

AValiação DA INTERAÇÃO DA POLIACRILAMIDA COM Mn^{2+} PROVENIENTE DE ÁGUAS RESIDUAIS

José Ribeiro de Carvalho¹; Meiriane Cristina Faria Soares Lima²; Ligiane Rios Gouvea³; Silvéria Neves de Paula e Souza⁴

1 José Ribeiro de Carvalho, Bolsista (IFMG), Técnico em Química Integrado, IFMG Campus Betim, Betim - MG; joseribeiro2610@gmail.com

2 Meiriane Cristina Faria Soares Lima: Pesquisadora do COLTEC/ UFMG, meirianefaria@gmail.com.br

3 Ligiane Rios Gouvea: Pesquisadora do IFMG, Campus Betim; ligiane.gouvea@ifmg.edu.br

4 Silvéria Neves de Paula e Souza : Pesquisadora do IFMG, Campus Betim; silveria.souza@ifmg.edu.br

Palavras-chave: Poliacrilamida, níquel, remediação ambiental

Área do Conhecimento (CNPq): Química/ Físico-química

RESUMO

Os reservatórios naturais vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, provenientes da atividade antrópica, que é reflexo de uma grande utilização das indústrias. A presença de metais contaminantes como o mercúrio, níquel e manganês tem impacto direto na saúde pública, já que esses metais são tóxicos para os ambientes aquáticos e para o ser humano. Considerando o exposto, é necessário o desenvolvimento de técnicas e métodos eficazes de remoção de metais em efluentes para um melhor desenvolvimento socioeconômico e ambiental. Uma possibilidade é o uso da poliacrilamida, um polímero da acrilamida. A prop-2-enamida (acrilamida) é uma molécula polifuncional que contém uma ligação vinílica e um grupo amida. A dupla ligação da acrilamida é suscetível a várias reações químicas, incluindo a polimerização. O polímero formado pode ser usado para se coordenar a diferentes íons metálicos através do oxigênio e/ou nitrogênio. Neste trabalho, sintetizou-se uma poliacrilamida e determinou-se sua massa molar, utilizando um viscosímetro de queda de bola (Gimont). O resultado obtido foi de $4,21 \times 10^4$ g/mol. Em seguida, foram preparadas curvas de calibração para a determinação indireta da interação poliacrilamida com Mn^{2+} . O método espectrométrico baseia-se na formação de um complexo entre o íon metálico e a ditizona. Para isso, foram colocadas em contato soluções aquosas de cloreto de manganês nas concentrações de 1 a 5 mg/L com uma solução de ditizona dissolvida em tetracloreto de carbono na concentração de 8,05 mg/L. Após a separação de fases, a fase orgânica foi analisada em um espectrômetro na região do ultravioleta-visível. Observou-se que os valores de absorvância se mantiveram praticamente constantes em função das variações da concentração de manganês. Isto indica não haver interação da ditizona com o metal no tempo em que foi estabelecido o contato entre as substâncias. Em estudos futuros, será testado o tempo de interação Mn^{2+} /ditizona ou o manganês será substituído pelo níquel, utilizando o mesmo método. Após a construção da curva de calibração, soluções de concentrações

diferentes do íon metálico escolhido serão colocados em contato com a macromolécula para a determinação indireta da concentração de Mn^{2+} que interagiu com o policarilamida.

INTRODUÇÃO:

Os reservatórios naturais vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, provenientes da atividade antrópica, que é reflexo de uma grande utilização das indústrias. A presença de metais contaminantes como o mercúrio, níquel e manganês tem impacto direto na saúde pública. Esses metais são tóxicos para os ambientes aquáticos em geral e para o ser humano, se ingeridos em determinadas quantidades. Logo, existe uma necessidade de controle desses contaminantes a fim de prevenir a degradação da qualidade da água (SIQUEIRA, 2005).

Em novembro de 2015 ocorreu o rompimento da barragem de fundão, da mineradora Samarco, construída para acomodar os rejeitos provenientes de atividade de extração de ferro da região, no distrito de Bento Rodrigues. O rompimento provocou uma enxurrada de lama que percorreu mais de 800 km de distância e atingiu o Rio Doce, que percorre uma distância de 853 km, drenando uma bacia hidrográfica de 83.431 km² (71.852 km² em Minas Gerais e 11.579 km² no Espírito Santo) (ANA, 2001).

Com o rompimento, todo o ecossistema envolvido pelo rio e as regiões atingidas pela lama foram afetados pela existência de metais contaminantes como Pb, As, Ni, Cu, Al e Mn, sendo todos determinados em concentrações acima dos valores máximos permitidos pela legislação brasileira vigente (CARVALHO, 2017). Tais acontecimentos exigem métodos eficazes de remoção dos metais em efluentes, sendo possível sua complexação com moléculas orgânicas que possuam disponíveis pares de elétrons.

A acrilamida (prop-2-enamida) é uma molécula polifuncional que contém uma ligação vinílica e um grupo amida, cuja fórmula estrutural é mostrada na Figura 1. A dupla ligação da acrilamida é suscetível a várias reações químicas, incluindo adição nucleofílica, Diels-Alder e reação via radical livre. Ela também é capaz de se coordenar a alguns íons metálicos através do oxigênio e/ou nitrogênio. À temperatura ambiente é um composto cristalino branco, solúvel em água, álcool e acetona, mas insolúvel em benzeno e heptanos (GIRMA, 2005).

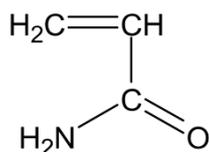


Figura 1: Estrutura da acrilamida.

A acrilamida é utilizada mundialmente para a síntese de poliacrilamida (Figura 2). A palavra poliacrilamida e o acrônimo "PAM" são termos químicos genéricos que se referem a uma ampla classe de

compostos. Há centenas de formulações de PAM que variam quanto ao comprimento da cadeia polimérica, ao número e tipos de substituições de grupos funcionais, bem como quanto à configuração molecular, podendo ser linear ou reticulada. A classe de PAM reticuladas são absorventes de água, mas não são solúveis em água. Já as PAM solúveis em água são nominalmente "lineares", embora possam estar enoveladas, quer devido a substituições ao longo da cadeia, ou como resultado de eletrólitos em água que levam à solvatação (SOJKA, 2007).

Os polímeros solúveis em água são bem conhecidos por suas propriedades de espessamento de soluções aquosas. A poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM) (Figura 2b) contendo ácido acrílico é um exemplo desses polímeros. De modo geral, os valores de viscosidade de soluções de HPAM aumentam à medida que a massa molecular média do polímero aumenta. Entretanto, HPAM de alta massa molecular pode ser degradada irreversivelmente a altas taxas de cisalhamento diminuindo sua viscosidade. Além disso, HPAM é altamente sensível à presença de sais reduzindo drasticamente sua capacidade espessante. Esse efeito é atribuído às cargas que levam a uma redução na repulsão eletrostática e, portanto a uma expansão menos significativa das cadeias poliméricas em solução. A consequência é um menor volume hidrodinâmico e conseqüentemente menor viscosidade (GUO, 2008). No entanto, essas cargas é que permitem a interação com cátions como o Hg^{2+} e Ni^{2+} .

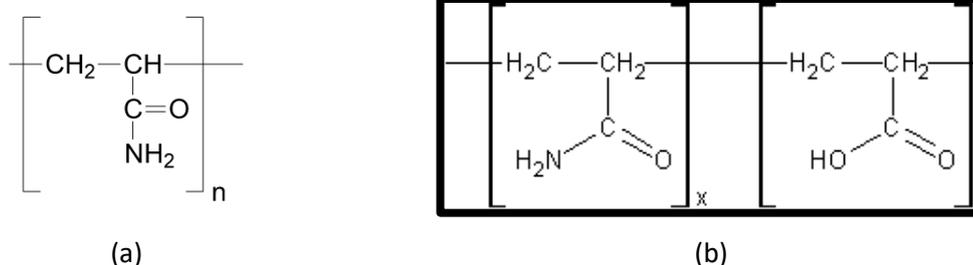


Figura 2: (a) Estrutura da unidade monomérica da poliacrilamida (PAM), (b) estrutura da cadeia polimérica de uma poliacrilamida parcialmente hidrolisada (HPAM).

METODOLOGIA:

- **Materiais e Reagentes**

- | | |
|--|---|
| – Álcool etílico P.A - NEON | – Béqueres de diferentes volumes |
| – Acetona P.A - Êxodo científica | – Vidros de relógio |
| – Água destilada | – Bastões de vidro |
| – Persulfato de amônio P.A.– NEON | – Balões volumétricos de diferentes volumes |
| – Ditizona P.A - VETEC | – Tubos de ensaio |
| – Cloreto de Manganês (Tetrahidratado) P.A - VETEC | – Micropipetas de diferentes volumes |
| – Tetracloroeto de Carbono P.A - SYNTH | – Balança Analítica - MARTE Científica ATY224 |
| – Acrilamida 98% - SIGMA ALDRICH | |

- Placa de agitação/aquecimento – SOVEREIGN
- Espectrômetro UV-vis (monofeixe) Femto, Cirrus 80

- Viscosímetro de queda de bola (Gimont)

- **Preparação e caracterização do polímero:**

Foi pesada uma massa de 6,669 g de acrilamida, a qual acrescentou-se 60 mL de água, ficando sob agitação em balão de reação de 100 mL até a completa dissolução do monômero.

Em seguida, adicionou-se 324 mg de persulfato de amônio e 40 mL de etanol. A mistura ficou sob agitação por 4 h a 60 °C. O polímero foi, então, precipitado com 100 mL de acetona e redissolvido por três vezes. Em seguida, foi seco em estufa a temperatura de 40 °C.

- **Determinação da massa molar viscosimétrica média do polímero:**

A massa molar da poli(acrilamida) sintetizada foi determinada através de um viscosímetro de queda de bola (Gimont). Nesse, uma esfera de aço de densidade conhecida está em queda dentro do fluido, sob a ação da gravidade.

- **Curva padrão de Mn²⁺:**

Soluções aquosas de cloreto de manganês nas concentrações de 1; 2; 2,5; 3; 4 e 5 mg/L foram colocadas em contato com uma solução de ditizona em tetracloreto de carbono na concentração de 8,05 mg/L. Em tubos de ensaio foram colocados 5 mL de cada solução, tendo sido mantidos um tempo de contato de 1 minuto, utilizando o modo de agitação de um ciclo por segundo. Após a separação de fases, a fase orgânica foi analisada no espectrômetro na região do UV-vis, sendo o branco feito com tetracloreto de carbono.

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

- **Massa molar viscosimétrica média**

Foi preparada uma série da amostra de PAM com diferentes concentrações e para esse sistema foram feitas medidas de viscosidade em triplicata. Os resultados são a média das triplicatas de cada amostra e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Viscosidade e coeficiente de difusão para diferentes concentrações de CPAM.

Amostra	Concentração de PAM em água/ g L ⁻¹	Viscosidade Absoluta / cP	Viscosidade Reduzida (L.g ⁻¹)
1	5	0,17	0,03
2	10	0,48	0,05
3	15	0,88	0,06
4	20	1,33	0,07
5	25	1,84	0,07
6	30	2,46	0,08
7	40	4,32	0,11

Como esperado, a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de polímero (Figura 3). Para uma macromolécula com conformações variadas em solução, cada segmento pode estar sob a ação de um fluxo diferente (fluxo laminar), o que faz com que aumente a tensão de cisalhamento e, conseqüentemente, a viscosidade.

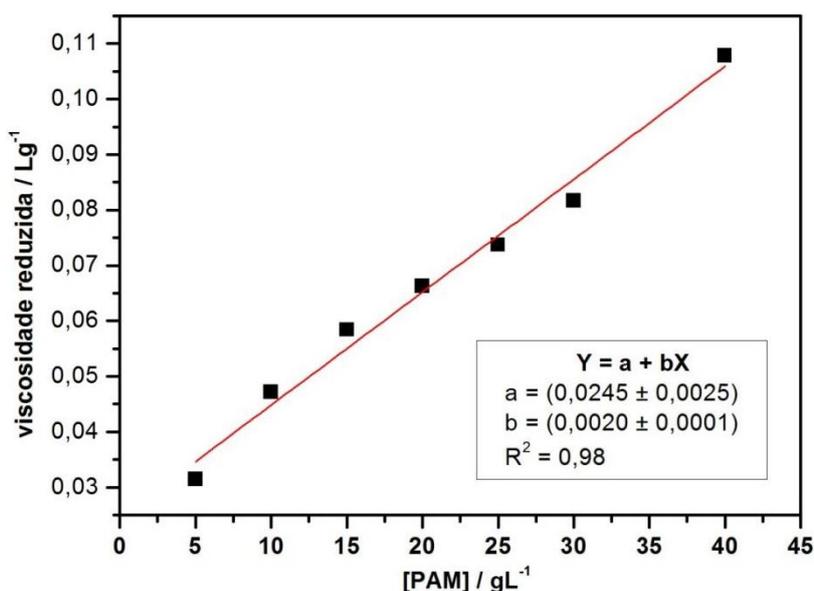


Figura 3: Relação entre a viscosidade reduzida e a concentração de PAM.

Com base no gráfico (Figura 3) e nas equações 1 e 2, determinou-se a massa molar viscosimétrica média da poliácridamida sintetizada como sendo $M_v = 4,21 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$\frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C$$

(equação 1)

$$[\eta] = K \overline{M_v^a}$$

(equação 2)

- **Interação Poli(acrilamida e Ditição com Mn^{2+}**

Após a síntese do polímero, foi construída a curva padrão de calibração, apresentada na Tabela 2. Com base na tabela percebe-se que os valores de absorvância se mantiveram praticamente constantes em relação às variações da concentração de manganês.

Tabela 2: Curva de calibração de concentração de Mn^{2+} com ditizona em CCl_4 .

Concentração (mg/L)	Absorbância (em 482 nm)
1	0,333
2	0,332
2,5	0,333
3	0,333
4	0,335
5	0,332

A partir das leituras de absorvância em função das diferentes concentrações de manganês, é possível concluir que a ditizona não interagiu com os íons metálicos no tempo de contato utilizado no experimento, indicando não haver formação de complexo com o Mn^{2+} . Serão realizados novos experimentos aumentando o tempo de interação. Caso não ocorra interação, serão testados outros íons metálicos como o níquel.

CONCLUSÕES:

Conclui-se que a poli(acrilamida foi sintetizada com sucesso, tendo obtido um polímero com massa molar média viscosimétrica de $4,21 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e que a ditizona não interagiu com o Mn^{2+} , inviabilizando a avaliação da interação poli(acrilamida com Mn^{2+} pelo método indireto, já que não foi possível construir a curva de calibração. Será testado, em etapas posteriores, um novo tempo de interação íon metálico/ditizona e o uso de outros íons como, por exemplo, o Ni^{2+} .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

BRASÍLIA, Agência Nacional de Águas- ANA. **Bacias Hidrográficas do Atlântico Sul – Trecho Leste: sinopse de informações do Rio de Janeiro, Espírito Santo, Bahia e Sergipe.** Brasília, 2001.

CARVALHO, M. S. et al.. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 3, p. 37-41, 2017.

GIRMA, K. B.; Lorenz, V.; Blaurock, S.; Edelmann, F. T. Coordination chemistry of acrylamide. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, p. 1283-1293, 2005.

GUO, Y. et al. Solution Property Investigation of Combination Flooding Systems Consisting of Gemini–Non-ionic Mixed Surfactant and Hydrophobically Associating Polyacrylamide for Enhanced Oil Recovery. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 2116-2123, 2012.

SIQUEIRA, G. W. et al. Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no Estuário de Santos SP/Brasil **Rev. Esc. Minas**, v. 58, no.4, p. 309-316, 2005.

SOJKA, R. E. et al. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management, in: D.L. Sparks (Ed.) **Advances in Agronomy**, v. 92, p. 75-162, 2007.