Dados de absorvância dos polímeros

Polímeros	Absorvância (633nm)
PAM	0,021
PAM-g-BMA 42:1	0,024
PAM-g-BDGMA 76:1	0,025
PAM-g-PPO 299:1	0,025
PAM-g-PPO 35:1	0,026
DISMULGAN	0,026

Fonte: elaborado pelo autor

É possível observar que a absorvância não sofreu variações significativa entre os polímeros estudados.

5.1.4 Conformação hidrodinâmica média e Potencial Zeta

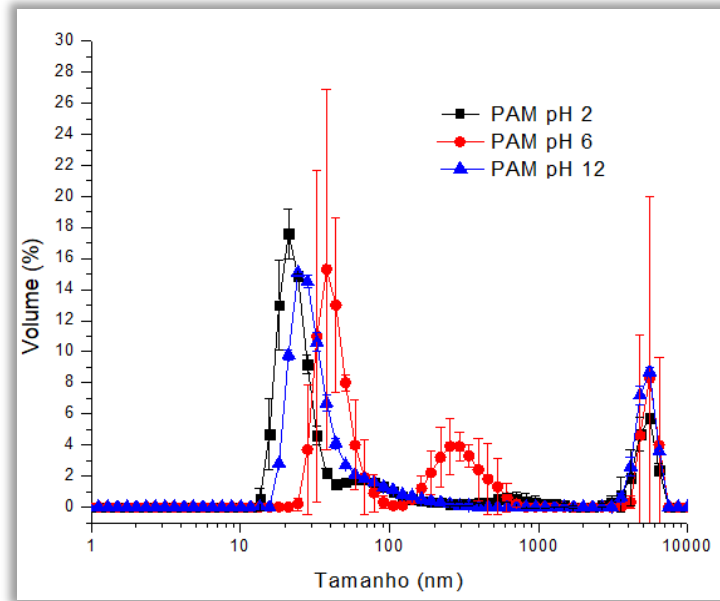
PAM

O primeiro aditivo analisado foi a PAM. Tendo em vista, sua utilização como polímero de referência, uma vez que a cadeia principal de todos os aditivos tem em sua estrutura a poliácridamida.

As análises de conformação hidrodinâmica média e Potencial Zeta, foram realizadas nos pH's de $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$; com o objetivo de estabelecer uma correlação com a eficiência de remoção de óleo.

A Figura 5.11 mostra a distribuição da conformação hidrodinâmica admitida pelas partículas de PAM em relação ao volume ocupado nos diferentes pHs estudados e a Tabela 5.8, os valores da conformação hidrodinâmica média adquiridos pela PAM para cada pH.

Figura 5.11: Distribuição da conformação hidrodinâmica da PAM em diferentes pHs



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 5.8: Conformação hidrodinâmica média de PAM em diferentes pHs

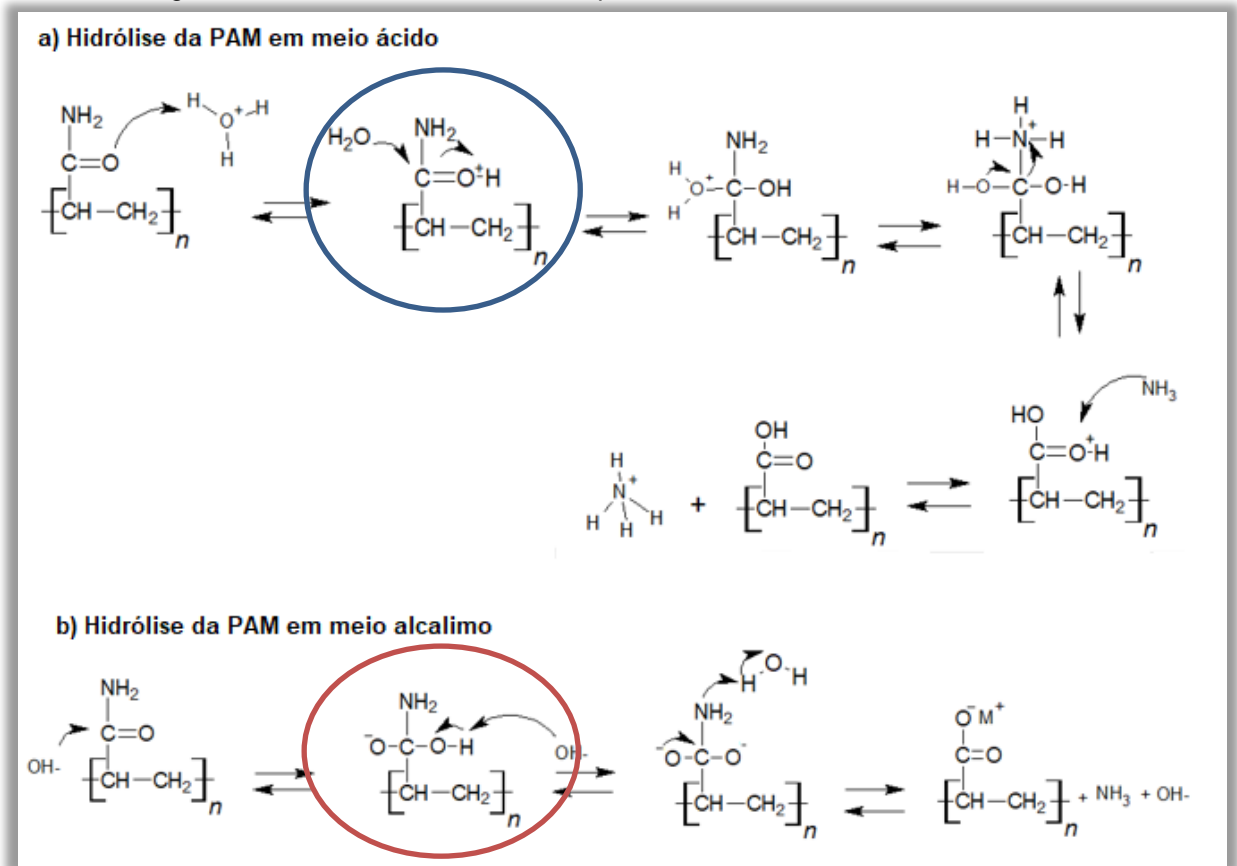
PAM	pH 2,0 \pm 0,1	pH 6,0 \pm 0,1	pH 12,0 \pm 0,1
Conformação hidrodinâmica média	105,2 \pm 2,5(nm)	296,4 \pm 13,1(nm)	89,2 \pm 3,7(nm)

Fonte: elaborado pelo autor

Foi avaliado ainda o Potencial Zeta da PAM nos pHs 2,0 \pm 0,1; 6,0 \pm 0,1 e 12,0 \pm 0,1; com a finalidade de estudar possíveis interações eletrostáticas que pudessem colaborar para a neutralização de cargas do sistema.

A Figura 5.12 apresenta os mecanismos de hidrólise da PAM em condições de meio ácido e alcalino, o que nos dá uma ideia de como a poliacrilamida pode se encontrar em termos de carga no sistema.

Figura 5.12: Mecanismos de hidrólise para a PAM em meio ácido e alcalino



Fonte: elaborado pelo autor

O mecanismo de hidrólise ácida, apresentada na Figura 5.12a, mostra que nas etapas intermediárias da hidrólise, a PAM pode assumir carga positiva, ficando sem carga ao final da hidrólise com íons NH_3^+ livres. Já o mecanismo de hidrólise alcalina, apresentada na Figura 5.2b, mostra que a PAM assume carga negativa tanto nas etapas intermediárias como no final da hidrólise. No entanto, acredita-se que tanto na hidrólise ácida como na alcalina a PAM não sofra hidrólise total, ficando em suas estruturas intermediárias após a primeira etapa.

Portanto, os dados de Potencial Zeta apresentados na Tabela 5.9 para as análises feitas nos pHs $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$ corroboram com o que era esperado em função das cargas assumidas em meio ácido (pH $2,0 \pm 0,1$) e em meio alcalino (pH $12,0 \pm 0,1$).

Tabela 5.9: Potencial Zeta para a PAM em diferentes pHs

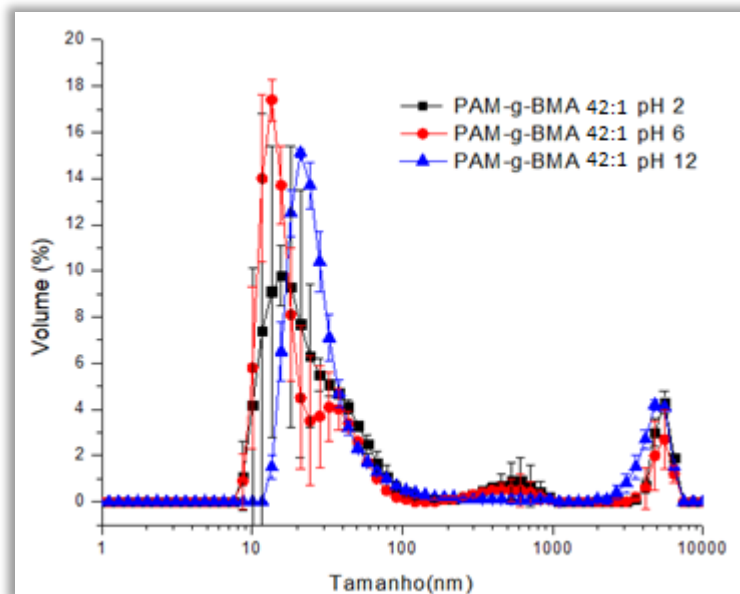
PAM	pH 2,0±0,1	pH 6,0±0,1	pH 12,0±0,1
Potencial Zeta	2,3±0,4(mV)	-3,1±0,5(mV)	-6,1±0,9(mV)

Fonte: elaborado pelo autor

PAM-g-BMA 42:1

O primeiro copolímero a ser avaliado foi o PAM-g-BMA 42:1. Na Figura 5.13, está apresentada a distribuição da conformação hidrodinâmica com o volume do copolímero de PAM-g-BMA 42:1 nos pHs 2,0±0,1; 6,0±0,1 e 12,0±0,1 e o valor da conformação hidrodinâmica média e o potencial Zeta na Tabela 5.10.

Figura 5.13: Distribuição da conformação hidrodinâmica da PAM-g-BMA 42:1 em diferentes pHs



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 5.10: Conformação hidrodinâmica média de PAM-g-BMA 42:1 e ZP em diferentes pHs

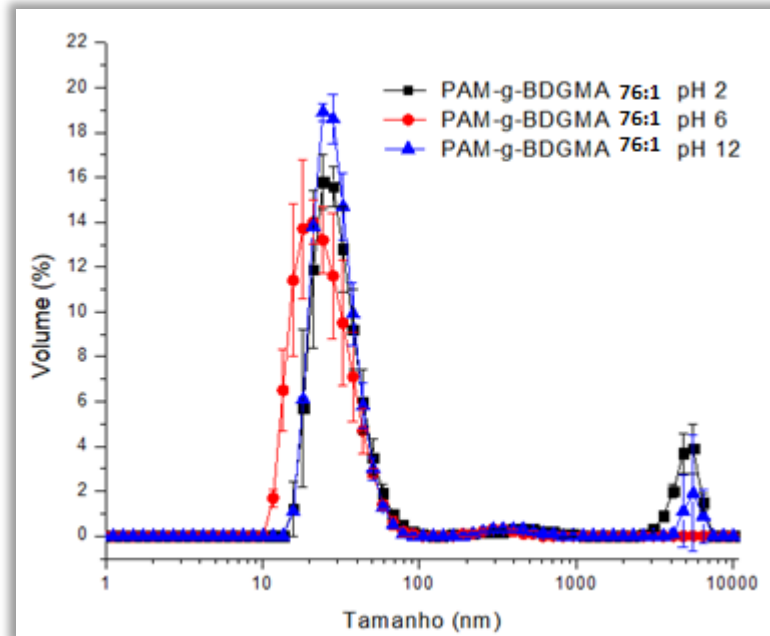
PAM-g-BMA 42:1	pH 2,0±0,1	pH 6,0±0,1	pH 12,0±0,1
Conformação hidrodinâmica média	98,0±2,2(nm)	113,5±23,5(nm)	74,2±3,2(nm)
Potencial Zeta	-1,3±0,6(mV)	-3,1±0,3(mV)	-5,1±0,7(mV)

Fonte: elaborado pelo autor

PAM-g-BDGMA 76:1

O segundo copolímero estudado em sua distribuição de conformação hidrodinâmica na dependência com o pH foi o PAM-g-BDGMA 76:1. Na Figura 5.14, está apresentada a distribuição de conformação hidrodinâmica nos pHs $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$ e na Tabela 5.11 a conformação hidrodinâmica média e o potencial Zeta nos pHs correspondentes.

Figura 5.14: Distribuição de conformação hidrodinâmica da PAM-g-BDGMA 76:1 em diferentes pHs



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 5.11: Conformação Hidrodinâmica Média de PAM-g-BDGMA 76:1 em diferentes pHs

PAM-g-BDGMA 76:1	pH $2,0 \pm 0,1$	pH $6,0 \pm 0,1$	pH $12,0 \pm 0,1$
Conformação hidrodinâmica média	$60,6 \pm 15,4$ (nm)	$90,2 \pm 32,9$ (nm)	$141,4 \pm 33,5$ (nm)
Potencial Zeta	$-1,4 \pm 0,6$ (mV)	$-4,5 \pm 1,1$ (mV)	$-14,8 \pm 0,3$ (mV)

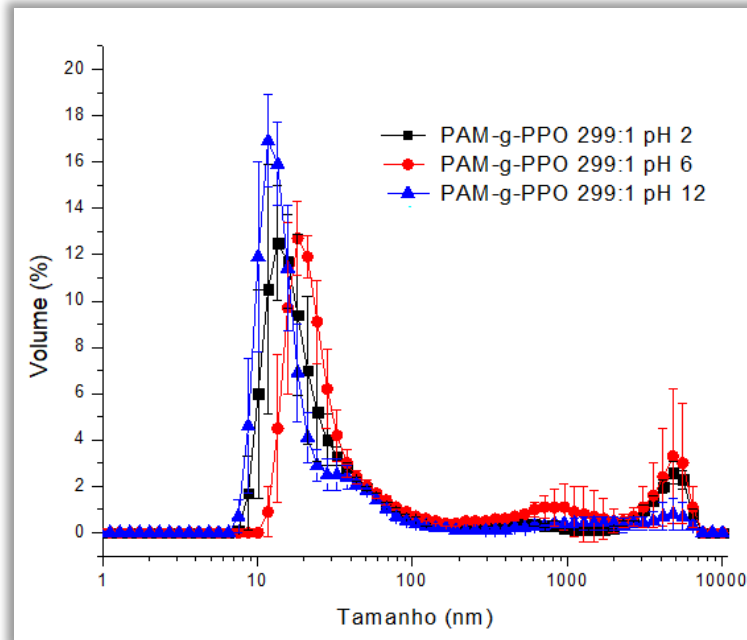
Fonte: elaborado pelo autor

PAM-g-PPO

A última classe de copolímeros avaliadas em suas conformações hidrodinâmicas e Potencial Zeta, foram os copolímeros de PAM-g-PPO. As Figuras 5.15 e 5.16, apresentam a distribuição de conformação hidrodinâmica dos copolímeros com o pH

e as Tabelas 5.12 e 5.13 as respectivas conformações hidrodinâmicas médias e o potencial Zeta nos pHs $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$.

Figura 5.15: Distribuição de conformação hidrodinâmica de PAM-g-PPO 299:1 em diferentes pHs



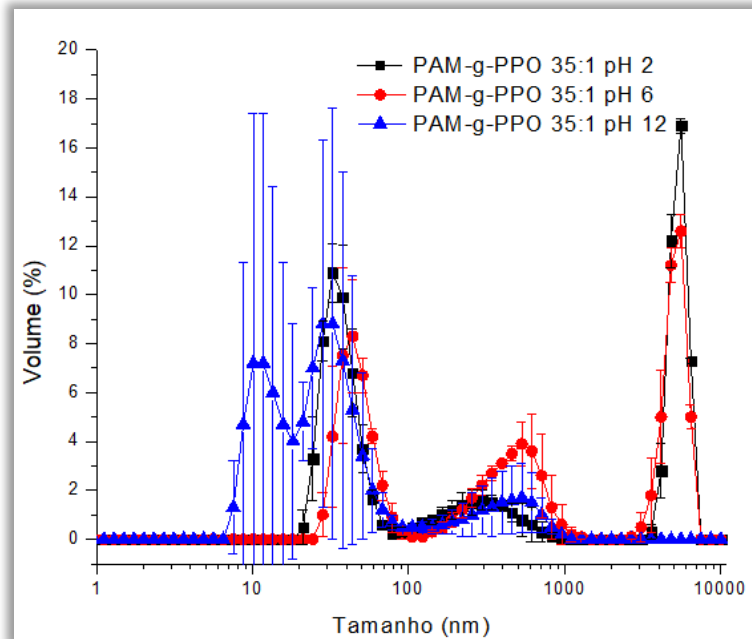
Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 5.12: Conformação hidrodinâmica média de PAM-g-PPO 299:1 e ZP em diferentes pHs

PAM-g-PPO 299:1	pH $2,0 \pm 0,1$	pH $6,0 \pm 0,1$	pH $12,0 \pm 0,1$
Conformação hidrodinâmica média	$201,6 \pm 9,4$(nm)	$185,4 \pm 2,5$(nm)	$119,5 \pm 2,0$(nm)
Potencial Zeta	$-0,2 \pm 0,2$(mV)	$-1,7 \pm 0,1$(mV)	$-6,4 \pm 0,2$(mV)

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 5.16: Distribuição de conformação hidrodinâmica de PAM-g-PPO 35:1 em diferentes pHs



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 5.13: Conformação hidrodinâmica média de PAM-g-PPO 35:1 em diferentes pHs

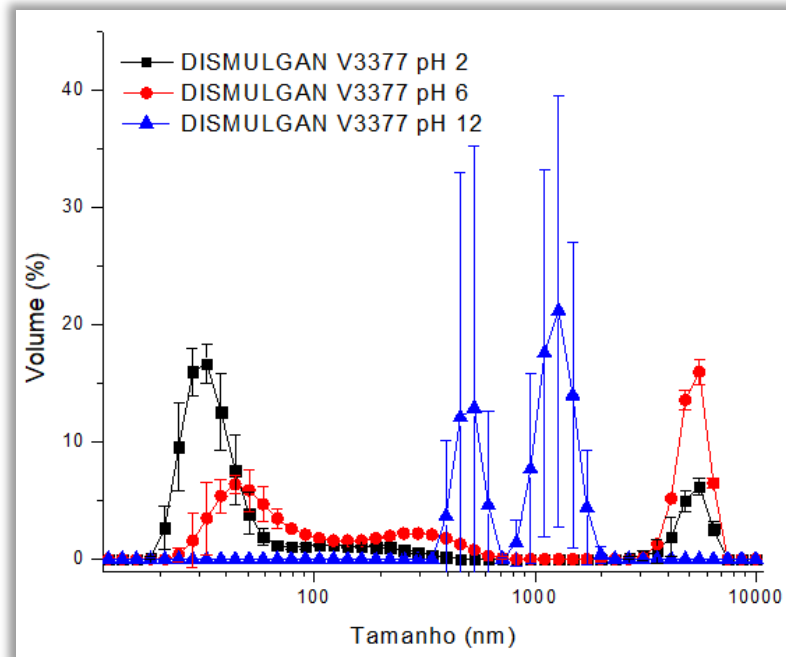
Amostra	pH 2,0 \pm 0,1	pH 6,0 \pm 0,1	pH 12,0 \pm 0,1
Conformação hidrodinâmica média	104,5 \pm 2,6(nm)	125,9 \pm 1,4(nm)	85,1 \pm 1,3(nm)
Potencial Zeta	-5,4 \pm 0,3(mV)	-9,4 \pm 0,1(mV)	-10,4 \pm 2,4(mV)

Fonte: elaborado pelo autor

DISMULGAN V3377

Assim como a poliacrilamida, o polímero catiônico comercial DISMULGAN V3377 foi utilizado para fins comparativos, para estabelecer um estudo das características de maior relevância no resultado de eficiência na remoção de óleo. O DISMULGAN V3377 foi utilizado para confrontar as características de um polímero catiônico com os demais aditivos utilizados. As medidas de distribuição de conformação hidrodinâmica e potencial Zeta foram realizadas nos pHs 2,0 \pm 0,1; 6,0 \pm 0,1 e 12,0 \pm 0,1. Na Figura 5.17 está apresentada a distribuição de conformação hidrodinâmica com o volume e na Tabela 5.14 a de conformação hidrodinâmica média e o potencial Zeta para cada pH estudado.

Figura 5.17: Distribuição de conformação hidrodinâmica do DISMULGAN V3377 em diferentes pHs



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 5.14: Conformação hidrodinâmica média do DISMULGAN V3377 em diferentes pHs

DISMULGAN V3377	pH 2,0\pm0,1	pH 6,0\pm0,1	pH 12,0\pm0,1
Conformação hidrodinâmica média	103,3\pm6,9(nm)	149,9\pm2,7(nm)	2637,4\pm3,7(nm)
Potencial Zeta	31,8\pm0,6(mV)	-6,8\pm2,2(mV)	-43,5\pm0,2(mV)

Fonte: elaborado pelo autor

Os dados de conformação hidrodinâmica média e potencial Zeta adquirido pelos polímeros nos pHs 2,0 \pm 0,1; 6,0 \pm 0,1 e 12,0 \pm 0,1 serão avaliados juntamente com o resultado de eficiência de remoção de óleo após os ensaios de *jartest*, tendo em vista a relevância destes parâmetros na floculação.

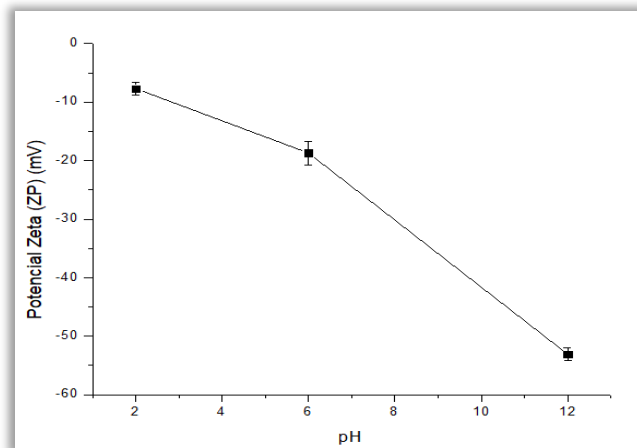
Potencial Zeta da água oleosa

O Potencial Zeta da água oleosa produzida sinteticamente é uma medida que pode fornecer uma ideia da estabilidade da emulsão formada, visto que, a carga presente nas partículas dispersas em emulsões é um dos fatores que determinam a estabilização ou desestabilização de uma emulsão, pois quanto maior o valor da

carga das partículas dispersas no sistema e possuindo estas o mesmo caráter (positivo ou negativo), mais estável será a emulsão (HUNTER, R. J., 2013).

Portanto, foi avaliado o potencial Zeta de água oleosa preparada sinteticamente em laboratório, nos pHs de $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$ e o resultado está apresentado na Figura 5.18 a seguir.

Figura 5.18: Influência do pH sobre o Potencial Zeta da água oleosa



Fonte: elaborado pelo autor

Apesar da água oleosa produzida sinteticamente, ter sido preparada sem a adição de soluções de caráter ácido ou básico para a realização dos ensaios de *jartest*, um estudo da carga adquirida nos pHs $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$ foi realizado, a fim de traçar um perfil da distribuição de carga, visto que, as soluções poliméricas foram ajustadas para entrar nos jarros nos pHs citados acima.

Medidas de pH da água oleosa produzida sinteticamente para as análises de *jartest* foram obtidas de forma aleatória em diferentes ensaios, e mostraram variações de pH entre $5,3 \pm 0,1$ e $6,6 \pm 0,1$; o que através dos dados obtidos na Figura 5.18 podem representar uma variação no Potencial Zeta de aproximadamente -20 ± 5 mV, indicando que a emulsão formada apresenta boa estabilidade, estando afastada do ponto isoelétrico .

5.2 CURVA RESPOSTA PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO NOS SISTEMAS

Para plotar a curva resposta para determinação da concentração de óleo, foram preparadas soluções do petróleo fornecido pela PETROBRAS em hexano e tolueno nas concentrações de 25, 50, 75, 100, 250, 500, 750, 1000 e 1500 $\mu\text{L/L}$, para leitura da absorbância no UV-VIS no comprimento de onda de 430 nm.

As medidas obtidas foram relacionadas às concentrações de óleo através de soluções previamente preparadas em balões volumétricos. Todas as soluções foram feitas em duplicata e a média retirada para confecção da curva.

Os valores de absorbância para obtenção da curva resposta na determinação da concentração de óleo, utilizando hexano e tolueno como solventes, estão apresentados nas Tabelas 5.15 e 5.16 e nas Figura 5.19 e 5.20.

Tabela 5.15: Concentração de óleo e Abs medidos em soluções de hexano

Concentração do óleo (ppm)	Abs 1	Abs 2	Média
25	0,0110	0,0182	0,0146
50	0,0406	0,0667	0,0537
75	0,0578	0,0751	0,0665
100	0,0779	0,088	0,0830
250	0,2388	0,1458	0,1923
500	0,4464	0,4773	0,4619
750	0,6526	0,7575	0,7051
1000	0,8996	0,9957	0,9477
1500	1,2167	1,5471	1,3819

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 5.19: Curva de calibração em hexano

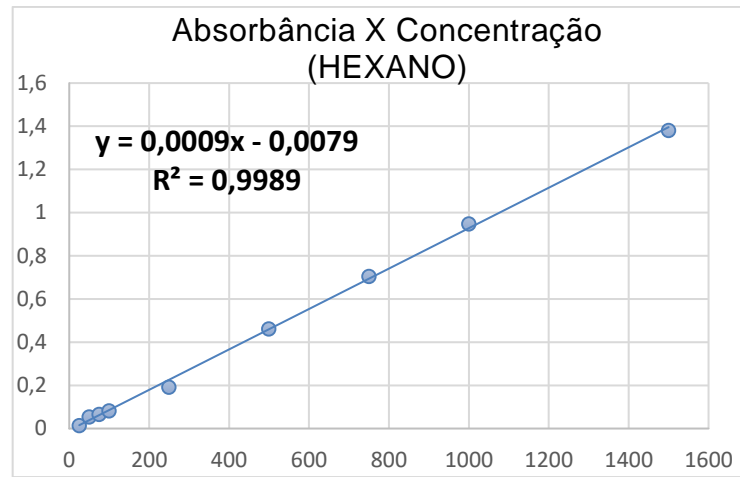
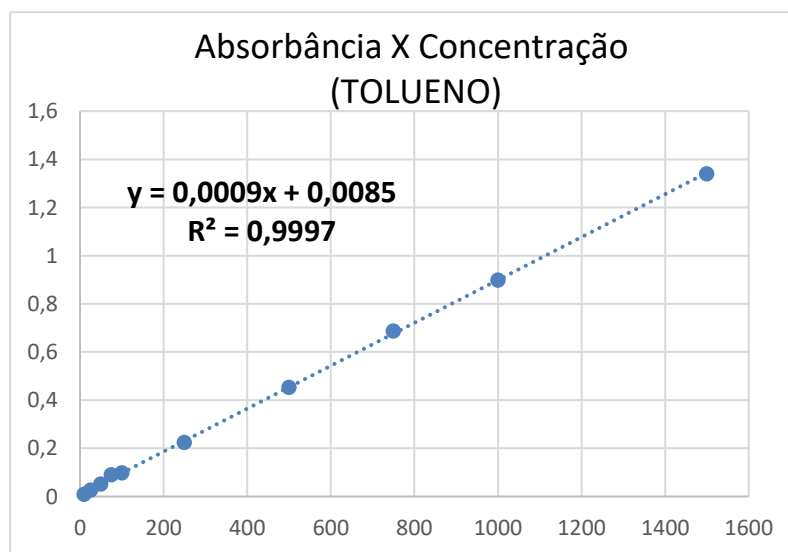


Tabela 5.16: Concentração de óleo e Abs medidas em soluções de tolueno

Concentração (ppm)	Abs 1	Abs 2	Média
10	0,0164	0,0016	0,009
25	0,0321	0,0204	0,02625
50	0,0571	0,0451	0,0511
75	0,0901	0,0909	0,0905
100	0,1043	0,0921	0,0982
250	0,2281	0,2214	0,22475
500	0,4632	0,4442	0,4537
750	0,6616	0,7122	0,6869
1000	0,8952	0,9003	0,89775
1500	1,3206	1,3591	1,33985

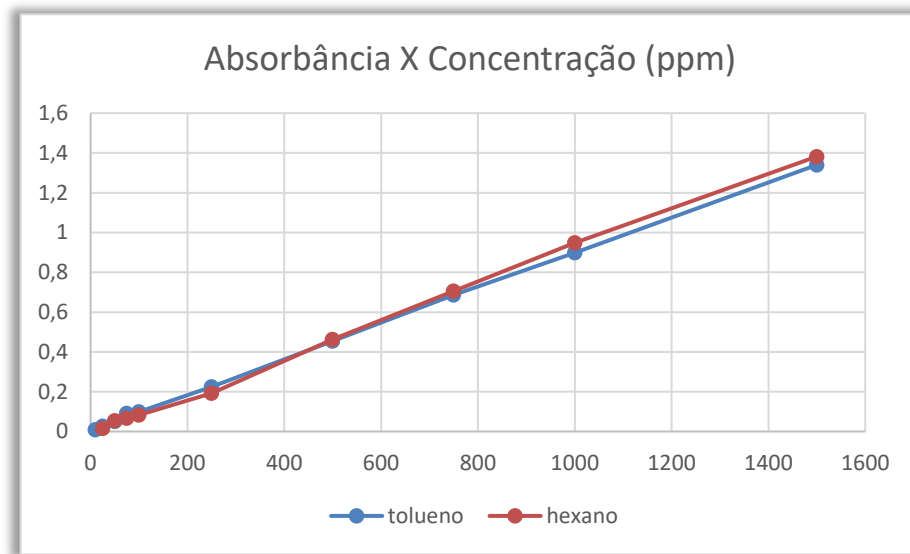
Fonte: elaborado pelo autor

Figura 5.20 Curva de calibração em tolueno



Diante das curvas respostas obtidas, optou-se por trabalhar com hexano, tendo em vista a sua menor toxicidade frente ao tolueno e similaridade na remoção de óleo, conforme pode ser observado pela sobreposição das curvas obtidas em cada solvente na Figura 5.21.

Figura 5.21: Sobreposição das curvas de calibração em hexano e tolueno



Fonte: elaborado pelo autor

Portanto, hexano foi utilizado na extração do petróleo presente na fase aquosa antes e após os ensaios de *jarrest*.

5.3 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS ADITIVOS VIA FLOCULAÇÃO A PARTIR DOS ENSAIOS DE "JARTEST"

5.3.1 Testes preliminares

Alguns ensaios preliminares foram realizados com a finalidade de estabelecer uma metodologia adequada ao estudo de eficiência por meio de floculação. Tendo em vista a quantidade de polímero disponível de PAM-g-PPO cedido para o presente trabalho, ensaios de floculação foram realizados para estimar a dosagem e as demais condições para este estudo.

5.3.2 Estudo preliminar para determinação da dosagem de aditivos no ensaio de jarrest

Para estabelecer a dosagem dos aditivos que seriam utilizados neste estudo, copolímeros de PAM-g-PPO foram testados, para que, a partir dos resultados encontrados fosse estabelecido um padrão de análise para os demais grupos de copolímeros. Os primeiros ensaios foram realizados utilizando soluções poliméricas dos copolímeros PAM-g-PPO 299:1, cuja concentração final nos jarros foram de 25, 50, 75, 100 e 150 mg/L, conforme SANTOS, 2016.

Todos os ensaios foram realizados em duplicata com água oleosa sinteticamente preparada em água salina na concentração de 10^{-3} M de NaCl, segundo procedimento descrito no item 4.3.12. A eficiência de remoção de óleo entre as dosagens testadas está apresentada na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Média de eficiência de remoção de óleo com a dosagem

Média de eficiência em (%)	
Concentração (mg/L)	PAAM-g-PPO 299:1
25	24,3 \pm 3,1%
50	24,7 \pm 1,2%
75	18,3 \pm 1,1%
100	27,5 \pm 0,9%
150	27,9 \pm 0,6%

Fonte: elaborado pelo autor

No entanto, para estas concentrações, não houve uma diferença apreciável entre as dosagens estudadas.

A partir dos resultados obtidos utilizando concentrações de 25 a 150mg/L, e sabendo que não houve variações apreciáveis entre elas, foi investigada dosagens para concentrações mais altas, com a finalidade de avaliar se um aumento na concentração polimérica favoreceria a remoção de óleo via floculação.

Para tal, foram realizados ensaios utilizando concentrações de 100, 250, 500 e 1000mg/L do polímero PAM-g-PPO 299:1. Os ensaios foram realizados segundo

metodologia descrita no item 4.3.12 com água oleosa sinteticamente preparada em água salina na concentração de 10^{-3}M de NaCl em duplicata. Os resultados de eficiência estão apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Média de eficiência de remoção de óleo com a dosagem

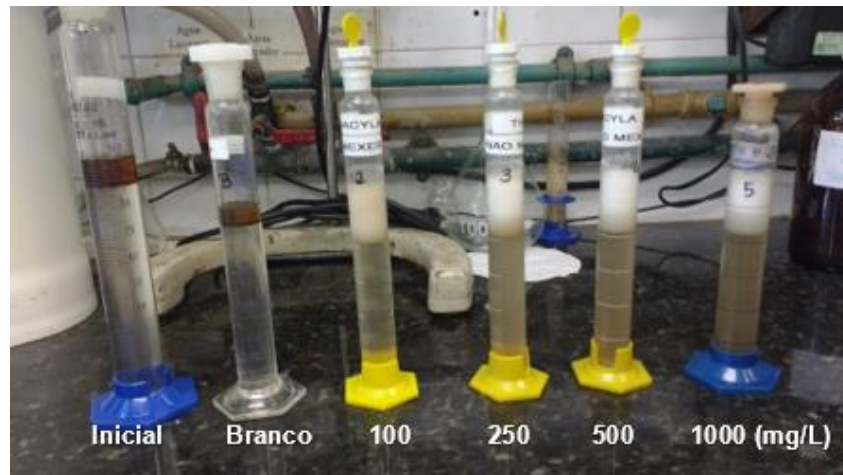
Média de eficiência em (%)	
Concentração (mg/L)	PAM-g-PPO 299:1
100	24,8±1,4%
250	50,5±3,9%
500	51,1±4,7%
1000	70,5±4,9%

Fonte: elaborado pelo autor

A extração do óleo para cálculo da concentração, foi realizada a partir da retirada de alíquotas de 45mL após os ensaios de *jartest*, em provetas providas de tampa. Foi adicionado 5ml de hexano para extrair o óleo da fase aquosa com agitação manual durante um minuto e após separação das fases, foi retirada a fase oleosa para leitura em UV-VIS.

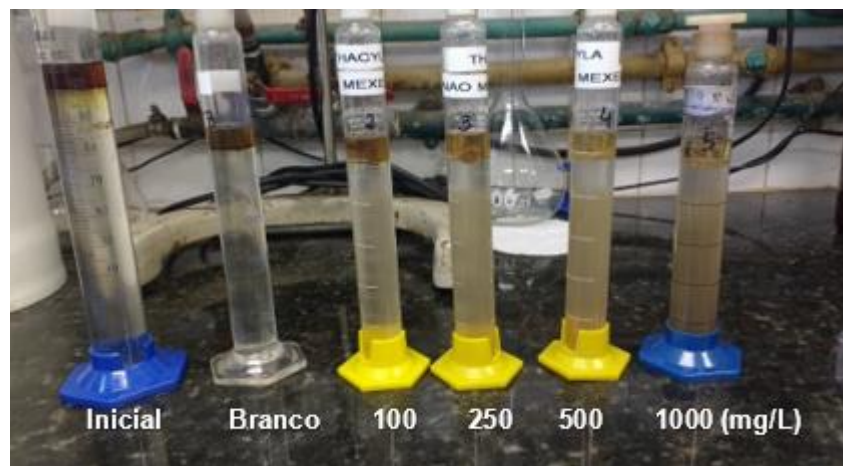
Os resultados apresentados indicaram uma tendência, em que o aumento da concentração polimérica no meio favorece a remoção de óleo. Entretanto, ao observar a parte inferior da proveta, na qual, a fase aquosa se encontrava, verificou-se que a água ainda estava escura, indicando presença de óleo ainda não extraído pelo solvente, observou-se ainda que, quanto maior a concentração de polímero, mais escura estava a fase aquosa (Figura 5.22), sugerindo que o aumento na concentração, gera um meio mais viscoso, fazendo com que a coalescência das gotas seja dificultada.

Figura 5.22: provetas contendo fase aquosa e fase oleosa após ensaio jarrest



Outro fator importante observado foi a formação de espuma nos ensaios realizados, o que pode estar associada a resíduo de SDS, utilizado na síntese dos aditivos em questão. Portanto, para realizar uma leitura com maior confiabilidade, essa espuma precisou ser “quebrada” com etanol (Figura 5.23).

Figura 5.23: Separação das fases após quebra de espuma com etanol



Para verificar, o teor de óleo ainda retido na fase aquosa, foi realizado um ensaio utilizando o polímero PAM-g-PPO 299:1 na concentração de 1000 mg/L. Para esta avaliação, foram realizadas 3 extrações sucessivas em proveta, com volume de 5mL de hexano cada. Para cada extração realizada, o sobrenadante foi retirado com auxílio de uma pipeta, o volume de cada extração foi colocado em balão volumétrico vedado e somado para posterior leitura no UV-VIS.

O resultado das concentrações de óleo no branco e no jarro após o ensaio de *jarrest* utilizando o copolímero PAM-g-PPO 299:1 na concentração de 1000 mg/L com três extrações sucessivas está apresentado na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Concentração de óleo do branco e do jarro contendo PAM-g-PPO

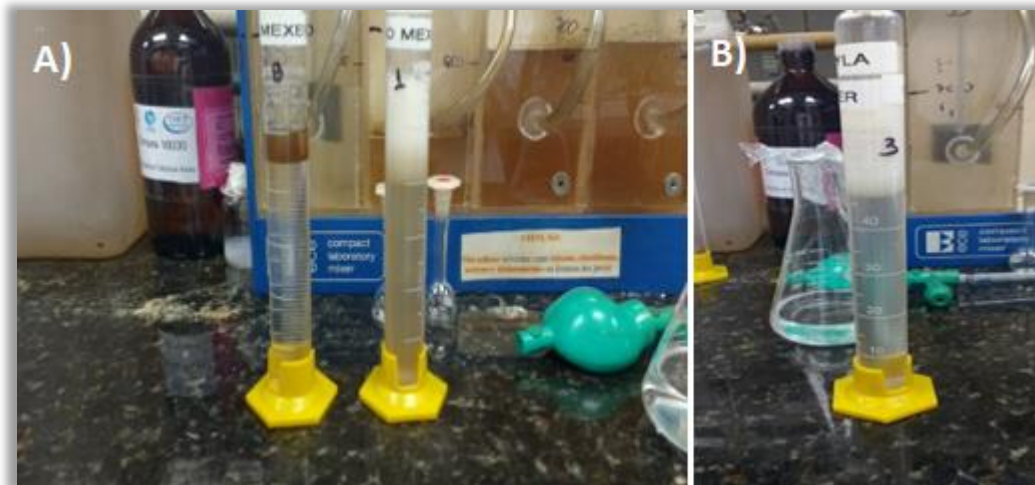
	Branco	PAM-g-PPO 299:1
Concentração de óleo ($\mu\text{l/L}$)	202,5	200,7

Fonte: elaborado pelo autor

Com isso, calculou-se a eficiência de remoção de óleo em 0,9%; ou seja, para valores muito elevados de aditivo, a limpeza da água fica prejudicada, não atendendo às necessidades do presente trabalho.

Outro fato observado aqui, foi o clareamento da fase aquosa na Figura 5.24, após as três extrações sucessivas, confirmando assim, a presença do óleo, que ainda estava aprisionado após extração única.

Figura 5.24: observação da fase aquosa A) após uma extração e B) após três extrações



Portanto, foi assumido que os resultados de maior eficiência, com alta concentração do copolímero PAM-g-PPO 299:1, não foram considerados válidos, pois sem a extração total do óleo da fase aquosa, gerou um resultado com um falso aumento de eficiência.

Após o estudo preliminar para definir a dosagem de aditivo, optou-se por trabalhar com uma concentração fixa dos aditivos em 150 mg/L, tendo em vista a

disponibilidade dos copolímeros PAM-g-PPO cedidos e por não demonstrarem aprisionamento severo de óleo na fase aquosa, representando assim, a concentração máxima utilizada nos ensaios com dosagens mais baixas.

Outro procedimento adotado, visando a leitura no UV-VIS de extrações representativas da concentração de óleo, as extrações foram realizadas em funil de separação, com três extrações sucessivas com 5 mL de hexano, conforme está descrito no item 4.3.10.

Para confirmar se a dosagem de 150 mg/L seria suficiente para que algum aditivo já utilizado comercialmente promovesse a remoção de óleo, ensaios de *jartest*, utilizando o polímero comercial DISMULGAN V3377 foram realizados na concentração de 150mg/L e 15mg/L, visto que, este aditivo apresenta uma boa eficiência em baixas dosagens para outros sistemas descritos na literatura, como o de Etchepare (2017), que utilizou o DISMULGAN no tratamento de água oleosa por floculação-flotação, e em seu estudo, demonstrou a eficiência do DISMULGAN V3377 com apenas 5mg/L em pH 7 para uma concentração de óleo inicial de 337-484µL/L.

Os ensaios com o DISMULGAN V3377 foram realizados conforme item 4.3.12, com suas soluções ajustadas para entrar no ensaio nos pHs $2,0 \pm 0,1$; $6,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$ para cada concentração. O resultado dos ensaios feitos com DISMULGAN V3377 estão na Tabela 5.19.

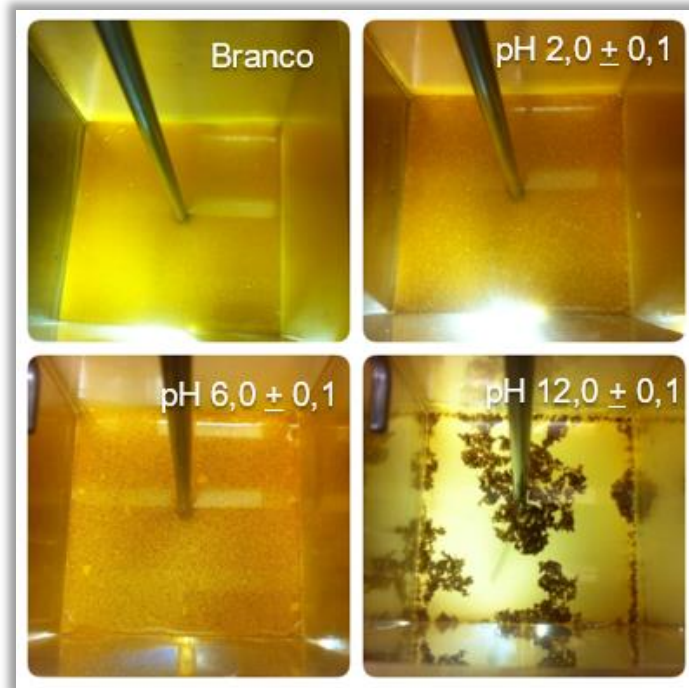
Tabela 5.19: Resultados de eficiência do DISMULGAN V3377

Eficiência de Remoção (%) do DISMULGAN V3377 com a dosagem		
pH	15mg/L	150mg/L
2,0±0,1	41,4±1,7%	59,1±3,2%
6,0±0,1	48,3±1,2%	47,1±0,7%
12,0±0,1	67,1±3,2%	92,2±2,4%

Fonte: elaborado pelo autor

A Figuras 5.25 apresenta o perfil dos jarros após os ensaios de *jartest* com a concentração de 150mg/L para cada pH.

Figura 5.25: Perfil da água oleosa nos jarros após ensaios de jarrest usando 150mg/L de DISMULGAN V3377



Através do ensaio de *jarrest*, foi possível observar a formação dos flocos com o aditivo catiônico comercial de forma mais evidente no pH $12,0 \pm 0,1$ com a concentração de 150mg/L (Figura 5.25).

Após os testes com o floculante comercial, foi confirmada a escolha da concentração de 150 mg/L de aditivo, visto que para concentrações mais altas há aprisionamento severo do óleo na fase aquosa pelo aumento da viscosidade no meio e para concentrações mais baixas, utilizando um aditivo comercial a eficiência de remoção diminuiu nos pHs de $2,0 \pm 0,1$ e $12,0 \pm 0,1$.

No presente trabalho o pH foi o parâmetro variável, a fim de estabelecer uma relação entre os resultados de eficiência com Potencial Zeta e tamanho de partícula, juntamente com a massa molar e a composição dos copolímeros.

A eficiência dos aditivos foi avaliada frente ao ensaio do branco, sistema que passa pelas mesmas etapas que os demais jarros sem a presença dos polímeros. Todas as análises de eficiência foram realizadas em duplicata, com uma concentração de petróleo na água oleosa produzida sinteticamente de $200 \pm 50 \mu\text{L/L}$, medida a partir

da leitura no UV-VIS e da curva de calibração apresentada no item 5.2, tendo o hexano como solvente.

Por se tratar do polímero de referência para este trabalho, a PAM foi o primeiro aditivo avaliado e os resultados estão apresentados na Tabela 5.20.

PAM

Tabela 5.20: Eficiência de remoção do óleo com utilização da PAM

pH	Eficiência de Remoção (%)		
	Análise 1	Análise 2	Média
2,0±0,1	34,4	32,8	33,6±0,8
6,0±0,1	30,3	28,2	29,3±1,1
12,0±0,1	34,9	30,1	32,5±2,4

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados encontrados, podemos observar que a média de eficiência na remoção do óleo, obtido através dos ensaios de *jartest* nos pHs 2,0 ± 0,1; 6,0 ± 0,1 e 12,0 ± 0,1 com a utilização da PAM, não sofreu grandes alterações.

Um outro fator importante, foi presença de óleo na fase aquosa mesmo após as três extrações para o ensaio realizado pela adição da PAM no pH 12,0±0,1. Indicando, com isso, que o resultado de eficiência neste pH não poderia ser utilizado, devido a impossibilidade de extrair completamente o óleo da fase aquosa após o *jartest*.

Sendo assim, a partir deste dado, os demais ensaios foram realizados para os pHs 2,0 ± 0,1 e 6,0 ± 0,1.

PAM com SDS

Outro fator avaliado foi a provável influência de resíduo de SDS nos copolímeros utilizados, já que na etapa de extração do óleo com a utilização destes aditivos, havia presença de espuma, conforme visto no item 5.3.2.

Para tal, foi realizado o ensaio de *jartest* empregando uma concentração de 2,0% (m/v) de SDS na utilização da PAM, visto que na síntese da PAM o SDS não é

utilizado, desta forma, pode-se avaliar a provável influência de resíduo do tensoativo. Esta concentração de 2,0% (m/v) foi selecionada, tendo em vista, que na síntese dos copolímeros foram adicionados 3,0%(m/v) de SDS, ou seja, assumiu-se que no mínimo um terço do SDS adicionado foi retirado na etapa de purificação, associado também ao fato de que não há o perfil da presença de SDS nos espectros de RMN-H¹.

O resultado de eficiência da PAM com 2,0% (m/v) de SDS da concentração total de PAM está apresentado na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Eficiência de PAM dopada com 2,0%(m/v) de SDS

pH	Eficiência de Remoção (%)		
	Análise 1	Análise 2	Média
2,0±0,1	24,5	21,1	22,8±1,7
6,0±0,1	23,5	28,1	25,8±2,3

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados encontrados, percebemos que a presença de SDS, pode causar uma queda na eficiência em até cerca de 30% quando comparada a PAM sozinha. Portanto, pode-se considerar que se houver contaminação com SDS, a eficiência dos copolímeros poderia ser maior do que a encontrada.

PAM-g-BMA 42:1

O primeiro copolímero avaliado foi o PAM-g-BMA 42:1. Os ensaios foram realizados utilizando as soluções poliméricas ajustadas nos pHs 2,0 ± 0,1 e 6,0 ± 0,1 com concentração final nos jarros de 150mg/L. Na Tabela 5.22, estão apresentados os resultados de eficiência.

Tabela 5.22: Eficiência de Remoção para PAM-g-BMA 42:1

pH	Eficiência de Remoção (%)		
	Análise 1	Análise 2	Média
2,0±0,1	8,9	5,1	7,0±1,9
6,0±0,1	6,8	3,4	5,1±1,7

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados encontrados, pode-se perceber uma drástica diminuição da eficiência deste copolímero, quando comparado a PAM, dando uma indicação de cadeias hidrofóbicas de pequenas dimensões (nesse caso, uma cadeia hidrocarbônica pequena, n-butil) quando adicionadas à estrutura da poliacrilamida diminuem a capacidade de floculação.

PAM-g-BDGMA 76:1

O segundo copolímero avaliado foi a PAM-g-BDGMA 76:1. Os ensaios foram realizados utilizando as soluções poliméricas ajustadas nos pHs $2,0 \pm 0,1$ e $6,0 \pm 0,1$ com concentração final nos jarros de 150mg/L. Na Tabela 5.23, estão apresentados os resultados de eficiência.

Tabela 5.23: Eficiência de Remoção para PAM-g-BDGMA 76:1

Eficiência de Remoção (%)			
pH	Análise 1	Análise 2	Média
2,0\pm0,1	17,3	12,3	14,8\pm2,5
6,0\pm0,1	13,6	10,1	11,9\pm1,8

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados encontrados, pode-se perceber a inserção de cadeias hidrofóbicas moderadas (nesse caso associando uma cadeia hidrocarbônica pequena, n-butil com uma cadeia diglicólica), ainda provocam diminuição da eficiência, quando comparado a PAM, no entanto, se comparada ao efeito da PAM-g-BMA 42:1, esta diminuição na capacidade de floculação é menor.

PAM-g-PPO

O terceiro grupo de copolímeros avaliados foi de PAM-g-PPO. Os ensaios foram realizados utilizando as soluções poliméricas ajustadas nos pHs $2,0 \pm 0,1$ e $6,0 \pm 0,1$ com concentração final nos jarros de 150mg/L.

PAM-g-PPO 299:1

O primeiro copolímero avaliado do grupo de PAM-g-PPO foi o PAM-g-PPO 299:1, que apresenta o menor grau de hidrofobicidade. Na Tabela 5.24, estão apresentados os resultados de eficiência.

Tabela 5.24:Eficiência de Remoção para PAM-g-PPO 299:1

pH	Eficiência de Remoção (%)		
	Análise 1	Análise 2	Média
2,0±0,1	31,8	38,6	35,2±3,4
6,0±0,1	23,4	19,2	21,3±2,1

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados encontrados, pode-se observar que a presença de um grupamento hidrofóbico de maior dimensão (cadeia de mais alta massa molar de poli(óxido de propileno), em baixa proporção), não interfere na capacidade de floculação, quando comparada a PAM, sendo que no pH 2,0±0,1 a eficiência de remoção melhora e poderia ser ainda maior se for considerada provável influência de resíduo SDS. Portanto, aqui é possível constatar que um aumento da cadeia hidrofóbica inserida a PAM, auxilia o processo de floculação.

PAM-g-PPO 35:1

O segundo e último copolímero avaliado do grupo de PAM-g-PPO foi o PAM-g-PPO 35:1, que apresenta maior grau de hidrofobicidade. Na Tabela 5.25, estão apresentados os resultados de eficiência.

Tabela 5.25:Eficiência de Remoção para PAM-g-PPO 35:1

pH	Eficiência de Remoção (%)		
	Análise 1	Análise 2	Média
2,0±0,1	20,2	16,0	18,1±2,1
6,0±0,1	14,9	11,9	13,4±1,5

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos resultados encontrados, pode-se observar que a presença de um grupamento hidrofóbico de maior dimensão (cadeia de mais alta massa molar de poli(óxido de propileno), em mais elevada proporção em relação ao PAM-g-PPO 299:1), ou seja, mas com alto grau de hidrofobicidade, interfere na capacidade de

floculação, quando comparada a PAM sozinha. Isso dá uma indicação que o excesso de cadeias hidrofóbicas prejudica o processo de floculação.

5.4 INVESTIGAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE CADA PARÂMETRO AVALIADO NA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO

Neste item, serão apresentadas todas as análises relevantes na organização dos dados que podem influenciar o resultado final de eficiência de remoção do óleo da água produzida. O objetivo aqui, foi investigar cada copolímero avaliado frente a PAM e suas características em relação ao processo de floculação. Cada copolímero foi avaliado separadamente frente a PAM, visto que suas estruturas são diferentes, não podendo ser comparados entre eles, a não ser para o grupo de PAM-g-PPO, que possuem a mesma estrutura com graus de hidrofobicidade diferentes.

As avaliações foram feitas na ordem da menor cadeia hidrofóbica inserida para a maior, sendo assim, o primeiro polímero estudado foi a PAM-g-BMA 42:1.

PAM-g-BMA 42:1

A Tabela 5.26 mostra os resultados de eficiência e os parâmetros envolvidos na análise da PAM com PAM-g-BMA 42:1.

Tabela 5.26: Parâmetros envolvidos em um processo de floculação para PAM e PAM-g-BMA 42:1

	pH 2,0±0,1	pH 6,0±0,1	pH 12,0±0,1	
PAM	105,2±2,5	296,4±13,1	89,2±3,7	Conformação hidrodinâmica média (nm)
	2,3±0,4	-3,1±0,5	-6,1±0,9	ZP (mV)
	2,49E+05			Massa Molar (g/mol)
	33,6±0,8	29,3±1,1	32,5±2,4	Eficiência de Remoção (%)
PAM com 2,0%(m/V) de SDS	22,8±1,7	25,8±2,3		Eficiência de Remoção (%)
PAM-g-BMA 42:1	98,0±2,2	113,5±23,5		Média do tamanho (nm)
	-1,3±0,6	-3,1±0,3		ZP (mV)
	4,52E+05			Massa Molar (g/mol)
	7,0±1,9	5,1±1,7		Eficiência de Remoção (%)

Fonte: elaborado pelo autor

Os dados encontrados na Tabela 5.26 mostram que em pH $2,0\pm 0,1$ a conformação hidrodinâmica média entre a PAM e PAM-g-BMA 42:1 são muito próximas, diferenciando no ZP e na massa molar.

Mediante esses dados, é possível observar que a menor eficiência de PAM-g-BMA 42:1, ocorre principalmente por influência do ZP, já que a massa molar é maior para o copolímero de PAM-g-BMA 42:1 do que para PAM.

No pH $6,0\pm 0,1$, observa-se que, o ZP entre PAM e PAM-g-BMA 42:1 é o mesmo se considerar a margem de erro, no entanto, a conformação hidrodinâmica média assumido pela PAM é maior do que a de PAM-g-BMA 42:1, o que provavelmente causou a maior eficiência de remoção, visto que a massa molar é maior para o copolímero de PAM-g-BMA 42:1 do que para PAM.

Com isso, pode-se concluir que os fatores de maior relevância na remoção de óleo foram o ZP e a conformação hidrodinâmica média assumem quando em pH $2,0\pm 0,1$ e pH $6,0\pm 0,1$.

Vale ressaltar que entre o pH $2,0\pm 0,1$ e pH $6,0\pm 0,1$ no qual PAM-g-BMA 42:1 apresenta a mesma conformação hidrodinâmica média a eficiência foi diminuída pelo ZP mais negativo no pH $6,0\pm 0,1$.

PAM-g-BDGMA 76:1

Seguindo a ordem de tamanho de cadeia hidrofóbica inserida, o segundo copolímero estudado foi PAM-g-BDGMA 76:1. Os dados relevantes na avaliação dos parâmetros para uma boa floculação estão apresentados na Tabela 5.27.

Tabela 5.27: Parâmetros envolvidos em um processo de floculação para PAM e PAM-g-BDGMA 76:1

	pH 2,0 \pm 0,1	pH 6,0 \pm 0,1	pH 12,0 \pm 0,1	
PAM	105,2 \pm 2,5	296,4 \pm 13,1	89,2 \pm 3,7	Conformação hidrodinâmica média (nm)
	2,3 \pm 0,4	-3,1 \pm 0,5	-6,1 \pm 0,9	ZP (mV)
	2,49E+05			Massa Molar (g/mol)
	33,6 \pm 0,8	29,3 \pm 1,1	32,5 \pm 2,4	Eficiência de Remoção (%)
PAM com 2,0%(m/V) de SDS	22,8 \pm 1,7	25,8 \pm 2,3		Eficiência de Remoção (%)
PAM-g-BDGMA 76:1	60,6 \pm 15,4	90,2 \pm 32,9		Média do tamanho (nm)
	-1,4 \pm 0,6	-4,5 \pm 1,1		ZP (mV)
	8,23E+05			Massa Molar (g/mol)
	14,8 \pm 2,5	11,9 \pm 1,8		Eficiência de Remoção (%)

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.27, observa-se que tanto para pH 2,0 \pm 0,1 como para pH 6,0 \pm 0,1, a conformação hidrodinâmica média e o ZP para a PAM são maiores, demonstrando novamente a importância destes parâmetros na eficiência de remoção do óleo, mesmo a massa molar de PAM-g-BDGMA 76:1 sendo maior do que a da PAM.

Nota-se que o mesmo comportamento visto no copolímero PAM-g-BMA 42:1 entre o pH 2,0 \pm 0,1 e pH 6,0 \pm 0,1, foi observado para PAM-g-BDGMA 76:1, no qual a diminuição da eficiência está diretamente relacionada ao ZP, visto que a conformação hidrodinâmica média pode ser considerada próxima com a margem de erro.

PAM-g-PPO

A última classe de copolímeros avaliados foi de PAM-g-PPO, que apresenta a maior cadeia hidrofóbica inserida na estrutura da PAM. Na Tabela 5.28, estão apresentados os parâmetros de maior relevância para uma boa floculação.

Tabela 5.28: Parâmetros envolvidos em um processo de floculação para PAM e PAM-g-PPO

	pH 2,0±0,1	pH 6,0±0,1	pH 12,0±0,1	
PAM	105,2±2,5	296,4±13,1	89,2±3,7	Conformação hidrodinâmica média (nm)
	2,3±0,4	-3,1±0,5	-6,1±0,9	ZP (mV)
	2,49E+05			Massa Molar (g/mol)
	33,6±0,8	29,3±1,1	32,5±2,4	Eficiência de Remoção (%)
PAM com 2,0%(m/V) de SDS	22,8±1,7	25,8±2,3		Eficiência de Remoção (%)
PAM-g-PPO 299:1	201,6±9,4	185,4±2,5		Média do tamanho (nm)
	-0,2±0,2	-1,7±0,1		ZP (mV)
	19,55E+05			Massa Molar (g/mol)
	35,2±3,4	21,3±2,1		Eficiência de Remoção (%)
PAM-g-PPO 35:1	104,5±2,6	125,6±1,4		Média do tamanho (nm)
	-5,4±0,3	-9,4±0,1		ZP (mV)
	14,56E+05			Massa Molar (g/mol)
	18,1±2,1	13,4±1,5		Eficiência de Remoção (%)

Fonte: elaborado pelo autor

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.29, observa-se que em pH 2,0±0,1 a PAM-g-PPO 299:1 apresenta maior conformação hidrodinâmica média e maior massa molar, contudo apresenta ZP mais negativo, neste pH e eficiência de remoção entre PAM-g-PPO 299:1 e PAM são comparáveis se não considerar a influência de possível resíduo de SDS no copolímero de PAM-g-PPO 299:1. Até o momento, este copolímero foi o que apresentou capacidade de remoção similar a PAM. No caso de considerar uma provável influência de resíduo de SDS, nota-se aqui uma relevância mais acentuada da conformação hidrodinâmica média de partícula em relação ao ZP.

No pH 6,0±0,1, observa-se o perfil no qual a PAM apresenta maior conformação hidrodinâmica média, menor massa molar e ZP mais negativo com eficiência de remoção maior do que PAM-g-PPO 299:1, mesmo considerando influência de resíduo de SDS, este resultado corrobora o que foi visto no pH 2,0±0,1, no qual a

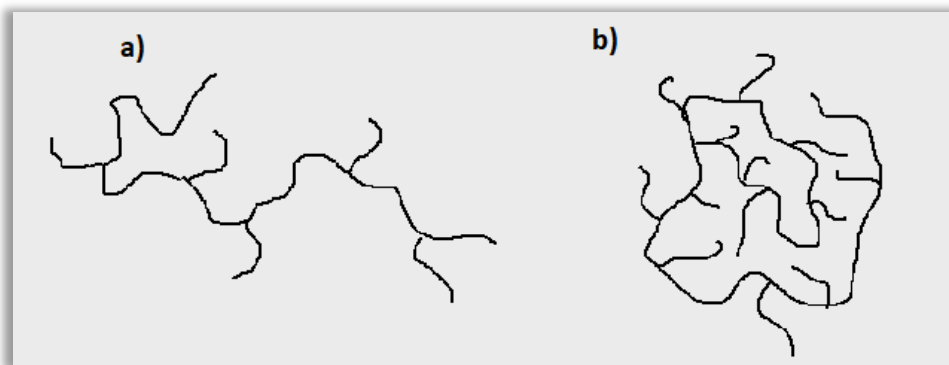
conformação hidrodinâmica média que o polímero assume, torna-se mais relevante nos resultados de eficiência que o ZP.

Os dados apresentados para o polímero de PAM-g-PPO 35:1, mostram que tanto para pH $2,0 \pm 0,1$ como para pH $6,0 \pm 0,1$, a conformação hidrodinâmica média e o ZP são menores que para a PAM, sendo assim, fica evidenciado novamente a importância destes parâmetros na eficiência de remoção do óleo, mesmo a massa molar de PAM-g-PPO 35:1 sendo quase que 10 vezes maior do que a da PAM.

Para ambos copolímeros entre o pH $2,0 \pm 0,1$ e pH $6,0 \pm 0,1$, foi observado que quando a conformação hidrodinâmica média é próxima, a diminuição da eficiência está diretamente relacionada ao ZP.

Nota-se também uma diminuição na eficiência entre os copolímeros de PAM-g-PPO 299:1 e PAM-g-PPO 35:1, principalmente pela diminuição na conformação hidrodinâmica média, este fato pode estar associado ao elevado número de cadeias hidrofóbicas que podem estar fazendo associações intramoleculares, deixando a conformação do copolímero mais restrita, dificultando o processo de floculação por pontes (Figura 5.26).

Figura 5.26: Figura ilustrativa de um copolímero com poucas cadeias hidrofóbicas (a) e com muitas cadeias hidrofóbicas (b)



Fonte: elaborado pelo autor

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados e estudos vistos nesta Dissertação, para o sistema proposto utilizando uma água oleosa produzida na concentração de $200,0\mu\text{L} \pm 50,0\mu\text{L}$ em água salina de 10^{-3}M de NaCl no tratamento de água através de floculação com os polímeros PAM, PAM-g-BMA 42:1, PAM-g-BDGMA 76:1, PAM-g-PPO 299:1 e PAM-g-PPO 35:1 na concentração de 150mg/L, pode-se concluir que:

1) A conformação hidrodinâmica média que os polímeros assumem nos diferentes pHs torna-se o fator de maior relevância na eficiência de remoção do óleo, este parâmetro também foi comprovado pela alta eficiência do DISMULGAN V3377 que em pH $12,0 \pm 0,1$ utilizado na concentração de 150mg/L, apresentou a maior eficiência, limpando mais de 90,0% da água, e neste ponto apresentava uma média de tamanho de $2639,0 \pm 3,7\text{nm}$ e um ZP altamente negativo em $-43,5 \pm 0,2$.

2) O Potencial Zeta foi segundo parâmetro relevante depois da conformação hidrodinâmica média que os polímeros assumem no meio, pois quando a conformação hidrodinâmica média dos polímeros apresentam dimensões próximas a carga presente no sistema torna-se o fator de maior relevância, através da carga positiva do polímero no sistema que age via neutralização, visto que a água oleosa apresenta carga negativa.

3) O parâmetro massa molar, aparentemente para estes polímeros, nas condições testadas e nas faixas de massa molar estudadas, não interferem nos dados de eficiência no processo de floculação.

Sendo assim, dentro dos fatores investigados, a ordem de relevância no processo de floculação ficaram como: conformação hidrodinâmica média, ZP e massa molar.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista a influência da conformação que o polímero assume no meio em que está inserido para o processo de floculação e sabendo que copolímeros hidrofobicamente modificados com cadeias de maiores dimensões funcionam melhor na limpeza da água, para trabalho futuro, copolímeros contendo a PAM em sua estrutura poderiam ser estudados pela associação a outros polímeros de característica hidrofóbicas na estrutura, com diferentes graus de hidrofobicidade para avaliar até que proporção a associação a cadeias hidrofóbicas é benéfica para o sistema.

Outro fator, seria a associação a coagulantes ou modificação química, de forma a obter cargas positivas, para diminuir a repulsão eletrostática entre as gotas de óleo, possibilitando assim, uma aproximação entre as gotas de óleo emulsionadas.

No que confere a metodologia, etapas de purificação mais eficientes devem ser estudadas para minimizar ou anular possíveis efeitos de resíduo de SDS, tensoativo utilizado nas sínteses do presente trabalho.

Outros sistemas também podem ser investigados através da utilização de petróleos com características e componentes variados, na tentativa de obtenção de um aditivo específico para a diversidade de petróleos que temos, além de obter uma formulação que atenda ao maior número de petróleos possíveis. Outro fator que também poderia ser estudado é o aumento na concentração de sais, para simular a água salina encontrada em alto mar, visto que a presença de sais modifica a estabilidade das emulsões formadas.

REFERÊNCIAS

- AL-SABAGH, A. M.; KANDILE, N. G.; EL-GHAZAWY, R. A.; NOOR EL-DIN, M. R.; EL-SHARAKY, E. A. Synthesis and characterization of high molecular weight hydrophobically modified polyacrylamide nanolatexes using novel nonionic polymerizable surfactants. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.l.], v. 22, n. 4, p. 531-538, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S111006211300086X>>. Acesso em: 15 mar. 2018.
- BADER, M. S. H.; Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, [S. l.], v. 208, n. 1-3, p. 159-168, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916407000689>>. Acesso em: 4 jun. 2017.
- BHARTI, S.; MISHRA, S.; SEN, G. Ceric ion initiated synthesis of polyacrylamide grafted oatmeal: its application as flocculant for wastewater treatment. **Carbohydrate polymers**, [S. l.], v. 93, n. 2, p. 528-536, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861712011885>>. Acesso em: 13 mar. 2017.
- BISWAL, D. R.; SINGH, R. P. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. **Carbohydrate polymers**, [S. l.], v. 57, n. 4, p. 379-387, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704001870>>. Acesso em: 27 mar. 2017.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water research**, [S. l.], v. 41, n. 11, p. 2301-2324, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407001881>>. Acesso em 8 mar. 2017.
- BORTE K., HALE O., MUSTAFA E. E., NADIR D., DERYA Y. KOSEOGLU-IMER, B. A., RECEP K., MAHMUT A., SEMA S., PELIN H., DOGA A., ESRA E., CUMALI K., ISMAIL K., Performance evaluation of a submerged membrane bioreactor for the treatment of brackish oil and natural gas field produced water; **Desalination**, [S. l.], v. 285, p.295-300,2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411008812>>. Acesso em: 3 abr. 2017.
- DAS, R.; GHORAI, S.; PAL, S. Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted hydroxypropyl methyl cellulose: An efficient biodegradable flocculant. **Chemical engineering journal**, [S. l.], v. 229, p. 144-152, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713007444>>. Acessado em: 12 mai. 2017.

DAL FERRO, B. & SMITH, B. (2007) Onshore and Offshore Water Production. Exploration & Production: Oil & Gas review. Disponível em: <<http://www.touchoilandgas.com/global-onshore-offshorewater-a7137-1.html>>. Acesso em: 17 jun. 2017.

DICKHOUT, J. M.; MORENO, J.; BIESCHEVEL, P. M.; BOELS, L.; LAMMERTINK, W. M. de VOS. Produced water treatment by membranes: a review from a colloidal perspective. **Journal of colloid and interface science**, [S. l.], v. 487, p. 523-534, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979716307652>>. Acesso em: 15 mai. 2017.

DRAGAN, E. S.; DINU, I. A.; MIHAI, M. Conformational changes of strong polycations in the presence of divalent counterions and their influence upon the flocculation efficiency. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 348, n. 1, p. 282-288, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775709004634>>. Acesso em: 26 fev. 2018.

ETCHEPARE, R.; OLIVEIRA, H.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J.; Separation of emulsified crude oil in saline water by dissolved air flotation with micro and nanobubbles. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 186, p. 326-332, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617312777>>. Acesso em: 13 mai. 2017.

FAKHRU'L-RAZI, A.; ALIREZA, P.; LUQMAN, C. A., DAYANG, R. A. B., SAYED, S. M.; ZURINA, Z. A.; Review of technologies for oil and gas produced water treatment; **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 170, n. 2, p. 530-551, 2009. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940900778X>>. Acesso em: 18 mar. 2017

FENG, L.; ZHENG, H.; GAO, B.; ZHAO, C.; ZHANG, S.; CHEN, N.; Enhancement of textile-dyeing sludge dewaterability using a novel cationic polyacrylamide: role of cationic block structures. **RSC Advances**, [S. l.] v. 7, n. 19, p. 11626-11635, 2017. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/ra/c6ra27986d>>. Acesso em: 23 fev. 2018.

GHIMICI, L.; NICHIFOR, M.; Flocculation by cationic amphiphilic polyelectrolyte: Relating efficiency with the association of polyelectrolyte in the initial solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 415, p. 142-147, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777571200636X>>. Acesso em: 9 abr. 2017.

HILL, A.; CANDAU, F.; SELB, J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: influence of the method of synthesis. **Macromolecules**, [S. l.], v. 26, n. 17, p. 4521-4532, 1993. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00069a017?journalCode=mamobx>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

HUNTER, R. J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. [S. l.], Academic press, 2013. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=9I3-BAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Zeta+potential+in+colloid+science:+principles+and+applications.+Academic+press,+2013&ots=EWU1O7VrXv&sig=OwBJ6vf0A2434i6TjW2iWcfUGQ#v=onepage&q=Zeta%20potential%20in%20colloid%20science%3A%20principles%20and%20applications.%20Academic%20press%2C%202013&f=false>>. Acesso em: 28 jun. 2017.

KITCHENER, J. A. Principles of action of polymeric flocculants. **Polymer International**, [S. l.], v. 4, n. 3, p. 217-229, 1972. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.4980040307>>. Acesso em: 12 mai. 2017.

KOKAL, S. Crude oil emulsions: A state-of-the-art review. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**. [S. l.], Society of Petroleum Engineers, 2002. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-77497-PA>>. Acesso em: 19 abr. 2018.

KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J.; ØYE, G.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K.; Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. **Advances in colloid and interface science**, [S. l.], v. 169, n. 2, p. 106-127, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868611001680>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

LEE, B. J.; SCHLAUTMAN, M. A. Effects of polymer molecular weight on adsorption and flocculation in aqueous kaolinite suspensions dosed with nonionic polyacrylamides. **Water**, [S. l.], v. 7, n. 11, p. 5896-5909, 2015. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4441/7/11/5896>>. Acesso em: 5 jun. 2018.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. A review on application of flocculants in wastewater treatment. **Process safety and Environmental protection**, [S. l.], v. 92, n. 6, p. 489-508, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582014000561>>. Acesso em: 27 abr. 2017.

LI, H., ZHOU, J., CHOW, R., ADEGOROYE, A., NAJAFI, A.S. Enhancing treatment and geotechnical stability of oil sands fine tailings using thermo-sensitive poly (n-isopropyl acrylamide). **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 93, n. 10, p. 1780-1786, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cjce.22276>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

LIPATOV, Y., CHORNAYA, V., TODOSIJCHUK, T. e DUDARENKO, G. J. The influence of the adsorbent amount on the changes in molecular mass distribution of polymers under adsorption from mixtures. **Journal of colloid and interface science**, [S. l.], v. 285, n. 2, p. 525-531, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005673>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

LIU, H.; YANG, X.; ZHANG, Y.; ZHU, H.; YAO, Flocculation characteristics of polyacrylamide grafted cellulose from *Phyllostachys heterocycla*: an efficient and eco-friendly flocculant. **Water research**, [S. l.], v. 59, p. 165-171, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135414003078>>. Acesso em: 2 abr. 2017.

LIU, T.; LIAN, Y.; GRAHAM, N.; YU, W.; ROONEY, D.; SUN, K.; Application of polyacrylamide flocculation with and without aluminum coagulation for mitigating ultrafiltration membrane fouling: Role of floc structure and bacterial activity. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 307, p. 41-48, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716311378>>. Acesso em: 4 fev. 2017.

LOPES, H. E., OLIVEIRA, R. C. G., TEIXEIRA, C. L. S. Procedimento operacional do analisador de teor de óleo em água HORIBA OCMA-350 e do recuperador de solventes SR-300,28 relatório parcial CENPES – Divisão de Exploração. 199.

LÓPEZ-MALDONADO, E. A.; OROPEZA-GUZMAN, M. T., JURADO-BAIZAVAL, J. L., & OCHOA-TERÁN, A.. Coagulation–flocculation mechanisms in wastewater treatment plants through zeta potential measurements. **Journal of hazardous materials**, [S. l.], v. 279, p. 1-10, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414004828>>. Acesso em: 2 fev. 2017.

LÜ, T.; QI, D.; ZHAO, H.; CHENG, Y. Synthesis of hydrophobically modified flocculant by aqueous dispersion polymerization and its application in oily wastewater treatment. **Polymer Engineering & Science**, [S. l.], v. 55, n. 1, p. 1-7, 2015. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pen.23856>>. Acesso em: 14 mar. 2017.

MA, J.; SHI, J.; DING, H.; ZHU, G.; FU, K.; FU, X. Synthesis of cationic polyacrylamide by low-pressure UV initiation for turbidity water flocculation. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 312, p. 20-29, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471631676X>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

MA, J.; SHI, J.; DING, H.; ZHU, G.; FU, K.; FU, X.; Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 182, p. 134-143, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586616326582>>. Acesso em: 13 jun. 2017.

MANAFI, M. R.; MANAFI, P.; AGARWAL, S.; BHARTI, A. K.; ASIF, M.; GUPTA, V. K.; Synthesis of nanocomposites from polyacrylamide and graphene oxide: Application as flocculants for water purification. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 490, p. 505-510, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197971630981X>>. Acesso em: 22 mar. 2017.

MATILAINEN, A; VEPSÄLÄINEN, M; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. **Advances in colloid and interface science**, [S.l.], v. 159, n. 2, p. 189-197, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186861000120X>>. Acesso em: 3 abr. 2017.

MISHRA, S.; MUKUL, A.; SEN, G.; JHA, U.; Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, [S. l.], v. 48, n. 1, p. 106-111, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813010003041>>. Acesso em: 5 abr. 2017.

MORI, S.; BARTH, H. G. **Size exclusion chromatography**. [S.L.], Springer Science & Business Media, 2013. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=jB3lBwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA3&dq=Size+exclusion+chromatography.+Springer+Science+%26+Business+Media,+2013.&ots=OOv10R_pCQ&sig=KCVcgABOPfVpDvYngWqiU2XZY78#v=onepage&q=Size%20exclusion%20chromatography.%20Springer%20Science%20%26%20Business%20Media%2C%202013.&f=false>. Acesso em: 15 fev. 2018.

MOTTA A., BORGES C., ESQUERRE K., KIPERSTOK A., Oil Produced Water treatment for oil removal by an integration of coalescer bed and microfiltration membrane processes. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 469, p. 371-378, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738814005109>>. Acesso em: 18 fev. 2017.

NASSER, M. S.; JAMES, A. E. Effect of polyacrylamide polymers on floc size and rheological behaviour of kaolinite suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 301, n. 1, p. 311-322, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706010041>>. Acesso em: 5 mar. 2017.

OLIVEIRA, H. A.; AZEVEDO, A. C.; ETCHEPARE, R.; RUBIO, J. Separation of emulsified crude oil in saline water by flotation with micro-and nanobubbles generated by a multiphase pump. **Water Science and Technology**, [S.l.], v. 76, n. 10, p. 2710-2718, 2017. Disponível em: <<https://iwaponline.com/wst/article-abstract/76/10/2710/38348>>. Acesso em: 22 mar. 2017.

ORDAZ-DÍAZ, L. A. ; VALLE-CERVANTES, S.; RODRÍGUEZ-ROSALES, J.; BAILÓN-SALAS, A. M.; MADRID-DEL PALACIO, M.; TORRES-FRAGA, K.; PEÑA-ARELLANO, L. A. Zeta Potential as a Tool to Evaluate the Optimum Performance of a Coagulation-flocculation Process for Wastewater Internal Treatment for Recirculation in the Pulp and Paper Process. **BioResources**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 5953-5969, 2017. Disponível em: <http://stargate.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_12_3_5953_Orda_z_Diaz_Zeta_Potential_Tool_Optimum_Coagulation_Flocculation>. Acesso em: 23 jun. 2017.

OREM, W.; TATU, C.; VARONKA, M.; LERCH, H.; BATES, A.; ENGLE, M.; CROSBY, L.; MCLINTOSH, J. Organic substances in produced and formation water from unconventional natural gas extraction in coal and shale. **International Journal of Coal Geology**, [S. l.], v. 126, p. 20-31, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166516214000056>>. Acesso em: 22 mar. 2017.

PEREIRA, L. J. B.; GARCIA-ROJAS, E. E. Multiple emulsions: formation and application in microencapsulation of bioactive components. **Ciência Rural**, [S.l.], v. 45, n. 1, p. 155-162, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=s010384782015000100155&script=sci_arttext&lng=pt>. Acesso em: 3 fev. 2017.

PETZOLD, G.; MENDE, M.; LUNKWITZ, K.; SCHWARZ, S.; BUCHHAMMER H. M. Higher efficiency in the flocculation of clay suspensions by using combinations of oppositely charged polyelectrolytes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 218, n. 1, p. 47-57, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775702005848>>. Acesso em: 3 mar. 2017.

PIRES, R. V. **Síntese e caracterização de copolímeros de poliacrilamida e investigação do parâmetro que governa sua ação como redutor de arraste**. 2008. 126f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

QUEIRÓS, Y. G. C. **Avaliação de resinas poliméricas no processo de purificação de água contaminada com componentes aromáticos**. 2006. Tese de Doutorado. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

RAHCHAMANI, J.; MOUSAVI, H. Z; BEHZAD, M. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies. **Desalination**, [S. l.], v. 267, n. 2, p. 256-260, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410006855>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

RESOLUÇÃO CONAMA no 393⁷⁹, de 8 de agosto de 2007 Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>> Acesso em: 22 março. 2017.

REIS, L. G., **Influência da estrutura e composição de copolímeros de poli(acrilamida-g-óxido de propileno) sobre o seu desempenho como redutor de arraste de fluidos aquosos**, 2015. 130f. Dissertação Mestrado – Programa de pós graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Macromoléculas, 2015.

REIS, L. G.; OLIVEIRA, R. S.; PALHARES, T. N.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F.; VEDDOY, D. L.; ASARE, E.; SOARES, J.; Using acrylamide/propylene oxide copolymers to dewater and densify mature fine tailings. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 95, p. 29-39, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S089268751630156X>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

ROA, Juan PB et al. Síntese e Caracterização do Copolímero Poli (3-Hidroxibutirato-co- ϵ -Caprolactona) a Partir de Poli (3-Hidroxibutirato) e Poli (ϵ -Caprolactona). **Polímeros**, [S. l.], v. 20, n. 3, p. 221-226, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/2010nahead/aop_0637.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2017.

RODRIGUES, C.O. **Mecanismos de Floculação com Polímeros Hidrossolúveis, Geração de Flocos Aerados, Floculação em Núcleo de Bolhas Floculantes e Aplicações na Separação de Partículas Modelo por Flotação**. 2010. 237 f. Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010.

SANTANDER, M.; RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. Modified jet flotation in oil (petroleum) emulsion/water separations. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S. l.], v. 375, n. 1, p. 237-244, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775710007582>>. Acesso em: 12 abr. 2017.

SANTO, Carlos E. et al. Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 183, p. 117-123, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711015919>>. Acesso em: 15 mar. 2017.

SANTOS, A. S., **Avaliação da eficiência de polietilenoiminas no tratamento de água oleosa por meio de flotador por ar dissolvido**, 2016. 110f. Dissertação Mestrado – Programa de pós graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro – Instituto de Macromoléculas, 2016.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. **Chemosphere**, [S. l.], v. 144, p. 671-680, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515300874>>. Acesso em: 23 mar. 2017.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. Spectrometric identification of organic compounds. **Journal of Chemical Education**, [S. l.], v. 39, n. 11, 1962.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2006. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=ptBR&lr=&id=9JMrTZxPd2MC&oi=fnd&pg=PR7&dq=Emulsions,+Foam+and+Suspensions:+Fundamentals+and+Applications.+Weinheim&ots=-dMglhKh0S&sig=vix6bg_u7lvIXEGaKUVSfi_qmWA#v=onepage&q&f=false> Acesso em: 20 mar. 2017.

TADROS, T. General principles of colloid stability and the role of surface forces. **Colloid stability: The role of surface forces**, n. Part I, p. 1-22, 2007.

TRIPATHY, T.; DE, B. R. Flocculation: a new way to treat the waste water. [S. l.], 2006. Disponível em: <<http://inet.vidyasagar.ac.in:8080/jspui/bitstream/123456789/713/2/JPS10art9.pdf>>. Acesso em: 16 mar. 2017.

WANG, D.; TANG, H. Modified inorganic polymer flocculant-PFSi: its preparation, characterization and coagulation behavior. **Water research**, [S. l.], v. 35, n. 14, p. 3418-3428, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135401000343>>. Acesso em: 2 abr. 2017.

WANG, S.; ZHANG, L.; YAN, B.; XU, H.; LIU, Q.; ZENG, H.; Molecular and surface interactions between polymer flocculant chitosan-g-polyacrylamide and kaolinite particles: Impact of salinity. **The Journal of Physical Chemistry C**, [S. l.], v. 119, n. 13, p. 7327-7339, 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b00739>>. Acesso em: 22 mar. 2017.

WANG, S. **Fundamental Study on Polymer Flocculation Behavior in Saline Solutions**. 2014. Tese de Doutorado. University of Alberta.

WANLI, K.; LIMING, G.; HAIMING, F.; LINGWEI, M.; YUHUI, L.; Flocculation, coalescence and migration of dispersed phase droplets and oil-water separation in heavy oil emulsion. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S. l.], v. 81, p. 177-181, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410511002889>>. Acesso em: 18 abr. 2017.

YANG, X.; LI, X.; DU, Q.; SUN, J.; CHEN, L.; HU, S.; WANG, Z.; XIA, Y.; XIA, L.; Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels. **Journal of colloid and interface science**, [S. l.], v. 453, p. 107-114, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979715004191>>. Acesso em: 22 mar. 2017.

YANG, Z. L.; GAO, B. Y.; LI, C. X.; YUE, Q. Y.; LIU, B.; Synthesis and characterization of hydrophobically associating cationic polyacrylamide. **Chemical engineering journal**, [S. l.], v. 161, n. 1, p. 27-33, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894710003414>>. Acesso em: 3 abr. 2017.

YANG, Z.; YUAN, Z.; HUANG, X.; ZHOU, J.; CAI, J.; YANG, H.; LI, A.; CHENG, R.; Evaluation of the flocculation performance of carboxymethyl chitosan-graft-polyacrylamide, a novel amphoteric chemically bonded composite flocculant. **Water research**, [S. l.], v. 46, n. 1, p. 107-114, 2012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411006221>>. Acesso em: 7 abr. 2017.

YANG, Z.; YAN, H.; YANG, H.; LI, H.; LI, A.; CHENG, Z.; Flocculation performance and mechanism of graphene oxide for removal of various contaminants from water. **Water research**, [S. l.], v. 47, n. 9, p. 3037-3046, 2013. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413002479>>. Acesso em: 18 mar. 2017.

YOUNKER, J. M.; WALSH, M. E. Bench-scale investigation of an integrated adsorption–coagulation–dissolved air flotation process for produced water treatment. **Journal of environmental chemical engineering**, [S. l.], v. 2, n. 1, p. 692-697, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343713002248>>. Acesso em: 13 abr. 2017.

ZENG, Y.; YANG, C.; ZHANG, J.; PU, W.; Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 147, n. 3, p. 991-996, 2007. Disponível em: <https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=ZENG%2C+Y.%3B+YANG%2C+C.%3B+ZHANG%2C+J.%3B+PU%2C+W.%3B+Feasibility+investigation+of+oily+wastewater+treatment+by+combination+of+zinc+and+PAM+in+coagulation%2Fflocculation.+Journal+of+Hazardous+Materials%2C+v.+147%2C+n.+3%2C+p.+991-996%2C+2007.&btnG=>>. Acesso em: 8 abr. 2017.