



Título do Trabalho: Avaliação da Interação Poli(acrilamida)/Hg⁺² em Meio Aquoso

Autor (es): Samuel Henrique Teixeira Rodrigues, Meiriane Cristina Faria Soares Lima
Ligiane Rios Gouvea

Palavras-chave: Poli(acrilamida), mercúrio, remediação ambiental, complexos, metodologia

Campus: Betim

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

Bolsa: PIBIC Jr

Órgão Financiador: Instituto Federal de Minas Gerais

RESUMO

Existe uma necessidade de controle de contaminantes a fim de prevenir a degradação da qualidade da água. A maioria dos metais é pouco solúvel em água e, por isso, encontra-se em baixas concentrações no ambiente aquático. Porém, o mercúrio é capaz de apresentar espécies químicas estáveis no meio, o que pode causar a sua bioacumulação. Por isso, existe a necessidade de métodos eficazes de remoção do metal em efluentes, sendo possível sua complexação com moléculas orgânicas que possuam pares de elétrons disponíveis. A acrilamida (2-propanoamida) é uma molécula polifuncional. A dupla ligação da acrilamida é susceptível a várias reações químicas, inclusive de polimerização, e capaz de se coordenar a alguns íons metálicos através do oxigênio e/ou nitrogênio. Face ao interesse sócio-econômico-ambiental de remoção de mercúrio o presente trabalho tem por objetivo estabelecer um método por complexação de polímeros baseados em acrilamida na remoção de mercúrio de ambientes contaminados. Neste trabalho sintetizou-se uma poli(acrilamida) que apresentou massa molar viscosimétrica média de $4,21 \times 10^4$ g/mol. Construiu-se a curva de calibração do complexo de ditizona e mercúrio para determinação indireta de mercúrio no qual se utilizou 482 nm que foi absorbância máxima apresentada pelo complexo. A poli(acrilamida) foi colocada em contato com Hg²⁺ e em seguida, a mistura foi colocada em contato com a solução de ditizona. Observou-se que a ditizona teve preferência na complexação frente ao polímero.

INTRODUÇÃO:

Os reservatórios naturais vêm sendo depositários de uma variedade de subprodutos, provenientes da atividade antrópica que é reflexo de uma grande utilização da indústria. A presença de metais pesados, dentre eles o mercúrio, tem impacto direto na saúde pública. Existe uma necessidade de controle desses contaminantes a fim de prevenir a degradação da qualidade da água [1].

A maioria dos metais é pouco solúvel em água e, por isso, encontra-se em baixas concentrações no ambiente aquático. Porém, o mercúrio é capaz de apresentar espécies químicas estáveis no meio, o que pode causar a sua bioacumulação. O principal estado de oxidação do mercúrio é +2 e pode atingir sua forma mais tóxica (metil-mercúrio) em solução. Isso ocorre porque esse metal é o único capaz de se acumular progressivamente ao longo da cadeia trófica, o que dificulta a sua detecção e possível tratamento dos danos causados. Essa característica pode levar a uma grave exposição ambiental e intoxicação por mercúrio. A exposição a esse metal pode causar ataxia, sensação de depressão periférica, disfunção dos membros e modo de andar, além de ser um agente teratogênico [2,3,4,5]. Tais características exigem métodos eficazes de remoção do metal em efluentes, sendo possível sua complexação com moléculas orgânicas que possuam disponíveis pares de elétrons.



A acrilamida (2-propanoamida) é uma molécula polifuncional que contém uma ligação vinílica e um grupo amida (Figura 1). A dupla ligação da acrilamida é susceptível 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. A temperatura ambiente é um composto cristalino branco, solúvel em água, álcool e acetona, mas insolúvel em benzeno e heptanos [6].

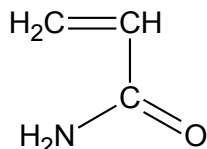


Figura 1: Estrutura da acrilamida.

A acrilamida é utilizada mundialmente para a síntese de poli(acrilamida) (Figura 2a). A palavra poli(acrilamida) e o acrônimo "PAM" são termos químicos genéricos que se referem a uma ampla classe de compostos. Há centenas de formulações de PAM. Elas 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. PAM reticuladas são absorventes de água, mas não são solúveis em água. 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 [7]. Certamente, considerando todos os polímeros solúveis em água de uso comercial, a PAM é a mais usada dentre o grupo dos polímeros sintéticos.

Polímeros solúveis em água são bem conhecidos por suas propriedades de espessamento de soluções aquosas. A poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada (HPAM) (Figura 2b) contendo ácido acrílico é um exemplo desses polímeros [8]. 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 [8]. No entanto, essas cargas é que permite a interação da mesma com cátions como o mercúrio 2+.

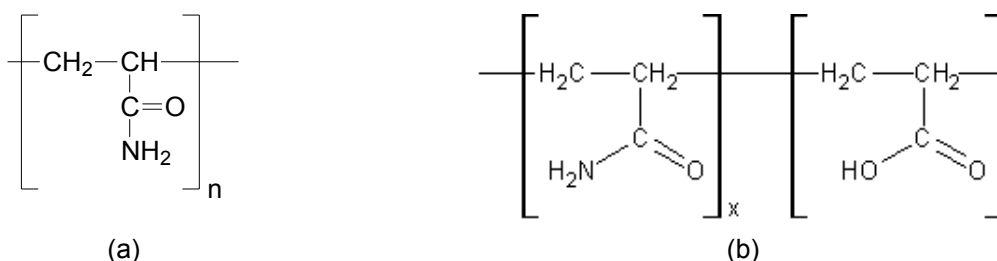


Figura 2: Estrutura da (a) unidade monomérica da poli(acrilamida) (PAM), da cadeia polimérica de uma e (b) poli(acrilamida) parcialmente hidrolisada (HPAM)

Face ao interesse sócio-econômico-ambiental de remoção desse mercúrio o presente trabalho tem por interesse estabelecer um método por complexação de poli(acrilamida) na remoção de mercúrio de ambientes contaminados.



Procedimentos:

- Preparação e caracterização do polímero:

A síntese da poli(acrilamida) foi feita via radical livre de maneira semelhante à referência [9]. Os reagentes, 6,6753g de Acrilamida – 99% - Sigma Aldrich e 60 mL de água destilada foram colocados sob agitação, em um balão reacional de 100 mL que estava dentro de uma cuba de vidro com água, sobre uma Placa de agitação/aquecimento – SOVEREIGN, até a dissolução do monômero, em seguida adicionou-se 321,7mg de Persulfato de amônio P.A. – NEON e 40 mL de Etanol P.A. – VETEC . A mistura ficou sob agitação por 4 h a 60 °C. O polímero foi então precipitado com 100 mL de Acetona P.A. - LABSYNTH e redissolvido por três vezes. Em seguida foi seco em estufa a temperatura de 40 °C, fornecendo um rendimento 72,3%, quando comparado a massa do monômero utilizada. As soluções preparadas de poli(acrilamida) foram armazenadas em balões volumétricos de 25 mL.

- 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.

- Espectroscopia na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)

As medidas de UV-vis foram feitas em um espectrômetro UV-vis da FEMTO CIRRUS 80. Utilizou-se a absorbância como parâmetro, numa faixa de 200 a 1000 nm e uma resolução de 0,5 nm. O solvente utilizado foi clorofórmio e algumas vezes água destilada dependendo a análise a ser realizada.

- Curva de calibração

Soluções aquosas de Cloreto de Mercúrio (HgCl_2) – CETEP – MG na faixa de concentração de 1 a 5 mg/L foram colocadas em contato com uma solução de Ditizona – NEON em Clorofórmio – LABSYNTH na concentração de 8,05 mg/L. Em um frasco de vidro de 20 mL com tampa. Foram colocados 5 mL com o auxílio de uma pipeta graduada de cada solução tendo sido mantido 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 clorofórmio. A Figura 3 apresenta as amostras preparadas para construção da curva de calibração. É possível perceber que a ditizona em contato com o mercúrio forma um complexo de cor alaranjado.

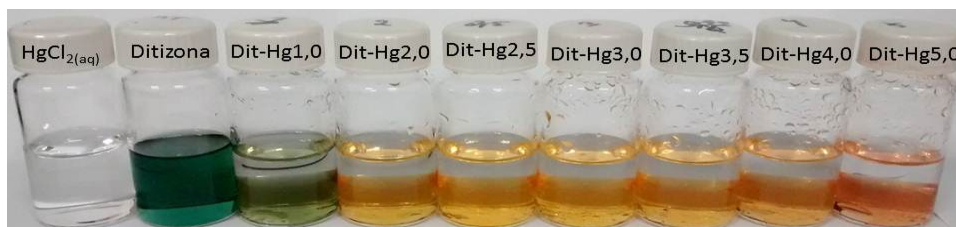


Figura 3: Amostras utilizadas e preparadas para a construção da curva de calibração.

Legenda: Dit: ditizona, PAM: poli(acrilamida), Dit-Hg: complexo de ditizona e mercúrio II, número: indica as diferentes concentrações do sal de mercúrio utilizado.



- Avaliação da interação macromolécula/Hg²⁺:

A determinação da quantidade de mercúrio removida foi feita através do método indireto – medida da concentração de mercúrio remanescente na solução aquosa. Utilizando-se da curva de calibração construída.

Para formação do complexo macromolécula/Hg²⁺, a solução aquosa da macromolécula/HgCl₂ foi colocada em frasco de 20mL com tampa. A concentração da solução aquosa de cloreto de mercúrio foi de 3mg/L, da ditizona foi de 8,05 mg/L e da poliacrilamida foi de 5g/L. Inicialmente colocou-se 5 mL da solução polimérica em contato com 5mL da solução do sal de mercúrio. Essa foi agitada por 1 min e deixada em contato por mais 5min. Em seguida foi adicionado 5 mL de ditizona. A mistura foi agitada e deixada em repouso até a separação de fase. A fase orgânica foi analisada no espectrômetro UV-vis. O modo de agitação utilizado será de um ciclo por segundo (entende-se como um ciclo, movimento manual de subida e descida do funil de separação).

RESULTADOS E DISCUSSÕES:

- **Determinação da massa molar do polímero**

Foi preparada uma série da amostra de PAM com diferentes concentrações, conforme especificado na tabela 1. Para esse sistema foram feitas medidas de viscosidade e os resultados são apresentados na tabela 1. A medida da viscosidade foi feita em triplicata. Vale ressaltar que a viscosidade reduzida é calculada dividindo-se a viscosidade específica pela concentração da solução.

Tabela 1: Viscosidade Absoluta e Viscosidade Reduzida para diferentes concentrações de PAM

Amostr a	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. 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.

A viscosidade de soluções diluídas é função do volume hidrodinâmico do soluto na solução; quanto maior a massa molar, mais viscosa é a solução. Medidas da viscosidade de soluções poliméricas diluídas permitem o cálculo da massa molar viscosimétrica média [10].

A viscosidade intrínseca de uma solução é proporcional, basicamente, à média do tamanho ou extensão das moléculas no espaço de um polímero e se relaciona empiricamente com a massa molecular para polímeros



lineares. Partindo então da viscosidade intrínseca, podemos chegar à viscosidade reduzida, que é um dos importantes parâmetros para se determinar a massa molar média do polímero a ser utilizado.

A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) pode ser determinada fazendo um gráfico onde se extrapolam a viscosidade a diluição infinita dentro de uma série de soluções do polímero. Empregando a equação de Huggins (equação 23):

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

(equação 1)

onde C é a concentração (g dL^{-1}), $[\eta]$ é viscosidade intrínseca e η_{esp} é a viscosidade específica

Na prática a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) se relaciona com a massa molar média viscosimétrica (M_v) mediante a relação empírica conhecida como Mark-Howink-Sakurada (equação 2)

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

(equação 2)

onde K e a são constantes que dependem do sistema polímero-solvente-temperatura.

De posse dos dados da figura 4, é possível determinar que $[\eta]$ é $24,51 \text{ L.g}^{-1}$. Sabendo que $K = 4,9 \times 10^{-3}$ e $a = 0,8$ [11] foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média do polímero (M_v) que é de $4,21 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$.

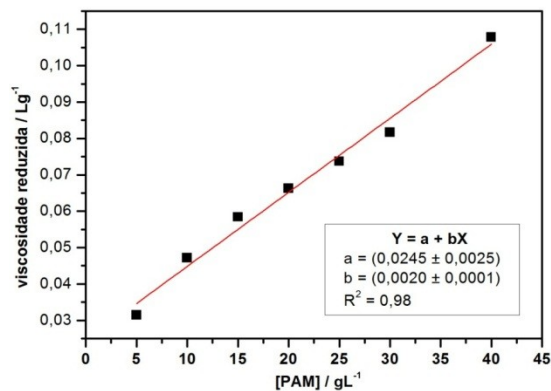


Figura 4: Relação entre a viscosidade reduzida e a concentração de PAM.

- **Curva de calibração**

A Figura 5 apresenta os espectros na região do ultravioleta-visível dos complexos de ditizona-Hg em que o Hg^{2+} apresenta diferentes concentrações.

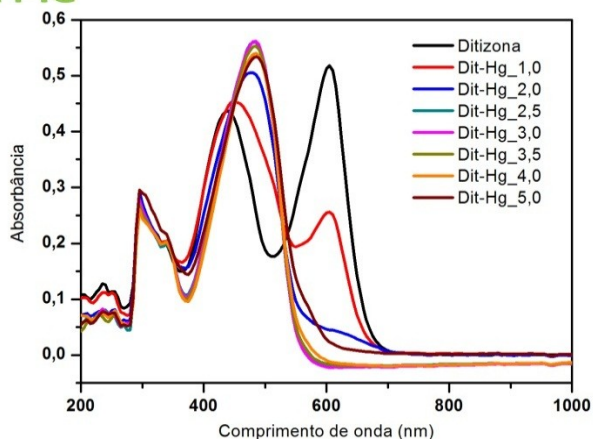


Figura 5: Espectros na região UV-vis obtidos para construção da curva de calibração

Com a curva de calibração, é possível a percepção da complexação do mercúrio com a ditizona. Foi necessário determinar um comprimento de onda adequado para a construção da curva padrão de intensidade de absorbância em função da concentração de mercúrio. Observou-se que no comprimento de 482 nm é a absorbância máxima para o complexo, sendo este o comprimento de onda escolhido para construção da curva de calibração (Figura 6). Ainda é possível observar na Figura 5 que, à medida que se aumenta a concentração de íon mercúrio, ocorre um deslocamento das bandas para as regiões de maior comprimento de onda, isso se dá por conta da coloração resultante da complexação, como apresentado na Figura 03. Logo, à medida que se aumenta a concentração dos íons mercúrio a intensidade da coloração do sistema muda, indo do verde para o laranja, chegada até a uma coloração laranja-avermelhada., por isso, há um deslocamento das curvas para regiões de maiores comprimento de onda.

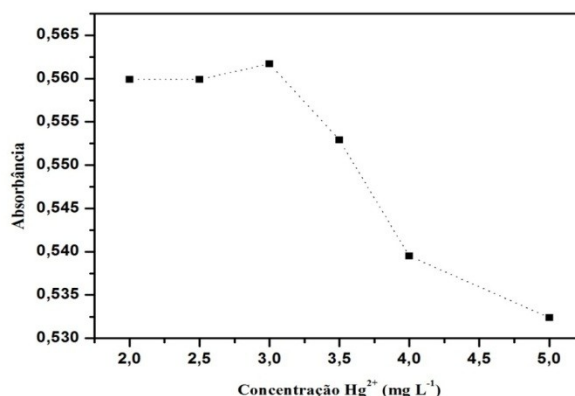


Figura 6: Curva padrão de absorbância do complexo em função da concentração de Hg^{2+}

Com a análise da curva padrão apresentada acima, é possível perceber que a medida que a concentração de íons mercúrio em solução aumenta, a absorbância diminui e ainda que houve a máxima absorbância pelo complexo formado com a ditizona quando a concentração de mercúrio foi de $3mg.L^{-1}$ e que antes disso não houve formação significativa de complexo. Por isso, escolheu-se essa concentração para análise da interação do mercúrio com a poliácridamida.

- **Avaliação da interação macromolécula/ Hg^{2+}**



A Figura 7 mostra o espectro de absorvância do complexo Ditizona-Hg, após a solução de mercúrio ter ficado em contato com a solução de poliacrilamida como explicado anteriormente no procedimento. Através da curva é possível perceber que a absorvância do complexo em 482 nm é de aproximadamente 0,55. Esse valor, na curva de calibração, corresponde a uma concentração de aproximadamente 3 mg/L que foi exatamente a concentração da solução de mercúrio colocada em contato com a poliacrilamida. Isso indica que nas condições utilizada a ditizona conseguiu complexar com aproximadamente todo o mercúrio disponível. Indicando que ela tem uma preferência frente à poliacrilamida. Pode-se observar que a curva abaixo se assemelha à curva de calibração que continha Ditizona e mercúrio, logo, entende-se que o polímero não complexou o mercúrio em solução.

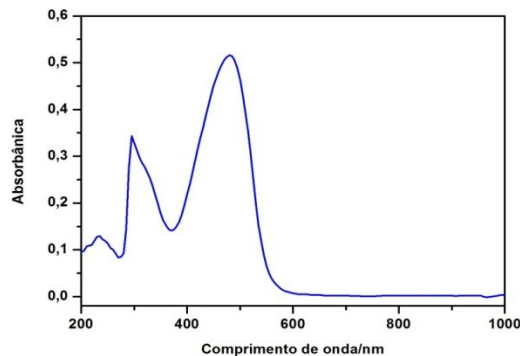


Figura 7: Absorvância do complexo PAM - Hg²⁺- Ditizona, em clorofórmio.

CONCLUSÕES:

Neste trabalho a poliacrilamida foi sintetizada e sua massa molar viscosimétrica média determinada como $4,21 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$. Preparou-se a amostras para construção da curva de calibração em que foi possível observar que a medida que a concentração de mercúrio aumenta, a absorvância medida no máximo da curva do espectro (482 nm) diminui e ainda que o complexo formado entre a ditizona e o mercúrio apresenta coloração laranja. A poliacrilamida foi colocada em contato com o cátion bivalente de mercúrio a fim de quantificar sua interação com mesmo através de um método indireto. Foi possível observar que a ditizona usada para quantificar o mercúrio que não interagiu com a PAM teve preferência na complexação. Mostrando que um faz-se necessário a utilização de outro complexante ou ainda a utilização do método direto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] SIQUEIRA, G. W.; BRAGA, E. S.; PEREIRA, S. F. P.; SILVA, E. Distribuição do mercúrio em sedimentos de fundo no Estuário de Santos SP/Brasil. *Rev. Esc. Minas*, Ouro Preto, vol.58 no.4, 2005.
- [2] BARROCAS, P. R., WASSERMAN, J. C. O mercúrio na baía de Guanabara; uma visão histórica. *Geochimica Brasiliensis*, v. 9, n.2, p.115-127, 1995.
- [3] MOORE, J. W., RAMAMOORTH, S. Heavy metals in natural waters. *Springer-Verlag*, p. 268, 1984.
- [4] LACERDA, L. D., MENEZES, C. F. de. O mercúrio e a contaminação de reservatórios no Brasil. *Ciência Hoje*, v. 19, n.110, p. 43-39, 1995.
- [5] USPHS. Public Health Service. Toxicological profiles for Hg, Zn, Cr, Cu and Ni. Agency for Toxic Substances and Disease Registry's, 1997. (CD-ROOM).
- [6] GIRMA, K. B.; LORENZ, V.; BLAUROCK, S.; EDELMANN, F. T. Coordination chemistry of acrylamid. *Coordination Chemistry Reviews*, 249 p.1283-1293, 2005
- [7] SOJKA, R. E.; BJORNEBERG, D. L.; ENTRY, J. A.; LENTZ, R. D.; ORTS, W.J. Polyacrylamide in agriculture and environmental land management. *Advances in Agronomy*, vol 92, p. 75, 2007.
- [8] GUO, Y.; LIU, J.; ZHANG, X.; FENG, R.; LI, H.; ZHANG, J.; LUO, P. Investigation on Polymer Reutilization Mechanism of Salt-Tolerant Modified Starch on Offshore Oilfield. *Energy & Fuels*, vol. 26, p. 2116-2123, 2012.



- [9] LIU, Y.; GUAN, W.; LI, X.; HUANG, M. Synthesis of polyacrylamide-wrapped carbon nanotubes and their lubrication properties as water-based fluids. *Journal of Applied Polymer Science*. v. 106, p. 1–4, 2007.
- [10] CANEVAROLLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2002.
- [11] MUNK, P. et al. Some Solution Properties of Polyacrylamide. *Macromolecules* v. 13, p. 871-875, 1980.