



ACÇÃO DA ADIÇÃO DE ELETRÓLITOS NO ENVELHECIMENTO DE SOLUÇÕES DE POLIACRILAMIDAS HIDROSSOLÚVEIS

Luana M. da Luz^{1*}; Bruno F. Bergel¹; Daniela de C. Osório¹; Cristiane O. Rodrigues² e Ruth M. C. Santana¹.

*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: O comportamento de poliacrilamidas hidrossolúveis pode ser influenciado por diversos parâmetros, um destes é o chamado envelhecimento de solução que consiste no tempo entre a preparação da amostra e sua utilização. Para melhor utilização deste polímero, seja em floculação ou recuperação avançada de petróleo, este parâmetro vem sendo estudado por cientistas. Dentro deste presente trabalho, buscou-se estudar o efeito de envelhecimento de soluções de poliacrilamidas aniônicas e poliacrilamida não-iônica através de medidas de viscosidade das soluções aquosas e também em soluções salinas. Os resultados mostram que as soluções de poliacrilamidas apresentaram redução significativa na viscosidade devido à hidrólise. Pode-se verificar que ao se adicionar eletrólitos o processo de neutralização das cargas iônicas reduz o efeito da hidrólise, retardando o efeito do envelhecimento das soluções poliméricas possivelmente devido à conformação menos volumosa que restringe o acesso dos íons da água.

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

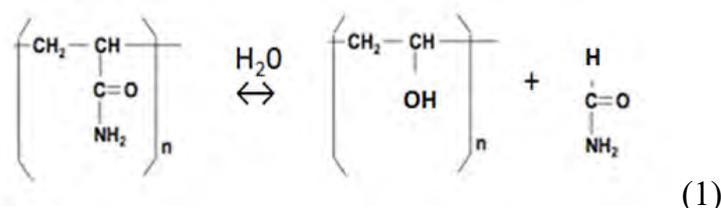
Action of the addition of electrolysts in the ageing of hydrosoluble polyacrylamides solutions

Abstract: The behavior of water-soluble polyacrylamides can be influenced by various parameters, one of them is the so-called ageing solution which consists of the time between the preparation of the sample and its use. For better use of this polymer in flocculation or advanced recovery of petroleum this parameter has been studied by scientists. Within this present work, we studied the aging effect of anionic polyacrylamide and nonionic polyacrylamide solutions through viscosity measurements of aqueous solutions and also in saline solutions. The results show that the polyacrylamide solutions showed significant reduction in viscosity due to hydrolysis. It can be seen that by adding electrolytes the ionic charge neutralization process reduces the effect of the hydrolysis by retarding the ageing effect of the polymer solutions possibly due to the less voluminous conformation restricting the access of the water ions.

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

Introdução

Polímeros hidrossolúveis a base de acrilamida podem ser aplicados em diversas áreas, como, por exemplo, floculação [1], [2] e recuperação avançada de petróleo. [3] Neste âmbito diversas informações quanto ao comportamento das poliacrilamidas em solução se fazem necessárias para se obter uma maior eficiência destes polímeros. De acordo com a literatura, as soluções poliméricas tendem a sofrer o que pode ser denominado de envelhecimento que ocorre devido à redução de tamanho das cadeias poliméricas pela hidrólise [4]. A hidrólise em poliacrilamidas possivelmente ocorre conforme Eq. (1), sendo assim ocorre a ruptura do grupo lateral pela ação da água e esse efeito pode ser visualizado na viscosidade da solução polimérica, que é reduzida com o passar do tempo.



A adição de eletrólitos à solução pode reduzir o efeito do envelhecimento de soluções de polímeros floculantes, pelo efeito que pode ser chamado de “blindagem”, ou seja, ao se dissociar em os íons do sal interagem com os grupos iônicos da macromolécula funcionando como contra íons, reduzindo a repulsão eletrostática e permitindo que a macromolécula se ajuste em uma conformação menos volumosa e menos suscetível ao efeito da hidrólise [4] [5]. A adição de eletrólitos a soluções de poliacrilamida é muito utilizada na determinação de massa molecular de polímeros para a obtenção da viscosidade intrínseca de soluções poliméricas e também é uma análise interessante para visualização do comportamento destas poliacrilamidas na presença de sais devido a sua aplicação como espessante na recuperação avançada de petróleo, onde entra em contato com água com teores de salinidade [6].

Nesse sentido o objetivo de este trabalho foi avaliar o efeito de envelhecimento de soluções de poliacrilamidas aniônicas e poliacrilamida não-iônica através de medidas de viscosidade das soluções aquosas e também em soluções salinas.

Experimental

As poliacrilamidas 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 poliacrilamida 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 deve estar entre 100-200 segundos e a viscosidade relativa deve estar entre 1,2 - 2,5 [7], [8]. Para análises sem a adição de eletrólitos as concentrações foram de 0,03g.dL⁻¹, 0,004g.dL⁻¹ e 0,0125g.dL⁻¹ respectivamente para PNI, PA1 e PA2. Já para análises com a adição de eletrólitos as concentrações utilizadas foram 0,03 g.dL⁻¹, 0,0125g.dL⁻¹ e 0,0125g.dL⁻¹ respectivamente para PNI, PA1 e PA2.

As medidas de viscosidade foram realizadas por um período de uma semana de envelhecimento (168h). Nas amostras com adição de eletrólitos utilizou-se NaCl (marca Neon®) adicionado no momento de preparação da amostra em uma concentração de 0,5M. Medidas de pH foram realizadas com pHmetro portátil (modelo AK90 e marca AKSO®).

Resultados e Discussão

Os resultados do monitoramento da viscosidade específica reduzida ($\eta_{sp.red.}$) para as poliacrilamidas aniônicas e não-iônica em função do tempo de envelhecimento podem ser visualizados na Fig. 1. Observa-se que a amostra PNI apresenta viscosidade inferior do que as demais, isso é provavelmente devido a PNI conter nenhuma ou baixíssimas quantidades de grupos aniônicos decorrentes de hidrólise do grupo amida durante sua fabricação, o que leva a uma conformação com menor volume hidrodinâmico devido à ausência de repulsões entre os grupos iônicos. [5].

A amostra PA1 apresenta $\eta_{sp.red.}$ superiores que as demais poliacrilamidas estudadas em todo o período avaliado, por mais que sua concentração seja inferior às demais. Isto se deve à presença de grupos iônicos na macromolécula que causam repulsões intra e intermoleculares

levando a conformações volumosas [9]. A PA2 tem $\eta_{sp.red.}$ intermediária entre PNI e PA1, pois contém mais grupos iônicos que a PNI e menos que a PA1.

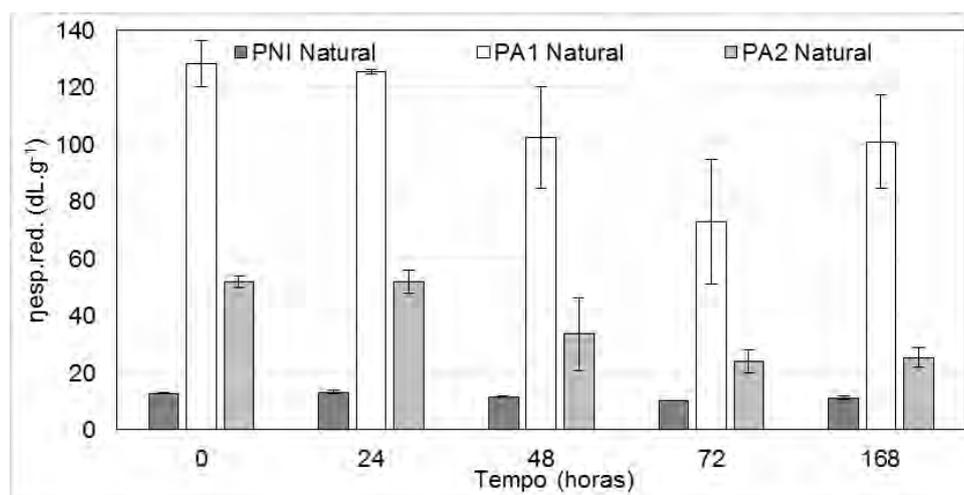


Figura 1. Variação da $\eta_{sp.red.}$ em função do tempo das soluções de PNI, PA1 e PA2 sendo suas concentrações respectivamente $0,03\text{g.dL}^{-1}$, $0,004\text{g.dL}^{-1}$ e $0,0125\text{g.dL}^{-1}$.

Todas as poliacrilamidas estudadas possivelmente sofrem hidrólise reduzindo sua $\eta_{sp.red.}$ com o passar do tempo. A PNI tem sua viscosidade específica reduzida de $12,64\text{ dL.g}^{-1}$ para $11,14\text{ dL.g}^{-1}$ tendo esta poliacrilamida uma variação mais sutil que as demais. A PA1 reduz sua $\eta_{sp.red.}$ de $128,31\text{ dL.g}^{-1}$ para $100,83\text{ dL.g}^{-1}$ e a PA2 de $51,82\text{ dL.g}^{-1}$ para $25,26\text{ dL.g}^{-1}$. Com o passar do tempo observa-se a redução da $\eta_{sp.red.}$ das soluções, possivelmente devido à progressiva hidrólise, o que permite uma maior facilidade no escoamento da solução, reduzindo o tempo de escoamento o que reflete em uma diminuição da viscosidade [10].

Influência da incorporação de eletrólitos

Conforme Fig. 2, observa-se a influência do tempo sobre a $\eta_{sp.red.}$ das soluções poliméricas estudadas, as soluções PA1 e PA2 reduzem sua $\eta_{sp.red.}$ de forma pronunciada com a adição de eletrólitos a solução. Isto ocorre, possivelmente, devido ao efeito de blindagem que reduz as repulsões entre os grupos iônicos da macromolécula, fazendo com que adquiram uma conformação menos volumosa que facilita o escoamento, o que diretamente reflete na menor viscosidade quando comparada aos valores mostrados na Fig. 1. [5]. A solução PNI não sofre alteração significativa na viscosidade com a adição de eletrólitos quando comparada à viscosidade natural por não conter grupos iônicos. A alteração na viscosidade para a solução PA1 se mostrou muito alta e assim, para manter a confiabilidade do resultado, para as análises de viscosidade com eletrólitos, teve-se que aumentar a concentração da solução, mas sua viscosidade continuou inferior do que a solução sem a adição de sal, o que demonstra o efeito da blindagem bem pronunciado para este polímero.

A adição de eletrólitos à solução reflete em uma proteção contra o envelhecimento, como pode ser visto na Fig. 2. Não é uma proteção completa, mas ocorre, pois a viscosidade reduz de uma forma bem menos pronunciada ao longo de todo o período avaliado (uma semana). Esse efeito de um leve envelhecimento da solução polimérica com a adição de eletrólitos ocorre devido ao efeito de blindagem, que além de produzir um efeito de redução na viscosidade também funciona como protetor à ação da hidrólise por uma conformação que dificulta a ação da água sobre o polímero.

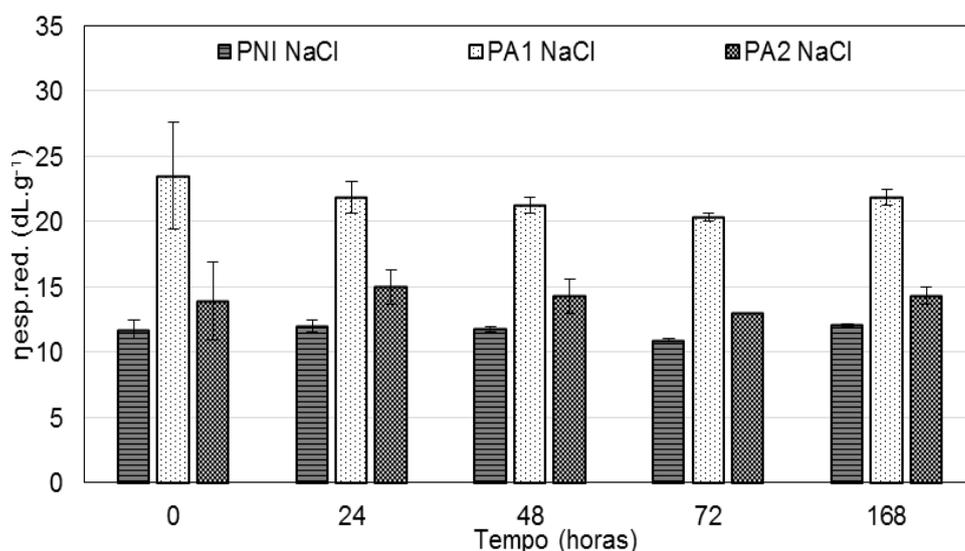


Figura 2: Influência do tempo sobre a $\eta_{sp.red.}$ das soluções de PNI, PA1 e PA2 em 0,5M de NaCl sendo suas concentrações $0,03 \text{ g.dL}^{-1}$, $0,0125 \text{ g.dL}^{-1}$ e $0,0125 \text{ g.dL}^{-1}$.

A Fig.3 apresenta a influência do tempo sobre a variação do pH das soluções poliméricas com e sem a adição de eletrólito. O pH das soluções com a adição de eletrólitos é ligeiramente menor que das soluções sem a adição eletrólitos e se mantém constante em função do tempo sem as pequenas variações que ocorrem nas soluções livres de sal.

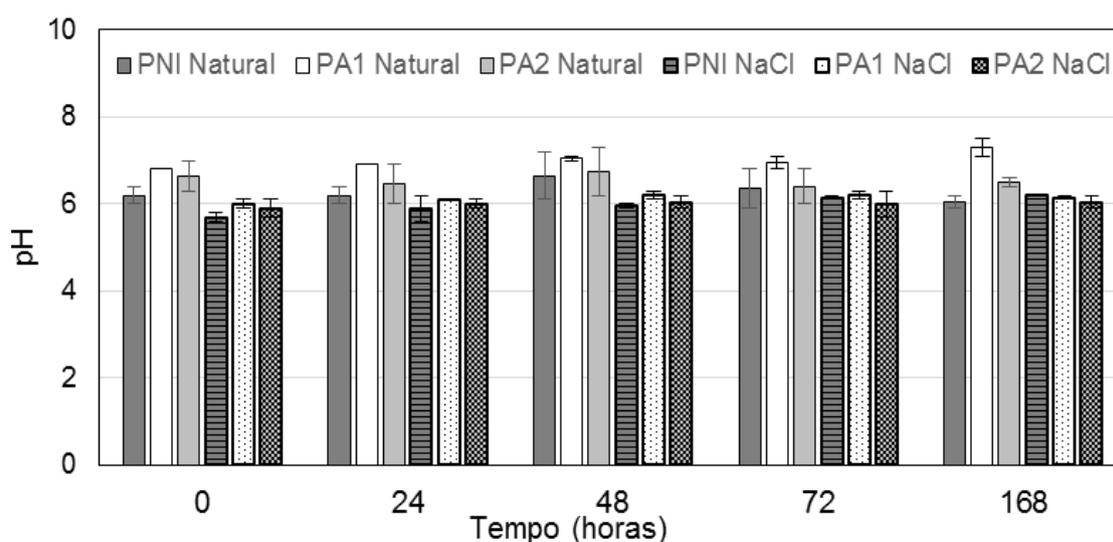


Figura 3: Influência do tempo sobre o pH das soluções poliméricas (PA1, PA2 e PNI) com e sem adição de eletrólitos.

Conclusões

As soluções de poliacrilamidas sem a adição de eletrólitos apresentaram redução significativa na viscosidade, possivelmente devido ao efeito da degradação por hidrólise. A adição de eletrólitos, o processo de neutralização das cargas iônicas reduz o efeito da hidrólise, retardando o efeito do envelhecimento das soluções poliméricas aniônicas. O pH se manteve constante em função do tempo, sem as pequenas variações que ocorrem nas soluções livres de sal, com a adição de eletrólitos as soluções poliméricas.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

- [1] B. Bolto and J. Gregory, “Organic polyelectrolytes in water treatment,” vol. 41, pp. 2301–2324, 2007.
- [2] 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.
- [3] Soares A. R. et all., “Caracterização de Poliacrilamidas Comerciais visano sua Aplicação Na Recuperação Avançada De Petróleo,” in *4º PDPETRO*, 2007, p. 6.
- [4] E. Arinaitwe, “Characterization of Industrial Flocculants Through Intrinsic Viscosity Measurements,” The University of British Columbia, 2008.
- [5] C. Rattanakawin and R. Hogg, “Viscosity behavior of polymeric flocculant solutions,” *Miner. Eng.*, vol. 20, no. 10, pp. 1033–1038, 2007.
- [6] L. Ghimici and F. Popescu, “Determination of intrinsic viscosity for some cationic polyelectrolytes by Fedors method,” *Eur. Polym. J.*, vol. 34, no. 1, pp. 13–16, Jan. 1998.
- [7] E. B. Mano and L. C. Mendes, *Introdução a Polímeros*, 2.ed. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2004.
- [8] W.-M. Kuliche and C. Clasen, *Viscosimetry of Polymers and Polyelectrolytes*. Springer, 2004.
- [9] C. L. Mc Cormick e G. B. Butler (Editors), “Water-soluble Polymers. Synthesis, solution properties and applications.” American Chemical Society Series, Washington, pp. 2–23, 1989.
- [10] 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.