



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

MESTRADO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL

RODRIGO VERGNE DE ABREU SANTOS

Polímeros superabsorventes: processos de produção,
aplicações e mercado



SALVADOR
2015



RODRIGO VERGNE DE ABREU SANTOS

**POLÍMEROS SUPERABSORVENTES: PROCESSOS DE PRODUÇÃO,
APLICAÇÕES E MERCADO**

SALVADOR
2015

RODRIGO VERGNE DE ABREU SANTOS

**POLÍMEROS SUPERABSORVENTES: PROCESSOS DE PRODUÇÃO,
APLICAÇÕES E MERCADO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Industrial, da Universidade Federal da Bahia, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadores: Profa. Dra. Karen Valverde Pontes, Profa. Dr^a. Glória Meyberg Nunes Costa

SALVADOR

2015

S237 Santos, Rodrigo Vergne de Abreu
Polímeros superabsorventes: processos de produção,
aplicações e mercado /Rodrigo Vergne de AbreuSantos . -
Salvador, 2015.
191p.: il. color

Orientadora: Profa. Dra.Karen Valverde Pontes;
Orientadora:Profa.Dra. Glória Meyberg Nunes Costa.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Escola Politécnica, 2015.

1. Polímeros e polimerização.2.Polimerização: estrutura
química: química teórica.3.Química macromolecular: estrutura
química: química teórica. 4. Poli (ácido acrílico).I. Pontes, Karen
Valverde.II. Costa, Glória Meyberg Nunes.III. Universidade
Federal da Bahia. IV. Título.

CDD: 620.192

**POLÍMEROS SUPERABSORVENTES: PROCESSOS DE PRODUÇÃO,
APLICAÇÕES E MERCADO**

RODRIGO VERGNE DE ABREU SANTOS

Dissertação submetida ao corpo docente do programa de pós-graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal da Bahia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Industrial.

Examinada por:

Prof^a. Karen Valverde Pontes 
Doutora em Engenharia Química, UNICAMP - 2008;

Prof^a. Glória Meyberg Nunes Costa 
Doutora em Engenharia Industrial, UFBA - 2009;

Prof^a. Rosana Lopes Lima Fialho 
Doutora em Engenharia Química, COPPE / UFRJ - 1998;

Dr. Marlon Sandro dos Santos 
Doutor em Ciência e Tecnologia de Polímeros, IMA / UFRJ - 2006;

Salvador, BA - BRASIL
Setembro/2015

Conforme resolução do Programa, o conjunto de orientadores teve a representação de 1 (um) único voto no parecer final da banca examinadora.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Ligia e Raimundo, e ao meu irmão, Marcelo, pelo apoio dado e a confiança que faria um trabalho bem feito.

A todos da família: tios, tias, primos e primas. Meus avós Evaristo, Rosa e Nelson (em memória) e minha querida avó Zizi.

A meus amigos da faculdade, do RRSC e das aulas de alemão. Foram ótimos os momentos de brincadeira e diversão que me fizeram elevar o astral e a vontade de continuar.

Um agradecimento especial a Clara Silva e Aniê Bergemann, sem o apoio dessas duas não teria nem mesmo começado o mestrado.

Aos professores e funcionários do PEI, especial e obviamente, à Karen Pontes e Glória Meyberg, minhas orientadoras. Elas duas com muito profissionalismo foram de essencial importância para que eu pudesse concluir essa etapa. Foi essencial a compreensão dada nos momentos mais difíceis. Graças a elas consigo ver o quanto evolui.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada ao PEI/UFBA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

POLÍMEROS SUPERABSORVENTES: PROCESSOS DE PRODUÇÃO, APLICAÇÕES E MERCADO

Rodrigo Vergne de Abreu Santos

Orientador (a): Prof^a. Dr^a. Karen Valverde Pontes

Prof^a. Dr^a. Glória Meyberg Nunes Costa

Polímero superabsorvente (SAP) é um material polimérico formado por cadeias hidrofílicas capazes de absorver e reter grande quantidade de água e/ou solução aquosa. Esta característica permite que o SAP possa ser usado em várias aplicações, como produto de higiene pessoal, agricultura, cabos elétricos e construção. Devido à importância comercial do SAP, esta dissertação tem como objetivo discutir as características do SAP, mercado, produção e cadeia produtiva, possíveis aplicações, meios reacionais, mecanismo cinético, além da modelagem matemática de radores de SAP. Apresentam-se os fatores responsáveis para a composição química e estrutura dos SAPs: origem do monômero, carga, agente de *crosslink*, porosidade e forma, e de que forma esses fatores influenciam as propriedades dos SAPs. Atento ao crescente interesse mundial em SAPs, apresentam-se aqui tendências de mercado a nível industrial e de centros de pesquisa. São detalhadas as etapas de produção industrial do polímero em seus diferentes meios reacionais e a partir daí é proposto um modelo cinético da polimerização de SAPs. Este modelo cinético é capaz de prever características estruturais dos SAPs como peso molecular numérico médio e peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink* e foi validado com dados de literatura. Por fim, a discussão presente neste trabalho pode ser útil para os interessados em desenvolvimento de novos produtos, na indústria ou na academia.

Palavras-chave: Polímero superabsorvente, características, produção, reação, modelo cinético dos polímeros superabsorventes.

Abstract of the Master Thesis presented to PEI/UFBA as part of the requirements needed to obtain the degree of Master in Science (M.Sc.).

Superabsorbent polymer: process of production, application and market

Rodrigo Vergne de Abreu Santos

Avisor: Prof^a. Dr^a. Karen Valverde Pontes

Prof^a. Dr^a. Glória Meyberg Nunes Costa

Superabsorbent Polymer (SAP) is a polymeric material formed of hydrophilic chains able to absorb and retain large amount of water and/or aqueous solution. This characteristic enables SAPs to be used in several applications such as personal care product, agriculture, electrical cables and construction. Due to SAP commercial importance, this dissertation has the objective to discuss SAP's characteristics, market, production and productivity chain, reactional medium and mathematic model of SAP reactors. It is presented herein factors responsible to SAP's chemical composition and structure: origin of monomers, charge, crosslink agent, porosity and form, and which way those factors influence in SAP's properties. Aware of the growing worldwide interest in SAPs, it is presented herein the market trends at industrial and research center level. Here it is detailed the industrial production steps for the polymerization of SAP at different reactional medium, and from there a kinetic model for the polymerization of SAPs is proposed. This kinetic model is able to predict SAPs structural characteristics such as number average molecular weight and number average molecular weight between crosslink agent and it was validated with literature data. Finally, the discussion presented herein might be useful for those interested in developing new products, either in industry or academia.

Keywords: Superabsorbent polymer, characteristics, production, reaction, kinetic model of superabsorbent polymer.

ÍNDICE DE FIGURA

Figura I.1: Decoração de Plantas, Neve Falsa, Cool Tie, brinquedos Grow-In-Water (Heatfactory, 2015).	3
Figura II.1: Materiais absorventes: papel toalha, esponja de poliuretano, polpa de celulose e algodão.....	6
Figura II.2: Hemácias em meio hipertônico, isotônico e hipotônico (Mundo Educação, 2015)...	8
Figura II.3: Grupo funcional hidrofílico (a) da poliacrilamida, (b) do ácido poliacrílico e (c) poliacrilato de sódio.....	8
Figura II.4: Polaridade e densidade de elétrons da molécula de (a) água, (b) ácido acrílico, (c) acrilato de sódio e (d) propeno que apolar.....	9
Figura II.5: Reação do grupo funcional carboxila (COOH) de duas cadeias com glicerol.....	9
Figura II.6: Ligações cruzadas formadas pela copolimerização do ácido acrílico (em azul) e EGDMA (em vermelho).	10
Figura II.7: Desenho esquemático do mecanismo de gel-blocking (figura adaptada) (WACK & ULBRICHT, 2007).	12
Figura II.8: Estrutura da (a) celulose e (b) amido.	14
Figura II.9: Enxerto de ácido poliacrílico em uma cadeia de amido.....	14
Figura II.10: SAP proveniente da reação da celulose com um agente de <i>crosslink</i>	15
Figura II.11: Monômeros sintéticos e naturais usados em artigos de 1990 a 2014.	16
Figura II.12: (a) Poli(vinil-benzil-trimetil amoníaco) e (b) poli(vinil piridina), exemplos de polímeros catiônicos.	17
Figura II.13: Diferença no tamanho de um monômero (a) acrilato e (b) vinil-benzil-trimetil amoníaco.....	17
Figura II.14: Monômeros de SAPs não-iônicos: (a) ácido metacrílico, (b) acrilonitrila e (c) hidroxietilmetacrilato.....	18
Figura II.15: Comparação entre a capacidade de absorção para matérias absorventes e superabsorventes em função da concentração de íons no meio externo.....	18
Figura II. 16: Comonômeros multivinílicos.....	19

Figura II.17: Reação de formação dos <i>crosslinks</i> do copolímero amígo-g-acrilamida (figura adaptada)(SADEGHI & HOSSEINZADEH, 2008).	20
Figura II.18: <i>Crosslinks</i> formados pela (a) atração da poliácrlamida com poliácrlato e (b) através do íon alumínio, um cátion multivalente (JABER, 2012).	20
Figura II.19: Variação das propriedades do SAP com o aumento a) da concentração de iniciador [I], monômero [M], e <i>crosslink</i> [C] e b) porosidade (PR), temperatura do meio (TM), razão área superficial por volume (AV) e concentração do meio externo (CM)(ZOHURIAAN-MEHR).....	23
Figura II.20: Evolução das propriedades dos SAPs (figura adaptada) (ZOHURIAAN-MEHR) & KABIRI).....	23
Figura III.1: Produção mundial de SAPs em milhares de tonelada nos últimos anos (ADM, 2015; Arkema, 2015; BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; Gupta Verlag, 2015; Nonwovens-industry, 2015; Ohmura, 2008; Shokubai, 2015; Sumitomo Seika, 2015; Toyota Tsusho, 2015; Zibo Yichi Intern.	25
Figura III.2: Pirâmide etária dividida por sexo do Brasil no ano de 2010 (IBGE, 2015).	30
Figura III.3: Classes sociais brasileiras em 1993 e 2014.	31
Figura III.4: Região do semiárido brasileiro.....	31
Figura III.5: Principais fabricantes de fraldas descartáveis do Brasil em 2000 (BNDES, 2015). ..	33
Figura III.6: Países pesquisadores de SAPs de acordo com banco de dados.	35
Figura III.7: Número de publicações de SAP em 30 anos (figura adaptada) (ZOHURIAAN-MEHR et al., 2010).	35
Figura III.8: Estrutura de (a) ácido acrílico e (b) acrlamida.....	36
Figura III.9: Monômeros mais usados como SAPs.....	36
Figura III.10: Oxidação catalítica para produção de ácido acrílico.....	37
Figura III.11: Produtos intermediários na produção de ácido acrílico provenientes da glicose e da glicerina respectivamente (a) ácido láctico e (b) 3-hidroxiopropinaldeido.	38
Figura III.12: Amoxidação catalítica do propeno em acrlonitrila e posterior hidrólise para produzir acrlamida.	38
Figura III.13: Estrutura molecular do (a) ácido algínico, (b) amido e (c) carboximetilcelulose... ..	39
Figura III.14: Reação de síntese do carboximetilcelulose e carboximetilcelulose de sódio.	40
Figura III.15: Aplicações de SAP não higiênicas mais publicadas.	41
Figura III.16: Utilização de SAP em concreto (figura adaptada) (LEE; WONG; BUENFELD, 2010, 2010).	43
Figura III.17: Monômeros mais usados em aplicações de (a) construção e (b) agricultura, onde AA é ácido acrílico, AM é acrlamida, SA é acrlato de sódio, 3 ON e 16 ON agrupa 3 e 16 compostos naturais, PA é acrlato de potássio, AMA é amônia acrlamida e 4 OM e 23 OM.	44

Figura III.18: Ciclo do tecido com SAP carregado com perfume (SANNINO; MAFFEZZOLI; POLLINI, 2006).....	47
Figura III.19: Monômeros mais usados em aplicações (a) medicinais e (b) tratamento de água, onde AA é ácido acrílico, SA é acrilato de sódio, 20 ON e 9 ON agrupa 20 e 9 compostos naturais, AM é acrilamida e 25 OM e 22 OM agrupa outros 25 e 22 possíveis monômeros. ...	48
Figura III. 20: Monômeros mais usados em outras aplicações, onde AA é ácido acrílico, SA é acrilato de sódio, AM é acrilamida, 5 ON agrupa 5 compostos naturais e 2 OM agrupa outros 2 possíveis monômeros.....	50
Figura IV.1: Meio reacionais utilizados nos artigos do banco de dados.	53
Figura IV.2: Diagrama de blocos para polimerização (a) em Solução Aquosa (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998) e (b) Suspensão Inversa (figura adaptada)(ARMED, 2015).....	54
Figura IV. 3: Termo- decomposição (a) do persulfato de amônia e (b) do azobisisobutironitrila.	56
Figura IV.4: Reação de redução-oxidação com (a) pares redox e (b) íon metálico com peróxido.	56
Figura IV.5: Iniciação por irradiação ultravioleta.	57
Figura IV.6: Fórmula geral de monômeros usados para produção de SAPs.	57
Figura IV.7: (a) Reação de Michael, dimerização do ácido acrílico e (b) incorporação do dímero a cadeia do SAP.	58
Figura IV.8: (a) Reação de hidrólise do dímero a ácido acrílico e β -HPA e (b) reação de desidratação do β -HPA formando ácido acrílico (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).	59
Figura IV.9: Meios de formação do poliacrilato de sódio.	59
Figura IV. 10: Enxerto formado por cadeias formadas por polimerização em compostos naturais (JABER, 2012).	60
Figura IV.11: Esquema de um reator de SAP para polimerização em solução aquosa.....	62
Figura IV.12: Reator de 100 l da Sower Group (figura adaptada).	62
Figura IV.13: Layout do reator de 100 l de polimerização em suspensão aquosa da Sower Group (figura adaptada).....	63
Figura IV.14: Reator esteira para polimerização contínua de ácido acrílico (CHMELIR & PAUEN, 1989).	63
Figura IV.15: Esquema (a) de um reator de SAP para polimerização em suspensão inversa e (b) agente de dispersante com suas partes hidrofílica e hidrofóbica.	65
Figura IV.16: Alongamento de partículas ao entrar em zonas turbulentas.	65
Figura IV.17: Secadora circular de um único estágio (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).	66

Figura IV.18: Curva típica de secagem de um poliacrilato 65 % neutralizado obtida em uma secadora de duplo estágio dividido em três diferentes fases (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). .	67
Figura IV.19: Rodas dentadas responsáveis pelo dimensionamento das partículas de SAP (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).	68
Figura V.1: Reação de polimerização de condensação de aminoácidos.....	72
Figura V.2: Reação de polimerização de adição do eteno.	72
Figura V.3: Esquema de uma rede polimérica de um polímero superabsorvente.	73
Figura V.4: Moléculas (a) da matéria prima para a copolimerização, (b) polímeros vivos e (c) Polímero morto.	76
Figura V.5: Termo-decomposição do persulfato de sódio.	77
Figura V.6: Orbital desemparelhado após quebra de ligação.....	77
Figura V.7: Monômeros com radicais vinis.	78
Figura V.8: Iniciação de um monômero ácido acrílico.	78
Figura V.9: Reação de iniciação de um polímero vivo $Q_{p,q,r}$ (a) a uma dupla ligação pendente ao longo da cadeia e (b) a uma dupla ligação pendente do grupo terminal.	79
Figura V.10: Etapa de propagação do ácido acrílico.	80
Figura V.11: Reação de propagação de um polímero vivo $P_{p,q,r}$ a outro polímero vivo $P_{x,y,z}$. ..	81
Figura V.12: Terminação por combinação de cadeias de ácido acrílico.	81
Figura V.13: Terminação por desproporcionamento de cadeias de ácido acrílico.....	82
Figura V.14: Peso molecular numérico médio entre agente de <i>crosslink</i> . Cadeia da esquerda com baixa concentração de agente de <i>crosslink</i> e cadeia da direita com alta concentração de agente de <i>crosslink</i> . Em azul monômeros monovinílicos e em vermelho agentes de <i>crosslink</i> . ..	84
Figura V.15: Validação do modelo para a conversão do estireno (X_1) e m-divinilbenzeno (X_2). Dados experimentais obtidos por Hild e Okasha ($T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $I_0 = 80\text{ mol.m}^{-3}$, $M_{1,0}=4.000\text{ mol.m}^{-3}$ e $M_{2,0}= 80\text{ mol.m}^{-3}$).	92
Figura V.16: Distribuição do peso molecular numérico médio, M_n , para diferentes concentrações de monômero (a), agente de <i>crosslink</i> (b) e iniciador (c).....	93
Figura V.17: Distribuição do peso molecular numérico médio entre agentes de <i>crosslink</i> , M_c , para diferente concentração de monômero (a), agente de <i>crosslink</i> (b) e iniciador (c).	94

ÍNDICE DE TABELA

Tabela II.1: Absorção de matérias absorventes e SAP (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).	7
Tabela II.2: Principais SAPs e seus monômeros.	13
Tabela III.1: Localização e capacidade em toneladas de SAP estimada para 2016 (Arkema, 2015; Shokubai, 2015; Gupta Verlag, 2015; Sumitomo Seika, 2015; Toyota Tsusho, 2015; Zibo Yichi International Trading, 2015; ADM, 2015).	26
Tabela III.2: Importação de polímeros superabsorventes do Brasil (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2015).	30
Tabela III.3: Principais fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes.	33
Tabela IV.1: Componentes para polimerização convencional em solução aquosa e suspensão inversa de SAP.	55
Tabela V.1: Número de reações propostas pelos diferentes modelos cinéticos.	75
Tabela V. 2: Reações da copolimerização do ácido acrílico com agente de <i>crosslink</i> N,N'-MBSA.	79
Tabela V.3: Taxa de reação do iniciador <i>I</i>	84
Tabela V.4: Constantes para copolimerização utilizadas por Hild e Okasha (1985) e valores melhorados para $k_{p1,1}$ e $k_{tc1,1}$ (HILD & OKASHA, 1985).	92
Tabela A1.1: Dados sobre monômeros, <i>crosslink</i> , iniciador e meio reacional para aplicações em construção.	99
Tabela A1.2: Dados sobre monômeros, <i>crosslink</i> , iniciador e meio reacional para aplicações em agricultura.	101
Tabela A1.3: Dados sobre monômeros, <i>crosslink</i> , iniciador e meio reacional para aplicações em medicina.	104
Tabela A1.4: Dados sobre monômeros, <i>crosslink</i> , iniciador e meio reacional para aplicações em tratamento de água.	107
Tabela A1.5: Dados sobre monômeros, <i>crosslink</i> , iniciador e meio reacional para outras aplicações.	109
Tabela A1.6: Classificação dos monômeros quanto à origem e à carga.	110
Tabela A1.7: Classificação dos <i>crosslinks</i>	123
Tabela A1.8: Abreviações.	126

Tabala A2.1: Iniciação.....	129
Tabala A2.2: Propagação.....	134
Tabala A2.3: Terminação.....	139
Tabala A2.4: Reações de propagação consideradas apenas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).....	141
Tabala A2.5: Reações de terminação consideradas apenas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).....	149
Tabala A2.6: Reações de transferência de cadeia consideradas apenas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).....	156

LISTA DE ABREVIATURA

AA	Acrylic Acid
AAC	Ascorbic Acid
AAM	2-Acrylamidoglycolic Acid Monohydrate
ABB	Azobisisobutyronitrile
ABCA	4,4'-Azo-Bis(4-Cyanovaleric Acid)
ADM	Archer Daniels Midland Company
AETMS	(2-(Acryloyloxy)Ethyl) Trimethylammonium Methyl Sulfate
AL	Absorção Livre
ALA	Alginic Acid
AM	Acrylamide; Amostra
AMA	Ammonium Acrylate
AMC	Ammonium Chloride
AMPS	2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic Acid
AMS	Amostra seca
AN	Acrylonitrile
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APS	Ammonium Persulfate
AS	Aqueous Solution
ASA	Aspartic Acid
ATC	(3-Acrylamidopropyl) Trimethylammonium Chloride
AUL	Absorção Sob Pressão
AV	Razão Área Superficial Por Volume
BASF	Badische Anilin und Soda-Fabrik
BC	Beta-Cyclodextrin
BD	1,4-Butanediol Diacrylate
BDM	1,4-Butanediol Dimethacrylate
BM	Butyl Methacrylate
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
BP	Benzoyl Peroxide
CAC	Calcium Acrylate
CAN	Ceric Ammonium Nitrate
CCH	Carboxymethyl Chitosan
CE	Concentração do Meio Externo

CEC	Carboxyethyl Cellulose
CH	Chitosan
CL	Cellulose
CMC	Carboxymethyl Cellulose
co	Comonomer
COOH	Ácido Carboxílico
CRA	Crotonic Acid
DA	Diamine
DAT	Diatomite
DDAC	Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride
DEAB	N,N'-Dimethyl-N-Ethylmethacryloxyethyl Ammoniumbromide
DEM	2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate
DH	Dianhydride
DMA	N,N-dimethylacrylamide
DP	Diallyl Phthalate
DPO	Dicumyl Peroxide
DV	Divinylsulphone
EBI	Electro Beam Irradiation
ECH	Epichlorohydrin
ECL	Ethyl Cellulose
EDTAS	Ethylene Diaminetetraacetic Dianhydride
EGDMA	Ethylene Glycol Dimethacrylate
EH	1,2-Epoxy-5-Hexene
EPP	Eppendorf
FA	Ferrous Ammonium Sulfate
FD	Formaldehyde
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
g	Grafted
GA	Glycidyl Acrylate
GB	Gel-blocking
GCH	Glycol Chitosan
GG	Guar Gum
GL	Glyoxal
GM	Glycidyl Methacrylate
GR	Gamma-ray
HA	2-hydroxyethyl acrylate
HEC	Hydroxyethylcellulose
HEX	Hexamine
HM	2-Hydroxyethyl Methacrylate
HMA	N-hydroxymethylacrylamide
HME	1,6-Hexamethylene Diamine

HPC	Hydroxypropyl Cellulose
HCAA	3-(2-hydroxyethyl carbamoyl) Acrylic Acid
HPM	2-Hydroxypropyl Methacrylate
HPMC	Hydroxy-propyl-methyl Cellulose
HPS	Heteropolysaccharide
HUA	Humicacid
IA	N-Isopropyl Acrylamide
IBGE	Instituto brasileiro de geografia e estatística
IS	Inverse-Suspension
ITA	Itaconic Acid
KC	K-Carrageenan
LA	LithiumAcrylate
LG	Lignin
LG Chem	Lucky GoldStar Chemical
MA	Methacrylic Acid
MAA	Maleic Acid
MAD	Methacrylamida
MAN	Maleic Anhydride
MBSA	N, N'- Methylene-Bisacrylamide
MEHQ	Monomethyl ether of hydroquinone
MERCOSUL	Mercado Comum do Sul
META	[2-(Methacryloyloxy)Ethyl]Trimethyl Ammonium Chloride
MM	MethylMethacrylate
MGM	Magnesiummethacrylate
MPDA	[3-(Methacrylamido)Propyl] Dimethyl (3-Dulfopropyl) AmmoniumHydroxide
MR	Monômeros Remanescentes
OA	Octadecyl Acrylate
OM	Outros Monômeros
ON	Compostos Naturais
ONU	Organização das Nações Unidas
PA	PotassiumAcrylate
PAMP	Potassium 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonate
PDP	Potassiumdihydrogenphosphate
PEG	Polyethylene Glycol
PEI	Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial
PG	Procter & Gamble
pH	Potencial Hidrogeniônico
PHU	Potassium Humate
PHA	Phosphoric Acid
PM	Potassium Methacrylate
ppm	Parte Por Milhão

PPS	Potassium Persulfate
PS	Polysaccharide
PR	Porosidade
PRO	Protein
QSSA	Quase-Steady State Assumption
RD	Rigidez
RT	Retenção
SA	Sodium Acrylate
SAE	Secretaria de Assuntos Estratégicos
SAL	Sodium Alginate
SAMP	Sodium 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonate
SAP	Superabsorbent Polymer
SAS	Sodium Aspartate
SC	Sodium Crotonate
SCA	Svenska Cellulosa Aktiebolaget
SCC	Sodium Carboxymethyl Cellulose
SH	Sodium Humate
SM	Sodium Methacrylate
SMB	Sodium Metabisulfite
Sol.	Cadeias Solúveis
SPAP	3-Sulfopropyl Acrylate Potassium
SPS	Sodium Persulfate
SS	Sodium Sulfite
ST	Starch
STY	Styrene
SVS	Sodium Vinyl Sulfonate
T	Temperatura
TM	Temperatura do Meio
TPT	Trimethylo Propane Triacrylate
TPG	Trihydroxymethylpropapeglycidoether
TTPB	Tetrakis(3,5-bis(Trifluoromethyl)Phenyl) Borate
TVPC	Tri-4-Vinylbenzyl PhosphoniumChloride
UV	Ultraviolet
VA	Velocidade de Absorção
VAL	Vinyl Alcohol
VP	Vinyl Pyrrolidone
VSA	Vinyl Sulfonic Acid
XT	Xanthan

LISTA DE SÍMBOLO

A	Área da seção reta da amostra; Radical livre
AA	Grupos Terminais Monômero Monovinílico
AC	Grupos Terminais Agente de <i>Crosslink</i>
D	Coeficiente de difusidade
DPL	Grupos Terminais Dupla Ligação Pendente
f	Vazão na direção x ; Eficiência do iniciador
$H\nu$	Radiação ultravioleta
I	Iniciador
k	Constante cinética das reações
k_D	Permeabilidade específica
L	Comprimento
m	Massa
M	Polímero morto
\bar{M}_c	Peso molecular médio entre agentes de <i>crosslink</i>
\bar{M}_n	Peso molecular numérico médio
M_1	Monômero monovinílico
M_2	Monômero agente de <i>crosslink</i>
R	Polímeros vivo com grupo terminal AA
Q	Polímeros vivo com grupo terminal DPL
$Rend$	Rendimento
R	Polímeros vivo com grupo terminal AC
T	Temperatura
$US\$$	Dolar americano
w	Peso molecular
X	Conversão

[C]	Concentração de <i>crosslink</i>
[I]	Concentração de iniciador
[M]	Concentração de monômero
%wt	Fração mássica
Δ	Aquecimento
ΔP	Diferença de pressão
μ	viscosidade do fluido
ψ	Distribuição dos momentos

LISTA DE SUBSCRITO

i	Ordem do momento
i_1	Iniciação 1
i_2	Iniciação 2
i_3	Iniciação 3
j	Ordem do momento
k	Ordem do momento
p	Quantidade de monômero monovinílico na cadeia polimérica
$p_{1,1}$	Progação 1,1
$p_{1,2}$	Progação 1,2
$p_{1,3}$	Progação 1,3
$p_{2,1}$	Progação 2,1
$p_{3,1}$	Progação 3,1
q	Quantidade de duplas ligações pendentes na cadeia polimérica
r	Quantidade de agentes de <i>crosslink</i> na cadeia polimérica
$tc_{1,1}$	Terminação por combinação 1,1
$tc_{1,2}$	Terminação por combinação 1,2
$tc_{1,3}$	Terminação por combinação 1,3

SUMÁRIO

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO	1
I.1. Introdução	1
I.2. Objetivos	1
<i>I.2.1. Objetivo Geral</i>	1
<i>I.2.2. Objetivos Específicos</i>	1
I.3. Justificativa	2
I.4. Estrutura da dissertação	3
CAPÍTULO II- CARACTERÍSTICAS GERAIS DO POLÍMERO SUPERABSORVENTE	5
II.1. Introdução	5
II.2. Absorvência x Superabsorvência	6
II.3. Características de Polímero Superabsorvente	8
II.4. Classificação de Polímero Superabsorvente	12
<i>II.4.1. Tipos de monômeros</i>	12
<i>II.4.1.1. Origem dos monômeros</i>	13
<i>II.4.1.2. Carga dos monômeros</i>	16
<i>II.4.2. Tipos de Crosslink</i>	18
<i>II.4.3. Estrutura da partícula</i>	21
II.5 Conclusão	24
CAPÍTULO III- MERCADO/APLICAÇÃO	25
III.1. Introdução	25
III.2. Produção Industrial	26
<i>III.2.1. Mercado mundial</i>	26
<i>III.2.2. Empresas produtoras de SAP</i>	28
<i>III.2.2.1. Nippon Shokubai</i>	28
<i>III.2.2.2. BASF</i>	28
<i>III.2.2.3. Evonik</i>	28
<i>III.2.2.4. Sumitomo Seika</i>	28
<i>III.2.2.5. San-Dia Polymers</i>	29

III.2.2.6. LG Chem	29
III.2.2.7. Taiwan Plastic.....	29
<i>III.2.3. Mercado brasileiro</i>	<i>29</i>
<i>III.2.4. MERCOSUL e mercado da América Latina</i>	<i>32</i>
<i>III.2.5. Fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes.....</i>	<i>32</i>
<i>III.2.6. Fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes no Brasil.....</i>	<i>33</i>
III.3. Produção em Centros de Pesquisa	35
<i>III.3.1. Principais monômeros</i>	<i>36</i>
III.3.1.1. Ácido acrílico	37
III.3.1.2. Acrilamida	38
III.3.1.3. Compostos naturais	39
<i>III.3.2. Aplicações.....</i>	<i>40</i>
III.3.2.1. Produtos de higiene pessoal	41
III.3.2.2. Construção	42
III.3.2.3. Agricultura.....	44
III.3.2.4. Eletricidade.....	45
III.3.2.5. Têxtil.....	46
III.3.2.6. Produtos medicinais.....	47
III.3.2.7. Tratamento de água.....	48
III.3.2.8. Outras aplicações	49
III.4. Conclusão.....	50
CAPÍTULO IV- MEIOS DE REAÇÃO	53
IV.1. Introdução	53
IV.2. Produção de polímero superabsorvente.....	55
<i>IV.2.1. Escolha da matéria prima</i>	<i>55</i>
<i>IV.2.2. Polimerização (reatores e meio reacional)</i>	<i>61</i>
<i>IV.2.3. Secagem</i>	<i>66</i>
<i>IV.2.4. Dimensionamento da partícula.....</i>	<i>67</i>
<i>IV.2.5. Reciclo das partículas finas</i>	<i>68</i>
<i>IV.2.6. Aditivos e pós-reação</i>	<i>69</i>
IV.3. Conclusão	69
CAPÍTULO V- MODELO CINÉTICO	71
V.1. Introdução	71
V.2. Polimerização	71

V.3. Estado da arte sobre modelo cinético para polímeros superabsorventes	73
V.4. Mecanismo cinético proposto	75
<i>V.4.1. Iniciação</i>	76
<i>V.4.2. Propagação</i>	79
<i>V.4.3. Terminação</i>	81
V.5. Método dos Momentos	82
V.6. Modelo Cinético	84
V.7. Modelo do Reator	89
V.8. Validação do modelo	91
V.9. Resultados	92
V.10. Conclusão	94
CAPÍTULO VI- CONCLUSÃO	97
VI.1. Conclusão	97
VI.2. Sugestões para trabalhos futuros	98
APÊNDICE I: BANCO DE DADOS	99
A1.1. Introdução	99
A1.2. Banco de Dados	99
A1.3. Classificação de monômeros e <i>crosslinks</i>	110
A1.4. Abreviações	126
APÊNDICE II– Mecanismos de Reações	129
A2.1. Introdução	129
A2.2. Mecanismo das Reações	129
A2.3. Outros mecanismos	141
A2.4. Conclusão	170
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	171

CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO

I.1. Introdução

Polímero superabsorvente ou SAP (*Superabsorbent Polymer*) é um gel cuja principal característica é a absorção e retenção de grande quantidade de água e/ou solução aquosa em até mil vezes sua própria massa (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Eles se diferenciam de materiais absorventes não somente por absorver, mas também por reter fluido em sua estrutura, mesmo sob pressão, devido à estrutura formada por cadeias hidrofílicas unidas por agentes de *crosslink*. Esta característica permitiu a confecção de fraldas descartáveis mais finas e mais leves, com maior capacidade de absorção de urina. Isso fez com que o SAP substituísse a polpa de celulose como material absorvente de fraldas descartáveis no final da década de 1970 no Japão, chegando rapidamente à Europa e aos Estados Unidos. A partir daí a produção de SAP tem aumentando continuamente pelo mundo (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010). Atualmente a principal aplicação continua sendo em produtos de higiene pessoal, fraldas descartáveis e absorventes femininos (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010); no entanto, tem crescido a quantidade de pesquisas para SAPs destinadas à agricultura, medicina e construção (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010). Por esta razão, SAP tem uma importante participação na economia mundial graças à sua versatilidade, o que atraiu grande interesse dos centros de pesquisas ao redor do mundo, seja em universidades ou empresas.

I.2. Objetivos

I.2.1. Objetivo Geral

O objetivo desta dissertação é realizar uma ampla revisão sobre polímeros superabsorventes (SAP – *Superabsorbent Polymer*) com ênfase em características gerais, processos de produção, aplicações, mercado mundial, cinética e modelagem de reatores que produzem polímeros superabsorventes.

I.2.2. Objetivos Específicos

Dentro do objetivo geral estabelecido, os seguintes objetivos específicos estão delineados no projeto proposto:

- Realizar ampla revisão sobre polímeros superabsorventes, incluindo definição de superabsorvência, características gerais, propriedades e classificações;
- Realizar levantamento bibliográfico sobre os mercados mundial, brasileiro e sul-

americano, bem como determinar as principais empresas produtoras de SAPs e as principais aplicações;

- Realizar levantamento bibliográfico sobre processo e meios reacionais para produção de polímero superabsorvente;
- Determinar o modelo cinético para a produção de SAP;

I.3. Justificativa

Polímero Superabsorvente é um hidrogel com alto poder de absorção. Sua principal aplicação é no mercado de produtos de higiene pessoal, especialmente fraldas descartáveis e absorventes femininos. Atualmente não existe produção nacional de polímero superabsorvente, todo o material é importado de países como Estados Unidos, Japão e Alemanha. A importação de SAP em 2010, segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, foi de 54 mil toneladas, um total de US\$81 milhões. Considerando a principal aplicação, o público alvo (mulheres em fase menstrual e crianças de 0 a 4 anos) é estimado em cerca de 80 milhões de pessoas, segundo dados do IBGE de 2010 (IBGE, 2015). Desta forma, o Brasil passa a ser um mercado com potencial para produção de polímero superabsorvente.

Ciente deste potencial, a BASF decidiu investir no mercado brasileiro: a instalação do primeiro Complexo Acrílico da América do Sul no Polo Petroquímico em Camaçari, Bahia foi concluída em 19 de Maio de 2015. A fábrica tem a capacidade de suprir as necessidades de ácido acrílico, acetatos e polímeros superabsorventes (SAP – Superabsorbent Polymer) não somente do Brasil, mas de toda a América Latina. Fruto de um investimento superior a R\$1 bilhão, o empreendimento representa um benefício de 300 milhões de dólares na balança comercial, criando 230 empregos diretos, 600 indiretos e cerca de dois mil postos de trabalho para construção da fábrica (ALBUQUERQUE, 2011; MAIA, 2011). Além do investimento feito no Brasil a empresa também está anunciando uma fábrica em Nanquim, China, responsável por fornecimento de SAP em parte da Ásia (Revista do Fornecedor, 2011; BASF, 2015).

Há ainda outras aplicações para o produto que são menos convencionais. Polímeros superabsorventes podem ser usados no transporte de produtos sensíveis a temperatura como sacos de gelo, remédios, sangue, vacina, frutas, flores, produtos aquáticos e agentes biológicos. Também são usados na solidificação de resíduos industriais, no tratamento de água de mineração e metalúrgica, em construção, agricultura, petroquímicas, cabos subterrâneos, gel retardador de chama, decoração de plantas, gelo falso e neve artificial, *cool ties* (gravata que esfria o pescoço), ou ainda, brinquedos *Grow-In-Water* (brinquedos que crescem em água). A Figura I.1 ilustra algumas das aplicações citadas (Noida Chemical, 2015). Dentre as diversas aplicações dos polímeros superabsorventes, uma que merece destaque é o uso em solo para retenção de água. SAPs podem ter um papel importantíssimo no desenvolvimento agrícola de regiões de clima seco, eles evitam evaporação e infiltração para o subsolo, reduzindo a frequência de irrigação. Devido à proximidade geográfica do complexo acrílico, em Camaçari, do sertão brasileiro, dos benefícios anteriormente citados e da oportunidade de oferecer melhor condição de vida aos milhões de brasileiros que ali residem, tal aplicação seria

um mercado com aparente potencialidade de investimento.



Figura I.1: Decoração de Plantas, Neve Falsa, Cool Tie, brinquedos Grow-In-Water (Heatfactory, 2015).

Polímeros superabsorventes, portanto, têm uma grande importância econômica em nível nacional e mundial, sobretudo devido às suas diversas aplicações. Cada aplicação demanda propriedade específica do polímero, que são determinadas na etapa da reação. Dessa maneira, para se produzir um produto com qualidade e com potencial econômico, faz-se necessário um pormenorizado estudo das propriedades, características, processo de produção, mercado mundial e cinética dos polímeros superabsorventes. Também foi observado que existe uma carência de modelos cinéticos para polimerização de SAP na literatura. Desta forma, há necessidade de se desenvolver um modelo cinético simples, porém consistente, que possa prever as propriedades de interesse a partir das condições de operação, logo dando suporte ao desenvolvimento e melhoria de novos produtos. Espera-se, então, que com esse trabalho se desperte um maior interesse nos estudos e produção dos polímeros superabsorventes.

I.4. Estrutura da dissertação

Esta dissertação está dividida em seis capítulos e três apêndices. Neste primeiro capítulo, é introduzido o tema deste trabalho, apresentando sua importância, justificativa e os objetivos perseguidos.

No segundo capítulo são abordadas as características gerais do polímero superabsorventes e suas propriedades. Discute-se sobre a diferença entre materiais absorventes e superabsorventes, de acordo com o mecanismo de absorção por convecção ou difusão para se definir o que é um polímero superabsorvente. A partir daí é tratada a classificação dos polímeros superabsorventes quanto ao tipo de monômero (origem e carga), tipo de *crosslink* (covalente, iônico ou por ponte de hidrogênio), quanto à estrutura da partícula

(porosidade e forma). Através das diversas classificações é feita uma avaliação qualitativa de como cada uma delas pode influenciar na propriedade do polímero.

No terceiro capítulo são feitos estudos sobre o mercado e aplicações dos polímeros superabsorventes. Primeiramente, é apresentado o crescimento da capacidade de produção mundial e os monômeros mais utilizados para produção de SAPs industriais e centros de pesquisa. Posteriormente, são apresentadas as principais empresas produtoras de SAPs e fraldas descartáveis, suas capacidades de produção e localização. Em seguida é mostrado o cenário econômico do Brasil, expectativas e tendências, assim como os principais fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes femininos atuantes no mercado. Por último, são apresentadas as principais aplicações de polímeros superabsorventes com gráficos estatísticos com os monômeros mais utilizados por centros de pesquisas para cada aplicação.

O quarto capítulo aborda os meios de reação dos polímeros superabsorventes: polimerização em solução aquosa e em suspensão inversa. As diversas etapas de produção de cada meio reacional são descritas esquematicamente: escolha da matéria-prima para ser usado como iniciador, monômero e *crosslink* com suas peculiaridades; reatores e meio reacional, mostrado suas características, equipamentos e acessórios; tipos de secagem; dimensionamento da partícula; reciclo de partículas finas; adição de aditivos e pós-reações.

No quinto capítulo é abordada a cinética das reações de adição que dão origem aos polímeros superabsorventes: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia. É apresentada a modelagem de um reator para produção de SAP. Inicialmente, faz-se uma revisão da literatura a fim de propor um modelo cinético mais adequado. Em seguida é desenvolvido um modelo matemático para a produção de SAP com base em um monômero monovinílico não neutralizado e um agente de *crosslink* difuncional. Também foi necessário recorrer de dados experimentais para obter o valor das constantes das reações. Por último, é feito a validação do modelo e apresentado os resultados da modelagem.

O sexto capítulo apresenta a conclusão deste trabalho. São revistos os principais aspectos abordados nos capítulos anteriores e se encontram as sugestões para trabalhos futuros.

Esta dissertação consta ainda de três apêndices. No Apêndice I é apresentado um banco de dados de 277 artigos publicados de 1990 a 2014 nas mais diversas aplicações de polímeros superabsorventes, também apresentado os monômeros e *crosslink* utilizados nos artigos, com suas classificações e estruturas monoméricas. No Apêndice II se encontra o mecanismo das reações consideradas no modelo cinético aqui proposto e em outros modelos da literatura. O Apêndice III apresenta o procedimento experimental para produção de SAPs bem como alguns resultados preliminares.

CAPÍTULO II- CARACTERÍSTICAS GERAIS DO POLÍMERO SUPERABSORVENTE

II.1. Introdução

O primeiro polímero sintético foi desenvolvido em 1912 por Leo Baekeland, inventor e empresário belga, considerado o pai da indústria do plástico. Ele reagiu fenol e formaldeído surgindo uma resina fenólica conhecida como baquelite (Plastic Museum, 2015). Durante um século, o homem testemunhou o surgimento de diversos novos materiais que mudaram nossas vidas de tal maneira que hoje é difícil imaginá-las sem estes produtos.

Através da reação de polimerização foi possível a criação de uma nova gama de materiais que progressivamente vem substituindo produtos tradicionais como vidro, metal e madeira. Os carros são mais leves, os antigos e pesados para-choques de metal foram substituídos por um material plástico que suporta mais colisões, é mais econômico e leve. Outro material tradicional que já encontra substituto é a madeira. Já existe no mercado a madeira plástica que tem como vantagem maior leveza, maior resistência às intempéries e não sofre ataque de insetos. Além das qualidades citadas, possuem grande semelhança ao produto original e são feitos de polietileno de alta densidade reciclado, portanto, é um produto sustentável (Ideia Web, 2015). Antigamente, produtos como requeijão cremoso eram vendidos em copos de vidro, sendo esse material substituído por um produto plástico que não quebra e é mais seguro para quem o manipula.

Diante de um cenário onde os clientes têm se tornado mais exigentes e o mercado mais competitivo, a substituição de materiais se torna não somente um atrativo, mas uma questão de sobrevivência. Os produtos têm que proporcionar mais segurança física ao consumidor, serem mais econômicos, sustentáveis e eficientes. Em busca de novas soluções as empresas têm investido cada vez mais em pesquisa e desenvolvimento.

Polímero Superabsorvente (SAP – *Superabsorbent Polymer*) foi claramente um produto que, quando entrou no mercado, tinha o intuito de substituir materiais absorventes já existentes. No final da década de 1970, polímeros superabsorventes foram utilizados como uma nova solução para produtos de higiene pessoal como fraldas descartáveis e absorventes femininos, substituindo materiais absorventes como a polpa de celulose (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010). SAPs possuem como vantagem sobre o produto anteriormente utilizado, uma maior absorção e retenção de líquido mesmo sob pressão. Sua absorção ocorre prioritariamente por difusão devido às diferenças de concentrações de soluto entre o meio interno e externo da partícula (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Materiais absorventes, por outro lado, absorvem líquido unicamente por mecanismos convectivos: o fluido é transportado para

e pelos poros por uma força ou pressão aplicada ao líquido como gravidade, pressão hidrostática e, principalmente, pressão capilar.

Para melhorar a qualidade do SAP ou desenvolver novas técnicas de polimerização, é de extrema importância entender a influência da composição química e estrutura para a propriedade final e, portanto, a aplicação, assim como o seu mecanismo de absorção. Assim este capítulo aborda as diferenças entre materiais absorventes e superabsorventes, características, classificação e principais propriedades dos polímeros superabsorventes.

II.2. Absorvência x Superabsorvência

Polímeros superabsorventes são redes hidrofílicas que possuem a habilidade de absorver água e solução aquosa em grandes quantidades que podem ser superiores a mil vezes a sua própria massa. Por outro lado, materiais absorventes têm capacidade reduzida de absorção comparada com polímeros superabsorventes e, como principal diferença, não possuem capacidade de retenção do fluido absorvido. Os principais materiais absorventes conhecidos são papel toalha, esponja de poliuretano, polpa de celulose e algodão, como mostrado na Figura II.1. Em comum, todos estes apresentam espaços abertos, cavidades ou poros dentro da sua estrutura, permitindo a absorção de fluido. A Tabela II.1 compara a capacidade de absorção de matérias absorventes e superabsorventes, de onde se nota a grande capacidade de absorção dos superabsorventes, podendo superar 1000 vezes a sua massa.



Figura II.1: Materiais absorventes: papel toalha, esponja de poliuretano, polpa de celulose e algodão.

Tabela II.1: Absorção de matérias absorventes e SAP (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Materiais	Absorção de água (g/g)
Filtro de Papel	1,8
Papel Toalha	4,0
Esonja de Acetato de Celulose	7,8
Esonja de Poliuretano	10,5
Polpa de Celulose	12,0
Algodão	18,9
Polímeros Superabsorventes	> 1000

Fisicamente estes produtos diferem pela forma de absorção. Materiais absorventes, devido a sua porosidade, absorvem por deslocamento gerado por uma diferença de pressão segundo a Lei de Darcy:

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{k_D A \Delta P}{\mu L} \quad (1)$$

onde $\frac{dv}{dt}$ é a vazão volumétrica, A é a área da seção reta da amostra, L o comprimento, μ a viscosidade do fluido, k_D a permeabilidade específica e ΔP a diferença de pressão. A Lei de Darcy é uma equação que descreve o fluxo de um fluido através de um meio poroso (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Materiais superabsorventes, por sua vez, absorvem e retêm água por difusão gerada por um gradiente de concentração que segue a Lei de Fick:

$$\frac{f}{A} = -D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

onde D é o coeficiente de difusividade, f a vazão na direção x , A área da seção reta da amostra e $\frac{dc}{dx}$ o gradiente de concentração na direção x (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). A Lei de Fick descreve o fluxo de matéria por difusão causada por um desequilíbrio de potencial químico entre meios externos e internos.

Esses dois mecanismos são diferentes, embora regido por leis matematicamente semelhantes. No caso de materiais absorventes o escoamento depende do nível de água em alturas diferentes. No caso de superabsorventes o escoamento depende do movimento randômico de moléculas individuais, do tamanho das moléculas e da energia térmica.

O gradiente de concentração é provocado por osmose, um processo de difusão no qual moléculas ou íons se deslocam de uma solução de baixa para alta concentração através de uma membrana semipermeável, ou seja, permeável ao solvente mas impermeável ao soluto. Um exemplo de osmose na biologia ocorre quando se inserem hemácias em meios hipotônicos e hipertônicos, como ilustrado na Figura II.2. Em meios mais concentrados, hipertônicos, hemácias perdem água, em meio isotônicos há um equilíbrio e em baixas concentrações externa há o processo oposto, absorção de água (Mundo Educação, 2015). É exatamente isso que ocorre em SAPs iônicos, estes absorvem água para haver equilíbrio de fase do meio externo com o interno, e a rede polimérica funciona como uma membrana semipermeável. De

fato, observamos este fenômeno na absorção da urina: o fluido é menos absorvido que água deionizada uma vez que a urina contém íons, os quais reduzem a capacidade de inchamento de um polímero superabsorvente comparado com água destilada. Em soluções com a mesma concentração de Na^+ não há absorção e, uma maneira de remover líquido já absorvido do polímero, é adicionar sal neste.



Figura II.2: Hemácias em meio hipertônico, isotônico e hipotônico (Mundo Educação, 2015).

II.3. Características de Polímero Superabsorvente

Diversos polímeros podem ser solúveis em água, para isso é somente necessário que estes possuam grupos funcionais hidrofílicos, a exemplo da poliacrilamida, ácido poliacrílico e poliacrilato de sódio, cujas unidades de repetição são mostrados na Figura II.3. Grupos funcionais hidrofílicos apresentam polaridade que atraem moléculas polares como da água, como mostra a Figura II.4a e b. A polaridade é uma assimetria de carga eletrônica, que é gerada quando elementos mais eletronegativos como oxigênio e nitrogênio atraem mais fortemente os elétrons criando pólos negativos e positivos no grupo funcional. A polaridade pode aumentar ainda mais se o compartilhamento for entre elementos com alta diferença de eletronegatividade, como oxigênio e sódio, neste caso o sódio perde completamente o elétron da última camada deixando de ser compartilhado, como mostra a Figura II.4c. Grupos funcionais que não possuam elementos como oxigênio e nitrogênio não apresenta polaridade, como mostra a Figura II.4d, por tanto não atraem e não são solúveis em água.

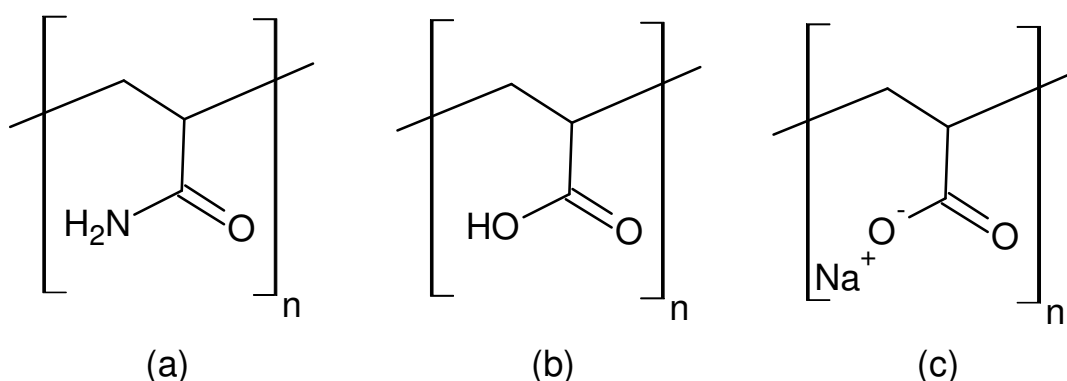


Figura II.3: Grupo funcional hidrofílico (a) da poliacrilamida, (b) do ácido poliacrílico e (c) poliacrilato de sódio.

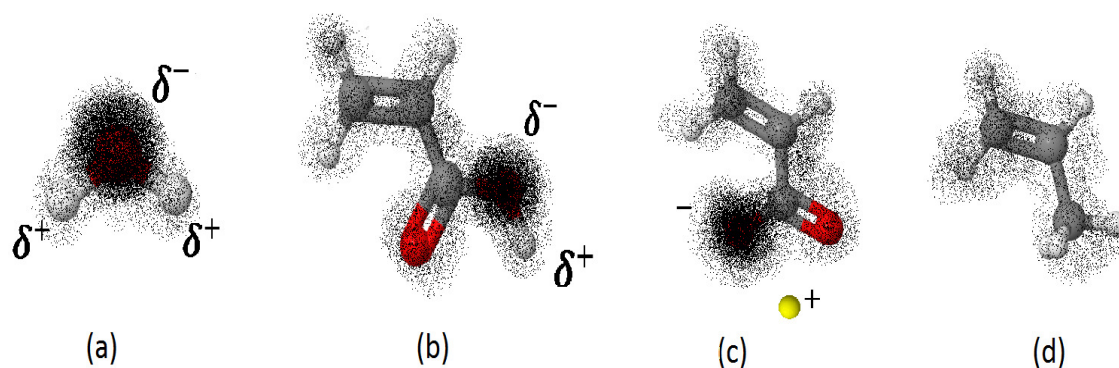


Figura II.4: Polaridade e densidade de elétrons da molécula de (a) água, (b) ácido acrílico, (c) acrilato de sódio e (d) propeno que é apolar.

Polímeros superabsorventes, por sua vez, diferem de polímeros solúveis por possuírem agente de *crosslink*, responsáveis pela formação de ligações cruzadas entre as cadeias do polímero. Este retículo tem uma importância crucial na absorção da água, pois permite o aprisionamento de moléculas de água e expansão da cadeia polimérica sem que esta seja dissolvida. De fato, eles conectam as macromoléculas solúveis formando uma grande rede molecular insolúvel (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; JABER, 2012).

Um polímero solúvel em água pode se transformar em SAP ao reagir com um composto di-, tri-, ou multifuncional, a exemplo do glicerol. Essa reação é tipicamente de condensação, como é apresentada na Figura II.5. A reação produz cadeias unidas entre si formando macromoléculas tridimensionais que impedem a solubilização das suas cadeias. SAPs também podem ser produzidos por copolimerização de um monômero monovinílico como ácido acrílico com outro monômero di-, tri-, multivinílico como dimetracrilato de etilenoglicol (EGDMA – *Ethylene glycol dimethylacrylate*) que juntos formam a rede polimérica como esquematizado na Figura II.6.

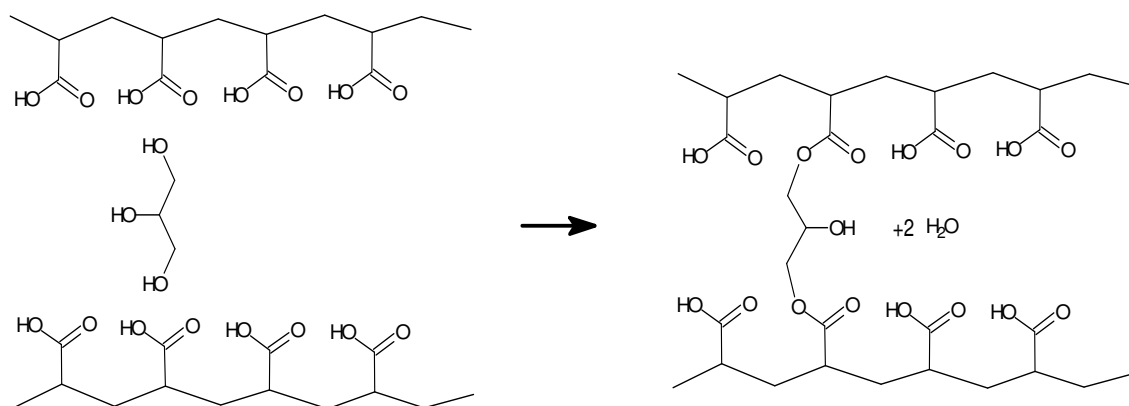


Figura II.5: Reação do grupo funcional carboxila (COOH) de duas cadeias com glicerol.

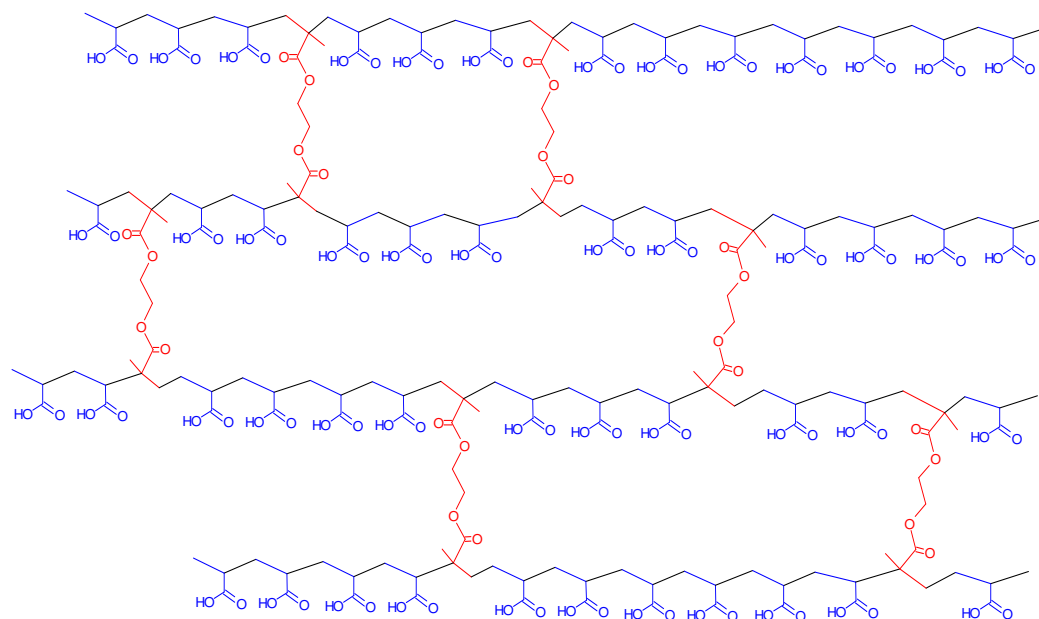


Figura II.6: Ligações cruzadas formadas pela copolimerização do ácido acrílico (em azul) e EGDMA (em vermelho).

Devido à rede polimérica reticulada e às unidades de repetição hidrofílicas, o polímero tem o potencial de absorver grande quantidade de água e solução aquosa. Moléculas de água solvatam as unidades de repetição devido a sua polaridade, ficando então estas presas à rede polimérica. A partícula de SAP, anteriormente seca, passa a ter uma estrutura gelatinosa, comumente chamada de hidrogel.

Agentes de *crosslink* impedem que as cadeias sejam solubilizadas, mas permitem certa expansão das mesmas. Quanto maior a concentração de agente de *crosslink*, maior é a rigidez do gel polimérico e mais difícil é a penetração de água. Por outro lado, baixíssimas concentrações de agente de *crosslink* amolecem o mesmo e podem proporcionar cadeias poliméricas não conectadas à rede, cadeias solúveis. Via de regra, a concentração de agente de *crosslink* é em torno de 0,01 a 0,2 % da concentração de monômero (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Tais características conferem aos polímeros superabsorventes certas propriedades, que são importantes para diversas aplicações, como mostrado a seguir:

- Capacidade de absorção é a quantidade de fluido que a partícula comporta, depende do monômero, agente de *crosslink* e sua composição (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Normalmente, quanto maior a concentração de *crosslink*, menor é a capacidade de absorção por sobrar menos espaço para penetração de moléculas de água (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008). A absorção pode ser livre ou sob pressão:
 - Absorção Livre (AL) é a absorção que ocorre quando a água penetra na partícula do SAP sem nenhuma pressão exterior (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008). Ela ocorre naturalmente por diferença de concentração do meio externo e interno;

- Absorção Sob Pressão (AUL – *Absorption Under Load*) é a absorção que é auxiliada por uma pressão externa exercida sobre o líquido, fazendo que o mesmo adentre na partícula (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008);
- Retenção (RT) é a capacidade do polímero superabsorvente de reter fluido dentro de sua partícula. Depende de fatores como porosidade e concentração do meio externo;
- Velocidade de Absorção (VA) é a velocidade com qual o fluido penetra na partícula (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008). Depende de fatores como porosidade da partícula e concentração de *crosslink*;
- Rigidez (RD) está relacionada à alta concentração de *crosslink* na cadeia, uma vez que o excesso de *crosslink* impede a expansão das cadeias, tornando a partícula mais rígida (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008).

Além destas propriedades, indicadores de qualidade devem ser considerados para a especificação do produto:

- Cadeias Solúveis (*Sol.*) são cadeias que não estão conectadas à rede, estando presentes no polímero somente pelo emaranhado de cadeias. Cadeias não conectadas à rede auxiliam na absorção, mas com o tempo estas podem se desprender da estrutura reticular. Portanto, cadeias não conectadas à rede são solúveis em água e, como consequência, são ineficientes como superabsorventes (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008);
- Monômeros Remanescentes (MR) são indesejados ao polímero por contabilizar o teor de monômero não reagido, logo a eficiência da reação. Monômeros remanescentes podem ser tóxicos, como acrilamida, assim sendo prejudicial à saúde humana. Logo, o ideal é que este indicador seja o mais próximo possível de zero, para isso reações mais longas e/ou técnicas de remoção de partículas são desejadas (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008);
- *Gel-blocking* (GB) é um efeito que ocorre quando partículas de SAP, ao entrarem em contato com água, se expandem rapidamente impedindo o fluxo de líquido para outras partículas encontradas no interior da estrutura. Para aplicações higiênicas, *gel-blocking* é um problema, pois evita a absorção total da urina. Por outro lado, o efeito torna-se bastante útil em aplicações em que impermeabilidade é desejada como em construções. Quando o polímero possui baixa concentração de *crosslink*, a sua expansão é rápida causando *gel-blocking* (WACK & ULBRICHT, 2007). A Figura II.7 mostra o mecanismo de *gel-blocking*, onde a passagem de água na direção de partículas mais afastadas é retardada e bloqueada devido ao inchamento das primeiras partículas (WACK & ULBRICHT, 2007).

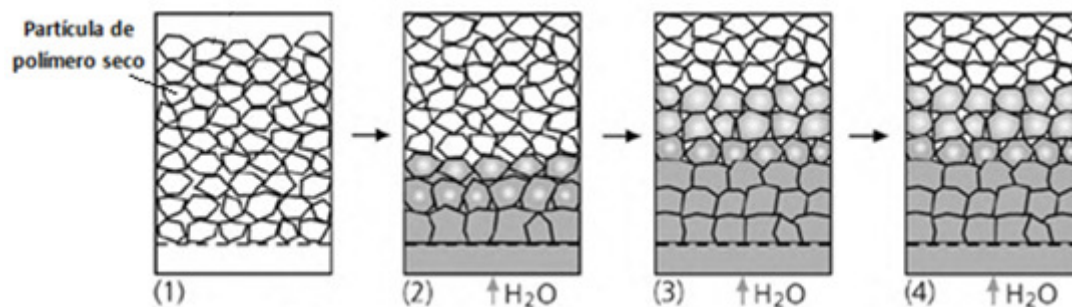


Figura II.7: Desenho esquemático do mecanismo de gel-blocking (figura adaptada) (WACK & ULBRICHT, 2007).

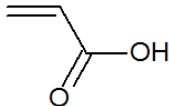
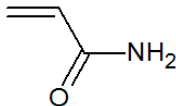
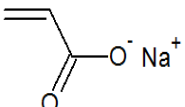
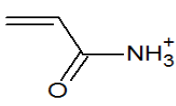
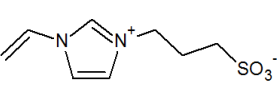
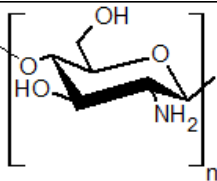
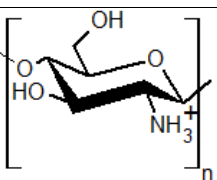
II.4. Classificação de Polímero Superabsorvente

É necessário entender a influência do tipo de monômero, agente de *crosslink*, meio reacional, bem como fatores estruturais e externos que influenciam nas propriedades e especificações citadas acima. SAPs podem ser classificados em diferentes categorias de acordo com a sua origem, presença ou ausência de carga eletrônica, meio reacional, porosidade e forma. SAPs podem ser produzidos em pequenas escalas em centros de pesquisas e universidades ou em médias e grandes escalas em industriais. Tais aspectos serão abordados aqui, levando em conta as diferentes classificações e aspectos de diferentes autores e de um banco de dados compostos de artigos de 1990 a 2014.

II.4.1. Tipos de monômeros

Monômeros de SAP podem ser classificados de acordo com a sua origem e carga, conforme resume a Tabela II.2. Para maior compreensão, será detalhada a seguir a classificação quanto à origem dos monômeros e, na sessão seguinte, quanto as suas cargas. Mais exemplos de monômeros e suas classificações são mostrados no Apêndice I.

Tabela II.2: Principais SAPs e seus monômeros.

Monômero	Estrutura Monomérica	Origem	Carga
Ácido acrílico		Sintético	Não-iônico
Acrilamida		Sintético	Não-iônico
Acrilato de sódio		Sintético	Iônico (Aniônico)
Amônio acrilamida		Sintético	Iônico (Catiônico)
1-Vinil- 3-Hidróxido de sulfopropilimidazol		Sintético	Iônico (Zwitteriônico)
Quitosana		Natural	Não-iônico
Amônio quitosana		Natural	Iônico (Catiônico)

II.4.1.1. Origem dos monômeros

Quanto à origem, monômeros de SAPs podem ser classificados em sintéticos ou naturais:

- Monômeros *sintéticos* são derivados do petróleo, como ácido acrílico, acrilamida, ácido metacrílico, óxido de etileno e vinil piridina. Na sua maioria, possuem dupla ligação entre carbonos e são polimerizados em larga escala por polimerização via radical livre. O SAP sintético mais comercializado é o ácido poliacrílico devido à facilidade de polimerizar, baixo custo de produção e eficiência como polímero superabsorvente (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998);
- Monômeros *naturais* são produtos de origem orgânica como amido, glicose, e quitosana. Estes têm crescido em importância devido à preocupação mundial em reduzir o consumo de combustíveis fósseis. Muitos centros de pesquisas estudam meios e condições de produzir novos tipos de polímeros superabsorventes capazes de substituir polímeros de

origem sintética. Por exemplo, SAP para retenção de água e fertilização por ureia feito a partir de proteína de pena de galinha (YANG *et al.*, 2013); SAP feito a partir de bagaço de cana-de-açúcar e polímero superabsorvente com poliacrilamida comercial e cinza de casca de arroz (CÂNDIDO *et al.*, 2012; ZHONG *et al.*, 2012).

Polímeros de origem natural têm se tornado cada vez mais importantes devido a novas pesquisas com produtos farmacêuticos e agrícolas que requerem produtos biodegradáveis e a tentativa de reduzir o consumo de produtos de origem fóssil. Alguns polímeros naturais são ilustrados na Figura II.8, como celulose, amido e gomas naturais como xantana (C₃₅H₄₉O₂₉), que é obtida naturalmente pela fermentação da bactéria *Xanthomonas campestris*. Estes compostos são polissacarídeos formados por monossacarídeos.

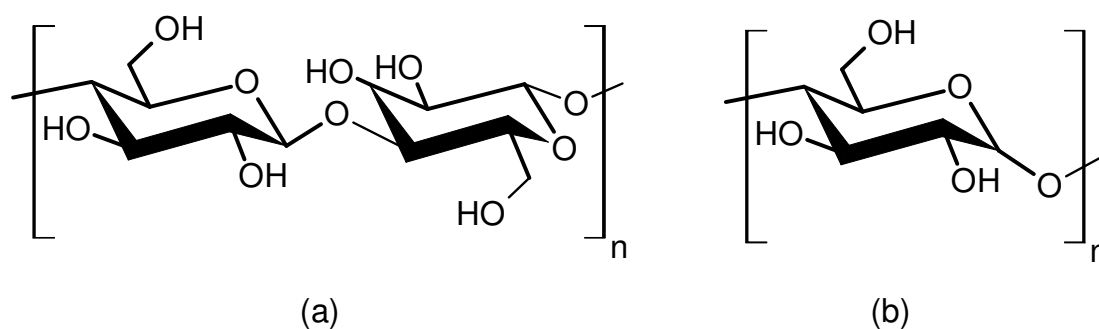


Figura II.8: Estrutura da (a) celulose e (b) amido.

SAPs de origem natural são comumente produzidos enxertando (*grafted*) cadeias poliméricas de monômeros vinílicos sintéticos em suas estruturas ou através de ligações cruzadas diretas, como ilustram as Figura II.9 e Figura II.10, respectivamente.

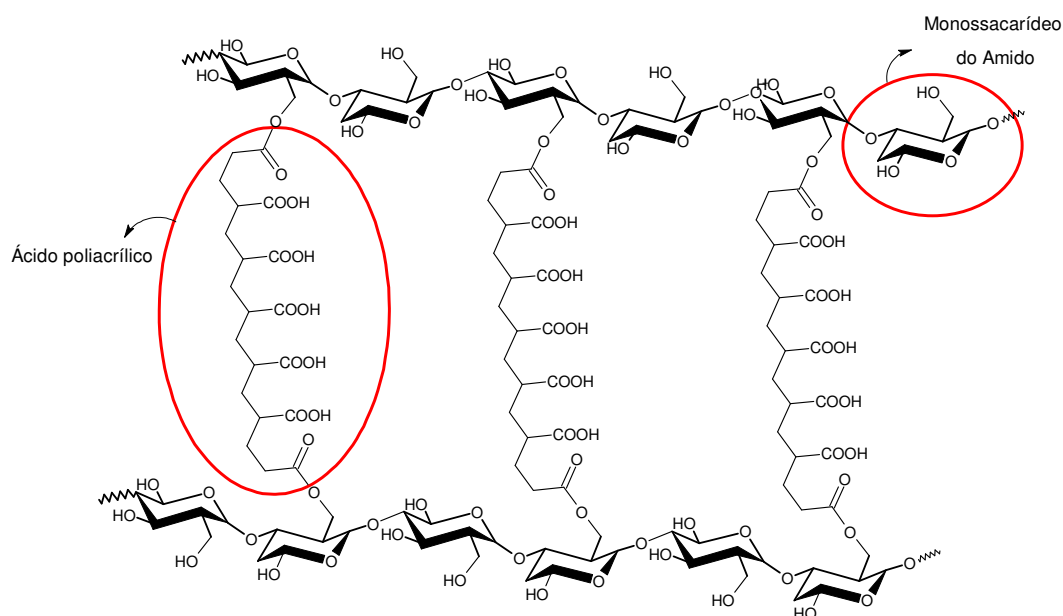


Figura II.9: Enxerto de ácido poliacrílico em uma cadeia de amido.

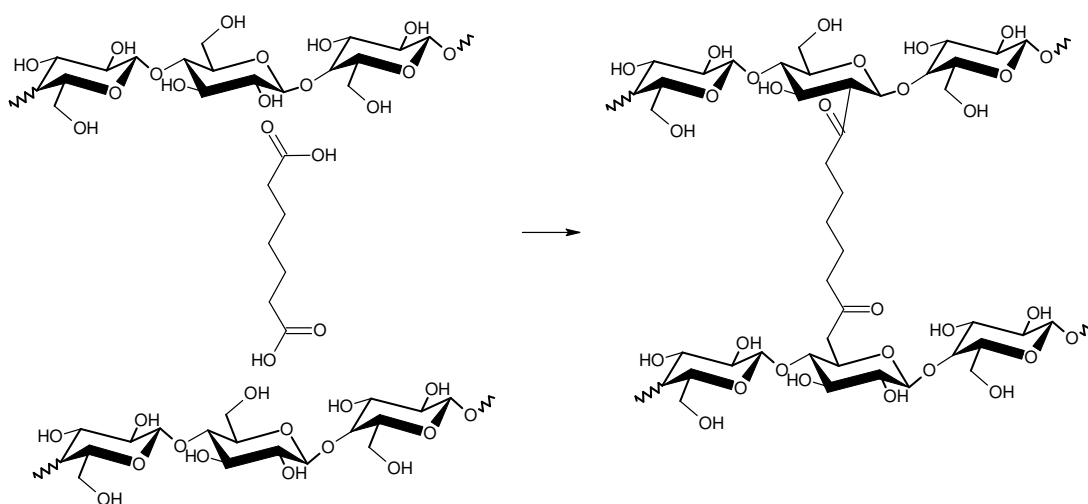


Figura II.10: SAP proveniente da reação da celulose com um agente de *crosslink*.

SAPs de origem natural podem ser divididos em dois principais grupos: polissacarídeos e polipeptídicos (poliaminoácidos) (JABER, 2012). SAPs de polissacarídeos são provenientes da celulose e seus derivados como amido e goma xantana já citados. SAPs de polipeptídicos são provenientes, principalmente, de proteínas da soja, peixes e colágenos. Proteínas de soja e peixes são convertidas em polímeros superabsorventes em duas fases: na primeira são reagidos com EDTAD (*Ethylene diaminetetraacetic Dianhydride*), na segunda etapa o grupo amina restante da proteína hidrofílica reage com glutaraldeído para formar ligações cruzadas para, então, se tornar polímeros superabsorvente capaz de absorver entre de 100 a 350g de água por grama de polímero (JABER, 2012).

Colágenos, incluindo gelatina e colágeno hidrolisado, são usados como SAPs. O hidrogel *gelatin-g-poly(NaAA-co-AM)* é sintetizado através de simultâneas reações de ligação cruzada e polimerização com enxertos de monômero de ácido acrílico e acrilamida. O H-colágeno é preparado por copolimerização com ácido acrílico, misturas binárias de ácido acrílico, acrilamida e ácido metacrílico para preparação de SAPs híbridos (JABER, 2012).

Diversos centros de pesquisar têm se esforçado em produzir novos tipos de polímeros superabsorventes que possam substituir os sintéticos. Yang *et al.* (2013) descreve um SAP para retenção de ureia baseado em biopolímeros com base na proteína de pena de galinha. Zhong *et al.* (2012) descreve um SAP originado no bagaço da cana de açúcar para melhorar a utilização de água-fertilizante e mitigar a contaminação do solo (YANG *et al.*, 2013; ZHONG *et al.*, 2012).

Através de uma pesquisa de artigos de 1990 a 2014 (ver Apêndice I) foram coletados dados de polímeros superabsorventes e foi possível perceber que compostos sintéticos ainda são mais usados nos centros de pesquisa, conforme mostra Figura II.11.

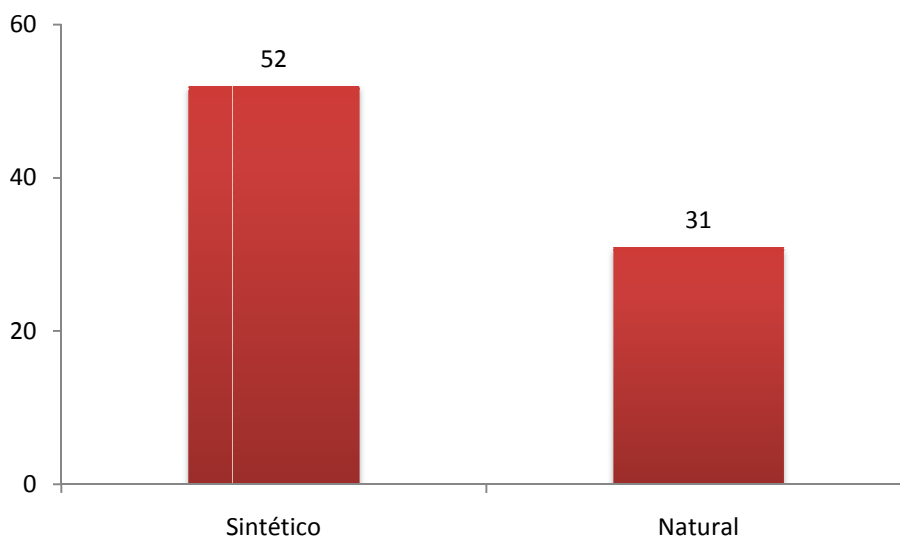


Figura II.11: Monômeros sintéticos e naturais usados em artigos de 1990 a 2014.

Frequentemente são usados produtos inorgânicos e minerais para aumentar a absorção de água. Apesar de produtos inorgânicos e minerais não fazerem parte das cadeias poliméricas, eles são normalmente envolvidos na mesma, logo, fazendo parte da matéria-prima, a exemplo de óxidos e argila. Bardajee *et al.* (2012) sintetizaram e investigaram um novo SAP baseado em produtos de origens naturais com óxido de alumínio e biopolímeros (BARDAJEE *et al.*, 2012). Liu *et al.* (2013) relataram o uso de atapulgite, um tipo de argila, para melhorar a propriedade de expansão do SAP (LIU *et al.*, 2013). Güçlü *et al.* (2010) relataram o uso de montmorillonita, outro tipo de argila, em SAP feito de amido para a remoção de Cu^{+2} e Pb^{+2} (GÜÇLÜ *et al.*, 2010).

II.4.1.2. Carga dos monômeros

Prosseguindo no detalhamento da Tabela II.2, quanto à carga, os monômeros de SAPs podem ser classificados em não-iônicos e iônicos:

- Monômeros *não-iônicos* não possuem carga. Sua absorção é baseada na interação de ligações hidrogênio entre água e grupos hidrofílicos como ácido carboxílico. Um tipo especial de polímero não-iônico são os anfóteros, quando o SAP contém grupos ácidos e básicos na mesma cadeia. São exemplos de SAPs não iônicos o ácido poliacrílico, poliacrilamida, álcool polivinílico, óxido de polietileno;
- Monômeros *iônicos* apresentam carga elétrica. Estes podem ser subclassificados em aniônicos e catiônicos, se sua carga é negativa ou positiva, respectivamente. Sua absorção é normalmente mais alta que em polímeros não-iônicos devido ao espaço criado entre as cadeias, resultante da repulsão de cargas e da diferença de concentração de cargas entre a fase externa e interna da partícula, e à maior polaridade gerada no átomo de O⁻. Esse gradiente de concentração promove penetração de água na partícula para balancear a concentração de soluto em cada fase e, quanto maior o gradiente de concentração, maior é a absorção. Logo, este tipo de SAP absorve mais água destilada do que solução aquosa. Em termos gerais não há diferença entre SAPs aniônicos e catiônicos, no entanto, monômeros catiônicos, como sal de poli(vinil-benzil-trimetil amoníaco) e poli(vinil

piridina), mostrados na Figura II.12, geralmente possuem maior peso molecular, maior volume, comparado com monômeros aniônicos como mostra a Figura II.13. Logo, estes possuem menor mobilidade, o que dificulta a polimerização produzindo cadeias menores e menos eficientes como superabsorventes (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

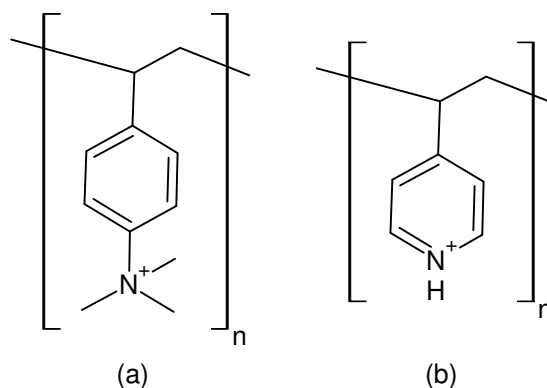


Figura II.12: (a) Poli(vinil-benzil-trimetil amoníaco) e (b) poli(vinil piridina), exemplos de polímeros catiônicos.

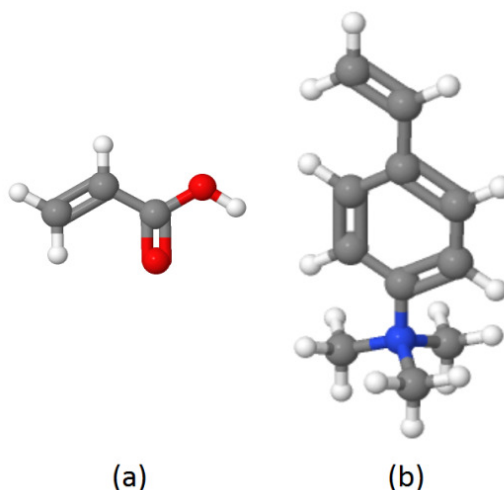


Figura II.13: Diferença no tamanho de um monômero (a) acrilato e (b) vinil-benzil-trimetil amoníaco.

SAPs não-iônicos têm como monômero mais comum o ácido acrílico. Trata-se de um líquido incolor à temperatura ambiente que se polimeriza facilmente para formar ácido poliacrílico, um polímero não-iônico. Estes são parcialmente neutralizados com bases fortes, soda e potassa cáustica, formando poliacrilatos, um polímero aniônico. Outros monômeros menos utilizados na produção de SAPs não-iônicos são o ácido metacrílico, acrilonitrila e hidroxietilmetacrilato mostrados na Figura II.14 (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

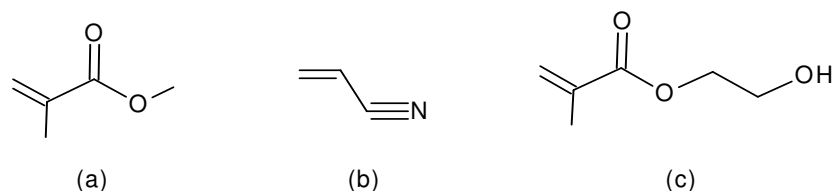


Figura II.14: Monômeros de SAPs não-iônicos: (a) ácido metacrílico, (b) acrilonitrila e (c) hidroxietilmetacrilato.

Um tipo especial de SAP iônico são os zwitteriônicos (*zwitter* significa híbrido em alemão), os quais contêm ambos os grupos aniônicos e catiônicos na mesma unidade de repetição, o que permite uma maior capacidade de absorção de solução aquosa do que água destilada, ao contrário do SAP catiônico ou aniônico (KABIRI; FARAJI-DANA; ZOHURIAAN-MEHR, M. J, 2005; ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008).

Conforme mencionado anteriormente, uma característica particular do SAP é a absorção por difusão, ou seja, dependente da diferença de concentração entre o interior da partícula e o meio externo, logo a concentração de íons no meio têm papel importante na capacidade de absorção. A Figura II.15 sintetiza a relação entre a capacidade de absorção e a concentração de íons no meio externo conforme discutido previamente. Para materiais absorventes a capacidade de absorção não é influenciada pela concentração de íons no meio externo uma vez que a absorção ocorre apenas por convecção. A carga dos monômeros não influencia no tipo de absorção (difusão ou convecção) e a capacidade de absorção pode ser maior em monômeros iônicos comparadas a monômeros não-iônicos, devido a maior polaridade que possui um monômero iônico, como mostra a Figura II.4. Devido à maior polaridade o mesmo consegue atrair maior quantidade de moléculas de água.

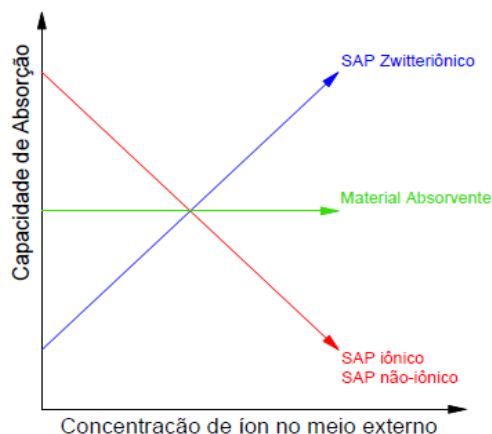


Figura II.15: Comparação entre a capacidade de absorção para matérias absorventes e superabsorventes em função da concentração de íons no meio externo.

II.4.2. Tipos de Crosslink

Ligações cruzadas ou *crosslinks*, como são mais conhecidos, têm um papel fundamental na estrutura dos SAPs, visto que, em sua ausência, o polímero se solubilizaria em água, tornando-se inútil como superabsorvente (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). *Crosslinks* podem ser classificados em:

- Ligações covalentes estáveis que mantêm as propriedades do polímero constantes, tais como capacidade de absorção e rigidez (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). *Crosslinks* covalentes podem ser formados por:

Copolimerizações de monômeros com comonômeros di-, tri- ou multivinílicos, chamados de agentes de *crosslink*. Exemplos de comonômeros multivinílico são mostrados na Figura II.16 e na Tabela A1.7 do Apêndie I;

- Enxerto de compostos naturais e sintéticos como amido e ácido poliacrílico como mostrado na Figura II.9. Neste tipo de ligação cruzada, tanto o ácido poliacrílico e amido ajudam na absorção de água;
- Pós-reações do grupo funcional, como o grupo carboxílico, com componentes multifuncionais como diálcools, triálcools, ou diésters, como mostrado na Figura II.5 e Figura II.10;
- Reações dos próprios grupos funcionais entre si, como do copolímero amido-g-acrilonitrila derivado de várias reações entre as cadeias, como mostra a Figura II.17 (SADEGHI & HOSSEINZADEH, 2008).

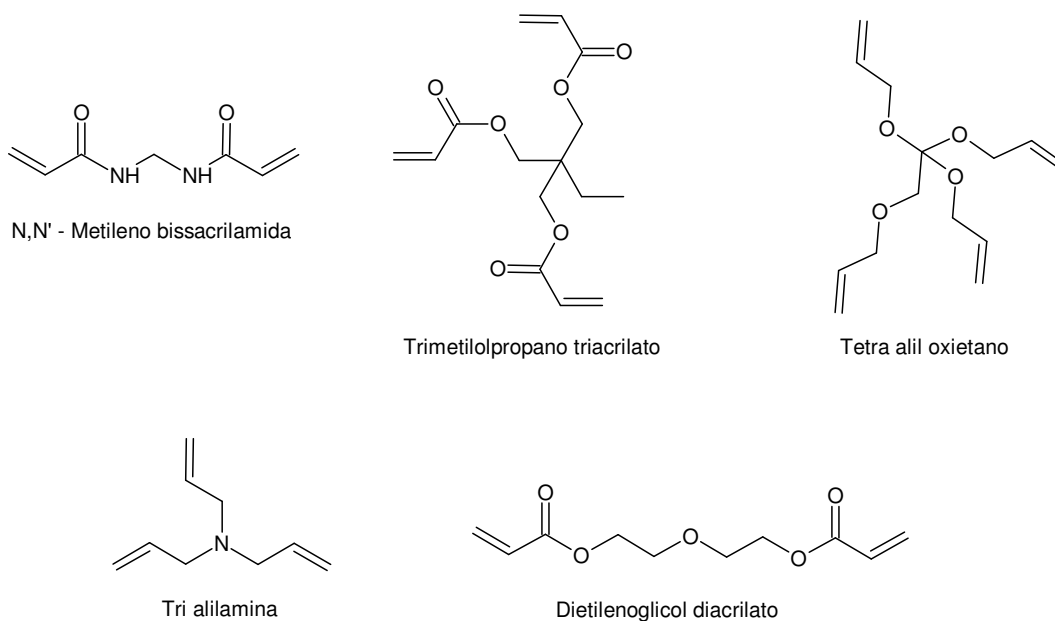


Figura II.16: Comonômeros multivinílicos.

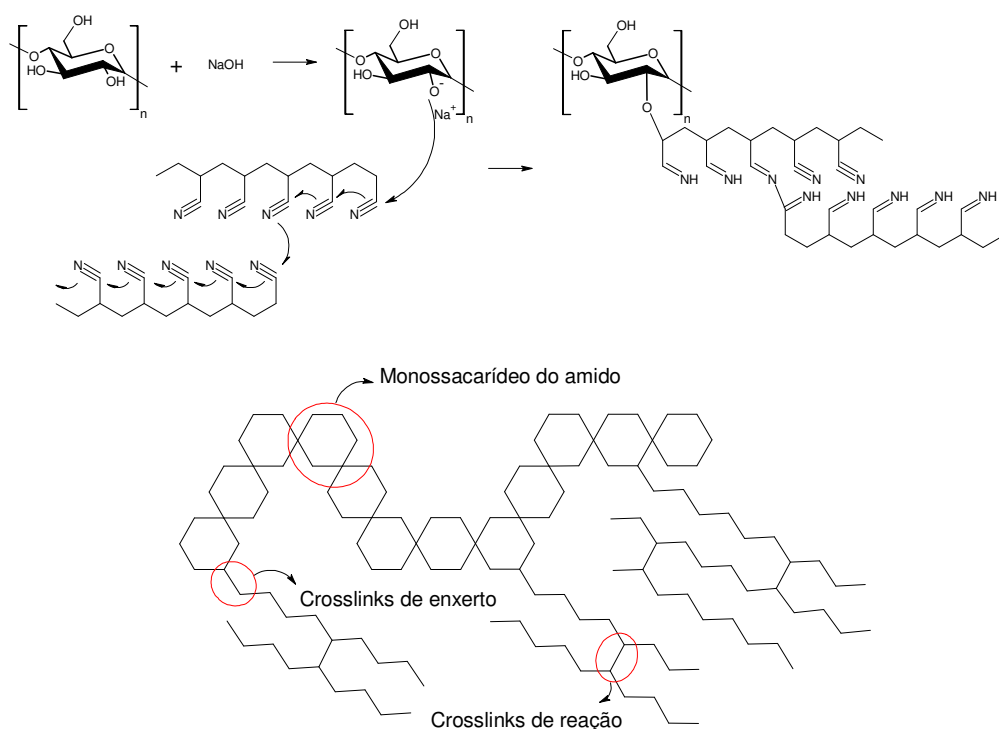


Figura II.17: Reação de formação dos *crosslinks* do copolímero amido-g-acrilamida (figura adaptada)(SADEGHI & HOSSEINZADEH, 2008).

Ligações iônicas por atrações eletrostáticas. Este tipo de *crosslink* é menos estável, pois suas cadeias podem eventualmente se mover, mudando as suas configurações e, portanto, a propriedade do polímero (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998):

- As cadeias podem ter cargas opostas, de maneira que sejam atraídas umas às outras, conforme apresentado na Figura II.18a;
- As cadeias podem ser também formadas por íons multivalentes como Ca^{+2} e Al^{+3} que atraem SAPs aniônicos, conforme exibido na Figura II.18b (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998);

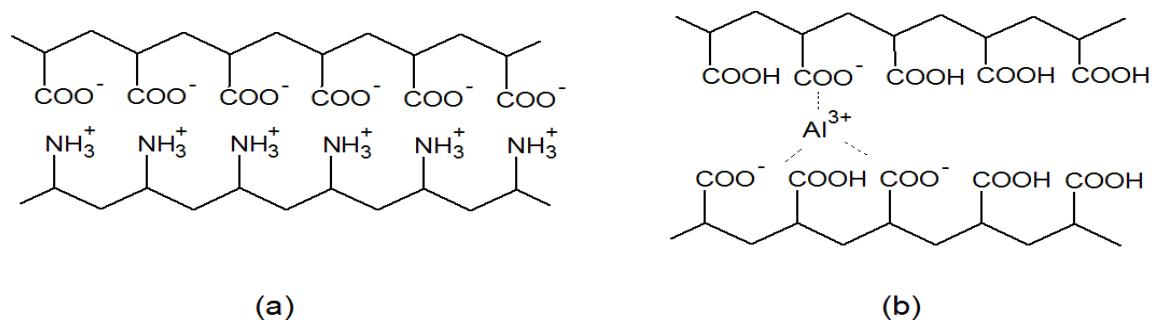


Figura II.18: *Crosslinks* formados pela (a) atração da poliacrilamida com poliacrilato e (b) através do íon alumínio, um cátion multivalente (JABER, 2012).

- Ligações de *hidrogênio* ocorrem por atração entre o elétron de átomos de hidrogênio por elementos mais eletronegativos, normalmente oxigênio. *Crosslinks* formados por ligação de hidrogênio ocorrem com muita frequência, bastando haver um grupo funcional

hidroxila ou ácido carboxílico. No entanto, estes são mais instáveis, o aumento de temperatura pode facilmente desfazê-los.

Crosslinks podem também ser formados por diferentes combinações como um SAP que possui comonômeros divinílicos e cátions trivalentes. A escolha certa do tipo de *crosslink* e suas combinações são extremamente importantes e podem fazer toda a diferença na propriedade do SAP. Em aplicações higiênicas, por exemplo, é comum realizar-se pós-tratamento com objetivo de aumentar a densidade de *crosslink* na superfície da partícula, evitando, assim, o indesejado efeito *gel-blocking* para essa aplicação. Componentes multifuncionais como diálcools e diesters e cátion tri- ou tetravalentes como Al^{+3} são mais adequados para esse tratamento, pois possuem mobilidade reduzida que os impede de avançar para o centro da partícula, favorecendo uma maior densidade de *crosslink* na superfície da partícula (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

II.4.3. Estrutura da partícula

Porosidade e forma da partícula são aspectos físicos na estrutura do SAP que têm grande importância em suas propriedades. A porosidade influencia o tipo de absorção da partícula, que pode ser por mecanismo de convecção ou difusão, ou seja, devido à pressão capilar ou à diferença de concentração, respectivamente, conforme discutido anteriormente. Em relação a sua porosidade, polímeros superabsorventes podem ser classificados como:

- SAP *não-poroso*. A distância entre os *crosslinks* entre 10 e 100 Å representa uma estimativa do volume livre, ou seja, o espaço disponível entre as cadeias macromoleculares onde ocorre a difusão do soluto. As cadeias poliméricas são densamente “empacotadas” de forma a limitar severamente o transporte de solutos, logo os *crosslinks* servem como barreiras para a difusão. Sua principal aplicação é em lentes de contato e músculos artificiais (GANJI; VASHEGHANI-FARAHANI; VASHEGHANI-FARAHANI, 2005; LOWMAN, 2008);
- SAP *micro-poroso* tem poros com tamanho entre 100 e 1000 Å. Como o tamanho do poro se aproxima do tamanho do soluto que se difunde, o transporte do soluto ocorre por uma combinação de difusão molecular e convecção. Quando o soluto for termodinamicamente compatível com o polímero, pode ocorrer partição significativa do soluto no interior das paredes dos poros. A sua principal aplicação é em biomedicina e como liberador de drogas de forma controlada (GANJI; VASHEGHANI-FARAHANI; VASHEGHANI-FARAHANI, 2005; LOWMAN, 2008);
- SAP *macro-poroso* tem poros de grandes dimensões, normalmente entre 0,1 e 1,0 μ. Tipicamente, os poros destes SAPs são muito maiores do que as espécies que se difundem. Neste caso, os poros são suficientemente grandes para que o coeficiente de difusão do soluto possa ser descrito como o coeficiente de difusão do soluto nos poros cheios de água. O processo de transporte de solutos é dificultado pela presença da malha macromolecular. São principalmente usados em fraldas descartáveis e absorvente feminino (GANJI; VASHEGHANI-FARAHANI; VASHEGHANI-FARAHANI, 2005; LOWMAN, 2008);

- SAP *superporoso* absorve água rapidamente por canais interconectados, similar a materiais absorventes como algodão e polpa de celulose. SAPs superporosos incham rapidamente atingindo o estado de equilíbrio independentemente de seu tamanho. A propriedade de inchamento muito rápido é baseada na absorção de água através da estrutura porosa aberta por força capilar. A cinética do inchamento é influenciada predominantemente pela estrutura interna do poro e não pela porosidade da superfície. Sua principal aplicação é em tratamento gastrointestinal e engenharia de tecido (GANJI; VASHEGHANI-FARAHANI; VASHEGHANI-FARAHANI, 2005). Devido aos seus grandes poros e cavidades, o polímero superporoso tem características absorptivas que se aproximam de matérias absorventes.

Partículas porosas possuem por definição maior área superficial e, quanto maior a área superficial por volume, maior o espaço para água penetrar na partícula. Uma maior capacidade de absorção também pode ser obtida por diferentes formatos da partícula de SAP. Partículas de polímeros superabsorventes podem ter as seguintes formas:

- Formato *granular*, mais comum por ser facilmente preparado por polimerização em solução (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Devido ao seu formato irregular, sua absorção pode variar significativamente em diferentes partículas;
- Formato *esférico*, formato padrão de uma polimerização em suspensão inversa;
- Formato de *fibra* ou *elipsoide*, absorve maior quantidade de água por ter maior razão da área superficial por volume. Partículas neste formato são produzidas por suspensão inversa e podem ser usadas como toalhas ou compressas para usos higiênicos ou cirúrgicos que requerem alta absorção;
- Formato em *espiral*, formato de partículas contorcidas que possuem altíssima razão da área superficial por volume. Partículas nesse formato são produzidas ao se utilizar iniciador que reagem com a água em polimerização em suspensão inversa (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998);
- Formato de *filme*, formato que oferece vantagens de desempenho em SAPs comerciais pois, quando usado em fraldas, a partícula não tende a rolar e se acumular no centro da fralda, sendo bastante eficiente (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

As propriedades e indicadores de qualidade citados anteriormente podem ser relacionados qualitativamente com a concentração de monômero, agente de *crosslink* e iniciador, assim como fatores estruturais, como porosidade (PR) e razão área superficial por volume (AV), e fatores externos como concentração do meio externo (CE) e temperatura do meio (TM) como mostra a Figura II.19, baseada no trabalho desenvolvido por Zohuriann-Mehr (2008). A absorção sobre pressão (AUL), por exemplo, é uma propriedade importante para aplicações higiênicas e de agricultura, pois demandam uma alta absorção sob carga, visto que o polímero sofre constante pressão do peso do bebê e da terra em que é coberto. De acordo com a Figura II.19, para favorecer a AUL, deve-se aumentar a concentração de *crosslink* e diminuir a porosidade e as concentrações de iniciador e monômero. Aplicações de construção civil e cabos elétricos, ao contrário de aplicações para higiene pessoal, demandam um polímero que sofra *gel-blocking* para ajudar na impermeabilidade. Assim, um polímero com baixa concentração de *crosslink* tornar-se-ia útil. SAPs utilizados em aplicações têxteis, medicinal e agricultura, como veículo transportador de agroquímicos, devem possuir baixa

retenção (RT) para ajudar a troca de fluidos e substâncias com o meio externo. Assim, um polímero com alta razão área por volume e porosidade podem se tornar mais adequado por facilitar a liberação de substâncias (ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008).

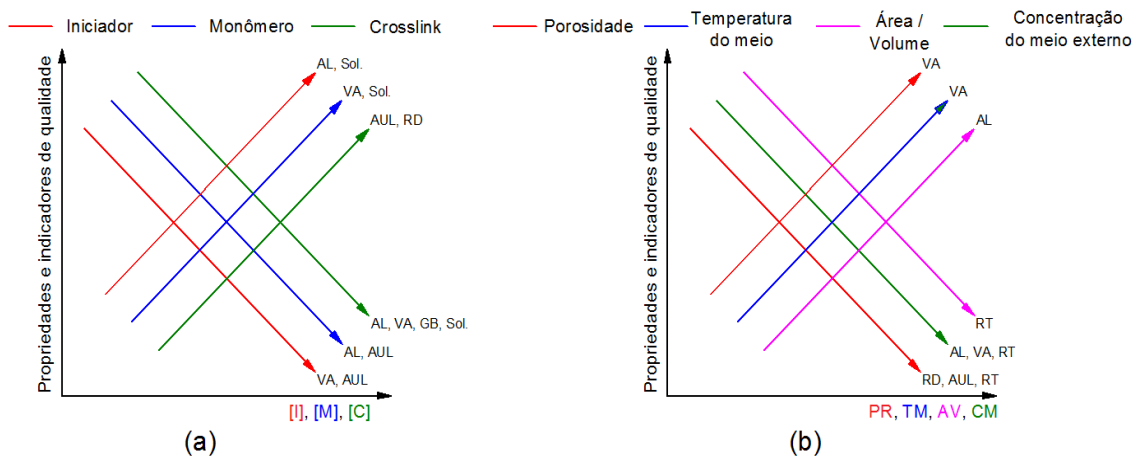


Figura II.19: Variação das propriedades do SAP com o aumento a) da concentração de iniciador [I], monômero [M], e *crosslink* [C] e b) porosidade (PR), temperatura do meio (TM), razão área superficial por volume (AV) e concentração do meio externo (CM)(ZOHURIAAN-MEHR).

Desde que SAP começou a ser industrialmente produzido, diversas mudanças ocorreram em suas propriedades para melhorar o desempenho. No início da década de 1970, polímeros superabsorventes eram produzidos com alta Absorção Livre (AL), e praticamente nenhuma Absorção Sobre Pressão (AUL). O teor de monômero remanescente (MR) também foi bastante reduzido ao longo dos anos como pode se ver pela Figura II.20 (ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI, 2008).

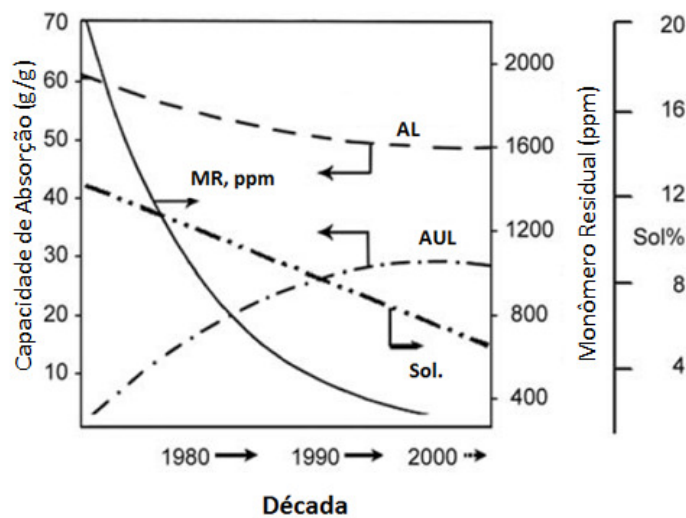


Figura II.20: Evolução das propriedades dos SAPs (figura adaptada) (ZOHURIAAN-MEHR & KABIRI).

II.5 Conclusão

Polímeros superabsorventes são partículas que tem como principal característica a absorção e retenção de grande quantidade de água ou solução aquosa. Tais características fazem do polímero bastante útil para produção de produtos de higiene pessoal como fraldas descartáveis ou absorventes feminino, além de outras aplicações como agricultura, construção civil e farmacêutica.

Polímeros superabsorventes possuem uma rede polimérica tridimensional na maioria das vezes composta por monômero monovinílico e agente de *crosslink*. Este último é responsável por manter as cadeias unidas evitando que as mesmas sejam dissolvidas em água. Agentes de *crosslinks* podem ser realizadas por ligações covalentes estáveis, atrações eletrostáticas e por ponte de hidrogênio.

Monômeros monovinílicos também têm diversas classificações de acordo com sua origem (sintético ou naturais) e presença ou ausência de carga (não-iônico e iônico). Junto com a variedade de outras propriedades e condições de produção, como meio reacional e concentração da matéria-prima, há inúmeras possibilidades de se produzir um polímero superabsorvente, cada um podendo ser mais ou menos apropriado para uma específica aplicação.

No próximo capítulo serão detalhados as aplicações de polímero superabsorvente junto com o mercado mundial, latino americano e brasileiro. Será dada ênfase as principais empresas produtoras de SAPs e de higiene pessoal assim como os monômeros mais usados para produção de SAP.

Tendo em vista a apresentação das características gerais de polímero superabsorvente neste capítulo, no seguinte serão abordadas as aplicações de polímero superabsorvente com ênfase em: higiene pessoal, agricultura e construção civil. Também serão explicitadas propriedades importantes para cada aplicação: absorção sobre pressão, retenção e velocidade de absorção.

CAPÍTULO III- MERCADO/APLICAÇÃO

III.1. Introdução

Quando polímero superabsorvente (SAP – *Superabsorbent Polymer*) passou a ser utilizado nas fraldas descartáveis e absorventes feminino no final da década de 1970 houve uma revolução no mercado: o produto era mais eficiente, leve, e barato (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010). Atualmente, o produto está em ascensão, como mostra a Figura III.1. Sua produção em 1986 foi de 54,8 mil toneladas; em 1995 a produção aumentou em mais de 14 vezes comparada à década anterior. A capacidade mundial para 2016 é estimada em 2,7 milhões de toneladas de SAP (ADM, 2015; Arkema, 2015; BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; Gupta Verlag, 2015; Nonwovens-industry, 2015; Ohmura, 2008; Shokubai, 2015; Sumitomo Seika, 2015; Toyota Tsusho, 2015; Zibo Yichi International Trading, 2015). Esses números foram obtidos através de diversas fontes devido à dispersão de dados quanto à produção, sendo alguns destes retirados diretamente das empresas produtoras de SAP.

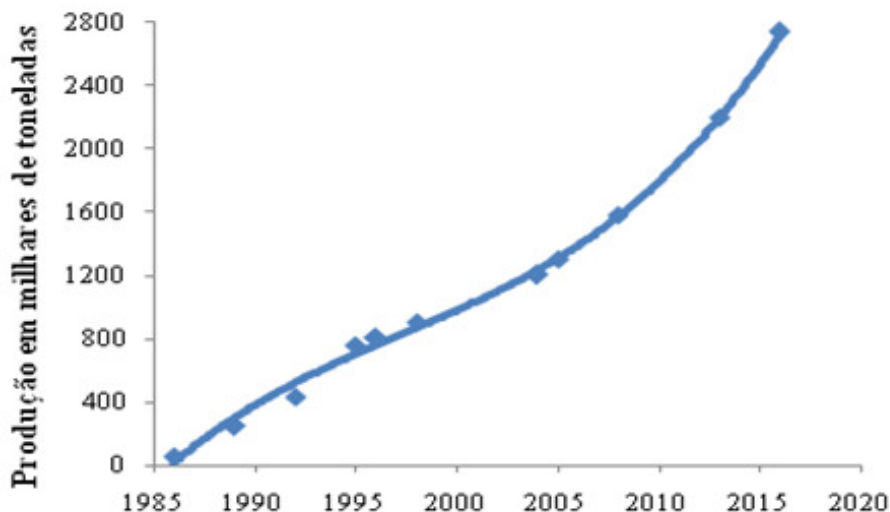


Figura III.1: Produção mundial de SAPs em milhares de tonelada nos últimos anos (ADM, 2015; Arkema, 2015; BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; Gupta Verlag, 2015; Nonwovens-industry, 2015; Ohmura, 2008; Shokubai, 2015; Sumitomo Seika, 2015; Toyota Tsusho, 2015; Zibo Yichi Intern).

Nesse capítulo serão vistos as principais empresas produtoras de polímeros superabsorventes, onde estão localizadas e capacidade de produção assim como os principais fabricantes de fraldas e absorventes femininos no mundo e no Brasil. Nesse capítulo também serão vistos as principais aplicações de SAPs, monômeros mais usados por centros de pesquisas e como as propriedades vistas no Capítulo II se relacionam com as aplicações.

III.2. Produção Industrial

Grandes empresas têm enxergado o potencial que polímeros superabsorventes possuem mundialmente, por isso os grandes fabricantes tem cada vez mais expandido seu mercado para novos consumidores como América Latina e Ásia. Esta seção apresenta o mercado de SAPs e produtos de higiene pessoal no âmbito mundial e nacional.

III.2.1. Mercado mundial

SAP tem um importante papel na economia mundial graças à sua versatilidade, que atrai grande interesse dos centros de pesquisas ao redor do mundo, seja em universidades ou empresas. São sete os principais fabricantes de SAPs no mundo: Nippon Shokubai; BASF; Evonik; Sumitomo Seika; San-Dia Polymers; LG Chem e Taiwan Plastics. A maioria de suas fábricas está localizada nos Estados Unidos, Europa e no sudeste asiático como mostrado na Tabela III.1. Novas plantas de SAP na China, Brasil, Coréia do Sul, França e Arábia Saudita começarão sua produção dentro de pouco tempo, de tal forma que a capacidade global para 2016 é estimada em 2,7 milhões toneladas de SAP, como já mencionado (Arkema, 2015; Shokubai, 2015; Gupta Verlag, 2015; Sumitomo Seika, 2015; Toyota Tsusho, 2015; Zibo Yichi International Trading, 2015; ADM, 2015).

Tabela III.1: Localização e capacidade em toneladas de SAP estimada para 2016 (Arkema, 2015; Shokubai, 2015; Gupta Verlag, 2015; Sumitomo Seika, 2015; Toyota Tsusho, 2015; Zibo Yichi International Trading, 2015; ADM, 2015).

	Nippon Shokubai	BASF	Evonik	Sumitomo Seika	San-Dias Polymers	LG Chem	Taiwan Plastics	Total
EUA	60.000	215.000	240.000					595.000
Japão	370.000			130.000	130.000			580.000
China	30.000	60.000		150.000	230.000		40.000	520.000
Europa	60.000	235.000	186.000	47.000				528.000
Coréia S.				59.000		106.000		165.000
Indonésia	90.000							90.000
Arábia S.			80.000					80.000
Singapura				69.000				69.000
Brasil		60.000						60.000
Taiwan							40.000	40.000
Tailândia		20.000						20.000
Total	610.000	590.000	506.000	455.000	360.000	106.000	80.000	2.707.000

Segundo o site da Nonwovens-Industry, apesar de a capacidade de produção mundial apresentar um aumento em 14 % de 2012 para 2013, a demanda mundial por polímeros superabsorventes ainda é maior que a produção (OHMURA, 2008). Em Setembro de 2012 houve um acidente em Nippon Shokubai em Himeji, Japão, fazendo com que a empresa deixasse de produzir 320 mil toneladas (OHMURA, 2008). Em Junho de 2013 a empresa conseguiu recuperar parte da produção, 180 mil toneladas. A planta da Nippon Shokubai na

Indonésia tem capacidade total de produzir 90 mil toneladas, mas no ano de 2012 foi capaz de produzir somente 30 mil toneladas. Nippon Shokubai inaugurou em 2013 uma planta de SAP em Cilegon, Indonésia, capaz de produzir 90 mil toneladas de SAP por ano (OHMURA, 2008).

A BASF está expandindo seu mercado em países em desenvolvimento. Uma nova planta iniciou operação em abril de 2014 em Nanquim, China, com uma produção de 60 mil toneladas de SAP por ano. Outra planta de SAP em Camaçari, Bahia-Brasil, com a mesma capacidade, foi inaugurada em 19 de Maio de 2015. A BASF ainda estuda a possibilidade de construir uma nova planta em Kuantan, Malásia (Revista do Fornecedor, 2011). San-Dias Polymer anunciou um investimento de 80 mil toneladas em produção de SAP em Nantong na China para 2015 (Gupta Verlag, 2015). Uma *joint-venture* da Evonic com a Saudi Acrylic Polymer inaugurou em setembro de 2013 uma nova planta no Oriente Médio, em Al-Jubail na Arábia Saudita. Esta planta é capaz de produzir 80 mil toneladas de SAP anualmente (Sumitomo Seika, 2015). No mesmo mês Sumitomo Seika inaugurou uma planta de SAP em Carling, França, aumentando a produção de 20 mil para 47 mil toneladas anualmente. A empresa anunciou ainda para maio de 2016 uma nova planta capaz de produzir 59 mil toneladas em Yeosu, Coréia do Sul (Toyota Tsusho, 2015; Zibo Yichi International Trading, 2015). Nippon Shokubai anunciou um aumento de 50 mil toneladas por ano na sua planta em Himeji, Japão e informa que planeja um aumento na produção de sua fábrica na Bélgica (Gupta Verlag, 2015). Wanhua Chemical anunciou um projeto de 120 mil toneladas de SAP, com expectativa inicial de se produzir 30 mil toneladas de SAP para o final de 2014 (ADM, 2015). Archer Daniels Midland (ADM) espera produzir em breve SAP a partir de amido em Colombo, Sri Lanka podendo ser a primeira planta de alta produção a partir de um produto não-sintético, o que talvez se torne uma tendência mundial devido à preocupação com as questões ambientais (BELLO, 2008). Como se pode notar pelos números e localizações variadas, a importância de SAP pode ser entendida como de caráter mundial. Portanto, dadas as especificidades do produto, é necessário que sejam explicitadas as propriedades que o tornam tão especiais.

O mercado de fraldas na Ásia e América do Sul é uma forte promessa, somente 14 % da população na Ásia tem condição financeira de comprá-las. Portanto, investir em plantas locais reduzirá os custos de transporte, tornando-as mais acessíveis para a população. Por outro lado, nos Estados Unidos, Canadá e oeste europeu, apesar de a porcentagem de crianças que usam fraldas descartáveis é de 93-94 %, o mercado nestes países não deve mudar muito em função das baixas taxas de natalidade (ICIS, 2015).

A maior parte do polímero superabsorvente produzido pelas maiores empresas é destinada a produtos de higiene pessoal: fraldas infantis, fraldas geriátricas e absorventes femininos (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). As grandes empresas estabelecem parceria com fabricantes de fraldas e absorventes. No entanto, a demanda por SAPs aumentou muito nos últimos anos, além da capacidade de produção mundial, fazendo que os fabricantes de produtos de higiene pessoal procurassem outros fornecedores. Tal situação tornou a concorrência entre as empresas mais acirrada nos últimos anos e talvez isso desperte o interesse das empresas produtoras de SAPs para novos ramos, visto que o mercado de SAPs em cabos elétricos, agricultura e têxtil têm crescido em cerca de 3 % e mostra grande potencial (Google Finance, 2015).

III.2.2. Empresas produtoras de SAP

III.2.2.1. Nippon Shokubai

Nippon Shokubai é uma empresa japonesa fundada em 1941, líder mundial em produção de polímero superabsorvente, a empresa possui atualmente 8.907 trabalhadores consolidados (Google Finance, 2015). Além de polímeros superabsorventes a empresa também produz óxido de etileno, ácido acrílico, folhas de zircônio e células automotivas catalíticas, anidrido maleico e derivados. A empresa possui também um centro de pesquisa de polímeros superabsorventes que desenvolve pesquisas básicas, novos produtos e desenvolvimento de processo e descoberta de novas aplicações para serviços técnicos (Nippon Shokubai, 2014). A empresa teve faturamento de US\$ 2,9 bilhões no ano fiscal de 2014, sendo que US\$ 1,3 bilhão foi com produtos químicos funcionais ao qual SAP faz parte. O lucro líquido total da empresa foi de US\$ 102,1 milhões (Nippon Shokubai Annual Report, 2014).

III.2.2.2. BASF

BASF é uma empresa química alemã fundada em 1865 com sede em Ludwigshafen líder em produtos químicos. A empresa possui unidade de produção em 39 países, 113.292 empregados e um portfólio de 8.000 produtos que oferecem importantes contribuições para os seguimentos de produtos para agricultura e nutrição, química, produtos de performance, plásticos e petróleo e gás (Google Finance, 2015; BASF Annual Report, 2014). Em 2014 a empresa investiu cerca de US\$ 477,3 milhões em pesquisa de produtos de performance (BASF Annual Report, 2014). A empresa faturou em 2014 US\$ 98,8 bilhões, sendo que US\$ 20,7 bilhões foi com produto de performance, categoria em que se encontra os polímeros superabsorventes, e o lucro líquido total da empresa foi de US\$ 6,8 bilhões (BASF Annual Report, 2014).

III.2.2.3. Evonik

Evonik é uma empresa alemã que trabalha com esse nome desde 2007, mas sua história começa em 1843. É uma das maiores empresas de especialidades químicas do mundo, tem produção em 24 países e possui 33.241 empregados (Evonik Annual Report, 2014). Suas atividades se concentram principalmente nas áreas de saúde, nutrição, eficiência de recursos e globalização. A empresa faturou em 2014 US\$ 17,1 bilhões, sendo que US\$ 5,5 bilhões foi com o seguimento *Consumer, Health & Nutrition* ao qual SAP está incluso. O lucro líquido total da empresa em 2014 foi de US\$ 757,4 milhões (Evonik Annual Report, 2014).

III.2.2.4. Sumitomo Seika

Sumitomo Seika é uma empresa japonesa fundada em 1944, possui 30.396 funcionários (Google Finance, 2015; Sumitomo Seika Annual Report, 2014). A empresa, que acaba de anunciar uma nova planta de SAP em 2016 na Coréia do Sul, também trabalha com polímeros solúveis em água, emulsões, látex, plásticos em pó e materiais funcionais. A empresa também possui um laboratório de pesquisa em polímeros superabsorvente. A empresa teve um lucro bruto de US\$ 8,5 bilhões no ano fiscal de 2014 (Sumitomo Seika Annual Report, 2014).

III.2.2.5. San-Dia Polymers

San-Dia Polymers é uma empresa japonesa fundada em 1949 sob o nome de *Sanyo Oil & Fat* possui atualmente 1.917 empregados consolidados (Google Finance, 2015). A empresa acaba de anunciar que a planta da China irá aumentar sua capacidade para 260 mil toneladas por ano. Além de polímero superabsorvente a empresa produz surfactantes para xampus e detergente, matérias que são base para cosméticos (Sanyo Chemical, 2015). A empresa faturou US\$ 1,2 bilhão no ano fiscal de 2014, sendo que US\$ 458,4 milhões foram com o seguimento *Tolletries and Health Care* ao qual SAP pertence (San-Dias Polymer Annual Report, 2014).

III.2.2.6. LG Chem

LG Chem é a maior empresa de produtos químicos da Coréia do Sul fundada em 1947. A empresa possui 13.936 empregados em 15 países (Google Finance, 2015). A empresa possui um centro de pesquisa em polímeros superabsorventes para desenvolver novas tecnologias. Além de polímero superabsorvente a empresa produz ácido acrílico, látex, PVC, polipropileno (LG Chem, 2015). A empresa faturou em 2014 US\$ 21,4 bilhões sendo US\$ 16,2 bilhões referente a produtos petroquímicos ao qual SAP faz parte. A empresa teve também lucro líquido total de US\$ 810,9 milhões (LG Chem Annual Report, 2014).

III.2.2.7. Taiwan Plastic

Taiwan Plastic ou Formosa Plastic Co é uma empresa taiwanesa fundada em 1954. A empresa possui 6.784 empregados (Google Finance, 2015). Além de polímero superabsorvente a empresa produz polipropileno, PVC, poliolefinas, plásticos, acrilonitrila, metil metacrilato, acetonitrila. A empresa investe anualmente mais que US\$ 16,5 milhões (Novo Dólar Taiwanês) em desenvolvimento de novos produtos e para melhorar a produção (Formosa Plastics, 2015). A empresa, que possui cerca de 6.170 empregados, faturou em 2013 US\$ 6,2 bilhões e teve lucro de US\$ 761,8 milhões (Taiwan Plastic Annual Report, 2013).

III.2.3. Mercado brasileiro

Até 2014 todo ácido acrílico e polímero superabsorvente produzido no Brasil eram importados. A sua produção nacional começou em 19 de Maio de 2015 com a inauguração da primeira planta de superabsorvente da América Latina em Camaçari, Bahia pela BASF. A fábrica terá capacidade de suprir as necessidades de ácido acrílico, acetatos e polímeros superabsorventes não somente do Brasil, mas de toda a América Latina (ALBUQUERQUE, 2011; MAIA, 2011; IBGE, 2015).

Esse empreendimento só tornou-se possível graças a uma parceria da BASF com a Braskem, que fornecerá matéria-prima e utilidades. A produção de ácido acrílico fará que o país economize US\$200 milhões com a substituição de produtos importados e colocará o Brasil na nona posição de maiores produtores de SAP do mundo (ALBUQUERQUE, 2011; MAIA, 2011; Revista do Fornecedor, 2011).

A importação de SAP em 2010, segundo o Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, foi de 54 mil toneladas, um total de US\$ 81 milhões, como mostrados na

Tabela III.2 (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2015). O público consumidor final (mulheres em fase menstrual e crianças de 0 a 4 anos) é estimado em 76 milhões de pessoas somente no Brasil, segundo dados do IBGE de 2010 mostrado nas barras em vermelho da Figura III.2 (IBGE, 2015). Espera-se que o investimento traga um impacto muito positivo para a balança comercial do país de cerca de US\$ 300 milhões ao ano, sendo US\$ 200 milhões por meio da redução de importações e US\$ 100 milhões em função de exportações (BASF, 2015).

Tabela III.2: Importação de polímeros superabsorventes do Brasil (Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior, 2015).

Ano	Importação		
	t	US\$ FOB	US\$FOB/t
2000	11.317,00	11.331.586,00	1.001,30
2001	18.542,00	16.578.430,00	894,1
2002	30.818,00	22.445.460,00	728,3
2003	32.289,00	25.883.852,00	801,6
2004	34.418,00	34.047.428,00	989,2
2005	40.674,00	53.689.424,00	1.320,00
2006	35.917,50	47.610.540,00	1.325,60
2007	41.326,30	47.176.646,00	1.141,60
2008	48.377,30	65.784.216,00	1.359,80
2009	44.678,80	44.705.002,00	1.000,60
2010	54.120,00	81.469.054,00	1.505,30

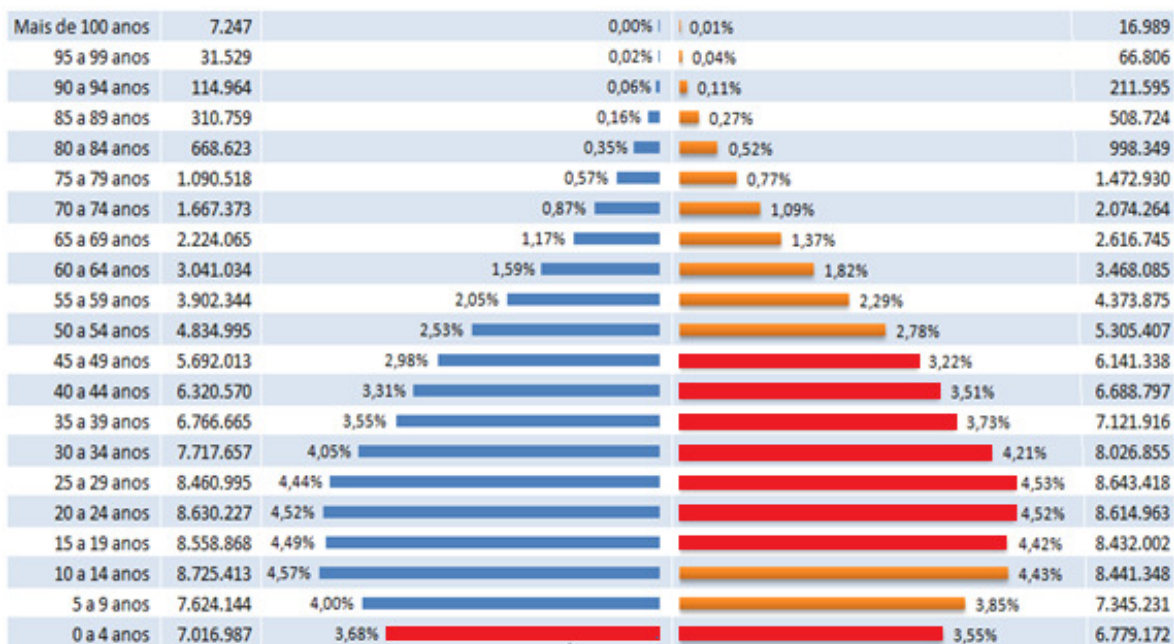


Figura III.2: Pirâmide etária dividida por sexo do Brasil no ano de 2010 (IBGE, 2015).

As classes mais baixas brasileiras têm diminuído muito nos últimos anos. Segundo pesquisas do governo, a classe baixa terá redução de 59 % nos próximos dez anos (Portal Brasil, 2015). O crescimento é comprovado pelo gráfico da Figura III.3 com dados da CPS/FGV de 2014 que compara as classes sociais do Brasil de 1993 e 2014. A nova classe média, como é chamada, tem anseio por produtos de melhor qualidade, e fralda descartável está entre um dos seus desejos. Segundo dados do SAE (Secretaria de Assuntos Estratégicos, 2012) ela foi responsável por R\$881 bilhões com gastos com consumo e é responsável por 78 % do que é comprado no supermercado (Assuntos Estratégicos Presidência da República, 2015).

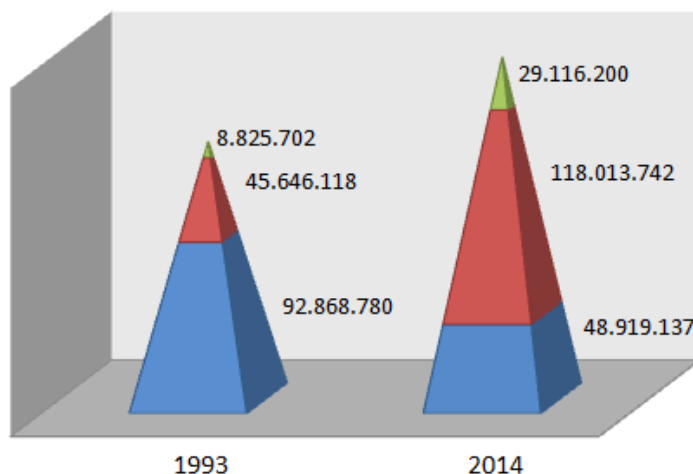


Figura III.3: Classes sociais brasileiras em 1993 e 2014.

Além do uso em produtos de higiene pessoal, polímero superabsorvente também pode ser utilizado no solo para retenção de água. Caso a BASF resolva investir também em SAPs para agricultura, pode encontrar um grande público alvo. Camaçari fica no nordeste brasileiro, local próximo do semiárido, mostrado na Figura III.4. A região tem 969.589,4 km² e é conhecida por ter um clima seco e chuvas escassas. Atualmente a população é de 22 milhões de brasileiros que vivem no semiárido, segundo o site da Asa Brasil (Asa Brasil, 2015).



Figura III.4: Região do semiárido brasileiro.

III.2.4. MERCOSUL e mercado da América Latina

A planta de polímero superabsorvente implantada em Camaçari, Brasil, é responsável pela venda de SAPs em toda a América Latina. A implantação é positiva para a população desses países, principalmente para os países vizinhos, visto que a importação de SAP atualmente é toda dos Estados Unidos, Europa e Ásia. Portanto, passar a comprar SAP do Brasil pode ser mais barato do que comprar em outros países. Para os países pertencentes ao MERCOSUL (Brasil, Argentina, Paraguai, Uruguai e Venezuela), comprar SAP no Brasil é ainda mais vantajoso visto que pelo Tratado de Assunção de 1991 esses países não pagam Impostos de Importação (tarifa alfandegária zero) entre si. Isso pode incentivar mais países a se tornarem membros do MERCOSUL, o que pode deixar a economia local mais forte (Supremo Tribunal Federal, 2015).

Segundo dados da ONU 2014 a população da América Latina para 2015 é de 711 milhões, destes 284 milhões podem ser considerados público alvo (crianças de 0 a 4 anos e mulheres em fase menstrual) o que é um grande mercado ávido por comprar produtos de higiene pessoal mais barato (ONU, 2015).

III.2.5. Fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes

O mercado de polímero superabsorvente está diretamente ligado ao mercado de fraldas descartáveis e absorventes femininos por ser a aplicação mais importante dos SAPs. Fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes femininos têm como matéria-prima polímeros superabsorventes, polpa de celulose e polietileno. Atualmente, existem quatro grandes fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes femininos que são Procter & Gamble (PG), Johnson & Johnson, Kimberly-Clark e SCA (*Svenska Cellulosa Aktiebolaget*). Estas empresas são quatro aglomerados que produzem, além de toda a linha de produtos descartáveis, produtos de higiene oral, alimentos e bebidas, com atuação no mundo inteiro e receitas de bilhões de dólares. A Tabela III.3 apresenta alguns dados dessas empresas. Atualmente, os fabricantes tentam inovações nos componentes dos produtos, na estrutura e na embalagem dos produtos. Absorventes com abas, fraldas diferencias para meninos e meninas, proteção extra para a pele do bebê, melhor adaptação ao corpo, absorventes ultrafinos, noturnos e diurnos.

Tabela III.3: Principais fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes.

Empresa	PG (PG Annual Report, 2014)	Johnson & Johnson (Jonhson & Jonhson Annual Report, 2014)	Kimberly-Clark (Kimberly-Clark Annual Report, 2014)	SCA (SCA Annual Report, 2014)
Origem	Estados Unidos	Estados Unidos	Estados Unidos	Suécia
Fundação	1837	1886	1872	1929
Produção	Fraldas descartáveis, absorventes femininos, produtos farmacêuticos, alimentos e bebidas.	Fraldas descartáveis, absorventes femininos, produtos de higiene oral, bronzeador, produtos farmacêuticos, filtro solar.	Fraldas descartáveis, absorventes femininos, produtos farmacêuticos.	Papeis, Fraldas descartáveis, absorventes femininos, produtos farmacêuticos.
Atuação	Mundo	Mundo	Mundo	Mundo
Faturamento	US\$ 83,1 bilhões	US\$ 74,3 bilhões	US\$ 19,7 bilhões	US\$ 15,3 bilhões
Faturamento (Fraldas e absorventes)	US\$ 15,0 bilhões	US\$ 3,5 bilhões	US\$ 7,0 bilhões*	US\$ 4,6 bilhões
Empregados	118.000	126.500	43.000	43.772

* Correspondente a produtos de higiene para bebês e crianças além de fraldas descartáveis

III.2.6. Fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes no Brasil

Os principais fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes femininos do mundo estão presentes no Brasil, com exceção da SCA que tem como área de atuação a Europa, Ásia, América do Norte e Central. A Figura III.5 mostra os principais fabricantes de fraldas descartáveis no Brasil e a porcentagem de venda em 2000 segundo Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES, 2015).

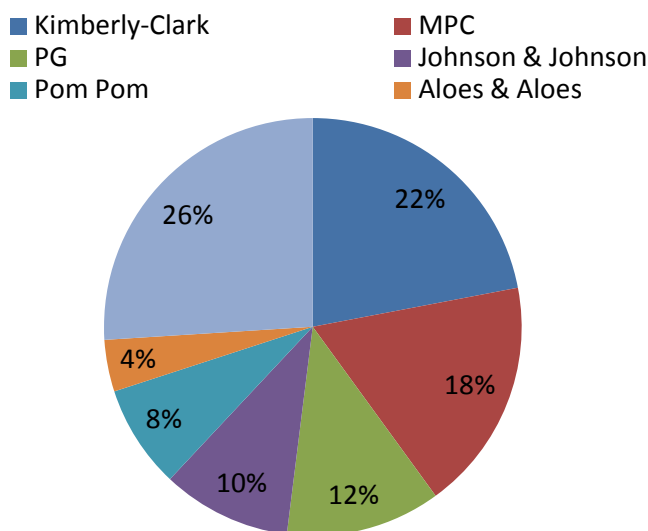


Figura III.5: Principais fabricantes de fraldas descartáveis do Brasil em 2000 (BNDES, 2015).

Até 1990 o mercado de produtos de higiene pessoal era dominado pela Johnson & Johnson que detinha 70 % de participação no mercado (BNDES, 2015). A empresa iniciou suas atividades no Brasil em 1933 no bairro da Mooca em São Paulo com a venda de produtos de uso hospitalar e doméstico como algodão, gaze, esparadrapo (Jonhson & Jonhson, 2015). Em 1934 a empresa trouxe o primeiro absorvente descartável para o Brasil. Na década de 1970 trouxeram as fraldas descartáveis e 1984 trouxeram os protetores solar *Sundown* (Jonhson & Jonhson, 2015). Atualmente, a empresa possui 5 mil empregados, quatro escritórios de vendas, três centros de distribuição e onze fábricas em São José dos Campos em São Paulo que é o maior complexo industrial da Johnson & Johnson no mundo (Jonhson & Jonhson, 2015).

A PG instalou em 1992 uma fábrica de fraldas em Tamboré, São Paulo, e em 1994 instalou a planta de absorvente feminino em Itaquaquetuba, São Paulo. Em 1993 a empresa adquiriu duas marcas locais de absorvente feminino Ela e Livre & Atual. Em 1995 a empresa inaugurou uma fábrica em Louveira em São Paulo e em 1997, com um investimento de US\$ 200 milhões, a empresa adquiriu a marca de detergente em pó da Bombril. Em 1997 a empresa lança as batatas fritas Pringles, detergente em pó Ace e Bold e absorvente feminino Always. Em 2003 a empresa lança a fralda descartável Pampers Básica, adquire a empresa de tintura de cabelos Wella e em 2005 a Gillette. Em 2007 a empresa lança a fralda descartável Pampers Natyrals, *Always* protetor diário, tintura de cabelo Koleston, aparelho de barbear Gillete Prestibarba³ e novas escovas de dentes Oral-B. Em 2008 chega ao mercado brasileiro Pampers Básica Supersec e em 2010 a marca de absorvente feminino Naturella é introduzida no Brasil. Atualmente, a subsidiária brasileira possui 4.200 empregados no escritório em São Paulo e Fábricas em Louveira e Rodovia Anchieta em São Paulo, Salvador na Bahia, Manaus na Amazonas e Rio de Janeiro e Queimados no estado do Rio de Janeiro (PG, 2015).

Kimberly-Clark associou-se à Kenko do Brasil em 1995 para fabricação de fraldas em Suzano, São Paulo, e absorventes em Eldourado do Sul, Rio Grande do Sul. Em virtude da implantação da planta de polímero superabsorvente em Camaçari pela BASF, a Kimberly-Clark construiu em 2013 uma fábrica de fraldas descartáveis e absorventes também em Camaçari, fruto de um investimento de R\$100 milhões (Tribuna da Bahia, 2015). A fábrica será responsável pela geração de 430 empregos a empresa também construiu um centro de distribuição (Kimberly-Clark, 2015). Com isso, a empresa hoje possui cinco mil empregados nas unidades de Eldourado do Sul no Rio Grande do Sul, Correia Pinto em Santa Catarina, Suzano e Mogi das Cruzes em São Paulo e Camaçari na Bahia.

Em 1997 a MPC, uma associação da mexicana Mabesa com a americana Paragon, se instalou no Brasil para fabricação de fraldas em Blumenau, Santa Catarina, e em 1999 construiu outra fábrica de fraldas descartáveis em Aratu, Bahia. Em 2001 a empresa comprou as fábricas da Drypers no Brasil, Argentina e Colômbia e a empresa desativou a fábrica de Blumenau e transferiu as atividades para fábrica de Aratu. A empresa consta hoje com cerca de 1500 funcionários divididos em quatro parques fabris, dois no México, um na Argentina e outro no Brasil e dois escritórios comerciais (Chile e Espanha) responsáveis por gerar US\$700 milhões (BNDES, 2015).

A fabricante de fraldas Pom Pom pertencia ao grupo Pom Pom Produtos Higiênicos Ltda, era detentora das marcas PomPom e Piuí de segmentos infantis e BigFral na categoria

fraldas Geriátricas. Em 2009 a Pom Pom Produtos Higiênicos Ltda foi adquirida pelo grupo Hypermarcas (Pom Pom, 2015).

III.3. Produção em Centros de Pesquisa

Além de SAPs produzidos industrialmente, em sua maioria através dos monômeros ácido acrílico e acrilamida, há diversos centros de pesquisas no mundo interessados no desenvolvimento de novos SAPs que vão além de produtos de higiene pessoal e monômeros ácido acrílico e acrilamida como mostra a Figura III.6 de acordo com um banco de dados criado através de uma pesquisa de artigos de 1990 a 2014 (ver Apêndice I). A publicação de artigos sobre SAPs também tem crescido muito nos últimos anos, no final da década de 1980 a publicação era cerca de vinte artigos científicos enquanto que no final da década de 2000 já estava em mais de cem publicações, como mostra a Figura III.7. Alguns países possuem grande publicação científica, mas que não há uma produção de SAPs pelos principais fabricantes e vice-versa. Países como China, Estados Unidos, Alemanha e Japão se destacam por grande produção industrial e científica de SAPs. O Brasil, por sua vez, aparece entre os 26 outros países da Figura III.6, com 7 publicações no banco de dados, representado 2,3 % do total.

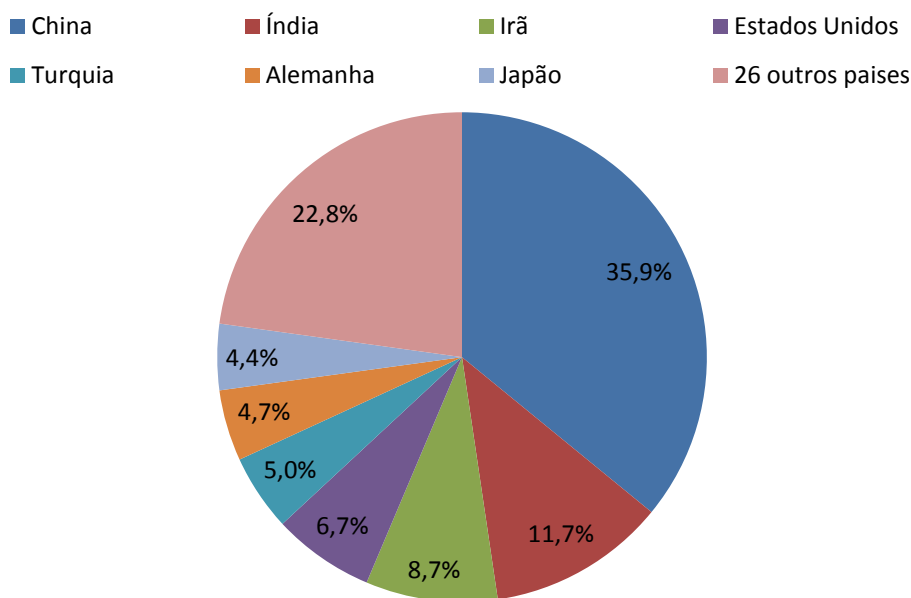


Figura III.6: Países pesquisadores de SAPs de acordo com banco de dados.

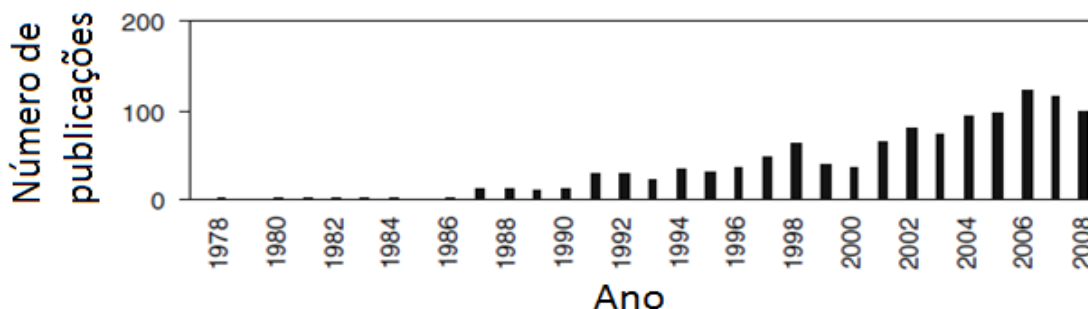


Figura III.7: Número de publicações de SAP em 30 anos (figura adaptada) (ZOHURIAAN-MEHR et al., 2010).

III.3.1. Principais monômeros

Os monômeros mais usados como polímeros superabsorventes são o ácido acrílico e a acrilamida, mostrados na Figura III.8. Pela facilidade de polimerização, baixo custo e possibilidade de neutralização são os mais utilizados pelas indústrias como matéria-prima para produtos de higiene pessoal. As partículas de SAPs são revestidas por polpa de celulose, material absorvente, para aumentar a penetração de fluido corporal na partícula por mecanismos de convecção. As partículas são frequentemente produzidas como granulados de 200 a 800 μm por polimerização em solução ou como fibras por polimerização de suspensão inversa (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010).

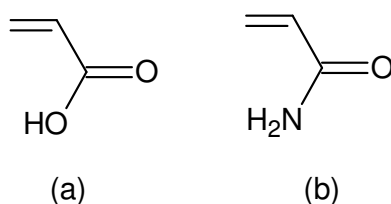


Figura III.8: Estrutura de (a) ácido acrílico e (b) acrilamida.

Através de uma pesquisa de artigos de 1990 a 2014 (ver Apêndice I) foram coletados dados de polímeros superabsorventes e foi possível perceber os principais monômeros utilizados por centro de pesquisa, conforme ilustra a Figura III.9. O ácido acrílico e seus sais acrilatos de sódio e potássio (AA/SA/PA) e acrilamida (AM) junto com vinte e quatro tipos de compostos naturais (24 ON): polissacarídeos como ácido algínico, amido e carboximetilcelulose são os produtos mais utilizados em pequena escala em laboratórios e centros de pesquisas. Além desses também foram usados outros cinquenta e um monômeros (51 OM) diferentes em menor quantidade. O grande uso de compostos de origem natural se deve a preocupação dos centros de pesquisa em produzir um SAP biodegradável, mas infelizmente ainda pouco usado pelas grandes empresas.

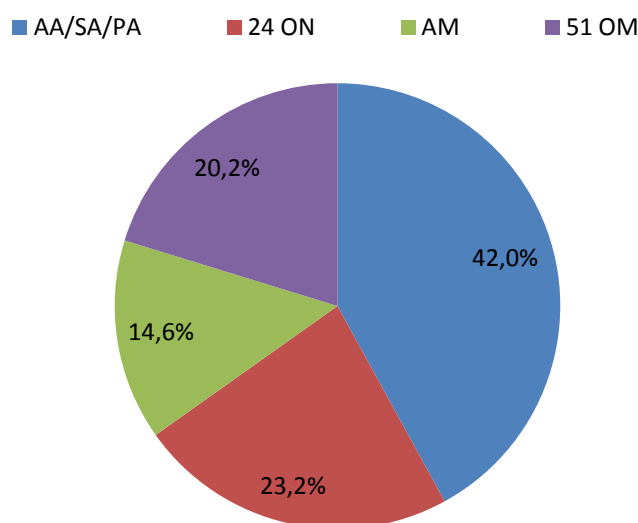


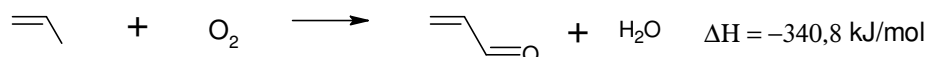
Figura III.9: Monômeros mais usados como SAPs.

III.3.1.1. Ácido acrílico

Ácido acrílico é um ácido orgânico que consiste de um radical vinil ligado a um ácido carboxílico (COOH), como mostra a Figura III.8a. Trata-se de um líquido incolor em condições naturais solúvel em água, alcoóis, éteres e clorofórmio, seu pH é 4,25, sua massa molecular é de 76 g/mol, densidade de 1,05 e tem ponto de fusão e ebulição de 14 °C e 141 °C, respectivamente. É facilmente polimerizado e, para evitar a sua polimerização prematura é comum se utilizar cerca de 200 ppm de MEHQ (*monomethyl ether of hydroquinone* – hidroquinona) em presença de oxigênio (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Além de polímero superabsorvente, ácido acrílico também é usado para adesivos, elastômeros, tintas e revestimentos.

Ácido acrílico é normalmente produzido industrialmente a partir da oxidação catalítica do propeno (C₃H₆), que por sua vez é um derivado de combustíveis fósseis. A reação é conduzida em duas etapas altamente exotérmicas. Oxidação do propeno a propenal (C₃H₄O) como mostrado no esquema abaixo e posteriormente o propenal é oxidado a ácido acrílico em uma nova etapa de acordo com a Figura III.10.

1ª Etapa:



2ª Etapa:

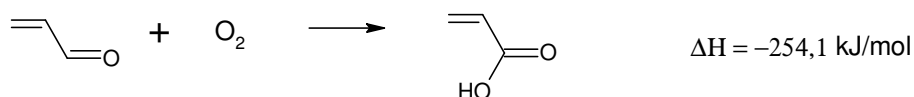


Figura III.10: Oxidação catalítica para produção de ácido acrílico.

A reação em duas etapas aumenta o rendimento da produção de ácido acrílico, para isso são usados dois diferentes tipos de catalisador em diferentes condições operacionais. Na primeira etapa a temperatura de operação fica entre 300 e 350 °C e o catalisador usado é formado por misturas de óxidos metálicos com 90 % de rendimento de propenal. Na segunda etapa é usada uma diferente mistura de óxidos a uma temperatura inferior, entre 220 e 300 °C. Nesta reação há também formação de furfural (C₅H₄O₂) como subproduto proveniente da reação indesejada do propenal com o propeno e em menor quantidade há formação de anidrido maléico, acetaldeído e formaldeído (BELLO, 2008; KAREM *et al.*, 2000). Uma alternativa mais interessante do ponto de vista ambiental é a produção de ácido acrílico a partir do propeno proveniente da cana-de-açúcar produzido pela Braskem (2013), podendo assim produzir ácido acrílico “verde”.

Outro processo de produção de ácido acrílico é através da oxidação direta ou indiretamente do propano. Na oxidação direta o propano é oxidado a propenal e posteriormente a ácido acrílico. Nesse procedimento a conversão é muito baixa, 26 %, o que não compensa a sua produção mesmo com o menor preço do propano comparado com o propeno. Na oxidação indireta o propano é desidrogenado a propeno com uma mistura de ar

rico em oxigênio (90 %) utilizando um catalisador multimetálico a 430 °C. Neste processo, a produção de propeno é muito baixa, mais uma vez não viabilizando a sua utilização (BELLO, 2008; KAREM *et al.*, 2000).

Uma produção alternativa do ácido acrílico, ainda em estudo, é a utilização de fontes renováveis: glicose e glicerina. Estes dois últimos podem ser uma alternativa promissora para o Brasil, tornando o país o único detentor da tecnologia, mas, atualmente, não há garantia quanto a sua viabilidade econômica. A fermentação da glicose e glicerina produz ácido láctico (C₃H₆O₃) e ácido 3-hidroxipropinaldeído, respectivamente, mostrado na Figura III.11 e, com a posterior desidratação catalítica, obtêm-se ácido acrílico (BELLO, 2008; KAREM *et al.*, 2000).

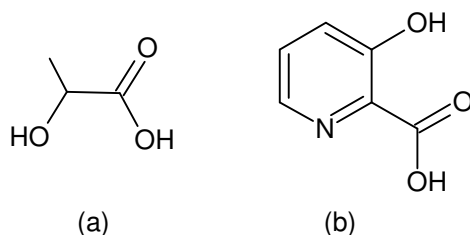


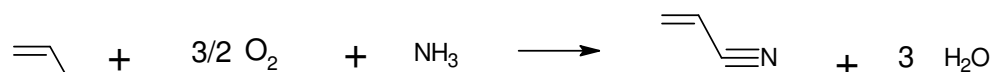
Figura III.11: Produtos intermediários na produção de ácido acrílico provenientes da glicose e da glicerina respectivamente (a) ácido láctico e (b) 3-hidroxipropinaldeído.

III.3.1.2. Acrilamida

Acrilamida é um sólido branco em condições naturais, bastante tóxico e solúvel em água, alcoóis, éteres e clorofórmio. Sua massa molecular é de 71 g/mol, densidade de 1,13 e ponto de fusão de 84,5 °C. Além de polímero superabsorvente, acrilamida também é usado para tratamento de águas residuais, eletroforese em gel, fabricação de papel, processamento de minérios.

Acrilamida é normalmente produzida industrialmente pela hidrólise da acrilonitrila (KIM & HYUN, 2012). Acrilnitrila, por sua vez, é produzida por amoxidação catalítica do propeno, também conhecido como processo Sohio. Neste processo propeno, amônia e ar passam por um reator de leito fluidizado contendo um catalisador a 400-510 °C e 50-200 KPa (American Chemical Society, 2013). O mecanismo da reação é mostrado na Figura III.12.

1ª Etapa:



2ª Etapa:

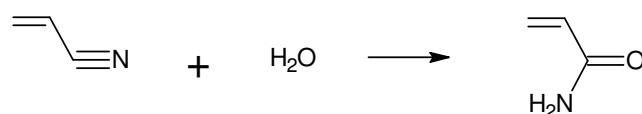


Figura III.12: Amoxidação catalítica do propeno em acrilnitrila e posterior hidrólise para produzir acrilamida.

Uma restrição ao uso da acrilamida é o seu potencial cancerígeno. Em abril de 2002 foi noticiada, na Suécia, a presença de elevados níveis de acrilamida em certos alimentos processados a altas temperaturas. Desde então, tem sido encontrada acrilamida nesse tipo de produto em outros países (ANVISA, 2015). Dessa maneira é fator crucial que a acrilamida quando for polimerizada tenha o mínimo possível de monômeros residuais.

III.3.1.3. Compostos naturais

Compostos naturais ainda não são muito usados pelos maiores fabricantes de polímeros superabsorventes, no entanto centros de pesquisa tem se esforçado na síntese de SAPs que possam ser biodegradáveis. Entre os polímeros naturais mais utilizados estão os polissacarídeos ácido algínico, amido e carboximetilcelulose, mostrados na Figura III.13.

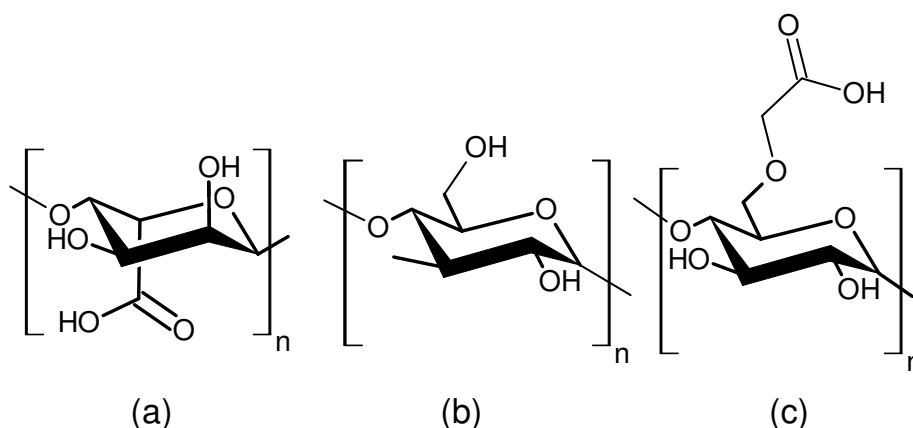


Figura III.13: Estrutura molecular do (a) ácido algínico, (b) amido e (c) carboximetilcelulose.

O ácido algínico, algina ou alginato é um polissacarídeo não-iônico de rápida absorção de água presente nas paredes celulares de algumas algas marinhas pardas da classe *Phaeophyta*. Frequentemente ele é neutralizado com base forte como hidróxido de sódio para formação do polissacarídeo aniônico alginato de sódio como pode se notas nos artigos pesquisados mostrados no Apêndice I.

Amido é uma mistura de dois polissacarídeo, amilose e amilopectina. Amido é encontrado principalmente em batatas, trigo, arroz e milho, sendo um armazenador de energia. É utilizado industrialmente no ramo alimentício e na produção de papéis em pranchas de cartão ondulado.

Carboximetilcelulose é um polissacarídeo não-iônico sintetizado pela reação de celulose com ácido cloroacético. Carboximetilcelulose também pode ser neutralizado com uma base forte como hidróxido de sódio formando o polissacarídeo aniônico carboximetilcelulose de sódio. O processo de síntese do carboximetilcelulose e neutralização é mostrado na Figura III.14.

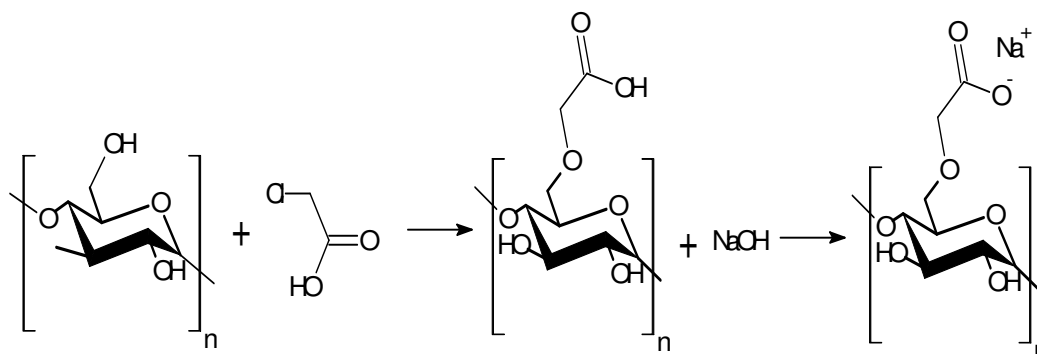


Figura III.14: Reação de síntese do carboximetilcelulose e carboximetilcelulose de sódio.

III.3.2. Aplicações

Polímero superabsorventes são extensamente utilizados como produtos de higiene pessoal, incluindo fraldas geriátricas e absorventes femininos. Porém, quando se refere ao que é publicado ou produzido em pequena escala em universidades, nota-se um foco diferente. Foram coletados 277 artigos publicados de 1990 a 2014, que detalham as diversas aplicações de SAP, se nota que estes artigos não focam em aplicações higiênicas, por ser uma aplicação já consolidada, em seu lugar os centros de pesquisas desenvolvem SAPs para aplicações de construção, agricultura, têxteis, eletricidade, medicinal, tratamento de água entre outros. Foram obtidos dados sobre monômeros, agentes de *crosslink*, iniciador, meios reacionais utilizados nos artigos e com isso foi construído um banco de dados, disponível no Apêndice I.

A habilidade de SAP absorver e reter grande quantidade de água mesmo sob pressão é o que lhe confere diferentes propriedades e aplicações. Este é o motivo do interesse crescente neste produto e, portanto do vigor do mercado em ascensão.

A demanda ou características necessárias de SAP dependem muito fortemente da sua aplicação. Por exemplo, estabilidade por um longo tempo no estado inchado ou habilidade de inchar repetidamente é de menor importância para o uso em fraldas mas, para a aplicação em solos, é decisiva. Outra característica do SAP é a simultânea retenção de líquido e liberação de substâncias de forma controlada via alteração química e força iônica. Tais características fazem do SAP um polímero útil como material impermeabilizante para cabos elétricos e em construção civil. SAPs também podem ser usados como veículo de transporte de drogas para agricultura e com propósitos farmacêuticos devido a sua habilidade de liberar substâncias solúveis de uma forma controlada. Nesta seção, serão detalhadas as diversas aplicações de SAPs como produto de higiene pessoal, agricultura, medicina e construção e serão estabelecidos parâmetros que podem torná-los mais eficientes. Além disso, serão relatados os diferentes aspectos obtidos nos artigos do banco de dados. A Figura III.15 mostra quais aplicações de SAPs não-higiênicas são mais estudadas em artigos e patentes do nosso banco de dados (ver Apêndice I). Aplicação de agricultura é a que possui mais publicações com 43,8 %, seguido por agricultura e tratamento de água com respectivamente 30,9 % e 17,2 %.

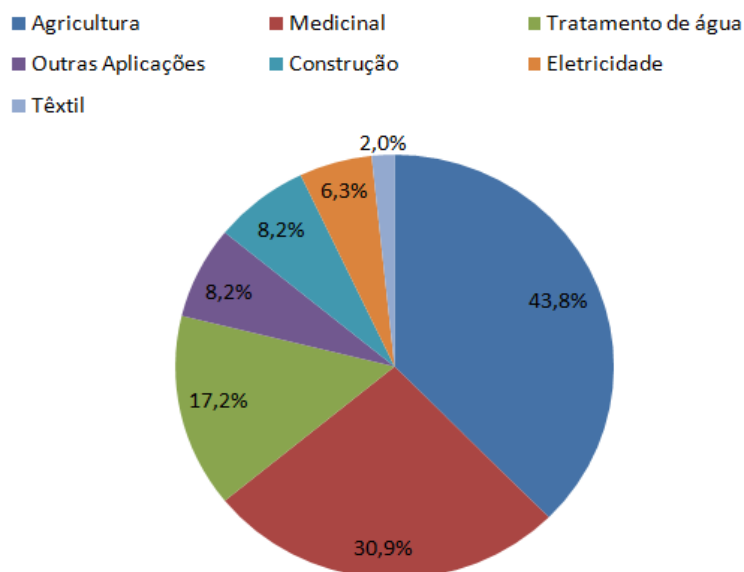


Figura III.15: Aplicações de SAP não higiênicas mais publicadas.

Esta seção será dividida nas aplicações de polímeros superabsorventes: produtos de higiene pessoal, construção, agricultura, eletricidade, têxteis, produtos medicinais, tratamento de água e outros. Será dado foco nas aplicações propostas pelos diversos autores e a partir do banco de dados foi possível gerar gráficos dos monômeros mais utilizados para as aplicações que serão apresentados nesta seção, exceto para aplicação de produtos higiênicos, têxteis e elétricos por não ser o foco dos artigos do banco de dados, por tanto escasso em informações sobre monômeros.

III.3.2.1. Produtos de higiene pessoal

Polímero superabsorvente é utilizado em fraldas infantis, geriátricas e absorventes femininos. O material entrou no mercado para substituir a polpa de celulose. Sua primeira aplicação se deu no Japão no final da década de 1970 em absorventes femininos, e posteriormente, se estendeu para fraldas na França e Alemanha (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010). Em 1983 foram comercializadas fraldas finas contendo de 4 a 5 gramas de SAP e logo em seguida a produção se expandiu para outros países na Ásia, Europa e nos Estados Unidos (ZOHURIAAN-MEHR *et al.*, 2010). A primeira produção de polímero superabsorvente na América Latina está prevista para 2015.

A alta absorção e retenção de água e soluções aquosas, comparada com materiais absorventes, faz do SAP um material bastante útil. O polímero pode absorver água mais que 1000 vezes sua própria massa, mas, quando usado em fraldas, sua absorção é reduzida para cerca de 30 vezes a própria massa devido à presença de íons em fluido corporal (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). No entanto, sua absorção ainda é alta comparada a outros materiais absorventes. Atualmente, SAP e polpa de celulose são usados como mistura, com até 60 % de superabsorvente, para garantir infiltração para a partícula e sua absorção (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Fraldas geriátricas utilizam a mesma tecnologia de fraldas infantis. No entanto, sua aplicação é diferente porque adultos desejam um produto mais discreto, de menor volume, que absorva urina rapidamente, e com maior Capacidade de Absorção, já que o idoso urina em

maior volume que um bebê. Da mesma maneira, absorventes femininos têm o mesmo objetivo de absorver fluido corporal, porém o sangue menstrual é um fluido mais complexo, uma mistura mais viscosa de água, sais e células, dessa maneira a natureza do SAP utilizado em fraldas deve ser diferente da utilizada em absorventes femininos (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Ao final dos anos 1970, somente a capacidade de absorção e retenção era reconhecida como uma propriedade importante, logo SAPs eram produzidos com baixa densidade de *crosslink*, o que promove mais espaços para água e resulta em baixa rigidez, mas tende a formar *gel-blocking* (YOUNG & CHATTERJEE, 1985). Posteriormente, os fabricantes observaram que a alta absorção sobre pressão (AUL) em fraldas é mais importante que alta absorção livre. Os SAPs começaram então a ser produzidos com maior densidade de *crosslink*, logo com menos efeitos de *gel-blocking* (GB) e maior rigidez (RD) e absorção sobre pressão (AUL), como mostrado na Figura II.19, por se entender que o peso do bebê exerce uma pressão sobre as partículas (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). O teor de monômero residual (RM) é outro aspecto importante quando SAPs são usados em fraldas e absorventes femininos, pois o polímero está em constante contato com a pele humana. Para qualquer tipo de monômero, sua quantidade remanescente deve ser reduzida para que não cause danos à saúde.

A questão ambiental é outro importante aspecto na escolha dos componentes do SAP. Após seu uso, fraldas descartáveis e absorventes femininos são descartados, apesar de não serem biodegradáveis. Para obter produtos mais “verdes”, muitos estudos investigam SAPs obtidos a partir de produtos naturais ou novos materiais baseados em celulose renovável para fraldas descartáveis (BRODIN *et al.*, 2012). Outra iniciativa é produzir acrilatos de fontes alternativas de combustíveis fosseis. A Braskem tem produzido propileno da cana-de-açúcar, que podem ser convertidos para ácido acrílico como citado no item III.2.1. Desta maneira é possível produzir acrilatos e SAPs “verdes”, porém isso só diversifica a origem do produto, sem torná-lo mais biodegradável (Braskem, 2015). De maneira equivalente, o ácido acrílico também pode ser produzido a partir da desidratação catalítica do ácido láctico ($C_3H_6O_3$) e da glicerina ($C_3H_8O_3$), ambos provenientes de biomassa, processo de produção esse ainda em estudo (BELLO, 2008).

III.3.2.2. Construção

SAPs têm várias utilidades em construção, como componente de selagem para evitar penetração de água. Se alguma rachadura é formada, o polímero superabsorvente se expande em presença de água, prevenindo sua penetração na estrutura, como ilustrado na Figura III.16 (SHIMOMURA & NAMBA, 1985). Devido a sua característica de selante, SAPs são usados como gaxetas em tubulações, em misturas com cimento e asfalto por formar um gel sólido impermeável que substitui materiais convencionais (MORIYOSHI; FUKAI; TAKEGUSHI, 1990). SAP pode ser adicionado ao concreto, cimento, argamassa ou cerâmica para alcançar características melhoradas de produtos, tais como diminuição do estresse hídrico ou aumento da porosidade. Para aplicações de construção, SAPs que sofram *gel-blocking* e tenham maior retenção são requisitados, assim seria interessante a sua produção com menor concentração de agente de *crosslink* e menor porosidade, como mostrado na Figura II.19. Além disso, deveria ter grande expansão para prevenir infiltração em rachaduras e em estruturas de

concreto. Logo, SAPs iônicos podem ser mais recomendados para essa função, por se expandirem mais que SAPs não-iônicos devido a repulsão entre cargas.

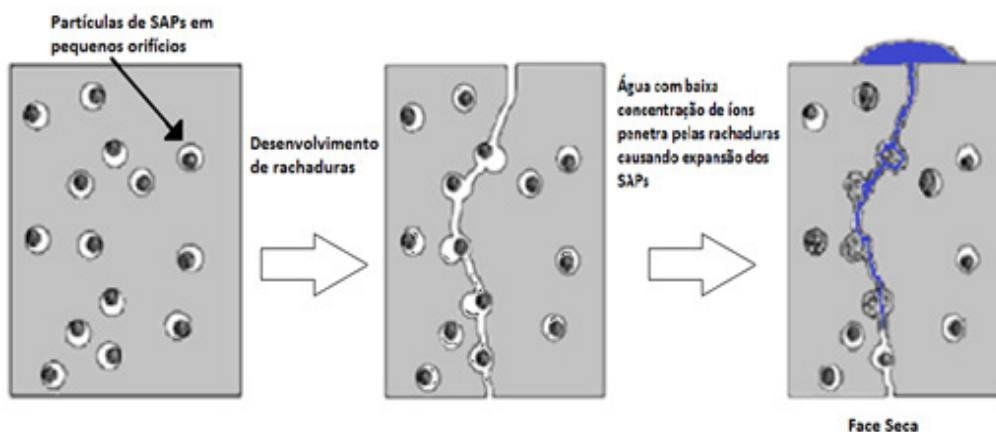


Figura III.16: Utilização de SAP em concreto (figura adaptada) (LEE; WONG; BUENFELD, 2010, 2010).

Polímeros superabsorventes também são usados na preparação de concreto. Bastante utilizado na construção civil, o concreto sofre com o aparecimento natural de rachaduras que, se forem pequenas, não causam grandes danos, mas, se grandes, podem reduzir a estanqueidade e durabilidade do material (LEE; WONG; BUENFELD, 2010). A utilização de SAPs serve para reduzir as rachaduras e conseqüentemente melhorar sua força e utilidade.

SAPs também são usados como aditivo de concreto quando adicionado ao cimento para formar um compósito sólido estabilizador de sólido úmido (Nippon Synthetic Chemicals, 1994). Eles também ajudam a melhorar a força, durabilidade e consistência do concreto e algumas propriedades como redução de absorção de água e amortecimento de vibrações (Sekisui House, 1998; CHUNG, 2004). Polímeros superabsorventes têm sido usados em formulação de remendas no concreto para controlar a necessidade de água para cura de remendo e conexão ao concreto mais antigo e têm sido usados como camada de gel para evitar evaporação de água e fornecer água para a cura da superfície (HAYNES & HEFNER, 1986; Onoda Cement Company, 1987).

Da Tabela A1.1 do Apêndice I foi possível inferir que ácido acrílico (AA), acrilamida (AM), acrilato de sódio (AS) e potássio e três compostos naturais (3 ON) representam 86,5 % dos monômeros mais usados como SAP em aplicações de construção. Os 13,5 % restante representam quatro outros monômeros (4 OM) como mostrados na Figura III.17a.

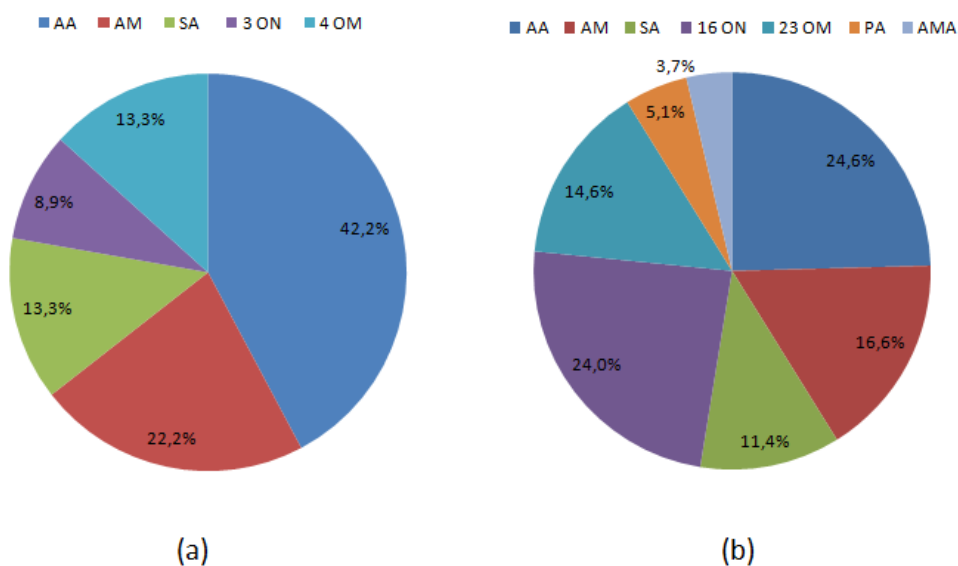


Figura III.17: Monômeros mais usados em aplicações de (a) construção e (b) agricultura, onde AA é ácido acrílico, AM é acrilamida, SA é acrilato de sódio, 3 ON e 16 ON agrupa 3 e 16 compostos naturais, PA é acrilato de potássio, AMA é amônia acrilamida e 4 OM e 23 OM.

III.3.2.3. Agricultura

A aplicação em solo pode ser usufruída por milhões de pessoas vivendo em grandes áreas de clima semiárido no mundo. Nesses climas os solos são secos e existe escassez de chuva, de tal forma que SAPs são usados em solo para absorver grande quantidade de água quando o mesmo for irrigado. Esta classe especial de polímero evita evaporação de água e infiltração para camadas mais profundas dos solos, logo reduzindo sua irrigação e melhorando o cultivo. Devido a sua habilidade de armazenar água e nutrientes para a absorção pelas plantas, SAPs são usados como condicionadores do solo. Além disso, SAPs ajudam na proteção da matéria orgânica do solo, evitando a compactação do solo e erosão. Portanto, aumentam a ventilação do solo, melhoram a eficiência de fertilizantes e reduzem a salinidade do solo (BAKASS; MOKHLISSE; LALLEMANT, 2002; GOEBEL & BACHMANN, 2005; JOHN *et al.*, 2005).

Superabsorventes são misturados ao solo na concentração de cerca de 0,1 % em massa, concentrações mais baixas não causam grande efeito, por outro lado, quantidades maiores podem tornar o solo esponjoso, macio e completamente saturado com água (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). SAPs são benéficos para solos secos por armazenarem água, logo resultando maior vida para planta após germinação. Solos argilosos podem ser melhorados por SAPs através da maior ventilação do solo conseguida pela expansão e encolhimento do polímero durante o ciclo de umidade e evaporação. Porém, em solos úmidos, que são adversos para plantação, superabsorventes podem tornar o solo ainda mais úmido, logo desfavorável à plantação (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Para esse tipo de aplicação, fica claro que um polímero com maior absorção sobre pressão (AUL) é importante, pois o mesmo sofre pressão da terra que o cobre. Assim, SAP com menor porosidade e concentração de monômero e maior concentração de agente de *crosslink* seria mais indicado, como mostrado na Figura II.19. SAPs de origem natural também são indicados para aplicações de agricultura para evitar danos ao meio ambiente.

O uso de agroquímicos na agricultura é necessário para manter o cultivo livre de insetos, fungos, larvas e outros tipos de pragas. Fertilizantes e pesticidas, quando bem aplicados, são muito úteis à sociedade e sem eles seria impossível alimentar a atual população mundial. No entanto, quando agroquímicos são aplicados de forma descontrolada, podem se tornar prejudiciais à saúde humana. Em sua forma convencional a porcentagem de agroquímicos recuperados pelas plantas é de 30 % a 50 % (AL-ZHRANI, 1999). SAPs, por outro lado, são muito úteis para a agricultura, pois, além de armazenar água no solo, podem atuar como transportadores de agroquímicos, fertilizantes e inseticidas de forma lenta e controlada através de mudanças na concentração de pH e força iônica da fase polimérica e do seu exterior. Desta forma, o uso de SAPs torna-se útil não só para o cultivo, mas para evitar a penetração de substâncias em camadas mais profundas do solo, alcançando assim lençóis freáticos. De fato, muitos superabsorventes são desenvolvidos para possuir dupla função no solo: retenção de água e transporte de agroquímicos.

A população mundial cresceu para mais de sete bilhões de pessoas e tem-se uma estimativa de que serão 9,6 bilhões de pessoas em 2050 (ONU, 2015). Para que se possa alimentar toda a atual e futura população, é necessário melhorias na agricultura, logo o papel do polímero superabsorvente na alimentação mundial é inquestionável. As desvantagens atualmente no seu uso são devidas aos custos do SAP, no entanto, através de novas pesquisas e melhoria da tecnologia, a tendência é que o produto se torne mais acessível.

SAPs tem sido usado em várias aplicações para melhoria do solo em horticultura, em transporte de árvores e mudas e cultivo de beterraba, soja e arroz (GAO, 2003), plantas ornamentais (ABEDI-KOUPAI & ASADKAZEMI, 2006), cultivo artificial de produtos comestíveis e em paisagismo e paisagismo de interiores (QUINN, 1990; SOOK & JAE-SIK, 2000). SAPs podem ser usados em terrenos de alto valor monetário como campos de golfe e de futebol onde o custo de manutenção da vegetação é caro, fazendo que tenha uma redução na irrigação (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Banerjee (2011) propõe uma esteira de polímero superabsorvente feito de fibras de coco capaz de reter água no solo e protegê-lo contra erosão através de preenchimento de espaços vazios entre fibras com SAPs (BANERJEE, 2001).

A Tabela A1.2 do Apêndice I permite inferir que ácido acrílico (AA), acrilamida (AM), acrilato de sódio (AS) e potássio (AP), dezesseis compostos naturais (16 ON), e acrilato de amônio (AMA) representam 85,4 % dos monômeros mais usados como SAP em aplicações de agricultura. Os 14,6 % restante representam vinte e três outros monômeros (23 OM) como mostrados na Figura III.17b. Comparando as duas figuras é possível perceber que há mais compostos naturais sendo estudados em aplicações de agricultura que de construções civis, o que pode ser explicado por existir uma maior necessidade de se utilizar produtos biodegradáveis para preservação do solo enquanto que aplicações em construções requer menos uma biodegradabilidade.

III.3.2.4. Eletricidade

Cerca de 885 mil quilômetros de cabos submarinos transportam e-mails, mensagens e pesquisas em todo o mundo (TANNER, 2001). Esses cabos eventualmente são seccionados por traineiras de pesca, ancoras, terremotos, correntes e até mesmo mordida de tubarão, necessitando então de reparos (NORRIS & WEIMANN, 2003). Devido à habilidade de SAPs

absorverem água, eles são usados como fitas para evitar entrada de água nesses cabos elétricos. Se a água penetrar nos cabos em pontos que sofreram danos, o polímero absorve e se expande, cobrindo o dano e protegendo o fio (SETO; YOSHIKAWA; KOMATSU, 1994). Assim como aplicações em construção civil, partículas que sofram *gel-blocking* são mais interessantes para aplicações de cabos elétricos para evitar penetração de água no cabo elétrico.

SAPs também são usados para reduzir a resistência do solo e prevenir vazamento de água em baterias elétricas industriais (CHUNG, 2004; POLLE, 1988; YAMANE; TOKUDA; KOGA, 1994a; YAMANE; TOKUDA; KOGA, 1994b; YAMANE; TOKUDA; KOGA, 1994c). Polímeros superabsorventes têm sido usados em cabos para resistência à corrosão e em laminados para prevenir o fluxo de água no interior e o congelamento de cabos ao ser impregnado com material anticongelante (ARROYO, 1995; FLAUTT *et al.*, 2001).

Assim como em construções, SAPs utilizados em cabos elétricos tem que ter alta retenção de água para evitar penetração de água nos cabos elétricos. Logo, SAPs com grupo funcional com alto poder de solvatação são necessários. Também é necessário que o polímero se expanda o suficiente para bloquear a passagem de água em algum local danificado no fio. Logo, SAPs iônicos podem ser bastante úteis.

III.3.2.5. Têxtil

SAPs em formato de fibra são usados em produtos têxteis devido a sua alta capacidade de absorção. Tecidos podem ser produzidos junto com polímero superabsorvente previamente carregado de perfume no interior de sua partícula. SAPs absorvem o suor do corpo e simultaneamente liberam perfume de dentro da partícula ao entrar em contato com a pele humana (SANNINO; MAFFEZZOLI; POLLINI, 2006). Quando o tecido é lavado e seco, a partícula absorve perfume do sabão usado na lavagem e permite o seu reuso, conforme esquematiza o ciclo da Figura III.18. Para aplicação é importante um SAP com menor retenção para liberação das partículas de perfume, assim partículas mais porosas podem ser mais interessantes.

SAP em forma de fibras absorve altas quantidades de água, mais do que em outras formas, por causa de sua alta razão de superfície por volume. Grande área superficial em partículas melhora a capacidade de absorção do polímero, logo eles podem ser usados como almofadas ou toalhas de absorção para usos higiênicos ou cirúrgicos.

Absorção em fraldas ocorre numa mistura de SAP com polpa de celulose. Este último funciona como auxiliar de penetração de fluido corporal. O formato de SAPs como fibra permite substituir a polpa de celulose. Camadas de absorção têm sido desenvolvidas através de incorporação de SAPs em formato de fibras em “tecido falso” (*Nonwoven*) (SANNINO; MAFFEZZOLI; POLLINI, 2006). Produtos têxteis têm sido usados em fabricação de embalagens para embarcação de matérias sensíveis ao calor (BRUEGGEMANN *et al.*, 2000). SAPs são usados em embalagens de comida para preservar soluções aquosas e “tecidos falsos” feitos com superabsorvente têm sido usados para absorver umidade em cobertores de abafador de ouvido (ANDERSSON, 1998; JONAS *et al.*, 1998; JONAS *et al.*, 2002).

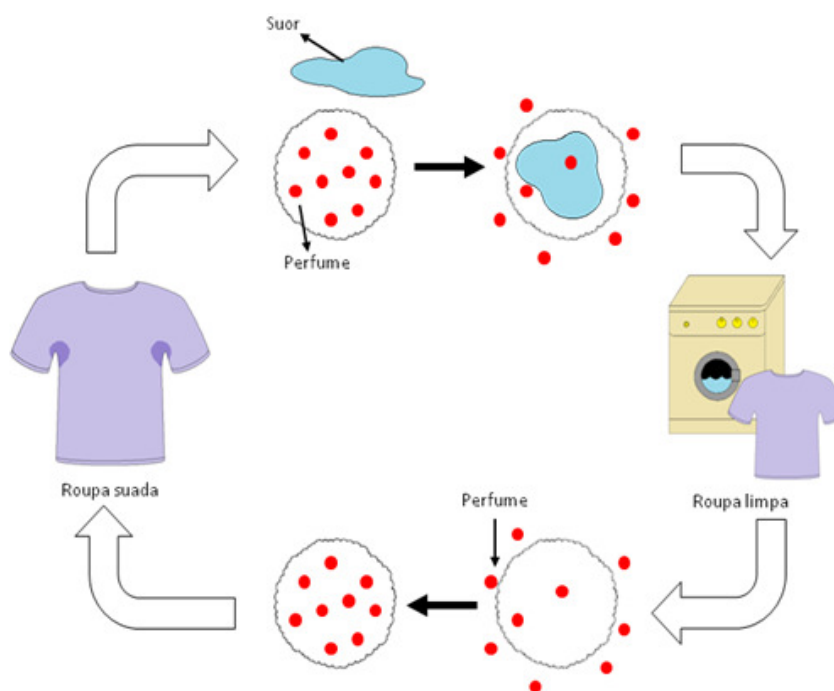


Figura III.18: Ciclo do tecido com SAP carregado com perfume (SANNINO; MAFFEZZOLI; POLLINI, 2006).

III.3.2.6. Produtos medicinais

Devido a sua habilidade de absorver água, SAPs podem ser usados como veículo transportador de drogas. Drogas em solução podem ser inseridas na partícula de SAP após sua polimerização. Ao contrário de remédios convencionais, drogas são liberadas no organismo de forma lenta e controlada usando partículas de superabsorventes. A droga inserida na partícula se difunde para o exterior quando houver mudanças no pH ou força iônica do meio (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Assim como aplicações têxteis, SAPs com menor retenção são mais desejadas para liberação de drogas, e produtos de origem natural são indicados para produtos que envolvam ingestão.

Polímeros superabsorventes são usados para absorção de fluidos corporais (SANNINO *et al.*, 2003), em tratamento de embolização transarterial de artérias venosas mal formadas e em curativos (*wound dressing*). Quando aplicado à pele humana ou ferimento, o SAP, além de absorver fluido corporal, resfria o local e diminui a dor da ferida ao liberar substâncias analgésicas (BRUGGISSER, 2005; BUGLINO *et al.*, 2000; DOHRN *et al.*, 1996; FREEMAN, 2000; MA & YU, 2008; OSUGA *et al.*, 2002; SANNINO *et al.*, 2003; TIMMERMANS, 1999). SAPs contendo nanopartículas de prata são usadas devido a seu efeito antibactericida da *Candida albicans*, uma espécie de fungo que é um agente causador de infecções genitais e orais em humanos. Polímeros superporosos são usados em retenção gástrica (GEMEINHART *et al.*, 2000; LEE & HUANG, 2007; OMIDIAN; ROCCA; PARK, 2005), em armações para os ossos em engenharia de tecido: SAPs foram usados em ratos como veículos transportador de células biológicas (KESKAR *et al.*, 2009), como sistema de transporte de peptídeo e em tabletes de rápida desintegração (DORKOOSH *et al.*, 2000; DORKOOSH *et al.*, 2001).

Da Tabela A1.3 do Apêndice I foi possível inferir que, ácido acrílico, acrilamida e acrilato de sódio e vinte compostos naturais (20 ON) são os produtos mais usados em aplicações medicinais representando 77,5 % de todos os monômeros. Os outros 22,5 % representam vinte e cinco outros monômeros (25 OM) como mostrados na Figura III.19a.

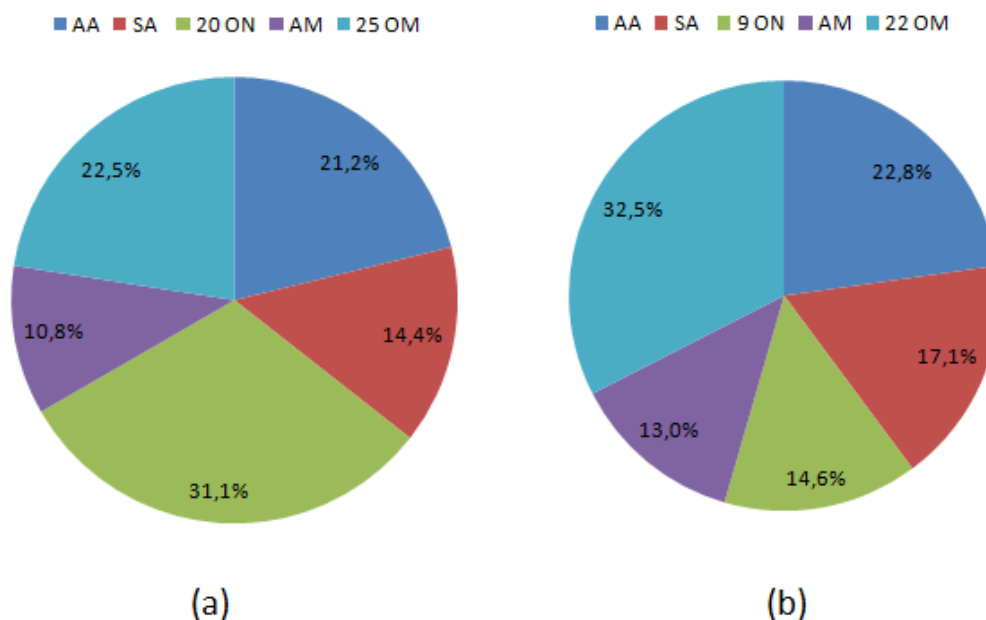


Figura III.19: Monômeros mais usados em aplicações (a) medicinais e (b) tratamento de água, onde AA é ácido acrílico, SA é acrilato de sódio, 20 ON e 9 ON agrupa 20 e 9 compostos naturais, AM é acrilamida e 25 OM e 22 OM agrupa outros 25 e 22 possíveis monômeros.

III.3.2.7. Tratamento de água

SAPs podem ser usados para remoção de água em misturas de rejeito aquoso (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998) e em estações de tratamento, lagos e rios dragados e em rejeitos radioativos (DHODAPKAR *et al.*, 2007; YETIMOGLU *et al.*, 2007). Além de absorver grande quantidade de água e solução aquosa, SAPs também são capazes de adsorver corantes catiônicos e metais para assim removê-los da solução. O copolímero N-vinil-pirolidona/ácidoacrílico/ácido sulfônico 2-acrilamida-2-metil-propano foi usado para separação de Cd^{+2} , Cu^{+2} e Fe^{+3} de soluções aquosas. O SAP comercial é produzido por *Indian Organic Chemicals Ltd*. As seguintes aplicações são reportadas: remoção de corante têxtil de águas residuais (DHODAPKAR *et al.*, 2007; KENDALL; MAES; FIGUEROA, 1988); remoção de íons pesados (Cu^{+2} , Cd^{+2} , e Pb^{+2}) de soluções aquosas (KASGÖZ; DURMUS; KASGÖZ, 2008); remoção de azul de metileno em água (DHODAPKAR *et al.*, 2007b; PAULINO *et al.*, 2006); absorção seletiva de água de emulsões água-óleo (KAITH & KUMAR, 2007); bioseparação de várias moléculas, incluindo proteínas (KIM & PARK 1988). Membranas formadas a partir de uma solução aquosa de carbonato de potássio (K_2CO_3) e SAPs foram usadas para separação de CO_2 de misturas de CO_2/N_2 (KIM & PARK, 1998; OKABE; MATSUMIYA; MANO, 2007). Para aplicações de tratamento de água, é interessante a utilização de SAPs aniônicos para remoção de metais pesados de carga positiva e corantes catiônicos.

SAPs são capazes de remover outros metais pesados como urânio e tório de meios aquosos usando celulose grafitada em ácido metacrílico com bentonita (KASGÖZ; DURMUS;

KASGÖZ, 2008). Ácido 2-acrilamido-2-metil propanosulfônico e acrilamida foram polimerizados para remoção de chumbo e quitosana grafitada em acrilamida foram sintetizados para remoção de mercúrio em solução aquosa (LI *et al.*, 2013; SAMANEH & GAZI, 2013). Roy *et al.* (2011) também descreveu a remoção de Cr^{+6} , Ni^{+2} , Cu^{+2} e Pb^{+2} .

Da Tabela A1.4 do Apêndice I foi possível inferir que ácido acrílico (AA), nove compostos naturais (9 ON), acrilamida (AM) e acrilato de sódio (AS) são os compostos mais usados para tratamento de água, representando 67,5 % de todos os monômeros. Os 32,5 % restantes representam 22 outros monômeros (22 OM), como mostrados na Figura III.19b. Comparando as duas figuras, é possível perceber que há mais compostos naturais sendo estudados em aplicações medicinais que de tratamento de água, o que pode ser explicado por existir uma maior necessidade de se utilizar produtos biodegradáveis para produtos que serão usados no corpo humano que em aplicações de tratamento de água.

III.3.2.8. Outras aplicações

Polímeros superabsorventes também são usados em cosméticos como creme de pele, pó de rosto com talco, máscara de rosto, produtos odontológicos para preenchimento de cavidades e tratamento de canal (AYACHE, 1989; HATSUTORI, 1994; KENDALL; MAES; FIGUEROA, 1988; SANO & SUZUKI, 1988). SAPs têm sido usados para remoção de água de gasolina, diesel e solventes apolares, assim como redução de água em óleo cru (CHUNG, 2004).

Existem ainda surpreendentes aplicações para polímeros superabsorventes: SAPs podem ser usados em furacões e tempestades para diminuição de seu poder destrutivo ao ser despejado de um avião (CORDANI, 2001). A força de tempestades e furacões provem de uma grande quantidade de água que eles carregam. Quando as partículas são despejadas, elas absorvem uma grande massa de água fazendo que a força da tempestade seja reduzida. SAP também têm sido tratados como ferramenta educacional através de brinquedos infantis (ELIAS, 2003). Polímeros superabsorventes também podem ser usados como neve artificial, brinquedos e entretenimentos, decoração de interiores e ainda contra incêndio, se o polímero fornece uma zona isolante que protege superfícies contra o fogo (BARRICADE, 2015; MUDIYANSELAGE & NECKERS, 2008a; MUDIYANSELAGE & NECKERS, 2008b; TAIJI *et al.*, 1997; TAKAKI & ITOH, 1999). Quando usado em formato de fibra, pode ser utilizado como embalagem para alimentos, pois, devido a sua absorção e retenção de água, o produto ajuda na conservação dos alimentos (Technical Absorbent, 2015).

Estudos recentes têm desenvolvido novas aplicações para SAPs, como tratamento de líquido de estrume de porco. Estrume de porco contém sólidos suspensos, matérias orgânicas e população microbiana que são prejudiciais ao meio ambiente por causa da contaminação da água e da saúde humana (AYALAA *et al.*, 2011). Polímeros superabsorventes feitos de goma *ghatti*, *psyllium* e ácido acrílico são também úteis para remoção de água e solução aquosa de petróleo cru (KAITH *et al.*, 2012). Polímeros superabsorventes possuem um odor típico, por isso tem se investigado a produção de SAPs sem esse problema (MAENO; EDDY; RODRIGUEZ, 1999).

SAPs feitos de acrilamida e ácido acrílico foram utilizados para absorção de diferentes fluidos como metanol e etanol, e brometo de cetiltrimetil amônio foi usado para a formação de

um superabsorvente totalmente diferente, capaz de absorver fluidos orgânicos (ONO & SADA, 2012; ONO *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2004; YUAN & CHUNG, 2012).

Da Tabela A1.5 do Apêndice I foi possível inferir que, para qualquer outra aplicação, ácido acrílico (AA), acrilamida (AM) e acrilato de sódio (SA) são os monômeros mais usados representando 73,8 % de todos os monômeros. Cinco compostos naturais (5 ON) possuem uma menor fatia com 12,8 % e os 11,9 % restantes representam quatro outros monômeros (4 OM), como mostrados na Figura III. 20.

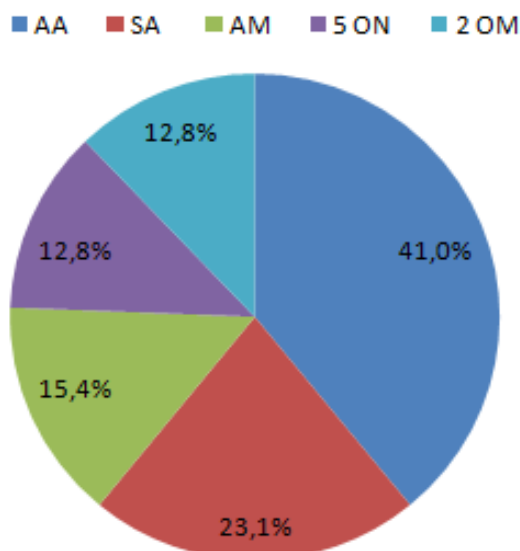


Figura III. 20: Monômeros mais usados em outras aplicações, onde AA é ácido acrílico, SA é acrilato de sódio, AM é acrilamida, 5 ON agrupa 5 compostos naturais e 2 OM agrupa outros 2 possíveis monômeros.

III.4. Conclusão

O mercado de polímeros superabsorvente está em franca ascensão. Novas plantas de SAPs estão sendo construídas na Ásia e América do Sul e a estimativa de produção mundial para 2015 é de 2,6 milhões de toneladas. No entanto, a demanda mundial é maior que a produção, o público consumidor necessita do produto, o que faz que as empresas corram para atender as suas necessidades.

Ácido acrílico e seus sais (acrilato de sódio e de potássio) junto com a acrilamida são os monômeros mais utilizados para produção de SAP, são fáceis de polimerizar, baratos e muito eficientes como polímeros superabsorventes. Ambos monômeros são produzidos a partir de produtos de origem fósseis, dessa maneira tem se estudados novos produtos que possam substituí-los sem perder a eficiência. Uma possível alternativa é a utilização de propeno “verde” cuja origem é a cana-de-açúcar, como já é feito pela Braskem. Vários laboratórios testam a produção de SAPs com origem natural através da proteína de soja ou da pena de galinha.

Os maiores produtores de polímero superabsorvente do mundo ainda são muito focados na produção destinada à higiene pessoal, porém há diversas outras aplicações para

SAPs que prometem ter um futuro promissor como sua utilização na agricultura, uso medicinal, embalagem de alimentos e em construção civil. Outras alternativas estão ainda em estudo, mas, caso se mostrem positivas, terão resultados surpreendentes como a utilização de SAPs para diminuição da força de furacão e tempestades. A intensa concorrência das fábricas produtoras de SAPs com os fabricantes de fraldas descartáveis e absorventes femininos talvez acarrete a fabricação de SAPs para as demais aplicações tendo em vista que as empresas procurarem novos meios (aplicações) para escoamento do seu produto.

O Brasil possui um grande e promissor mercado consumidor. A diminuição das classes mais baixas e aumento da classe média no país nos últimos anos fez que a população tenha anseios por produtos de melhor qualidade. A população em faixa etária de consumo de SAPs em fraldas descartáveis e absorventes femininos também é grande. O público alvo também não é exclusivo de produtos de higiene pessoal. O Brasil possui uma grande área e população que se beneficiariam de SAPs destinados à agricultura.

O futuro dos polímeros superabsorventes parece promissor, mas há necessidade de estudo de novas matérias-primas e outras aplicações promissoras, além de um estudo pormenorizado das suas propriedades para otimizar a aplicação desejada.

No Capítulo IV serão abordados os meios reacionais utilizados para produção de polímero superabsorvente e como o meio, a matéria-prima e o formato podem também influenciar a propriedade do SAP.

CAPÍTULO IV- MEIOS DE REAÇÃO

IV.1. Introdução

Nos capítulos anteriores foram apresentadas as principais propriedades dos polímeros superabsorventes. Estas informações permitem identificar maneiras de melhorar algumas aplicações através da escolha correta do tipo e concentrações das matérias-primas. Também foram apresentadas as principais empresas produtoras de SAPs e suas inúmeras aplicações. Neste capítulo serão abordadas as características dos meios reacionais para a obtenção de SAPs. Polímeros superabsorventes normalmente são produzidos a partir da polimerização de um monômero monovinílico com um comonômero di-, tri-, multivinílico após a adição de um iniciador. Na maioria das produções em pequena, média ou grande escala, SAPs são obtidos por polimerizações em solução (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998), como ilustra a Figura IV.1, obtida do bando de dados do Apêndice I. Para um reator em batelada toda matéria-prima é colocada em um reator sob agitação por um tempo determinado até ser alcançada uma conversão desejada. Existe também a possibilidade da reação ser conduzida por suspensão inversa, onde o polímero superabsorvente é produzido no formato de pequenas pérolas em duas fases uma hidrofóbica e outra hidrofílica. O processo de produção também influencia a propriedade do polímero, uma vez que o mesmo pode definir a estrutura da partícula, podendo ser porosas ou em diferentes formatos como discutido no Capítulo II.

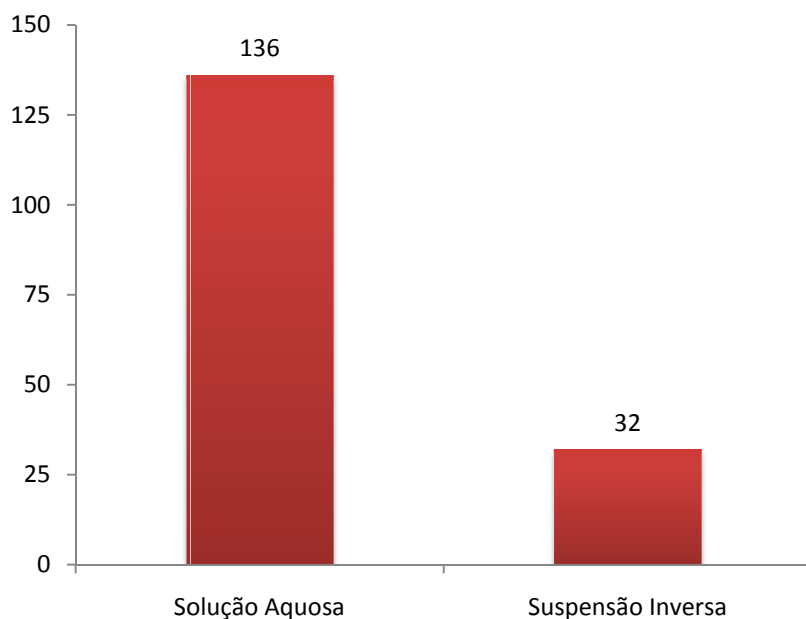


Figura IV.1: Meio reacionais utilizados nos artigos do banco de dados.

As etapas envolvidas na produção de polímeros superabsorventes são: escolha da matéria prima; polimerização (reatores e meio reacional); secagem; dimensionamento; reciclo das partículas finas; aditivos e pós-reação; e empacotamento. Polimerização em solução aquosa e suspensão inversa possuem algumas etapas de produções diferentes, como mostrado no diagrama de blocos da Figura IV.2. A Tabela IV.1 resume os principais componentes (matéria-prima e utilidades) bem como suas funções para cada meio reacional. Cada uma dessas etapas e componentes serão discutidos detalhadamente neste capítulo.

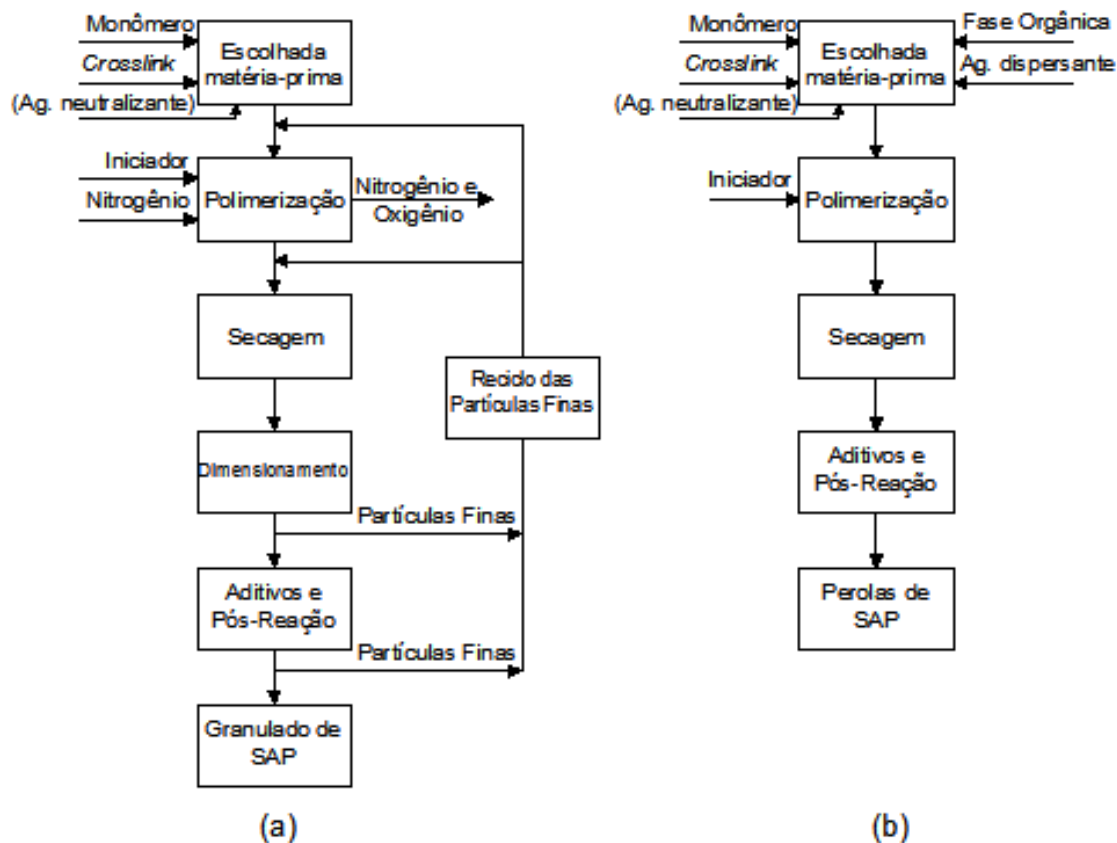


Figura IV.2: Diagrama de blocos para polimerização (a) em Solução Aquosa (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998) e (b) Suspensão Inversa (figura adaptada)(ARMED, 2015).

Tabela IV.1: Componentes para polimerização convencional em solução aquosa e suspensão inversa de SAP.

Componentes	Função	Polimerização em Solução Aquosa (PSA)	Polimerização em Suspensão Inversa (PSI)
Acrilamida, Ácido Acrílico, Acrilato de Sódio	Monômero	X	X
NaOH, KOH	Agente Neutralizante (opcional)	X	X
EGDMA, N, N'- MBSA Glicerol	Agente de <i>Crosslink</i>	X	X
Persulfato de Amônia, Persulfato de Potássio, Nitrato CéricoAmônico	Iniciador	X	X
Água	Solvente (PSA)/ Fase Dispersante (PSI)	X	X
Gás Nitrogênio	Manter atmosfera inerte	X	
Monoestearato de Sorbitano, Polietileno glicol 200 Diestearato	Agente Dispersante		X
Hexano, Ciclohexano	Fase Orgânica		X

IV.2. Produção de polímero superabsorvente

IV.2.1. Escolha da matéria prima

Antes da polimerização propriamente dita, é necessário fazer a escolha da matéria prima a ser utilizada. A polimerização de SAP normalmente envolve a presença de um iniciador, um agente de *crosslink* di-, tri-, multivinílico e um ou mais monômeros monovinílicos, podendo estes serem neutralizados. A decisão da concentração e da matéria-prima será tomada como base nas propriedades do produto que se deseja produzir para uma determinada aplicação. Um polímero com menor concentração de *crosslink* para aplicações em construção e cabos elétricos ou uma quantidade de *crosslink* um pouco maior para aplicações higiênicas para diminuir o efeito gel-blocking, por exemplo.

Normalmente, são utilizados iniciadores de termo-decomposição que, como o próprio nome indica, se decompõem com o aumento da temperatura, dando início à polimerização. Em geral, a etapa de iniciação deve ser a mais rápida possível para produzir o maior número possível de polímeros vivos, e o iniciador deve ser usado em baixas concentrações. Polimerizações altamente exotérmicas como a do ácido acrílico provocam grande aumento de temperatura, o que favorece a decomposição dos iniciadores em um momento em que a reação já está em andamento. Sendo assim, são criadas cadeias poliméricas com baixo peso molecular e com menor probabilidade de possuir agentes de *crosslink*, o que aumenta a chance destas não estarem conectadas a rede polimérica, tornando-se assim inúteis como superabsorventes (RUDIN, 1999).

Termo-iniciadores como hidroperóxidos e peróxidos orgânicos têm a sua ligação O-O desfeita, o que faz surgir o radical livre, ou, em casos de azos, ocorre a quebra da ligação N-N com liberação de N_2 como mostrado na Figura IV. 3.

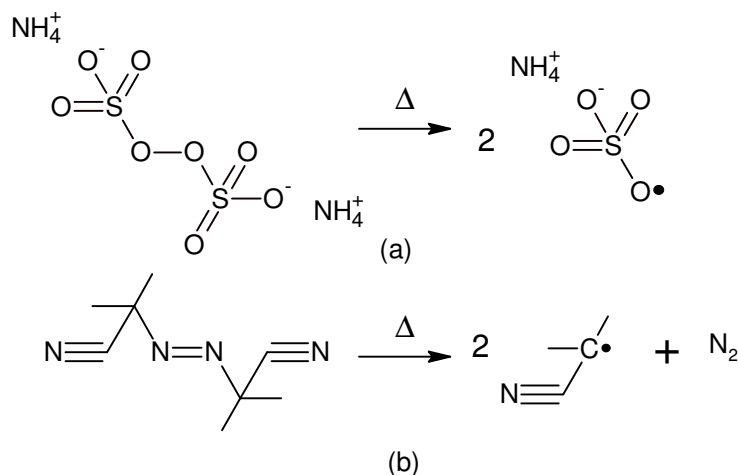


Figura IV. 3: Termo- decomposição (a) do persulfato de amônia e (b) do azobisisobutironitrila.

Iniciadores de redução-oxidação também são usados em polimerizações. Esses iniciadores incluem um íon metálico que será submetido à transferência de um elétron, podendo ocorrer com hidroperóxidos, peróxidos, peréster, persulfatos. Uma variedade de íons metálicos pode ser usada como agentes redutores como Co^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+2} e Cu^{+2} (RUDIN, 1999), como mostrados na Figura IV.4.

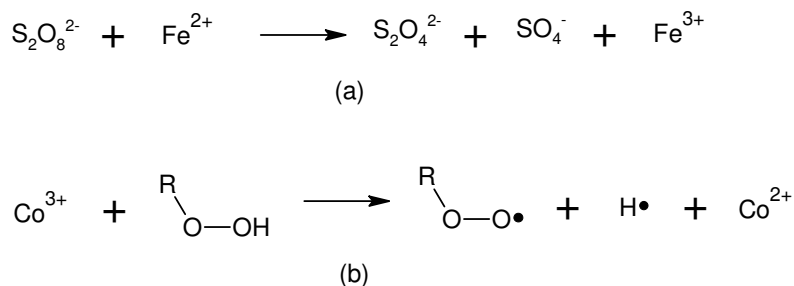


Figura IV.4: Reação de redução-oxidação com (a) pares redox e (b) íon metálico com peróxido.

Muitos iniciadores de redução-oxidação são solúveis em água, quando íons metálicos são usados como agentes redutores, os quais estão em meio orgânico normalmente em forma de sal de ácido carboxílico. Este tipo de iniciador pode reagir rapidamente sob agitação e é particularmente útil à temperatura ambiente. Os pares são estáveis quando conduzidos separadamente, enquanto que iniciadores de termo-decomposição são mais difíceis de serem transportados (RUDIN, 1999).

A iniciação também pode ocorrer por irradiação ultravioleta de um monômero como estireno, que absorve fortemente este comprimento de onda. Iniciadores fotoquímicos também podem ser usados com termo-iniciadores (RUDIN, 1999). A Figura IV.5 mostra uma iniciação por irradiação ultravioleta.

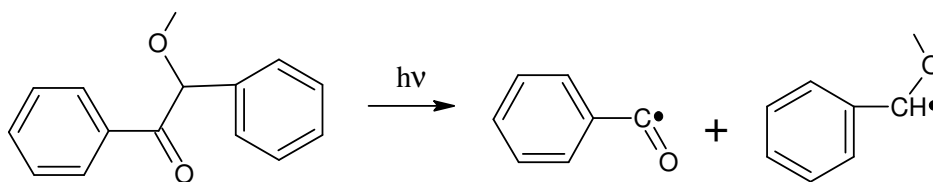


Figura IV.5: Iniciação por irradiação ultravioleta.

Ligações cruzadas possuem um papel crucial na fabricação de polímeros superabsorventes, pois são responsáveis pela formação de uma rede hidrofílica insolúvel em água. Agentes de *crosslink* tri-, multivinílico ou tri-, multifuncional como o tetra aliloxietano (como mostrado na Figura II.16) são vantajosos por unir várias cadeias em um ponto só. No entanto devido ao seu grande volume, estes apresentam baixa mobilidade, devido ao efeito estérico dos vários radicais vinis que dificultam a movimentação pela rede. Não é incomum que, após a polimerização, existam duplas ligações pendentes em agentes de *crosslinks* multivinílicos ou multifuncionais (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). A reatividade de uma dupla ligação de um agente de *crosslink* se reduz quando outra dupla ligação na mesma molécula reage (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Da mesma forma íons multivalentes, usados para aumentar a densidade de ligações cruzadas na superfície da partícula, têm menor mobilidade comparada a um íon divalente como Ca^{+2} . Íons multivalentes, para se locomoverem para dentro da partícula de SAP, devem ter duas ou mais das suas ligações eletrostática desfeitas, como mostrados na Figura II.18b. Íons divalentes, por outro lado tem maior mobilidade e adentram mais fácil para interior da partícula. No entanto, tal característica acaba sendo desvantajosa, levando em conta que tal procedimento é feito para aumentar a densidade de *crosslink* na superfície da partícula.

A maioria dos monômeros utilizados para produção de SAP realiza a polimerização por adição. Neste tipo de polimerização ocorre a decomposição do iniciador formando dois radicais livres, os quais atacam a dupla ligação dos monômeros. Através da propagação, estes monômeros ativos atacam outros monômeros através de radicais livres numa reação exotérmica em cadeia sem formação de subproduto. Os monômeros utilizados para polimerização de SAP apresentam em comum um grupo vinílico. Esse radical tem como característica dois átomos de carbonos ligados entre si por uma dupla ligação, um dos carbonos é ligado a dois átomos de hidrogênio e o outro carbono é ligado a um átomo de hidrogênio e um radical hidrofílico, como mostrado na Figura IV.6.

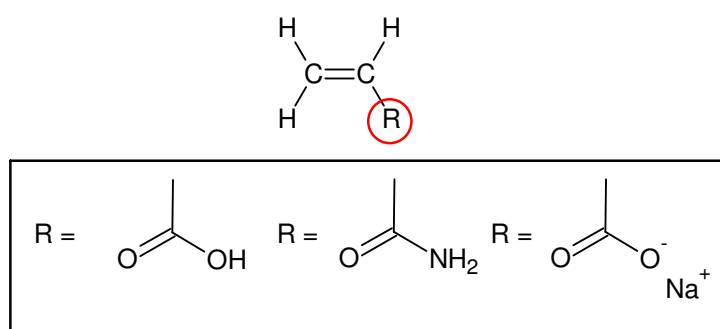


Figura IV.6: Fórmula geral de monômeros usados para produção de SAPs.

Os monômeros mais utilizados para produção de SAPs são ácido acrílico e seus sais. Ácido acrílico é um ácido orgânico líquido a temperatura ambiente e ao ser armazenado em local fechado pode facilmente se polimerizar liberando grande quantidade de calor. Oxigênio tem um papel crucial na inibição da polimerização do ácido acrílico. De fato, o primeiro passo para começo da polimerização é a remoção do mesmo. O monômero reage com o oxigênio formando um peróxido relativamente estável a baixa temperatura (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Em um sistema fechado, normalmente o oxigênio é todo consumido e a polimerização se inicia, porém, em sistemas abertos, onde o oxigênio é ilimitado, a reação pode não ocorrer. Segundo *Blauer* (1960), mesmo traços de oxigênio retardam a polimerização. Um rápido consumo de oxigênio foi observado quando todo o MEHQ fora consumido, e a polimerização ocorre de fato quando a concentração de oxigênio chega a 0,5 ppm, independente de haver o inibidor MEHQ no sistema. A polimerização é inibida, de fato, pela presença de oxigênio. MEHQ diminui o consumo de oxigênio pelo ácido acrílico, com oxigênio em abundância a reação não acontece ou demora de acontecer, sendo, portanto, o MEHQ um retardador da polimerização (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

O ácido acrílico pode naturalmente se dimerizar numa reação conhecida como adição de *Michael*, formando o ácido β -acriloxipropiônico, mostrado na Figura IV.7. O dímero formado também possui um radical vinílico, portanto pode ser polimerizado junto ao ácido acrílico. Após a polimerização, o gel passa por um processo de secagem, nessa etapa o dímero formado é desfeito, formando ácido acrílico novamente que acaba não reagindo, ou seja, ácido acrílico residual (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Para evitar a formação de dímero, é necessário que o ácido acrílico seja prontamente polimerizado após sua produção ou que este passe por um tratamento térmico, aquecendo-o a temperaturas de 150 °C-200 °C (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998), ocorrendo o inverso da reação de adição de *Michael*.

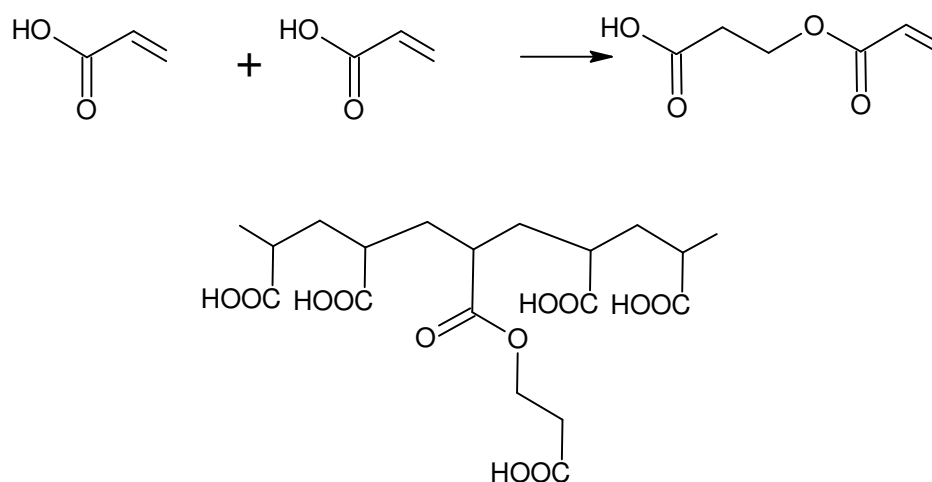


Figura IV.7: (a) Reação de Michael, dimerização do ácido acrílico e (b) incorporação do dímero a cadeia do SAP.

O dímero também pode ser desfeito ao utilizar uma base forte à baixa temperatura para hidrolise. Como resultando, forma-se uma molécula de ácido acrílico e uma de ácido β -hidroxipropiônico (β -HPA), conforme Figura IV.8a (WAMPLER, 1988). β -HPA não possui dupla ligação, portanto, não se polimeriza, permanece como elemento remanescente, não fazendo

parte da cadeia. No entanto, o dímero é formado pela adição de duas moléculas de ácido acrílico, uma vez que o tratamento de hidrólise desfaz o dímero, formando uma molécula de ácido acrílico e uma de β -HPA, há uma redução a quantidade de ácido acrílico a ser polimerizado. O β -HPA remanescente pode ainda ser posteriormente desidratado a altas temperaturas, normalmente na etapa de secagem, ficando assim uma molécula de ácido acrílico remanescente, conforme Figura IV.8b (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

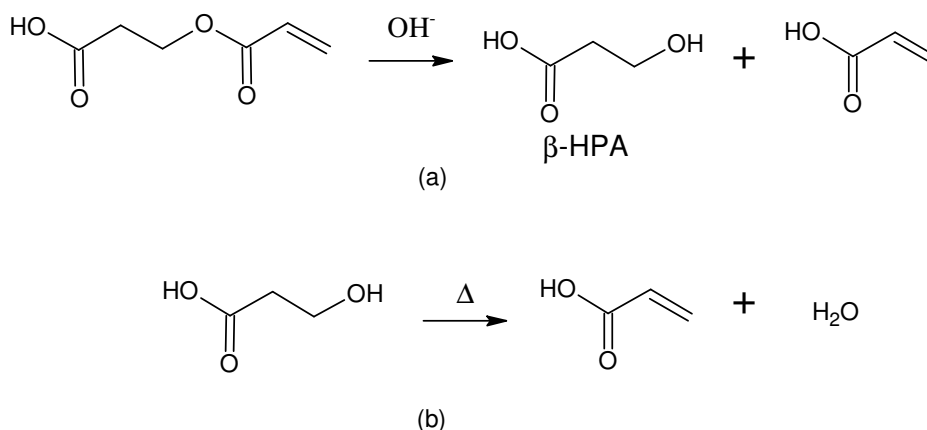


Figura IV.8: (a) Reação de hidrolização do dímero a ácido acrílico e β -HPA e (b) reação de desidratação do β -HPA formando ácido acrílico (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Uma etapa adicional deve ser citada: trata-se da formação de sais de ácido acrílico. São formados por um processo de neutralização total ou parcial do ácido acrílico com uma base forte como NaOH, KOH ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$, liberando água. Por ser uma reação de neutralização, o pH do sistema se aproximara de 7 (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). A reação de neutralização pode ocorrer antes ou após a polimerização, como esquematizado na Figura IV.9. Quando a neutralização ocorre após a polimerização, ácido poliacrílico é neutralizado com a cadeia já formada. Quando a neutralização ocorre antes da polimerização, ácido acrílico e sais acrilatos são copolimerizados para formação da cadeia de poliacrilato.

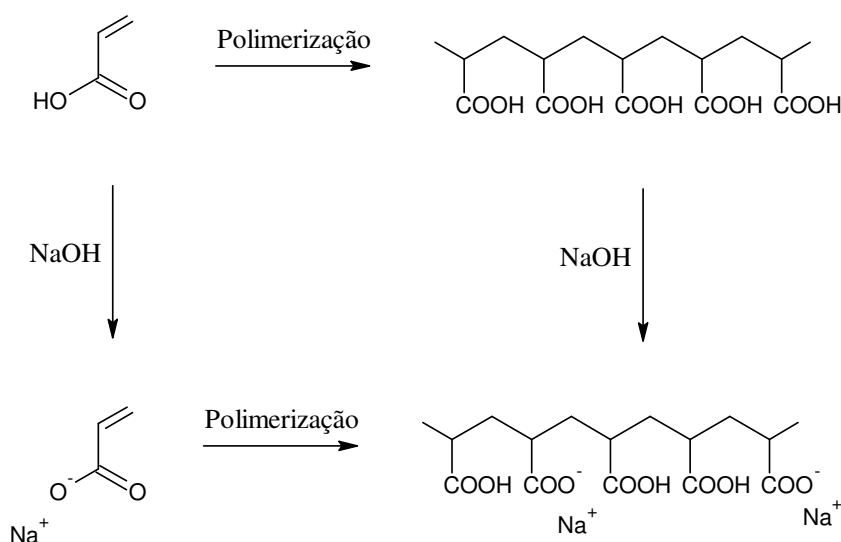


Figura IV.9: Meios de formação do poliacrilato de sódio.

A velocidade da propagação da polimerização do ácido acrílico dependerá do pH da solução. Para soluções ácidas, não neutralizadas, o processo ocorre mais rapidamente do que em soluções de ácido acrílico neutralizado. Isto ocorre porque o monômero neutralizado possui carga negativa (COO^-), o que torna difícil a aproximação de outra molécula com a mesma carga (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

A polimerização pode ocorrer também com uma mistura de monômeros monovinílicos como ácido acrílico e acrilamida. A reação é uma copolimerização e a cadeia é formada por uma mistura de monômeros. Uma alternativa para a produção de um produto mais sustentável é o enxerto de cadeias formadas por polimerização em compostos naturais como amido, como mostrado na Figura IV. 10. Este último tem sido um método alternativo para produção de SAP semi-sintético devido a sua biodegradabilidade.

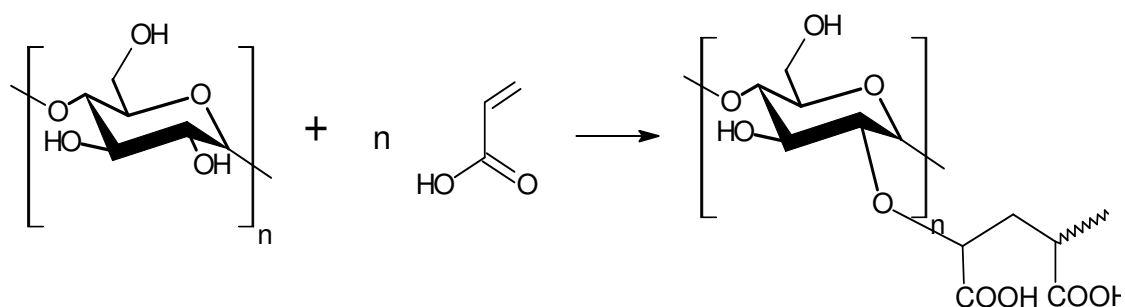


Figura IV. 10: Enxerto formado por cadeias formadas por polimerização em compostos naturais (JABER, 2012).

A escolha do tipo e concentração de monômero e/ou de *crosslink* é importantíssima para o desenvolvimento de polímeros superabsorventes com propriedades desejadas para uma dada aplicação. Esta é, portanto, a primeira etapa a se pensar. Na produção de poliacrilato, por exemplo, a concentração de ácido acrílico é cerca de 15 a 30 %mol e, quando se utiliza o monômero parcialmente neutralizado, entre 30 a 43 %mol, enquanto a concentração de agente de *crosslink* está entre 0,01 a 0,20 %mol da concentração de ácido acrílico (BREHM; DAHMEN; MERTENS, 1992; GRAHAM & GARTNER, 1994; IRIE *et al.*, 1993; KIMURA; HATSUDA; SHIMOMURA, 1991; SHIMOMURA *et al.*, 1990; SIDDALL & JOHNSON, 1989; TSUBAKIMOTO & SHIMOMURA, 1996). Logo, em polimerização de SAP há muito mais monômeros que agente de *crosslink*. Altas concentrações de monômero podem resultar em maior peso molecular da rede polimérica e, quanto maior a cadeia, maior a probabilidade de estar ligada a um agente de *crosslink*, logo menor será a quantidade de cadeias solúveis (*Sol.*). Isso implica em maior eficiência de absorção, conforme mencionado no Capítulo II (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). No entanto, devido ao fato da reação de polimerização ser altamente exotérmica, uma maior concentração de monômero pode resultar em um aumento exponencial de temperatura, o que requer controle mais rígido do processo. Existem casos de polimerização que utilizam concentrações entre 50 e 80 %mol de monômero. Nesses processos o calor liberado pela polimerização é usado para evaporação da água, formando, assim, um polímero seco, sem necessidade de uma posterior etapa de secagem (American Colloid, 1985; American Colloid, 1989; FRANK, 2012). O tempo da reação também é um fator importante, normalmente na produção de ácido poliacrílico o tempo da reação é de 10 a 30 minutos para se alcançar uma conversão de cerca de 90 %, sendo um tempo adicional

muitas vezes necessário para reduzir a quantidade de monômeros remanescentes (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

IV.2.2. Polimerização (reatores e meio reacional)

SAPs são normalmente preparados por dois meios reacionais: polimerização em solução aquosa ou polimerização em suspensão inversa.

Em uma polimerização em solução aquosa toda a matéria-prima é misturada com água em um reator sob agitação e com jaqueta para remoção do calor formado pela reação. Nitrogênio é borbulhado no reator para remoção do oxigênio devido a sua inibição natural à polimerização. Assim que a reação começa, a temperatura aumenta em poucos minutos devido ao calor liberado pela reação. Haverá um aumento de temperatura significativa se a quantidade calor gerado for maior que a quantidade removida. Em um sistema onde se consegue altas conversões rapidamente (de 10 a 30 minutos se consegue alcançar 90 % de conversão) e, como o produto é um gel, o controle da temperatura torna-se mais difícil (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Para isso o reator deve possuir um ou mais rotores robustos capazes de partir o hidrogel, permitindo que uma maior porção do fluido entre em contato com as paredes encamisadas do reator. A Figura IV.11 esquematiza um reator de polimerização em solução e a Figura IV.12 e a Figura IV.13 mostram um reator de 100 l da Sower Group e a sua folha de dados gentilmente cedidas pela própria SowerGroup. No final da reação a conversão é cerca de 93 % a 97 %. Para se alcançar conversões maiores em torno de 95,5 % a 99,9 % um tempo de retenção em temperatura elevada é necessário (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Um reator de polimerização por solução tem uma fase aquosa onde a polimerização começa; surge-se uma segunda fase quando a rede polimérica é formada, esta fase é insolúvel, porém capaz de absorver a fase aquosa, fazendo que a reação se aproxime a uma polimerização em massa, ou seja, sem solução.

Uma solução alternativa para o controle da temperatura é a polimerização em um processo contínuo em um reator esteira, conforme Figura IV.14. Nesse mecanismo o polímero é produzido em uma pequena espessura de 6 a 12 mm com vários metros de comprimento. Desta maneira o material possui uma vasta área superficial que facilita a troca de calor na etapa seguinte de secagem. O produto é então seguido para um dispositivo de trituração para que este possa seguir para próxima etapa de secagem (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Nesse tipo de reator a etapa seguinte é facilitada, devido a troca de calor facilitada pela maior área superficial.

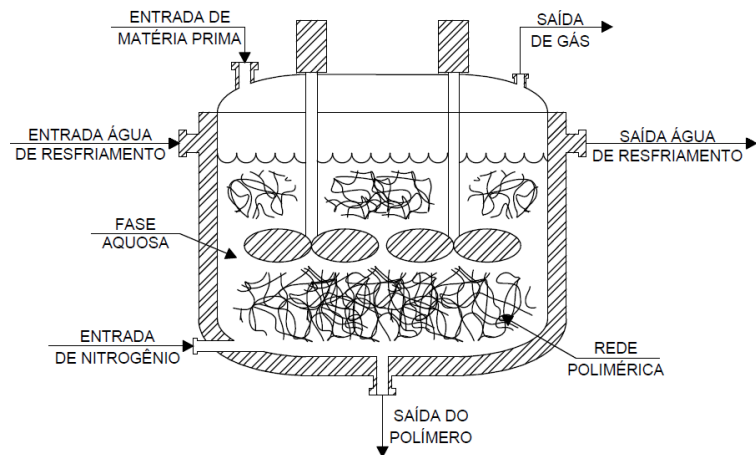


Figura IV.11: Esquema de um reator de SAP para polimerização em solução aquosa.



Figura IV.12: Reator de 100 l da Sower Group (figura adaptada).

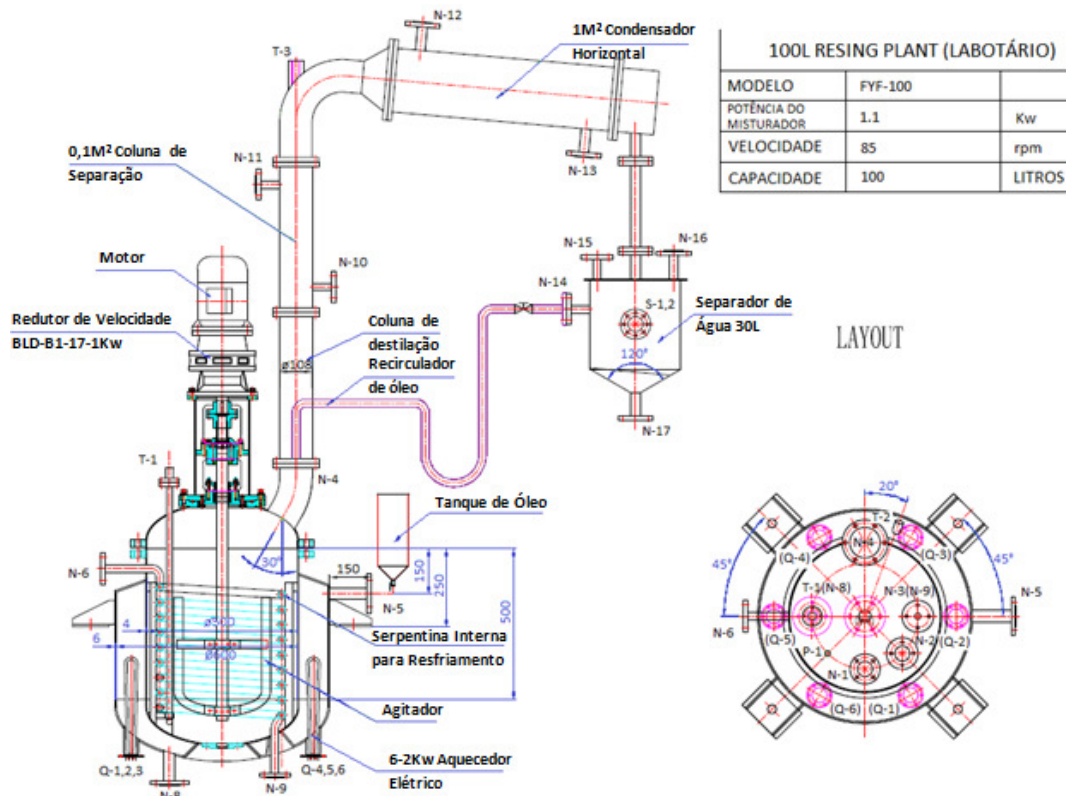


Figura IV.13: Layout do reator de 100 l de polimerização em suspensão aquosa da Sower Group (figura adaptada).

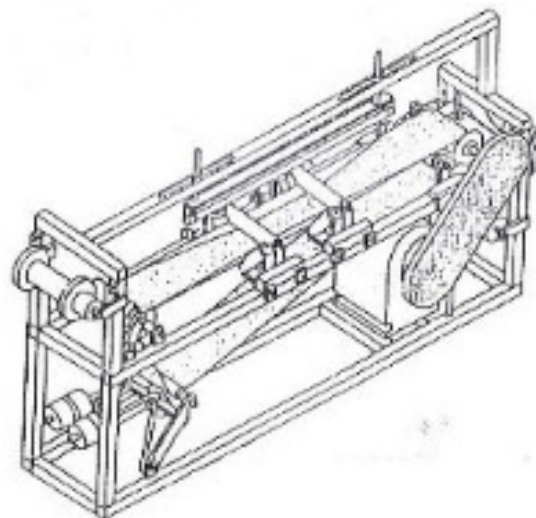


Figura IV.14: Reator esteira para polimerização contínua de ácido acrílico (CHMELIR & PAUEN, 1989).

Antes da secagem é também necessário que o material tenha tamanho adequado para otimizar a remoção de água. Quanto menor o tamanho das partículas, mais fácil é a sua secagem, pois menor é a quantidade de água acumulada dentro de cada partícula. Este tamanho ótimo acontece no próprio reator, onde o gel é triturado. Esse dispositivo produz 98 % de partículas menores que 3 cm, sendo a maioria entre 0,5 e 1 cm (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Para se obter uma distribuição mais uniforme do tamanho das partículas, uma unidade operacional separada para dimensionamento da partícula faz-se necessário.

Depois de realizada a etapa de polimerização, a mistura é deixada no próprio reator ou em um vaso separado por um tempo determinado a elevadas temperaturas para que possam ser alcançadas conversões mais elevadas (98,5 % - 99,9 %) (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Nestas condições é necessário ainda o ambiente livre de oxigênio.

Uma polimerização em suspensão inversa é um tipo especial de polimerização em suspensão. Em uma polimerização em suspensão convencional há duas fases: uma fase contínua contendo água ou solução aquosa e uma fase dispersante insolúvel em água. Em uma polimerização em suspensão inversa, como o próprio nome diz, a fase contínua é insolúvel em água e a dispersante é uma solução aquosa ou formada pelos próprios monômeros a serem polimerizados, justamente o oposto de uma polimerização em suspensão convencional. Em uma polimerização em suspensão inversa, a fase contínua é geralmente composta de um hidrocarboneto, como hexano ou ciclohexano, que ajuda no resfriamento do sistema e dispersão das partículas de SAP. A fase dispersa é tipicamente 2-5 % do peso da fase contínua e é formada por gotas que, quando polimerizadas, produzem pérolas de 1 μm a 1 mm que são imiscíveis no sistema contínuo (ARMED, 2015). Nestas gotas estão presente os monômeros e agentes de *crosslink* ou uma solução os contendo. O iniciador empregado é normalmente de termo-decomposição, podendo estar presente na fase contínua ou dispersa (ASKARI *et al.*, 1993).

Devido ao pequeno tamanho das gotas, as partículas de SAP não precisam de dimensionamento como em uma reação em solução e uma vez que a todo o momento há contato das gotas com a fase contínua, o calor é facilmente removido. Uma polimerização em suspensão inversa também precisa de um agitador (menos robusto) para evitar acúmulo das pérolas nas paredes do reator.

A fase dispersa é termodinamicamente instável e necessita também da presença de um agente dispersante com um balanço hidrofílico-lipofílico (HLB - *hydrophilic-lipophilic balance*). Estes agentes são camadas interfaciais eletricamente neutras que previnem a transferência de monômeros para fase contínua e a coalescência entre as pérolas (ASKARI *et al.*, 1993). Um agente dispersante deve ter um caráter anfótero, ou seja, deve ter uma parte da molécula hidrofílica e outra parte hidrofóbica. Na Figura IV.15a pode-se observar na lupa uma pérola de SAP ampliada rodeada de pequenas moléculas de agentes dispersantes. A molécula do agente dispersante é representada com um círculo e um flagelo: o círculo designa a parte hidrofílica e o flagelo designa a parte hidrofóbica do agente de dispersão, como mostrado na Figura IV.15b.

Através de polimerização em suspensão inversa é possível produzir ainda partículas de diferentes formatos e porosidades, como fibras, laminados ou espumas. Devido à agitação dentro do reator, é formado um vórtice que alonga as gotas quando estas passam em seu domínio. No entanto, ao entrar em zonas menos turbulentas, elas retornam imediatamente ao formato padrão. Se as partículas possuírem alta viscosidade, entretanto, elas não voltam ao seu formato original, formando partículas alongadas ou fibrosas, como mostra a Figura IV.16 (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Partículas em espiral, por outro lado, são produzidas utilizando iniciador de par redox dióxido de enxofre e um hidroperóxido orgânico. O hidroperóxido é homoganeamente distribuído na fase monomérica e o dióxido de enxofre é continuamente

adicionado ao sistema. Íons bissulfitos são formados pela reação da água com o dióxido de enxofre, os quais atuam como agente redutor do par redox. A iniciação ocorre imediatamente na superfície das gotas, formando uma camada gelatinosa, enquanto que no interior da partícula a polimerização começa posteriormente (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

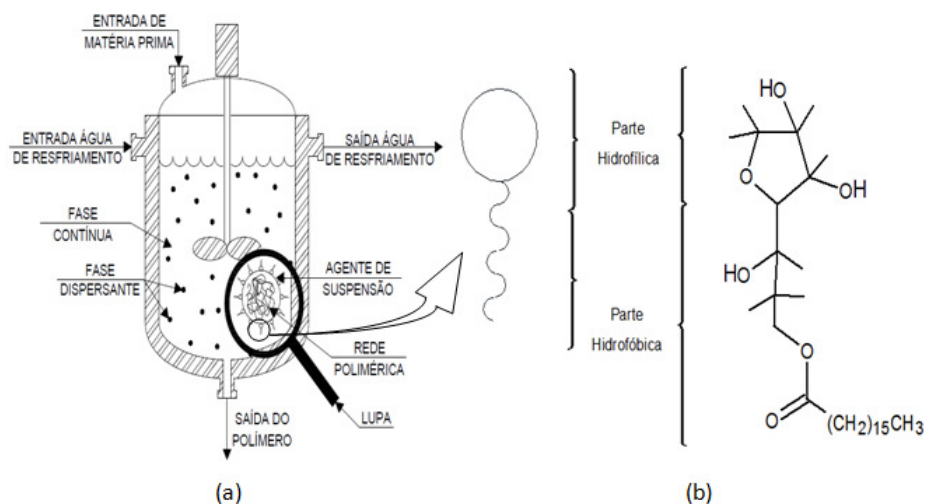


Figura IV.15: Esquema (a) de um reator de SAP para polimerização em suspensão inversa e (b) agente de dispersante com suas partes hidrofílica e hidrofóbica.

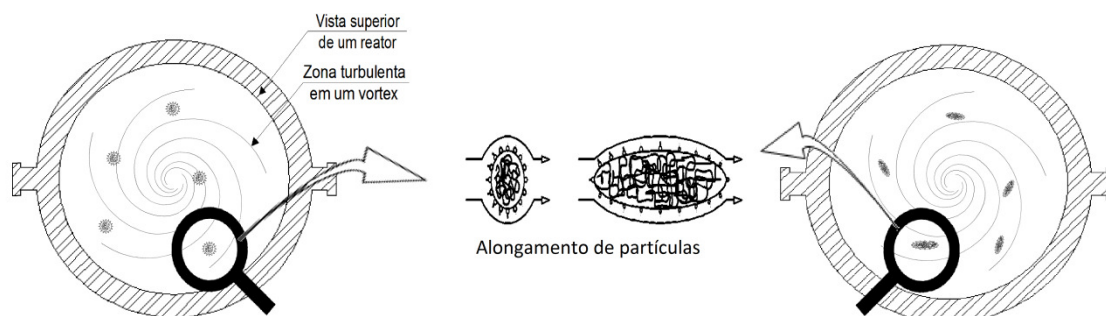


Figura IV.16: Alongamento de partículas ao entrar em zonas turbulentas.

Após a polimerização, as pérolas são removidas da fase contínua por filtração ou centrifugação. Então são lavadas para remoção de monômeros, agentes de *crosslink* e iniciadores remanescentes. Recentemente, a polimerização em suspensão inversa tem sido usada para a polimerização da acrilamida (ARMED, 2015). Por se tratar de um monômero tóxico, a sua remoção é bastante desejada.

O tamanho das pérolas depende da quantidade do agente de dispersante e da intensidade da agitação. Quanto maior a concentração de agente dispersante e maior a agitação, menor é o tamanho das partículas (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). A quantidade de SAP produzido em um reator de polimerização em suspensão costuma ser menor que num reator de polimerização em solução, no entanto este tipo de reação dispensa unidades de dimensionamento da partícula e a evaporação e troca de calor ocorre mais facilmente. Após a reação, diferente de uma polimerização em solução, o polímero não precisa ser levado para uma unidade de redução de tamanho para ajudar na secagem porque já está em um tamanho bem reduzido.

IV.2.3. Secagem

A água presente no hidrogel é removida por evaporação utilizando dispositivos de aquecimento convectivo, como recirculadores de ar ou condutivo, como uma estufa. O gel possui inicialmente de 2 a 5 quilos de água por cada quilo de polímero, após a secagem a quantidade de água remanescente é de 1 a 5 % em peso, medida a 105 °C (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). A taxa de secagem é controlada pelo projeto do reator. Propriedades químicas do hidrogel, como coeficiente de difusão da água através da partícula e características físicas como tamanho, porosidade e uniformidade da partícula são fatores que influenciam na secagem do polímero (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Na etapa de secagem é possível haver ainda conversão de monômeros remanescentes. A otimização desse processo depende da temperatura, umidade, temperatura de transição vítrea do polímero e do coeficiente de difusão de todas as espécies, tamanho das partículas, concentração do iniciador.

Durante a secagem pode haver um aumento da concentração de cadeias solúveis em água se forem utilizados iniciadores termo-decompositores. Para evaporação da água no hidrogel, é utilizado ar quente que, devido ao aquecimento, favorece a decomposição de iniciadores remanescentes formando pequenas cadeias sem ligações cruzadas. A quantidade de monômero e agente de *crosslink* é bem reduzida nesta etapa, visto que a conversão da polimerização nesta etapa já é próxima de 100% (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

As partículas podem ser secadas em esteiras circulares de único ou duplo estágio. A Figura IV.17 mostra uma secadora de único estágio. O gel úmido é espalhado na esteira da secadora e ao final o produto consiste de partículas secas juntas formando uma camada porosa (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

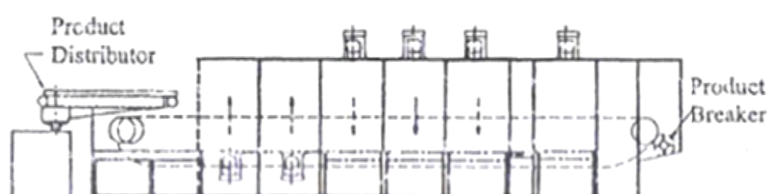


Figura IV.17: Secadora circular de um único estágio (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Durante a secagem o produto passa por várias seções de circulação de ar controladas independentemente. O ar passa pelo produto a uma velocidade de 1-3 m/s e parte deste pode ser ventilado para a atmosfera, de tal forma que a recirculação seja de 60 a 90 % (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; PERRY & CHILTON, 1973). Em cada seção o ar recirculado carrega diferentes frações de umidade. Nas primeiras seções o ar é mais úmido que nas últimas, pois este já removeu grande quantidade de água presente no polímero de forma que o produto ao chegar ao final da secadora está praticamente seco (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Uma larga faixa de temperatura é esperada em uma secadora. Maiores quantidades de água são removidas quando o produto passa pelas primeiras seções de ar o que faz que o ar recirculado tenha uma baixa temperatura. No final da secadora, como o produto necessita de menor quantidade de calor para remoção da umidade, o ar recirculado é mais quente.

Obviamente uma baixa temperatura média resulta em uma secadora mais comprida. A faixa de temperatura entre 100 °C-180 °C é preferida para secar o hidrogel com baixa concentração de monômero residual (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

É possível construir um gráfico da taxa de remoção da umidade *versus* tempo de secagem, conforme mostra a Figura IV.18. Podem ser observadas três fases diferentes da quantidade de água removida. No primeiro estágio a taxa de secagem é constante. A secagem é tipicamente limitada pela quantidade de umidade que pode ser removida da superfície do hidrogel. A taxa de secagem depende da temperatura do ar, tamanho e formato do leito poroso (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). A segunda etapa é uma fase de transição entre a secagem à taxa constante e a terceira fase de secagem controlada pela difusão. Neste terceiro e último estágio a secagem por difusão segue a Lei de Fick que em coordenadas esféricas pode ser descrito por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r D \frac{\partial C}{\partial r} \right\} \quad (3)$$

onde C é concentração de água, D é o coeficiente de difusão, t é o tempo e r é a distância radial na partícula esférica (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

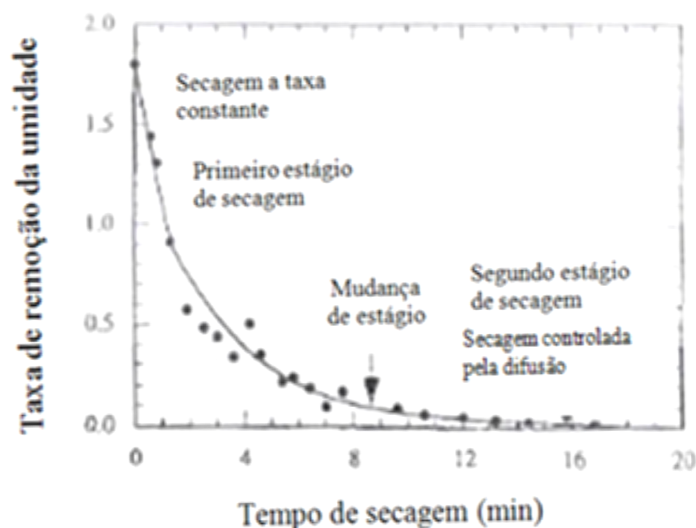


Figura IV.18: Curva típica de secagem de um poliacrilato 65 % neutralizado obtida em uma secadora de duplo estágio dividido em três diferentes fases (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

IV.2.4. Dimensionamento da partícula

Esta etapa é exclusiva da polimerização em solução, já que na polimerização em suspensão inversa as partículas já são polimerizadas no tamanho adequado. A partícula devidamente seca precisa estar dimensionada adequadamente para ser comercializada. Para atender ao tamanho especificado, as partículas devem passar por uma unidade operacional responsável por moagem e filtragem. Ao final o produto deve ter um tamanho variando entre 200 e 800 μm (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Esta etapa pode consistir de rodas dentadas, conforme Figura III.19. Os rolos devem girar em direções opostas com diferentes velocidades e são dimensionados para que o espaço entre eles produza partículas do tamanho adequado.

Após moagem, partículas maiores que o especificado são filtradas e retornam a unidade para nova moagem (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

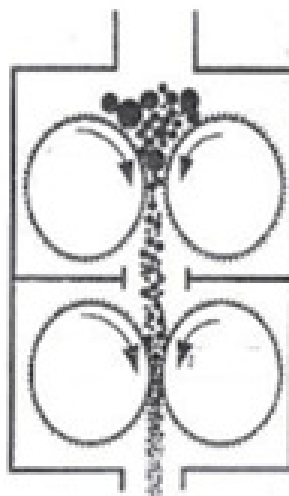


Figura IV.19: Rodas dentadas responsáveis pelo dimensionamento das partículas de SAP (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

IV.2.5. Reciclo das partículas finas

Assim como a etapa de dimensionamento de partículas, a polimerização em suspensão inversa não requer reciclo de partículas finas por já estarem em um tamanho adequado. Partículas finais, normalmente menores que $140 \mu\text{m}$, são rejeitadas por formarem *gel-blocking*. *Gel-blocking* ocorre quando a partícula de pequena massa expande rapidamente impedindo a entrada de mais água no interior da partícula, portanto, diminuindo a sua eficiência como polímero superabsorvente. Partículas finas devem ser recicladas, estas devem ser misturadas novamente no reator ou devem voltar para a etapa de dimensionamento da partícula (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Reciclagem das partículas finas antes da etapa de polimerização implica em misturá-las com a matéria-prima presente. Primeiramente monômeros e iniciadores são adicionados ao reator e depois o reciclado é acrescentado. O gel formado é substancialmente mais viscoso que o polímero sem adição de reciclado, no entanto, este não mostra nenhum problema quanto a sua absorção (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

O reciclado pode também ser misturado ao produto da polimerização. A partícula fina é reidratada e misturada com o gel recém-polimerizado para que se torne um produto uniforme. A mistura é extrudada em um molde de tal forma que o gel formado possua área suficiente para que possa passar pela secagem. Porém, partículas finas não são quimicamente ligadas ao produto pós-polimerizado, de tal forma que o produto final pode não manter a sua forma original após ser hidratado (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

IV.2.6. Aditivos e pós-reação

Após adquirir tamanho adequado, as partículas podem precisar de aditivos para tornar o produto mais fácil de ser manipulado. Estes aditivos tem como objetivos melhorar algumas propriedades e índices de qualidades do SAP que não são alteradas por escolha e concentração dos monômeros ou forma e porosidade da partícula. É comum a utilização de aditivos para diminuir a absorção da umidade do ar pelo SAP, para que o seu manuseio se torne melhor e a partícula menos poeirenta. Mesmo partículas com dimensão maior que 140 μm podem sofrer *gel-blocking* (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Uma maneira de se contornar esse problema é através de pós-reação, que torna a partícula externamente mais densa em agentes de *crosslink*, de forma que as partículas se expandam mais lentamente. Esta pós-reação pode ser feita através de reação de diálcoois, triálcool, diácidos ou triácidos com a carboxila (COOH) formando ésteres que agem como *crosslinks*, como mostrado na Figura II.3, ou através de íons multivalentes como Ca^{+2} e Al^{+3} , sendo o íon alumínio mais eficiente por se difundir mais lentamente na partícula, não adentrando no interior da partícula. Após esta etapa, o polímero está finalmente pronto para ser comercializado.

IV.3. Conclusão

A produção de polímero superabsorvente é na maioria das vezes feita por polimerização em solução aquosa. Esse tipo de produção tem a vantagem de produzir uma grande quantidade de SAPs e ser de simples execução. Deve-se tomar cuidado com a troca de calor e para isso é necessário partir o polímero em vários pedaços para que possam entrar em contato com as paredes do reator encamisado, o que facilita a etapa de secagem.

Polimerização por suspensão inversa é mais complexa, pois necessita da escolha de um agente dispersante para evitar a aglomeração de pérolas e manter a matéria-prima na fase dispersa. Também é necessária a escolha de um meio contínuo para ajudar na troca de calor e para manter a fase dispersante afastada. Como vantagem, esse tipo de polimerização já produz polímero absorvente com o tamanho desejado, sem necessidade de redimensionamento.

Após a reação ser concretizada, em ambos os meios reacionais, é necessária a secagem das partículas. Para polimerização em solução, é necessário o dimensionamento de partícula e reciclagem de partículas que não atendem as especificações. Para muitas aplicações, é ainda necessário um pós-tratamento de aumento da densidade de agente de *crosslink* na superfície da partícula para evitar *gel-blocking*.

É importante que sejam utilizados modelos cinéticos para se alcançar a concentração ótima de cada componente para assim maximizar uma determinada propriedade dos SAPs a ser usada em uma aplicação desejada. No próximo capítulo será apresentada a cinética de uma polimerização, a partir da qual será proposto um modelo cinético para polimerização de SAP utilizando um monômero monovinílico e um agente de *crosslink* difuncional. O objetivo é ter um modelo capaz de prever pesos moleculares médios, possível de ser correlacionado com as características finais desejadas.

CAPÍTULO V- MODELO CINÉTICO

V.1. Introdução

Através do entendimento da cinética da polimerização para produção dos polímeros superabsorventes, é possível criar um modelo matemático que permita determinar as condições para sintetizar polímeros com propriedades específicas para uma dada aplicação. Por exemplo, em aplicações higiênicas é necessário que o SAP absorva e retenha grande quantidade de fluido, logo uma grande rede polimérica é importante, assim como quantidades reduzidas de monômeros remanescentes e cadeias não conectadas à rede. Tais características podem ser avaliadas e monitoradas por um modelo que consiga prever o peso molecular, o numérico médio, o peso molecular médio entre agentes de *crosslink* e o número de monômeros residuais, por exemplo. Um modelo cinético torna-se então importante para auxiliar a compreensão do mecanismo da reação de polimerização e das peculiaridades da polimerização do SAP.

Apesar do grande interesse pelo estudo dos SAPs e da vasta pesquisa bibliográfica realizada (Apêndice I), pode-se citar apenas os trabalhos de Gonçalves *et al.* (2011) e Mikos, Takoudis e Peppas (1986) com o foco na modelagem cinética de SAPs. Desta forma, este capítulo tem como objetivo apresentar um modelo matemático para um reator de SAP. O caso de estudo é a copolimerização do ácido acrílico não neutralizado com o agente de *crosslink* difuncional N,N'- MBSA (N,N' – metileno bissacrilamida) na presença do termo iniciador persulfato de sódio, pois este é o sistema que encontra mais aplicações na literatura.

Paralelamente ao estudo da cinética da polimerização dos SAPs serão discutidos e avaliados conceitualmente os modelos cinéticos já publicados, visando propor um modelo simplificado e consistente para a polimerização do ácido acrílico não neutralizado com agente de *crosslink* difuncional. Neste intuito são consideradas pertinentes algumas simplificações nos modelos cinéticos propostos na literatura que não comprometem a qualidade da descrição do processo como um todo. Outro fato relevante a ser apresentado é o detalhamento e consolidação da simbologia para a descrição das espécies e etapas do processo, até então bastante confusa na literatura, o que dificulta a sua compreensão e conseqüentemente sua aplicação.

V.2. Polimerização

As reações de polimerização são normalmente divididas em dois tipos: condensação e adição. Uma polimerização de condensação é realizada entre monômeros difuncionais que reagem entre si em reações em cadeia, como exemplo na condensação de dois aminoácidos

que libera uma molécula de água para formação de uma ligação peptídica. A Figura V.1 ilustra a polimerização de condensação de aminoácidos, que resulta em uma cadeia de aminoácidos conhecida como proteína.

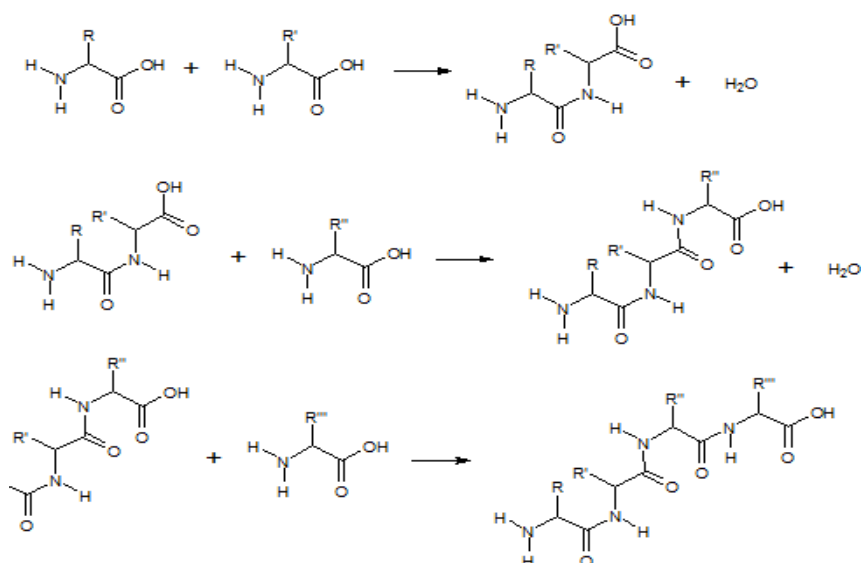


Figura V.1: Reação de polimerização de condensação de aminoácidos.

Uma polimerização de adição, por sua vez, ocorre através da propagação de uma espécie ativa, como um radical livre, que ataca a dupla ligação de um monômero, gerando reações em cadeia sem geração de um subproduto. Um exemplo de polimerização de adição por radical livre é mostrado na Figura V.2. Para haver a polimerização de adição, é necessário um iniciador para gerar a espécie ativa que proporcionará a polimerização. Uma reação de polimerização de adição é dividida em três etapas: iniciação, propagação e terminação, podendo haver uma etapa de transferência de cadeia.

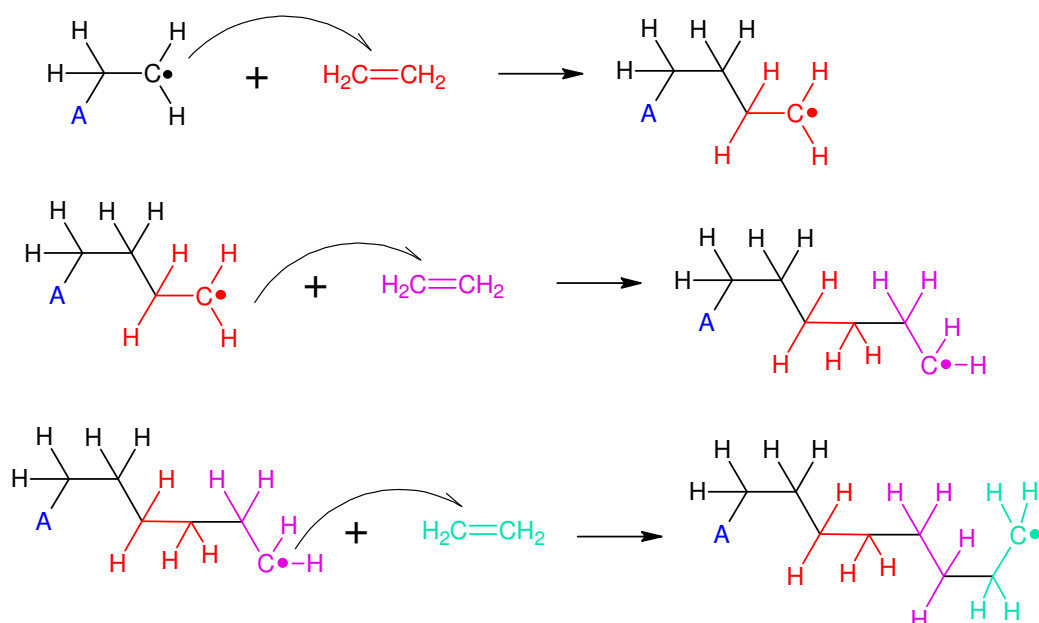


Figura V.2: Reação de polimerização de adição do eteno.

Para o caso de polimerização de adição, a reação é considerada muito rápida. A polimerização do ácido acrílico, matéria-prima deste estudo, por exemplo, alcança 90% de conversão em um tempo de dez a trinta minutos de reação (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). O radical livre da reação contém um único elétron desemparelhado que gera muita instabilidade para molécula, o que torna a reação bem rápida.

A polimerização de adição é a reação mais comum para produção de polímero superabsorvente, como será exemplificado a seguir neste capítulo. A produção de um polímero superabsorvente pode ocorrer através da reação de dois monômeros quando o *crosslink* é uma ligação covalente (Capítulo II): um monômero monovinílico e um agente de *crosslink* di-, tri-, multivinílico. Este último é responsável pela criação de uma estrutura tridimensional chamada de rede polimérica, como mostra a Figura V.3. Além disso, muitas vezes o monômero monovinílico é neutralizado gerando cargas elétricas na cadeia que podem causar repulsão ou atração dos monômeros presentes na reação. Estas particularidades do SAP tornam o mecanismo cinético mais complexo do que o que ocorre na produção de olefinas, por exemplo.

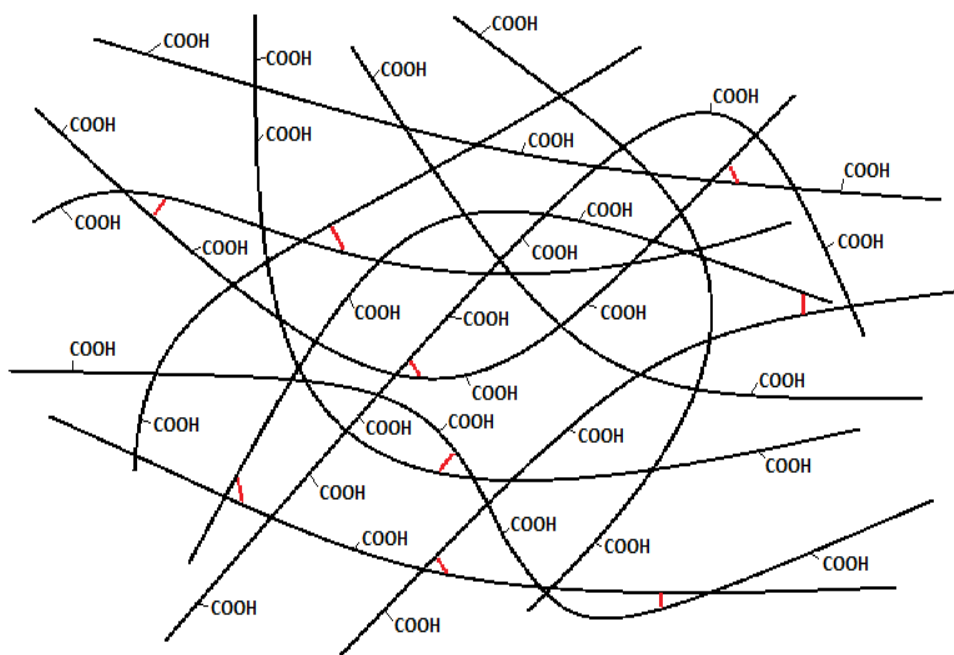


Figura V.3: Esquema de uma rede polimérica de um polímero superabsorvente.

V.3. Estado da arte sobre modelo cinético para polímeros superabsorventes

Para garantir a produção de uma rede polimérica com as propriedades requeridas, um modelo cinético é essencial. Apesar de uma vasta revisão da literatura sobre modelos cinéticos para produção de SAP, foram encontrados somente dois modelos apropriados: Gonçalves *et al.* (2011); Mikos, Takoudis e Peppas (1987).

O modelo proposto por Gonçalves *et al.* (2011) é baseado em métodos estatísticos de balanço populacional. O modelo é bastante abrangente, pois é adequado à copolimerização de um monômero monovinílico, como ácido acrílico, e um agente de *crosslink* de qualquer funcionalidade, di-, tri- ou multifuncional (GONÇALVES *et al.*, 2011). Os autores fazem usos de

funções geratrizes que, apesar de serem conhecidas na literatura, são de difícil aplicação. O seu esquema cinético é constituído de nove reações que descrevem a copolimerização do ácido acrílico. Neste modelo as regras para a formação da ligação são descritas por um conjunto de probabilidade de funções geratrizes para o número de ligações partindo das unidades monoméricas. Os autores fazem uso da notação $P_{k,m,n}$ que designa o polímero (vivo ou morto) com k radicais, m duplas ligações pendentes e n unidades de repetição. Não existe diferenciação entre as unidades de repetição monômero monovinílico e agente de *crosslink*, logo, toda a rede constitui uma única macromolécula com cadeias unidas por agentes de *crosslink*. Desta forma, o polímero só será considerado morto quando k for igual à zero.

Em um primeiro trabalho, Mikos e Peppas (1987) propuseram um modelo cinético para predição das características estruturais do copolímero formado a partir do monômero HEMA (2-hidroxietil metacrilato) e do agente de *crosslink* EGDMA (dimetacrilato de etilenoglicol), um SAP que serve como meio de transporte de drogas. Neste modelo os autores não consideram que o HEMA e EGDMA possuem reatividade diferente devido à diferente mobilidade dos dois compostos. Em um segundo trabalho, Mikos, Takoudis e Peppas (1986) passam a utilizar estireno como monômero monovinílico e m-divinilbenzeno ou p-divinilbenzeno como agente de *crosslink*, que não são capazes de produzir polímero superabsorvente por não serem hidrofílicos. No entanto, os autores consideram a diferença de reatividade da dupla ligação pendente do monômero monovinílico e do agente de *crosslink*, ao contrário do trabalho anterior. Kwant (1979) mostram que, quando um monômero di-, tri- ou multivinílico tem uma das suas duplas ligações reagidas, há uma redução da reatividade das outras duplas ligações devido à redução da mobilidade da molécula. Mikos, Takoudis e Peppas (1986), no entanto, não consideram a redução da reatividade das duplas ligações do EGDMA quando uma delas reage. Desta forma, os autores publicaram um terceiro trabalho, Mikos, Takoudis e Peppas (1987), no qual propõem um modelo cinético mais abrangente para a reação de estireno com m-divinilbenzeno ou p-divinilbenzeno ao considerar que a reatividade da dupla ligação do agente de *crosslink* se reduz quando uma das duplas ligações reage como mostrado por Kwant (1979). Apesar de o estireno não gerar polímero superabsorvente, como visto no Capítulo II, o modelo proposto do estireno como monômero monovinílico e m-divinilbenzeno e p-divinilbenzeno como agente de *crosslink* pode ser adaptado para polímeros superabsorventes. O modelo de Mikos, Takoudis e Peppas (1987) contempla cinquenta e cinco reações, o que torna a resolução matemática do problema complexa. Diferentemente de Gonçalves *et al.* (2011), este modelo considera cadeias independentes que são conectadas por agentes de *crosslink* e não como uma única macromolécula. Apesar da rede polimérica se tratar de uma única macromolécula, a ideia de cadeias independentes simplifica muito o modelo.

A Tabela V.1 resume e compara o número de reações proposto em cada modelo. Como pode ser visto, o modelo de Mikos, Takoudis e Peppas (1987) tem uma cinética bem mais complexa, porém utiliza o método dos momentos, tornando a solução do problema mais trivial. O modelo proposto por Mikos, Takoudis e Peppas (1987) não utiliza monômeros que geram SAPs, desta forma, esta dissertação propõe algumas simplificações no modelo para aplicações do ácido acrílico por ser o monômero mais usual para SAPs, com N,N'-MBSA por ser o agente de *crosslink* difuncional mais utilizados no bando de dados do Apêndice I. Estas simplificações reduzem o número de reações a dezoito. Estas simplificações são feitas por

desconsiderar algumas reações de propagação e terminação por combinação devido à baixa concentração de agente de *crosslink* em uma polimerização de SAPs. Também não são consideradas reações de terminação por desproporcionamento por serem menos frequente sem acrilatos (GONÇALVES *et al.*, 2011). Outra simplificação diz respeito a reações de transferência de cadeia. Estas, apesar de terem sido consideradas no mecanismo cinético proposto por Mikos, Takoudis e Peppas (1987), não foram utilizadas no modelo matemático, pois não são consideradas prioritárias pelos autores. Gonçalves *et al.* (2011), por sua vez, nem mesmo as considera em seu mecanismo cinético. Diferentemente de polimerizações de olefinas, por exemplo, em que a utilização de agentes de transferência de cadeias é trivial, para a produção de SAP a aplicação de agentes de transferência de cadeias não é comum, conforme vasta pesquisa bibliográfica apresentada no Apêndice I. Transferência de cadeias formam cadeias mais curtas e/ou ramificadas que, por sua vez, podem não ser conectadas à rede polimérica. Cadeias muito ramificadas podem possuir baixa expansão por impedir o afastamento das cadeias, por isso perdendo a capacidade de absorção de água. As reações não consideradas no modelo aqui proposto, mas consideradas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987), são apresentadas no Apêndice II.

Tabela V.1: Número de reações propostas pelos diferentes modelos cinéticos.

	GONÇALVES <i>et al.</i> (2011)	MIKOS; TAKOUDIS; PEPPAS (1987)	Modelo proposto
Iniciação	4	7	7
Propagação	3	18	8
Terminação	2	12	3
Transferência de Cadeia	0	18	0
Total	9	55	18

V.4. Mecanismo cinético proposto

O sistema estudado neste capítulo é a polimerização do ácido acrílico com o agente de *crosslink* difuncional N,N'- MBSA (N,N' – metileno bissacrilamida) na presença do termo iniciador persulfato de sódio, espécies ilustradas na Figura V.4a. Tal sistema foi escolhido por ser o mais utilizado pelos diversos autores do banco de dados mostrados no Apêndice I. A Figura V.4b mostra os polímeros vivos com diferentes grupos terminais: monômero monovinílico (AA), dupla ligação pendente (DLP) e agente de *crosslink* (AC), respectivamente. A seguinte notação é utilizada: $P_{p,q,r}$, $Q_{p,q,r}$ e $R_{p,q,r}$ para polímeros vivos com grupos terminais monômero monovinílico (AA), dupla ligação pendente (DLP) e agente de *crosslink* (AC), respectivamente, onde p , q e r são o número de unidades de repetição do monômero monovinílico, da dupla ligação pendente e do agente de *crosslink* ao longo da cadeia. O polímero morto, nomeado $M_{p,q,r}$, é ilustrado na Figura V.4c.

A seguir será apresentada cada etapa do mecanismo cinético para produção de SAP, de acordo com as reações listadas na Tabela V.1.

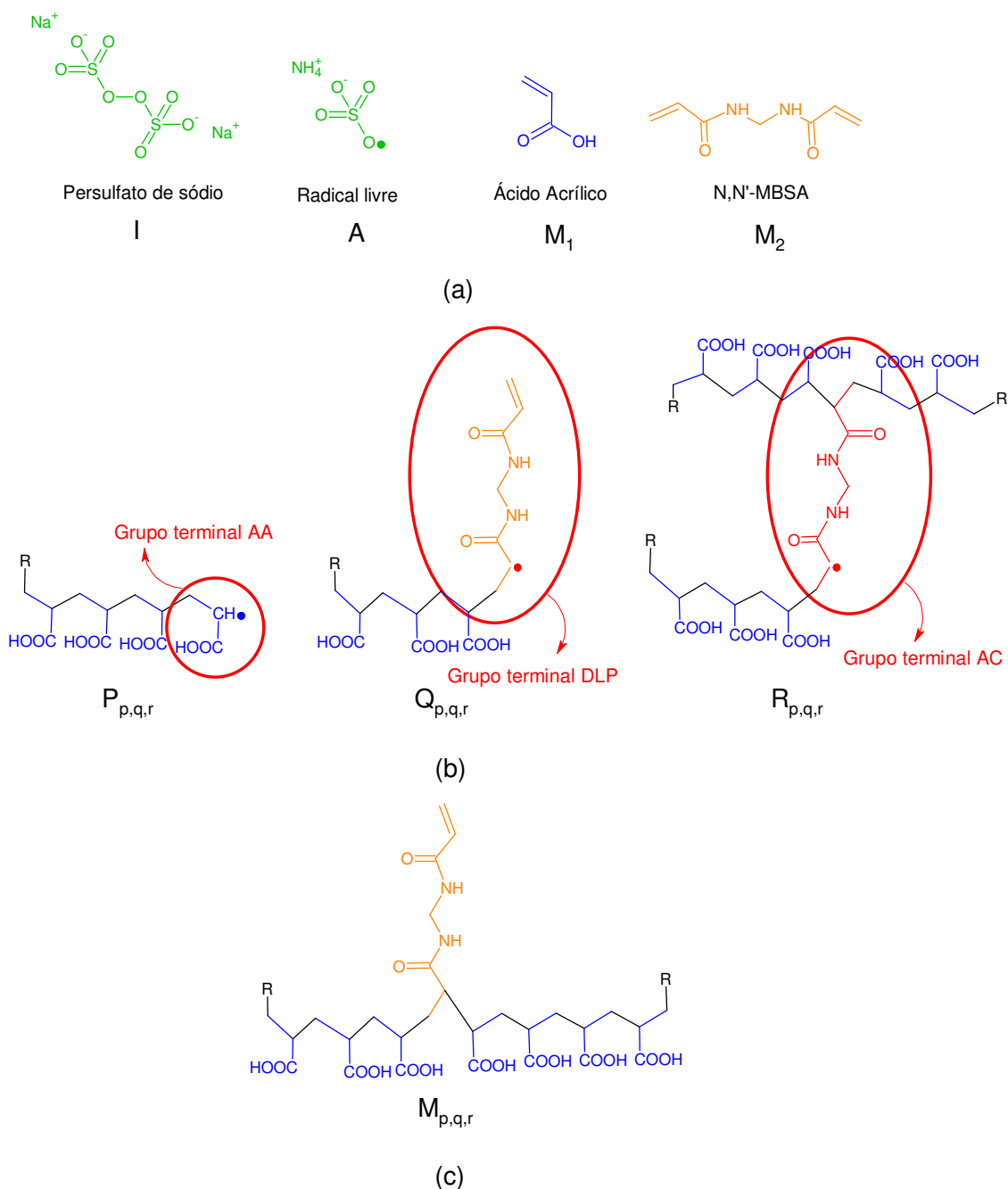


Figura V.4: Moléculas (a) da matéria prima para a copolimerização, (b) polímeros vivos e (c) Polímero morto.

V.4.1. Iniciação

A iniciação é a primeira etapa de uma polimerização. Esta etapa demanda um iniciador como visto no Capítulo IV. Normalmente são utilizados iniciadores de termo-iniciação em produção de polímero superabsorvente (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998). Esses iniciadores, como o persulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), decompõem-se em dois radicais como mostrado na Figura V.5.

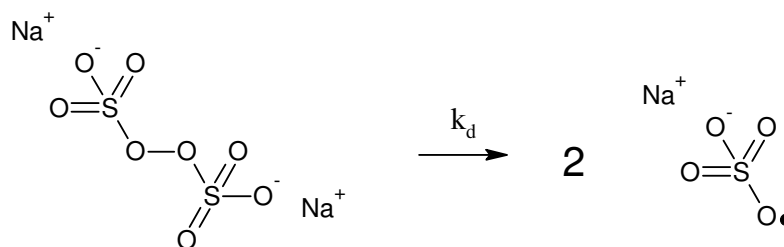


Figura V.5: Termo-decomposição do persulfato de sódio.

Esta reação tem como característica a formação de um radical livre que será responsável pela propagação de toda a polimerização. O radical livre é formado pela quebra da ligação entre dois átomos O-O, que passam a ter um orbital desemparelhado, ou radical livre, conforme Figura V.6. É importante salientar que o radical livre não é um íon, não há excesso nem falta de elétrons, mas sim, um orbital desemparelhado.

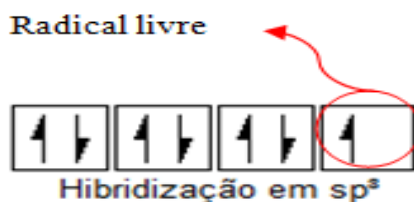


Figura V.6: Orbital desemparelhado após quebra de ligação.

O desemparelhamento do orbital do iniciador torna a substância extremamente reativa, capaz de reagir rapidamente com a dupla ligação (ligação π) de um radical vinil. Um radical vinil é um radical de dupla ligação entre carbonos ($\text{CH}_2=\text{CH}\cdot$). Esse radical está presente na maioria das reações de polimerização por adição e há diversos monômeros que podem apresentar essa estrutura, como mostrado na Figura V.7. No entanto para formação de SAP somente são utilizados monômeros polares para garantir a hidrofiliicidade do polímero, como visto no Capítulo II. Desta forma, o estireno da Figura V.7, como utilizado por Mikos, Takoudis e Peppas (1987), não produz polímero superabsorvente. Outros exemplos de monômeros com radicais vinis foram mostrados na Figura II.16.

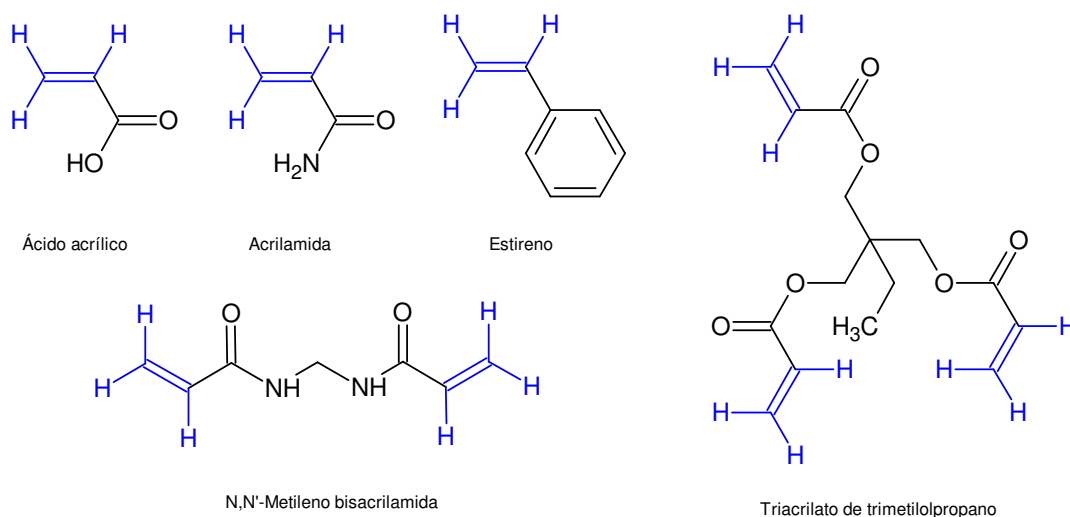


Figura V.7: Monômeros com radicais vinis.

Quando o radical do iniciador ataca a dupla ligação de um monômero, o radical livre é deslocado para o carbono, conforme mostra a Figura V.8.

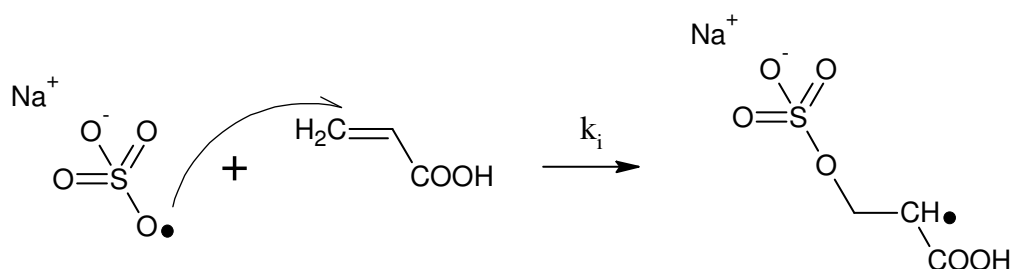


Figura V.8: Iniciação de um monômero ácido acrílico.

A iniciação ocorre não apenas com o monômero, mas também com o polímero vivo ou morto. A Figura V.9 mostra duas possíveis reações com um polímero vivo $Q_{p,q,r}$: o radical pode atacar uma dupla ligação ao longo da cadeia um polímero vivo $Q_{p,q,r}$ ou a dupla ligação do grupo terminal DPL do mesmo polímero $Q_{p,q,r}$. Na primeira forma de reação, mostrada na Figura V.9a, o polímero vivo $Q_{p,q,r}$ continua a ter grupo terminal DLP, mas passa a ter notação $Q_{p,q-1,r+1}$, pois perde uma unidade dupla ligação pendente (q) e ganha uma unidade agente de *crosslink* (r). Na segunda forma de reação, mostrada na Figura V.9b, o polímero vivo $Q_{p,q,r}$ passa a ter grupo terminal AC, logo sua notação passa a ser $R_{p,q-1,r+1}$ e da mesma forma perde uma unidade dupla ligação pendente (q) e ganha uma unidade agente de *crosslink* (r). Com isso, conclui-se que a iniciação de um polímero vivo $Q_{p,q,r}$ produz dois possíveis produtos: $Q_{p,q-1,r+1}$ e $R_{p,q-1,r+1}$. Em todos os produtos há formação de uma nova cadeia $R_{0,0,1}$ devido ao surgimento de um novo radical livre onde havia uma dupla ligação pendente. Outras possíveis reações de iniciação de radicais vinílicos são mostradas no Apêndice II e resumidas na Tabela V. 2.

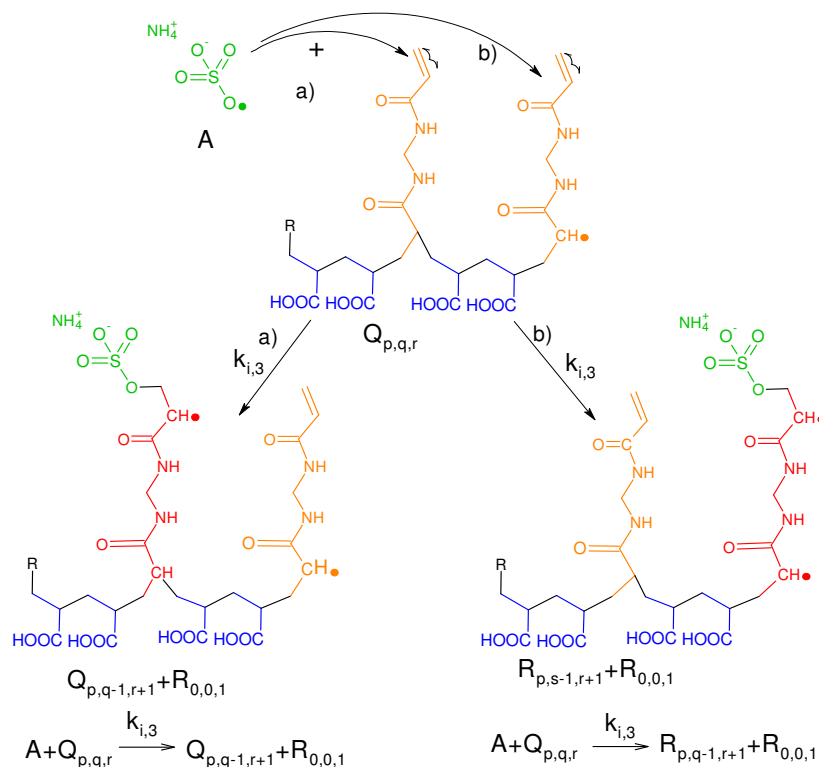


Figura V.9: Reação de iniciação de um polímero vivo $Q_{p,q,r}$ (a) a uma dupla ligação pendente ao longo da cadeia e (b) a uma dupla ligação pendente do grupo terminal.

Tabela V. 2: Reações da copolimerização do ácido acrílico com agente de *crosslink* N,N'-MBSA.

Iniciação		Propagação	
$I \xrightarrow{k_d} 2A$	Reação 1	$P_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p1,1}} P_{p+1,q,r}$	Reação 8
$A + M_1 \xrightarrow{k_{i1}} P_{1,0,0}$	Reação 2	$P_{p,q,r} + M_2 \xrightarrow{k_{p1,2}} Q_{p,q+1,r}$	Reação 9
$A + M_2 \xrightarrow{k_{i2}} Q_{0,1,0}$	Reação 3	$P_{p,q,r} + P_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + P_{x,y-1,z+1}$	Reação 10
$A + P_{p,q,r} \xrightarrow{k_{i3}} P_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	Reação 4	$P_{p,q,r} + Q_{x,y,z} \begin{cases} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + Q_{x,y-1,z+1} \\ \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + R_{x,y-1,z+1} \end{cases}$	Reação 11
$A + Q_{p,q,r} \begin{cases} \xrightarrow{k_{i3}} Q_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1} \\ \xrightarrow{k_{i3}} R_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1} \end{cases}$	Reação 5	$P_{p,q,r} + R_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + R_{x,y-1,z+1}$	Reação 12
$A + R_{p,q,r} \xrightarrow{k_{i3}} R_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	Reação 6	$P_{p,q,r} + M_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + M_{x,y-1,z+1}$	Reação 13
$A + M_{p,q,r} \xrightarrow{k_{i3}} M_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	Reação 7	$Q_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p2,1}} P_{p+1,q,r}$	Reação 14
		$R_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p3,1}} P_{p+1,q,r}$	Reação 15
Terminação			
$P_{p,q,r} + P_{x,y,z} \xrightarrow{k_{tc1,1}} M_{p+x,q+y,r+z}$	Reação 16	$P_{p,q,r} + Q_{x,y,z} \xrightarrow{k_{tc1,2}} M_{p+x,q+y,r+z}$	Reação 17
		$P_{p,q,r} + R_{x,y,z} \xrightarrow{k_{tc1,3}} M_{p+x,q+y,r+z}$	Reação 18

V.4.2. Propagação

A etapa de propagação corresponde ao crescimento da cadeia. O radical livre gerado no carbono da etapa de iniciação se propaga em outras duplas ligações de radicais vinílicos como mostrados na Figura V.10, onde $R_1 \cdot$, $R_2 \cdot$ e $R_3 \cdot$ são os radicais da etapa anterior de

iniciação. O polímero pode então alcançar grandes comprimentos e o seu peso molecular pode chegar a um valor maior que 1.000.000 g/mol (JABER, 2012). A propagação do radical livre constitui o que é conhecido como polímero vivo.

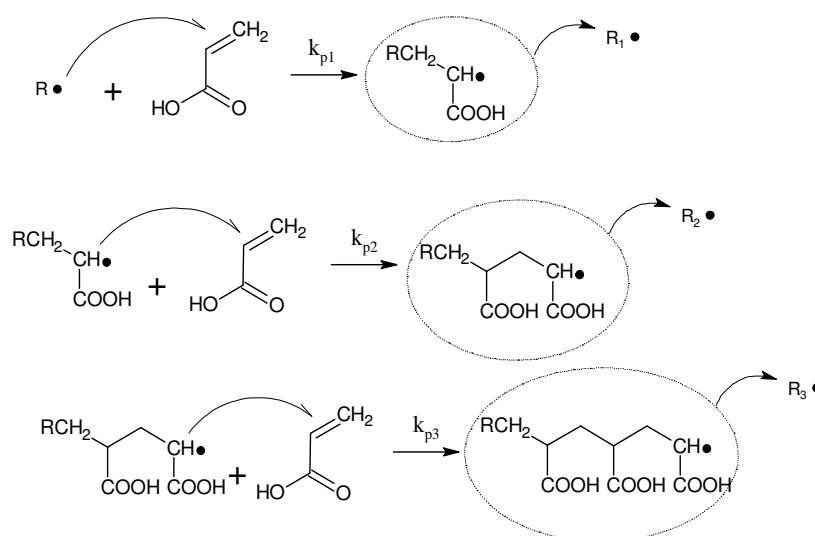


Figura V.10: Etapa de propagação do ácido acrílico.

A velocidade da propagação da polimerização do ácido acrílico depende de alguns fatores como concentração dos monômeros, temperatura e pH da solução. Para soluções ácidas, não neutralizadas, o processo ocorre mais rapidamente do que em soluções de ácido acrílico neutralizado. Isto ocorre por que o monômero, quando neutralizado, possui carga negativa ($-COO^-$), que torna difícil a aproximação de outra molécula com a mesma carga (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998).

Para a produção de polímero superabsorvente, a etapa de propagação se torna mais complexa devido à utilização de no mínimo dois monômeros, formação de uma rede tridimensional e, para alguns casos, por se neutralizar monômeros como ácido acrílico, deixando-os eletricamente carregados. Utilizando as notações do modelo aqui proposto, entre vários mecanismos de propagações possíveis, a Figura V.11 mostra um exemplo em que um polímero vivo $P_{p,q,r}$ reage com outro polímero vivo $P_{x,y,z}$. Assim como a iniciação, o polímero vivo $P_{x,y,z}$ perde uma dupla ligação pendente (q) e ganha uma unidade de agente de *crosslink* (r), tornando-se $P_{x,y-1,z+1}$, e o polímero $P_{p,q,r}$ ganha uma unidade de agente de *crosslink* (r), e sua notação passa a ser $R_{p,q,r+1}$ porque seu grupo terminal passa a ser AC. O mecanismo cinético aqui proposto considera ao todo oito reações de propagação, detalhadas no Apêndice II, e resumidas na Tabela V. 2. Mikos, Takoudis e Peppas (1987) consideram mais dez reações: i) propagação do polímero vivo com grupo terminal DPL $Q_{p,q,r}$ com outras cadeias vivas e mortas, semelhantes às reações 10 a 13 na Tabela V. 2; ii) propagação do polímero vivo com grupo terminal AC $R_{p,q,r}$ com outras cadeias vivas e mortas, semelhantes às reações 10 a 13 na Tabela V. 2; iii) propagação do polímero vivo $Q_{p,q,r}$ e $R_{p,q,r}$ com o agente de *crosslink*, semelhante à reação 9 na Tabela V. 2. Não são consideradas terminações entre polímeros com grupos terminais DLP e AC devido à baixa concentração de agentes de *crosslink* em uma polimerização de SAP. As reações de propagação de polímero vivo de grupo terminal DLP e AC consideradas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987) são mostradas com mais detalhes no Apêndice II.

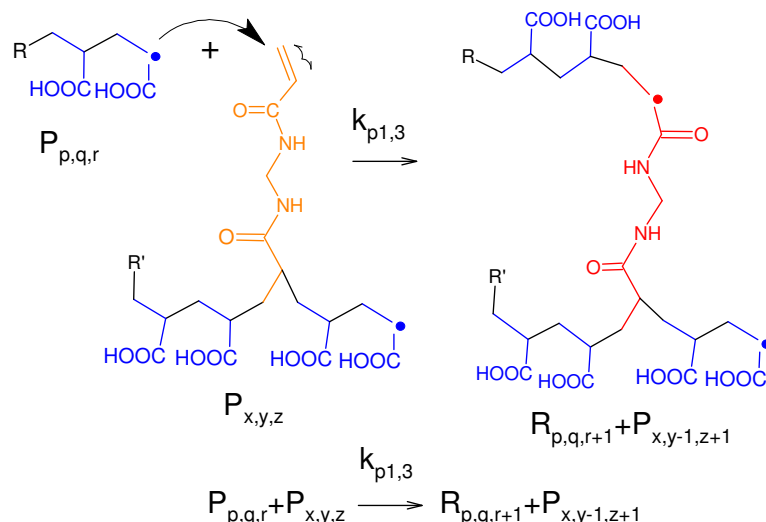


Figura V.11: Reação de propagação de um polímero vivo $P_{p,q,r}$ a outro polímero vivo $P_{x,y,z}$.

V.4.3. Terminação

A polimerização só cessará quando o polímero se tornar um polímero morto, ou seja, sem radicais livres. A terminação ocorre através de dois mecanismos diferentes: combinação ou desproporcionamento. Terminação por combinação ocorre quando dois polímeros vivos reagem um com outro se transformando em um polímero morto com o peso molecular igual à soma dos pesos moleculares das duas cadeias vivas conforme Figura V.12. As duas macromoléculas de polímero vivo possuem um orbital desemparelhado situado nos carbonos com radical livre. A reação de combinação preenche os orbitais e cessa a polimerização.

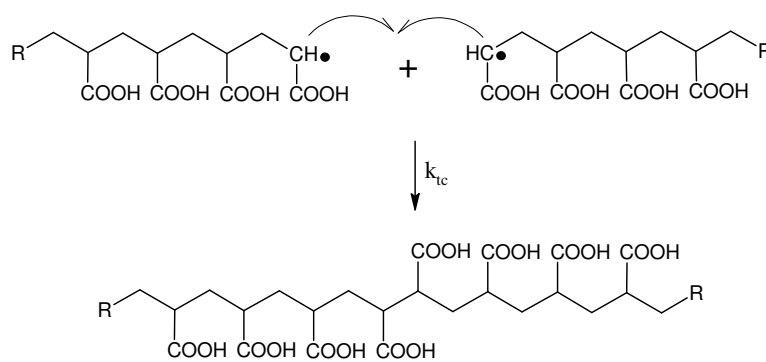


Figura V.12: Terminação por combinação de cadeias de ácido acrílico.

Terminação por desproporcionamento, por sua vez, ocorre quando há transferência de hidrogênio de uma cadeia para a outra entre dois polímeros vivos. O produto final são dois polímeros mortos com o mesmo tamanho de seus respectivos polímeros vivos, conforme Figura V.13. Pela figura observamos que os carbonos com radicais estão ligados a um átomo de hidrogênio cada um. No produto, o carbono da cadeia da esquerda está ligado a dois átomos de hidrogênio, enquanto na cadeia à direita o carbono vizinho na cadeia perde um hidrogênio e há a formação de uma dupla ligação, caracterizando a transferência de hidrogênio de uma cadeia para a outra. A terminação por combinação é prioritária em acrilatos (GONÇALVES *et al.* 2011), porém, em caso de ácido acrílico parcialmente neutralizado há um favorecimento da terminação por desproporcionamento em detrimento da terminação por combinação, pois o

último exige a aproximação de grupo funcionais eletricamente carregados (-COO⁻/-COO⁻) dificultando a terminação (BUCHHOLZ & GRAHAN, 1998; GONÇALVES *et al*, 2011).

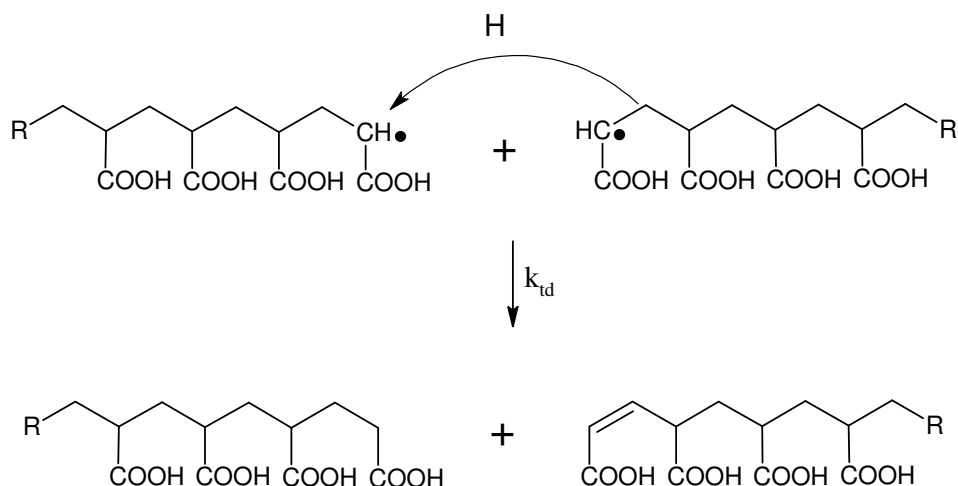


Figura V.13: Terminação por desproporcionamento de cadeias de ácido acrílico.

Para a polimerização de polímero superabsorvente a etapa de terminação é mais complexa devido à utilização de no mínimo dois monômeros e da presença de uma rede polimérica que pode ser eletricamente carregada. O mecanismo cinético aqui proposto desconsidera a terminação por desproporcionamento, pois, segundo Gonçalves *et al.* (2011), a terminação por combinação é prioritária em acrilatos. Além disso, não são consideradas terminações entre polímeros com grupos terminais DLP e AC devido à baixa concentração de agente de *crosslink* em uma polimerização de SAP. A Tabela V. 2 lista as reações de terminação consideradas neste trabalho, enquanto que o Apêndice II detalha estas reações e aquelas desprezadas, mas consideradas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).

V.5. Método dos Momentos

O método dos momentos permite calcular o peso molecular numérico médio e peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink*. Por definição, os momentos da distribuição de peso molecular de ordem zero e ordem um em relação ao número de monômeros, de duplas ligações pendentes e de agentes de *crosslink*, respectivamente, são dados por (Mikos; Takoudis; Peppas, 1987):

$$\psi_{0,0,0} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} (P_{p,q,r} + Q_{p,q,r} + R_{p,q,r} + M_{p,q,r}) \quad (1)$$

$$\psi_{1,0,0} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} p (P_{p,q,r} + Q_{p,q,r} + R_{p,q,r} + M_{p,q,r}) \quad (2)$$

$$\psi_{0,1,0} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} q (P_{p,q,r} + Q_{p,q,r} + R_{p,q,r} + M_{p,q,r}) \quad (3)$$

$$\psi_{0,0,1} = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} r (P_{p,q,r} + Q_{p,q,r} + R_{p,q,r} + M_{p,q,r}) \quad (4)$$

onde os termos em negrito representam a concentração. Os momentos de ordem um $\psi_{1,0,0}$, $\psi_{0,1,0}$ e $\psi_{0,0,1}$ significam o número total de monômeros, de duplas ligações pendentes e de agentes de *crosslink* no polímero, respectivamente. Já o momento de ordem zero representa o número total de cadeias no polímero.

A partir dos momentos é possível, então, calcular o peso molecular numérico médio, \bar{M}_n que, por definição, é a razão entre os momentos de ordem um e ordem zero. Para SAP, o \bar{M}_n é dado por (Mikos; Takoudis; Peppas, 1987):

$$\bar{M}_n = \frac{w_1\psi_{1,0,0} + w_2(\psi_{0,1,0} + 0,5\psi_{0,0,1})}{\psi_{0,0,0}} \quad (5)$$

onde w_1 e w_2 são os pesos moleculares do monômero e do agente de *crosslink*, respectivamente. O momento $\psi_{0,0,1}$ é multiplicado por 0,5 porque uma molécula do agente de *crosslink* é compartilhada entre duas cadeias. Logo, o numerador representa o número total de meros no polímero, enquanto que o denominador representa o número total de cadeias. Ressalta-se que para a aplicação de SAP, em geral se requer cadeias com elevado peso molecular numérico médio pois cadeias maiores podem ter maior absorção.

Outro parâmetro importante para SAP é o peso molecular médio entre agentes de *crosslink*, \bar{M}_c , definido por (Mikos; Takoudis; Peppas, 1987):

$$\bar{M}_c = \frac{\bar{M}_n}{1 + \frac{\psi_{0,0,1}}{\psi_{0,0,0}}} \quad (6)$$

O peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink* é igualmente importante por definir o peso médio de monômeros entre dois agentes de *crosslink*, como mostra a Figura V.14. Com isso pode-se obter partículas mais rígidas ou que sofram maior efeito *gel-blocking* como discutido no Capítulo II.

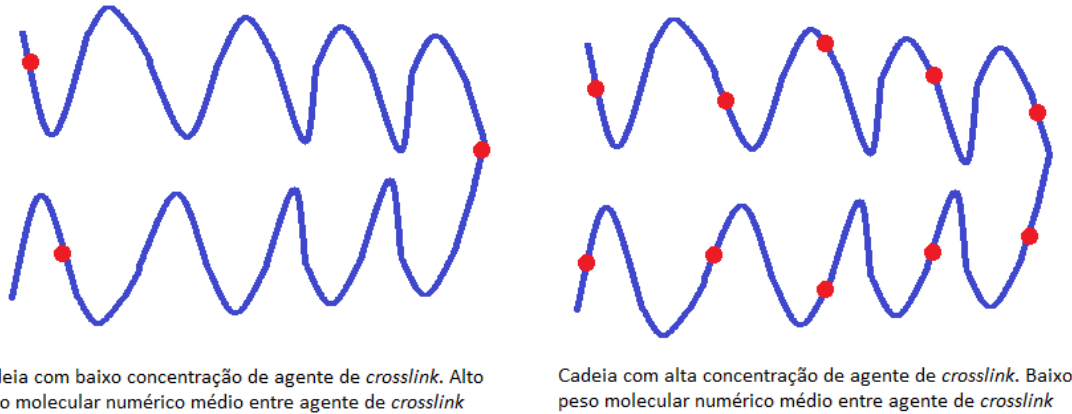


Figura V.14: Peso molecular numérico médio entre agente de *crosslink*. Cadeia da esquerda com baixa concentração de agente de *crosslink* e cadeia da direita com alta concentração de agente de *crosslink*. Em azul monômeros monovinílicos e em vermelho agentes de *crosslink*.

V.6. Modelo Cinético

De acordo com o mecanismo cinético, há oito espécies no meio reacional: $I, A, M_1, M_2, P_{p,q,r}, Q_{p,q,r}, R_{p,q,r}, M_{p,q,r}$ que aparecem nas dezoito reações na Tabela V. 2. Para elaboração do modelo cinético, define-se novas espécies P, Q e R que correspondem ao número total de cadeias das espécies $P_{p,q,r}, Q_{p,q,r}$ e $R_{p,q,r}$ respectivamente:

$$P = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{p,q,r} \quad (7)$$

$$Q = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} Q_{p,q,r} \quad (8)$$

$$R = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} R_{p,q,r} \quad (9)$$

onde os termos em **negrito** representam a concentração de cada espécie. As taxas de reação de cada uma das onze espécies, $A, M_1, M_2, P_{p,q,r}, Q_{p,q,r}, R_{p,q,r}, M_{p,q,r}, P, Q$ e R são detalhadas na Tabela V.3a-h.

Tabela V.3a: Taxa de reação do iniciador I .

Espécie	Reação	Taxa de geração ou consumo
I	$I \xrightarrow{k_d} 2A$ R1	$-k_d I$
	$r_I = -k_d I$ (10)	

Tabela V.3.a: Taxa de reação do radical A .

Espécie	Reação		Taxa de geração ou consumo
A	$I \xrightarrow{k_d} 2A$	R1	$2fk_d I$
	$M_1 + A \xrightarrow{k_{i1}} P_{1,0,0}$	R2	$-k_{i1} M_1 A$
	$M_2 + A \xrightarrow{k_{i2}} Q_{0,1,0}$	R3	$-2k_{i2} M_2 A$
	$P_{p,q,r} + A \xrightarrow{k_{i3}} P_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	R4	$-k_{i3} A \Psi_{0,1,0}^{[1]}$
	$Q_{p,q,r} + A \begin{cases} \xrightarrow{k_{i3}} Q_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1} \\ \xrightarrow{k_{i3}} R_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1} \end{cases}$	R5	
	$R_{p,q,r} + A \xrightarrow{k_{i3}} R_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	R6	
	$M_{p,q,r} + A \xrightarrow{k_{i3}} M_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	R7	
$r_A = 2fk_d I - [k_{i1} M_1 + 2k_{i2} M_2 + k_{i3} \Psi_{0,1,0}] A^{[1]}$			(11)

^[1] Espécie A consumida pela reação com o número total de duplas ligações pendentes, $\Psi_{0,1,0}$.

Tabela V.3.b: Taxa de reação do monômero ácido acrílico M_1 .

Espécie	Reação		Taxa de geração ou consumo
M_1	$M_1 + A \xrightarrow{k_{i1}} P_{1,0,0}$	R1	$-k_{i1} A M_1$
	$P_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p1,1}} P_{p+1,q,r}$	R8	$-k_{p1,1} P M_1$
	$Q_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p2,1}} P_{p+1,q,r}$	R14	$-k_{p2,1} Q M_1$
	$R_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p3,1}} P_{p+1,q,r}$	R15	$-k_{p3,1} R M_1$
$r_{M_1} = -(k_{i1} A + k_{p1,1} P + k_{p2,1} Q + k_{p3,1} R) M_1$			(12)

Tabela V.3.c: Taxa de reação do monômero N,N'-MBSA M_2 .

Espécie	Reação		Taxa de geração ou consumo
M_2	$M_2 + A \xrightarrow{k_{i2}} Q_{0,1,0}$	R3	$-2k_{i2} M_2 A^{[1]}$
	$P_{p,q,r} + M_2 \xrightarrow{k_{p1,2}} Q_{p,q+1,r}$	R9	$-2k_{p1,2} P M_2^{[1]}$
$r_{M_2} = -2(k_{i2} A + k_{p1,2} P) M_2$			(13)

^[1] O monômero M_2 tem duas ligações duplas pendentes, logo a taxa de consumo é multiplicada pelo fator 2.

Tabela V.3.d: Taxa de reação do polímero vivo $P_{p,q,r}$.

Espécie	Reação	Taxa de geração ou consumo	
$P_{p,q,r}$, $q \neq 0$, $r \neq 0$	$P_{p,q+1,r-1} + A \xrightarrow{k_{i3}} P_{p,q,r} + R_{0,0,1}$	R4	$(q + 1)k_{i3}A P_{p,q+1,r-1}^{[1]}$
	$P_{p,q,r} + A \xrightarrow{k_{i3}} P_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	R4	$-qk_{i3}A P_{p,q,r}^{[1]}$
	$P_{p-1,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p1,1}} P_{p,q,r}$	R8	$k_{p1,1}P_{p-1,q,r}M_1$
	$P_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p1,1}} P_{p+1,q,r}$	R8	$-k_{p1,1}P_{p,q,r}M_1$
	$P_{p,q,r} + M_2 \xrightarrow{k_{p1,2}} Q_{p,q+1,r}$	R9	$-2k_{p1,2}M_2 P_{p,q,r}^{[2]}$
	$Q_{p-1,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p2,1}} P_{p,q,r}$	R14	$k_{p2,1}Q_{p-1,q,r}M_1$
	$R_{p-1,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p3,1}} P_{p,q,r}$	R15	$k_{p3,1}R_{p-1,q,r}M_1$
	$P_{x,y,z} + P_{p,q+1,r-1} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + P_{p,q,r}$	R10	$(q + 1)k_{p1,3}P P_{p,q+1,r-1}^{[1]}$
	$P_{x,y,z} + P_{p,q,r} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + P_{x,y-1,z+1}$	R10	$-qk_{p1,3}P P_{p,q,r}^{[1]}$
	$P_{p,q,r} + P_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + P_{x,y-1,z+1}$	R10	$-k_{p1,3}P_{p,q,r}\Psi_{0,1,0}^{[3]}$
	$P_{p,q,r} + Q_{x,y,z} \begin{cases} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + Q_{x,y-1,z+1} \\ \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + R_{x,y-1,z+1} \end{cases}$	R11	
	$P_{p,q,r} + R_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + R_{x,y-1,z+1}$	R12	
	$P_{p,q,r} + M_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} M_{p,q,r+1} + R_{x,y-1,z+1}$	R13	
	$P_{p,q,r} + P_{x,y,z} \xrightarrow{k_{tc1,1}} M_{p+x,q+y,r+z}$	R16	$-k_{tc1,1}P P_{p,q,r}$
	$P_{p,q,r} + Q_{x,y,z} \xrightarrow{k_{tc1,2}} M_{p+x,q+y,r+z}$	R17	$-k_{tc1,2}Q P_{p,q,r}$
	$P_{p,q,r} + R_{x,y,z} \xrightarrow{k_{tc1,3}} M_{p+x,q+y,r+z}$	R18	$-k_{tc1,3}R P_{p,q,r}$
	$r_{P_{p,q,r}} = (k_{p1,1}P_{p-1,q,r} + k_{p2,1}Q_{p-1,q,r} + k_{p3,1}R_{p-1,q,r})M_1 - (k_{i3}A + k_{p1,3}P)[qP_{p,q,r} - (q + 1)P_{p,q+1,r-1}] - [k_{p1,1}M_1 + 2k_{p1,2}M_2 + k_{p1,3}\Psi_{0,1,0} + k_{tc1,1}P + k_{tc1,2}Q + k_{tc1,3}R]P_{p,q,r}$		(14)

^[1]Reação com as q ou $(q + 1)$ duplas ligações pendentes da molécula com grupo terminal AA.

^[2] O monômero M_2 tem duas ligações duplas pendentes, logo a taxa de consumo é multiplicada pelo fator 2.

^[3] Espécie $P_{p,q,r}$ consumida pela reação com o número total de duplas ligações pendentes, $\Psi_{0,1,0}$.

Tabela V.3.e: Taxa de reação do polímero vivo $Q_{p,q,r}$.

Espécie	Reação	Taxa de geração ou consumo
$Q_{p,q,r}$, $q \neq 0$, $r \neq 0$	$Q_{p,q+1,r-1} + A \xrightarrow{k_{i3}} Q_{p,q,r} + R_{0,0,1}$	R5 $qk_{i3}Q_{p,q+1,r-1}A^{[1]}$
	$Q_{p,q,r} + A \xrightarrow{k_{i3}} Q_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	R5 $-qk_{i3}Q_{p,q,r}A^{[1]}$
	$P_{p,q-1,r} + M_2 \xrightarrow{k_{p1,2}} Q_{p,q,r}$	R9 $2k_{p1,2}P_{p,q-1,r}M_2^{[2]}$
	$P_{x,y,z} + Q_{p,q,r} \begin{cases} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + Q_{p,q-1,r+1} \\ \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + R_{p,q-1,r+1} \end{cases}$	R11 $-qk_{p1,3}PQ_{p,q,r}^{[1]}$
	$P_{x,y,z} + Q_{p,q+1,r-1} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r+1} + Q_{p,q,r}$	R11 $qk_{p1,3}PQ_{p,q+1,r-1}$
	$Q_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p2,1}} P_{p+1,q,r}$	R13 $-k_{p2,1}M_1Q_{p,q,r}$
	$P_{x,y,z} + Q_{p,q,r} \xrightarrow{k_{tc1,2}} M_{p+x,q+y,r+z}$	R17 $-k_{tc1,2}PQ_{p,q,r}$
	$r_{Q_{p,q,r}} = 2k_{p1,2}P_{p,q-1,r}M_2 -$ $-(k_{i3}A + k_{p1,3}P)q(Q_{p,q,r} - Q_{p,q+1,r-1}) - (k_{p2,1}M_1 + k_{tc1,2}P)Q_{p,q,r}$	

^[1] Espécie A reage com as q duplas ligações pendentes em $Q_{p,q,r}$ e $Q_{p,q+1,r-1}$.

^[2] O monômero M_2 tem duas ligações duplas pendentes, logo a taxa é multiplicada pelo fator 2.

Tabela V.3.f: Taxa de reação do polímero vivo $R_{p,q,r}$.

Espécie	Reação	Taxa de geração ou consumo
$R_{p,q,r}$, $q \neq 0$, $r \neq 0$	$Q_{p,q+1,r-1} + A \xrightarrow{k_{i3}} R_{p,q,r} + R_{0,0,1}$	R5 $k_{i3}AQ_{p,q+1,r-1}$
	$R_{p,q,r} + A \xrightarrow{k_{i3}} R_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	R6 $-qk_{i3}AR_{p,q,r}^{[1]}$
	$R_{p,q+1,r-1} + A \xrightarrow{k_{i3}} R_{p,q,r} + R_{0,0,1}$	R6 $(q+1)k_{i3}AR_{p,q+1,r-1}^{[1]}$
	$P_{p,q,r-1} + P_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r} + P_{x,y-1,z+1}$	R10 $k_{p1,3}P_{p,q,r-1} \sum_{q=0}^{\infty} (qP_{p,q,r})^{[2]}$
	$P_{p,q,r-1} + Q_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r} + R_{x,y-1,z+1}$	R11 $k_{p1,3}P_{p,q,r-1} \sum_{q=0}^{\infty} (qQ_{p,q,r})^{[2]}$
	$P_{x,y,z} + Q_{p,q+1,r-1} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + R_{p,q,r}$	R11 $k_{p1,3}PQ_{p,q+1,r-1}$
	$P_{x,y,z} + R_{p,q,r} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + R_{p,q-1,r+1}$	R12 $-qk_{p1,3}PR_{p,q,r}^{[1]}$
	$P_{p,q,r-1} + R_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r} + R_{x,y-1,z+1}$	R12 $k_{p1,3}P_{p,q,r-1} \sum_{q=0}^{\infty} (qR_{p,q,r})^{[2]}$
	$P_{x,y,z} + R_{p,q+1,r-1} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + R_{p,q,r}$	R12 $(q+1)k_{p1,3}PR_{p,q+1,r-1}^{[1]}$
	$P_{p,q,r-1} + M_{x,y,z} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{p,q,r} + M_{x,y-1,z+1}$	R13 $k_{p1,3}P_{p,q,r-1} \sum_{q=0}^{\infty} (qM_{p,q,r})^{[2]}$
	$R_{p,q,r} + M_1 \xrightarrow{k_{p3,1}} P_{p+1,q,r}$	R15 $-k_{p3,1}M_1R_{p,q,r}$
	$P_{x,y,z} + R_{p,q,r} \xrightarrow{k_{tc1,3}} M_{p+x,q+y,r+z}$	R18 $-k_{tc1,3}PR_{p,q,r}$
	$r_{R_{p,q,r}} = (k_{p1,3}P_{p,q,r-1})\psi_{0,1,0} -$ $-(k_{i3}A + k_{p1,3}P)[qR_{p,q,r} - (q+1)R_{p,q+1,r-1} - Q_{p,q+1,r-1}]$ $- (k_{p3,1}M_1 + k_{tc1,3}P)R_{p,q,r}$	

^[1] Reação com as q ou $(q+1)$ duplas ligações pendentes de uma cadeia com grupo terminal AC.

^[2] Reação com todas as duplas ligações pendentes em todas as cadeias poliméricas do tipo P ou Q ou R ou M .

Tabela V.3.g: Taxa de reação do polímero morto $M_{p,q,r}$.

Espécie	Reação	Taxa de geração ou consumo
$M_{p,q,r}$, $q \neq 0$, $r \neq 0$	$M_{p,q+1,r-1} + A \xrightarrow{k_{i3}} M_{p,q,r} + R_{0,0,1}$	R7 $(q + 1)k_{i3}AM_{p,q+1,r-1}^{[1]}$
	$M_{p,q,r} + A \xrightarrow{k_{i3}} M_{p,q-1,r+1} + R_{0,0,1}$	R7 $-qk_{i3}AM_{p,q,r}^{[1]}$
	$P_{x,y,z} + M_{p,q+1,r-1} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + M_{p,q,r}$	R13 $(q + 1)k_{p1,3}PM_{p,q+1,r-1}^{[1]}$
	$P_{x,y,z} + M_{p,q,r} \xrightarrow{k_{p1,3}} R_{x,y,z+1} + M_{p,q-1,r+1}$	R13 $-qk_{p1,3}PM_{p,q,r}^{[1]}$
	$P_{x,y,z} + P_{p-x,q-y,r-z} \xrightarrow{k_{tc1,1}} M_{p,q,r}$	R16 $\frac{1}{2}k_{tc1,1} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{x,y,z}P_{p-x,q-y,r-z}^{[2]}$
	$P_{x,y,z} + Q_{p-x,q-y,r-z} \xrightarrow{k_{tc1,2}} M_{p,q,r}$	R17 $k_{tc1,2} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{x,y,z}Q_{p-x,q-y,r-z}^{[2]}$
	$P_{x,y,z} + R_{p-x,q-y,r-z} \xrightarrow{k_{tc1,3}} M_{p,q,r}$	R18 $k_{tc1,3} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{x,y,z}R_{p-x,q-y,r-z}^{[2]}$
$r_{M_{p,q,r}} = [(q + 1)k_{i3}AM_{p,q+1,r-1} + (q + 1)k_{p1,3}PM_{p,q+1,r-1}] +$ $+ \frac{1}{2}k_{tc1,1} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{x,y,z}P_{p-x,q-y,r-z} + k_{tc1,2} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{x,y,z}Q_{p-x,q-y,r-z}$ $+ k_{tc1,3} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{x,y,z}R_{p-x,q-y,r-z} - q(k_{i3}AM_{p,q,r} + k_{p1,3}PM_{p,q,r}) \quad (17)$		

^[1]Reação com as q ou $(q + 1)$ duplas ligações pendentes de **uma** cadeia de polímero morto M .

^[2]Fator $\frac{1}{2}$ para reação de terminação por combinação de duas cadeias de polímero com grupo terminal AA já que duas cadeias formação apenas uma, o que não ocorre com o grupo terminal DLP ou AC já que se forma uma ramificação.

A taxa de reação da espécie P pode ser obtida somando a equação (14):

$$r_p = k_{i1}M_1A + M_1 \left[k_{p1,1} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{p-1,q,r} + k_{p2,1} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} Q_{p-1,q,r} + k_{p3,1} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} R_{p-1,q,r} \right]$$

$$- (k_{i3}A + k_{p1,3}P) \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} [qP_{p,q,r} - (q + 1)P_{p,q+1,r-1}]$$

$$- [k_{p1,1}M_1 + 2k_{p1,2}M_2 + k_{p1,3}\Psi_{0,1,0} + k_{tc1,1}P + k_{tc1,2}Q$$

$$+ k_{tc1,3}R] \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{p,q,r} \quad (18)$$

onde a primeira parcela corresponde à formação do polímero $P_{1,0,0}$. O somatório $\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{p-1,q,r} = \mathbf{T}$, $\mathbf{T} \in \{P, Q, R\}$, enquanto o somatório da terceira parcela é aproximadamente zero. Logo, a equação pode ser reescrita:

$$r_p = M_1(k_{i1}A + k_{p2,1}Q + k_{p3,1}R) - [2k_{p1,2}M_2 + k_{p1,3}\Psi_{0,1,0} + k_{tc1,1}P + k_{tc1,2}Q + k_{tc1,3}R]P \quad (19)$$

De forma análoga, a taxa de reação da espécie Q pode ser obtida somando a equação (15):

$$r_q = 2k_{i2}M_2A + 2k_{p1,2}M_2 \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{p,q-1,r} - (k_{p2,1}M_1 + k_{tc1,2}P) \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} Q_{p,q,r}$$

$$- (k_{i3}A + k_{p1,3}P) \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} q(Q_{p,q,r} - Q_{p,q+1,r-1}) \quad (20)$$

onde a primeira parcela corresponde à formação do polímero $Q_{0,1,0}$. O somatório $\sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{p,q-1,r} = \mathbf{P}$, enquanto o somatório da quarta parcela é aproximadamente \mathbf{Q} . Logo, a equação pode ser reescrita:

$$r_Q = 2\mathbf{M}_2(k_{i2}\mathbf{A} + k_{p1,2}\mathbf{P}) - (k_{i3}\mathbf{A} + k_{p1,3}\mathbf{P} + k_{p2,1}\mathbf{M}_1 + k_{tc1,2}\mathbf{P})\mathbf{Q} \quad (21)$$

De forma análoga, a taxa de reação da espécie R pode ser obtida somando a equação (16):

$$\begin{aligned} r_R = & k_{i3}\mathbf{A}\Psi_{0,1,0} + k_{p1,3}\Psi_{0,1,0} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} P_{p,q,r-1} - (k_{p3,1}\mathbf{M}_1 + k_{tc1,3}\mathbf{P}) \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} R_{p,q,r} \\ & - (k_{i3}\mathbf{A} + k_{p1,3}\mathbf{P}) \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} [qR_{p,q,r} - (q+1)R_{p,q+1,r-1}] + (k_{i3}\mathbf{A} + k_{p1,3}\mathbf{P}) \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{r=0}^{\infty} Q_{p,q+1,r-1} \end{aligned} \quad (22)$$

onde a primeira parcela corresponde à formação do polímero $R_{0,0,1}$. O somatório da quarta parcela é aproximadamente zero e o somatório da quinta parcela é aproximadamente \mathbf{Q} . Logo, a equação pode ser reescrita:

$$r_R = (k_{i3}\mathbf{A} + k_{p1,3}\mathbf{P})(\Psi_{0,1,0} + \mathbf{Q}) - (k_{p3,1}\mathbf{M}_1 + k_{tc1,3}\mathbf{P})\mathbf{R} \quad (23)$$

Aplicando a definição dos momentos às equações (14) a (17), é possível obter as taxas de reação para os momentos de ordem zero e um (Mikos; Takoudis; Peppas, 1987):

$$r_{\psi_{0,0,0}} = (k_{i1}\mathbf{M}_1 + 2k_{i2}\mathbf{M}_2 + k_{i3}\Psi_{0,1,0})\mathbf{A} - \frac{1}{2}k_{tc1,1}\mathbf{P}^2 - k_{tc1,2}\mathbf{P}\mathbf{Q} - k_{tc1,3}\mathbf{P}\mathbf{R} \quad (24)$$

$$r_{\psi_{1,0,0}} = (k_{i1}\mathbf{A} + k_{p1,1}\mathbf{P} + k_{p2,1}\mathbf{Q} + k_{p3,1}\mathbf{R})\mathbf{M}_1 \quad (25)$$

$$r_{\psi_{0,1,0}} = 2(k_{i2}\mathbf{A} + k_{p1,2}\mathbf{P})\mathbf{M}_2 - (k_{i3}\mathbf{A} + k_{p1,3}\mathbf{P})\Psi_{0,1,0} \quad (26)$$

$$r_{\psi_{0,0,1}} = 2(k_{i3}\mathbf{A} + k_{p1,3}\mathbf{P})\Psi_{0,1,0} \quad (27)$$

V.7. Modelo do Reator

Considerou-se um reator em batelada de volume constante em solução aquosa sob agitação contínua para homogeneização do sistema. O balanço de massa por componente é dado então por:

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = r_X \quad (28)$$

onde X representa as espécies $I, A, M_1, M_2, P, Q, R, \psi_{0,0,0}, \psi_{1,0,0}, \psi_{0,1,0}$ e $\psi_{0,0,1}$. As taxas de reação para cada um desses componentes são dadas pelas equações (10), (11), (12), (13), (18), (20), (22) a (27), respectivamente.

Em reações de polimerização é comum haver espécies altamente reativas, de curta vida, chamada de espécies intermediárias, e com baixa concentração comparada aos principais reagentes e produtos (PANTEA *et al.*, 2014). Para simplificação do modelo cinético, é comum se considerar a QSSA (*Quase-Steady State Assumption* – Hipótese do Estado Quase-Estacionário) para espécies altamente reativas, como as espécies A, P, Q e R . Considera-se que estas espécies estão em um estado quase estacionário devido a sua alta reatividade, ou seja, são imediatamente consumidas logo depois da sua geração, de forma que $dA/dt = dP/dt = dQ/dt = dR/dt \cong 0$, logo:

$$2fk_d I = [k_{i1} M_1 + 2k_{i2} M_2 + k_{i3} (\psi_{0,1,0})] A \quad (29)$$

$$(k_{i1} A + k_{p2,1} Q + k_{p1,3} R) M_1 = [2k_{p1,2} M_2 + k_{p1,3} (\psi_{0,1,0}) + k_{tc1,1} P + k_{tc1,2} Q + k_{tc1,3} R] P \quad (30)$$

$$2M_2 (k_{i2} A + k_{p1,2} P) = (k_{i3} A + k_{p1,3} P + k_{p2,1} M_1 + k_{tc1,2} P) Q \quad (31)$$

$$(k_{i3} A + k_{p1,3} P) (\psi_{0,1,0} + Q) = (k_{p3,1} M_1 + k_{tc1,3} P) R \quad (32)$$

Tem-se, portanto, um sistema de quatro equações algébricas não-lineares e sete equações diferenciais ordinárias, logo um sistema algébrico diferencial. Mikos, Takoudis e Peppas (1987) consideram que $Q = R \cong 0$ devido a baixa concentração do agente de *crosslink*, de forma que as Equações (30), (31) e (32) são reduzidas respectivamente a:

$$k_{i1} A M_1 - 2k_{p1,2} M_2 P - k_{p1,3} \psi_{0,1,0} P = k_{tc1,1} P^2 \quad (33)$$

$$k_{i2} A + k_{p1,2} P = 0 \quad (34)$$

$$k_{i3} A + k_{p1,3} P = 0 \quad (35)$$

Os autores substituem as Equações (34) e (35) na Equação (33):

$$k_{i1} A M_1 + 2k_{i2} A M_2 + k_{i2} A \psi_{0,1,0} = k_{tc1,1} P^2 \quad (36)$$

e, por fim, substituem a Equação (29) na Equação (36) para obter uma expressão analítica para a concentração do polímero vivo com grupo terminal ácido acrílico:

$$k_{tc1,1} P^2 = 2fk_d I \quad (37)$$

$$P = \sqrt{\frac{2fk_d I}{k_{tc1,1}}} \quad (38)$$

Nota-se que o autor resolve um sistema de três equações, Equações (33), (34) e (35) para uma única incógnita, \mathbf{P} , o que matematicamente é inconsistente. A rigor, dever-se-ia resolver o sistema algébrico diferencial mencionado, composto por quatro equações algébricas não-lineares e sete equações diferenciais ordinárias. Para tanto, seria necessário conhecer mais cinco constantes cinéticas, que não foram reportadas pelos autores. Então, considera-se aqui que a equação (37) é uma boa aproximação para o cálculo de \mathbf{P} uma vez que o modelo representou bem os dados experimentais, conforme será apresentado na seção Resultados. Logo o sistema a ser resolvido é dado por:

$$\frac{dI}{dt} = -k_d I \quad (20)$$

$$\frac{dM_1}{dt} = -[k_{i1} \mathbf{A} + k_{p1,1} \mathbf{P}] M_1 \quad (39)$$

$$\frac{dM_2}{dt} = -2[k_{i2} \mathbf{A} + k_{p1,2} \mathbf{P}] M_2 \quad (40)$$

$$\frac{d\psi_{0,0,0}}{dt} = (k_{i1} \mathbf{M}_1 + 2k_{i2} \mathbf{M}_2 + k_{i3} \psi_{0,1,0}) \mathbf{A} - \frac{1}{2} k_{tc1,1} \mathbf{P}^2 \quad (41)$$

$$\frac{d\psi_{1,0,0}}{dt} = [k_{i1} \mathbf{A} + k_{p1,1} \mathbf{P}] M_1 \quad (42)$$

$$\frac{d\psi_{0,1,0}}{dt} = 2(k_{i2} \mathbf{A} + k_{p1,2} \mathbf{P}) M_2 - (k_{i3} \mathbf{A} + k_{p1,3} \mathbf{P}) \psi_{0,1,0} \quad (43)$$

$$\frac{d\psi_{0,0,1}}{dt} = 2(k_{i3} \mathbf{A} + k_{p1,3} \mathbf{P}) \psi_{0,1,0} \quad (44)$$

onde

$$\mathbf{P} = \frac{\sqrt{2fk_d I}}{\sqrt{k_{tc1,1}}}$$

$$\mathbf{A} = \frac{2fk_d I}{k_{i1} \mathbf{M}_1 + 2k_{i2} \mathbf{M}_2 + k_{i3} (\psi_{0,1,0})}$$

O algoritmo foi implementado em Matlab e resolvido com o método ode45 (Matlab, 2015).

V.8. Validação do modelo

Devido à escassez de modelos matemáticos para a produção de polímeros superabsorventes, não foram encontradas na literatura constantes de velocidade para copolimerização do ácido acrílico e do N,N'-MBSA. Desta forma, o modelo foi validado com constantes apresentadas por Hild e Osaka (1985), também utilizadas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987) para validação do modelo proposto pelos autores para a copolimerização do estireno e m-divinilbenzeno. Hild e Osaka (1985) apresentam dados de conversão da reação do estireno com m-divinilbenzeno ou p-divinilbenzeno a 60 °C em solução de benzeno e iniciador 2,2'-azobisisobutironitrila (Figura V.15). A concentração inicial do estireno, m-divinilbenzeno e

2,2'-azobisisobutironitrila é de 4.000 mol.m^{-3} , 80 mol.m^{-3} e 80 mol.m^{-3} . As constantes de decomposição, k_d , propagação, $k_{p1,1}$, e terminação por combinação, $k_{tc1,1}$, disponibilizadas por Hild e Okasha (1985) para copolimerização do estireno com m-divinilbenzeno e 2,2'-azoisobutironitrila como iniciador mostrado na Tabela V.4. Devido à acentuada diferença na ordem de grandeza de 10^5 entre $k_{p1,1}$ e $k_{tc1,1}$ não se obteve resultados satisfatórios. O valor da constante de terminação muito maior que a constante de propagação implica em uma terminação muito mais rápida que a propagação, ou seja, as cadeias não chegam a crescer. Desta forma os parâmetros $k_{p1,1}$ e $k_{tc1,1}$ foram estimados a partir dos dados experimentais de Hild e Okasha (1985). O resultado é mostrado na Figura V.15 de onde se nota o ajuste do modelo aos dados experimentais. Os parâmetros estimados são mostrados na Tabela V.4. Apesar de os monômeros não serem adequados para produção de polímeros superabsorventes, as constantes foram utilizadas, assim como Mikos, Takoudis e Peppas (1987) para a validação do modelo proposto nesta dissertação. Pretende-se, em um futuro trabalho, realizar experimentos do sistema ácido acrílico e N,N'-MBSA para validação do modelo proposto.

Tabela V.4: Constantes para copolimerização utilizadas por Hild e Okasha (1985) e valores melhorados para $k_{p1,1}$ e $k_{tc1,1}$ (HILD & OKASHA, 1985).

	(HILD & OKASHA, 1985)	Parâmetros estimados
k_d	$8,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	$8,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
$k_{p1,1}$	$1,45 \times 10^{-1} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$7,5 \times 10^5 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$
$k_{tc1,1}$	$2,9 \times 10^4 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$6,7 \times 10^7 \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$

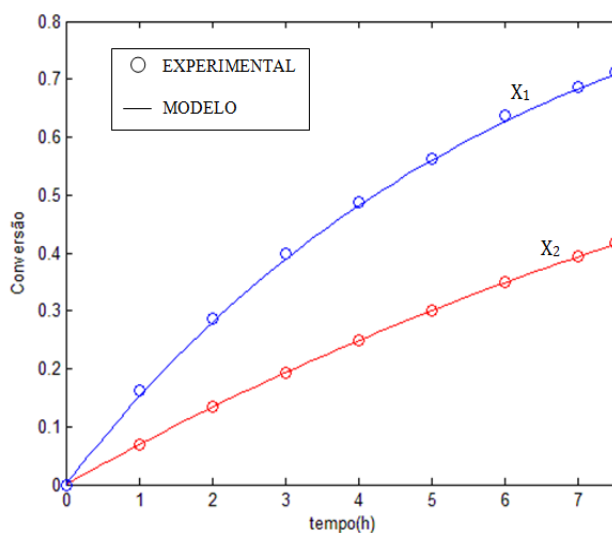


Figura V.15: Validação do modelo para a conversão do estireno (X_1) e m-divinilbenzeno (X_2). Dados experimentais obtidos por Hild e Okasha ($T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $I_0 = 80 \text{ mol.m}^{-3}$, $M_{1,0} = 4.000 \text{ mol.m}^{-3}$ e $M_{2,0} = 80 \text{ mol.m}^{-3}$).

V.9. Resultados

A partir do modelo validado, avaliou-se o efeito das concentrações de monômero, agente de *crosslink* e iniciador no peso molecular numérico médio e no peso molecular

numérico médio entre agentes de *crosslink*. Nota-se da Figura V.16a que a concentração de monômero provoca o aumento do peso molecular, o que está associado com o favorecimento das reações de propagação, conforme esperado. De acordo com a Figura V.16b percebe-se que o agente de *crosslink* também favorece o crescimento da cadeia, porém com uma sensibilidade muito menor que a do monômero devido a sua baixa concentração no meio. Uma maior concentração inicial do iniciador, por outro lado, fornece cadeias menores devido à maior quantidade de espécies ativas disponíveis para o crescimento da cadeia para a mesma concentração de monômero. Maior peso molecular numérico médio é importante para produção de SAP com maior capacidade de absorção, sendo favorável a aplicações que requerem uma grande absorção de água, como agricultura.

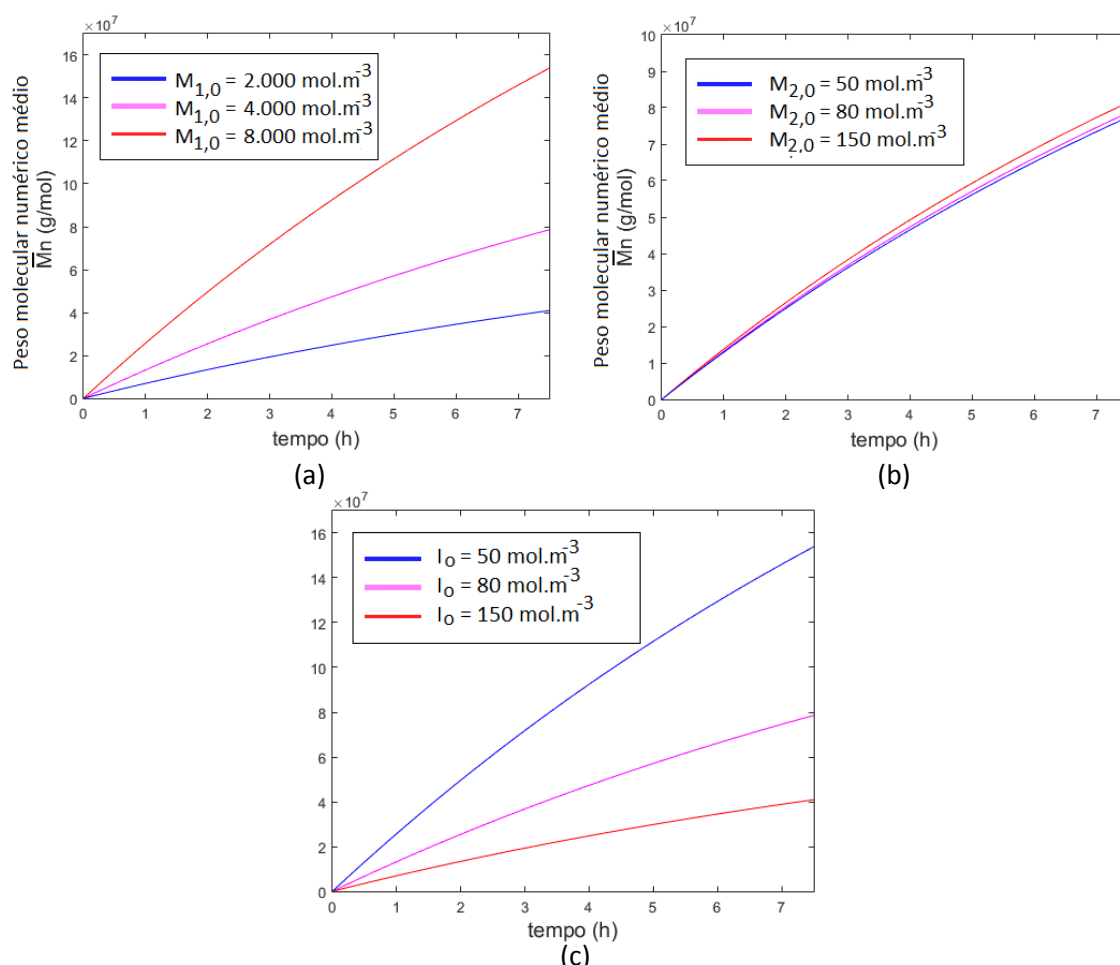


Figura V.16: Distribuição do peso molecular numérico médio, \bar{M}_n , para diferentes concentrações de monômero (a), agente de *crosslink* (b) e iniciador (c).

A Figura V.17 mostra peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink*, \bar{M}_c , em função do tempo, para diferentes concentrações de monômero, agente de *crosslink* e iniciador. Aumentando a concentração inicial de monômero, há um aumento do peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink*, também devido ao favorecimento das reações de propagação, como pode ser visto na Figura V.17a. Por outro lado, o aumento da concentração inicial de agente de *crosslink*, há uma redução do peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink*, como pode ser visto na Figura V.17b, devido a maior quantidade de agente de *crosslink* presente no meio o que torna o peso molecular entre os agentes de *crosslink* menor. Assim como para o peso molecular numérico médio, o aumento

da concentração inicial de iniciador reduz o peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink*, como pode ser visto na Figura V.17c. Cadeias que possuem um alto valor de peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink* favorecem o efeito *gel-blocking*, por haver menor quantidade de agente de *crosslink* ao longo da cadeia, o que permite uma rápida expansão das cadeias. Peso molecular numérico médio pode ser bastante útil para aplicações de construção e cabos elétricos onde uma rápida expansão e impermeabilidade são normalmente importantes. Por outro lado, cadeias com alto valor de peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink* podem ser útil para aplicações em que uma expansão mais lenta é importante, como em aplicações higiênicas.

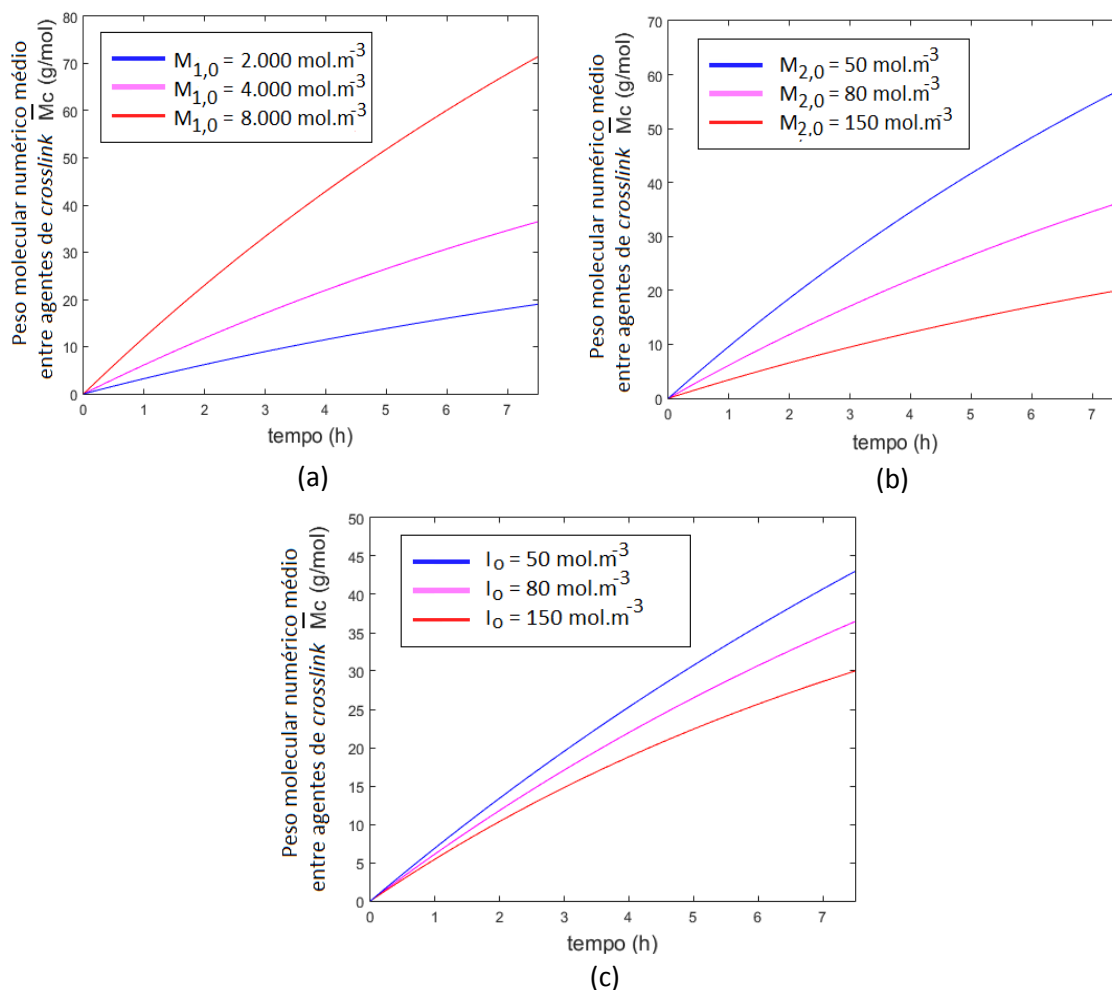


Figura V.17: Distribuição do peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslink*, \bar{M}_c , para diferente concentração de monômero (a), agente de *crosslink* (b) e iniciador (c).

V.10. Conclusão

Polímeros superabsorventes são em sua maioria produzidos pelo mecanismo de radical livre. A maioria de seus monômeros possui dupla ligação entre carbonos em um radical vinílico, como por exemplo, o ácido acrílico, que é o monômero mais utilizado para produção de SAPs. Uma característica particular dos polímeros superabsorventes é a utilização de no mínimo dois monômeros, sendo que um deles atua como agente de *crosslink*, responsável por formar uma rede polimérica insolúvel capaz de absorver e reter grande quantidade de água e solução aquosa.

Através do entendimento da cinética das reações e dos seus mecanismos foi possível propor um modelo cinético simplificado, porém consistente, para a polimerização do ácido acrílico com agente de *crosslink* difuncional. A validação com dados de literatura indicaram a boa qualidade de ajuste do modelo, no entanto, para trabalhos futuros espera-se a utilização de dados cinéticos da polimerização de ácido acrílico com N,N'-metileno bissacrilamida. Outra contribuição deste trabalho é o detalhamento e consolidação da simbologia para a descrição das espécies e etapas da reação, até então bastante confusa na literatura.

O modelo cinético foi desenvolvido através da resolução de um sistema de sete equações diferenciais das taxas das espécies poliméricas presentes na polimerização de ácido acrílico com N,N'-metileno bissacrilamida e 2,2'-azoisobutironitrila como iniciador mostrado. O modelo torna possível prever características estruturais dos polímeros superabsorventes. Através da escolha da concentração da matéria prima, obtém-se o peso molecular numérico médio e peso molecular numérico médio entre agente de *crosslink*. Estes fatores ajudam na escolha do SAP mais adequado para uma determinada aplicação, um SAP com maior peso molecular numérico médio para aplicações higiênicas ou com maior peso molecular numérico médio entre agentes de *crosslinks* para aplicações de construção, por exemplo.

CAPÍTULO VI- CONCLUSÃO

VI.1. Conclusão

A importância de polímeros superabsorventes é inquestionável economicamente. O interesse por polímeros superabsorvente tem crescido em tanto em pesquisas científicas como em produção industrial, como pode se notar pelo crescimento da produção científica e da capacidade de produção mundial de SAPs. No final da década de 1980, o número de publicações chegava a vinte artigos científicos e a capacidade de produção mundial era de 200 milhares de toneladas. No final da década de 2000, o número de publicações já ultrapassava o patamar de cem e capacidade de produção superior a 1600 milhares. Desta maneira, justificase a importância desta pesquisa no que tange ao estudo de SAPs nos mais diversos aspectos.

O Capítulo II mostrou que o conhecimento das propriedades dos SAPs é de fundamental importância para estudar e compreender uma dada aplicação. Por exemplo, um polímero que absorve uma maior quantidade de líquido sob pressão e tem menor quantidade de monômero remanescente é útil para aplicações higiênicas, enquanto polímeros que sofrem o efeito *gel-blocking*, que garante uma impermeabilização, é útil em aplicações de construção. Através do entendimento das características dos SAP, foi possível apresentar relações qualitativas das propriedades dos SAPs com a concentração de monômero e agente de *crosslink* bem como fatores estruturais e externos como porosidade e formato da partícula. Tais relações podem auxiliar a produção de um polímero superabsorvente com as propriedades desejadas para cada aplicação.

A implantação da nova planta da BASF em Camaçari, Bahia tornará o país um produtor e exportador de polímero superabsorventes. Desta maneira o Capítulo III permitiu um deslumbramento do produto e o seu poder de alcance através de uma análise de mercado a nível mundial, latino-americano e brasileiro. Assim, foi feita uma análise das necessidades de mercado nos diversos níveis e para diferentes setores como produtos de higiene pessoal, agricultura e construção civil.

Através do estudo dos meios reacionais, cinética e modelagem, é possível um entendimento de como acontece a polimerização de SAPs em níveis macros e micros. As características dos reatores e das demais etapas, mostrados no Capítulo IV, proporcionam uma visão da produção do polímero industrialmente. O estudo da cinética apresentado no Capítulo V mostra como acontece a reação em sua forma química nas suas diversas etapas. O modelo proposto contribuiu para o estado-da-arte sobre modelagem cinética de polímeros superabsorventes e estabelece uma relação quantitativa das propriedades dos SAPs com a concentração de monômero e agente de *crosslink*.

Por fim, espera-se que esta dissertação contribua com novos estudos sobre polímeros superabsorventes, seus monômeros, agentes de *crosslink*, reações de polimerização e reatores, conhecimento de mercado, características, propriedades e aplicações.

VI.2. Sugestões para trabalhos futuros

A fim de complementar, bem como dar prosseguimento a este trabalho, podem ser citadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Novos estudos que correlacionem as propriedades dos SAPs com a concentração dos seus regentes e fatores estruturais como porosidade e formato das partículas, para assim, melhorar e otimizar as aplicações de polímeros superabsorventes;
- Continuação e atualização dos estudos mercadológicos a nível mundial, latino-americano e brasileiro para deslumbramento da capacidade de produção e poder de alcance dos polímeros superabsorventes em aplicações higiênicas e não-higiênicas como agricultura, construção e medicinal;
- Continuação do estudo da produção de SAPs em polimerização em suspensão aquosa e suspensão inversa para caso de desenvolvimento de novas técnicas de produção de polímeros superabsorventes;
- Desenvolvimento de novos polímeros superabsorventes, sobretudo de origem natural por questões ambientais, para aprimoramento de aplicações menos convencionais como agricultura, construção e medicinal, uma vez que o foco principal a nível industrial continua sendo aplicações higiênicas;
- Realizar experimentos de polimerização de monômeros monovilicos, como ácido acrílico, acrilatos e acrilamida, com agentes de *crosslink* difuncional, como N,N'-metileno bissacrilamida e dimetracrilato de etilenoglicol, ou outros agentes tri- ou multifuncionais em diferentes meios reacionais. Desta maneira, espera-se conseguir valores de constantes cinéticas para diversas reações e assim poder desenvolver modelos cinéticos mais abrangentes e adequados para cada aplicação de SAP.

-

APÊNDICE I: BANCO DE DADOS

A1.1. Introdução

Este Apêndice apresenta o banco de dados feito com base em uma vasta revisão da literatura entre os anos de 1990 a 2014. Foram escolhidos 277 artigos que abordavam diferentes aplicações para polímeros superabsorventes. São apresentados os monômeros, *crosslinks*, iniciadores e meio reacional utilizado pelos autores em diversas aplicações.

A1.2. Banco de Dados

As Tabela A1.1, Tabela A1.2, Tabela A1.3, Tabela A1.4 e Tabela A1.5 apresentamos tipos de monômeros, *crosslinks*, iniciador e meio reacional utilizados nas aplicações de construção, agricultura, medicina, tratamento de água e outras aplicações, respectivamente. As abreviações usadas são apresentados na Tabela A1.8 e os campos sem informação indicam que a mesma não foi fornecida pelo autor. Aplicações de produtos de higiene, têxteis e eletricidades não são apresentadas aqui por não ser o foco de estudo dos principais centros de pesquisa. No caso de produto de higiene, por já ser um mercado consolidado não são gerados gráficos para estas aplicações no Capítulo III.

Tabela A1.1: Dados sobre monômeros, *crosslink*, iniciador e meio reacional para aplicações em construção.

Número	Monômeros	<i>Crosslink</i>	Iniciador	Meio Reacional	Referência
1	SAL-ALA-SCC-CAC-CMC	-	-	-	FRIEDEMANN; STALLMACH; KÄRGER., 2009
2	SA-AA	MBSA	PPS	IS	PARK & KIM, 2001
3	SA-AA	PEG	-	-	WANG; LI; CHEN, 1998
4	AA	-	-	-	SUN <i>et al.</i> , 2002
5	AA-LA	-	DPO	AS	REN <i>et al.</i> , 2004
6	AM-AA	-	-	IS	ESTEVES, 2011
7	AM-AA	-	-	-	KLEMM & SIKORA, 2013
8	AM-AA	-	-	IS	LAUSTEN & HASHOLT, 2013
9	SA-AA-AM-PA	-	-	-	LEE; WONG; BUENFELD, 2010
10	AA	-	-	AS	MECHTCHERINE; GORGES; SCHROEFL, 2013
11	AA	-	-	-	NESTLE <i>et al.</i> , 2009
12	SA-AA-AM	MBSA	APS	-	POURJAVADI <i>et al.</i> , 2013
13	PA-AA-AM	-	-	IS	SCHRÖFL; MECHTCHERINE;

					GORGES, 2012
14	PA-AA	-	UV	-	SNOECK <i>et al.</i> , 2012
15	AA	-	-	IS	SOLIMAN & NEHDI, 2011
16	AA	-	-	IS	SOLIMAN & NEHDI, 2013
17	SA-AA-AM	-	APS	AS	SONG; WEI; HE, 2008
18	SA-AA-AM	-	APS- TMED	AS	SONG; ZHANG; HE, 2013
19	VAL	-	-	-	YAO; ZHU; YANG, 2012
20	AM-AA	-	-	-	SCHRÖFL; MECHTCHERINE; GORGES, 2012
21	AM-AA	-	-	AS	SONG & HE, 2012

Tabela A1.2: Dados sobre monômeros, *crosslink*, iniciador e meio reacional para aplicações em agricultura.

Número	Monômeros	Crosslink	Iniciador	Meio Reacional	Referência
1	AA	-	-	-	BAKASS; MOKHLISSE; LALLEMANT, 2002
2	SA-AA-AM-ST	PEG	GR	AS	CHEN <i>et al.</i> , 2004
3	SAL-ALA-SA-AA	MBSA	APS	AS	POURJAVADI <i>et al.</i> , 2007a
4	SA-AA-VAL	MBSA	PPS-SS	AS	LI <i>et al.</i> , 2004
5	AM	-	-	-	BOWMAN & EVANS, 1991
6	AM-PM-MA-HM	MBSA-EGMA-DP	APS	AS	RAJU K. M.; RAJU, M. P.; MOHAN, 2002
7	AM-PA-AA-MGM-MA	MBSA-EGMA-DP-BD	APS	AS	RAJU, K. M.; RAJU, M. P.; MOHAN., 2003
8	AM-SAL-ALA	-	EBI	-	EL-REHIM, 2006
9	AM-PA-AA-VAL	-	-	AS	EL-REHIM, 2004
10	ST-AN-VAL-AA-AM	-	-	-	WOODHOUSE & JOHNSON, 1991
11	AM-CAC-AA-SA	MBSA-EGMA-DP	APS	AS	RAJU K. M. & RAJU, M. P., 2001a
12	GG	-	GR	-	LOKHANDE & VARADARAJAN, 1992
13	SA-AA-HUA-SH	MBSA	PSI	AS	MO <i>et al.</i> , 2006
14	MA-PA-AA	-	-	-	ABEDI-KOUPAI & ASADKAZEMI, 2006
15	KC-AM	-	GR	-	EL-MOHDY, EL-REHIM, 2009
16	PA-AA	-	-	-	ACHTENHAGEN & KREUZIG, 2011
17	AM-PA-AA-VAL	MBSA	PPS	AS	ALI & ZAIDI, 2005
18	SA-AA-AM-PHU-HUA	MBSA	PPS	AS	MO <i>et al.</i> , 2008
19	PA-AA-AM-PHU-HUA	MBSA	PPS	AS	MO <i>et al.</i> , 2010
20	ASA	DA	-	-	FANG; ZHAO; TAN, 2006
21	AM	-	-	-	FARRELL <i>et al.</i> , 2013
22	AA	MBSA	-	AS	GAO <i>et al.</i> , 2010
23	AA-ST	-	PPS	-	GAO <i>et al.</i> , 2011
24	SA-AA	-	-	-	HAN <i>et al.</i> , 2010
25	SA-AA-AM	-	-	-	HAN <i>et al.</i> , 2013
26	SA-AA-SH-HUA	MBSA	APS	AS	LI; ZHANG; WANG, 2005
27	ST-AM	MBSA	APS	AS	LI; LIU; WANG, 2005
28	CL-PA-AA-AM	MBSA	DDAC	AS	LI <i>et al.</i> , 2012
29	PRO-PA-AA-VAL	MBSA	CAN-SS	-	LI <i>et al.</i> , 2014
30	AM-SAMP-AMPS	MBSA	PPS	AS	LIU <i>et al.</i> , 2004
31	SCC-CMC-AA	MBSA	APS	AS	LIU <i>et al.</i> , 2012
32	ST-PA-AA-AM	TPT	APS	IS	LU; DUAN; LIN, 2003
33	AM-SA-AA-ST	MBSA	GR	AS	LUO <i>et al.</i> , 2005
34	ST-AM	-	CAN	-	PARVATHY & JYOTHU, 2012
35	AA-AM	-	APS	AS	PATRA & SWAIN, 2011
36	AM-SA-AA-PA	MBSA	APS	AS	RAJU K. M. & RAJU M. P., 2001b

37	AM-HM-AN-AA-SA	MBSA	APS	AS	RAJU M. P. & RAJU K. R., 2001
38	AM-AMPS	MBSA	PPS	AS-IS	ROSA & CASQUILHO, 2012
39	ST-SA-AA	-	UV	-	SAWUT <i>et al.</i> , 2014
40	HPS-MA	MBSA	PPS	AS	SINGH <i>et al.</i> , 2011
41	AM-VAL	-	APS	AS	SWAIN; SHUR; PATRA, 2013
42	XT-SA-AA-AM	MBSA	PPS	AS	TIAN <i>et al.</i> , 2012
43	SA-AA-AM	MBSA	APS	IS	WAN; YAO; MA, 2008
44	GG-SA-AA	MBSA	PPS	AS	WANG; ZHANG; WANG, 2008
45	ASA-ST-AM-SAS	HME	-	-	YANG; FANG; TAN, 2006
46	SA-AA-AM-SH-HUA	MBSA	APS	AS	ZHANG; LI; WANG, 2005
47	AM	MBSA	APS	AS	ZHANG <i>et al.</i> , 2006
48	SA-AA	-	PPS	AS	ZHANG <i>et al.</i> , 2007
49	AAM-AA-AM-MPDA-ATC-AMA	MBSA	APS	AS	ZHOU <i>et al.</i> , 2009
50	ST-AM-SA-AA	MBSA	APS	AS	ZHOU; ZHAO; ZHOU, 2011
51	AA-AM	-	-	-	ZHOU <i>et al.</i> , 2012
52	SA-AA-SH-HUA	MBSA	APS	AS	LI <i>et al.</i> , 2007
53	SA-AA-MAN	MBSA-TPG	APS-SS	AS	LIU <i>et al.</i> , 2006
54	VAL	PHA	-	AS	ZHAN <i>et al.</i> , 2004
55	AM	-	-	-	BOWMAN; EVANS; PAUL, 1990
56	AMA-AA	MBSA	APS	IS	LIU <i>et al.</i> , 2007
57	CH-AMA-AA	MBSA-DAT	PPS	AS	WU; LIU; LIANG, 2008
58	CH-AMA-AA-AM	MBSA	PPS	AS	WU & LIU, 2008
59	AMA-AA	MBSA	APS	IS	LIANG & LIU, 2006a
60	AMA-AA	MBSA	APS	-	LIANG & LIU, 2006b
61	AMA-AA-AM	MBSA	APS	-	WU & LIU, 2007
62	AMA-AA-AM	MBSA	APS	AS	LIANG & LIU, 2007
63	SA-AA	MBSA	APS	AS	XU <i>et al.</i> , 2006
64	PA-AA	MBSA	APS	-	TYLISZCZAK <i>et al.</i> , 2009
65	AA-SAL-ALA	-	APS	AS	GUO <i>et al.</i> , 2006
66	AMA-AA-AM-ST	MBSA	APS	IS	GUO <i>et al.</i> , 2005a
67	ST-AN	-	-	-	TALAAT <i>et al.</i> , 2008
68	AM-CRA	-	GR	-	SARAYDIN; KARADAG; GÜVEN, 1998
69	AM-ITA	-	GR	AS	SARAYDIN; KARADAG; GÜVEN, 2000
70	AM-CRA	BDM-EGMA-EGMA	GR	AS	KARADAG <i>et al.</i> , 2000
71	AM-PA-AA	-	EBI	-	EL-REHIN, 2006
72	AM-AA	MBSA	PPS	AS	CÂNDIDO <i>et al.</i> , 2012
73	AM-PA-AA	MBSA	PPS	AS	CÂNDIDO <i>et al.</i> , 2013
74	SA-AA-AM	MBSA	PPS	-	CHENG <i>et al.</i> , 2013
75	AMA-AA-ST	MBSA	PPS	AS	GUO <i>et al.</i> , 2005b
76	SAL-ALA-SH-HUA-SA-AA	MBSA	APS	AS	HUA & WANG, 2009
77	CMC-AMA-AA-AM	MBSA	APS	AS	JIN <i>et al.</i> , 2011

78	ST-AAM-AA-AM	MBSA	APS	IS	JIN <i>et al.</i> , 2013
79	AMA-AA-AM	MBSA	APS	IS	LIANG; LIU; WU, 2007
80	CL-AAM-AA	MBSA	APS	AS	LIANG <i>et al.</i> , 2009
81	PA-AA	-	-	-	LIANG <i>et al.</i> , 2010
82	AA-AM	MBSA	SS	AS	LIU <i>et al.</i> , 2011
83	PA-VAL-AA	MBSA	AMC-PDP	-	LIU <i>et al.</i> , 2013
84	AA	-	-	-	CAMPO & PATIÑO, 2013
85	ST-MA-SM-MA	MBSA-BD-DP	APS-TMED	AS	MURTHY <i>et al.</i> , 2006
86	ECL-AA-VP-AM	MBSA	APS-ABB	IS	NI; LIU; LÜ., 2009
87	SAL-ALA-SA-AA-AM-HUA-SH	MBSA	APS	AS	NI <i>et al.</i> , 2010a
88	SAL-ALA-SA-AA	MBSA	APS	AS	NI <i>et al.</i> , 2010b
89	GG-ITA-PHU-HUA-AM	MBSA	APS	AS	NI; LÜ; LIU, 2012
90	AM-AA	-	-	-	ORTS <i>et al.</i> , 2007
91	SAL-ALA-ITA-AA-AM-SA	-	-	AS	PHANG <i>et al.</i> , 2011
92	CMC-AM-AMPS	MBSA	APS	AS	POURJAVADI; GHASEMZADEH; MOJAHEDI, 2009
93	CMC-VP	-	GR	-	RAAFAT; EID; EL-ARNAOUTY, 2012
94	PA-AA	MBSA	APS	AS	SEKI; TORGÜRSÜL; YURDAKOC, 2007
95	GG-SA-AA-STY	MBSA	APS	AS	SHI; WANG; WANG, 2011
96	SA-AA-AM-BM	MBSA	APS	IS	TAO <i>et al.</i> , 2011
97	AA	MBSA	APS	-	TEODORESCU <i>et al.</i> , 2009
98	PA-AA-IA-AMA	TPT	PPS	AS	VENKATACHALAM; VEDIAPPAN; KALIAPPA, 2013
99	GG-SA-AA-SH-HUA	MBSA	APS	AS	WANG & WANG, 2009
100	SA-AA-PA-MA	MBSA	APS	AS	WANG & WANG, 2010a
101	GG-SA-AA	MBSA	APS	AS	WANG; KANG; WANG, 2010
102	KC-SAL-ALA-SA-AA	MBSA	APS	AS	WANG <i>et al.</i> , 2012
103	CL-SA-AA	MBSA	-	IS	XIE <i>et al.</i> , 2011
104	CL-SA-AA-SAL-ALA-HMA	-	APS	AS	XIE <i>et al.</i> , 2012a
105	CL-SA-AA-HMA-AMPS-SAMP	-	APS	-	XIE <i>et al.</i> , 2012b
106	SA-AA-ST	MBSA	APS	AS	XU <i>et al.</i> , 2006a
107	SAL-ALA-SA-AA	-	GR	IS	YANG; MA; GUO, 2011
108	PRO-SA-AA	MBSA	-	-	YANG <i>et al.</i> , 2013
109	SA-AA-AM-SH-HUA	MBSA	APS	AS	ZHANG, J. <i>et al.</i> , 2006
110	AA	MBSA	APS	AS	ZHONG <i>et al.</i> , 2012
111	ST-AA	MBSA	APS	AS	ZHONG <i>et al.</i> , 2013
112	AM	MBSA	APS	AS	ZHU <i>et al.</i> , 2013

Tabela A1.3: Dados sobre monômeros, *crosslink*, iniciador e meio reacional para aplicações em medicina.

Número	Monômeros	Crosslink	Iniciador	Meio Reacional	Referência
1	SCC-HEC	DV	-	-	SANNINO <i>et al.</i> , 2003
2	SCC-HEC	DV-PEG	-	IS	ESPOSITO <i>et al.</i> , 2005
3	PRO	-	-	IS	STERN; LAMAS, BENITA, 2002
4	AA-SA-VAL	-	-	-	OSUGA <i>et al.</i> , 2002
5	AA-SA	-	-	-	OHTA & KUROIWA, 1999
6	AA-SA-VP	MBSA	APS	IS	LEE & HUANG, 2007
7	AA-AM-IA-VP-HM-SPAP-AMPS-AETMS	MBSA	APS	-	CHEN <i>et al.</i> , 1999
8	AA-AM-SPAP	MBSA	APS	-	CHEN; PARK; PARK, 2000
9	AA-AM-SPAP-CMC-ST	MBSA	APS	-	CHEN & PARK, 2000a
10	AA-AM	MBSA	APS-TMED	-	GEMEINHART; PARK; PARK, 2001
11	AA-AM	MBSA-PEG	APS-TMED	AS	BAEK & PARK, 2001
12	AA-AM	MBSA-PEG	APS-TMED	-	HUH; BAEK; PARK, 2005
13	AA-AM-SCC	MBSA	APS-TMED	-	DORKOOSH <i>et al.</i> , 2000
14	AA-MA-SCC-VP	MBSA	APS-TMED	-	DORKOOSH <i>et al.</i> , 2001
15	AA-AM-SPAP-CH	MBSA	APS-TMED	-	POLNOK <i>et al.</i> , 2004
16	AA-SA-AM-ST	MBSA	APS-TMED	-	TANG <i>et al.</i> , 2005
17	ST-GA-GM-EH	-	-	-	CHEN & PARK, 2000b
18	CH-GCH	GL	-	-	PARK <i>et al.</i> , 2005
19	AA-SA-AM-CCH	-	-	-	YIN <i>et al.</i> , 2008a
20	AA-SA-AM-CCH	-	-	-	YIN <i>et al.</i> , 2008b
21	AA-SA-AM-ALA-SAL	MBSA-Ca ⁺²	APS-TMED	-	YIN <i>et al.</i> , 2007
22	HMA-AM	MBSA	APS	-	SINGH, 2007
23	IA	EGDMA-PEG-EBI	GR	-	EL-MOHDY & SAFRANY, 2008
24	AA-SA	MBSA	PPS	AS	ALBA <i>et al.</i> , 2010
25	VAL-XT	ECH	-	-	ALUPEI <i>et al.</i> , 2002
26	AA-SA	MBSA	APS	AS	AN; WANG, W.; WANG, A., 2010
27	MA-CL	MBSA	PPS	AS	ANIRUDHAN <i>et al.</i> , 2011
28	AA-SA-ST	-	GR	AS	BARDAJEE, 2011
29	AA-SA-ST	MBSA	APS	AS	BARDAJEE <i>et al.</i> , 2012
30	XT-VAL-AA-AS	MBSA	APS	IS	BHATTACHARYA <i>et al.</i> , 2013
31	HM	MBSA-PEG	APS	-	CAMPBELL; WASHINGTON; STEINBOCK, 2007
32	ALA-SAL	-	-	IS	CHAN; WHITNEY; NEUFELD, 2009
33	CMC-CL-SCC	ECH	-	AS	CHANG <i>et al.</i> , 2010
34	AA-SA-AM-ST	-	-	-	EL-MEKAWY <i>et al.</i> , 2010
35	AA	-	-	-	EMING <i>et al.</i> , 2008

36	ALA-CMC-SCC	-	-	IS	FANG & CATHALA, 2011
37	CH-AM	MBSA	PPS	AS	FERFERA-HARRAR <i>et al.</i> , 2014
38	AA-SA-VAL	-	-	-	HIDAKA <i>et al.</i> , 2010
39	HPC	DV	-	-	HIRSCH & SPONTAK, 2002
40	MPDA-AMPS-PAMP	MBSA	APS	AS	KABIRI; FARAJI-DANA; ZOHURIAAN-MEHR, 2005
41	AA-SA	-	-	-	KUROKAWA & SATO, 2011
42	AA-SA-AM-DEAB	MBSA	PPS	IS	LI <i>et al.</i> , 2009
43	PS	-	-	AS	LI <i>et al.</i> , 2011
44	AA-SA-AM-CH	MBSA	PPS	AS	MAHDAVINIA <i>et al.</i> , 2004a
45	AN-CH	-	CAN	AS	MAHDAVINIA <i>et al.</i> , 2004b
46	AM	FD	PPS	AS	MARANDI <i>et al.</i> , 2008
47	PRO-AA-SA	MBSA	PPS	AS	MARANDI <i>et al.</i> , 2009
48	PA-AA-ST	DMA	-	-	GUILHERME <i>et al.</i> , 2012
49	AM	MBSA	PPS-FA	-	MITTAL <i>et al.</i> , 2013
50	VAL-AM-SM-MA	MBSA	APS- TMED	AS	MOHAN <i>et al.</i> , 2005
51	IA-AMPS	MBSA	APS- TMED	AS	MOLINA; RIVAROLA; BARBERO, 2012
52	ASA	-	-	-	NITA <i>et al.</i> , 2013
53	AM-TVPC	MBSA	ABB	AS	NONAKA <i>et al.</i> , 2000
54	IA-TVPC	MBSA	ABB	AS	NONAKA <i>et al.</i> , 2001
55	KC-MAD	MBSA	APS	AS	POURJAVADI; SADEGHI; HOSSEINZADEH, 2004
56	KC-AMPS	MBSA	APS	AS	POURJAVADI; HOSSEINZADEH, MAZIDI, 2005
57	CMC-SAL-ALA-SCC	MBSA	APS	-	POURJAVADI <i>et al.</i> , 2006
58	AA-SA-KC	MBSA	APS	AS	POURJAVADI; GHASEMZADEH; SOLEYMAN, 2007
59	AA-SA-KC	MBSA	APS	AS	POURJAVADI & AMINI-FAZL, 2007
60	CH-ST	-	-	-	POURJAVADI; AGHAJANI; GHASEMZADEH, 2008
61	HA-AA-SA-ST	MBSA	APS	AS	POURJAVADI; AMINI-FAHL; BARZEGAR, 2008
62	AA-AM	MBSA	APS	AS	POURJAVADI & BARZEGAR, 2009a
63	AA-AMPS	MBSA	APS	AS	POURJAVADI & BARZEGAR, 2009b
64	XT-LG	ECH	-	-	RASCHIP & HITRUC, 2011
65	ST-AN-SA-AA	-	-	AS	SADEGHI & HOSSEINZADEH, 2008
66	CL	DH	-	-	SENNA; MENEZES; BOTARO, 2009
67	ALA-SAL-AA-SA-STY	MBSA	APS	AS	SHI <i>et al.</i> , 2012
68	SA-AA-HM	MBSA	ABB	AS	SHIN <i>et al.</i> , 2013
69	SA-AA	-	-	-	VOSELER; CLEMENZ; ZENGERLE, 2012
70	SCC-SA-AA-CEC	MBSA	APS	AS	WANG, W.; & WANG, A., 2011
71	CMC-SA-AA-VP	MBSA	APS	AS	WANG, W.; WANG, Q.; WANG, A., 2011
72	SAL-ALA-SA-AA-STY	MBSA	APS	AS	WANG <i>et al.</i> , 2013
73	SA-AA	-	-	-	WIEGAND; RUTH; HIPLER,

					2011
74	AA	-	-	-	WIEGAND & HIPLER, 2013
75	CH-SAL-ALA	-	-	-	YU <i>et al.</i> , 2005
76	GG-AA-SA	MBSA	APS	AS	ZHAI; WANG, W.; WANG, A., 2011
77	AA-SA-AM-SH-HUA	MBSA	APS	AS	ZHANG, Z. <i>et al.</i> , 2006
78	SAL-ALA-SA-AA-AN-AM	-	-	-	MARANDI; SHARIFINIA; HOSSEINZADEH, 2006
79	AM-MM	MBSA	BP	IS	BEGAM; NAGPAL; SINGHAL, 2003

Tabela A1.4: Dados sobre monômeros, *crosslink*, iniciador e meio reacional para aplicações em tratamento de água.

Número	Monômeros	Crosslink	Iniciador	Meio Reacional	Referência
1	MA-VP-HCAA	MBSA	ASP	-	DADHANIYA; PATEL; PATEL, 2006
2	AM-AA-SA	MBSA	PPS	AS	BAJPAI & JOHNSON, 2005
3	GM-ST-PA-AA-AM	-	SPS	-	GUILHERME <i>et al.</i> , 2007
4	AA	ETDA	PPS	AS	YILMAZ <i>et al.</i> , 2007
5	AM-SAMP-AMPS	MBSA	APS	AS	KASGÖZ; DURMUS; KASGÖZ, 2008
6	SA-AA-VP-SAMP-AMPS	MBSA	-	-	YETIMOGLU <i>et al.</i> , 2007
7	AM-SAMP-AMPS	EGMA	APS	AS	KUNDAKCI; ÜZÜM; KARADAG, E., 2008
8	SA-AA-CH	MBSA	APS	-	WANG, L.; ZHANG; WANG, A, 2008
9	AM-AA-ST	MBSA	APS-TMED	-	JIRAPRASERTKUL <i>et al.</i> , 2006
10	ST-GM-SA-AA-AM	-	SPS	AS	PAULINO <i>et al.</i> , 2006
11	MA-CL	EGMA	PPS	AS	ANIRUDHAN; THARUN; REJEENA, 2011
12	AM	HMT	GR	-	KAITH & KUMAR, 2007
13	AA-CL	EGMA	-	-	ANIRUDHAN; REJEENA; THARUN, 2013
14	MA-CL	MBSA	-	AS	ANIRUDHAN <i>et al.</i> , 2012
15	SM-MA-SVS-VSA-CL	EGMA	PPS	AS	ANIRUDHAN & REJEENA, 2013
16	AM-HPM	MBSA	APS-SMB	AS	BHATTACHARYYA; RAY; MANDAL, 2013
17	SA-AA	MBSA	APS	AS	BULUT <i>et al.</i> , 2009
18	AA-DEM	MBSA	PPS	AS	DALARAN <i>et al.</i> , 2011
19	AMPS-DEM	MBSA	GR	AS	EL-DIN & BARY, 2011
20	ST-AA	-	-	-	GÜÇLÜ <i>et al.</i> , 2010
21	BC-SA-AA-AM	MBSA	PPS	IS	HUANG <i>et al.</i> , 2013
22	AM-MAA	TPT-BDM	APS	AS	KARADAG <i>et al.</i> , 2002
23	SA-AA-HM	MBSA	ABCA	IS	LEE & WU, 1996
24	SA-AA-SAMP-AMPS	MBSA	ABCA	IS	LEE & HSU, 1998
25	AA-AS	MBSA	-	-	LOO <i>et al.</i> , 2013
26	SA-AA-KC	MBSA	PPS	-	MAHDAVINIA <i>et al.</i> , 2012
27	ATC	MBSA	APS	AS	PATEL & PATEL, 2013
28	AN-CMC-SCC	-	CAN	-	POURJAVADI <i>et al.</i> , 2007b
29	HA-SA-AA	MBSA	APS	-	POURJAVADI; SAMADI; GHASEMZADEH, 2008
30	SA-AA	PEG	PPS	AS	ROY <i>et al.</i> , 2011
31	CH-AM	MBSA	UV	-	SABER-SAMANDARI; GAZI; YILMAZ, 2012
32	CL-SA-AA	MBSA	APS	AS	SHI <i>et al.</i> , 2013
33	SA-AA-META	MBSA	APS	AS	SHUKLA; RATTAN; MADRAS, 2012
34	SA-AA-AM	EGMA	PPS	IS	SHUKLA & MADRAS, 2012a
35	SA-AA-AM	EGMA	PPS	IS	SHUKLA & MADRAS, 2012b

36	META	MBSA	APS-TMED	AS	SHUKLA & MADRAS, 2013
37	SA-AA-AM-SH-HUA	MBSA	APS	AS	SINGH & SINGHAL, 2013
38	AM-PA-AA	MBSA	APS	AS	TANG <i>et al.</i> , 2008
39	SA-AA-MA	MBSA	APS	AS	TANG; WANG; ZHU, 2013
40	SA-AA-SAMP-AMPS-HEC	MBSA	-	-	WANG, X.; GAO; YANG, W., 2012
41	IA	MBSA	ABB	AS	WATANABE <i>et al.</i> , 2001
42	SA-AA	MBSA	APS	AS	WU <i>et al.</i> , 2013
43	AM-SC-CRA	MBSA	APS-TMED	-	YIAMSAWAS <i>et al.</i> , 2007
44	CH-AA-SA	MBSA	PPS	AS	YU; YUN-FEI; HUI-MIN, 2010

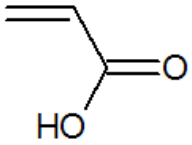
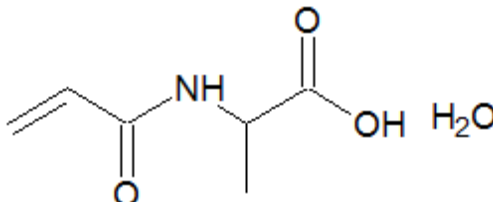
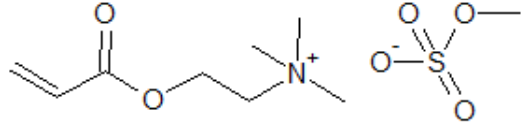
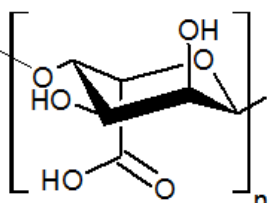
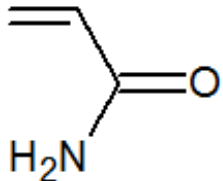
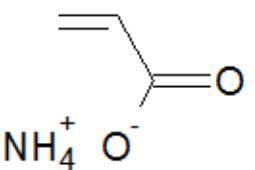
Tabela A1.5: Dados sobre monômeros, *crosslink*, iniciador e meio reacional para outras aplicações.

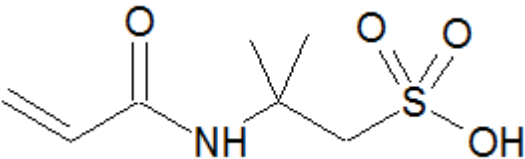
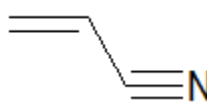
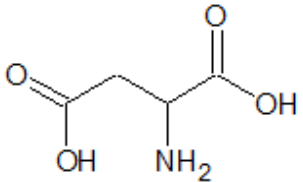
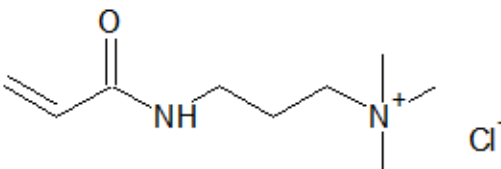
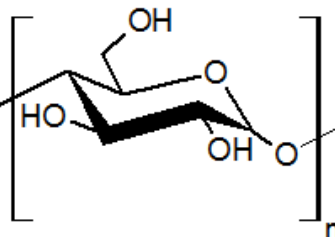
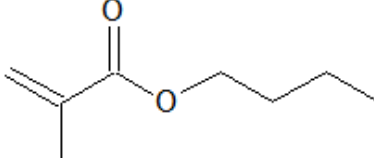
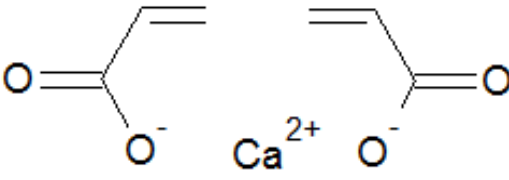
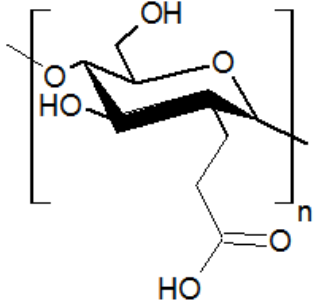
Número	Monômeros	<i>Crosslink</i>	Iniciador	Meio Reacional	Referência
1	SA-AA	-	-	-	ESKIN; UÇAR; DEMIR, 2010
2	SA-AA	-	-	-	FALL; CÉLESTIN; SEN, 2010
3	PS-AM	MBSA	PPS-AAC	-	KAITH <i>et al.</i> , 2012
4	AA	HEX	GR	-	KUMAR <i>et al.</i> , 2012
5	AA	-	-	-	MAENO; EDDY; RODRIGUEZ, 1999
6	OA-TTPB	-	-	-	ONO & SADA, 2012
7	OA-TTPB	-	-	-	ONO <i>et al.</i> , 2012
8	AA	MBSA	PPS	AS	TANG <i>et al.</i> , 2012
9	SA-AA	-	-	-	WACK <i>et al.</i> , 2011
10	AA-SA-ALA-SAL	MBSA	APS	AS	WANG, W. & WANG, A., 2010b
11	HPMC	-	EBI	-	XU <i>et al.</i> , 2004
12	AA	-	-	-	MORRIS & SIMPSON, 2004
13	SA-AA	-	-	-	RIGOT & CUTIÉ, 2000
14	AM	MBSA	PPS	AS	TANG <i>et al.</i> , 2007
15	SA-AA-ST	-	-	-	MA; KASAHARA; TOHNO, 2003
16	AA-ST	MBSA	-	AS	SAEIDIAN <i>et al.</i> , 2009
17	AM-AA-SA	MBSA	PPS	AS	GAO & HEIMANN, 2001
18	AM-AA-SA	MBSA	PPS	IS	MUDIYANSELAGE & NECKERS, 2008
19	AM-AA	MBSA-TPT-EGMA-BDM	APS	AS	ÖZTOP <i>et al.</i> , 2003
20	AM-AA	-	-	-	LIU & REMPEL, 2008
21	SA-AA	MBSA	APS	AS	TAKAKI & ITOH, 1999

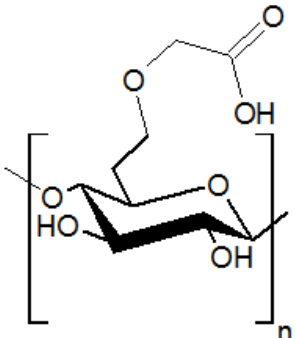
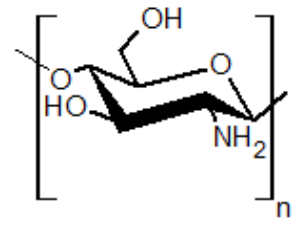
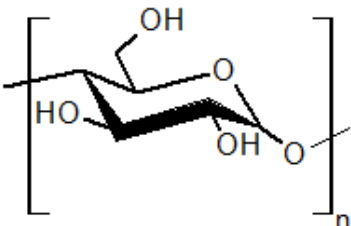
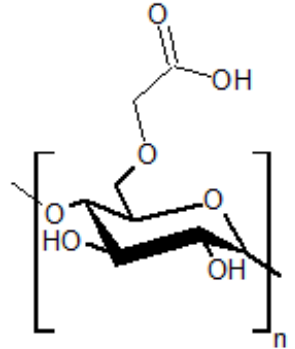
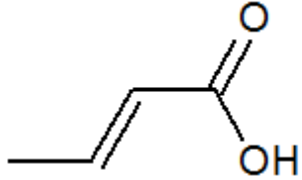
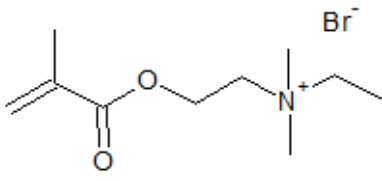
A1.3. Classificação de monômeros e *crosslinks*

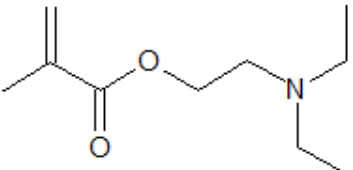
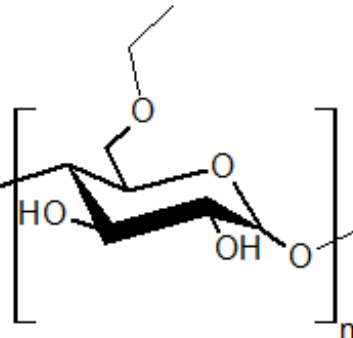
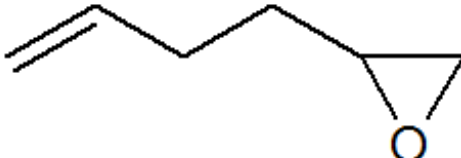
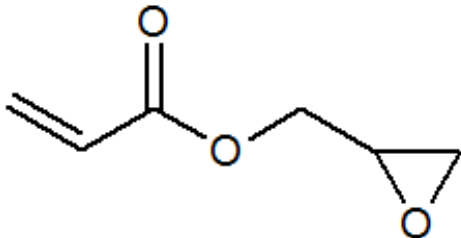
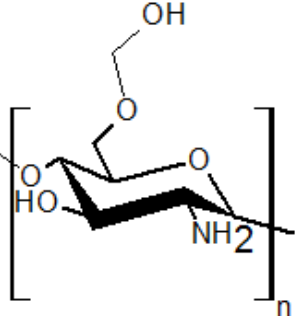
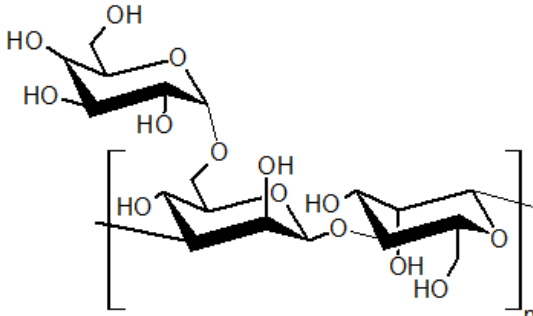
A Tabela A1.6 apresenta em ordem alfabética as classificações dos monômeros utilizados no banco de dados quanto à origem e à carga, conforme definição do Capítulo II. As abreviações são posteriormente listadas na Tabela A1.8. As estruturas químicas apresentadas nas tabelas foram criados pelo *software* gratuito *ChemSketch*.

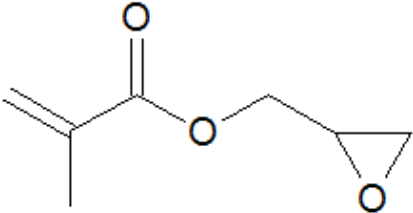
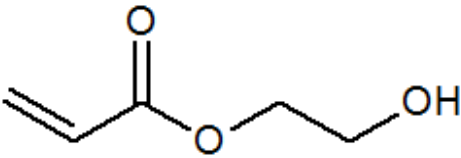
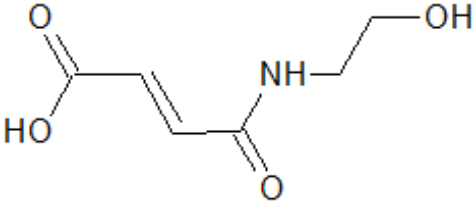
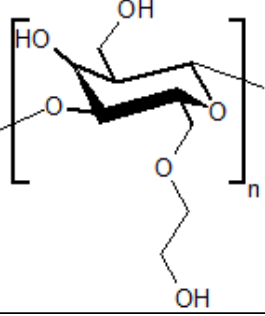
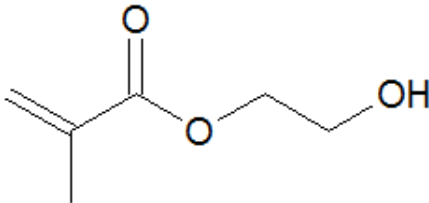
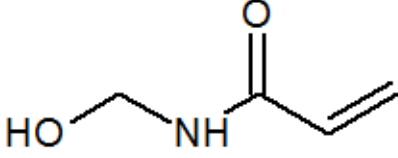
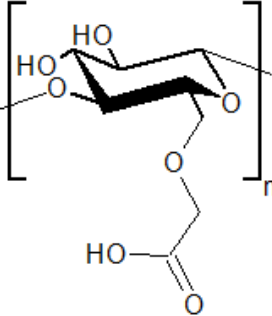
Tabela A1.6: Classificação dos monômeros quanto à origem e à carga.

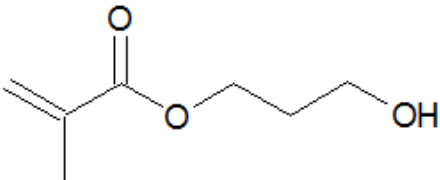
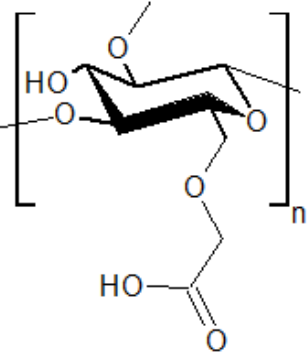
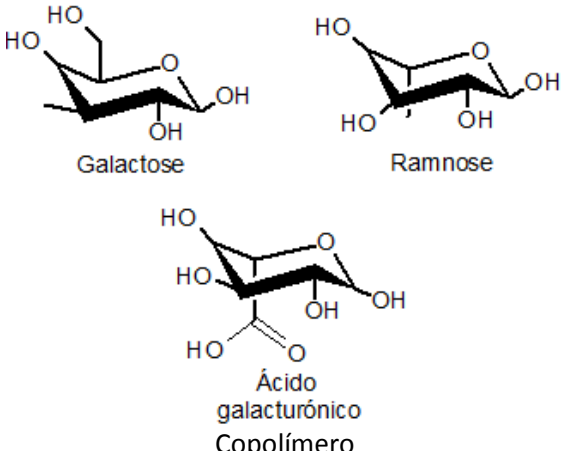
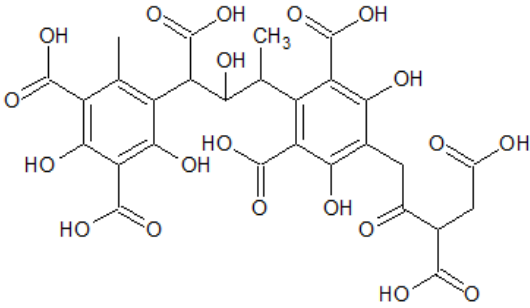
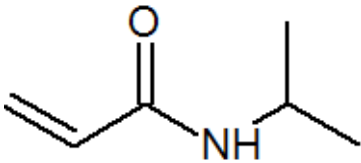
Monômero	Estrutura monomérica	Origem	Carga
AA		Sintético	Não-iônico
AAM		Sintético	Não-iônico
AETMS		Sintético	Iônico (Catiônico)
ALA		Natural	Não-iônico
AM		Sintético	Não-iônico
AMA		Sintético	Iônico (Aniônico)

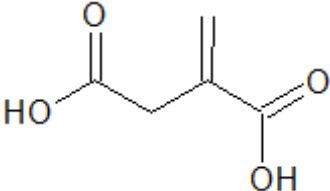
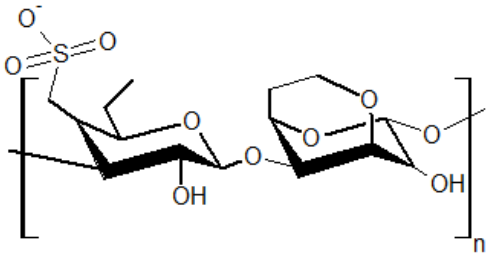
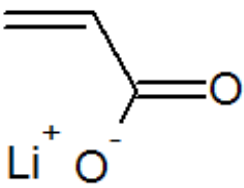
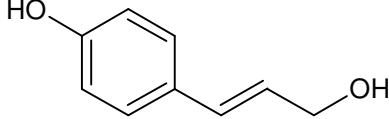
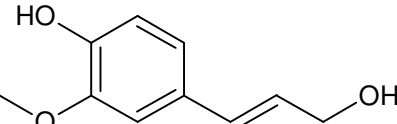
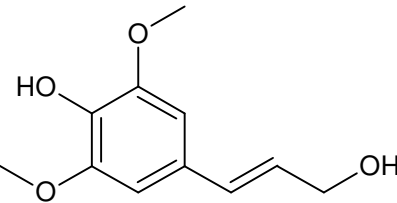
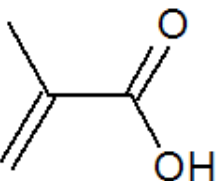
AMPS		Sintético	Não-iônico
AN		Sintético	Não-iônico
ASA		Sintético	Não-iônico
ATC		Sintético	Iônico (Catiônico)
BC		Natural	Não-iônico
BM		Sintético	Não-iônico
CAC		Sintético	Iônico (Aniônico)
CCH		Natural	Não-iônico

CEC		Natural	Não-iônico
CH		Natural	Não-iônico
CL		Natural	Não-iônico
CMC		Natural	Não-iônico
CRA		Sintético	Não-iônico
DEAB		Sintético	Iônico (Catiônico)

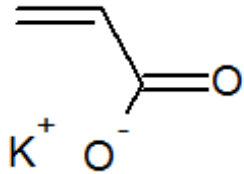
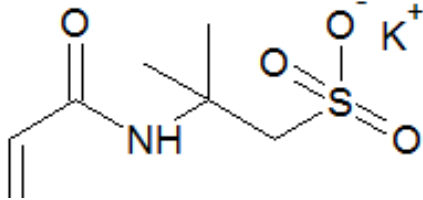
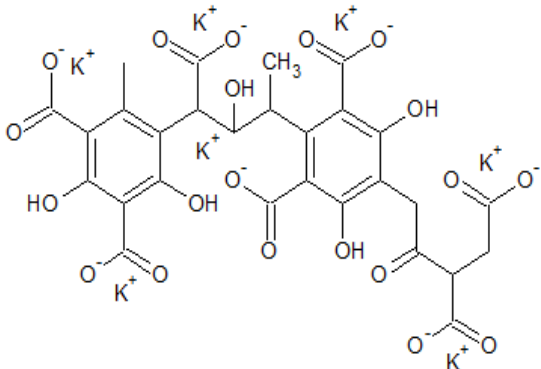
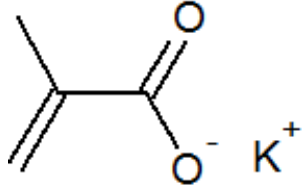
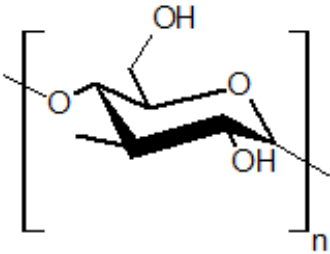
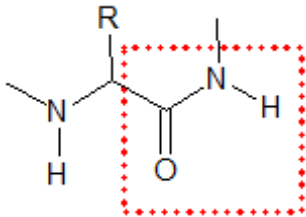
DEM		Sintético	Não-iônico
ECL		Natural	Não-iônico
EH		Sintético	Não-iônico
GA		Sintético	Não-iônico
GCH		Natural	Não-iônico
GG		Natural	Não-iônico

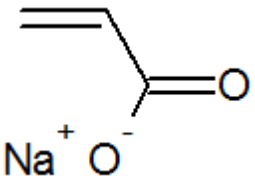
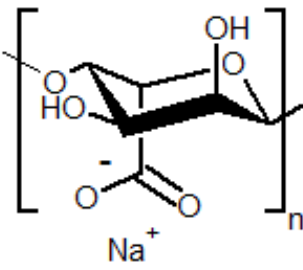
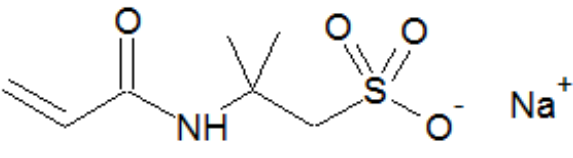
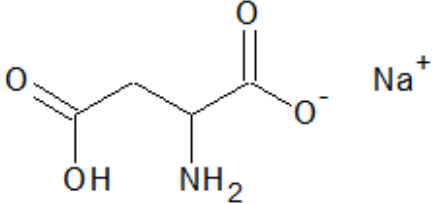
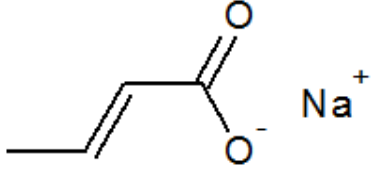
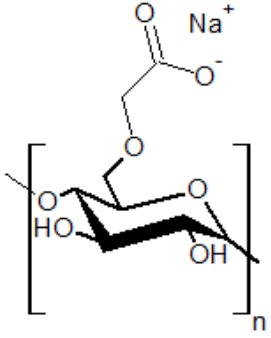
GM		Sintético	Não-iônico
HA		Sintético	Não-iônico
HCAA		Sintético	Não-iônico
HEC		Natural	Não-iônico
HM		Sintético	Não-iônico
HMA		Sintético	Não-iônico
HPC		Natural	Não-iônico

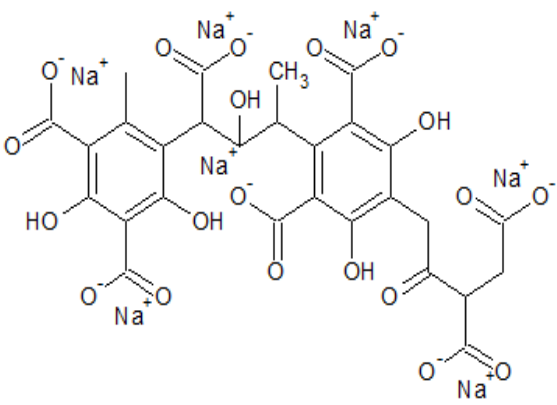
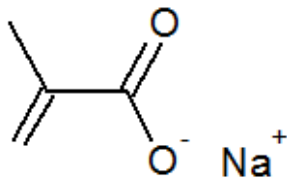
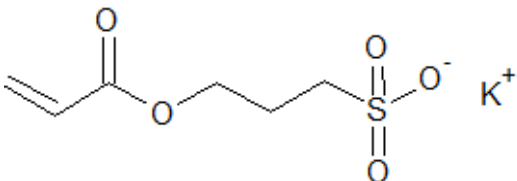
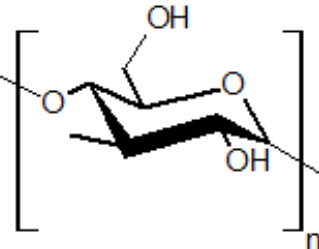
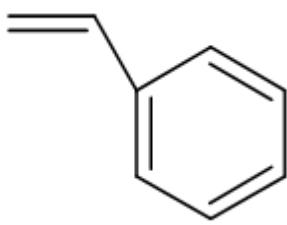
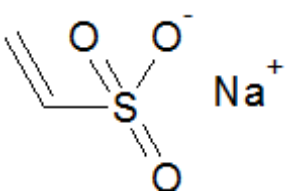
<p>HPM</p>		<p>Sintético</p>	<p>Não-iônico</p>
<p>HPMC</p>		<p>Natural</p>	<p>Não-iônico</p>
<p>HPS¹</p>	 <p>Galactose</p> <p>Ramnose</p> <p>Ácido galacturônico Copolímero</p>	<p>Natural</p>	<p>Não-iônico</p>
<p>HUA²</p>		<p>Natural</p>	<p>Não-iônico</p>
<p>IA</p>		<p>Sintético</p>	<p>Não-iônico</p>

ITA		Sintético	Não-iônico
KC		Natural	Não-iônico
LA		Sintético	Iônico (Aniônico)
LG	 <p>Álcool cumarílico</p>  <p>Álcool coniferílico</p>  <p>Álcool sinapílico</p> <p>Copolímero</p>	Natural	Não-iônico
MA		Sintético	Não-iônico

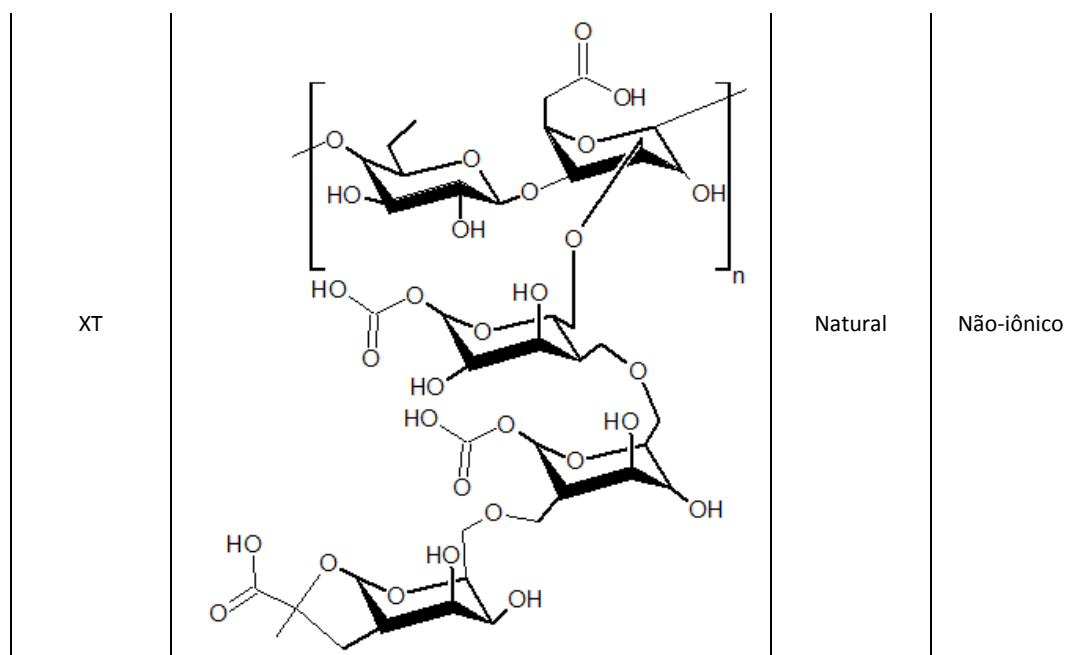
MAA		Sintético	Não-iônico
MAD		Sintético	Não-iônico
MAN		Sintético	Não-iônico
META		Sintético	Iônico (Catiônico)
MM		Sintético	Não-iônico
MGM		Sintético	Iônico (Aniônico)
MPDA		Sintético	Iônico (Catiônico)
OA		Sintético	Não-iônico

PA		Sintético	Iônico (Aniônico)
PAMP		Sintético	Iônico (Aniônico)
PHU ²		Natural	Iônico (Aniônico)
PM		Sintético	Iônico (Aniônico)
PS		Natural	Não-iônico
PRO	 Ligação Peptídica	Natural	Não-iônico

SA		Sintético	Iônico (Aniônico)
SAL		Natural	Iônico (Aniônico)
SAMP		Sintético	Iônico (Aniônico)
SAS		Sintético	Iônico (Aniônico)
SC		Sintético	Iônico (Aniônico)
SCC		Natural	Iônico (Aniônico)

SH ²		Natural	Iônico (Aniônico)
SM		Sintético	Iônico (Aniônico)
SPAP		Sintético	Iônico (Aniônico)
ST		Natural	Não-iônico
STY		Sintético	Não-iônico Monômero Apolar
SVS		Sintético	Iônico (Aniônico)

TTPB		Sintético	Iônico (Aniônico) Monômeros Apolar
TVPC		Sintético	Iônico (Catiônico) Monômeros Apolar
VAL		Sintético	Não-iônico
VP		Sintético	Não-iônico
VSA		Sintético	Não-iônico

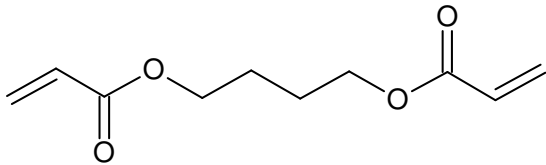
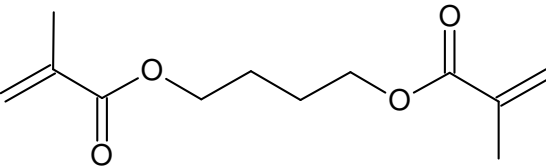
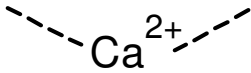
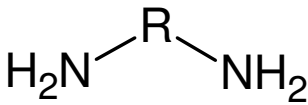
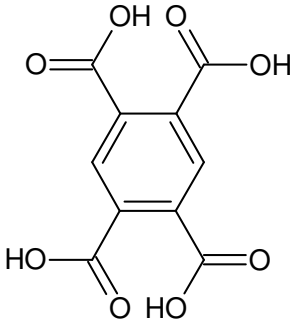
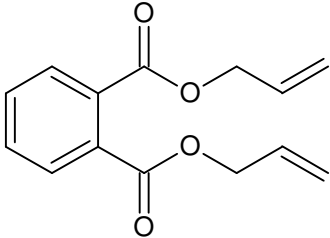


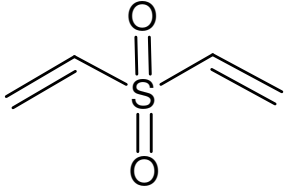
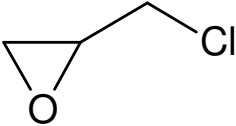
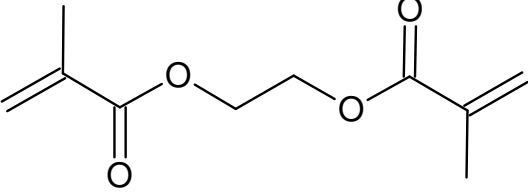
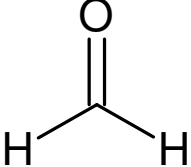
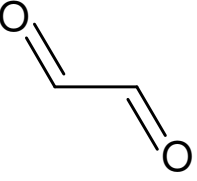
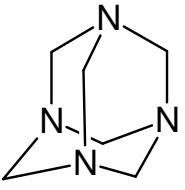
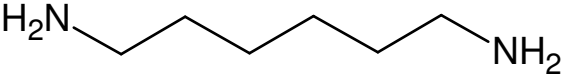
^[1] HPS (heteropolissacarídeo) é um biopolímero utilizado por Singh *et al.* (2011). Trata-se de um copolímero natural com base nos monossacarídeos galactose, ramnose e ácido galacturônico.

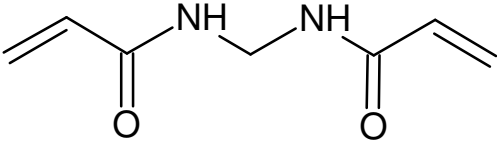
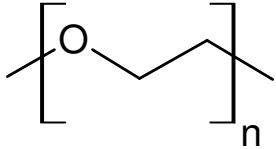
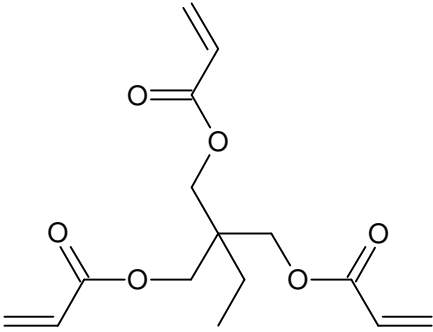
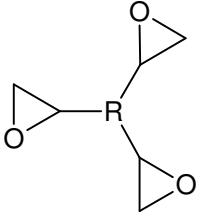
^[2] HUA, PHU e SH (ácido húmico, potássio húmico e sódio húmico) são componentes do húmus produzidos pela decomposição de materiais orgânicos. Substâncias húmicas são uma mistura de várias moléculas (STEVENSON, 1994).

A Tabela A1.7 apresenta em ordem alfabética as classificações dos *crosslinks* do banco de dados conforme definições do Capítulo II. As abreviações são listadas na Tabela A1.8. Aqui não são consideradas *crosslink* por ligação de hidrogênio por ser uma ligação fraca.

Tabela A1.7: Classificação dos *crosslinks*.

<i>Crosslink</i>	Estrutura	Classificação
BD		Covalente (Monômero Difuncional)
BDM		Covalente (Monômero Difuncional)
Ca ²⁺		Iônico (Difuncional)
DA		Covalente (Reacional Difuncional)
DH		Covalente (Reacional tetrafuncional)
DP		Covalente (Monômero Difuncional)

DV		Covalente (Monômero Difuncional)
ECH		Covalente (Reacional Difuncional)
EGMA		Covalente (Monômero Difuncional)
FD		Covalente (Reacional Difuncional)
GL		Covalente (Reacional Difuncional)
HEX		Covalente (Reacional Trifuncional)
HME		Covalente (Reacional Difuncional)

MBSA		Covalente (Monômero Difuncional)
PEG		Covalente (Reacional Difuncional)
TPT		Covalente (Monômero Trifuncional)
TPG		Covalente (Reacional Trifuncional)

A1.4. Abreviações

Tabela A1.8: Abreviações.

AA	Acrylic Acid	HME	1,6-HexamethyleneDiamine
AAC	Ascorbic Acid	HPC	Hydroxypropyl Cellulose
AAM	2-Acrylamidoglycolic Acid Monohydrate	HCAA	3-(2-Hydroxyethyl carbamoyl) Acrylic Acid
ABB	Azobisisobutyronitrile	HPM	2-Hydroxypropyl Methacrylate
ABCA	4,4'-Azo-Bis(4-Cyanovaleric Acid)	HPMC	Hydroxy-Propyl-Methyl-Cellulose
AETMS	(2-(Acryloyloxy)Ethyl) Trimethylammonium Methyl Sulfate	HPS	Heteropolysaccharide
ALA	Alginic Acid	HUA	Humicacid
AM	Acrylamide	IA	N-Isopropyl Acrylamide
AMA	Ammonium Acrylate	IS	Inverse-Suspension
AMC	Ammonium Chloride	ITA	ItaconicAcid
AMPS	2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid	KC	K-Carrageenan
AN	Acrylonitrile	LA	Lithium Acrylate
APS	Ammonium Persulfate	LG	Lignin
AS	Aqueous Solution	MA	Methacrylic Acid
ASA	Aspartic Acid	MAA	Maleic Acid
ATC	(3-Acrylamidopropyl) TrimethylammoniumChloride	MAD	Methacrylamida
BC	Beta-Cyclodextrin	MAN	Maleic Anhydride
BD	1,4-Butanediol Diacrylate	MBSA	N, N'- Methylene-Bisacrylamide
BDM	1,4-Butanediol Dimethacrylate	META	[2-(Methacryloyloxy)Ethyl] Trimethyl Ammonium Chloride
BM	Butyl Methacrylate	MM	Methyl Methacrylate
BP	Benzoyl Peroxide	MGM	Magnesiummethacrylate
Ca ⁺²	Calcium Ions	MPDA	[3-(Methacrylamido)Propyl] Dimethyl (3-Dulfopropyl) AmmoniumHydroxide
CAC	Calcium Acrylate	OA	Octadecyl Acrylate
CAN	Ceric Ammonium Nitrate	PA	Potassium Acrylate
CCH	Carboxymethyl Chitosan	PAMP	Potassium 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonate
CEC	Carboxyethyl Cellulose	PDP	Potassiumdihydrogenphosphate
CH	Chitosan	PEG	Polyethylene Glycol
CL	Cellulose	PHU	Potassium Humate
CMC	Carboxymethyl Cellulose	PHA	Phosphoric Acid
CRA	Crotonic Acid	PM	Potassium Methacrylate
DA	Diamine	PPS	Potassium Persulfate
DAT	Diatomite	PS	Polysaccharide
DDAC	Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride	PRO	Protein
DEAB	N,N'-Dimethyl-N-Ethylmethacryloxyethyl Ammoniumbromide	SA	Sodium Acrylate
DEM	2-(Diethylamino) Ethyl Methacrylate	SAL	Sodium Alginate
DH	Dianhydride	SAMP	Sodium 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonate
DMA	N,N-dimethylacrylamide	SAS	Sodium Aspartate
DP	Diallyl Phthalate	SC	Sodium Crotonate
DPO	Dicumyl Peroxide	SCC	Sodium Carboxymethyl Cellulose
DV	Divinylsulphone	SH	Sodium Humate

EBI	Electro Bean Irradiation	SM	Sodium Methacrylate
ECH	Epichlorohydrin	SMB	Sodium Metabisulfite
ECL	Ethyl Cellulose	SPAP	3-Sulfopropyl Acrylate Potassium
EGDMA	Ethylene Glycol Dimethacrylate	SPS	Sodium Persulfate
EH	1,2-Epoxy-5-Hexene	SS	Sodium Sulfite
FA	Ferrous Ammonium Sulfate	ST	Starch
FD	Formaldehyde	STY	Styrene
GA	Glycidyl Acrylate	SVS	Sodium Vinyl Sulfonate
GCH	Glycol Chitosan	TPT	Trimethylo Propane Triacrylate
GG	Guar Gun	TPG	Trihydroxymethylpropapeglycidoether
GL	Glyoxal	TTPB	Tetrakis(3,5-bis(Trifluoromethyl)Phenyl) Borate
GM	Glycidyl Methacrylate	TVPC	Tri-4-Vinylbenzyl PhosphoniumChloride
GR	Gama-ray	UV	Ultraviolet
HA	2-Hydroxyethyl Acrylate	VAL	Vinyl Alcohol
HEC	Hydroxyethylcellulose	VP	Vinyl Pyrrolidone
HEX	Hexamine	VSA	Vinyl Sulfonic Acid
HM	2-Hydroxyethyl Methacrylate	XT	Xanthan
HMA	N-hydroxymethylacrylamide		

APÊNDICE II– Mecanismos de Reações

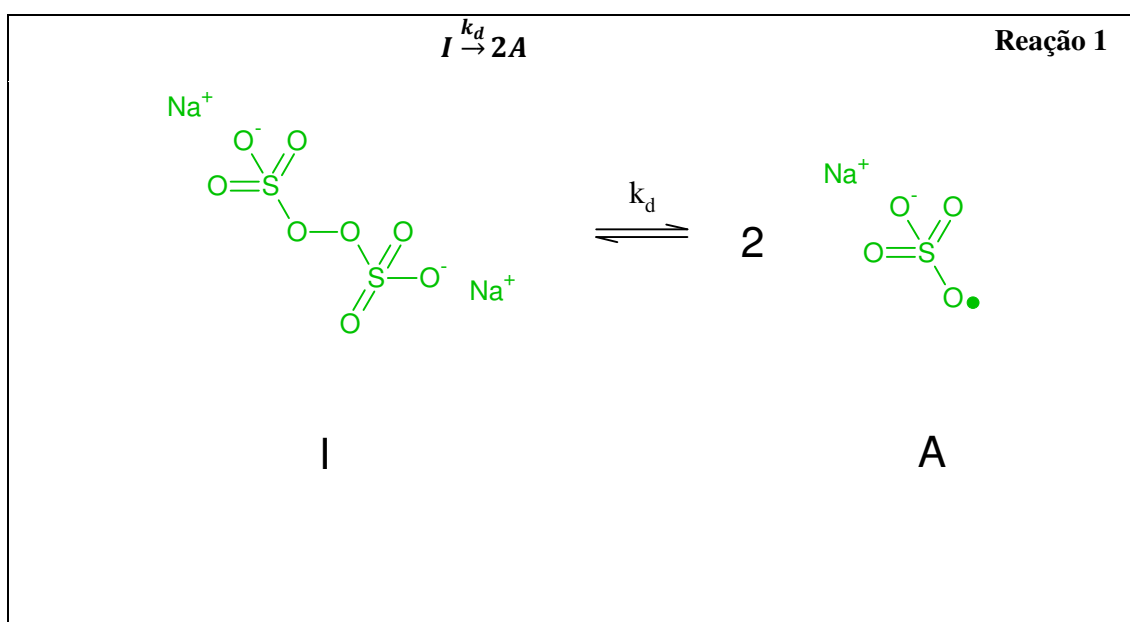
A2.1. Introdução

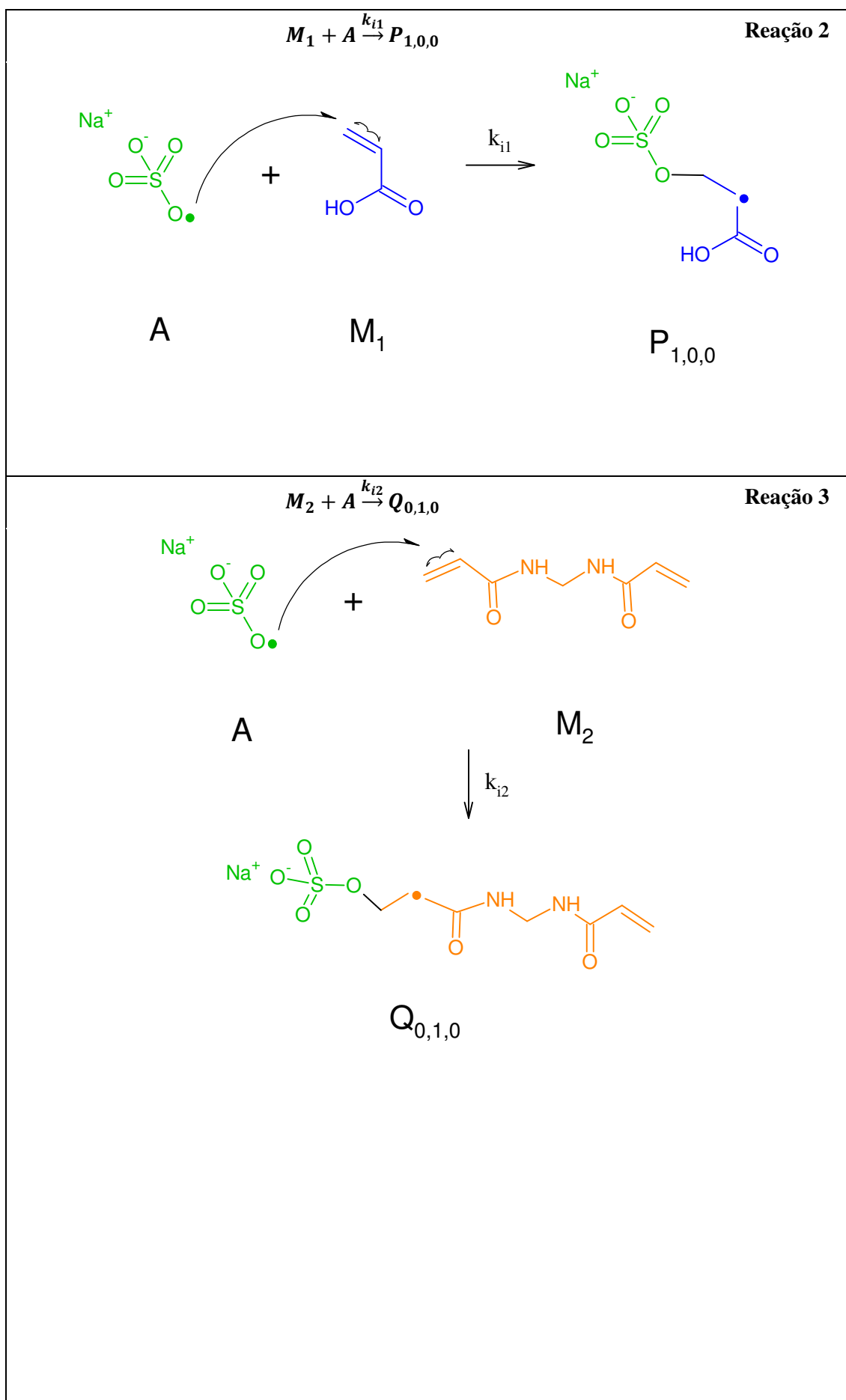
Este Apêndice apresenta os mecanismos de reações para o modelo proposto no Capítulo V e reações consideradas somente no modelo de Mikos, Takoudis e Peppas (1987) para o seu melhor entendimento. As espécies poliméricas consideradas nas reações são persulfato de sódio como iniciador, I , ácido acrílico como monômero monovinílico, M_1 e N,N'-MBSA como agente de *crosslink*, M_2 , além da espécie ativa A , polímeros vivos $P_{p,q,r}$, $Q_{p,q,r}$ e $R_{p,q,r}$ e polímero morto $M_{p,q,r}$, conforme considerada no Capítulo V. Entretanto, Mikos, Takoudis e Peppas (1987) utilizam como caso de estudo o sistema composto por estireno como monômero monovinílico, m-divilbenzeno ou p-divinilbenzeno como agente de *crosslink* e 2,2'-azobisisobutironitrila como iniciador.

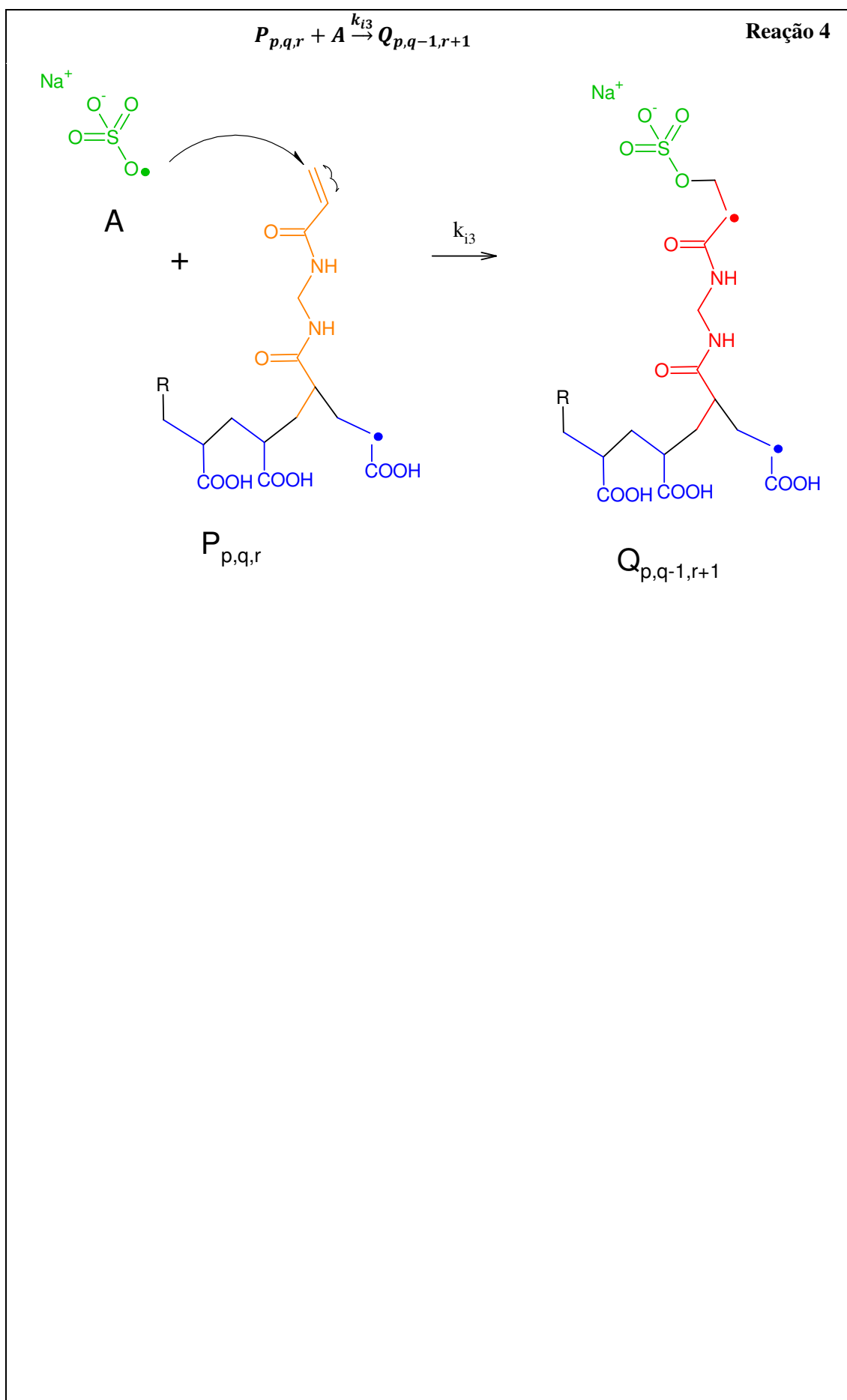
A2.2. Mecanismo das Reações

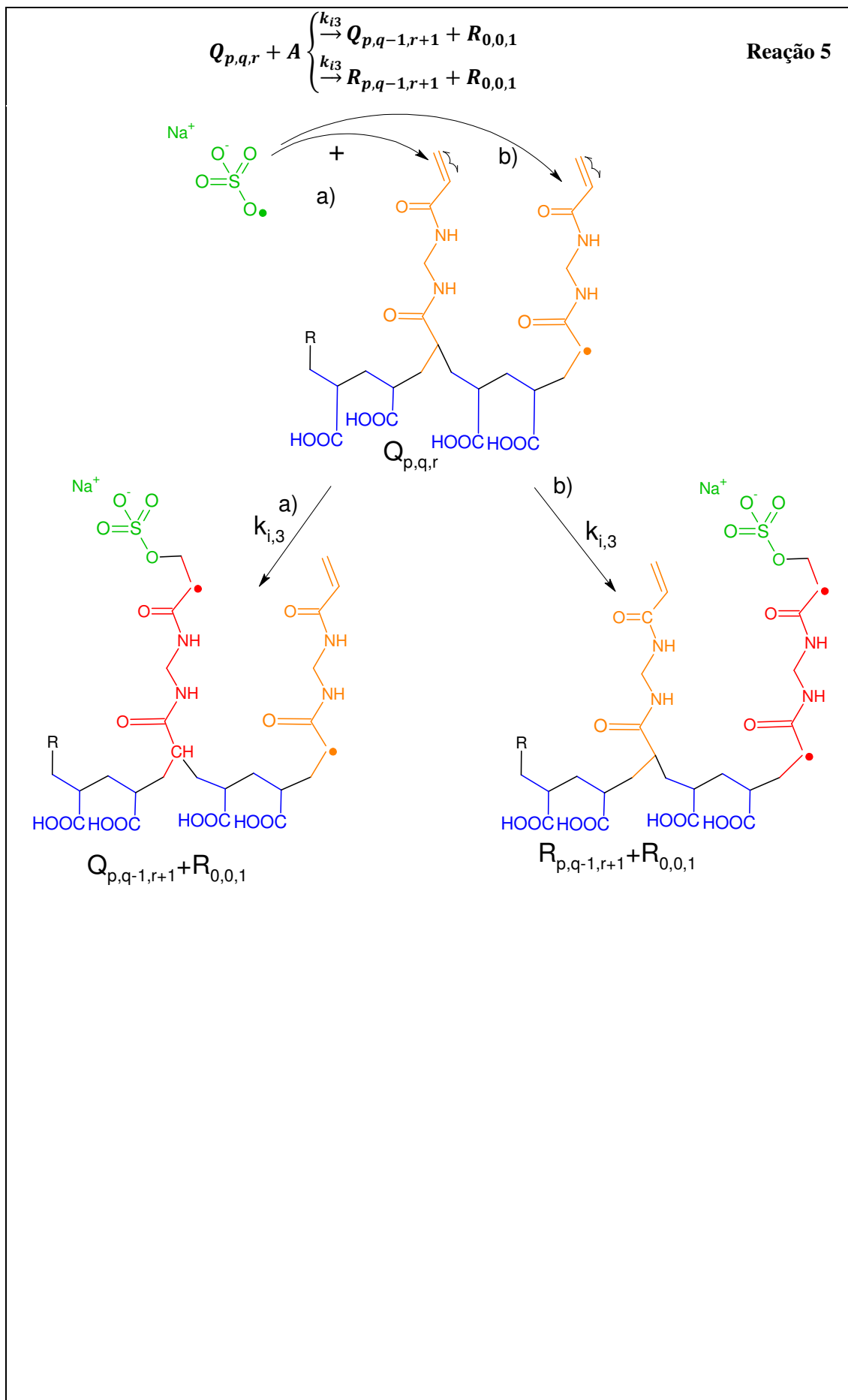
Na Tabela V.2 do capítulo V foram apresentadas as reações para o modelo cinético proposto. As Tabala A2.1, Tabala A2.2 e Tabala A2.3 ilustram o mecanismo das reações de iniciação, propagação e terminação, respectivamente.

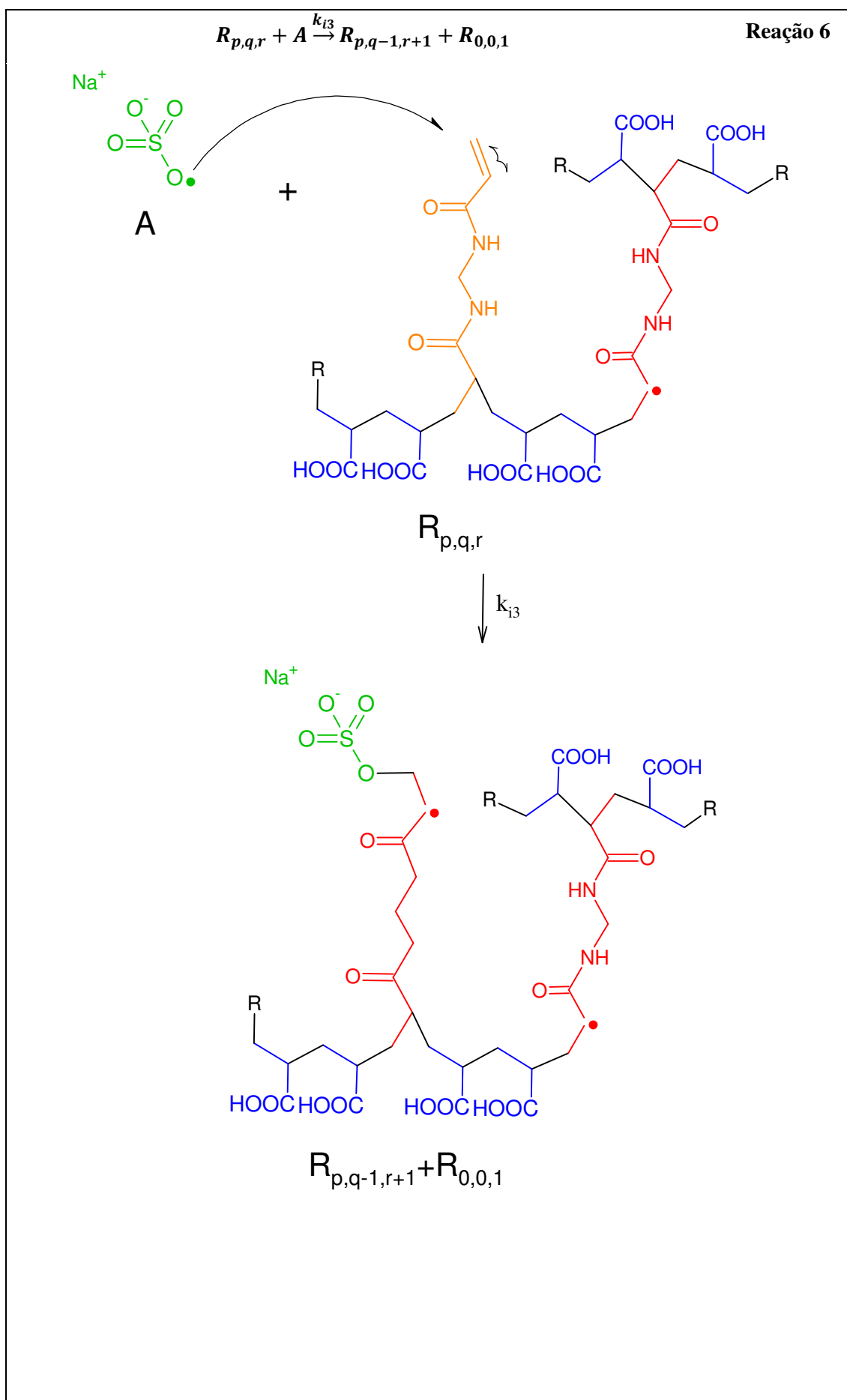
Tabala A2.1: Iniciação.

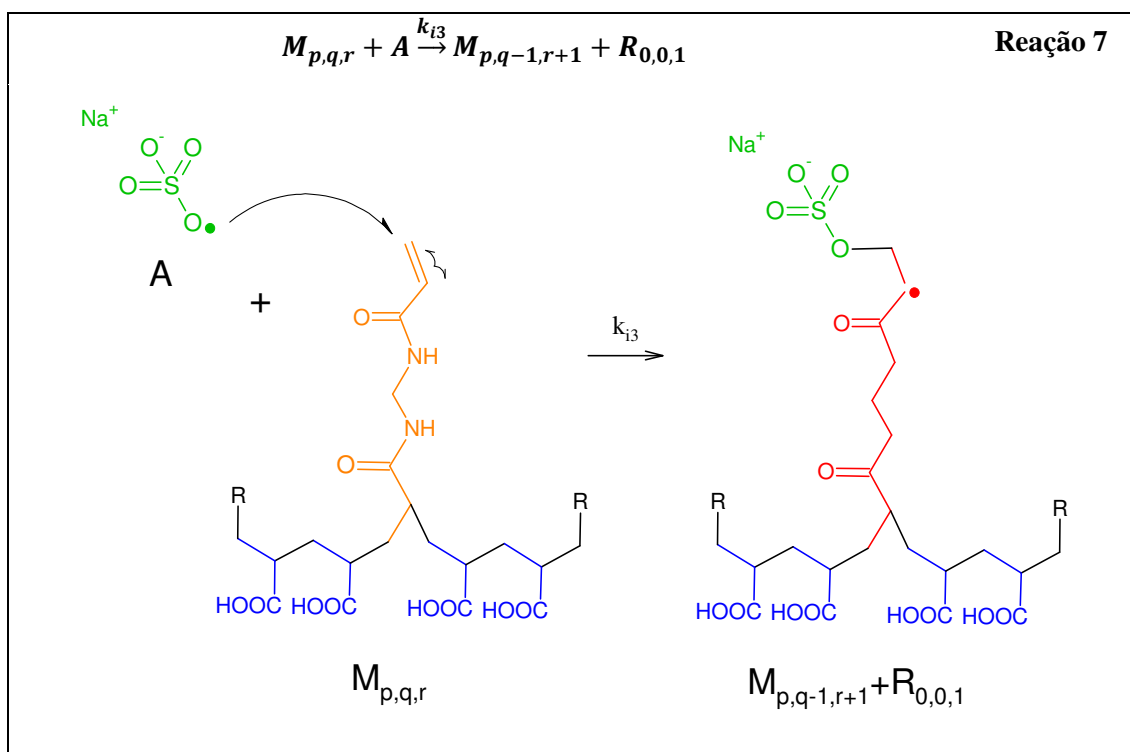




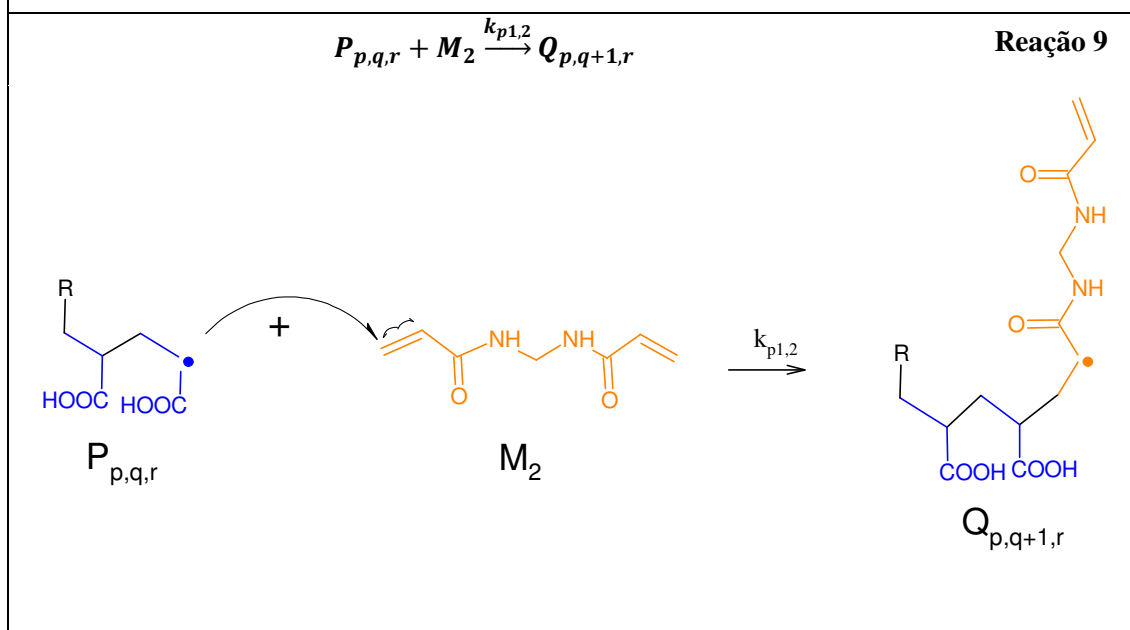
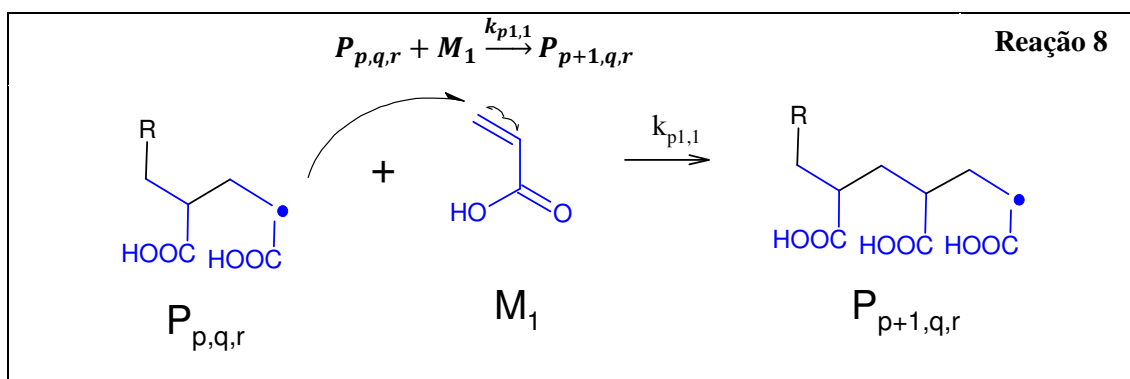


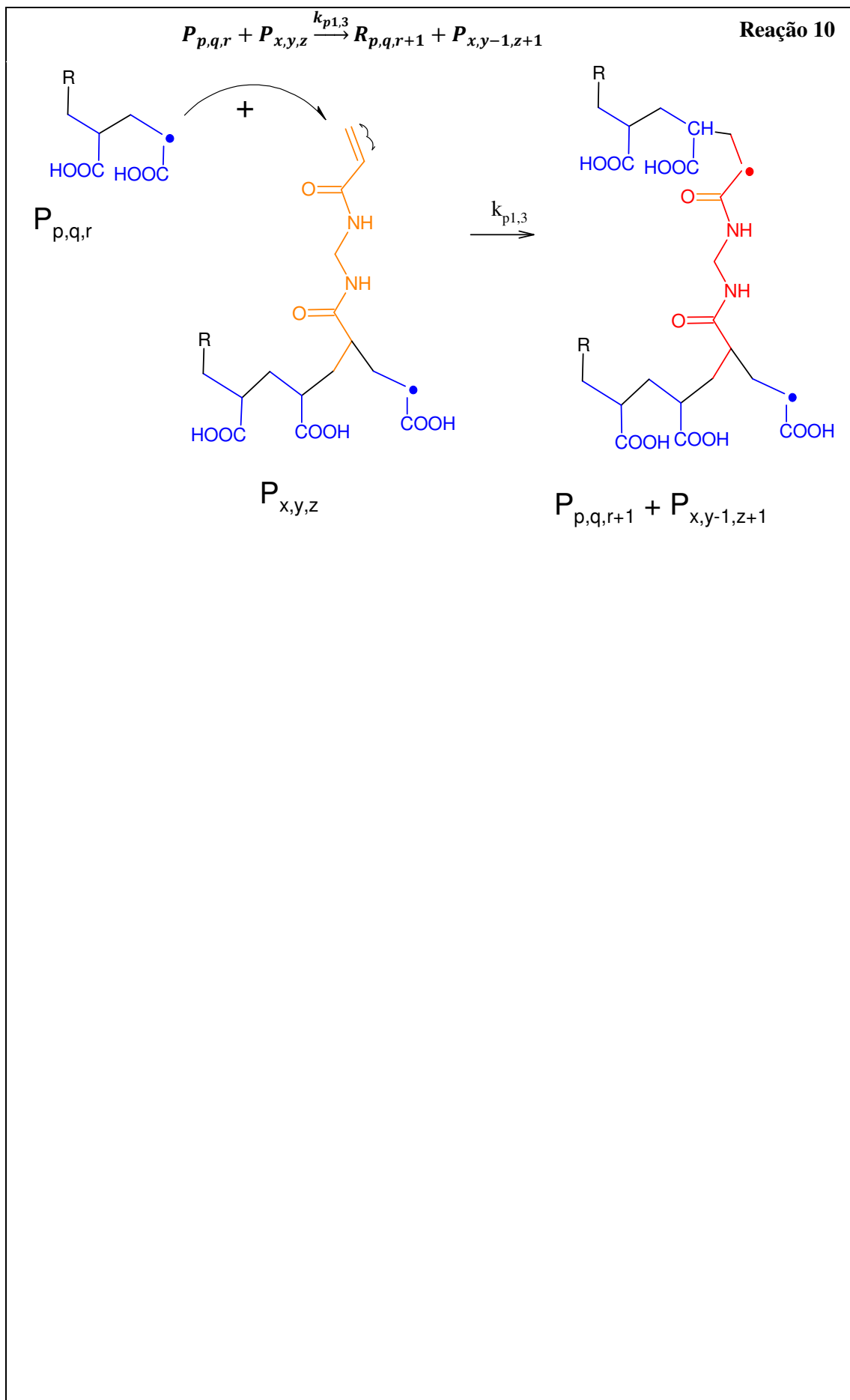


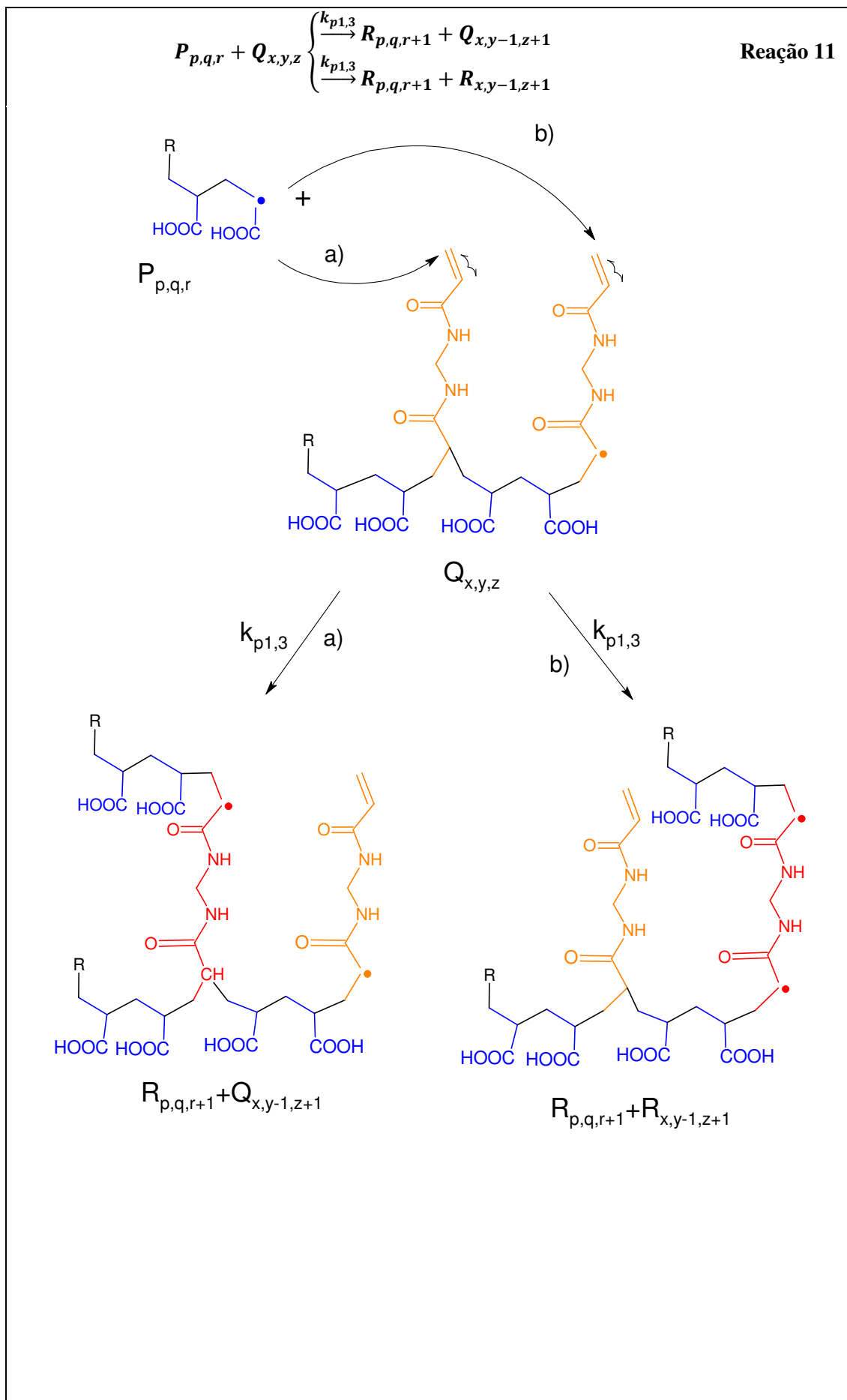


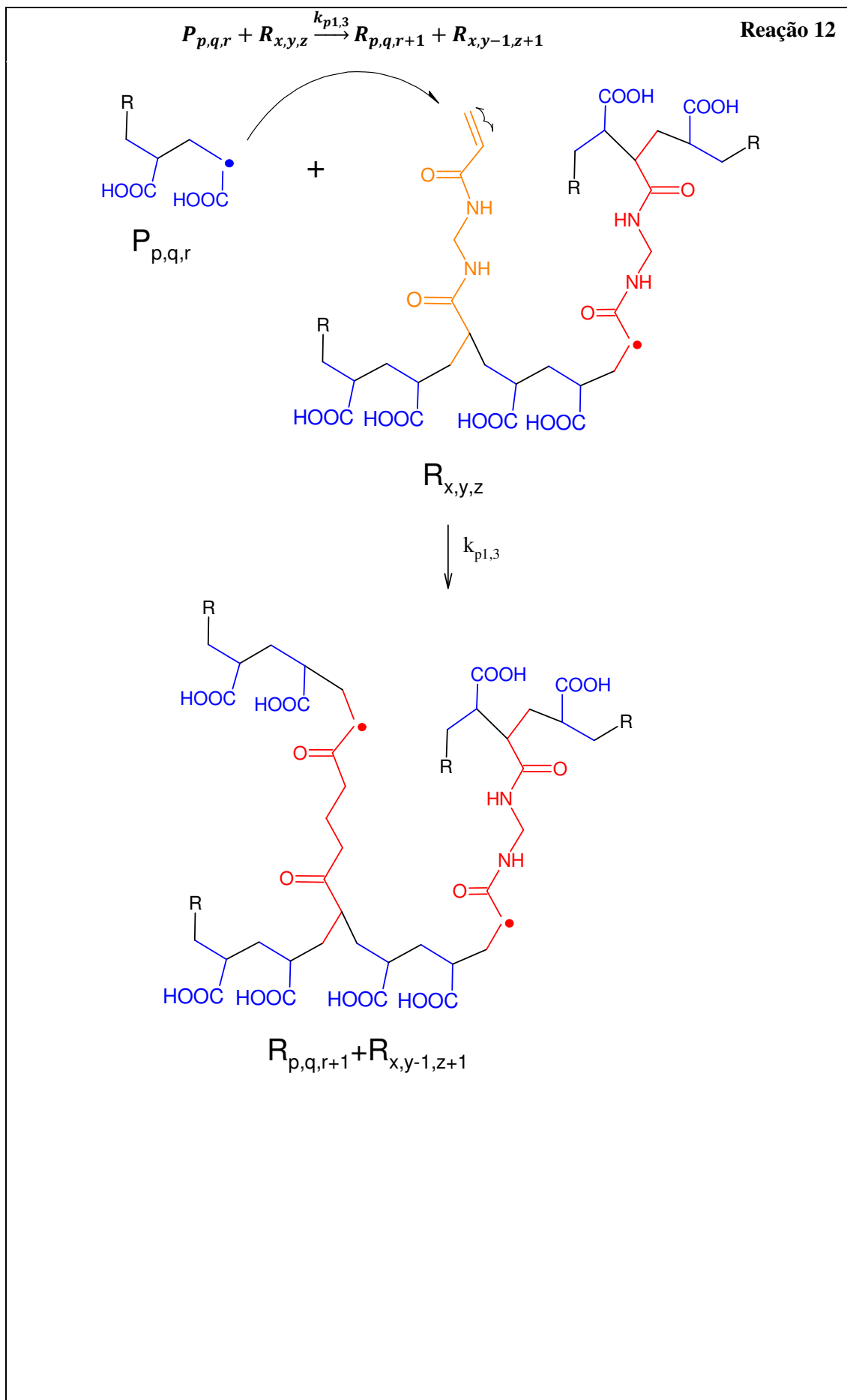


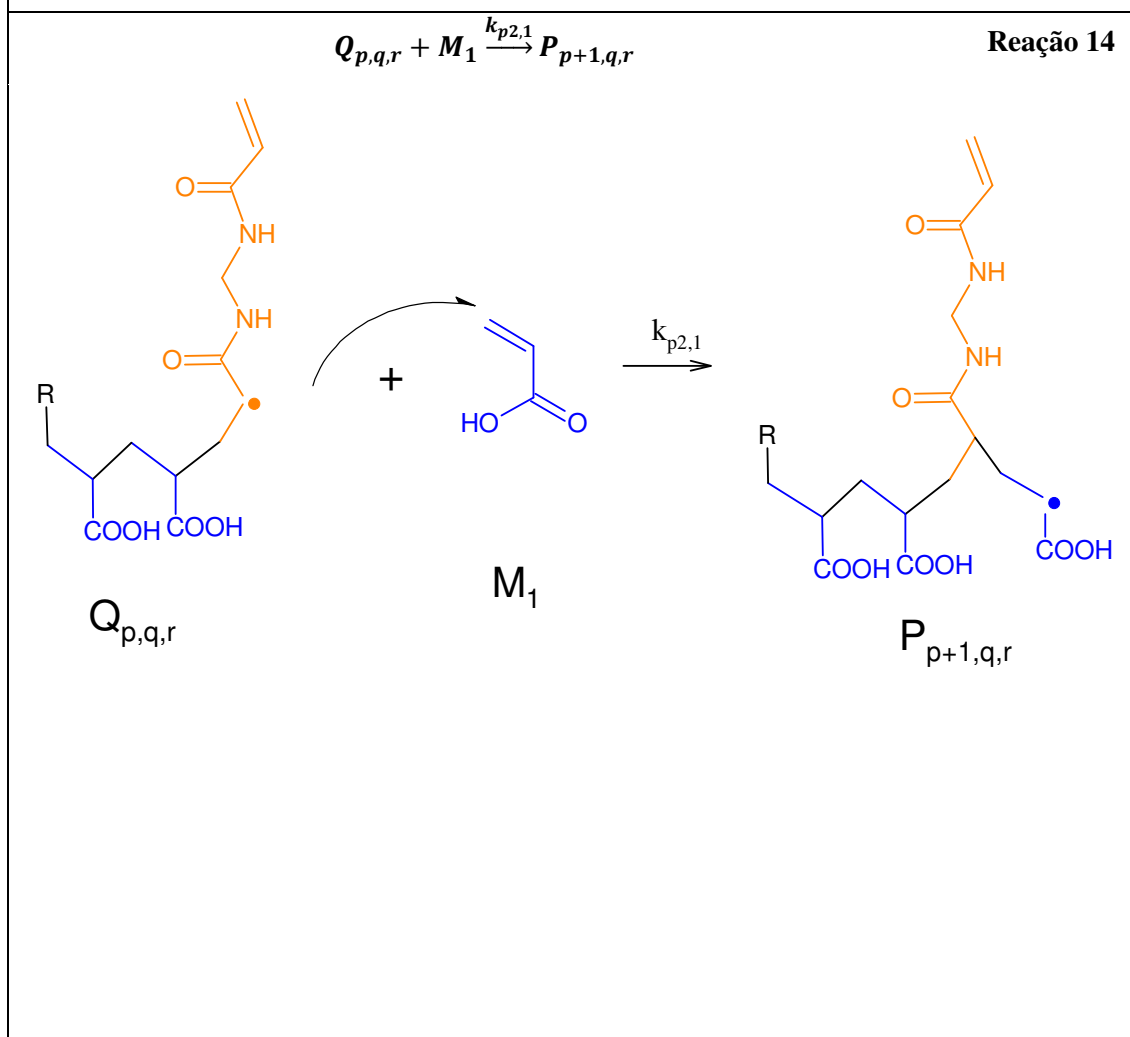
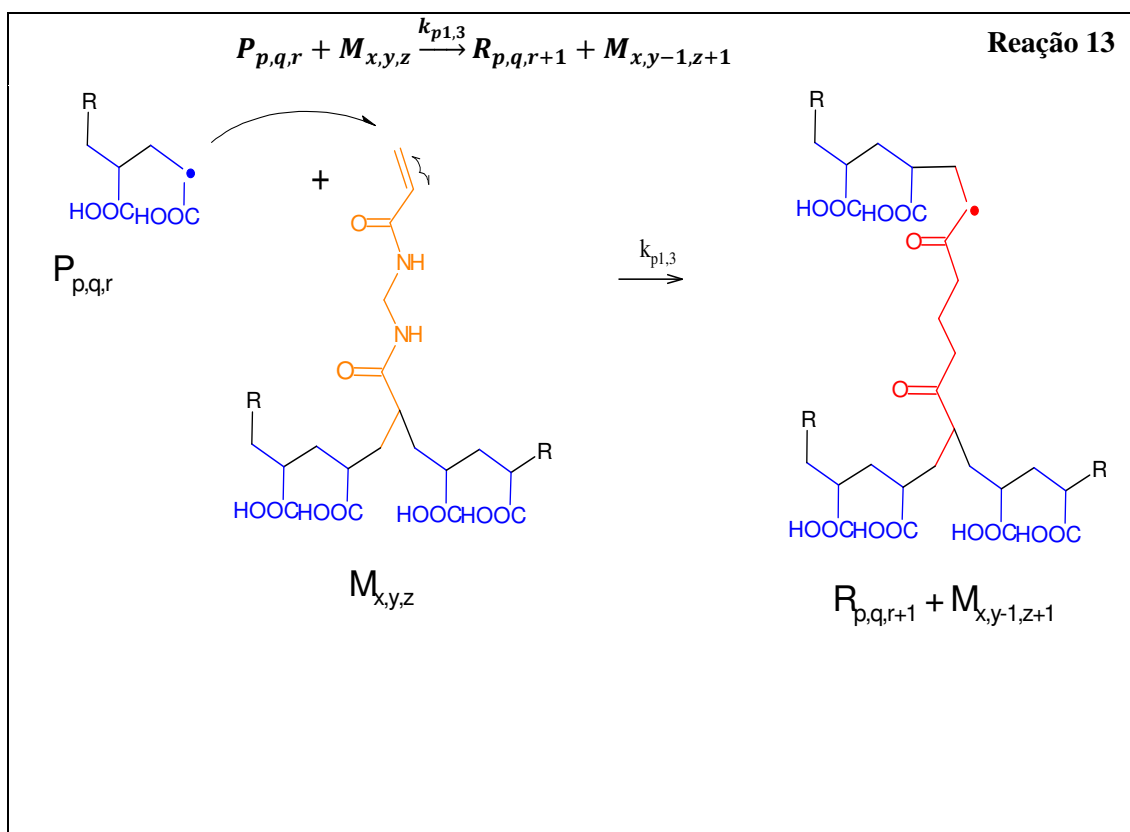
Tabala A2.2: Propagação.

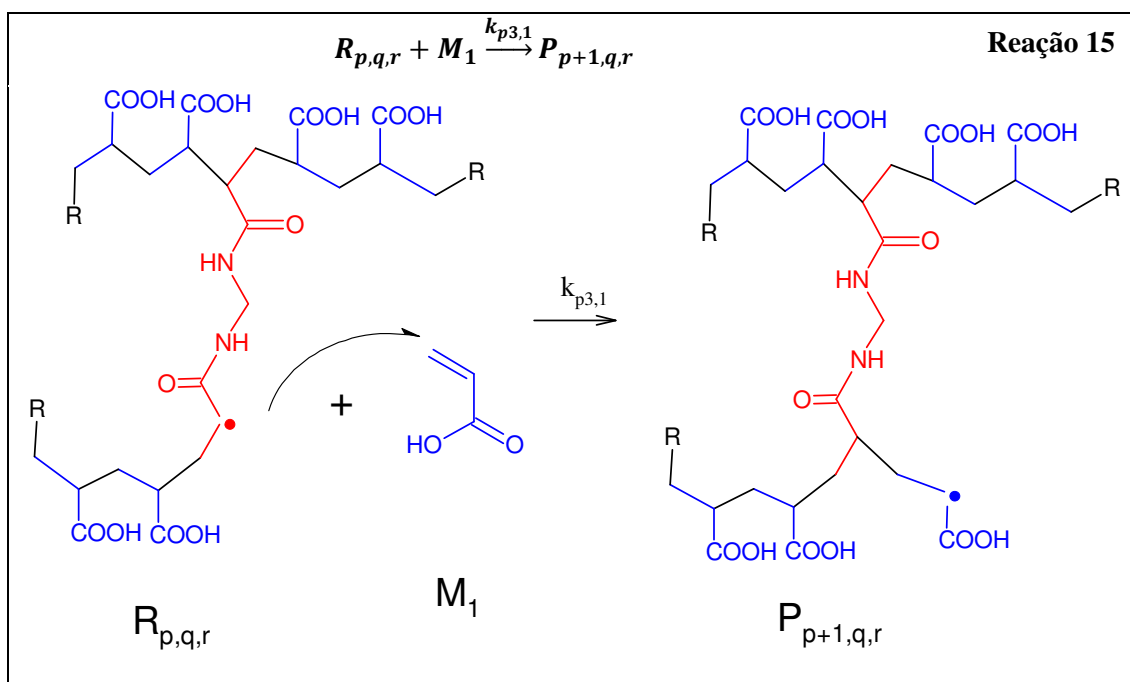




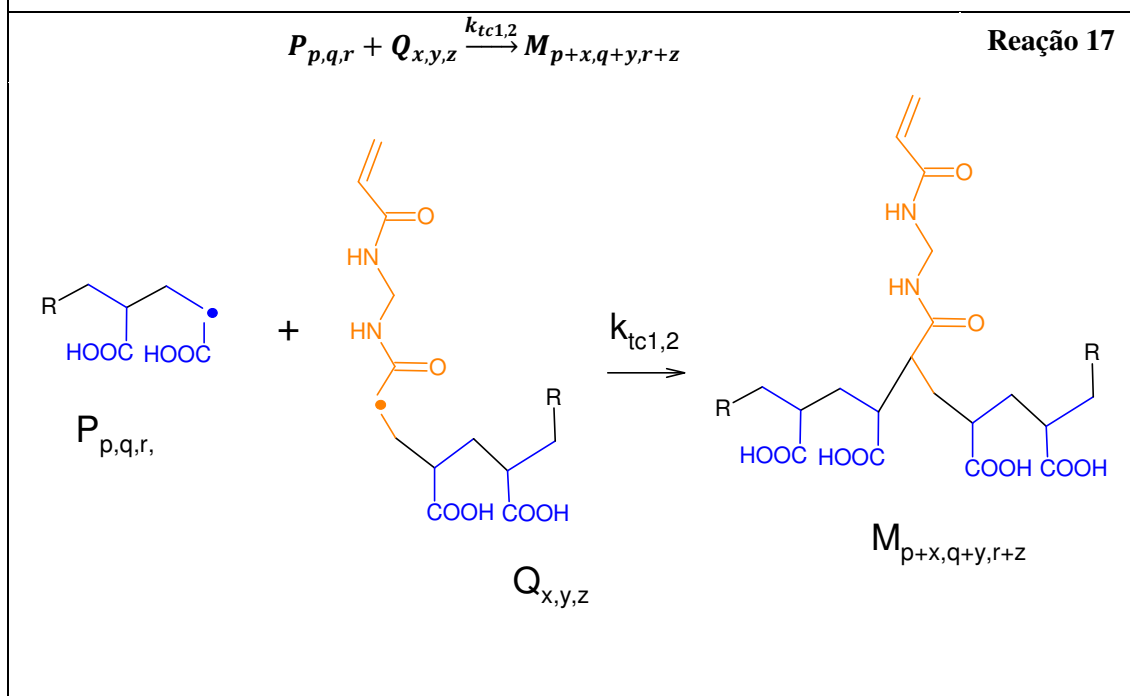
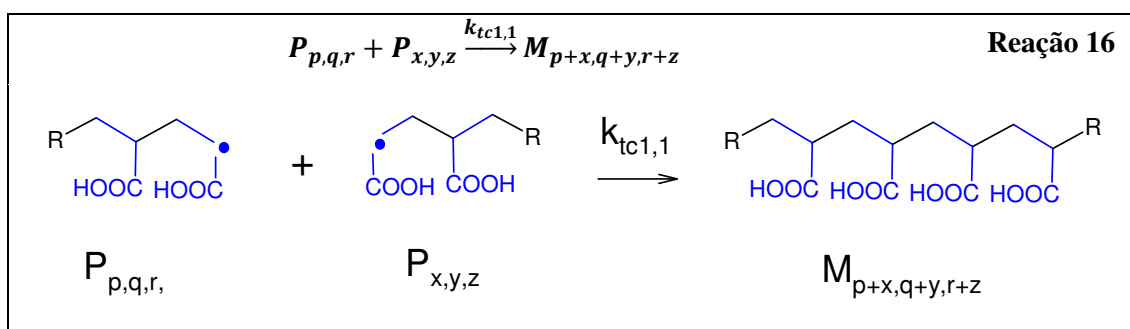


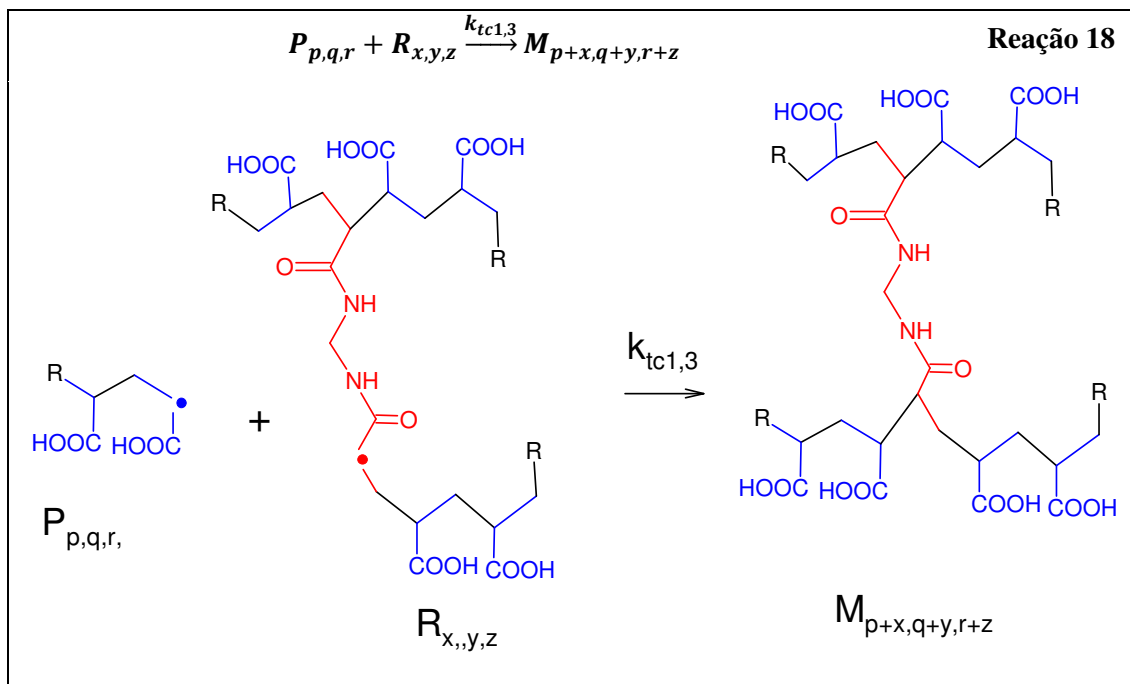






Tabala A2.3: Terminação.

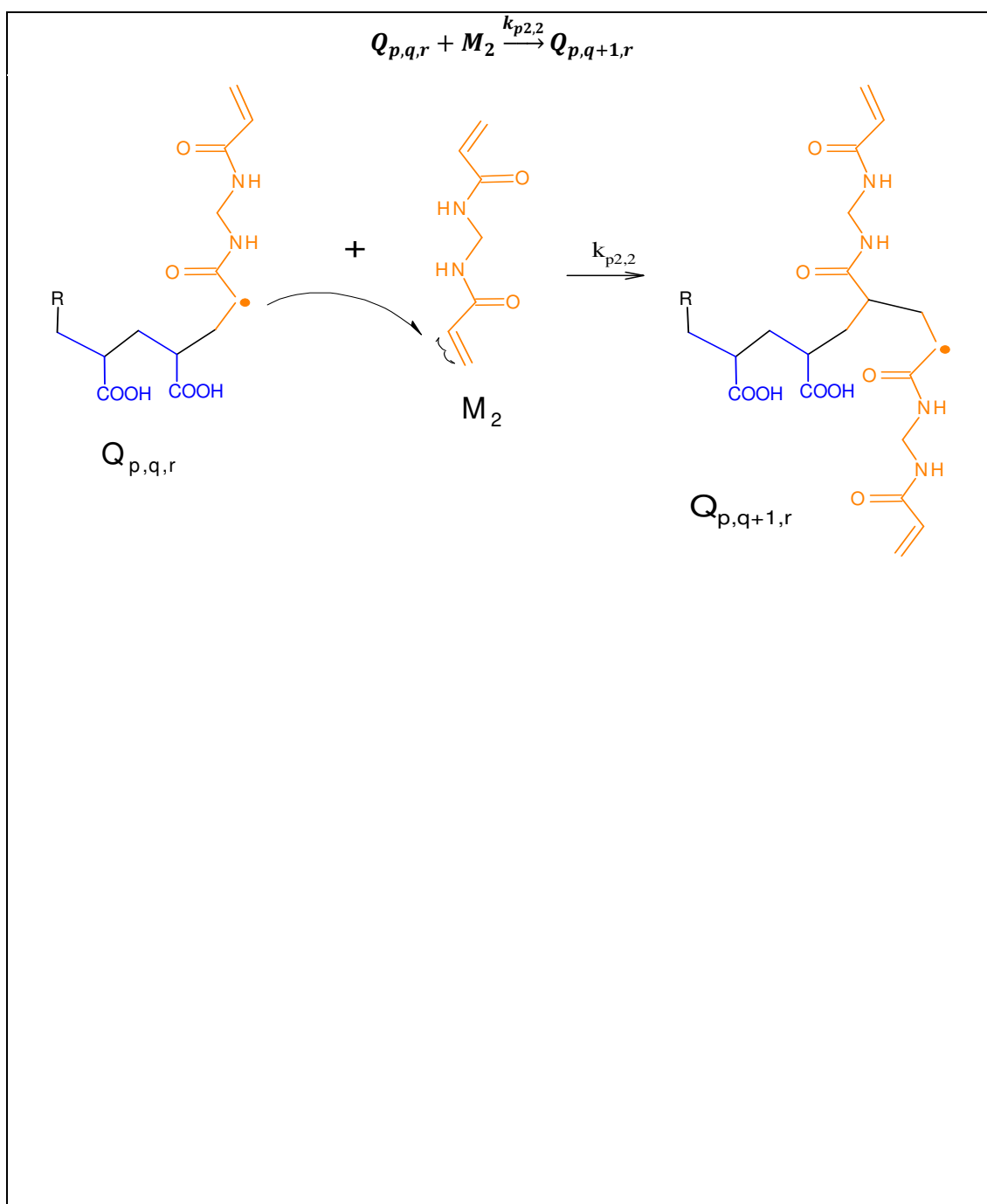


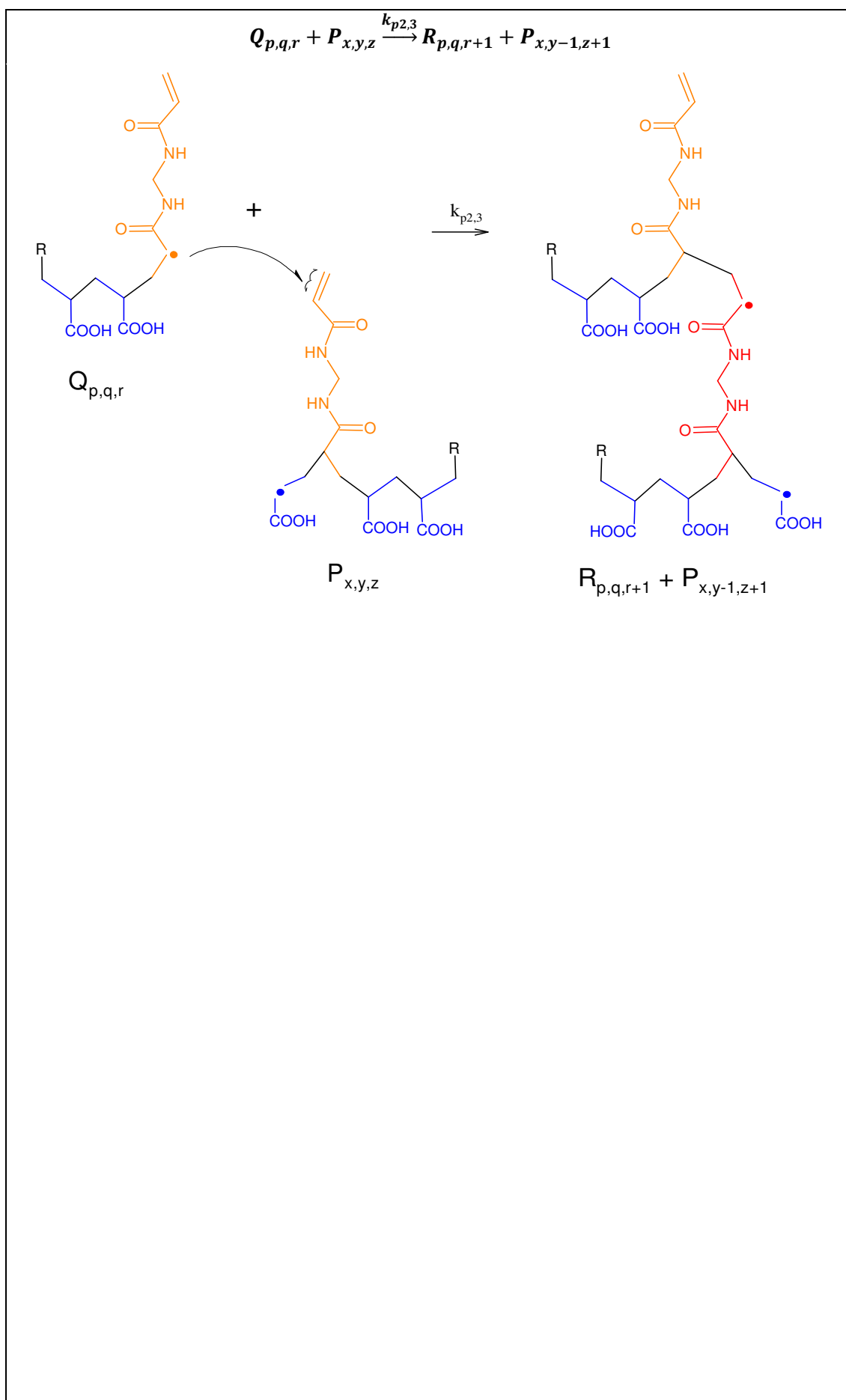


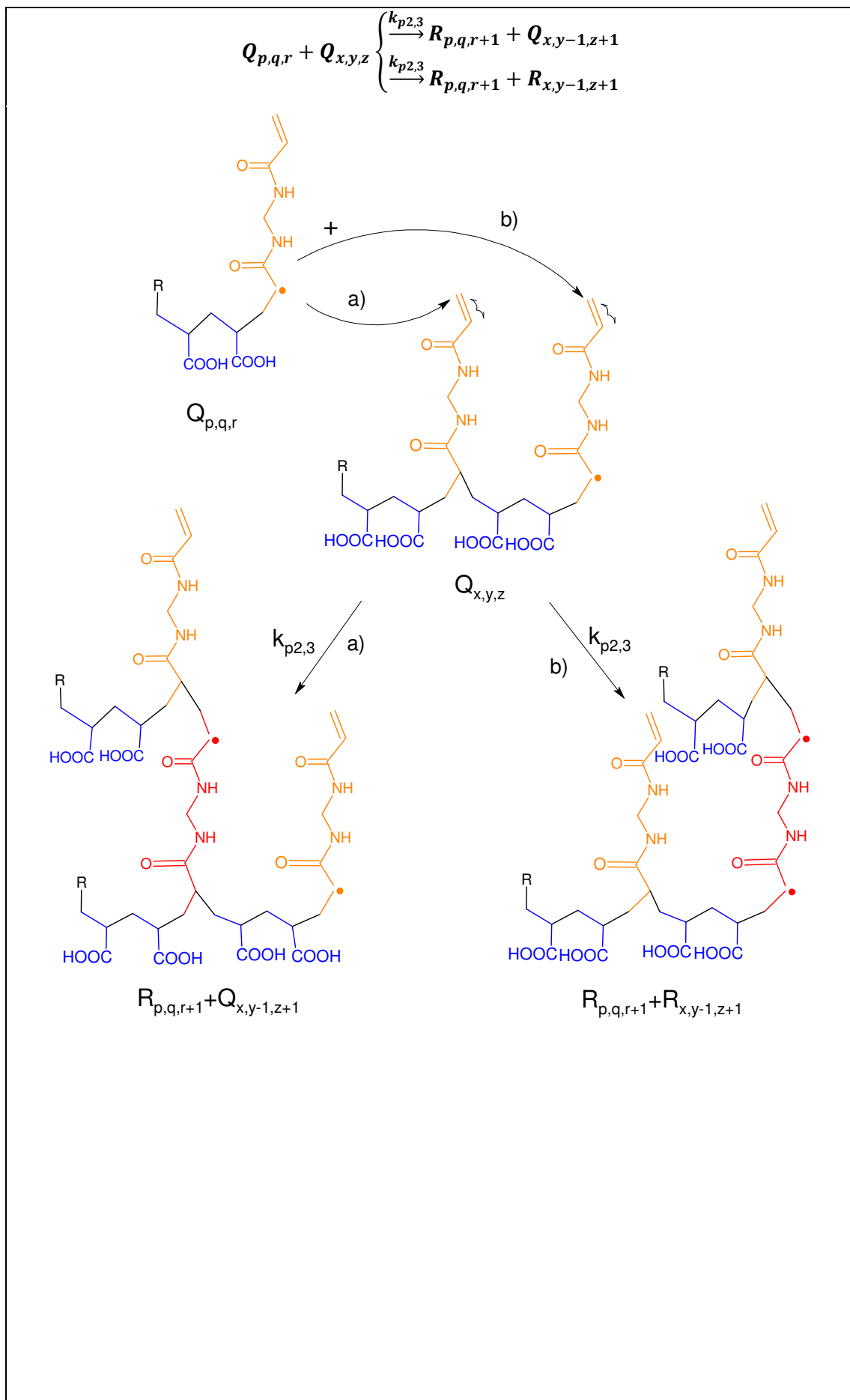
A2.3. Outros mecanismos

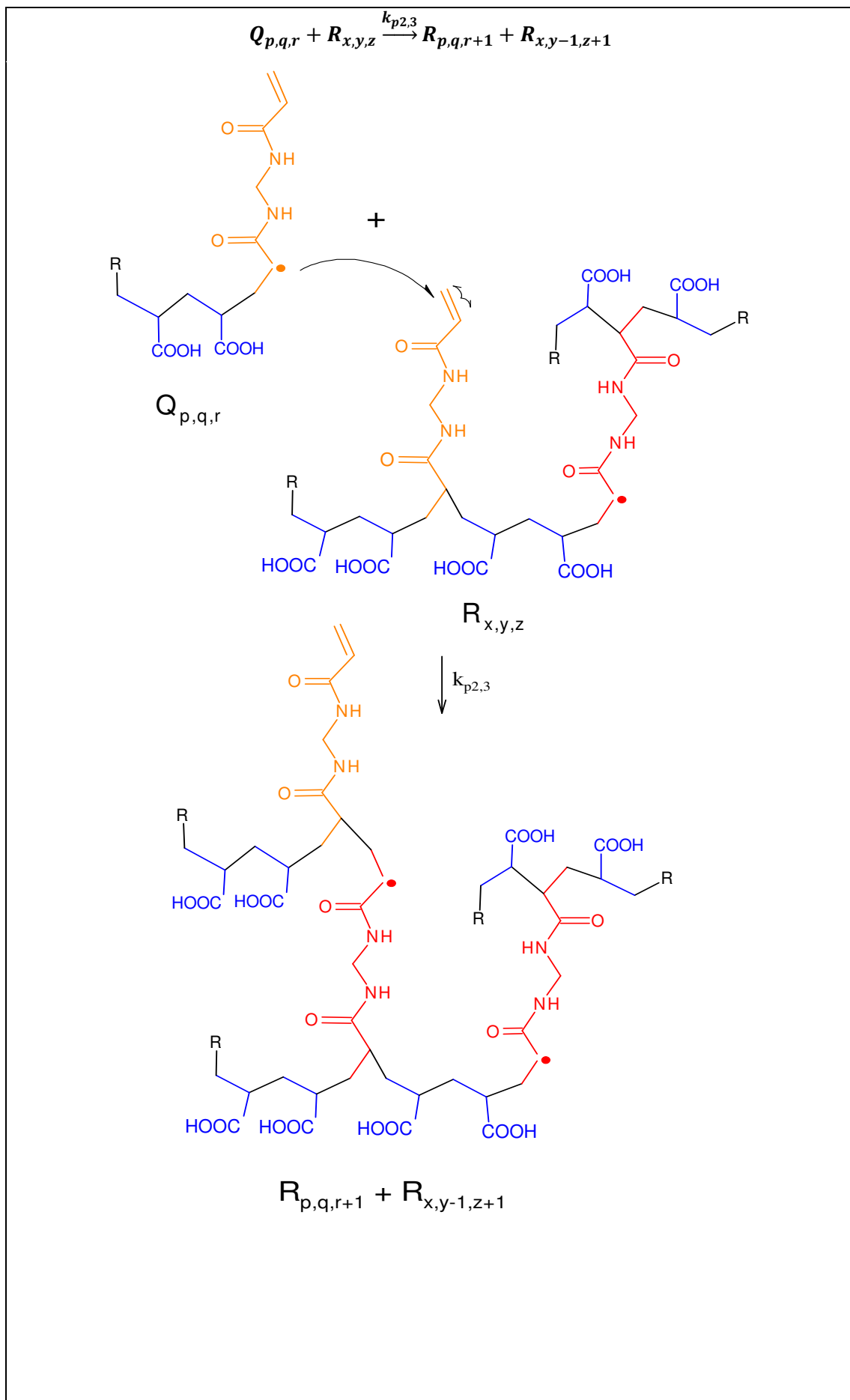
As reações de propagação, terminação e transferência de cadeia não consideradas no modelo cinético do Capítulo V, mas consideradas no modelo de Mikos, Takoudis e Peppas (1987), são apresentadas na Tabala A2.4, Tabala A2.5 e Tabela A2.6. Apesar de Mikos, Takoudis e Peppas (1987) utilizarem como caso de estudo o sistema composto por estireno, m-divilbenzeno ou p-divinilbenzeno e 2,2'-azobisisobutironitrila como iniciador, as figuras das tabelas aparecem para o caso do ácido acrílico, N-N'-metileno bissacrilamida e persulfato de sódio por condizer mais com o estudo de polímero superabsorvente.

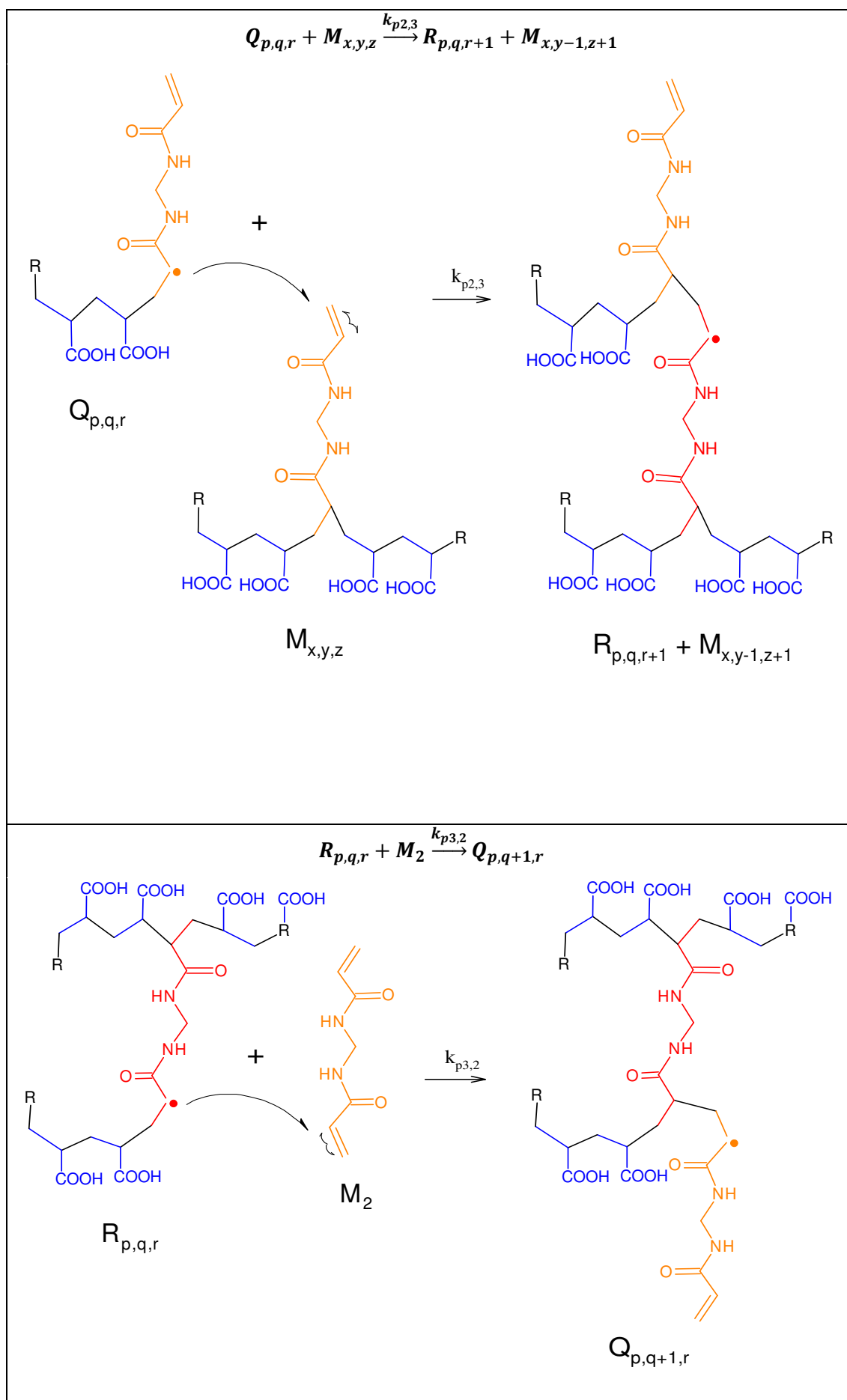
Tabala A2.4: Reações de propagação consideradas apenas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).

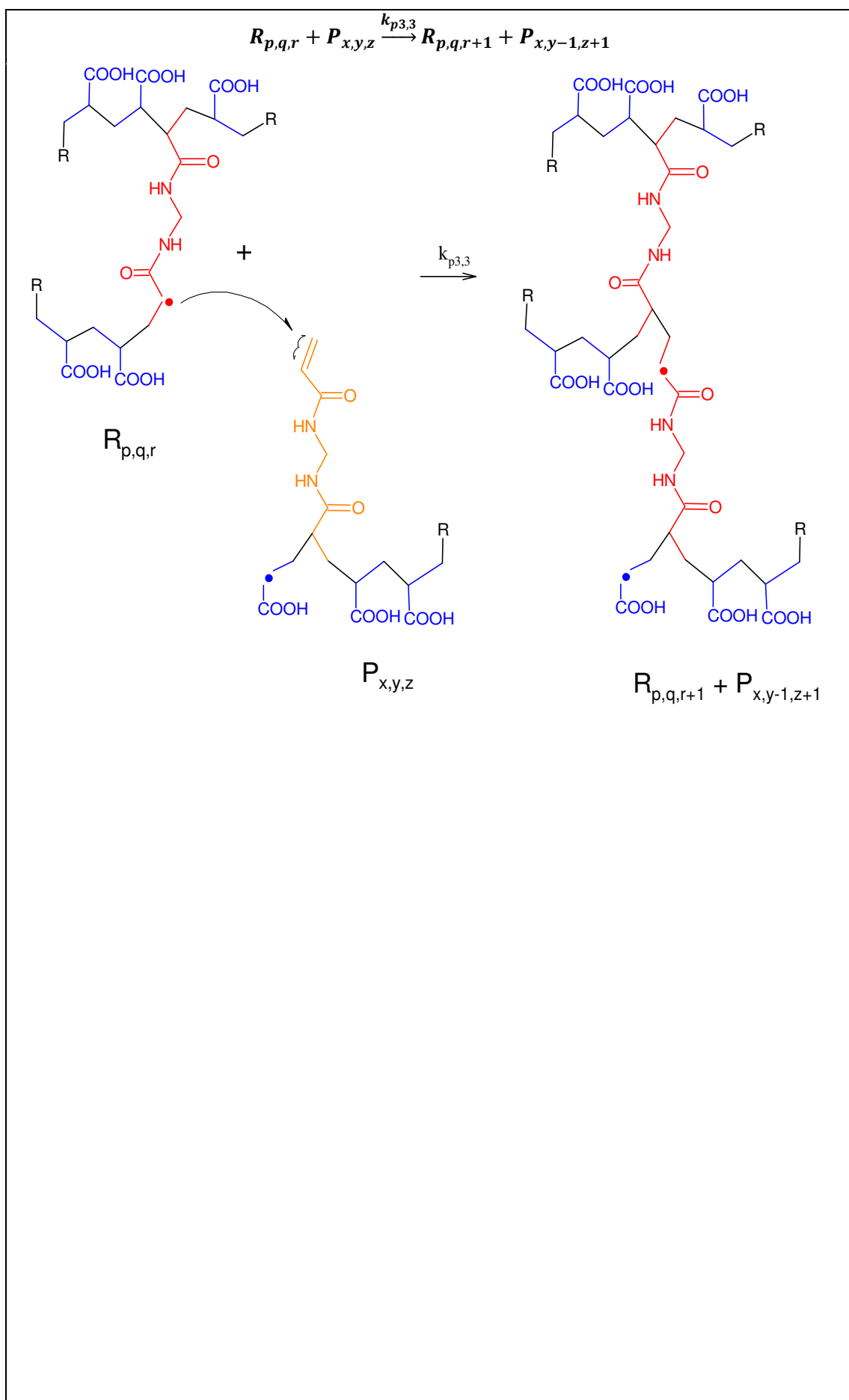


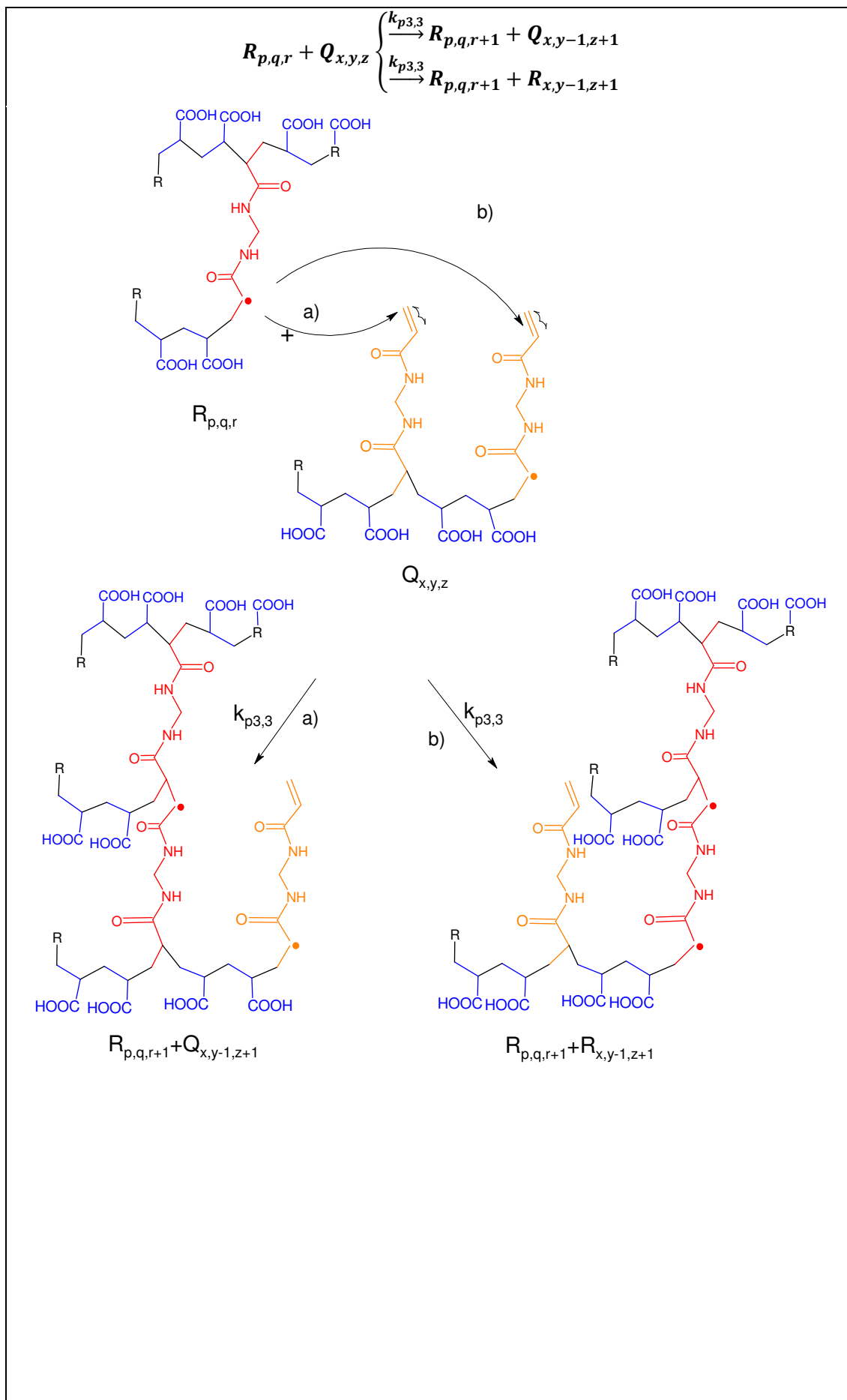


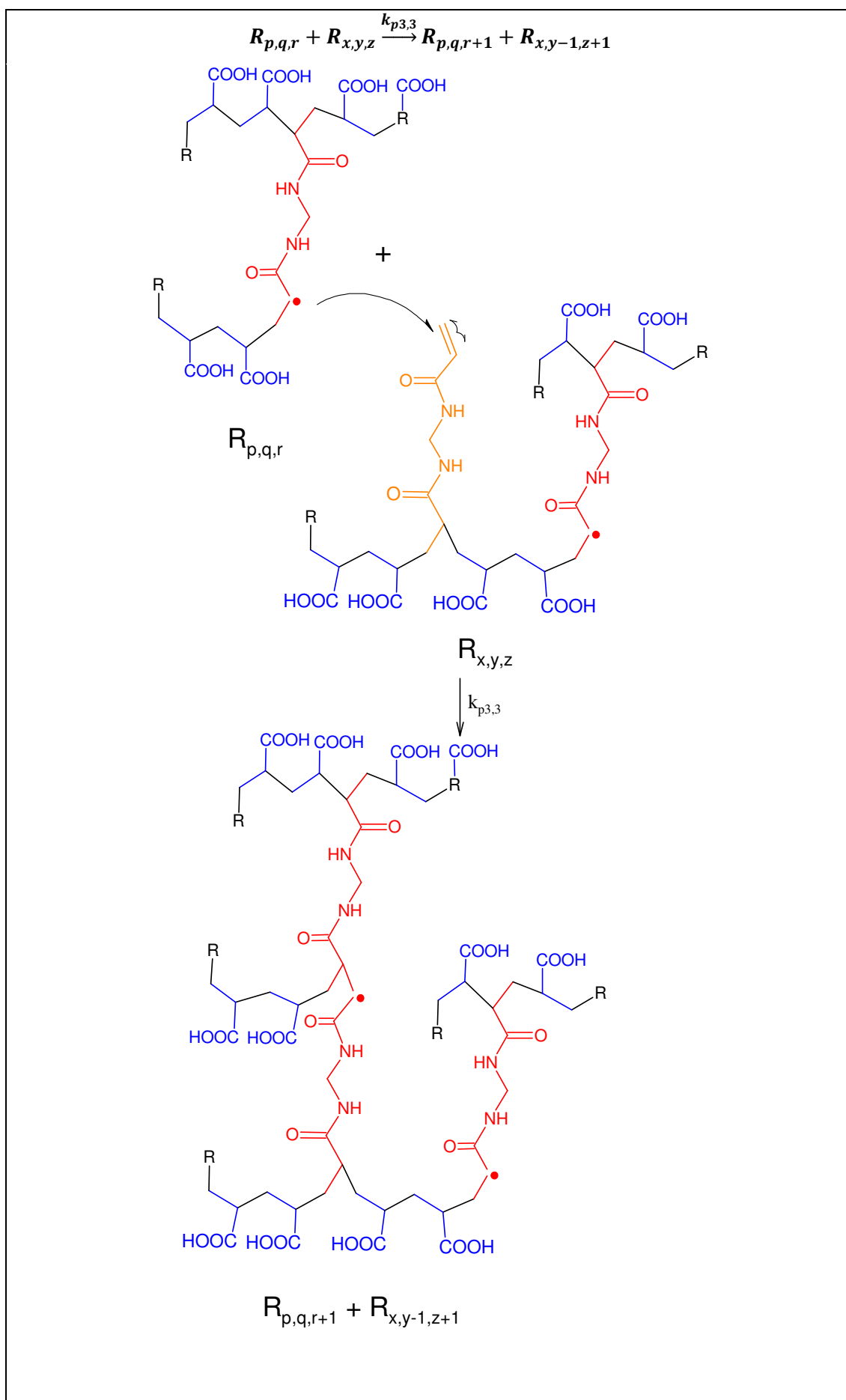




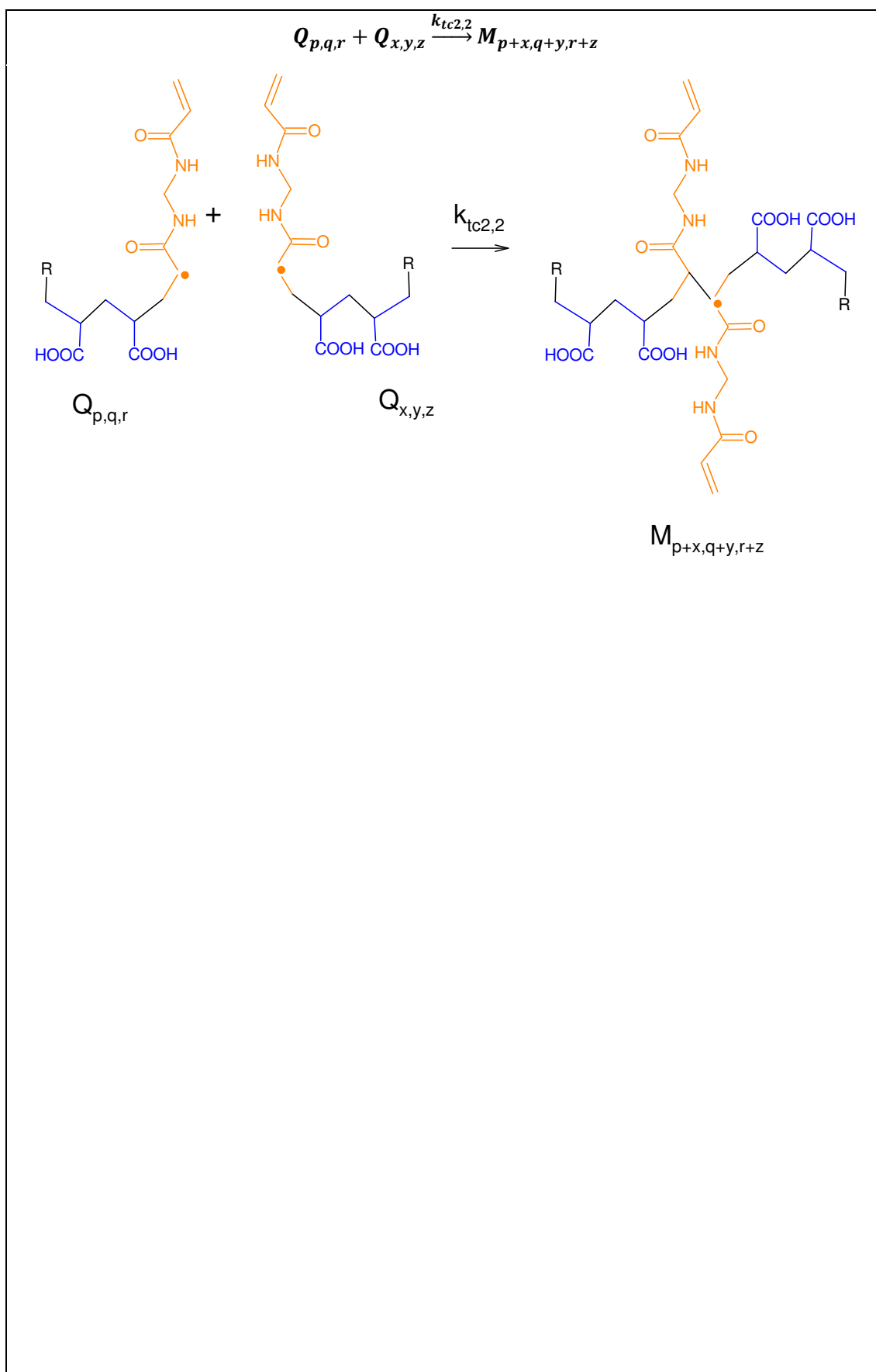


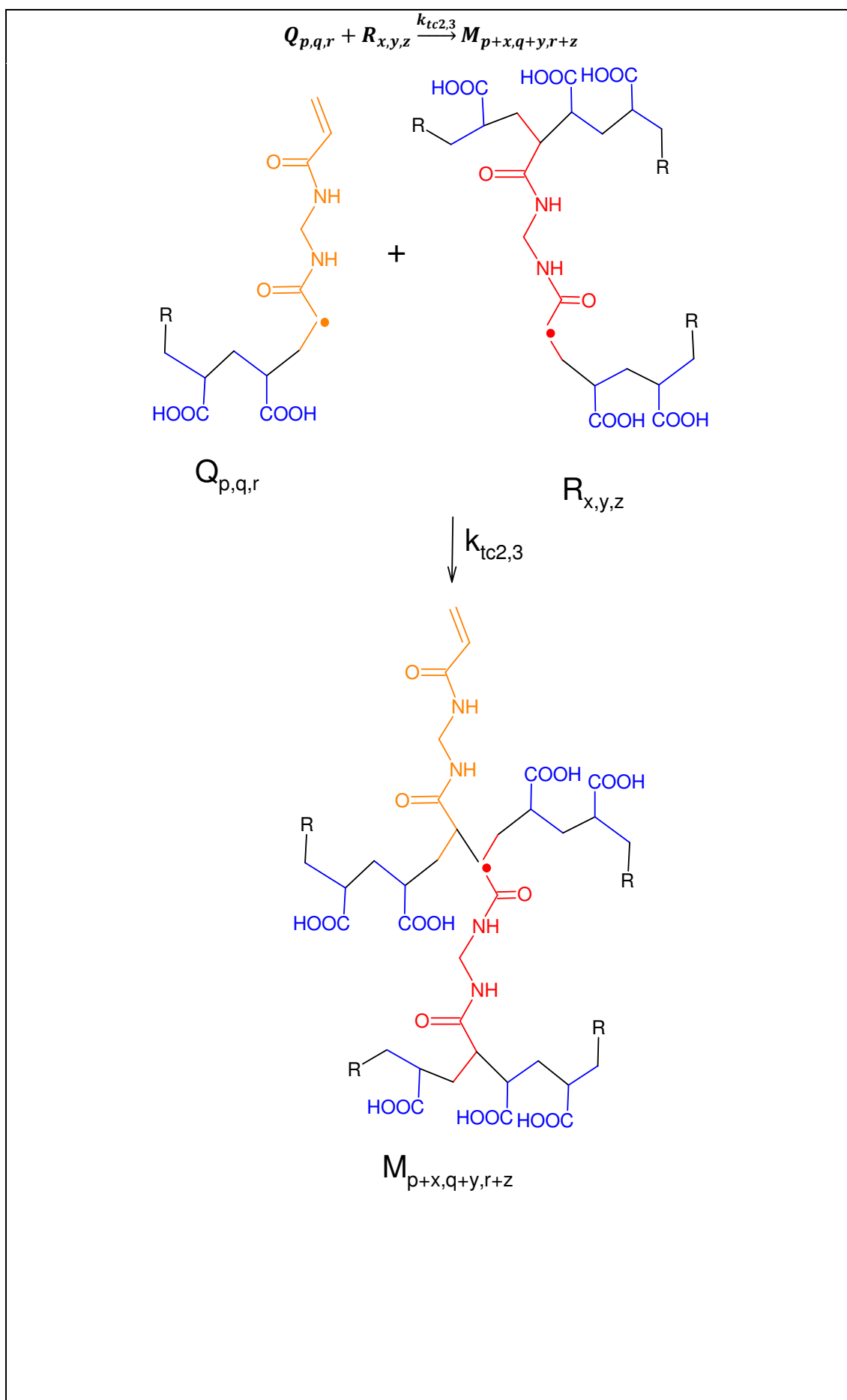


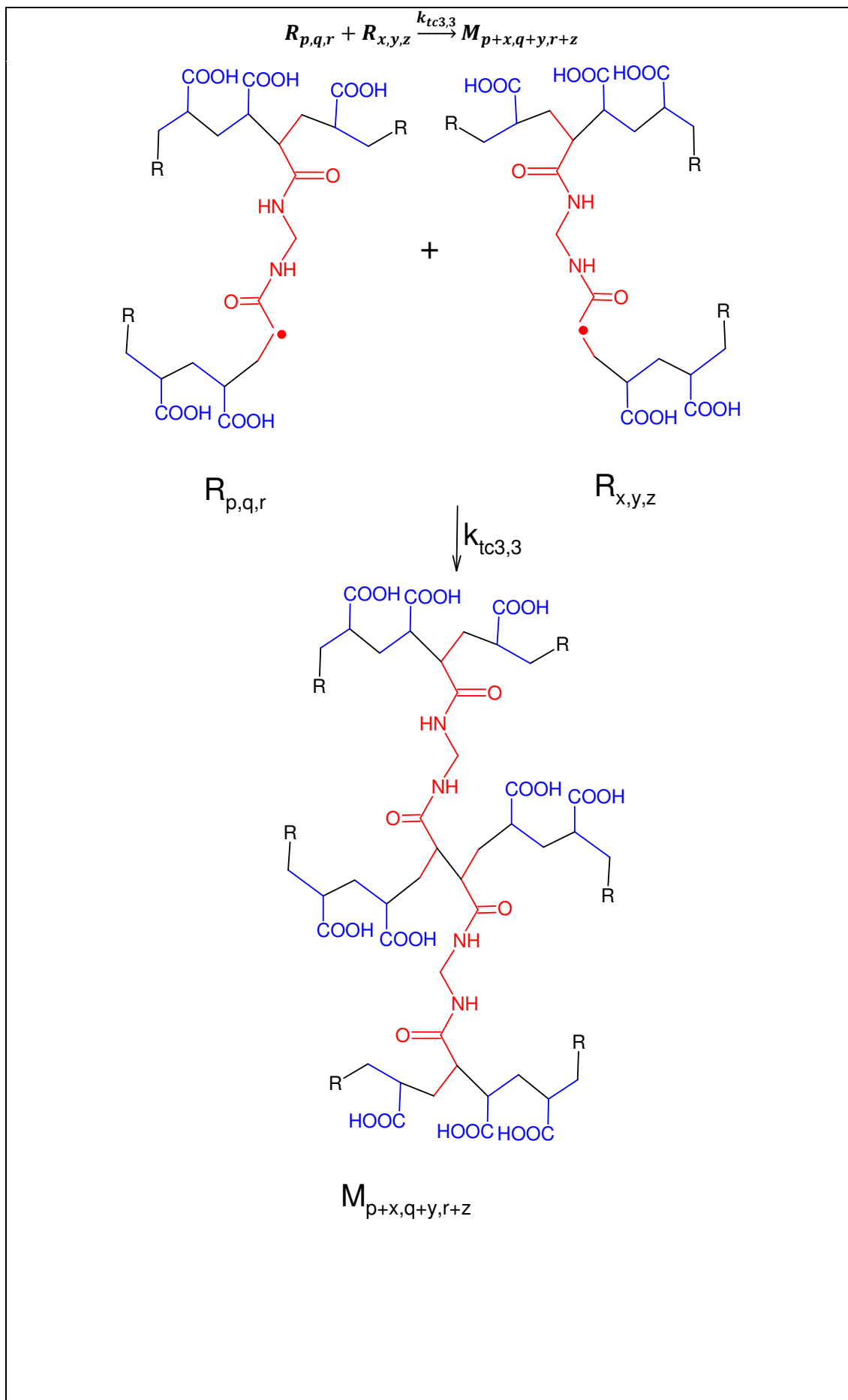


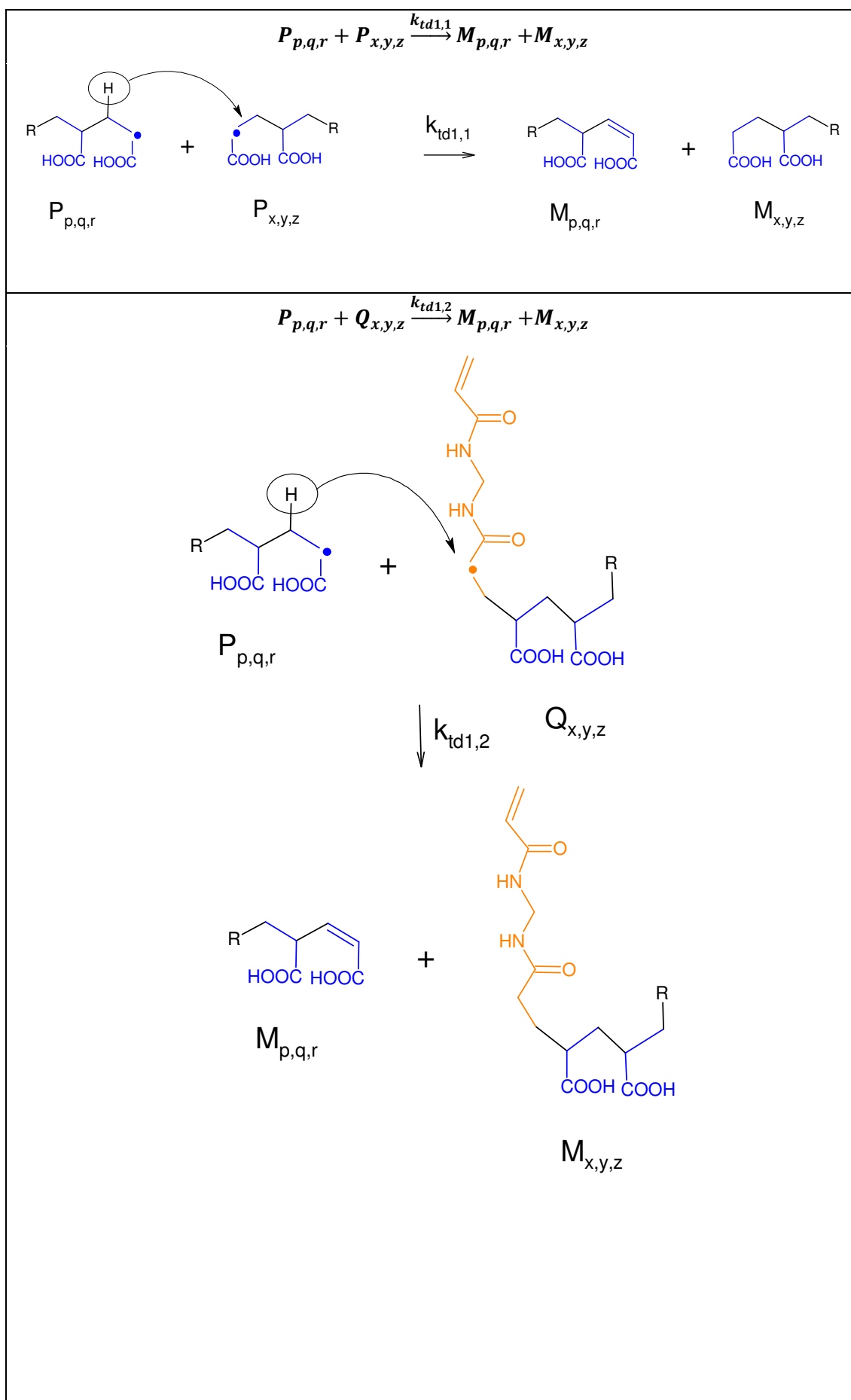


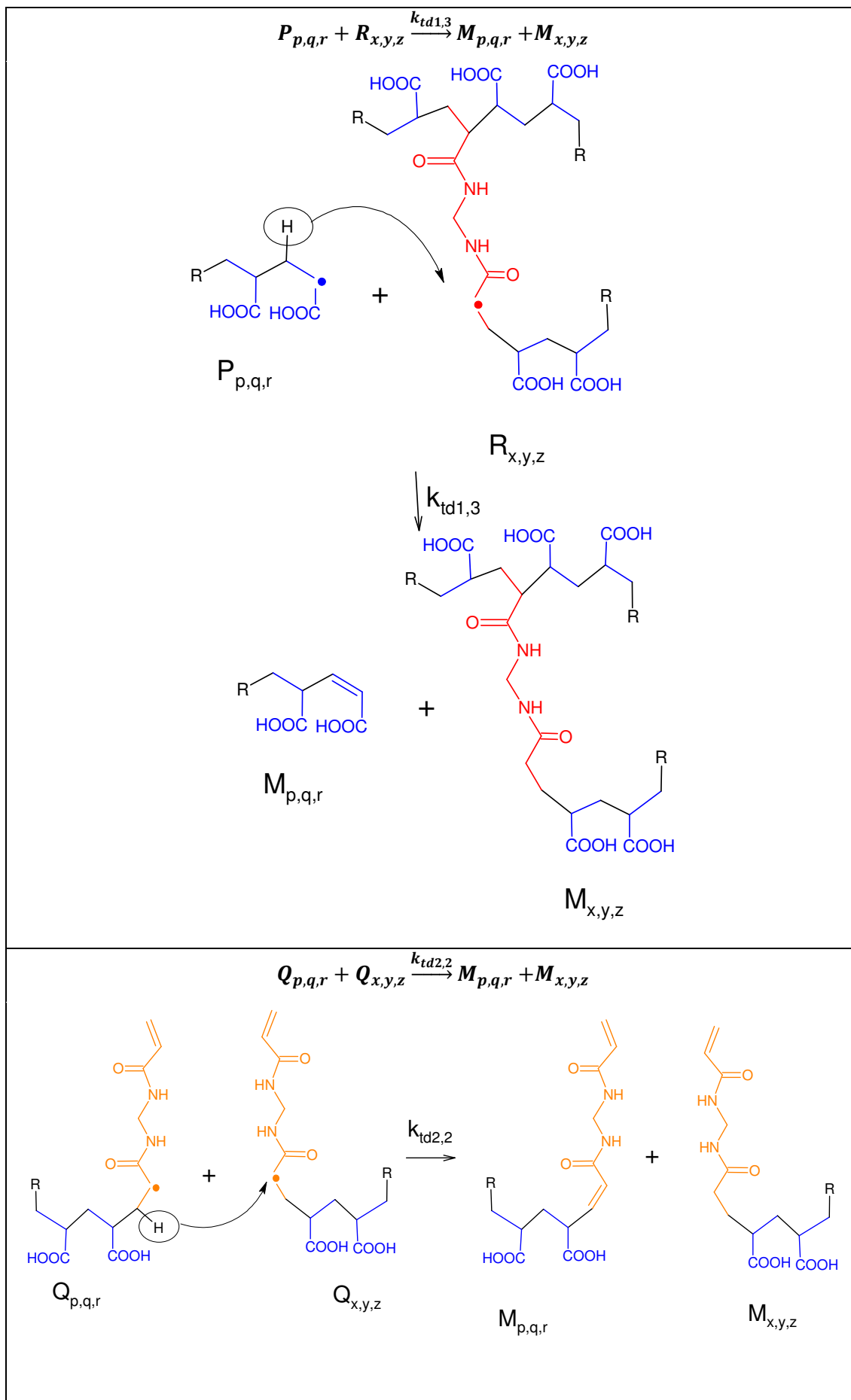
Tabala A2.5: Reações de terminação consideradas apenas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).

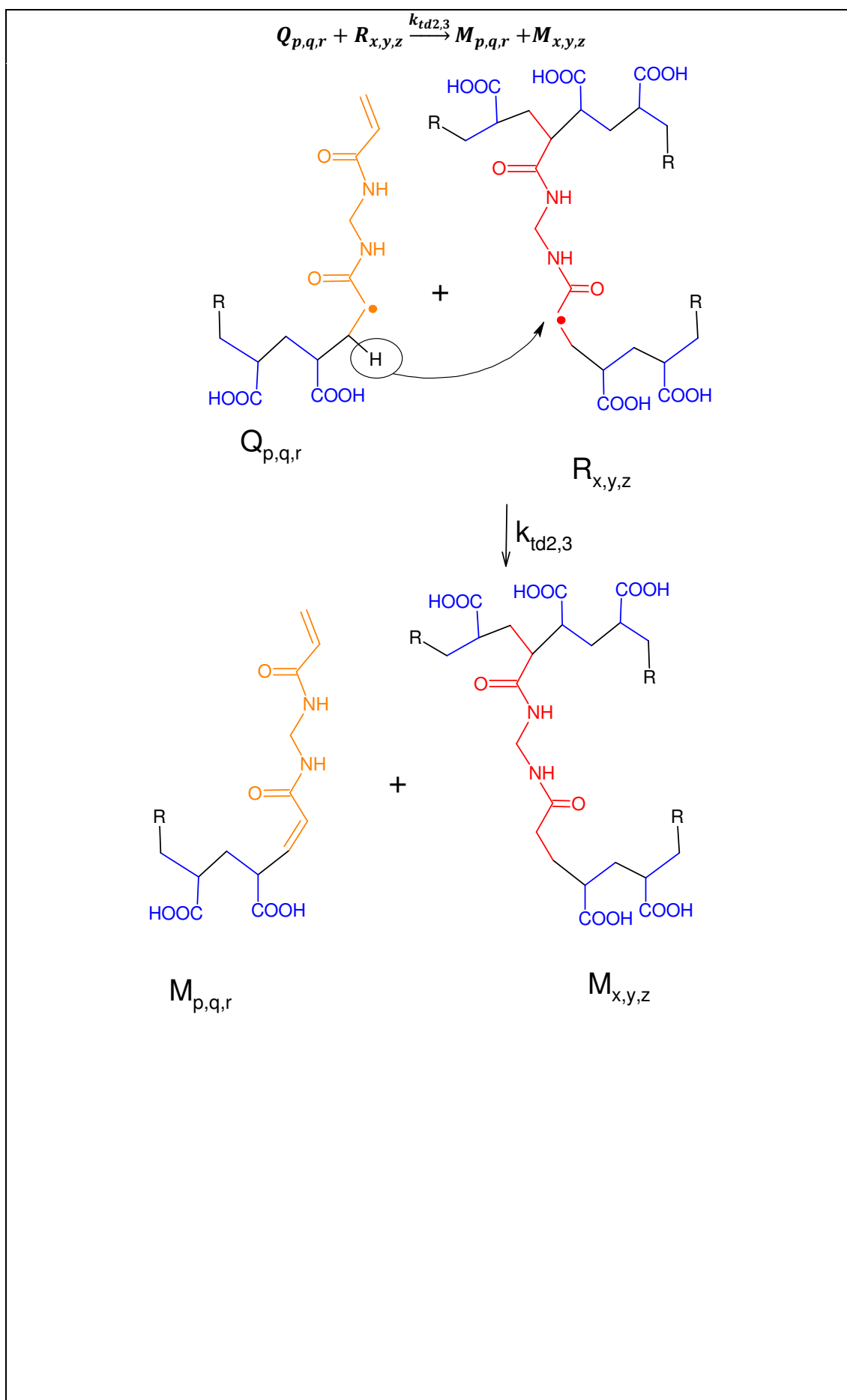












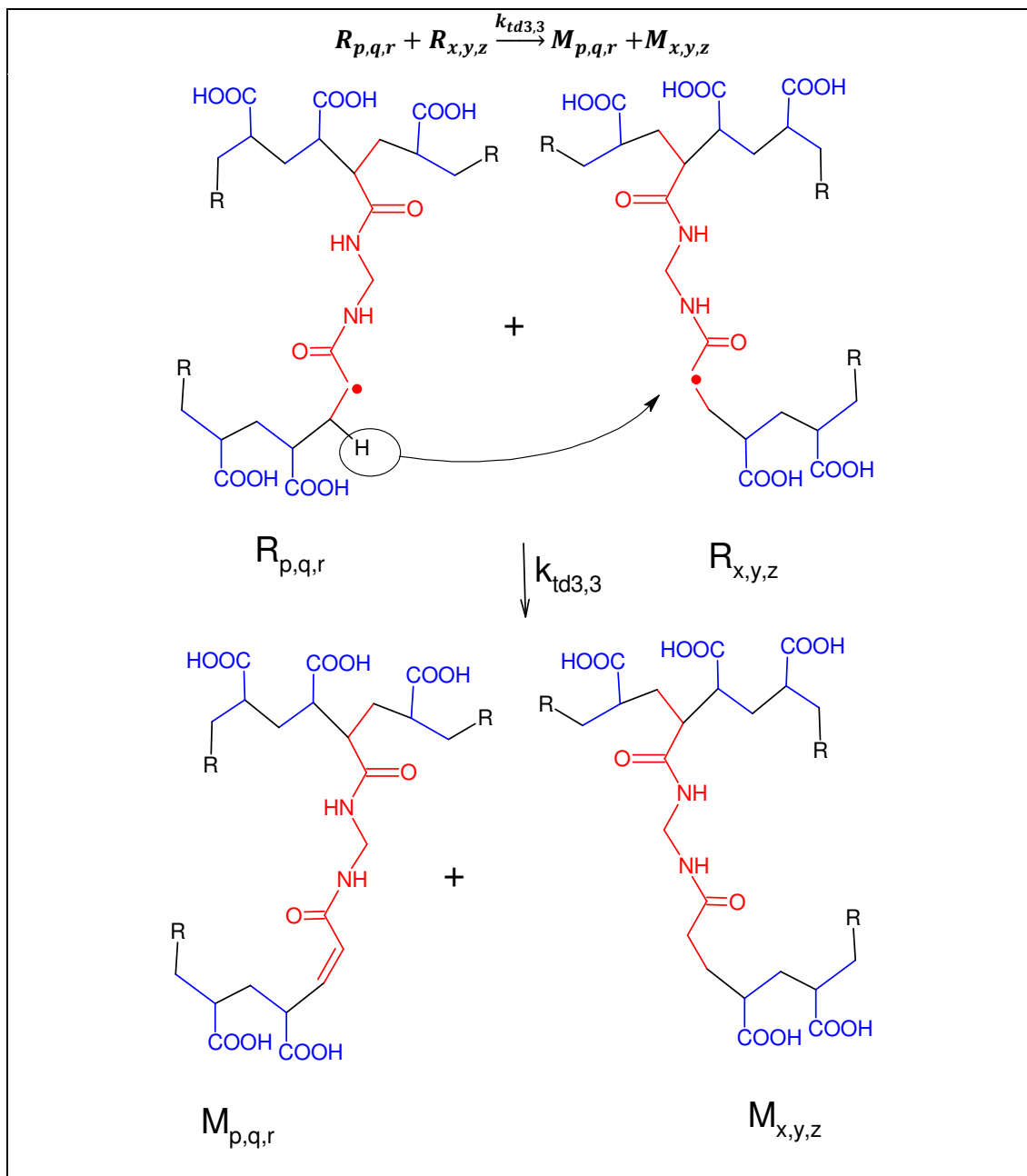
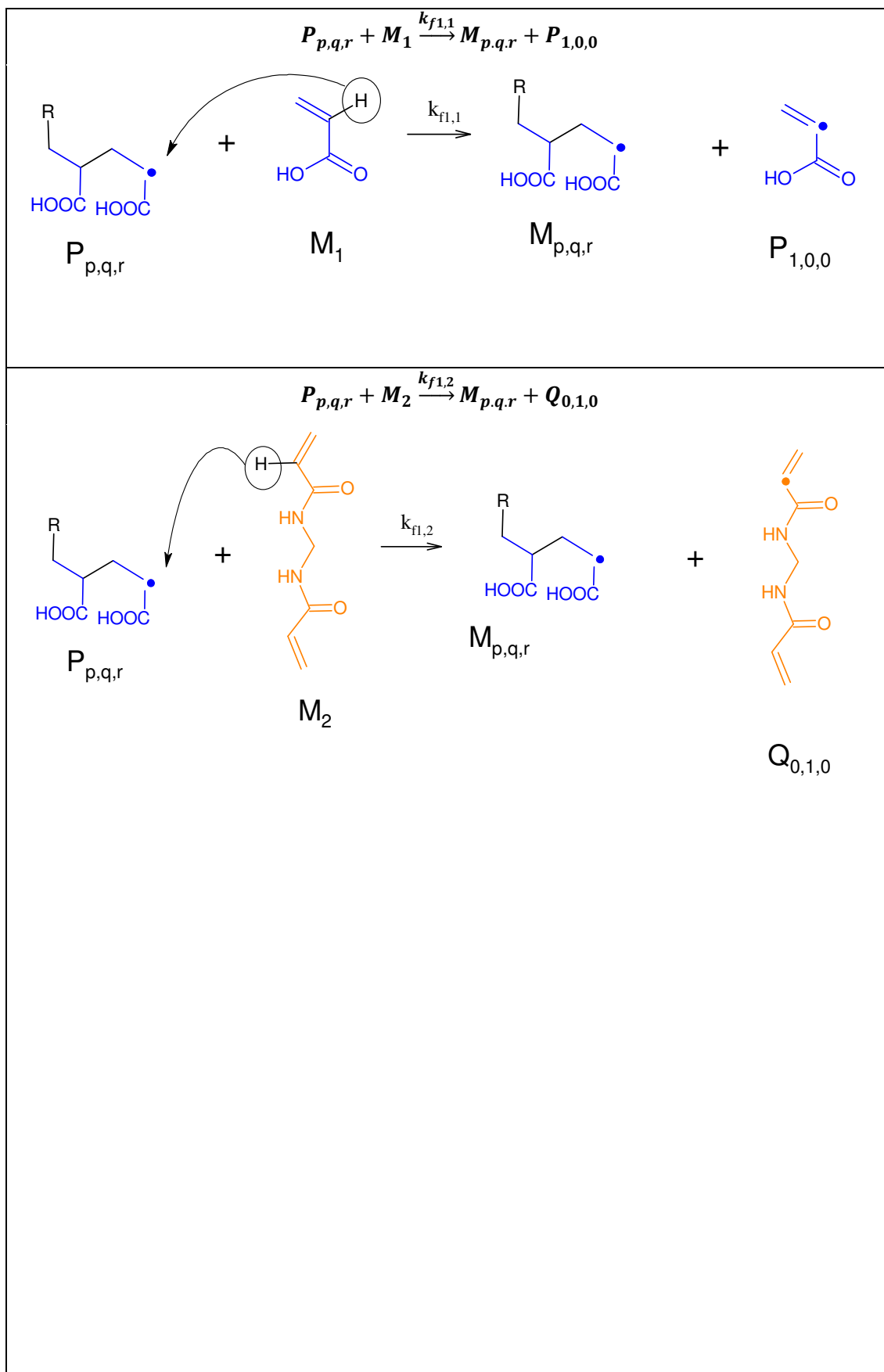
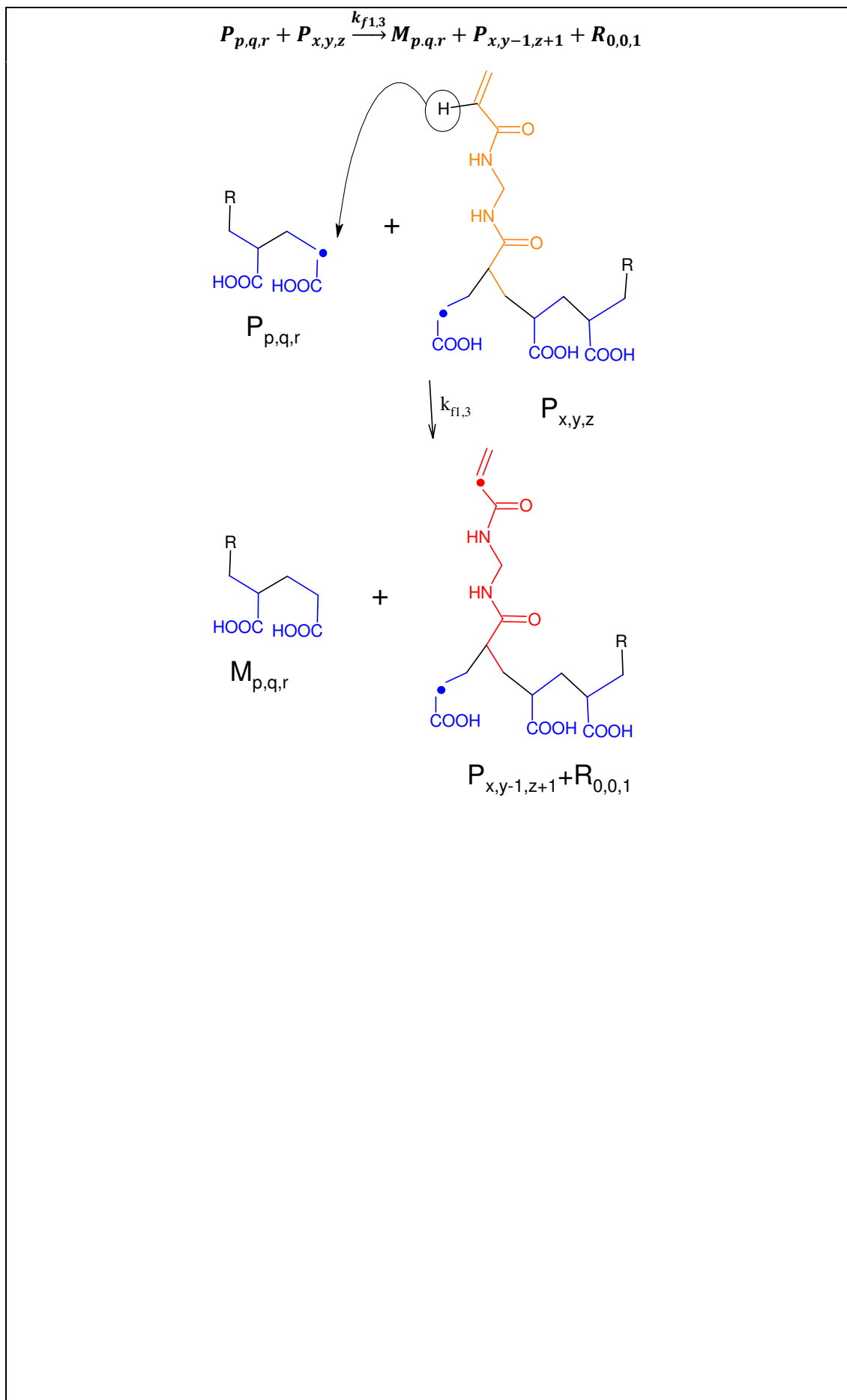
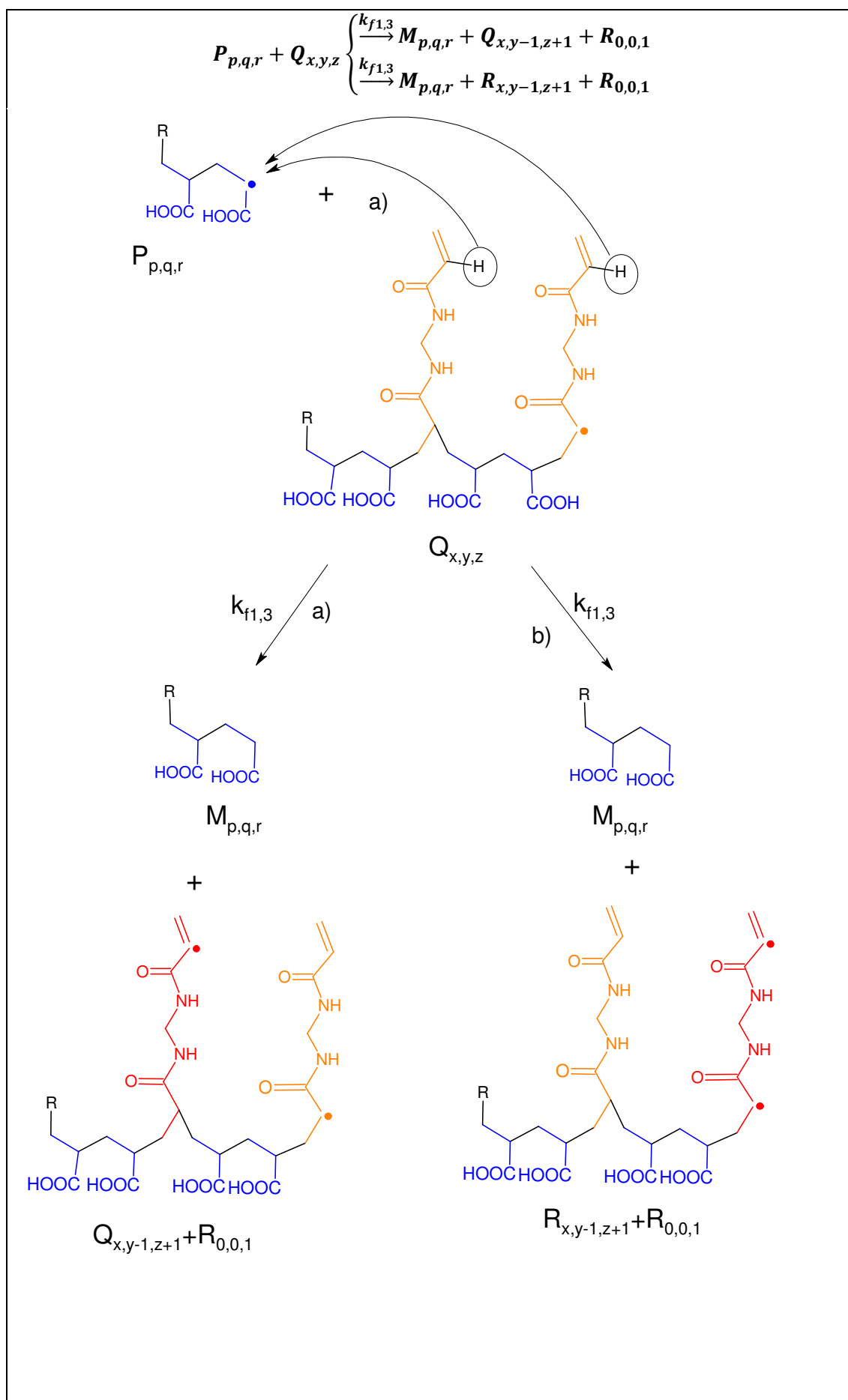
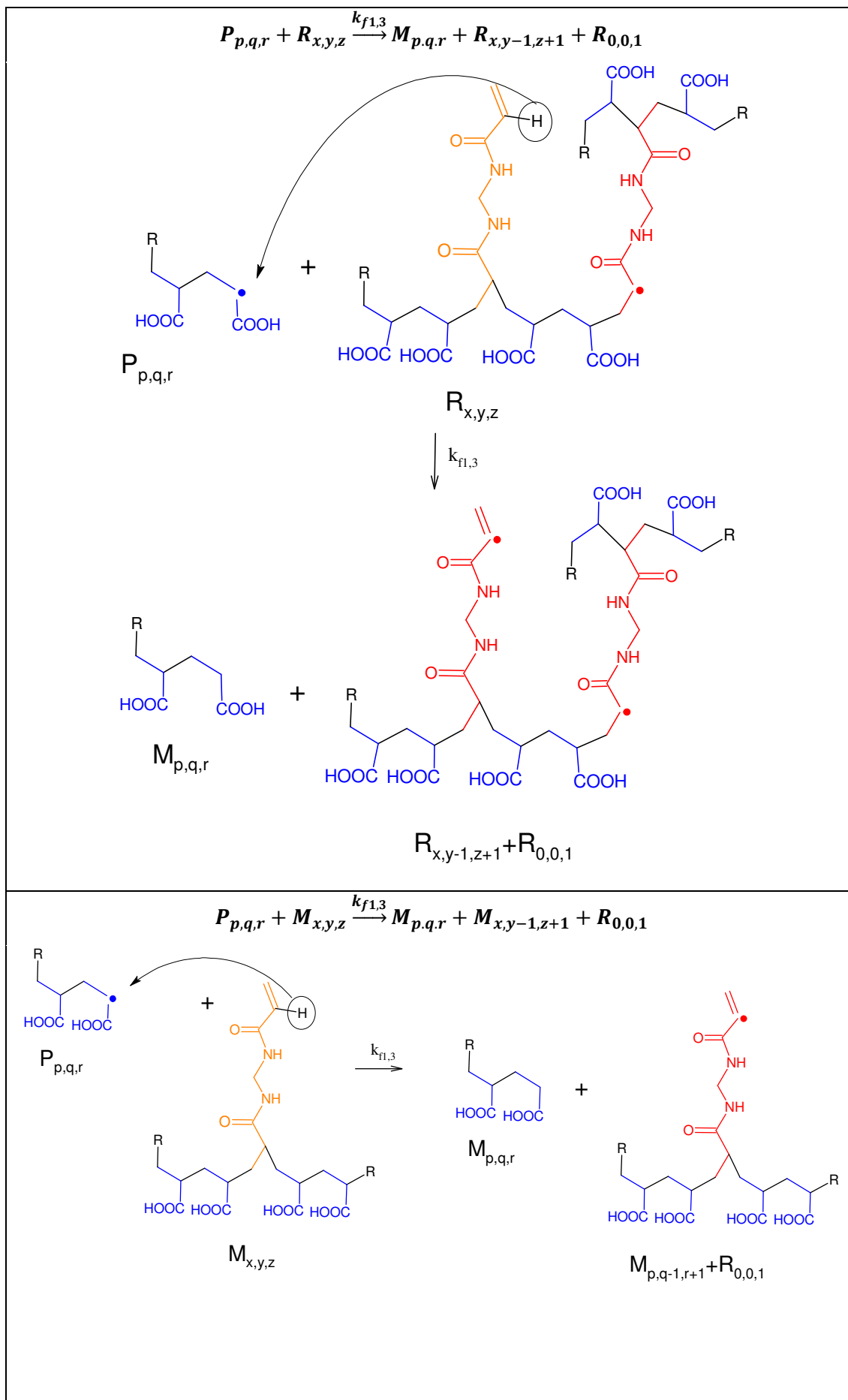


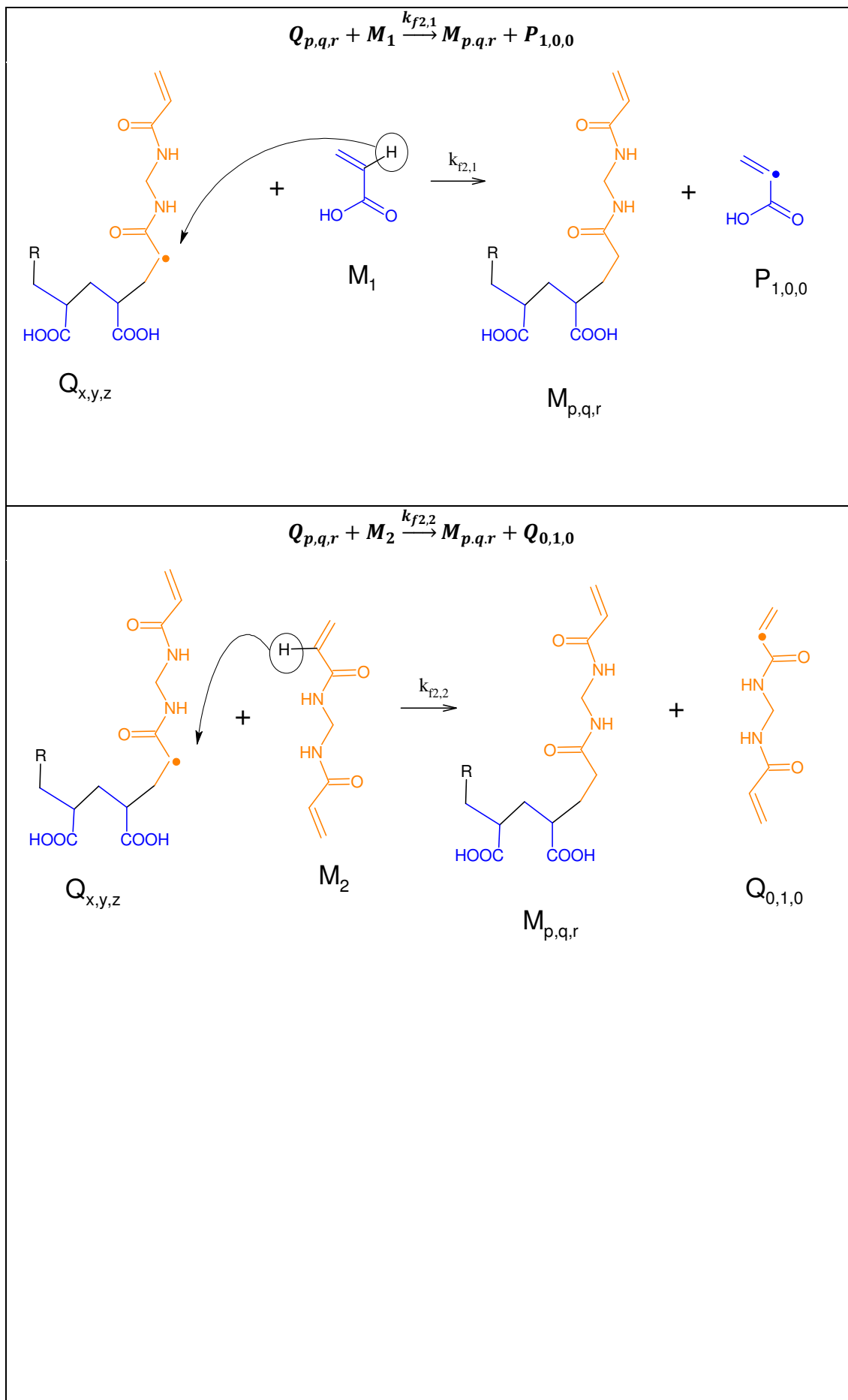
Tabela A2.6: Reações de transferência de cadeia consideradas apenas por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).

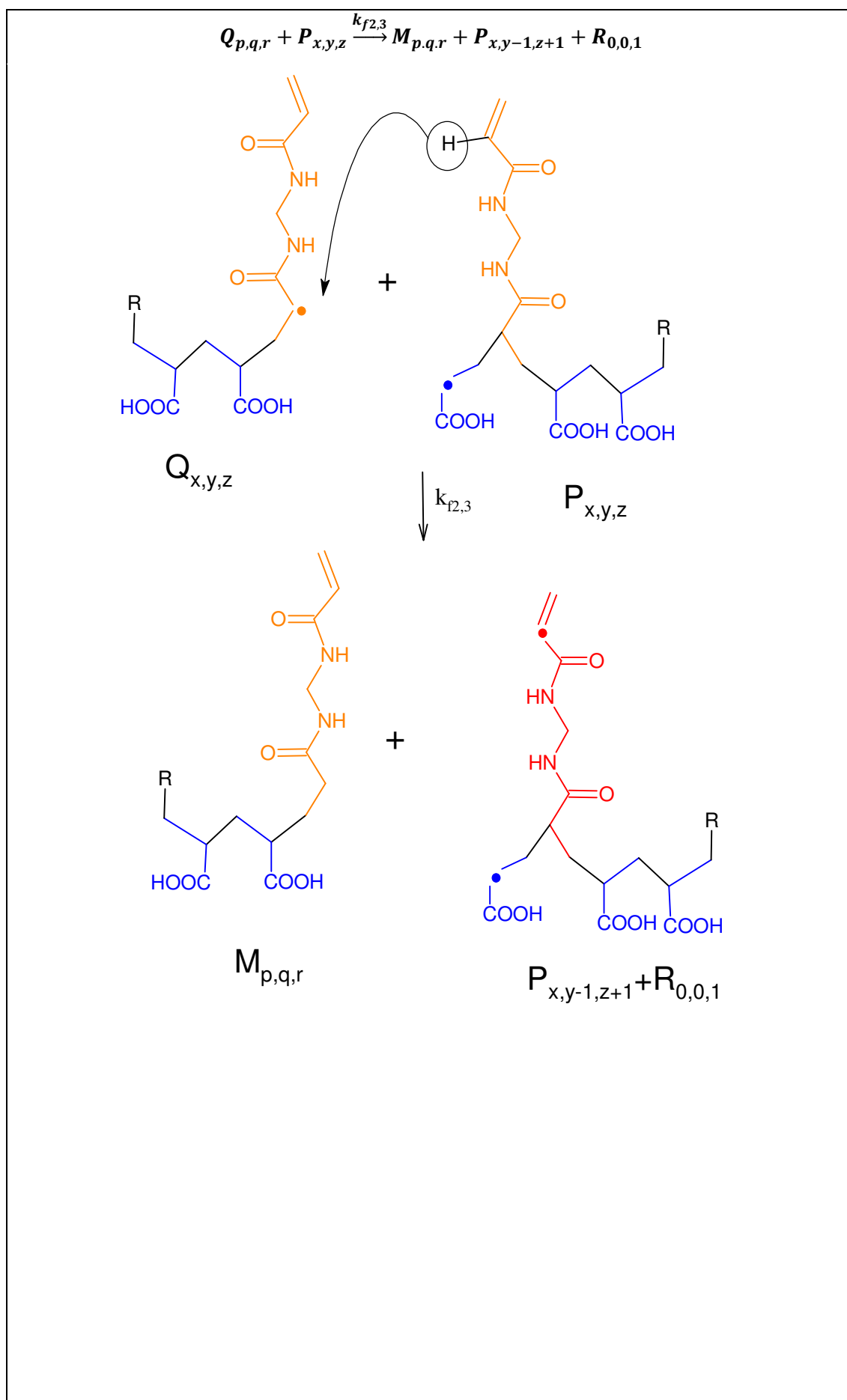


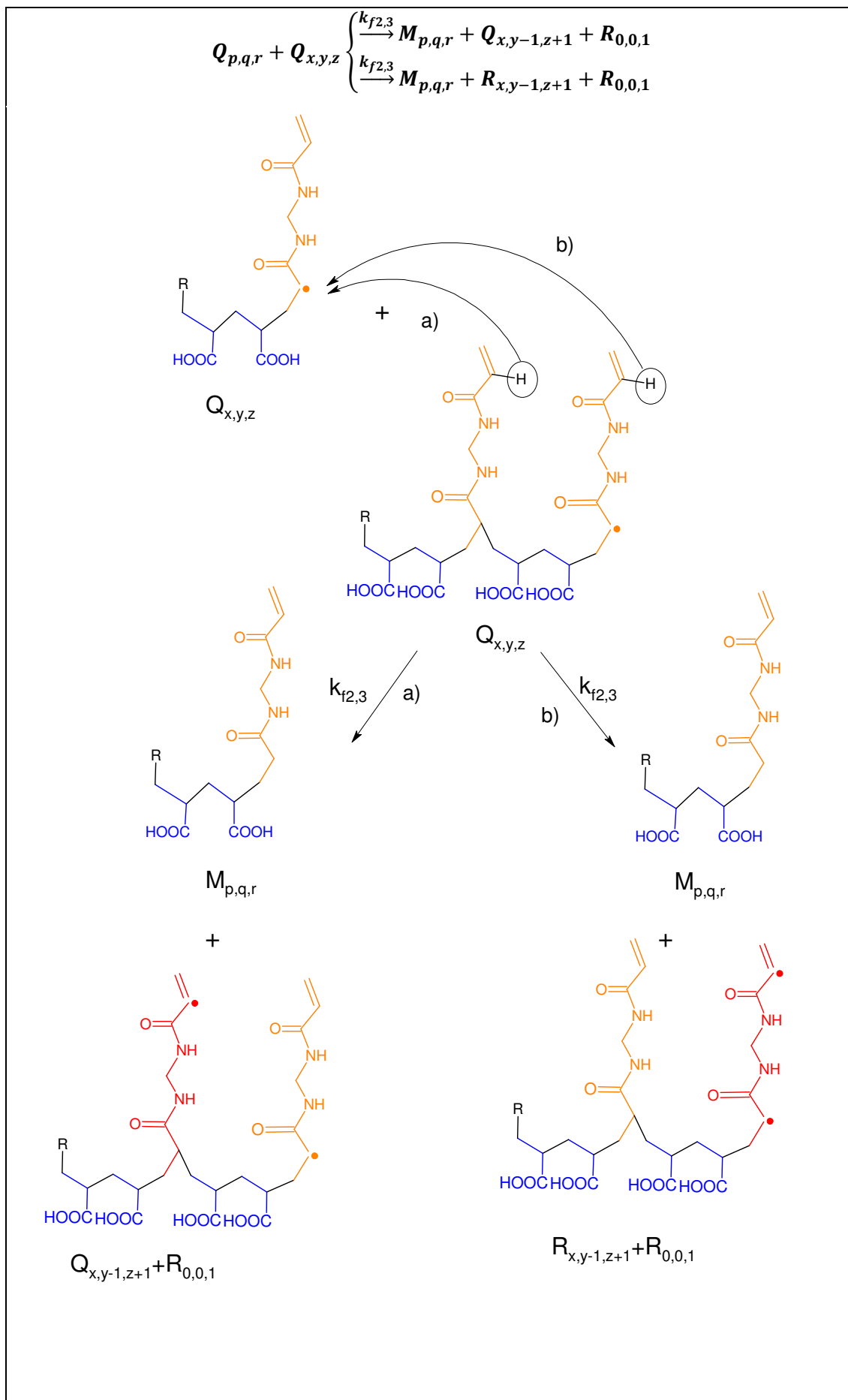


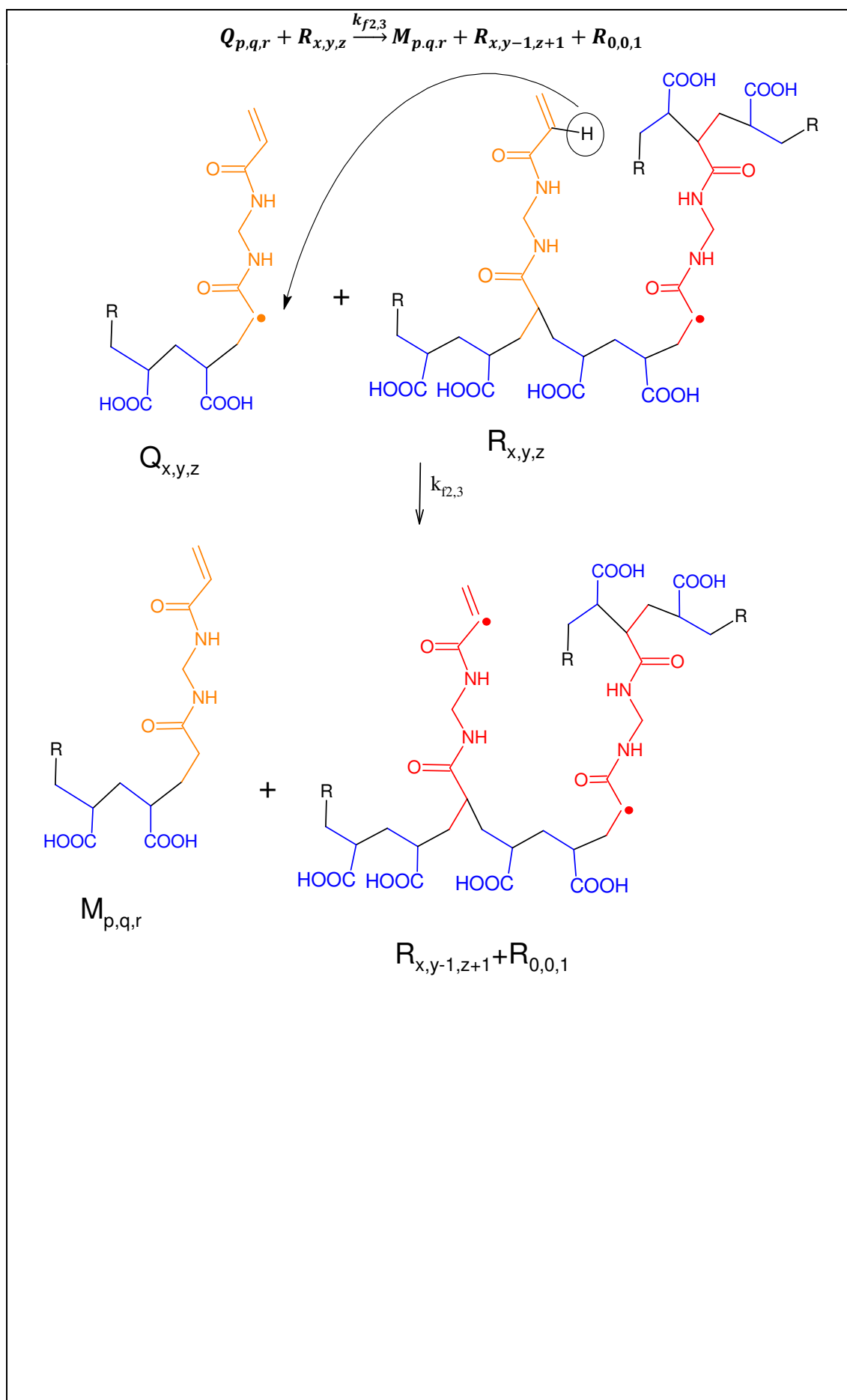


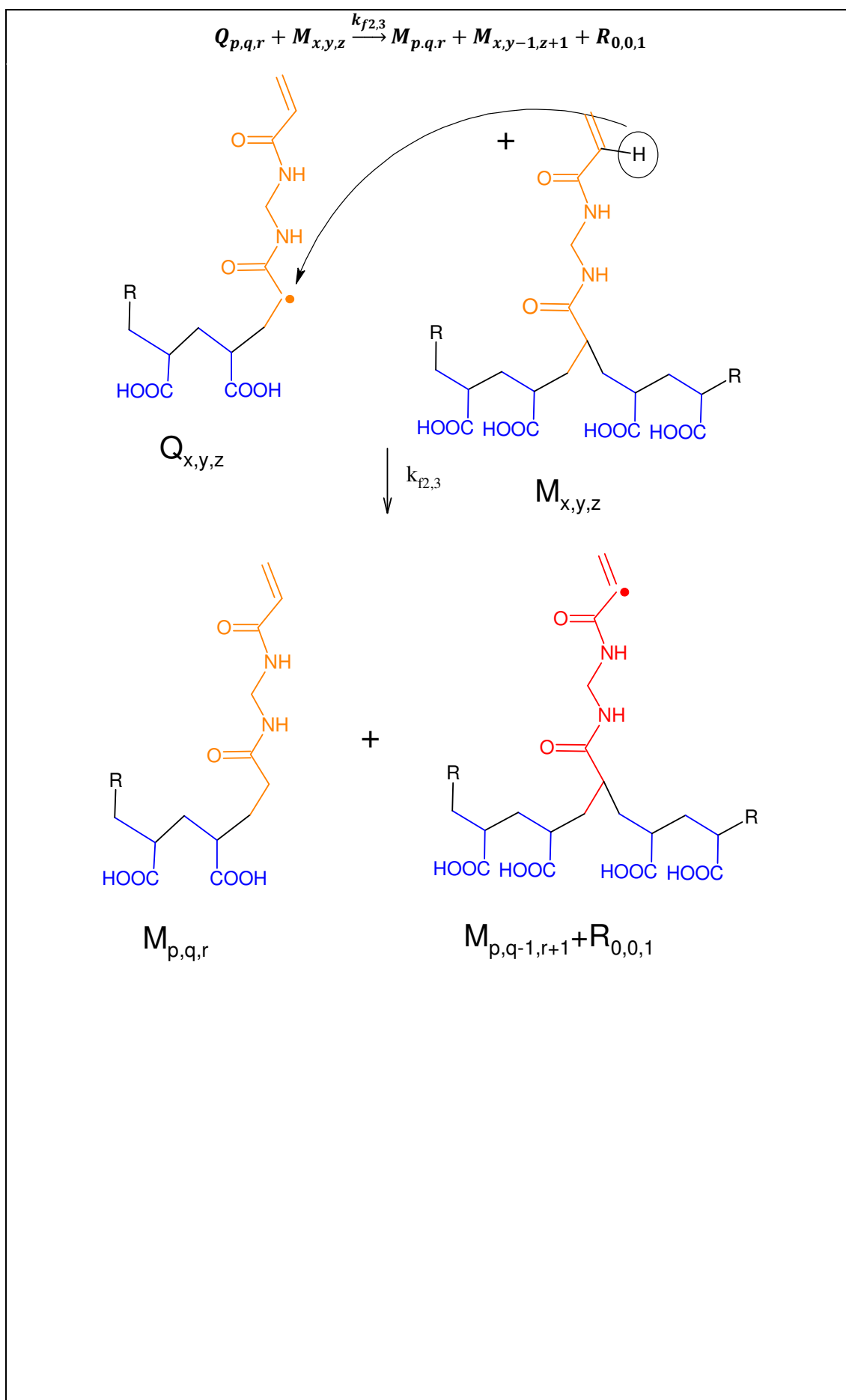


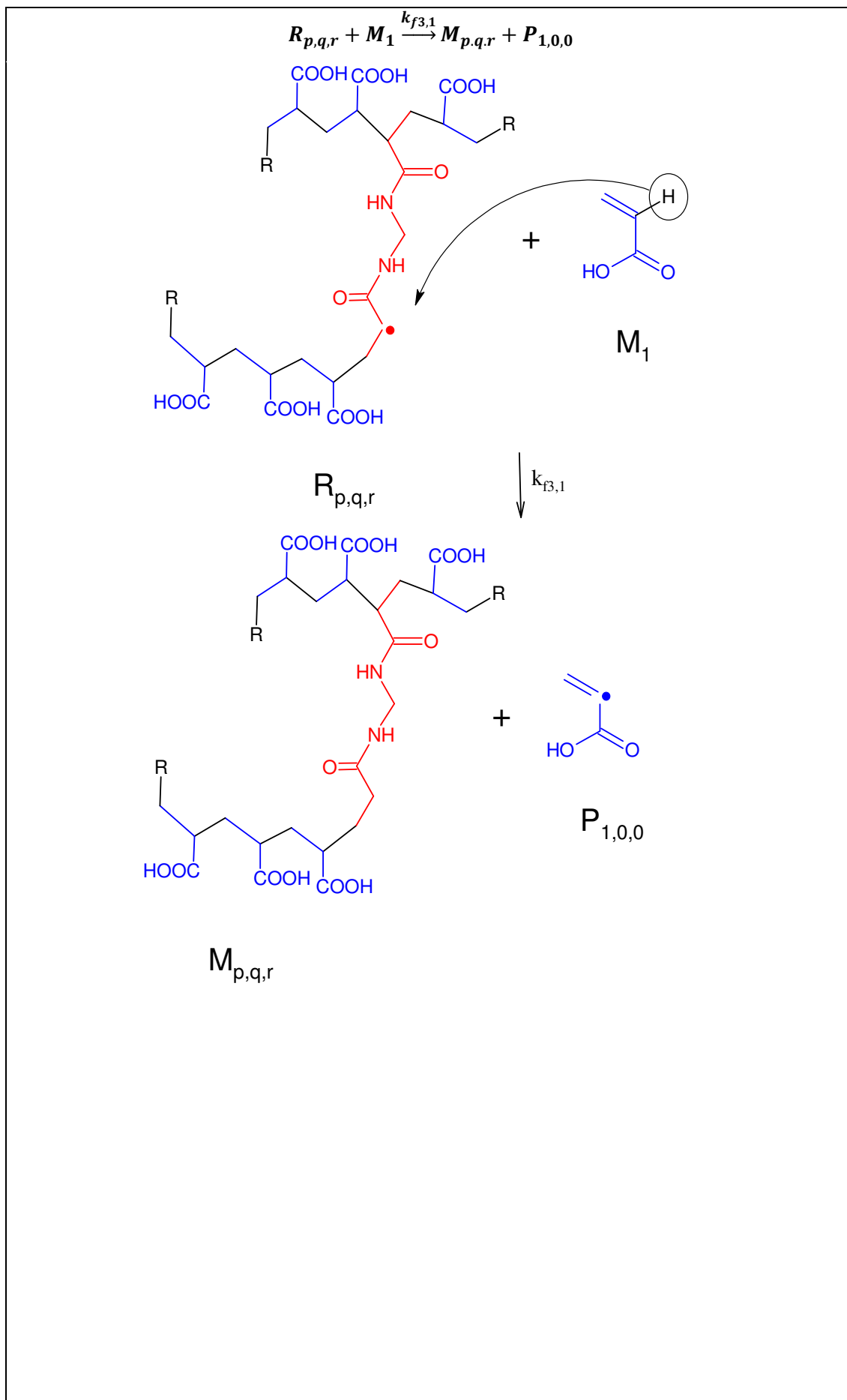


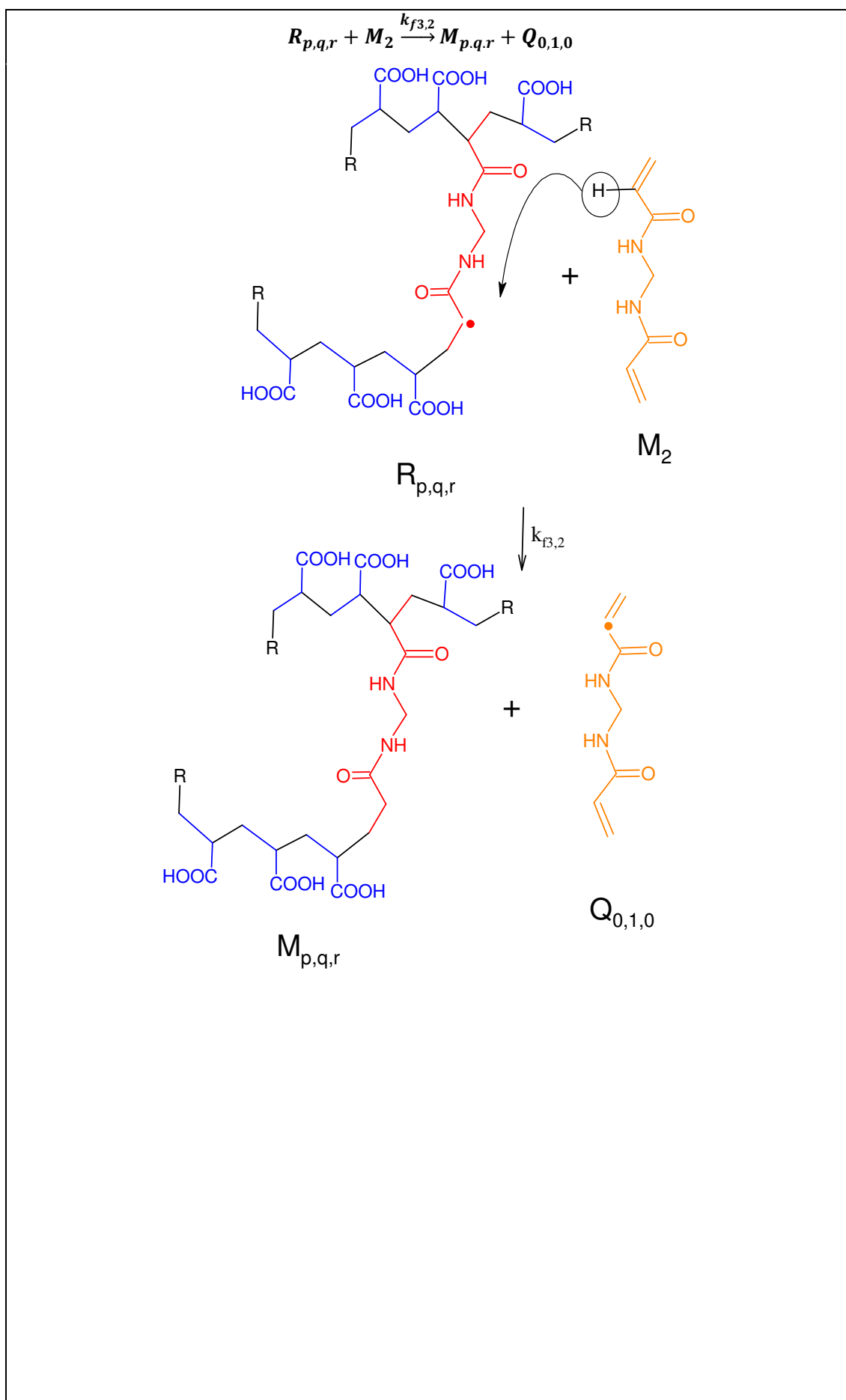


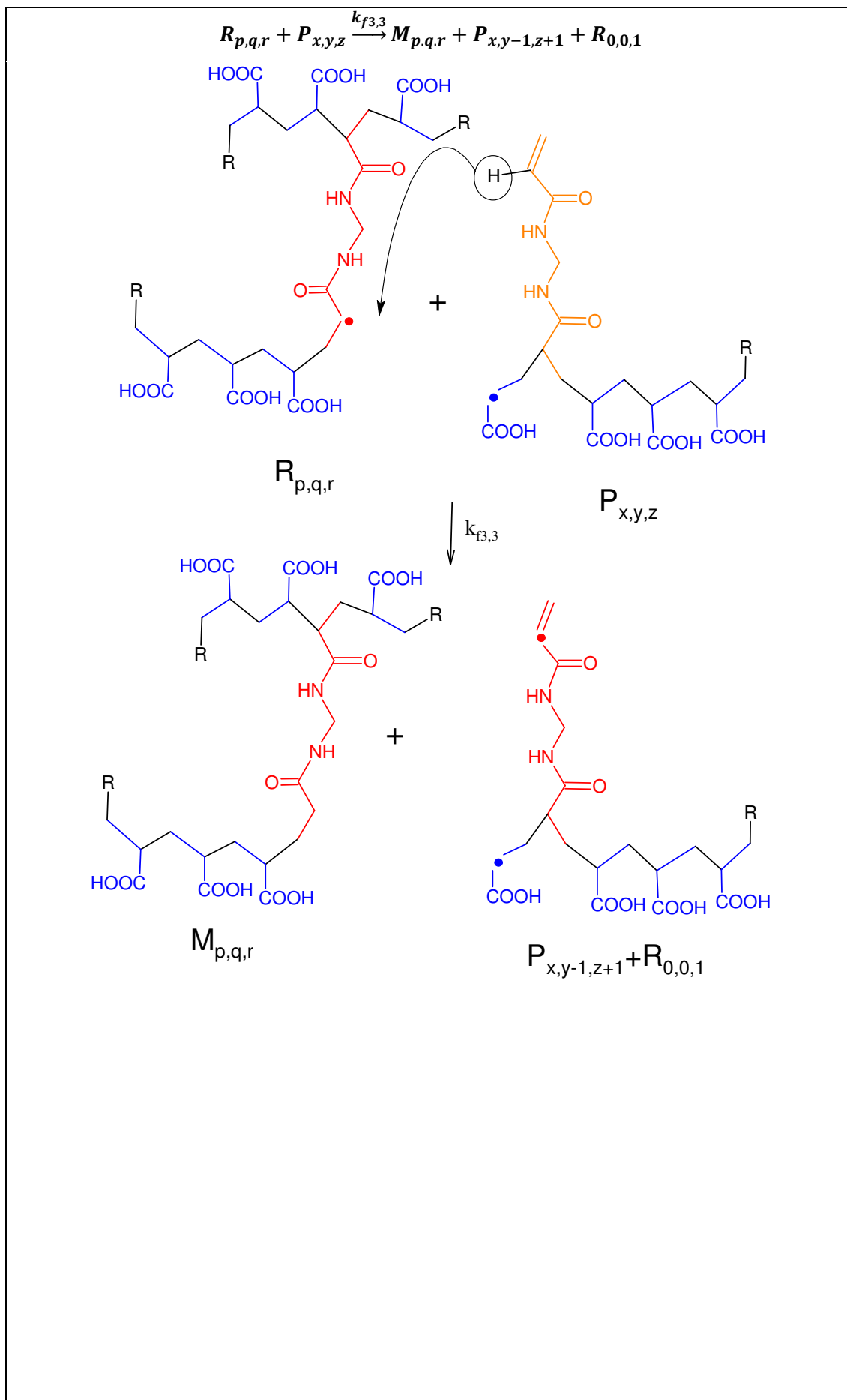


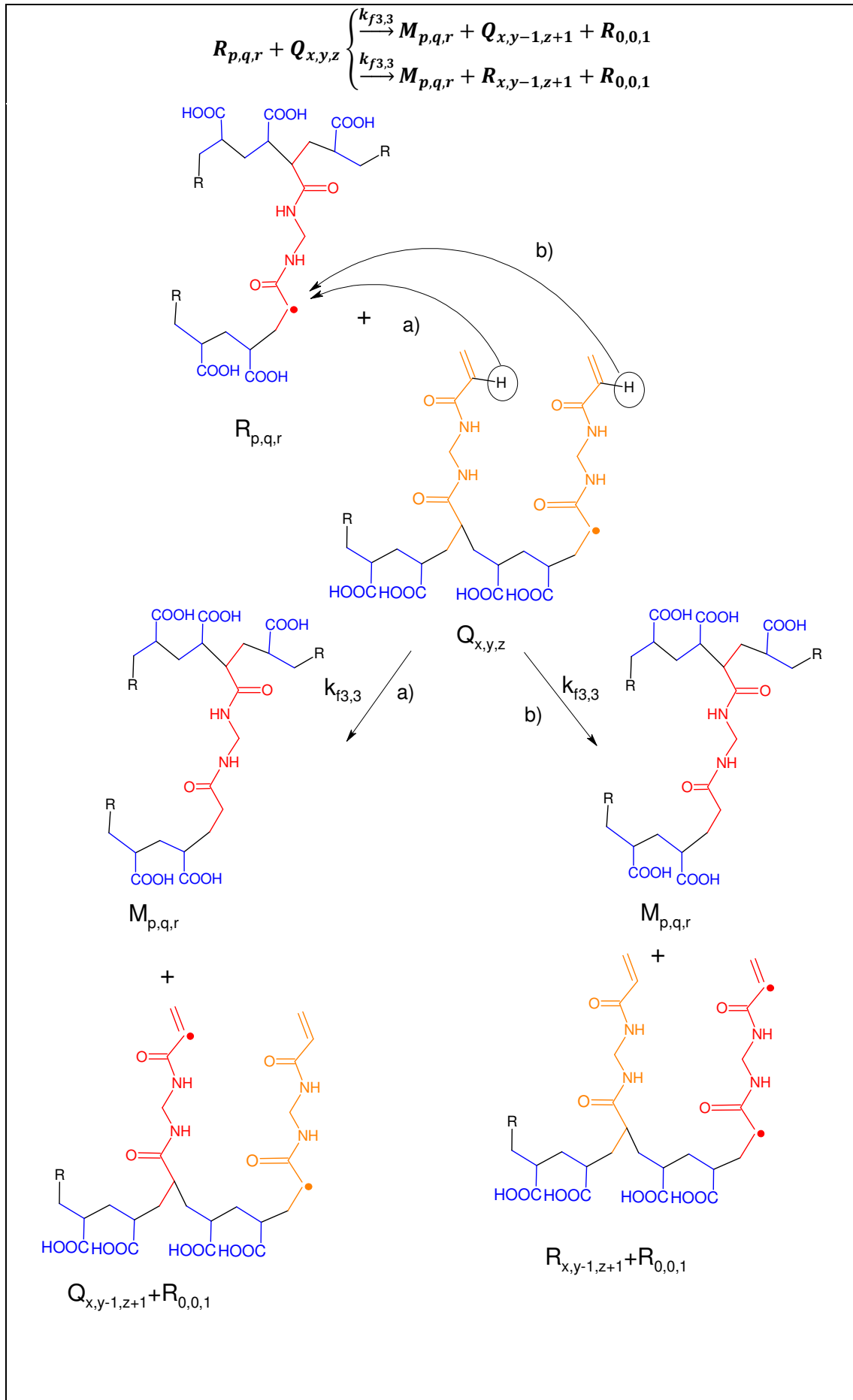


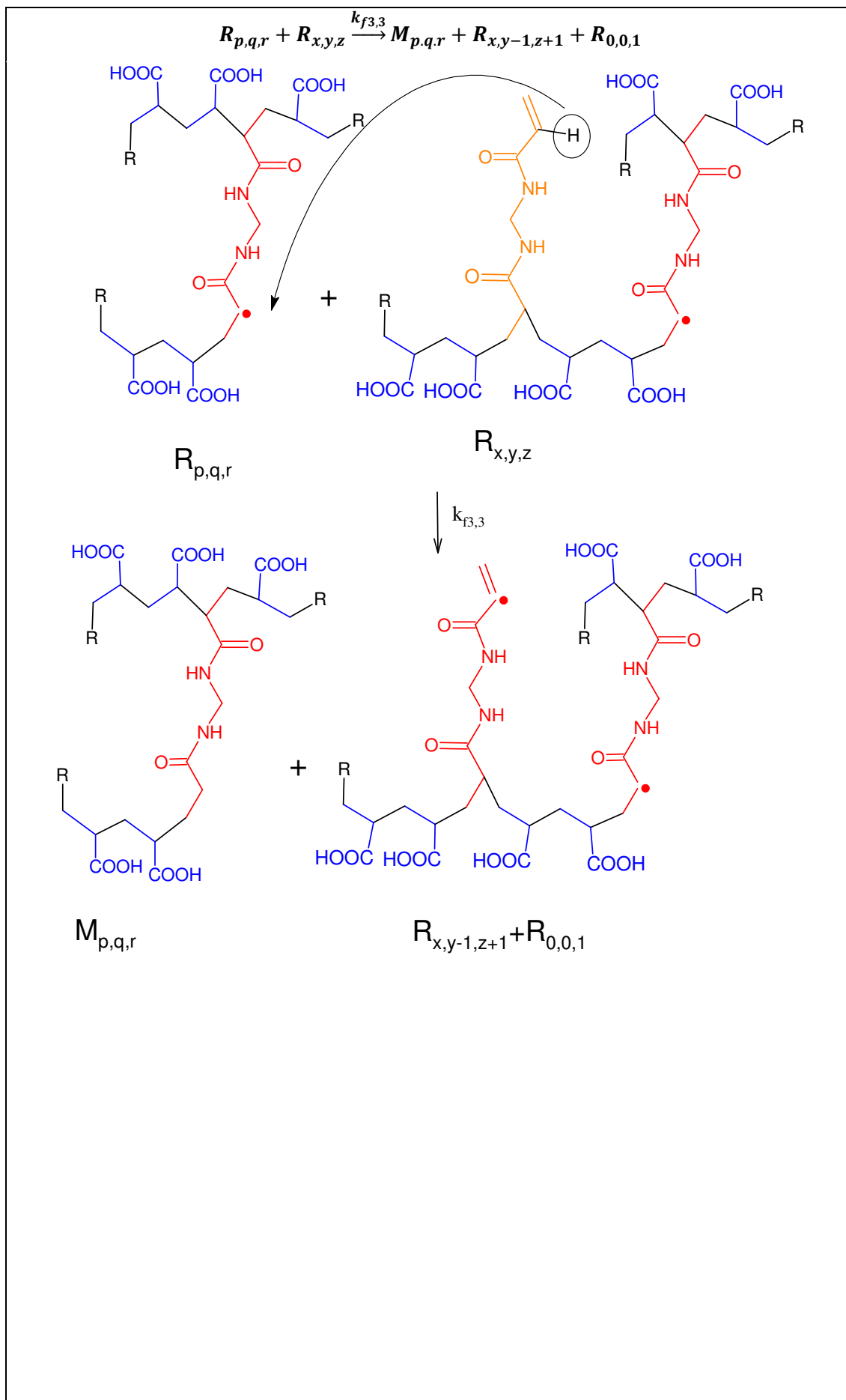


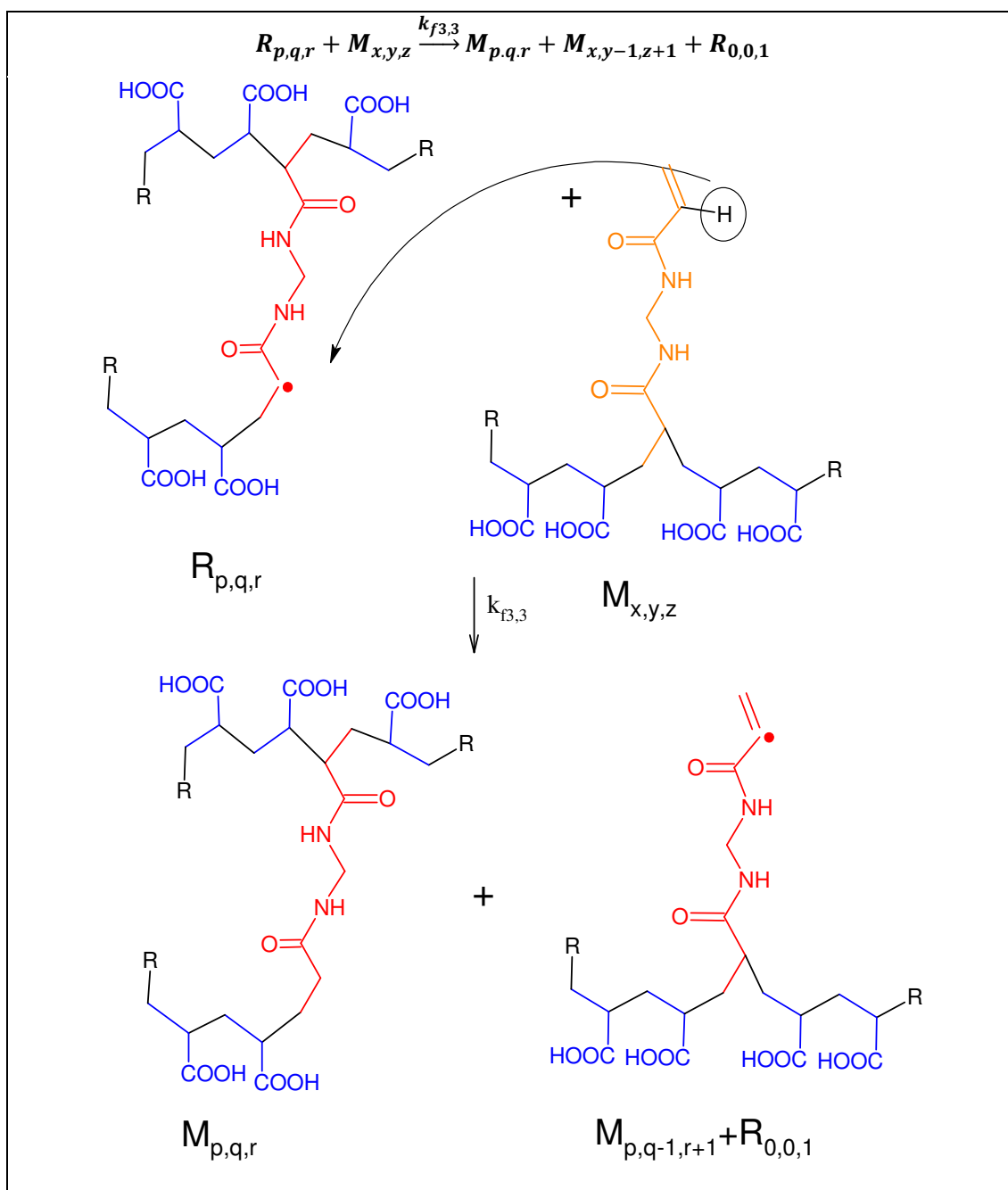












A2.4. Conclusão

As reações consideradas neste Apêndice são as reações de iniciação, propagação, terminação por combinação, terminação por desproporcionamento e transferência de cadeia. As duas últimas não são consideradas no Capítulo V, mas são abordadas no modelo proposto por Mikos, Takoudis e Peppas (1987). Todos os mecanismos de reações apresentados aqui ajudam no melhor entendimento das reações de polímero superabsorvente, assim como para o entendimento do modelo proposto no Capítulo V e no modelo proposto por Mikos, Takoudis e Peppas (1987).

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- Abedi-Koupai, J.; Asadkazemi, J.; *Iranian Polymer Journal* **2006**, *15*, 715;
- Achtenhagen, J.; Kreuzig, R.; *Science of the Total Environment* **2011**, *409*, 5454;
- Alba, N.; Sclabassi, R. J.; Sun, M.; Cui, X. T.; *IEEE Transactions on Neural Systems and Rehabilitation Engineering* **2010**, *18*, 445;
- Albuquerque, Victor; *Camaçari terá Polo Acrílico com investimento de R\$1,2 bilhão. Correio da Bahia*, 20 de agosto de 2011;
- Ali, S. W.; Zaidi, S. A.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2005**, *98*, 1927;
- Alupeii, I. C.; Popa, M.; Hamcerencu, M.; Abadie, M. J.; *European Polymer Journal*, **2002**, *38*, 2313;
- Al-Zahrani, S. M.; *International Journal of Engineering Science* **1999**, *37*, 1299;
- American Chemical Society National Historic Chemical Landmarks. Retrieved 2013-05-13;
- American Colloid Co., *U.S. Patent 4 654 393*, **1985**;
- American Colloid Co., *U.S. Patent 4 820 742*, **1989**;
- An, J. K.; Wang, W.; Wang, A.; *Starch* **2010**, *62*, 501;
- Andersson, L. G. L., *U.S. Patent 5,704,069*, **1998**;
- Anirudhan, T. S.; Rejeena, S. R.; *Separation and Purification Technology* **2013**, *119*, 82;
- Anirudhan, T. S.; Rejeena, S. R.; Tharun, A. R.; *Industrial Engineering Chemistry Research*, **2013**, *52*, 11016;
- Anirudhan, T. S.; Suchithra, P. S.; Senan, P.; Tharun, A. R.; *Industrial Engineering Chemistry Research* **2012** *51*, 4825;
- Anirudhan, T. S.; Tharun, A. R.; Rejeena, S. R.; *Industrial Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 1866;
- Anirudhan, T. S.; Tharun, A. R.; Rijith, S.; Suchithra, P. S.; *J Applied Polymer Science* **2011**, *874*, 122;

Anônimo. ADM. Disponível em: <http://www.adm.com/en-US/products/Documents/BioSAP.pdf>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Anvisa. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/faqdinamica/index.asp?Secao=Usuario&usersecoes=28&userassunto=173>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Arkema. Disponível em: <http://www.arkema.com/en/media/news/news-details/Inauguration-of-new-Sumitomo-Seika-plant-on-the-Arkema-Carling-site/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Asa Brasil. Disponível em: <http://www.asabrasil.org.br/portal/Default.asp>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Assuntos estratégicos. Disponível em: <http://www.sae.gov.br/site/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. BASF. Em: <http://www.asiapacific.basf.com/apex/AP/en/upload/Press2011/BASF-superabsorbent-polymers-SAP-markets>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. BNDES. Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/setorial/is_g1_26.pdf. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Cooling Products. Disponível em: http://heatfactory.com/Products/Cooling_Products/coolwrap_6_6_6.jpg. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Firegel. Disponível em: <http://firegel.com/faq.aspx>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Formosa Plastic. Disponível em: <http://www.fpcusa.com/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Google Finance. Disponível em: <https://www.google.com/finance>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. IBGE. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. ICIS. Disponível em: <http://www.icis.com/resources/news/2007/05/18/4502613/absorbing-new-applications/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Johnson & Johnson. Disponível em: <https://www.injbrasil.com.br/johnson-johnson>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Kimberly-Clark. Disponível em: <https://www.kimberly-clark.com.br/Novo/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. LG Chemical. Disponível em: <http://www.lgchem.com/global/main>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Madeira Plástica. Disponível em: <http://ideiaweb.org/?p=3709>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. MERCOSUL. Disponível em: [http://www.stf.jus.br/arquivo/cms/processoAudienciaPublicaAdpf101/anexo/Tratado de Assuncao..pdf](http://www.stf.jus.br/arquivo/cms/processoAudienciaPublicaAdpf101/anexo/Tratado_de_Assuncao..pdf). Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. Disponível em: <http://www.mdic.gov.br/sitio/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Mundo educação, pressão osmótica. Disponível em: <http://www.mundoeducacao.com/quimica/pressao-osmotica.htm>. Acesso em 29 Outubro 2015;

Anônimo. Nippon Shokubai. Disponível em: <http://www.shokubai.co.jp/en/news/news0099.html>, . Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Nonwovens-Industry. Disponível em: <http://www.nonwovens-industry.com/issues/2013-11-01/view-far-east-report/a-look-at-the-top-superabsorbent-polymer-makers-in-the-world/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. ONU. Disponível em: <http://www.onu.org.br/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Procter Gamble. Disponível em: http://www.pg.com/pt_BR/. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Plastic Museum. Disponível em: <http://www.plastics-museum.com/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. PomPom. Disponível em: <http://www.pompom.com.br/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Portal Brasil. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Propileno verde. Disponível em: <http://www3.braskem.com.br/upload/rao/2010/pt/polipropileno-verde.html>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual BASF 2014. Disponível em: <http://report.basf.com/2014/en/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual Evonik 2014. Disponível em: http://corporate.evonik.com/_layouts/Websites/Internet/DownloadCenterFileHandler.ashx?fileid=1230. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual Johnson & Johnson 2013. Disponível em: <http://2013annualreport.jnj.com/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual Kimberly-Clark 2013. Disponível em: http://www.kimberly-clark.com/investors/financial_information/annualreports.aspx. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual LG Chemical 2013. Disponível em: http://www.lgchem.com/upload/file/annual-report/LGchem_2013_AR.pdf. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual Nippon Shokubai 2014. Disponível em: <https://www.shokubai.co.jp/en/company/PDF/nihon-shokubai-corp-profile-E.pdf>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual Procter & Gamble 2013. Disponível em: https://www.pg.com/fr_FR/downloads/annual_reports/2013_AnnualReport_en.pdf. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual San-Dias Polymer 2014. Disponível em: <http://www.sanyo-chemical.co.jp/eng/topics/2010/04/san-dia-polymers-ltd-to-double-production-capacity-for-superabsorbent-polymers-in-china.html>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual SCA 2013. Disponível em: http://www.sca.com/Documents/en/Annual_Reports/SCA-Annual-Report-2013.pdf?epslanguage=en. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual Sumitomo Seika 2013. Disponível em: http://www.sumitomocorp.co.jp/english/ir/report/investors_guide/. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Relatório Anual Taiwan Plastic 2013. Disponível em: http://www.corpasia.net/taiwan/6505/annual/2013/EN/2013%20annual%20report_final_glr3gbNRTN2y.pdf. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Sanyo Chemical. Disponível em: <http://www.sanyo-chemical.co.jp/eng/topics/2010/04/san-dia-polymers-ltd-to-double-production-capacity-for-superabsorbent-polymers-in-china.html>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Saudi Arabia. Disponível em: <https://www.gupta-verlag.com/news/industry/14726/saudi-arabia-saudi-acrylic-acidderivatives-complex-begins-commercial-operations-in-jubail>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Sumitomo Seika. Disponível em: <http://www.sumitomoseika.co.jp/english/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Super Absorbent Polymer. Disponível em: <http://www.rasayan.in/super-absorbent-polymer-sap.html>. ACESSA em Março 2015. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Technical Absorbent. Disponível em: <http://www.techabsorbents.com/en/applications/packaging/>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Toyota Tsusho. Em: http://www.toyota-tsusho.com/english/press/detail/131030_002370.html. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Tribuna da Bahia Kimberly-Clark. Disponível em: <http://www.tribunadabahia.com.br/2013/06/27/kimberly-clark-geram-430-empregos-diretos-na-nova-fabrica-de-camacari>. Acesso em 26 Agosto 2015;

Anônimo. Zibo Yichi International. Disponível em: http://www.yichichemical.com/FEP/PTFE_PVDF_823.htm. Acesso em 26 Agosto 2015;

Armed, E. M.; *Journal of Advanced Research* **2015**, 6, 105;

Arroyo, C. J., *U.S. Patent* 5,410,629, **1995**;

Askari, F.; Nafisi, S.; Omidian, H.; Hashemi, S. A.; *Polymer Research Center of Iran* **1993**; 50; 1851;

Ayache, L.; *European Patent Applications and Specifications* 309,309, **1989**;

Ayalaa, P. C.; El-Din, M. G.; Smith, R.; Code, K. R.; Leonard, J.; *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 186, 1632;

Baek, N.; Park, K.; *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **2001**, 16, 47;

Bajpai, S. K.; Johnson, S.; *Reactive & Functional Polymers* **2005**, 62, 271;

Bakass, M; Mokhlisse, A.; Lallemand, M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83, 234;

Banerjee, P. K.; *Indian J Fibre Text Res* **2001** 26:214-222;

Bardajee, G. R.; *Journal of Vinyl & Additive Technology* **2011**, 17,265;

Bardajee, G.; Pourjavad, A.; Soleyman, R.; Ghavami, S.; *Advances in Polymer Technology* **2012** 31, 45;

Begam, T.; Nagpal, A. K.; Singhal, R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 779;

Bello, F; *Desenvolvimento tecnológico orientado ao mercado – um estudo de caso da cadeia produtiva do ácido acrílico*. Tese de Mestrado, UFRJ, **2008**;

Benedicte, Z.; Frederik, N.; *WO 2004/101463 A2*, **2004**;

Bhattacharya, S. S.; Mazahir, F.; Banerjee, S.; Verma, A.; Ghosh, A.; *Carbohydrate Polymers* **2013**, 98, 64;

Bhattacharyya, R.; Ray, S. K.; Mandal, B. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2013**, 19, 1191;

Blauer, G. G.; *Transactions Faraday Society* **1960**, 56, 606;

Bowman, C. D.; Evans, R. Y.; Paul, J. P.; *Journal of the American Society for Horticultural Science* **1990**, 115, 382;

Bowman, D. C.; Evans, R. Y.; *Hort Science* **1991**, 26, 1063;

Brander, W.; D’Ablaing, R.; *WO 00/00409*, **2000**;

- Brehm, H.; Dahmen, K.; Mertens, R.; *Ger. Offen.* **4,021,847**, **1992**;
- Brodin, F. W.; Lund, K.; Brelid, H.; Theliander, H.; *Cellulose* **2012**, *19*, 1413;
- Brueggemann, H.; Dahmen, K.; Lehwald, D.; Theilmann R.; *U.S. Patent* **6,051,317**, **2000**;
- Bruggisser, R.; *J Wound Care* **2005**, *14*, 438;
- Buchholz, F. L. Em *Superabsorbent Polymers Science and Technology*, Symposium Series;
- Buchholz, F. L.; Graham, A. T.; *Modern Superabsorbent Polymer Technology*; Wiley-VCH, 1998;
- Buglino, D. E.; Constantine, B.; Hudak, J. C.; Kadash, M. A.; *U.S. Patent* **6,011,194**, **2000**;
- Bulut, Y.; Akçay, G.; Elma, D.; Serhatli, I. E., *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *171*, 717;
- Campbell, T.; Washington, R. P.; Steinbock, O.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 2593;
- Campo, J. S.; Patiño, R.; *Biotechnology and Bioengineering* **2013**, *110*, 3227;
- Cândido, J. S.; Leitão, C. F.; Ricardo, M. P. S.; Feitosa, P. A.; Muniz, E. D.; Rodrigues, H. A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *123*, 879;
- Cândido, J. S.; Pereira, A. G.; Fajardo, A. R.; Ricardo, N. M.; Feitosa, J. P.; Muniz, E. C.; Rodrigues, F. H.; *Composites: Part B* **2013**, *51*, 246;
- Chan, A. W.; Whitney, R. A.; Neufeld, R. J.; *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 609;
- Chang, C.; Duan, B.; Cai, J.; Zhang, L.; *European Polymer Journal* **2010**, *46*, 92;
- Chen, J.; Park, K.; *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry* **1999**, *36*, 917;
- Chen, J.; Park, K.; *Carbohydrate Polymers* **2000a**, *41*, 259;
- Chen, J.; Park, K.; *Journal of Controlled Release* **2000b**, *65*, 73;
- Chen, J.; Park, K.; Park, H.; *Journal of Controlled Release* **2000**, *65*, 73;
- Chen, P.; Zhang, W.; Luo, W.; Fang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 1748;
- Cheng, Z.; Li, J.; Yan, J.; Kang, L.; Ru, X.; Liu, M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *130*, 3674;
- Chmelir, M.; Pauen, J.; *U.S. Patent* **4,857,610**, **1989**;
- Chung, D. D.; *Journal of Material Science* **2004**, *39*, 2973;
- Clyburn, C. E.; Bringuier, A. G.; *U.S. Patent* **5,649,041**, **1997**;
- Cordani, P.; *U.S. Patent* **6,315,213**, **2001**;
- Dadhaniya, P; V.; Patel, M. P.; Patel, R. G.; *Polymer Bulletin*, **2006**, *57*, 21;

- Dalaran, M.; Emil, S.; Güçlü, G.; Iyin, T. B.; Özgümüş, S.; *Desalination* **2011**, 279, 170;
- Dhodapkar, R.; Rao, N. N.; Pande, S. P.; Nandy, T.; Devotta, S.; *Reactive and Functional Polymer* **2007**, 67, 540;
- Dohrn, W.; Buettner, R.; Notz, I.; Werner, G.; Knobelsdorf, C.; Herrmann, E.; Schuemann, M.; *U.S. Patent 7,052,775*, **2006**;
- Dorkoosh, F. A.; Brussee, J.; Verhoef, J. C.; Borchard, G.; Refiee-Tehrani, M.; Junginger, H. E.; *Polymer* **2000**, 41, 8213;
- Dorkoosh, F. A.; Verhoef, J. C.; Borchard, G.; Refiee-Tehrani M.; Junginger, H. E.; *Journal of Controlled Release* **2001**, 71, 307;
- Dorraj, S. S.; Golchin, A.; Ahmadi, S.; *Clean - Soil, Air, Water* **2010**, 38, 584;
- El-Din, H. M.; Bary, E. M.; *Polymer Composites* **2011**, 32, 1827;
- Elias, A. J.; *A collection of interesting general chemistry experiments*, University Press Private Ltd, Hyderabad, 2003;
- El-Mekawy, A.; Hudson, S.; El-Baz, A.; Hamza, H.; El-Halafawy, K.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, 116, 3489;
- El-Mohdy, H. L.; El-Rehim H. A.; *Journal of Polymer Research* **2009**, 16: 63;
- El-Mohdy, H. L.; Safrany, A.; *Radiation Physics and Chemistry* **2008**, 77, 273;
- El-Rehim, H. A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93, 1360;
- El-Rehim, H. A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 3572;
- Eming, S.; Smola, H.; Hartmann, B.; Malchau, G.; Wegner, R.; Krieg, T.; Smola-Hess, S.; *Biomaterials* **2008**, 29, 2932;
- Eskin, B.; Uçar, N.; Demir, A.; *Textile Research Journal* **2010**, 81, 1503;
- Esposito, A.; Sannino, A.; Cozzolino, A.; Quintiliano, S. P.; Lamberti, M.; Ambrosio, L.; Nicolais, L.; *Biomaterials* **2005**, 26, 4101;
- Esteves, L.; *Cement & Concrete Composites* **2011**, 33, 717;
- Fall, M.; Célestin, J.; Sen, H. F.; *Waste Management* **2010**, 30, 2570;
- Fang, A.; Cathala, B.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2011**, 82, 81;
- Fang, L.; Zhao, Y.; Tan, T. W.; *Journal of Polymer Research* **2006**, 13, 145;
- Farrell, C.; Ang, X. Q.; Rayner, J.; *Ecological Engineering* **2013**, 52, 112;
- Ferfera-Harrar, H.; Aionuaz, N.; Dairi, N.; Hadj-Hamou, A. S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 39747;
- Flautt, M. C.; Priest, J. R.; Stotler, D. V.; Hager, T. P.; *WO/2001/023479*, 2001;

Fogaça, Jennifer. Pressão Osmótica. Em: <http://www.mundoeducacao.com.br/quimica/pressao-osmotica.htm>. Acesso em Março 2015;

Frank, M.; *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2012), doi: 10.1002/14356007.f25_f01;

Freeman, F.; *U.S. Patent 6,103,951, 2000*;

Friedemann, K.; Stallmach F.; Kärger, J.; *Cement & Concrete Composites* **2009**, 31, 244;

Ganji, F.; Vasheghani-Farahani, S.; Vasheghani-Farahani, E.; *Iranian Polymer Journal* **2010**, 19, 375;

Gao, D.; *Superabsorbent Polymer Composite (SAPC) Materials and their Industrial and High-Tech Applications*, **2003**;

Gao, D.; Heimann, R. B.; *Journal of Materials Science*, **2001**, 36, 4567;

Gao, J.; Ma, D.; Lu, Q.; Li, Y.; Li, X.; Yang, W.; *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2010**, 30, 873;

Gao, X.; Wang, X.; Ning, P.; Qu, G.; Zhang, C.; Zhu, M.; Li, F.; *Faculty of Environmental Science and Engineering Kunming University of Science and Technology Kunming, China*, **2011**;

Gemeinhart, R. A.; Chen, J.; Park, H.; Park, K.; *Journal of Biomaterials Science Polymer Edition* **2000**, 11, 1371;

Gemeinhart, R. A.; Park, K.; Park, K.; *Departments of Pharmaceutics and Biomedical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana 47907-1336*, **2001**;

Goebel, M. O.; Bachmann, J.; Woche, S. K.; Fischer, W. R.; *Geoderma* **2005**, 128, 80;

Gonçalves A. D.; Pinto, V. D.; Dias, C. S.; Costa P. F.; *Macromolecular Symposia* **2011**, 306, 107;

Graham, A. T.; Gartner, H.; *U.S. Patent 5,342,899, 1994*;

Gruhn, J. D.; Shows, P. D.; Fairgrieve, S. P.; Watts, J. C.; *U.S. Patent 6,284,367, 2001*;

Güçlü, G.; Al, E.; Emik, S.; Iyim, T.; Özgümüs, S.; Özyürek, M.; *Polymer Bulletin* **2010**, 65, 333;

Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Paulino, A. T.; Fajardo, A. R.; Muniz, E. C.; Tambourgi, E. B.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 105, 2903;

Guilherme, M. R.; Oliveira, R.; S.; Mauricio, M. R.; Cellet, T. S.; Pereira, G. M.; Kunita, M. H.; Muniz, E. C.; Rubira, A. F.; *Soft Matter* **2012**, 8, 6629;

Guo, M.; Liu, M.; Hu, Z.; Zhan, F.; Wu, L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005a**, 96, 2132;

Guo, M.; Liu, M.; Zhan, F.; Wu, L.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005b**, 44, 4206;

Guo, M.; Liu, M.; Liang, R.; Niu, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 99, 3230;

Han, Y. G.; Yang, P. L.; Luo, Y. P.; Ren, S. M.; Zhang, L. X.; Xu, L.; *Environmental Earth Sciences* **2010**, 61, 1197;

Han, Y.; Yu, X.; Yang, P.; Li, B.; Xu, L.; Wang, C.; *Environmental Earth Sciences* **2013**, 69, 289;

Hansen, L.; Smith, D. J.; Reneker, D. H.; Kataphinan, W.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, 427;

Hasholt, M. T.; Jensen, O. M.; Kovler, K.; Zhutovsky, S.; *Construction and Building Materials* **2012**, 31, 226;

Hatsutori, N.; Iwamoto, O.; *Jpn. Kokai Tokkio Koho 06-135,813*, **1994**;

Haynes, D. I.; Hefner, R. E.; *U.S. Patent 4,611,015*, **1986**;

Heath, R.; Akers, P.; *Nonwovens World* **1996**, 5, 66;

Hidaka, K.; Nakamura, M.; Osuga, K.; Miyazaki, H.; Wada, S.; *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials* **2010**, 3, 497;

Hild, G.; Okasha R.; *Die Makromolekulare Chemie* **1985**, 186, 93;

Hirsch, S. G.; Spontak, R. J.; *Polymer* **2002**, 43, 123;

Hobson, D. W.; Jones, D. P.; Duque, P. P.; *U.S. Patent 6,399,092*, **2002**;

Houben, J.; Krug, W.; *U.S. Patent 6,043,311*, **2000**;

Hua, S.; Wang, A.; *Carbohydrate Polymers* **2009**, 75, 79;

Huang, Z.; Liu, S.; Fang, G.; Zhang, B.; *Carbohydrate Polymers* **2013**, 92, 2314;

Huh, K. M.; Baek, N.; Park, K.; *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **2005**, 20, 231;

Irie, Y.; Kajikawa, K.; Ishizaki, K.; Hatsuda, T.; *European Patent Applications and Specifications* 574,260, **1993**;

Jaber, F.; *New Routes for Synthesis of Environmentally Friendly Superabsorbent Polymer*. Tese de Mestrado, An-Najah National University, Nablus, Palestine, **2012**;

Jin, S.; Yue, G.; Feng, L.; Han, Y.; Yu, X.; Zhang, Z.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2011**, 59, 322;

Jin, S.; Wang, Y.; He, J.; Yang, Y.; Yu, X.; Yue, G.; *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 128, 407;

Jiraprasertkul, W.; Nuisin, R.; Jinsart, W.; Kiatkamjornwong, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 102, 2915;

John, B.; Yamashita, T.; Ludwig, B.; Flessa, H.; *Geoderma* **2005**, 128, 63;

Jonas, G.; Klimmek, H.; Krause, F.; Pfluger, K.; *WO/1998/001299*, **1998**;

- Jonas, G.; Klimmek, H.; Krause, F.; Pfluger, K.; *U.S. Patent 6,350,710*, **2002**;
- Kabiri, K.; Faraji-Dana, S.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, *16*, 659;
- Kaith, B. S.; Jindal, R.; Mittal, H.; Kumar K.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124*, 2037;
- Kaith, B. S.; Kumar, K.; *Bulletin of Materials Science* **2007**, *30*, 387;
- Karadag, E.; Saraydin, D.; Çaldıran, Y.; Güven, O.; *Polymers for Advanced Technologies* **2000**, *11*, 59;
- Karadag, E.; Üzümlü, Ö. B.; Saraydin, D.; *European Polymer Journal*, **2002**, *38*, 2133;
- Karem, K.; Bhat, Y. S.; Zaheer, S. I.; Nafisa, A. B.; *U.S. Patent 6.143.928*, **2000**;
- Kasgöz, H.; Durmus, A.; Kasgöz, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **19:213-220**, **2008**;
- Kendall, J. M.; Maes, D. H.; Figueroa, R.; *European Patent Applications and Specifications* **281,395**, **1988**.
- Keskar, V.; Gandhi, M.; Gemeinhart, E.; Gemeinhart, R.; *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine* **2009**, *3*, 486;
- Kim, B.; Hyun, H. H.; *Biotechnology and Bioprocess Engineering* **2002**, *7*, 194;
- Kim, J. J. & Park, K.; *Bioseparation* **1998**, *7*, 177;
- Kimura, K.; Hatsuda, T.; Shimomura, T.; *U.S. Patent 4,985,514*, **1991**;
- Klemm, A. J.; Sikora, K. S.; *Construction and Building Materials* **2013**, *49*, 134;
- Kumar, K.; Kaith, B. P. Jindal, R.; Mittal, H.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *124*, 4969;
- Kundakci, S.; Üzümlü, Ö. B.; Karadag, E.; *Reactive & Functional Polymers* **2008**, *68*, 458;
- Kurokawa, M.; Sato, S.; *Journal of Bioscience and Bioengineering* **2011**, *111*, 604;
- Kwant, P. W.; *Journal of Polymer Science, Polymer Chemical Edition* **1979**, *17*, 1331;
- Lail, J. C.; Greenwood, J. L.; Hedrick, D. S.; Baucom, J. L.; McCollough, W. W.; Temple, K. D.; Tedder, C. L.; *U.S. Patent 7,336,873*, **2008**;
- Lausten, S.; Hasholt, M. T.; *Materials and Structures* **2013**, DOI 10.1617/s11527-013-0188-0;
- Lee, H. X. ; Wong H. S.; Buenfeld, N. R.; *Advances in Applied Ceramics* **2010**, *109*, 296;
- Lee, W. F. & Huang, Y. C.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 1992;
- Lee, W. F.; Hsu, C. H.; *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *69*, 229;
- Lee, W. F.; Wu, R. J.; *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *62*, 1099;
- Li, A.; Liu, R.; Wang, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *98*, 1351;

- Li, A.; Zhang, J.; Wang, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, 16, 675;
- Li, H.; Yang, J.; Hu, X.; Liang, J.; Fan, Y.; Zhang, X.; *Engineering Research Center for Biomaterials, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, 610064, China*, **2011**;
- Li, Q.; Ma, Z.; Yue, Q.; Gao, B.; Li, W.; Xu, X.; *Bioresource Technology* **2012**, 118, 204;
- Li, Q.; Lu, H.; Xiao, H.; Gao, K.; Diao, M.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, 1, 996;
- Li, Q.; Liu, J.; Yue, Q.; Gao, B.; *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 39748;
- Li, X.; Dong, Q.; He, P.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 112, 439;
- Li, Y.; Li, X.; Zhou, L.; Zhu, X.; Li, B.; *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, 15, 34;
- Liang, J.; Sun, Z.; Qu, Z.; Zhang, Y.; Lu, Q.; Zhang, X.; *Forest Ecology and Management* **2010**, 259, 2223;
- Liang, R.; Liu, M.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006a**, 45, 8610;
- Liang, R.; Liu, M.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006b**, 54, 1392;
- Liang, R.; Liu, M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 106, 3007;
- Liang, R.; Liu, M.; Wu, L.; *Reactive & Functional Polymers* **2007**, 67, 769;
- Liang, R.; Yuan, H.; Xi, G.; Zhou, Q.; *Carbohydrate Polymers* **2009**, 77, 181;
- Liu, F.; Yan, G.; Pei, Z.; Yunhua, H.; *Department of Environmental science and Engineering Chang'an University*, **2011**;
- Liu, F.; Ma, H.; Xing, S.; Du, Z.; Ma, B.; Jing, D.; *Journal of Forest Research*, **2013**, 18, 220;
- Liu, M.; Liang, R.; Zhan, F.; Liu, Z.; Niu, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, 17, 430;
- Liu, M.; Liang, R.; Zhan, F.; Liu, Z.; Niu, A.; *Polymer International* **2007**, 56, 729;
- Liu, Y.; Xie, J.; Zhu M. F.; Zhang, X. Y.; *Macromolecular Materials and Engineering* **2004**, 289, 1074;
- Liu, Y.; Chen, H.; Zhang, J.; Wang, A.; *Journal of Composite Materials* **2013**, 47, 969;
- Liu, Z. S.; Rempel, G. L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 108, 3262;
- Lokhande, H. T.; *Bioresource Technology* **1992**, 42, 119;
- Loo, S. L.; Fane, A. G.; Lim, T. T.; Krantz, W. B.; Liang, Y. N.; Liu, X.; Hu, X.; *Environmental Science & Technology* **2013**, 47, 9363;
- Lowman, A. M.; Smart Pharmaceuticals; Department of Chemical Engineering, **2008**;
- Lu, S.; Duan, M.; Lin, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 88, 1536;

- Luo, W.; Zhang, W.; Chen, P.; Fang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *96*, 1341;
- Ma, C. J.; Kasahara, M.; Tohno, S.; *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, 3749;
- Ma, R. H. & Yu, Y. H.; *U.S. Patent 7,462,753*, **2008**;
- Maeno, S.; Eddy, C. L.; Rodriguez, P. A.; *Journal of Chromatography A* **1999**, *849*, 217;
- Mahdavinia, G. R.; Pourjavadi, A.; Hosseinzadeh, H.; Zohuriann, M. J.; *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1399;
- Mahdavinia, G. R.; Massoumi, B.; Jalili, K.; Kiani, G.; *Journal of Polymer Research* **2012**, *19*, 9947;
- Mahdavinia, G. R.; Zohuriann, M. J.; Pourjavadi, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, *15*, 173;
- Maia, G.; Lançada pedra fundamental do Polo Acrílico de Camaçari-BA; obra vai gerar quase mil empregos, *Jornal do Comércio*, 24 de agosto de 2011;
- Marandi, G. B.; Hariri, S.; Mahdavinia, G. R.; *Polymer International* **2009**, *58*, 227;
- Marandi, G. B.; Sharifinia, N.; Hosseinzadeh, H.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101*, 2927;
- Marandi, G. R.; Esfandiari, K.; Biranvand, F.; Babapour, M.; Sadeh, S.; Mahdavinia, G. R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 1083;
- MATLAB and Statistics Toolbox Release 2015a, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States.
- Mechtcherine, V.; Gorges, M.; Schroefl, C.; *Materials and Structures* **2013**; DOI 10.1617/s11527-013-0078-5;
- Mikos, A. G.; Peppas, N. A.; *Journal of Controlled Release* **1987**, *5*, 53;
- Mikos, A. G.; Takoudis, C. G.; Peppas, N. A.; *Macromolecules* **1986**, *19*, 2174;
- Mikos, A. G.; Takoudis, C. G.; Peppas, N. A.; *Polymer* **1987**, *28*, 998;
- Mittal, H.; Mishra, S. B.; Mishra, A. K.; Kaith, B. S.; Jindal, R.; *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2013**, *23*, 1128;
- Mo, C.; Shu-quan, Z.; Hua-Min, L.; Zhan-bin, H.; Shu-qin, L.; *Journal of Applied Polymer Science*, **2006**, *102*, 5137;
- Mo, C.; Shu-quan, Z.; Zhan-bin, H.; Hua-Min, L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 3727;
- Mo, C.; Zhan-bin, H.; Bang, X.; Tao, F. Hui, D.; *Mining Science and Technology* **2010**, *20*, 864;

- Mohan, Y. M.; Murthy, P. S.; Sreeramulu, J.; Raju, K. M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *98*, 302;
- Molina, M. A.; Rivarola, C. V.; Barbero, C. A.; *Polymer* **2012**, *53*, 445;
- Moriyoshi, A.; Fukai, I.; Takegushi, M.; *Nature* **1990**, *344*, 230;
- Morris, W. M.; Simpson, B. R.; *Applied Radiation and Isotopes* **2004**, *60*, 557;
- Mudiyanselage, T. K.; Neckers, D. C.; *Journal of Polymer Science Polymer Chemistry* **2008a**, *46*, 1357.
- Mudiyanselage, T. K.; Neckers, D. C.; *Soft Matter* **2008b**, *4*, 768.
- Murthy, P. S.; Mohan, Y. M.; Sreeramulu, J.; Raju, K. M.; *Reactive & Functional Polymers* **2006** *66*, 1482;
- Nestle, N.; Kühn, A.; Friedmann, K.; Horch, C.; Stallmach, F.; Herth, G.; *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *125*, 51;
- Ni, B.; Liu, M.; Lü, S.; *Chemical Engineering Journal* **2009**, *155*, 892;
- Ni, B.; Liu, M.; Lü, S., Xie, L.; Wang, Y.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2010a**, *58*, 12373;
- Ni, B.; Liu, M.; Lü, S., Xie, L.; Zhang, X.; Wang, Y.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010b**, *49*, 4546;
- Ni, B.; Lü, S.; Liu, M.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *21*, 12993;
- Nippon Synthetic Chemicals Ltd.; *Japanese Kokai Tokkio Koho* 06-287,556, **1994**;
- Nita, L. E.; Chiriac, A.; Bercea, M.; Wolf, B. A.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2013**, *103*, 544;
- Nonaka, T.; Yamada, K.; Watanabe, T.; Kurihara, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *78*, 1833;
- Nonaka, T.; Watanabe, T.; Kawabata, T.; Kurihara, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *79*, 115;
- Norris, R.; Weimann, P. A.; *U.S. Patent* 6,631,229, **2003**;
- Ohmura, K; Non-wovens Industry, **2008**;
- Ohta, T.; Kuroiwa, T.; *Surgical Neurology* **1999**, *51*, 464;
- Okabe, K.; Matsumiya, N.; Mano, H.; *Separation and Purification Technology* **2007**, *57*, 242;
- Omidian, H.; Rocca, J.; Park, K.; *Journal Control Release* **2005**, *102*, 3;
- Ono, T. & Sada, K.; *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 20962;
- Ono, T.; Ohta, M.; Iseda, K.; Sad, K.; *Soft Matter* **2012**, *8*, 3700;

- Onoda Cement Company Ltd.; *Japanese Kokai Tokkio Koho* **1987**, 382, 62;
- Orts, W. J. Espinosa, A. R.; Sojka, R. E.; Glenn, G. M.; Imam, S. H.; Erlacher, K.; Pedersen, J. S.; *Journal of Materials in Civil Engineering* **2007**, 19, 58;
- Osuga, K.; Hori, S.; Kitayoshi, H.; Khankan, A. A.; Okada, A.; Sugiura, T.; Murakami, T.; Hosokawa, K.; Nakamura, H.; *Journal of Vascular and Interventional Radiology* **2002**, 13, 1125;
- Overton, B. J.; Cheattle, W.; Christopher, G.; *U.S. Patent 7,567,739*, **2009**;
- Öztop, H. N.; Öztop, A. Y.; Karadag, E.; Isikver, Y.; Saraydin, D.; *Enzyme and Microbial Technology* **2003**, 32, 114;
- Pantea, C.; Gupta, A.; Rawlings, J. B.; Cracium, G.; *Discrete and Topological Models in Molecular Biology, Natural Computing Series*, **2014**;
- Park, J. H.; Kim, D.; *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 80, 115;
- Park, J. H.; Park, K.; Kim, D.; Published online in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI: 10.1002/jbm.a.30533, **2006**;
- Parvathy, P. C.; Jyothu, A. N.; *Starch* **2012**, 64, 207;
- Patel, Y. N.; Patel, M. P.; *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2013**, 1, 1368;
- Patra, S. K.; Swain, S. K.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120, 1533;
- Paulino, A. T.; Guilherme, M. R.; Reis, A. V.; Campese, G. M.; Muniz, E. C.; Nozaki, J.; *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, 301, 55;
- Perry, R. H.; Chilton C. H.; eds., *Chemical Engineer's Handbook*, 5th Ed., McGraw Hill, New York, 1973;
- Phang, Y. N.; Chee, S. Y.; Lee, C. O.; Teh, Y. L.; *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 1653;
- Polle, H.; *WIPO Int. Appl.* 88-10,000, **1988**;
- Polnok, A.; Verhoef, J. C.; Borchad, G.; Sarisuta, N.; Junginger, H. E.; *International Journal of Pharmaceutics* **2004**, 269, 303;
- Pourjavadi, A.; Aghajani, V.; Ghasemzadeh, H.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 109, 2648;
- Pourjavadi, A.; Amini-Fahl, M. S.; Barzegar, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, 107, 2970;
- Pourjavadi, A.; Amini-Fazl, S. M.; *Polymer International* **2007**, 56, 283;
- Pourjavadi, A.; Barzegar, S.; *Starch* **2009a**, 61, 173;
- Pourjavadi, A.; Barzegar, S.; *Starch* **2009b**, 61, 161;

- Pourjavadi, A.; Barzegar, S.; Mahdavinia, G. R.; *Carbohydrate Polymer* **2006**, 66, 386;
- Pourjavadi, A.; Barzegar, S.; Zeidabadi, F.; *Reactive & Functional Polymers* **2007a**, 67, 644;
- Pourjavadi, A.; Fakoorpoor, S. M.; Hosseini, P.; Khaloo, A.; *Cement & Concrete Composites* **2013**, 37, 196;
- Pourjavadi, A.; Ghasemzadeh, H.; Soleyman, R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007b**, 105, 2631;
- Pourjavadi, A.; Ghasemzadeh, H.; Mojahedi, F.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 3442;
- Pourjavadi, A.; Hosseinzadeh, H., Mazidi, R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 98, 255;
- Pourjavadi, A.; Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H.; *Polymers for Advanced Technologies* **2004**, 15, 645;
- Pourjavadi, A.; Samadi, M.; Ghasemzadeh, H.; *Starch* **2008**, 60, 79;
- Pourjavadi, A.; Zohuriaan-Mehr, M. J.; Ghasempoori, S. N.; Hossienzadeh, H.; *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103, 877;
- Quinn, J. J.; *22nd congress of national agricultural plastics association, Montreal, Canada, 1990*;
- Raafat, A. I.; Eid, M.; El-Arnaouty, M. B.; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2012**, 283, 71;
- Raju, K. M.; Raju, M. P.; *Advances in Polymer Technology* **2001a**, 20, 146;
- Raju, K. M.; Raju, M. P.; *Polymer International* **2001b**, 50, 946;
- Raju, K. M.; Raju, M. P.; Mohan, Y. M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85, 1795;
- Raju, K. M.; Raju, M. P.; Mohan, Y. M.; *Polymer International* **2003**, 52, 768;
- Raju, M. P.; Raju, K. M.; *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 80, 2635;
- Raschip. I. E.; Hitruc, E. G.; *High Performance Polymers* **2011**, 23, 219;
- Ren, W.; Peng, Z.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 1804;
- Revista do Fornecedor; Ano II, edição nº 8 Setembro/Outubro 2011, página 22;
- Rigot, W. L.; Cutié, S. S.; *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry* **2000**, 244, 115;
- Rosa, F.; Casquilho, M.; *Fuel Processing Technology* **2012**, 103, 174;
- Roy, P. K.; Swami, V.; Kumar, D.; Rajagopal, C.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 122, 2415;
- Rudin, A.; *The Elements of Polymer Science and Engineering*, **1999**;

- Saber-Samandari, S.; Gazi, M.; Yilmaz, E.; *Polymer Bulletin* **2012**, *68*, 1623;
- Sadeghi, M.; Hosseinzadeh, H.; *Journal of Bioactive and Compatible Polymers* **2008**, *23*, 381;
- Saeidian, H.; Moghaddam, F. M.; Pourjavadi, A.; Barzegar, S.; Soleyman, R.; Sohrabi, A.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 466;
- Samaneh S. S.; Gazi, M.; *Separation Science and Thecnology* **2013**, *48*, 1382;
- Sannino, A.; Esposito, A.; De Rosa, A.; Cozzolino, A.; Ambrosio, L.; Nicolais, L.; *Journal of Biomedical Materials Research A 67A* **2003**, 1016;
- Sannino, A.; Maffezzoli, A.; Pollini, M.; *WO Patent 126233*, **2006**;
- Sano, T.; Suzuki, Y.; *Japanese Kokai Tokkio Koho 63-190,811*, **1988**;
- Saraydin, D.; Karadag, E.; Güven, O.; *Polymer Bulletin* **1998**, *41*, 577;
- Saraydin, D.; Karadag, E.; Güven, O.; *Polymer Bulletin* **2000**, *45*, 287;
- Sawut, A.; Yimit, M.; Sun, W.; Nurulla, I.; *Carbohydrate Polymers* **2014**, *101*, 231;
- Schoeck, V. E.; Fuller, E. E.; Dubnik, A.; *U.S. Patent 6,500,541*, **2002**;
- Schröfl, C.; Mechtcherine, V.; Gorges, M.; *Cement and Concrete Research* **2012**, *42*, 865;
- Seki, Y.; Torgürsül, A.; Yurdakoc, K.; *Polymers for Advanced Technologies* **2007**, *18*, 477;
- Sekisui House K. K.; *Japanese Kokai Tokkio Koho* **1998**, *63*, 11558;
- Senna, A.; Menezes, A. J.; Botaro, V. R.; *Polímeros* **2009**, *23*, 59;
- Seto, T.; Yoshikawa, R.; Komatsu, A.; *Japanese. Kokai Tokkyo Koho 06-238.261*, **1994**;
- Sheu, J. J.; *U.S. Patent 6,330,385*, **2001**;
- Sheu, J. J.; Meeks, J. R.; *U.S. Patent 6,290,887*, **2001**;
- Shi, X.; Wang, W.; Kang, Y.; Wang, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 1822;
- Shi, X.; Wang, W.; Wang, A.; *Journal of Polymer Research* **2011**, *18*, 1705;
- Shi, Y.; Xue, Z.; Wang, X.; Wang, L.; Wang, A.; *Polymer Bulletin* **2013**, *70*, 1163;
- Shimomura, T.; Irie, Y.; Takahashi, H.; Kajikawa, K.; Saga, J.; Fujiwara, T.; Hatsuda, T.; *European Patent Applications and Specifications 372,706*, **1990**;
- Shimomura, T.; Namba, T.; Em *Superabsorbent Polymers Science and Technology*, Symposium Series 573, Buchholz, F. L., Peppas, N. A., eds.; American Chemical Society Symposium Series 573, Washington, DC, **1985**;
- Shin, B. M.; Kim, J. H.; Chung, D. J.; *Macromolecular research* **2013**, *21*, 582;
- Shukla, N. B.; Madras, G.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012a**, *124*, 3892;

- Shukla, N. B.; Madras, G.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012b**, 126, 463;
- Shukla, N. B.; Madras, G.; *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 127, 2251;
- Shukla, N. B.; Rattan, S.; Madras, G.; *Industrial Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 14941;
- Siddall, J.; Johnson, T.; *U.S. Patent 4,833,222*, **1989**;
- Singh, A.; Sarkar, D. J.; Singh, A. K.; Parsad, R.; Kumar, A.; Parmar, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, 120, 1448;
- Singh, B.; *International Journal of Pharmaceutics* **2007**, 334, 1;
- Singh, T.; Singhal, R.; *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, 129, 3126;
- Snoeck, D.; Steuperaert, S.; Tittelboom, K. V.; Dubruel, P.; Belie, N.; *Cement and Concrete Research* **2012**, 42, 1113;
- Soliman, A. M.; Nehdi, M. L.; *Materials and Structures* **2011**, 44, 879;
- Soliman, A. M.; Nehdi, M. L.; *Construction and Building Materials* **2013**, 41, 270;
- Song, X. F.; He, T.; *Advanced Materials Research* **2012**, 374, 1872;
- Song, X. F.; Wei, J. F.; He, T.; *Magazine of Concrete Research* **2008**, 60, 49;
- Song, X. F.; Zhang, D.; He, T.; *Magazine of Concrete Research* **2013**, 65, 63;
- Sook, Y. & Jae-Sik, H.; *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineering* **2000**, 28, 16;
- Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. New York: John Wiley & Sons, 1994;
- Stern, T.; Lamas, Benita. S.; *International Journal of Pharmaceutics* **2002**, 242, 185;
- Sun, X.; Zhang, G.; Shi, Q.; Tang, B.; Wu, Z.; *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 3712;
- Swain, S. K.; Shur, B.; Patra, S. K.; *Polymer Composites* **2013**, 34, 1794;
- Taiji, K.; Hideyuki, M.; Hiroaki, U.; Hiroshi, M.; *U.S. Patent 5660935*, **1997**;
- Takaki, M. & Itoh, T.; *Journal of Chemical Education* **1999**, 76, 62;
- Talaat, H. A.; Sorour M. H.; Aboulnour, A. G.; Shaalan, H. F.; Ahmed, E. M.; Awad, A. M.; Ahmed, M. A.; *American-Eurasian Journal of Agricultural & Environmental Sciences* **2008**, 3, 764;
- Tang, C.; Yin, C.; Pei, Y.; Zhang, M.; Wu, L.; *European Polymer Journal* **2005**, 41, 557;
- Tang, Q.; Lin, J.; Wu, Z.; Wu, J.; Huang, M.; Yang, Y.; *European Polymer Journal* **2007**, 43, 2214;
- Tang, Q.; Wu, J.; Lin, J.; Li, Q.; Fan, S.; *Journal of Material Science* **2008**, 43, 5884;

- Tang, Y.; Wang, X.; Zhu, L.; *Polymer Bulletin* **2013**, *70*, 905;
- Tang, Z.; Wu, X.; Luo, Z.; Tang, Q.; Lin, J.; Wu, J.; *Polymers for Advanced Technologies* **2012**, *23*, 870;
- Tanner, J. C.; *American's Network* **2001**, *105*, 87;
- Tao, S.; Liu, J.; Jin, K.; Qiu, X.; Zhang, Y.; Ren, X.; Hu, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *120*, 2103;
- Teodorescu, M.; Lungu, A.; Stanescu, P. O.; Neamtu, C.; *Industrial Engineering Chemistry Research* **2009**, *48*, 6527;
- Tian, D. T.; Li, S. R.; Liu, X. P.; Wang, J. S.; Hu, S.; Liu, C. M.; Xie, H. Q.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, 2748;
- Timmermans, C. J.; *U.S. Patent 5,961,478*, **1999**;
- Tsubakimoto, T.; Shimomura, T.; *U.S. Patent 4,625,001*, **1996**;
- Tyliszczak, B.; Polaczek, J.; Pielichowski, J.; Pielichowski, K.; *Macromolecular Symposia* **2009**, *279*, 236;
- Venkatachalam, D.; VEDIAPPAN, V.; Kaliappa, S.; *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *129*, 1350;
- Vosseler, M.; Clemenz, M.; Zengerle, R.; *Smart Materials and Structures* **2012**, *21*, 105002;
- Wack, H.; Hintemann, D.; Michael, H.; Buschner, N.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *120*, 1290;
- Wack, H.; Ulbricht, M.; *Proceedings of the First International Conference on Self Healing Materials, Noordwijk aan Zee, Holanda*, **2007**;
- Wampler, F. M.; *Power Plant Operations Program* **1988**, *7*, 183;
- Wan, T.; Yao J.; Ma, X. L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *110*, 3859;
- Wang, G.; Li, M.; Chen, X.; *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, *68*, 1219;
- Wang, L.; Zhang, J.; Wang, A.; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *322*, 47;
- Wang, W.; Kang, Y.; Wang, A.; *Science and Technology of Advanced Materials* **2010**, *11*, 10;
- Wang, W.; Wang, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *112*, 2102;
- Wang, W.; Wang, A.; *Carbohydrate Polymers* **2010a**, *80*, 1028;
- Wang, W.; Wang, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010b**, *115*, 1814;
- Wang, W.; Wang, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, *22*, 1602;

- Wang, W.; Wang, Q.; Wang, A.; *Macromolecular Research* **2011**, *19*, 57;
- Wang, W.; Zheng, Y.; Wang, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19*, 1852;
- Wang, X.; Gao, J.; Yang, W.; *Polymer Engineering and Science* **2012**, *52*, 2217;
- Wang, Y.; Liu, M.; Ni, B.; Xie, L.; *Industrial Engineering Chemistry Research* **2012**, *51*, 143;
- Wang, Y.; Wang, W.; Shi, X.; Wang, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *130*, 161;
- Watanabe, T.; Utsunomiya, M.; Kurihara, S.; Nonaka, T.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 1505;
- Whittier, B. L.; Dunnagen, R. J.; Jenkins, B. W.; Schwartz, W. C.; *U.S. Patent 6,003,565*, **1999**;
- Wiegand, C.; Hipler, U. C.; *Journal of Material Science* **2013**, *24*, 2473;
- Wiegand, C.; Ruth, M. A.; Hipler, U. C.; *Journal of Material Science* **2011**, *22*, 2583;
- Woodhouse, J.; Jonhson, M. S.; *Agricultural Water Management* **1991**, *20*, 63;
- Wu, L.; Liu, M.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2007**, *46*, 6494;
- Wu, L.; Liu, M.; *Carbohydrate Polymers* **2008**, *72*, 240;
- Wu, L.; Liu, M.; Liang, R.; *Bioresource Technology* **2008**, *99*, 547;
- Wu, L.; Ye, Y.; Liu, F.; Tan, C.; Liu, H.; Wang, S.; Wang, J.; Yi, W.; Wu, W.; *Applied Clay Science* **2013**, *83*, 405;
- Xie, L.; Liu, M.; Ni, B.; Wang, Y.; *Industrial Engineering Chemistry Research* **2012a**, *51*, 3855;
- Xie, L.; Liu, M.; Ni, B.; Wang, Y.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2012b**, *60*, 6921;
- Xie, L.; Liu, M.; Ni, B.; Zhang, X.; Wang, Y.; *Chemical Engineering Journal* **2011**, *167*, 342;
- Xu, L.; Nagasawa, N.; Yoshii, F.; Kume, T.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 3002;
- Xu, S.; Wu, R.; Huang, X.; Cao, L.; Wang, J.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 986;
- Yamane, H. I.; Tokuda, T.; Koga, M. H.; *Electronics and Communications in Japan 1* **1994a**, *77*, 68;
- Yamane, H. I.; Tokuda, T.; Koga, M. H.; *Electronics and Communications in Japan 2* **1994b**, *77*, 100;
- Yamane, H. I.; Tokuda, T.; Koga, M. H.; *Electronics and Communications in Japan 2* **1994c**, *77*, 105;
- Yang, J.; Fang, L.; Tan, T.; *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *102*, 550;
- Yang, L.; Ma, X.; Guo, N.; *Carbohydrate Polymers* **2011**, *85*, 413;

- Yang, Y.; Tong, Z.; Geng, Y.; Li, Y.; Zhang M.; *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2013**, *61*, 8166;
- Yao, Y.; Zhu, Y.; Yang, Y.; *Construction and Bulding Materials* **2012**, *28*, 139;
- Yetimoglu, E. K.; Kahraman, M. V.; Ercan, O.; Akdemir, Z. S.; Apohan, N. K.; *Reactive and Functional Polymer* **2007**, *67*, 451;
- Yiamsawas, D.; Kangwansupamonkon, W.; Chailapakul, O.; Kiatkamjornwong, S.; *Reactive and Functional Polymers* **2007**, *67*, 865;
- Yilmaz, S. S.; Kul, D.; Erdöl, M.; Özdemir, M.; Abbasoglu, R.; *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 1923;
- Yin, L.; Fei, L.; Tang, C.; Yin, C.; *Polymer International* **2007**, *56*, 1563;
- Yin, L.; Ding, J.; Fei, L.; He, M.; Cui, F.; Tang, C.; *International Journal of Pharmaceutics* **2008a**, *350*, 220;
- Yin, L.; Zhao, Z.; Hu, Y.; Ding, J.; Cui, F.; Tang, C.; Yin, C.; *Journal of Applied Polymer Science* **2008b**, *108*, 1238;
- Young, R. A.; Chatterjee, P. K.; *Ed, Elsevier Science Published B. V., Amsterdam, p. 31, 1985*;
- Yu, C.; Yun-Fei, L.; Hui-Min, T.; *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *117*, 2233;
- Yu, S. H.; Mi, F. L.; Wu, Y. B.; Peng, C. K.; Shyu, S. S.; Huang, R. N.; *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *98*, 538;
- Yuan, X. & Chung, T. C.; *Energy Fuels* **2012**, *26*, 4896;
- Zhai, N.; Wang, W.; Wang, A.; *Polymer Composites* **2011**, *32*, 210;
- Zhan, F.; Liu, M.; Guo, M.; Wu, L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 3417;
- Zhang, J. P.; Li, A.; Wang, A. Q.; *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, *16*, 813;
- Zhang, J. P.; Li, A.; Wang, A.; *Reactive & Functional Polymers* **2006**, *66*, 747;
- Zhang, J.; Liu, R.; Li, A.; Wang, A.; *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 48;
- Zhang, J.; Yuan, K.; Wang, Y. P.; Gu, S. J.; Zhang, S.; *Materials Letters* **2007**, *61*, 316;
- Zhang, Z.; Liu, R.; Li, A.; Wang, A.; *Polymers for Advanced Technologies* **2006**, *17*, 12;
- Zhong, K.; Lin, Z. T.; Zheng, X. L.; Jiang, G. B.; Fang, Y. S.; Mao, X.Y.; Liao, Z. W.; *Carbohydrate Polymers* **2013**, *92*, 1367;
- Zhong, K.; Zheng, X.; Mao, X.; Lin, Z.; Jiang, G.; *Carbohydrate Polymers* **2012**, *90*, 820;
- Zhou, B.; Liao, R.; Li, Y.; Gu, T.; Yang, P., Feng, J.; *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *126*, 423;

Zhou, M.; Zhao, J.; Zhou, L.; *Journal of Applied Polymer Science* **2011**, *121*, 2406;

Zhou, W.; Zhang, Y.; Jin, K.; Qiu, X.; Ren, X.; Hu, S.; Zhang, F.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, *114*, 2828;

Zhu, Z.; Sun, H. X.; Li, G. X.; Liang, W. D.; Bao, X. M.; An, J.; La, P. Q.; Dai, J. F.; Li, A.; *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *129*, 2328;

Zohuriaan-Mehr, M. J.; Kabiri, K; *Iranian Polymer Journal* **2008**, *17*, 451;

Zohuriaan-Mehr, M. J.; Omidian, H.; Doroudiani, S.; Kabiri, K.; *Journal of Material Science* **2010**, *45*, 5711;

UFBA
UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL - PEI

Rua Aristides Novis, 02, 6º andar, Federação, Salvador BA
CEP: 40.210-630
Telefone: (71) 3283-9800
E-mail: pei@ufba.br
Home page: <http://www.pei.ufba.br>

