



## EFEITO DO pH NO ENVELHECIMENTO DE SOLUÇÕES FLOCULANTES POLIMÉRICAS

Luana M. da Luz<sup>1\*</sup>; Bruno F. Bergel<sup>1</sup>; Daniela de C. Osório<sup>1</sup>; Cristiane O. Rodrigues<sup>2</sup> e Ruth M. C. Santana<sup>1</sup>.

1 – Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Laboratório de Polímeros – LAPOL, Porto Alegre, RS.

luanaluz14@gmail.com

2 - Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre - UFCSPA.

**Resumo:** Poliacrilamidas hidrossolúveis são polímeros floculantes que possuem eficiência reduzida ao longo do seu envelhecimento, sendo que alguns parâmetros podem influenciar neste fenômeno, como, por exemplo, temperatura, concentração, pH, entre outros. Dentro deste contexto, o presente trabalho visou comparar o efeito do pH sobre o envelhecimento de soluções de floculantes a partir do método de viscosimetria para duas poliacrilamidas de carga aniônica e para uma poliacrilamida não-iônica. Os resultados mostram que o efeito de hidrólise continua a ocorrer mesmo com a alteração do pH para todas as poliacrilamidas, sendo que à pH 10,5 as poliacrilamidas possivelmente sofreram hidrólise alcalina, sendo observado que o pH mais indicado para floculação é o natural de cada poliacrilamida, onde as cadeias estão em uma conformação mais volumosa o que facilita o processo de adsorção sobre as partículas com subsequente agregação das mesmas, configurando uma floculação.

**Palavras-chave:** Poliacrilamida; Envelhecimento; Viscosidade; Hidrólise e pH.

### *pH Effect On The Ageing of Polymeric Flocculant Solutions*

**Abstract:** Water-soluble polyacrylamides are flocculating polymers that have reduced efficiency along their ageing, and some parameters may influence this phenomenon, such as temperature, concentration, pH, among others. In this context, the present work aimed to compare the effect of pH on the ageing of flocculant solutions from the viscosimetry method for two anionic charge polyacrylamides and for a nonionic polyacrylamide. The results show that the hydrolysis effect continues to occur even with the pH change for all polyacrylamides, and at pH 10.5 the polyacrylamides possibly underwent alkaline hydrolysis, and it is observed that the most suitable pH for flocculation is the natural one of each polyacrylamide, where the chains are in a more voluminous conformation which facilitates the adsorption process on the particles with subsequent aggregation the same, forming a flocculation.

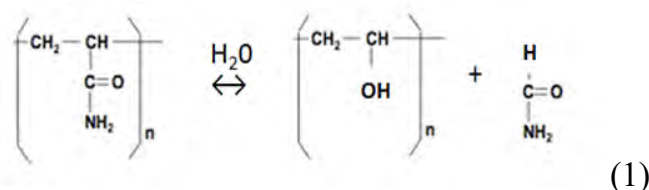
**Keywords:** Polyacrylamide; Ageing; Viscosity; Hydrolysis and pH.

### Introdução

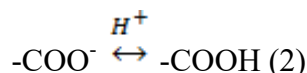
No âmbito do tratamento de água, na procura por substituições dos produtos mais frequentemente utilizados como sulfato de alumínio, por produtos mais ambientalmente corretos, estão os polímeros floculantes. Neste grupo se encaixam os polímeros sintéticos e os naturais solúveis em água [1]. Polímeros hidrossolúveis como, por exemplo, as poliacrilamidas, são encontrados com diferentes propriedades, podendo se apresentar com ou sem ionicidade, quando polieletrólitos podem ser catiônicos, aniônicos, não iônicos ou anfóteros [2].

Polímeros compostos de acrilamida podem ser encontrados com e sem anionicidade, sendo os copolímeros aniônicos compostos de monômeros de acrilamida e monômeros de ácido acrílico ou seus sais, também podem ser formados por hidrólise parcial da poliacrilamida, todos estes podem ser encontrados em diversas faixas de anionicidade [3]. Com o passar do tempo, as soluções de poliacrilamida hidrossolúveis tendem a reduzir sua viscosidade, isto ocorre pela ruptura do grupo

lateral até a própria das cadeias poliméricas devido à interação dos hidrogênios presentes no meio aquoso, conforme ilustrado na Eq. 1. Esta reação influencia o comportamento das macromoléculas em solução devido à redução de tamanho das cadeias, sendo este efeito percebido pela alteração na viscosidade, podendo ser denominado de *envelhecimento* [4], [5].



O comportamento dos polímeros hidrossolúveis em solução têm efeitos significativos na floculação e este comportamento está ligado a diversos fatores como, por exemplo, o pH da solução aquosa em que o polímero se encontra. Neste sentido, o pH influencia na conformação das macromoléculas, de modo que a mesma pode se apresentar de forma estendida (mais volumosa) para propiciar a floculação pelos grupos amida, dependendo dos grupos funcionais presentes nas cadeias. [6]. Ao se modificar o pH da solução adicionando íons  $\text{H}^+$  à solução que pode promover a diminuição do grau de dissociação do ácido acrílico, onde a reação pode ser visualizada na Eq. 2., diminuindo a repulsão entre os grupos iônicos da macromolécula e os conformando de forma menos volumosa o que pode reduzir suas propriedades de floculação pois a molécula não estará na forma estendida [6], [7].



Com a alcalinização da solução possivelmente ocorre à dissociação dos grupos iônicos, conforme Eq. 3 e Fig.1, onde os grupos  $\text{OH}^-$  adicionados tenderão à se unir com o hidrogênio presente no grupo funcional de ácido acrílico das cadeias que ainda não foram dissociadas, aumentando a dissociação destes grupos e promovendo uma conformação mais volumosa pelas repulsões intra e intermoleculares [8], [9].

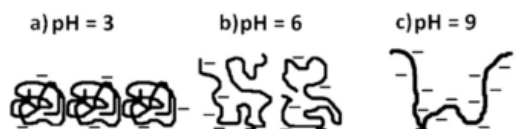
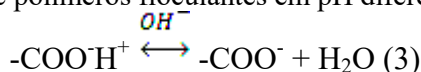
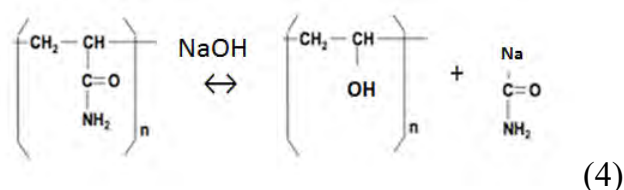


Figura 1: Comportamento de polímeros floculantes em pH diferentes. Fonte: [8]



Adicionalmente, a alcalinização da solução pode levar também a uma neutralização dos grupos iônicos pelos cátions do alcalinizante (como  $\text{Na}^+$ , por exemplo, quando utiliza-se  $\text{NaOH}$ ) presentes em excesso que aumentam a força iônica, resultando à uma conformação menos volumosa [10].

Uma possível reação que pode ocorrer é a hidrólise alcalina das macromoléculas, onde ao invés dos íons hidrônio interagirem com as macromoléculas, os íons  $\text{OH}^-$  quebram a cadeia e se ligam no carbocátion e os cátions ( $\text{Na}^+$ , por exemplo), se ligam ao carboânion, conforme a Eq. 4



Caso a reação de hidrólise alcalina ocorra, possivelmente será possível percebê-la pela alteração no pH que será reduzido com o tempo devido ao consumo de álcali.

## Experimental

As poliácridamidas utilizadas no presente trabalho são relatadas pelo fabricante com 40% em mol de carga aniônica (PA1), 0,5% em mol de carga aniônica (PA2) e poliácridamida não iônica (PNI). As amostras foram cedidas pela empresa SNF-Floerger® e foram preparadas de acordo com as recomendações do fabricante.

As análises de viscosimetria foram realizadas em banho de água à 25°C em viscosímetro capilar Ubbelohde (modelo I), utilizando um cronômetro digital para medição dos tempos de escoamento. As concentrações foram escolhidas para as amostras visando seguir os parâmetros de confiabilidade da análise, onde o tempo de escoamento entre 100-200 segundos [11]. Estas medidas foram realizadas em duplicata, por um período de uma semana de envelhecimento.

Soluções aquosas de 8,4%v.v<sup>-1</sup> HCl p.a. (Marca Neon®) e 4% p.v<sup>-1</sup> de NaOH p.a. (Marca Neon®) foram utilizadas para ajustes de pH das soluções nos valores de 3,5 e de 10,5, respectivamente logo após o preparo e utilizadas durante a semana de estudo. Medidas de pH foram realizadas com pHmetro portátil (modelo AK90, marca AKSO®).

## Resultados e Discussão

De acordo com os resultados da Fig. 2, é possível observar a variação da  $\eta_{sp.red.}$  em função do tempo a valores de pH 3,5 e natural para as três poliácridamidas estudadas, onde as concentrações foram escolhidas para manter a confiabilidade dos resultados. Pode-se observar que inicialmente a  $\eta_{sp. red.}$  das soluções PA1 e PA2 (pH 3,5) foi menor que aquela em pH natural (sendo este aproximadamente PA1 6,8, PA2 6,7 e PNI 6,2), isto possivelmente ocorreu devido à neutralização dos grupos iônicos das poliácridamidas aniônicas pelo fornecimento de íons H<sup>+</sup> que reagem imediatamente com os grupos iônicos, neutralizando e possibilitando uma conformação menos volumosa para as cadeias poliméricas e, portanto, facilitando o escoamento e causando o efeito de redução na viscosidade da solução [8]. O comportamento de envelhecimento continua a ocorrer com a adição de ácido, mas mais sutilmente que a pH natural, pois como podemos ver na Fig. 2 a viscosidade para os polímeros PA1, PA2 e PNI só se altera levemente com o passar do tempo diferentemente do que ocorre nas soluções poliméricas a pH natural.

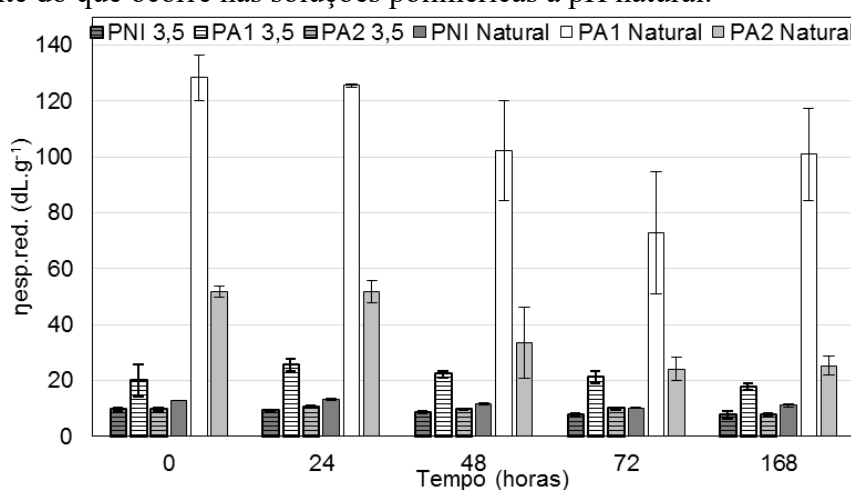


Figura 2: Influência do tempo sobre a  $\eta_{sp.red.}$  das soluções de PNI, PA1 e PA2 em pH natural e ácido com suas concentrações sendo respectivamente 0,03g.dL<sup>-1</sup>, 0,004g.dL<sup>-1</sup> e 0,0125g.dL<sup>-1</sup>.

Adicionalmente, a Fig. 3 mostra influência do tempo sobre a  $\eta_{sp.red.}$  das soluções de PNI, PA1 e PA2 em pH natural e alcalino. A PA1 e a PA2 em tempo inicial apresentaram viscosidade menor em pH 10,5 do que em pH natural (aproximadamente 6,5). Isto possivelmente ocorreu pelo excesso de cátions Na<sup>+</sup> que se associam aos grupos carboxílicos ionizados neutralizando-os e resultando em uma diminuição da viscosidade pela conformação menos volumosa das macromoléculas.

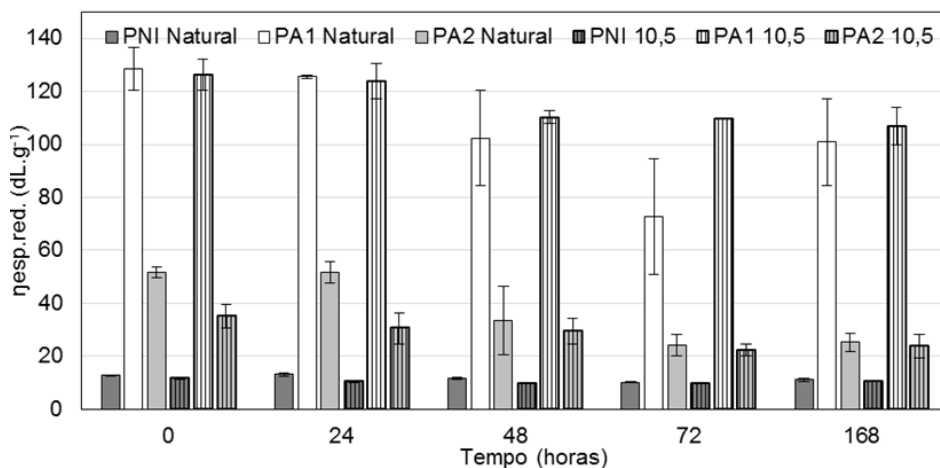


Figura 3: Influência do tempo sobre a  $\eta_{sp.red.}$  das soluções de PNI, PA1 e PA2 em pH natural e alcalino com suas concentrações sendo respectivamente  $0,03g.dL^{-1}$ ,  $0,004g.dL^{-1}$  e  $0,0125g.dL^{-1}$ .

O efeito do envelhecimento nas poliacrilamidas PA1, PA2 e PNI em pH 10,5 ocorreu de forma similar à pH natural, de modo que com o passar do tempo foi observada a redução da viscosidade, possivelmente devido à uma hidrólise alcalina.

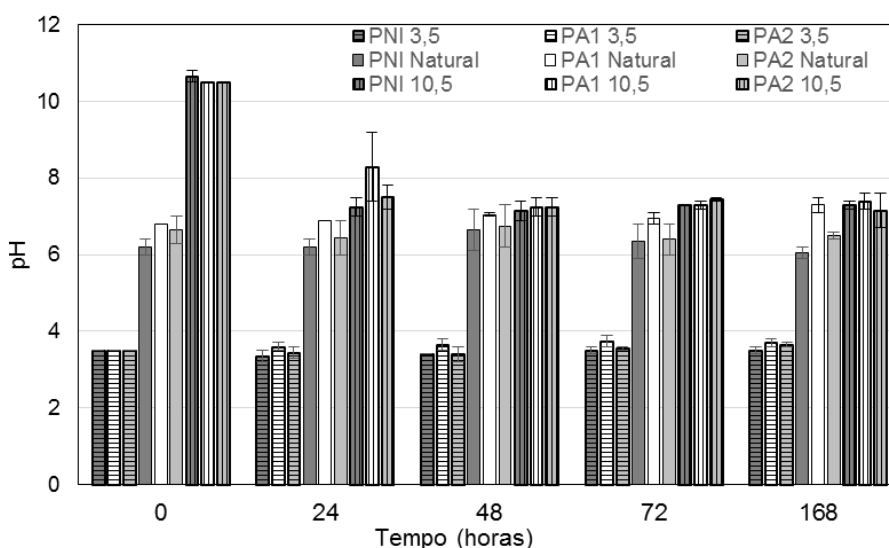


Figura 4: Influência do tempo sobre o pH das soluções de PNI, PA1 e PA2.

A Fig. 4 mostra a influência do tempo sobre o pH das soluções, onde o pH não se modifica significativamente com o passar do tempo para as poliacrilamidas estudadas em pH natural e 3,5, mas em contra ponto á pH 10,5 temos uma redução do pH ao longo do período avaliado para as três poliacrilamidas estudadas até atingirem aproximadamente pH 7 à 168 horas. Possivelmente, este efeito também ocorreu devido a uma hidrólise alcalina.

## Conclusões

O pH altera o comportamento das poliacrilamidas aniônicas em solução, de modo que em meio ácido ocorre redução da viscosidade, possivelmente, devido à neutralização dos grupos iônicos das cadeias poliméricas. Por outro lado, quando alcalinizadas, as soluções aniônicas têm seus grupos iônicos neutralizados pelos íons  $Na^+$  presentes devido ao deslocamento do equilíbrio químico e, desta forma, ocorre um valor menor de viscosidade em pH natural. A poliacrilamida não iônica não apresenta alterações significativas em sua viscosidade com a alteração do pH.

Todas as poliacrilamidas estudadas sofreram o efeito de envelhecimento ao longo das horas, mesmo que com a alteração de pH. Deste modo, quanto mais rápida a utilização da solução polimérica, melhor será sua eficiência na floculação, pois as cadeias estarão melhor preservadas. Quanto o pH de utilização, o pH natural apareceu como sendo o mais indicado, pois é nele que ocorre o maior volume hidrodinâmico que facilita a floculação pela aproximação dos grupos amida.

### Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES pela bolsa de fomento a pesquisa, ao Unilasalle, a UFSCPA, ao laboratório de materiais poliméricos da UFRGS - LAPOL pela infraestrutura e materiais e ao SIBRATEC.

### Referências Bibliográficas

- [1] B. Bolto and J. Gregory, "Organic polyelectrolytes in water treatment," vol. 41, pp. 2301–2324, 2007.
- [2] H. Ohde, C. M. Wai, and J. M. Rodriguez, "The synthesis of polyacrylamide nanoparticles in supercritical carbon dioxide," *Colloid Polym. Sci.*, vol. 285, no. 4, pp. 475–478, 2007.
- [3] C. O. Rodrigues, "Mecanismos De Floculação Com Polímeros Hidrossolúveis, Geração De Flocos Aerados, Floculação Em Núcleos De Bolhas Floculantes E Aplicações Na Separação De Partículas Modelos Por Flotação," UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2008.
- [4] A. T. Owen, P. D. Fawell, and J. D. Swift, "The preparation and ageing of acrylamide/acrylate copolymer flocculant solutions," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 84, no. 1–4, pp. 3–14, 2007.
- [5] E. Arinaitwe and M. Pawlik, "A role of flocculant chain flexibility in flocculation of fine quartz. Part I. Intrinsic viscosities of polyacrylamide-based flocculants," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 124, pp. 50–57, 2013.
- [6] J. M. Klein, "Polímero eletrólito derivado de goma de cajueiro para uso como floculante no tratamento de efluentes. Tese (Doutorado). Porto Alegre/RS.," UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2015.
- [7] J. J. Shea, *Surfactants And Polymers In Aqueous Solutions*, vol. 14, no. 5. 1998.
- [8] M. Wiśniewska, S. Chibowski, and T. Urban, "Modification of the alumina surface properties by adsorbed anionic polyacrylamide-Impact of polymer hydrolysis," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 21, pp. 925–931, 2015.
- [9] C. Rattanakawin and R. Hogg, "Viscosity behavior of polymeric flocculant solutions," *Miner. Eng.*, vol. 20, no. 10, pp. 1033–1038, 2007.
- [10] E. Arinaitwe, "Characterization of Industrial Flocculants Through Intrinsic Viscosity Measurements," The University of British Columbia, 2008.
- [11] E. B. Mano and L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, 2.ed. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2004.