



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 102015005684-2 A2

(22) Data do Depósito: 13/03/2015

(43) Data da Publicação: 13/09/2016



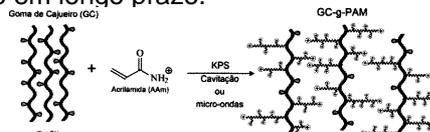
(54) **Título:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

(51) **Int. Cl.:** B03D 1/004; C02F 1/54

(73) **Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

(72) **Inventor(es):** MARIA MADALENA DE CAMARGO FORTE, JALMA MARIA KLEIN

(57) **Resumo:** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES A presente invenção descreve o processo de obtenção de um floculante biodegradável à base de goma de cajueiro enxertada com poli(acrilamida), a ser utilizado no tratamento de águas de abastecimento e efluentes, apresentando, por conseguinte, baixo teor de acrilamida. O floculante descrito no invento tem como vantagem, em relação ao floculante comercial já utilizado, reduzir a quantidade de poli(acrilamida) e eventuais monômeros residuais no lodo remanescente dos tratamentos de águas de abastecimento e efluentes, e assim reduzir a contaminação do solo em longo prazo.



PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES

Campo da Invenção

[001] A presente invenção descreve um floculante biodegradável à base de goma de cajueiro enxertada com poliacrilamida, a ser utilizado no tratamento de águas e efluentes, apresentando, por conseguinte, baixo teor de acrilamida. Tal floculante tem como vantagem, em relação ao floculante comercial já utilizado, reduzir a quantidade de poliacrilamida e eventuais monômeros residuais no lodo remanescente de tratamentos de águas de abastecimento e efluentes, e assim reduzir a contaminação do solo em longo prazo.

Antecedentes da Invenção

[002] Os coagulantes/floculantes utilizados no tratamento da água são de origem inorgânica e orgânica. Entre os coagulantes inorgânicos, se encontram os sais de metais multivalentes, como alumínio e ferro, sendo estes os mais utilizados (PI1000091-7 A2, 26/01/2010, "Processo para a fabricação de cloreto férrico puro e impuro a partir de óxidos de ferro oriundos da unstulação da pirita" e PI0400047-1 A2, 15/01/2004, "Processo para a fabricação de coagulante férrico a partir da drenagem ácida de mina de carvão, e respectivo coagulante). Os floculantes orgânicos são classificados como: sintéticos e naturais. Os sintéticos são, por exemplo, a base de poliacrilamida, poli(ácido acrílico), poli(dimetil dialil cloreto de amônio), poli(ácido estireno-sulfônico) (PI1001465-9 A2, 07/05/2010, "Coagulante polimerizado para tratamento química de água bruta", PI0607256-9 A2, 16/01/2006, "Polímeros hidrossolúveis ou intumescíveis em água, bem como processo para a produção e uso dos mesmos", PI9500727-0 A, 22/02/1995, "Copolímero de (alc)acrilamida e pelo menos um comonômero, processo para a preparação do mesmo, microemulsão, processo para a preparação da mesma , e processo de floculação de sólidos suspensos em uma dispersão aquosa"). Os naturais são a base de amido, celulose (PI9306319-9 A, 28/04/1993, "Método para purificar água de processamento ou água residual contendo resina de madeira") , goma

guar, alginato, quitosana (PI0704324-4 A2, 21/11/2007, "Processo de utilização da quitosana do bicho-da-seda (*bombyx mori*) na remoção de corantes têxteis de efluentes industriais", PI0604156-6 A, 22/09/2006, "Processo para remoção de metais pesados a partir de efluentes das indústrias de baterias para veículos: uso da quitosana obtida a partir das crisálidas do bicho da seda como adsorvente de baixo custo") e taninos (PI0500471-3 A, 11/02/2005, "Processo de preparação de um agente floculante a base de extrato vegetal").

[003] A eficácia dos coagulantes inorgânicos, como exemplo poli(cloreto de alumínio) e sulfato ferroso é fortemente dependente da quantidade de coagulante para atingir taxas de sedimentação eficazes. Como consequência, grande volume de lodo é produzido, gerando problemas ambientais. Esse aspecto, por sinal, representa um dos maiores problemas das estações de tratamento de água e efluentes/esgotos, pois se veem cada vez mais pressionadas a dar um destino correto ao grande volume de lodo gerado. Outro problema do uso de floculantes inorgânicos está relacionado à toxicidade, caso do alumínio residual, que pode provocar possível impacto sobre a doença de Alzheimer.

[004] Buscando minimizar as desvantagens dos floculantes inorgânicos, floculantes sintéticos que são polímeros eletrólitos têm sido utilizados como alternativa devido à sua rápida sedimentação e pequena produção de lodo. O pedido de patente N.º PI1001465-9 A2 (Campello, A. M., "Coagulante polimerizado para tratamento químico de água bruta". Depositante: Quimil Indústria e Comércio Ltda. 27/12/2011) refere-se ao desenvolvimento de um coagulante orgânico sintético, obtido pela polimerização de "2-propen-1-aminium, NN-dimethyl-N-2-propenyl, chloride homopolymer" a ser utilizado no tratamento de água bruta, tendo como vantagem a significativa redução dos custos de implantação e operação pela ausência de unidades de decantação e as menores dosagens de produtos químicos necessários à coagulação.

[005] O uso ampliado dos floculantes orgânicos reside na alta eficiência apresentada pelos mesmos nos processos de floculação assim como o menor custo de produção aliado a alta massa molar. Contudo, esses floculantes por

serem sintéticos não são biodegradáveis e o seu acúmulo na natureza passa a ser tornar um passivo ambiental. Estudos referentes à toxicidade da poliacrilamida (PAM) demonstram que esse polímero não apresenta riscos aos seres vivos, porém seu monômero constituinte, a acrilamida (AAm) é considerada tóxica, uma vez que pode entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos cancerígenos (Rice, J. M. The carcinogenicity of acrylamide, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 580 (1-2) (2005) 3-20). Segundo a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC), a acrilamida é classificada como substância provavelmente carcinogênica em humanos (grupo 2A). A PAM tem sido amplamente utilizada no tratamento de águas pela indústria devido à sua vantagem econômica e versatilidade, como alto teor de cargas e alta massa molar (Bolto, B.; Gregory, J. Organic polyelectrolytes in water treatment, *Water Research* 41 (11) (2007) 2301 - 2324).

[006] Na Pat. N.º PI0607256-9 A2 (Herth, G.; Dannehl, M.; Steiner, N., "Polímeros hidrossolúveis ou intumescíveis em água, bem como processo para a produção e uso dos mesmos", 25/08/2009), pode-se observar um método para a produção de polímeros hidrossolúveis ou intumescíveis em água com teor mais baixo de monômeros residuais, especialmente à base de ácido acrílico e/ou acrilamida e de pelo menos um ou outro comonômero hidrossolúvel, sendo utilizados nas indústrias de higiene, embalagens, agrotécnica ou na agricultura e horticultura, na de cabos ou na técnica de comunicações, na alimentícia, na de papel e alimentícia, bem como seu uso como agente auxiliar de floculação e como fluido de lavagem no transporte de petróleo bruto.

[007] Devido à crescente preocupação com questões ambientais e ecológicas a substituição dos floculantes sintéticos por floculantes baseados em polímeros de fontes renováveis, levou a uma intensa atividade de pesquisa e desenvolvimento, que se reflete no âmbito da respectiva invenção que também é uma consequência direta das crescentes exigências do Ministério da Saúde.

[008] Desde a década de 60 foram observadas inúmeras publicações, incluindo artigos e patentes, no desenvolvimento de copolímeros graftizados, sendo utilizados como agentes espessantes podendo ser aplicados como aditivos de lama para perfuração, fluidos hidráulicos, agentes de floculação, aditivos para papel ou ainda como hidrogéis superabsorventes ou hidrogéis para liberação controlada de fármacos (Ceresa, R. J. The Synthesis of Block and Graft Copolymers of Cellulose and its Derivatives, National College of Rubber Technology, 7, 1960, 213-219 e Fanta, G. F. Synthesis of graft and block copolymers of starch, in: In Block and Graft Copolymerization, John Wiley e Sons, 1973, Ch. 1.).

[009] Na Pat. U.S. Nº 3377302 (Gugliemelli, L. A.; Weaver, M. O.; Russell. C. R., "Saponified starch acrylate grafts", 18/01/1966) Gugliemelli et al. relatam a invenção de um copolímero de amido graftizado com metilacrilato em solução aquosa, por meio de reação redox utilizando nitrato de amônio cério como iniciador da reação, exibindo elevada viscosidade assim como elevada resistência à perda irreversível da viscosidade sob exposição ao calor ou ao cisalhamento, produzindo uma nova classe de agentes de espessamento, utilizado como aditivo para purificação de lama, fluido hidráulico e agente de floculação. O peso molecular médio das cadeias graftizada foi encontrado para ser de 3.600.000 correspondente para: 1 cadeia lateral graftizada para cada 18.000 unidades de anidroglicose (AGU's). Na invenção, a função éster hidrofóbica presente nas cadeias laterais do copolímero de amido graftizado com poli(metilacrilato), é convertida por saponificação para sal de ácido carboxílico hidrofílico ou para a forma de ácido livre, conferindo alta dispersão e solvatação, exibindo viscosidades muito superiores daquelas apresentadas pelas dispersões diluídas similares de alginato de sódio ou carboxi metil celulose.

[010] No pedido BRPI0304986-8 A2, 15/09/2003, "Processo para a utilização da goma de cajueiro como depressor na flotação de minerais calcários" é descrita a substituição do amido pela goma de cajueiro no processo de flotação. No pedido BRPI0304986-8 estima-se que maiores valores de

recuperação de carbonatos e maior retirada de resíduos insolúveis foram obtidos no mesmo pH de 8, o que não se observou quando o amido foi utilizado. Diferente do presente invento, o pedido BRPI0304986-8 utiliza a goma de cajueiro como depressor e não como floculante, assim como ela não é modificada quimicamente.

[011] Além disso, é conhecida matriz de hidrogel superabsorvente e de liberação prolongada de água, na Pat. N.º PI 0404265-4 A2, 29/09/2004, "Hidrogéis superabsorventes constituídos da goma do cajueiro modificada e acrilamida", baseada na goma do cajueiro modificada com metacrilato de glicidila e acrilamida, associadas entre si através de reação de copolimerização, apresentando grau de intumescimento entre 300 e 2000. O hidrogel é obtido através da dissolução de 0,1 g de goma do cajueiro purificada em uma mistura contendo 3 partes de DMSO e 1 parte de água, sendo posteriormente metacrilatada por meio da adição de 0,1 g de metacrilato de glicidila na mistura água/DMSO originando Goma do Cajueiro metacrilatada. A matriz de hidrogel é constituída por concentrações variadas de Goma do Cajueiro metacrilatada e acrilamida, sendo que a concentração mínima é de 0,05 g.mL⁻¹ para cada componente. Os hidrogéis são hidrolisados por um tempo máximo de 6 horas.

[012] Na Pat. N.º CN102643394 (A), 22/08/2012, "Preparation method of modified camphor bark flocculant", é descrito o método para a preparação de floculante baseado na casca de cânfora modificada. O pó fino da casca de cânfora é imerso em solução de etanol (80%), sendo acrescido de uma base forte para alcalinizar o fino pó umedecido da casca de cânfora durante 0.5-2.5 h a 40-60° C. Posteriormente, ácido cloro acético é adicionado à solução de pó fino da casca de cânfora alcalinizado para promover a eterificação. A reação de graftização é conduzida por meio da adição de nitrato de amônio cério e acrilamida na temperatura de 40-80° C, durante 0,5-3 h até a obtenção do floculante aniônico de casca de cânfora modificada.

[013] No pedido de patente N.º CN102391442 A, 28/03/2012, "Preparation method of modified elm bark flocculant" é descrito o método para a obtenção de

polímero floculante através da modificação química da casca do ulmeiro modificada. O pó fino da casca do ulmeiro é umedecido com uma solução alcoólica 85%, posteriormente base forte é adicionada a solução para alcalinizar o fino pó umedecido da casca de ulmeiro à temperatura de 30-50° C durante 0.5-2.5 h. Em seguida ácido mono cloro acético foi adicionado para esterificação a temperatura de 40-70° C durante 0.5-3 horas. Para a polimerização do floculante, nitrato de amônio cério e acrilamida foram adicionados a casca do ulmeiro esterificada e reagidos durante 1-3 horas a temperatura de 50-70° C.

[014] Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

[015] A presente invenção descreve o processo de obtenção de um floculante biodegradável para uso no tratamento de águas e efluentes. O presente invento descreve também um floculante biodegradável derivado de um polímero natural para uso em processos de floculação na recuperação ou purificação de águas, em detrimento do floculante sintético de poliacrilamida.

[016] Em uma realização preferencial, o floculante biodegradável é obtido a partir de goma de cajueiro, que é modificada quimicamente com enxertos ou ramificações de poliacrilamida.

[017] Em uma realização preferencial, a cadeia polimérica da goma de cajueiro foi modificada pela introdução de enxertos ou *grafts* de poliacrilamida através da polimerização *in situ* de acrilamida na presença de goma de cajueiro em meio aquoso, utilizando-se como iniciador peroxídico, o persulfato de potássio.

[018] Em uma realização preferencial, o floculante biodegradável é um polímero eletrólito.

[019] Em uma realização preferencial o processo apresenta as seguintes etapas:

- i) dissolução da goma de cajueiro em água destilada
- ii) adição do iniciador catalítico, persulfato de potássio
- iii) adição de acrilamida
- iv) irradiação com micro-ondas ou ultrassom
- v) resfriamento da solução
- vi) precipitação do copolímero
- vii) secagem do polímero
- viii) trituração do polímero

[020] Em outra realização preferencial, o polímero é um eletrólito não-iônico, carregado de grupos funcionais aminas (NH_2), que em meio aquoso ácido sofrem protonação sendo convertidos para NH_3^+ , indicado como agente floculante em estações de tratamento de águas de abastecimento e efluentes. A polimerização da acrilamida na cadeia da goma de cajueiro é realizada através de dois procedimentos:

- a) pela irradiação do meio reacional com energia micro-ondas;
- b) pela irradiação do meio reacional com energia de ultrassom.

[021] O floculante obtido se caracteriza por ter a cadeia principal macromolecular biodegradável e ramificações ou enxertos de poliacrilamida relativamente longos, o que faz com que este tenha massa molar equivalente a da poliacrilamida comercial (Flonex).

[022] O floculante desenvolvido na presente invenção tem como vantagem o fato de apresentar cadeia macromolecular biodegradável e ramificações de poliacrilamida mais suscetíveis à degradação do que a cadeia principal linear da poliacrilamida, não biodegradável, já comercializada como floculante.

[023] O uso do floculante derivado de goma de cajueiro em processos de floculação para recuperação ou purificação de águas, em detrimento do floculante sintético de poliacrilamida, visa diminuir o impacto ambiental causado pelo acúmulo de floculante sintético no lodo, em longo prazo, já que este não é biodegradável.

[024] Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão

descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

Descrição Detalhada das Figuras

Figura 1 – Esquema da modificação química da goma de cajueiro graftizada com a poliacrilamida (GC-g-PAM).

Figura 2a - Espectros de ^{13}C RMN da Goma de cajueiro.

Figura 2b - Espectros de ^{13}C RMN do floculante GC-g-PAM do Exemplo 6.

Figura 3a – Imagem do jarro antes do processo de floculação da suspensão de caulim (0,3 g/L) com o floculante do Exemplo 8 (1 ppm).

Figura 3b – Imagem do jarro após 8 min de sedimentação da suspensão de caulim (0,3 g/L) com o floculante do Exemplo 8 (1 ppm).

Figura 4 – Percentual de redução da turbidez da suspensão de caulim em função da concentração do floculante dos exemplos 5 a 8, da GC e Flonex.

Descrição Detalhada da Invenção

[025] A presente invenção descreve o processo de obtenção de um polímero eletrólito a partir de polímero natural biodegradável para aplicação como floculante no tratamento de águas e efluentes. A presente invenção evita os inconvenientes relacionados com questões ambientais e ecológicas, relacionados com o uso de coagulantes inorgânicos/orgânicos sintéticos, pois propõe o desenvolvimento de um floculante hidrofílico a base de goma de cajueiro de fonte renovável, um polímero natural biodegradável, modificado quimicamente com poliacrilamida (PAM) através de reação de graftização com acrilamida. O floculante a base de goma de cajueiro e PAM não apresenta resíduo desta comparativamente aos floculantes sintéticos orgânicos de poliacrilamida comercializados como floculante.

[026] A goma de cajueiro (GC) é extraída a partir da árvore do cajueiro da espécie *Anacardium occidentale* L., e é um heteropolissacarídeo ácido ramificado, que apresenta como principais constituintes galactose (70%), glicose (11%), arabinose, ramnose, ácido glucurônico, além de pequenas quantidades de manose e xilose (Paula, R. de; Rodrigues, J. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *anacardium occidentale* L., Carbohydrate Polymers 26 (3) (1995) 177–181.

Anderson, D.; Bell, P. Structural analysis of the gum polysaccharide from *anacardium occidentale*, *Analytica Chimica Acta* 79 (0) (1975) 185 – 197). A GC possui inúmeras aplicações comerciais, sendo utilizada principalmente no setor farmacêutico em substituição a goma arábica, na fabricação de cápsulas e comprimidos, atuando como aglutinante dos componentes fármacos (Paula, R. de; Rodrigues, J. Composition and rheological properties of cashew tree gum, the exudate polysaccharide from *anacardium occidentale* L., *Carbohydrate Polymers* 26 (3) (1995) 177– 181). Além dessa aplicação, relatos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), fazem referência a outras como cola para papel e madeira, estabilizante de espuma de cerveja, conservante de sabor de alimentos industrializados, e na preservação de cristais de açúcar nas indústrias de sorvete. A importância desse insumo não se restringe apenas ao seu preço acessível, mas também a sua ampla disponibilidade no nordeste brasileiro e também a sua atoxicidade e biodegradabilidade o que a torna um material de fácil aceitação.

[027] A GC na sua forma natural não pode ser classificada como um floculante por não possuir grupos carregados em sua estrutura química. Uma alternativa para solucionar este problema é a modificação química da GC através da inserção de grupos funcionais em sua cadeia polimérica por meio de reações de graftização com monômeros vinílicos hidrofílicos com grupos polares ou grupos com cargas necessários ao processo de floculação.

[028] Na literatura é conhecida a técnica de modificação química da GC com acrilamida (AAm) utilizando persulfato de potássio (KPS) como iniciador redox em atmosfera inerte de N_2 (Silva, D. A. da; Paula, R. C. de; Feitosa, J. P. Graft copolymerisation of acrylamide onto cashew gum, *European Polymer Journal* 43 (6) (2007) 2620–2629) para a obtenção de um hidrogel superabsorvente. Porém, nenhum relato é apresentado quanto à modificação química da GC com KPS utilizando energia de micro-ondas e ultrassom na síntese dos copolímeros graftizados, desta forma, uma das inovações deste trabalho reside no uso da energia de micro-ondas e ultrassom como aceleradores da reação de modificação da goma de cajueiro, com redução significativa do tempo de

reação, e desenvolvimento de um floculante, com baixo ou nenhum teor de acrilamida residual, sendo a cadeia polimérica principal a própria goma de cajueiro biodegradável. Tal floculante tem como vantagem, reduzir a presença de poliacrilamida de altíssima massa molar no lodo em tratamentos de águas e efluentes e causar menor contaminação do solo em longo prazo.

MODIFICAÇÃO DA GOMA DE CAJUEIRO COM ACRILAMIDA

EXEMPLO 1 - MODIFICAÇÃO DA GC COM ENERGIA DE MICRO-ONDAS

[029] A Goma de Cajueiro bruta extraída de cajueiros, oriunda da plantação experimental da EMBRAPA/Pacajus-Ceará, foi purificada com sal de sódio, de acordo com o método de Rinaudo-Milas (Rodrigues, J. F.; Paula, R. C. M. de; Costa, S. M. O. Métodos de isolamento de gomas naturais: Comparação através da goma do cajueiro (*Anacardium occidentale* L.), *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 3 (1) (1993) 31–36). A Goma de Cajueiro foi dissolvida em uma solução 4% água destilada sendo precipitada com 3 volumes de etanol, e o precipitado foi lavado com a mistura etanol/água (80/20), com etanol e com acetona, sendo centrifugado após cada lavagem, apresentando no término do processo de isolamento uma viscosidade intrínseca de 0,08 dL/g. A GC apresenta baixo valor de viscosidade intrínseca devido a sua estrutura altamente ramificada que acomoda grande quantidade de grupos terminais, como ramnose, xilose, manose, glicose, arabinofuranose, arabinopirranose, galactose e ácido glucurônico (Anderson, D.; Bell, P. Structural analysis of the gum polysaccharide from *anacardium occidentale*, *Analytica Chimica Acta* 79 (0) (1975) 185–197).

[030] Para a síntese do copolímero realizada em micro-ondas 1 g de goma de cajueiro foi dissolvido em 8 ml de água destilada e acrescido de 0,0513 g de iniciador catalítico, persulfato de potássio (KPS) dissolvido em 2 ml de água destilada. Logo após, 1,31 g de acrilamida, correspondente a razão molar 1/3 (1 mol de GC para 3 moles de AAm), foi dissolvida em 5 ml de água destilada e adicionada a solução da GC e iniciador. A solução contendo os reagentes foi homogeneizada e transferida para um béquer de polietileno (1000 ml) e submetida à irradiação micro-ondas, em forno micro-ondas doméstico a 560 W

de potência (80% de amplitude). Após 15s de irradiação, a solução foi resfriada em banho de gelo até aproximadamente 35° C. O tempo de reação variou conforme o tempo necessário para a formação de gel, sendo este ao redor de 1,25 a 6,30 min. Logo após a polimerização, o copolímero foi precipitado em acetona para a remoção de possível monômero de acrilamida não reagido, foi seco em estufa com circulação de ar a 60° C durante 24h. O produto obtido foi triturado em moinho criogênico, purificado com uma mistura de formamida e ácido acético na proporção 1:1 em volume (Fanta, G. F. Synthesis of graft and block copolymers of starch, in: In Block and Graft Copolymerization, John Wiley e Sons, 1973, Ch. 1.), e avaliado quanto à eficiência de *grafting* (%EG) de acordo com a Equação (1).

$$\%EG = \frac{m_C - m_P}{m_M} \times 100 \quad (1)$$

onde, m_C , m_P e m_M são respectivamente, massa do copolímero grafitizado (GC-g-PAM), massa do polissacarídeo e massa do monômero de acrilamida. O rendimento da reação foi de 1,9 g, e o floculante GC-g-PAM apresentou %EG de 67% e viscosidade intrínseca de 1,0 dL/g.

EXEMPLO 2 a 4

[031] Nos exemplos 2 a 4 a CG foi modificada conforme descrito no exemplo 1, variando-se o teor de AAm e o tempo de reação conforme Tabela 1. O valor de eficiência de *grafting* (%EG) das amostras GC-g-PAM obtidas nos exemplos 1 a 3 foi semelhante e da ordem de 67%, e o da amostra do exemplo 4 foi de 79%, tendo esta última maior teor de acrilamida. A estabilidade no valor %EG pode estar associada à potência utilizada no forno micro-ondas, que pode ter favorecido as reações de homopolimerização em detrimento da de enxerto. De acordo com Singh *et al.*, 2006 (Singh, V.; Tiwari, A.; Tripathi, D.; Sanghi, R. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide. Polymer 47 (1) (2005) 254–260), em potência maiores de 560 W, a eficiência de *grafting* diminui, por prevalecer à formação de homopolímero devido a elevada potência

utilizada ou devido a alguma decomposição do copolímero graftizado. O maior valor de %EG pode ser atribuído a um maior número de ramificações longas de PAM, apresentando, portanto maiores valores de viscosidade intrínseca, devido a maior massa molar do copolímero, o que contribui também para o aumento do volume hidrodinâmico da macromolécula em solução (Ghosh, S.; Sen, G.; Jha, U.; Pal, S. Novel biodegradable polymeric flocculant based on polyacrylamide-grafted tamarind kernel polysaccharide, *Bioresource Technology* 101 (24) (2010) 9638 - 9644). As viscosidades intrínsecas dos copolímeros obtidos nos exemplos 1 a 4 são maiores do que a da GC, o que pode ser atribuído a um maior volume hidrodinâmico, devido ao enxerto de cadeias ou ramificações longas de PAM na cadeia da GC.

Tabela 1 – Razão molar de GC/AAm, massa de AAm, tempo de reação, eficiência de grafting (%EG) e viscosidade intrínseca (η) dos copolímeros ou floculantes obtidos nos exemplos 2 a 4.

Exemplos	Razão molar GC/AAm (mol)	Massa de AAm (g)	Tempo reação (min)	Rendimento reação (g)	Eficiência Grafting (%)	Viscosidade intrínseca (dL/g)
Exemplo 2	1/6	2,6	1,25	2,8	68	1,3
Exemplo 3	1/10	4,4	1,50	3,8	64	2,4
Exemplo 4	1/15	6,6	2,00	6,2	79	2,5

EXEMPLO 5 - MODIFICAÇÃO DA GC COM ENERGIA DE ULTRASSOM

[032] Para a síntese do copolímero graftizado realizada com energia de ultrassom, para 1,0 g de goma de cajueiro dissolvida em 15 ml de água destilada foi adicionado 0,0513 g de iniciador (KPS) dissolvido em 2 ml de água destilada. Logo após, 1,31 g de acrilamida, correspondente a razão molar 1/3 (1 mol de GC para 3 moles de AAm), foi dissolvida em 13 ml de água destilada e adicionada a solução da GC/iniciador. Após a homogenização, a solução foi transferida para um balão vidro de fundo redondo (100 ml), com adaptação para o *probe* do ultrassom, e mantida sob atmosfera de N₂ durante 20 min para evitar possível reação entre oxigênio e o monômero vinílico. Em seguida, a

mistura reativa foi irradiada com ondas de ultrassom em amplitude de 30%, correspondendo a 20,4 W, durante 8,5 min. Após a polimerização, o produto obtido foi precipitado em acetona, seco, triturado e purificado, sendo avaliado quanto à %EG, conforme descrito anteriormente no exemplo 1. O rendimento da reação foi de 1,59 g, e o floculante GC-g-PAM apresentou %EG de 45%, e viscosidade intrínseca de 1,1 dL/g.

EXEMPLO 6 a 8

[033] Nos exemplos 6 a 8 a CG foi modificada conforme descrito no exemplo 5, variando-se o teor de AAm e o tempo de reação conforme mostrado na Tabela 2. O aumento na concentração do monômero de AAm (6 a 15 mols) no meio reacional rendeu copolímeros de GC com elevado percentual de poliacrilamida grafitizada em sua estrutura.

Tabela 2 – Rendimento, eficiência de *grafting* (%EG) e viscosidade intrínseca (η) dos copolímeros GC-g-PAM (exemplos 6 a 8) em função do teor de AAm.

Exemplos	Razão molar GC/AAm (mol)	Massa de AAm (g)	Tempo de reação (min)	Rendimento reação (g)	Eficiência <i>Grafting</i> (%)	Viscosidade intrínseca (dL/g)
Exemplo 6	1/6	2,6	11,5	2,6	62	1,6
Exemplo 7	1/10	4,4	8,3	4,5	80	2,8
Exemplo 8	1/15	6,6	5,0	6,9	91	2,1

[034] Com o uso de energia de ultrassom foram obtidos floculantes com valores de %EG maior 90%, como no caso de amostras obtidas com concentração de acrilamida de 15 mols (Ex.8), indicando menor nível de formação de homopolímero. Tendência similar também foi observada para outras reações de grafitização descritas detalhadamente por Singh, D. K.; Ray, A. R. Radiation-Induced Grafting of N,N – Dimethylaminoethylmethacrylate onto Chitosan Films. *Journal of Applied Polymer Science* 66 (5) (1997) 869–877 e Wang, J.-P.; Chen, Y.-Z.; Zhang, S.-J.; Yu, H.-Q. A chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation-induced grafting. *Bioresource technology* 99

(9) (2008) 3397–402. A presença de elevadas concentrações de AAm no meio reacional proporciona maior possibilidade de enxerto de moléculas do monômero nos macrorradicais da GC, levando a uma maior eficiência de graftização (Mishra, A.; Bajpai, M. Synthesis and characterization of polyacrylamide grafted copolymers of Kundoor mucilage. *Journal of Applied Polymer Science* 98 (3) (2005) 1186–1191. Wang, J.-P.; Chen, Y.-Z.; Zhang, S.-J.; Yu, H.-Q. A chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation-induced grafting. *Bioresource technology* 99 (9) (2008) 3397–402).

[035] A Figura 1 mostra o esquema da modificação química da goma de cajueiro graftizada com PAM, com enxertos de diferentes tamanhos. A Figura 2 apresenta comparativamente o espectro de ^{13}C RMN da Goma de Cajueiro e do copolímero de GC-*g*-PAM do exemplo 6. O espectro de ^{13}C RMN da goma de cajueiro apresenta três regiões distintas de absorção. O pico na região entre 95–110 ppm atribuído a ressonância do carbono anomérico (C-1); os picos entre 59 a 63 ppm referentes ao grupo CH_2OH , localizado no C-6; e a sobreposição dos picos na região de 65 a 85 ppm atribuídos aos átomos de carbono conectados aos grupos OH (C-2; C-3; C-4 e C-5) do anel de galactose. No espectro ^{13}C NMR do Exemplo 6 algumas diferenças foram observadas em relação ao espectro da GC. A presença dos picos em 179,7 ppm atribuído a carbonila, e as absorções em 35 e 42 ppm atribuídas, respectivamente, aos grupos CH_2 e CH da poliacrilamida.

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DOS FLOCULANTES DE GC-*g*-PAM NA FLOCULAÇÃO DE CAULIM

[036] Os flocculantes GC-*g*-PAM a base de GC graftizados com PAM obtidos nos exemplos 1 a 8 foram avaliados em suspensão aquosa de caulim (0,3 g/L) comparativamente ao flocculante comercial Flonex 9045. O Flonex é base de poliacrilamida sendo um flocculante tipo catiônico, e assim como a GC foram usados como referência ou branco. Testes em duplicata foram realizados em Jarros em um equipamento de bancada equipado com seis jarros. Os flocculantes GC-*g*-PAM e os de referência foram avaliados em suspensão de partículas de caulim em diferentes pH e concentrações do flocculante.

[037] Os floculantes foram adicionados nos jarros contendo suspensão caulim, e a suspensão foi agitada a 120 rpm durante 30 s, para solubilização e difusão do polímero. Essa etapa foi seguida por outra com agitação lenta de 60 rpm durante 5 min, para viabilizar o crescimento dos flocos formados, seguido de um período para sedimentação de 9 min. A Figura 3 mostra as imagens do jarro durante o teste de floculação da suspensão de caulim com o floculante do Ex. 8, antes (a) e após (b) o processo de floculação. No final do processo, foi coletada uma amostra do líquido sobrenadante e inserida em cubeta de vidro para medidas de turbidez residual, expressa em unidade nefelométrica de turbidez (NTU). A eficiência dos floculantes na floculação de caulim foi determinada de acordo com a Equação (2):

$$\text{Eficiência de floculação} = \frac{T_i - T_f}{T_i} \times 100 \quad (2)$$

onde, T_i e T_f são a turbidez da suspensão de caulim antes e após o processo de floculação, respectivamente.

[038] Os floculantes foram testados em pH iguais a 3, 5, 7, 9, 10, 12, verificando-se a eficiência de floculação ou a turbidez mínima do sobrenadante. Os floculantes GC-g-PAM dos exemplos 1 a 8 apresentaram melhor eficiência de floculação em pH em torno de 3,5 e o floculante comercial Flonex em pH de 3,0. A apreciável redução da turbidez dos floculantes GC-g-PAM é devido à protonação dos grupos amidas (NH_2) das ramificações da PAM em meio ácido, que se convertem em NH_3^+ . A desestabilização/floculação da suspensão de caulim é atribuída à neutralização de cargas, que reduzem a energia potencial de repulsão entre os coloides carregados negativamente, havendo aglomeração e floculação destes.

[039] A eficiência dos floculantes GC-g-PAM na floculação de uma suspensão aquosa de 0,3 g/L de caulim no pH ideal, em função da concentração destes no meio de 0,25 a 1,50 ppm, pode ser observada na Tabela 3, comparativamente ao floculante comercial Flonex e GC. Todas as amostras dos floculantes GC-g-PAM obtidos nos Exemplos 1 a 8 apresentaram elevada eficiência de floculação de caulim. A eficiência dos floculantes GC-g-PAM,

comparativamente a goma pura, não eletrólito, foi seis vezes superior. Tal resultado comprova a modificação química da GC pela inserção de enxertos de poliacrilamida na cadeia desta. A elevada eficiência de floculação observada para as amostras descritas neste invento também pode ser atribuída a maior massa molar dos copolímeros, avaliada pela maior viscosidade intrínseca das amostras GC-g-PAM, se comparadas com a GC.

Tabela 3 – Eficiência dos floculantes GC-g-PAM (exemplos 1 a 8) na floculação de suspensão aquosa de 0,3 g/L de caulim em relação ao Flonex e GC.

Floculante	Eficiência de floculação (%)					
	Concentração do floculante (ppm)					
	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,50
GC	19	15	13	16	16	15
Flonex	94	95	96	96	97	97
Exemplo 1	71	75	86	82	86	86
Exemplo 2	83	91	93	94	94	93
Exemplo 3	79	91	91	94	94	93
Exemplo 4	93	96	97	97	96	95
Exemplo 5	76	90	92	88	86	85
Exemplo 6	88	94	96	97	97	97
Exemplo 7	90	94	96	96	97	96
Exemplo 8	87	95	97	97	97	97

[040] Dos floculantes obtidos nos exemplos 1 a 4 com energia de micro-ondas, o floculante do Ex.4, nas concentrações de 0,75 e 1,0 ppm, apresentou melhor eficiência de floculação com redução da turbidez do sobrenadante em aproximadamente 97%. O percentual de redução de turbidez é praticamente similar ao obtido com o floculante Flonex. Todos os floculantes obtidos nos exemplos 6 a 8 com energia de ultrassom apresentaram bons resultados de redução de turbidez. A redução da turbidez residual com 1 ppm do floculante do Ex. 6 foi de 97%, com 1,25 ppm do floculante do Ex.7 foi de 96,6%, e com 1,50 ppm do floculante do Ex. 8 foi de 97,4%. A elevada eficiência de floculação destes floculantes se deve a maior %EG e viscosidade intrínseca.

Se comparados com o floculante comercial Flonex apresentaram igual redução da turbidez em todas as concentrações testadas de 0,75, 1,0, 1,25 e 1,50 ppm.

[041] A Figura 4 mostra a variação do percentual de redução de turbidez dos floculantes GC-g-PAM comparativamente ao floculante Flonex e a GC em função da concentração.

[042] Destaca-se como vantagens do uso do floculante descrito na presente invenção, o fato de apresentar a cadeia macromolecular biodegradável e ramificações relativamente curtas de poliacrilamida, mais suscetíveis a um processo de biodegradação, enquanto que o floculante sintético comercial (Flonex) apresenta estrutura macromolecular linear e não biodegradável. O uso do floculante proposto causa uma redução de resíduos de poliacrilamida em lodos, oferece um tratamento de águas e efluentes com floculante biodegradável, além de apresentar alta eficiência de floculação, cerca de 97%.

[043] Em um aspecto, o polímero desenvolvido na presente invenção é eletrólito não-iônico, um hidrogel eletrólito indicado como agente floculante em estações de tratamento de águas de abastecimento e efluentes. Os floculantes GC-g-PAM podem ser usados no tratamento de águas e efluentes como os já comercialmente usados descritos no Quadro 1.

Quadro 1 - Produtos comerciais usados nos tratamentos de efluentes e afluentes.

Composição Química	Aplicação do Produto
Poliacrilamida não iônica	Floculante para tratamento de águas e efluentes
Poliacrilamida catiônica	Coagulante e floculante para tratamento de águas e efluentes
Poli(cloreto de alumínio)	Coagulante para tratamento de águas de abastecimento e de efluentes industriais
Sulfato de alumínio	Coagulante para tratamento de águas de abastecimento e efluentes industriais
Tanac	Coagulante para tratamento de águas de abastecimento e de efluentes industriais, condicionadores de lama para perfuração de poços de petróleo.

Reivindicações

1. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES, **caracterizado por** ser modificado quimicamente com poliacrilamida através de reação de graftização com acrilamida
2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ser feita a modificação química da Goma do Cajueiro com persulfato de potássio, utilizando energia de micro-ondas ou ultrassom na síntese dos copolímeros graftizados
3. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com as reivindicações 1 e 2, **caracterizado pelas** etapas:
 - i) dissolução da goma de cajueiro em água destilada
 - ii) adição do iniciador catalítico, persulfato de potássio
 - iii) adição de acrilamida
 - iv) irradiação com micro-ondas ou ultrassom
 - v) resfriamento da solução
 - vi) precipitação do copolímero
 - vii) secagem do polímero
 - viii) trituração do polímero
4. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa i), **caracterizado pela** dissolução da goma de cajueiro em água destilada na concentração de 0,20 a 0,41 mol.L⁻¹
5. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa ii), **caracterizado pela** adição do iniciador catalítico, persulfato de potássio na concentração de 1,9x10⁻⁴ mol (0,0513 g) a 3,8x10⁻⁴ mol (0,1027 g)
6. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE

GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa iii), **caracterizado pela** adição de acrilamida na concentração de 0,6 a 6,2 mol.L⁻¹

7. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa iv), **caracterizado pela** irradiação com energia de micro-ondas com potência entre 500 – 800 W e tempo de reação de 1,25 a 6,30 min ou com energia de ultrassom com potencia entre 12,8 – 27,2 W e tempo de reação de 5 a 11,5 min

8. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa v), **caracterizado pelo** resfriamento da solução até 25° C entre 1 – 10 min

9. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa vi), **caracterizado pela** precipitação do copolímero com acetona entre 100 – 300 mL

10. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa vii), **caracterizado pela** secagem do copolímero na temperatura de 40 – 80° C

11. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com a reivindicação 3, (etapa viii), **caracterizado pela** trituração do copolímero para obtenção de pó com granulometria entre 16 – 100 mesh

12. USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES de acordo com as reivindicações 1-11, **caracterizado por** aplicação em pH ácido entre 1 – 4 em concentrações de 0,25 a 3,0 ppm

Figuras

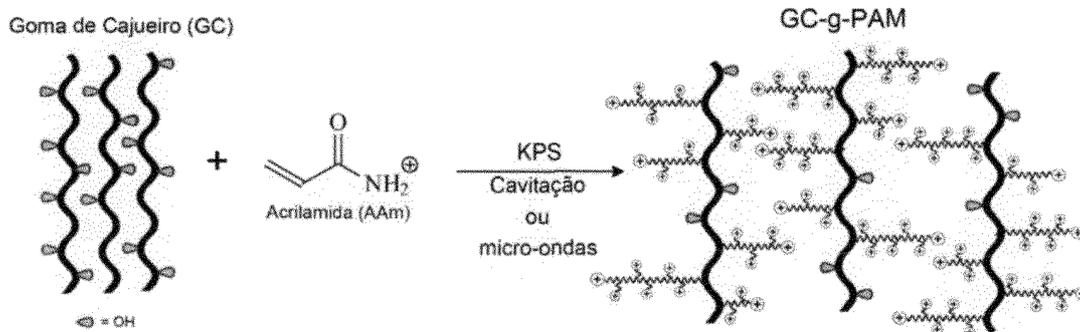


Figura 1

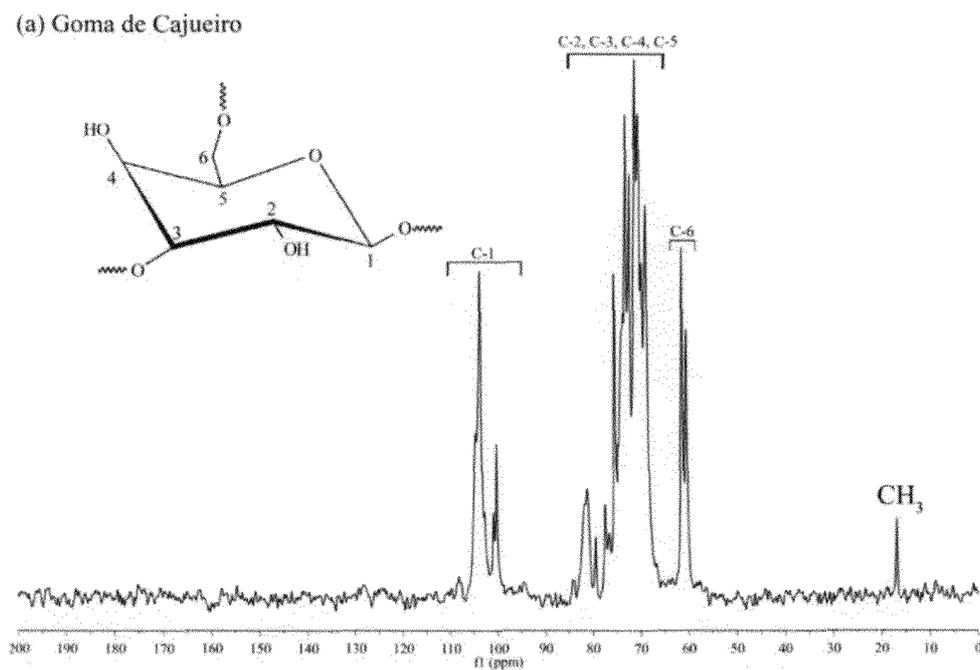


Figura 2a

(b) Exemplo 6

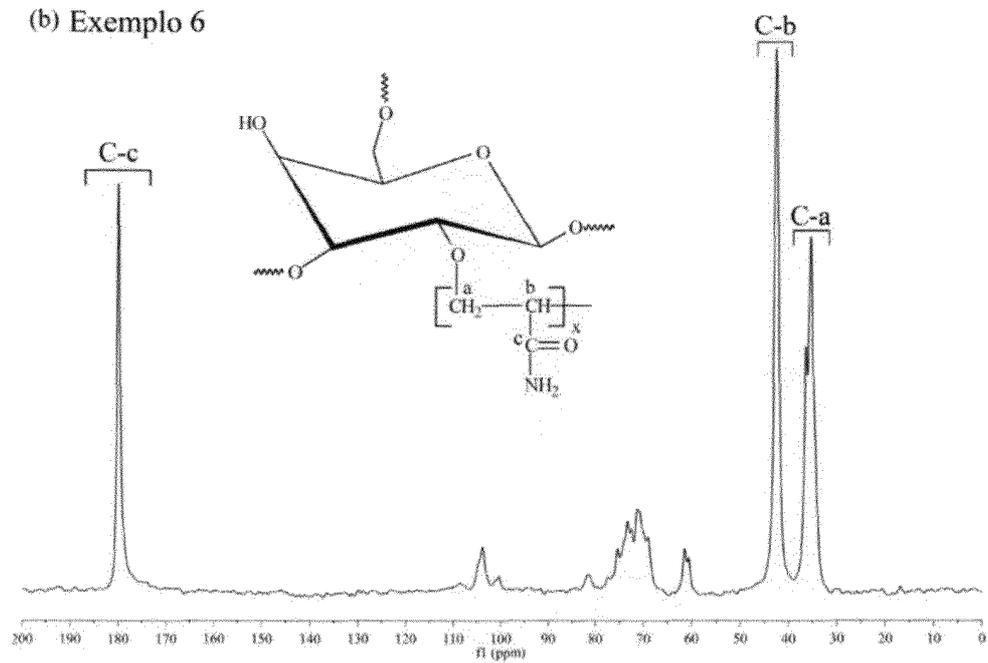


Figura 2b

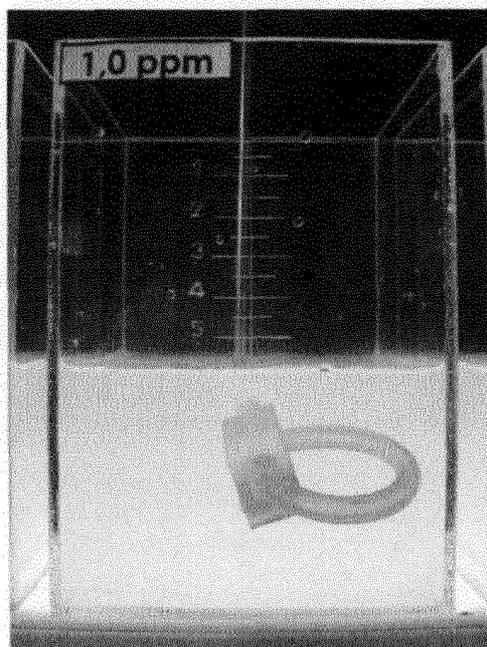


Figura 3a

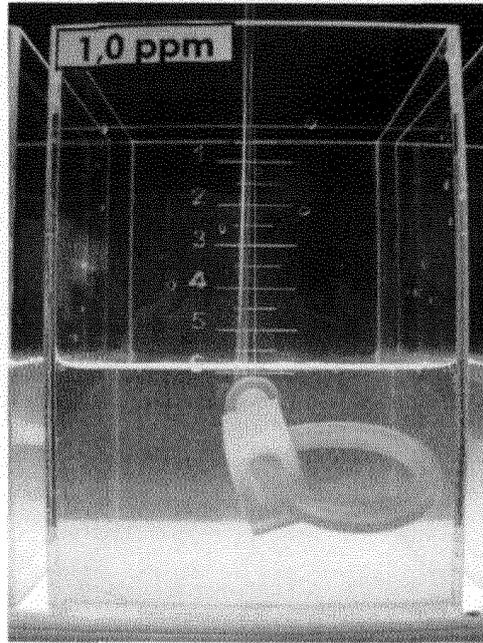


Figura 3b

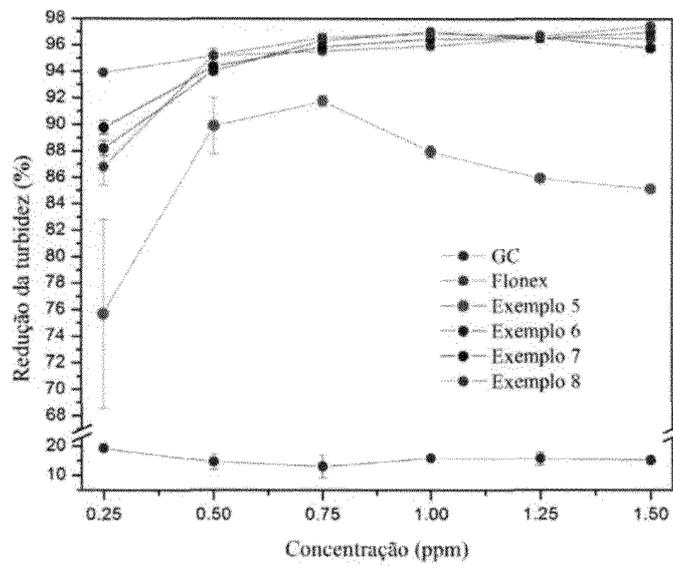


Figura 4

Resumo**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE UM FLOCULANTE BIODEGRADÁVEL A PARTIR DE GOMA DE CAJUEIRO E SEU USO PARA TRATAMENTO DE ÁGUAS E EFLUENTES**

A presente invenção descreve o processo de obtenção de um floculante biodegradável à base de goma de cajueiro enxertada com poliacrilamida, a ser utilizado no tratamento de águas de abastecimento e efluentes, apresentando, por conseguinte, baixo teor de acrilamida. O floculante descrito no invento tem como vantagem, em relação ao floculante comercial já utilizado, reduzir a quantidade de poliacrilamida e eventuais monômeros residuais no lodo remanescente dos tratamentos de águas de abastecimento e efluentes, e assim reduzir a contaminação do solo em longo prazo.