



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

TALITA FOGAÇA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO  
COPOLÍMERO POLI (PROTOPORFIRINA-  
CO-VINILPIRIDINA) EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO E PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE MANGANÊS EM SISTEMA  
FIA-FAAS**

---

Londrina  
2013

TALITA FOGAÇA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO  
COPOLÍMERO POLI (PROTOPORFIRINA-  
CO-VINILPIRIDINA) EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO E PRÉ-  
CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE MANGANÊS EM SISTEMA  
FIA-FAAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley.

Londrina  
2013

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da  
Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

O48s Oliveira, Talita Fogaça de.

Síntese, caracterização e avaliação do copolímero poli (protoporfirina-covinilpiridina) em estudos de adsorção e pré-concentração on-line de manganês usando sistema FIA-FAAS / Talita Fogaça de Oliveira. – Londrina, 2013.

77 f. : il.

Orientador: César Ricardo Teixeira Tarley.

Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica – Teses. 2. Íons – Teses. 3. Manganês – Teses. 4. Cinética química – Teses. 5. Espectroscopia de absorção atômica – Teses. I. Tarley, César Ricardo Teixeira. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 543

TALITA FOGAÇA DE OLIVEIRA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO COPOLÍMERO  
POLI (PROTOPORFIRINA-CO-VINILPIRIDINA) EM ESTUDOS DE  
ADSORÇÃO E PRÉ- CONCENTRAÇÃO ON-LINE DE MANGANÊS EM  
SISTEMA FIA-FAAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley  
UEL – Londrina - PR

---

Prof. Dra. Alessandra Furtado da Silva  
UTFPR – Londrina - PR

---

Prof. Dr. Nilson Evelazio de Souza  
UTFPR – Londrina - PR

Londrina, 11 de março de 2013.

**À todos que de alguma forma contribuíram  
para a realização deste trabalho.**

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço de antemão a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a elaboração desta dissertação. Em particular, agradeço a algumas pessoas pela contribuição direta na construção deste trabalho.

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por ter me permitido concluir este trabalho da melhor maneira possível, por me iluminar mesmo quando tudo parecia sem sentido, por me dar forças para não abandonar meus sonhos.

Agradeço de forma especial a minha família. Primeiramente a minha mãe Leonilda por ser meu exemplo de força, por sempre me apoiar, pela compreensão diária, pelas palavras de incentivo e por estar sempre ao meu lado. Agradeço a minha irmã Camila por estar pronta a me aconselhar e me ajudar em qualquer momento. Agradeço ao meu pai Luiz, que durante sua passagem aqui, me deu forças e me ensinou ser uma pessoa melhor. Agradeço também a minha avó, tios e primos que também foram responsáveis por eu concluir mais uma etapa. Eu amo vocês!

Agradeço ao meu orientador Cesar Ricardo Teixeira Tarley, por ter me dado a oportunidade de trabalhar durante esses dois anos do curso de mestrado, por compartilhar sua experiência e seus conhecimentos, pela paciência de todas as horas de orientação que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

Agradeço aos meus queridos professores, Ieda Scarminio e Dionisio Borsato, pelos ensinamentos, companheirismo, ajuda nas piores e melhores situações, pela contribuição na minha formação acadêmica e pela amizade cultivada durante todos os anos da graduação e mestrado. Agradeço a Ivanira Moreira pelo auxílio no laboratório e pelas palavras de incentivo.

Agradeço aos meus amigos Eduardo Duarte e Rodolfo Coppo por estar comigo em qualquer circunstância, por terem se tornado meus irmãos de coração. A minha amiga Paula Vanzela pelo companheirismo de 6 anos de intensa amizade.

Agradeço aos meus amigos que foram fundamentais nesses anos de estudos. Aos amigos e colegas do laboratório, em especial a Marcela Corazza por sempre estar pronta a me ajudar, tanto em questões científicas quanto pessoais, a Kristiany Diniz pela amizade construída nos últimos anos, a Débora Clausen e Raquel Justo pelas conversas e desabafos do dia-a-dia.

Aos amigos, que sem os quais, minha trajetória seria muito mais difícil: Jaqueline Pereira, Felipe Hudari, Fabiano Bueno, Ronaldo Gadino, Matheus Bonfinger,

Karina Angilelli, Juliane Resges, Thiago Orcelli e Ana Paula Orcelli, muito obrigada por fazer meus dias mais leves.

E por fim, mas não menos importante, as minhas amigas de infância, Larissa Marqueze, Amanda Fracarolli, Joana Campana, Katiuska Tuttis, Paula Bodnar, Mariane Oliveira e Amanda Morikawa que mesmo distantes, sempre torceram pelo meu sucesso e acreditaram em minha capacidade.

**MUITO OBRIGADA!**

OLIVEIRA, Talita Fogaça de. **Síntese, caracterização e avaliação do copolímero poli (protoporfirina-co-vinilpiridina) em estudos de adsorção e pré-concentração on-line de manganês usando sistema FIA-FAAS**. 2013. 77 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## RESUMO

O principal objetivo deste trabalho foi sintetizar uma nova fase extratora para os íons  $Mn^{2+}$  baseada na incorporação da protoporfirina como grupo pendente na rede polimérica de poli(vinilpiridina). Para a síntese deste material, os monômeros 4-vinilpiridina e protoporfirina IX foram copolimerizados na presença do etileno glicol dimetacrilato como agente de ligação cruzada e 2,2 azobisisobutyronitrila como iniciador radicalar. Os materiais adsorventes, poli(vinilpiridina) e poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) foram caracterizados por meio das técnicas FT-IR, MEV, análise elementar (CHN) e medidas de adsorção-desorção de nitrogênio (BET - Barrett-Joyner-Halenda e BJH- Brunauer-Emmett-Teller). De acordo com os dados cinéticos de adsorção, observou-se que o modelo cinético de pseudo-segunda ordem ajustou melhor aos dados experimentais ( $R^2 = 0,9967$ ), o que confirma que a adsorção de íons  $Mn^{2+}$  em poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) é um processo de quimissorção. Para avaliar o desempenho adsorptivo do material frente aos íons  $Mn^{2+}$ , diferentes modelos de isotermas, incluindo modelos de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich e o modelo não linear para dois sítios de Langmuir-Freundlich, foram aplicados aos dados experimentais. O modelo duplo de Langmuir-Freundlich apresentou melhor ajuste para o poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina), obtendo capacidade de adsorção máxima de 5,0 e 1,79  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados sugerem a presença de sítios de ligação homogêneos e heterogêneos capazes de adsorver íons  $Mn^{2+}$ . Soluções binárias de  $Mn^{2+}/Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}/Pb^{2+}$  e  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  foram submetidas a adsorção competitiva nos polímeros. Os resultados obtidos para estes sistemas demonstraram um aumento da taxa de adsorção de íons  $Mn^{2+}$  de 4,75, 18,24 e 388 vezes maior em poli(protoporfirina-co-vinilpiridina), quando comparado com poli(vinilpiridina). O método analítico de pré-concentração foi otimizado usando planejamento fatorial fracionário  $2^{5-1}$  e matriz de Doehlert. Para o sistema de pré-concentração on-line de  $Mn^{2+}$ , 100 mg de poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) foram empacotados em uma mini-coluna feita de polietileno. O método baseou-se na pré-concentração de 18,0 mL da amostra tamponada com tris-HCl 0,050  $mol\ L^{-1}$  e pH = 8,3 numa vazão de 6,0  $mL\ min^{-1}$ . O eluente usado foi  $HNO_3$  1,5  $mol\ L^{-1}$ . Uma curva analítica foi construída variando de 0,0 a 120,0  $\mu g\ L^{-1}$  ( $R^2 = 0,994$ ) rendendo um fator de pré-concentração igual a 53 e limites de detecção e quantificação de 0,34 e 1,13  $\mu g\ L^{-1}$ , respectivamente. A precisão em termos de repetibilidade ( $n=10$ ) expressa com desvio padrão relativo (DPR) foi de 5,2 e 4,9% para as concentrações de 1,0 e 50,0  $\mu g\ L^{-1}$  respectivamente. Para o adsorvente poli(vinilpiridina) a curva analítica foi construída variando a concentração de 0 a 50,0  $\mu g\ L^{-1}$  ( $R^2 = 0,999$ ), rendendo um fator de pré-concentração de 16 e limites de detecção e quantificação de 2,66 e 8,89  $\mu g\ L^{-1}$ , respectivamente. Foi observado que a incorporação da protoporfirina na rede de poli(vinilpiridina) causou um aumento notável 323% na sensibilidade do método. O método foi aplicado com sucesso na determinação  $Mn^{2+}$  em amostras de alimentos, água e sedimentos.

**Palavras-chave:** Poli(protoporfirina-co-vinilpiridina). Poli(vinilpiridina), FIA-FAAS.  
Manganês. Isoterma. Cinética.

OLIVEIRA, Talita Fogaça de. **Synthesis, characterization and evaluation of poly(protoporphyrin-co-vinylpyridine) copolymer in adsorption studies and on-line manganese preconcentration using FIA-FAAS system.** 2013. 77 p. Dissertation (Master's degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

## ABSTRACT

The main aim of this work was to synthesize a new extraction phase for  $Mn^{2+}$  ions, based on the protoporphyrin incorporation as pendent group in the polymeric network of poly(vinylpyridine). To synthesize this material, 4-vinylpyridine and protoporphyrin IX monomers were copolymerized in the presence of ethylene glycol dimethacrylate as cross-linker and 2,2 azobisisobutyronitrile as radical initiator. The adsorbent materials, poly(vinylpyridine) and poly(protoporphyrin-co-vinylpyridine) were characterized by means of FT-IR, SEM, elemental analysis (CHN) and nitrogen adsorption-desorption measurements (BET - Barrett-Joyner-Halenda and BJH- Brunauer-Emmett-Teller). In accordance with adsorption kinetic data, it was observed that experimental data were best fitted by the pseudo-second order kinetic model ( $R^2 = 0.9967$ ), confirming that the  $Mn^{2+}$  sorption onto poly(protoporphyrin-co-vinylpyridine) took place via chemical reactions (chemisorption). In order to evaluate the adsorptive behavior of material facing  $Mn^{2+}$  ions, different isotherm models, including Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich and dual-site non-linear model Langmuir-Freundlich, were applied to the experimental data. The dual-site Langmuir-Freundlich model provided the best fit for poly(protoporphyrin-co-vinylpyridine) and poly(vinylpyridine), yielding maximum adsorption capacity of 5.0 and 1.79  $mg\ g^{-1}$ , respectively. These findings suggest the presence of homogeneous and heterogeneous binding sites able to sorb  $Mn^{2+}$  ions. Binary Solutions  $Mn^{2+}/Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}/Pb^{2+}$  and  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  were submitted to competitive sorption in the polymers. The results obtained for these systems demonstrated 4.75, 18.24 and 388-fold increases in the rate of the  $Mn^{2+}$  sorption onto poly(protoporphyrin-co-vinylpyridine), when compared with poly(vinylpyridine). The preconcentration analytical method was optimized using fractional factorial design  $2^{5-1}$  and Doehlert matrix. For the on-line preconcentration system of  $Mn^{2+}$ , 100 mg of the polymer was packed into a polyethylene mini-column made of polyethylene. The method was based on the preconcentration of 18.0 mL of the sample buffered with Tris-HCl 0.050  $mol\ L^{-1}$  and pH = 8.3 at a flow rate of 6.0  $ml\ min^{-1}$ . The eluent used was  $HNO_3\ 1.5\ mol\ L^{-1}$ . An analytical curve was constructed ranging from 0.0 to 120.0  $\mu g\ L^{-1}$  ( $R^2 = 0.994$ ) yielding a preconcentration factor of 53 and detection and quantification limits of 0.34 and 1.13  $\mu g\ L^{-1}$ , respectively. The precision in terms of repeatability (n=10) assessed as relative standard deviation (RSD) was found to be 5.2 and 4.9% for the concentrations of 1.0 and 50.0  $\mu g\ L^{-1}\ Mn^{2+}$ , respectively. For the poly(vinylpyridine) adsorbent the analytical curve was constructed ranging from 0.0 - 50  $\mu g\ L^{-1}$  ( $R^2 = 0.999$ ), yielding a preconcentration factor of 16 and detection and quantification limits of 2.66 and 8.89  $\mu g\ L^{-1}$  respectively. It was observed that the protoporphyrin incorporation into the poly(vinylpyridine) network caused a remarkable 323 % increase in the method sensitivity. The method was successfully applied to the  $Mn^{2+}$  determination in water, food and sediment samples.

**Keywords:** Poly(protoporphyrin-co-vinylpyridine). Poly(vinylpyridine). FIA-FAAS. Sorption. Manganese. Kinetic. Isotherm.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 4.1</b>	Foto do frasco reacional e banho de óleo utilizado na síntese do copolímero poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) .....	30
<b>Figura 4.2</b>	Esquema da síntese para poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) (A) e poli(vinilpiridina) (B) .....	30
<b>Figura 4.3</b>	Diagrama do sistema em fluxo para pré-concentração de íons $Mn^{2+}$ .....	33
<b>Figura 5.1</b>	FT-IR dos polímeros poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) (Poli(PP- <i>co</i> -VPI)) e poli(vinilpiridina) (Poli(VPI)) .....	38
<b>Figura 5.2</b>	Micrografia eletrônica de varredura dos polímeros poli (protoporfirina- <i>co</i> vinilpiridina) (A e B) e poli (vinilpiridina) (C e D).....	41
<b>Figura 5.3</b>	Ponto de carga zero: pH final versus pH inicial .....	42
<b>Figura 5.4</b>	Influencia do tempo de contato na quantidade adsorvida de $Mn^{2+}$ no polímero poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) .....	44
<b>Figura 5.5</b>	Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem para adsorção de íons $Mn^{2+}$ sobre o copolímero .....	46
<b>Figura 5.6</b>	Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para adsorção de íons $Mn^{2+}$ sobre o copolímero .....	46
<b>Figura 5.7</b>	Modelo Cinético de Elovich para adsorção de íons $Mn^{2+}$ sobre o copolímero .....	47
<b>Figura 5.8</b>	Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula para adsorção de íons $Mn^{2+}$ sobre o copolímero .....	47
<b>Figura 5.9</b>	Isotermas de adsorção do copolímero poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) e do poli(vinilpiridina).....	48
<b>Figura 5.10</b>	Isotermas do poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) (A) e poli(vinilpiridina) (B) aplicadas ao modelo Langmuir-Freundlich para dois sítios .....	52
<b>Figura 5.11</b>	Diagrama de pareto usado para avaliar o efeito dos fatores no processo de pré-concentração.....	54
<b>Figura 5.12</b>	Superfície de resposta obtida pela matriz de Doehlert .....	56
<b>Figura 5.13</b>	Curva de ruptura de íons $Mn^{2+}$ no poli (protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina).....	58
<b>Figura 5.14</b>	Curva analítica com pré-concentração: poli (protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) (a) e poli(vinilpiridina) (b) (A); Curva analítica sem a etapa de pré-concentração (B).....	60

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5.1</b>	Porcentagem molar encontrada para cada monômero utilizado na síntese de poli(vinilpiridina) e poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) antes e depois da polimerização .....	40
<b>Tabela 5.2</b>	Características físicas dos polímeros.....	42
<b>Tabela 5.3</b>	Parâmetros cinéticos para remoção de íons $Mn^{2+}$ utilizando poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) como sorvente. ....	45
<b>Tabela 5.4</b>	Parâmetros Isotérmicos para remoção de íons $Mn^{2+}$ utilizando poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) como adsorvente .....	50
<b>Tabela 5.5</b>	Parâmetros Isotérmicos para remoção de íons $Mn^{2+}$ utilizando poli(vinilpiridina) como sorvente .....	51
<b>Tabela 5.6</b>	Variáveis, níveis e respostas do planejamento fatorial $2^{5-1}$ .....	53
<b>Tabela 5.7</b>	Matriz de Doehlert utilizada na pré-concentração em fase sólida de $Mn^{2+}$ .....	55
<b>Tabela 5.8</b>	ANOVA obtida pelo modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert .....	56
<b>Tabela 5.9</b>	Figuras de mérito obtidas para pré-concentração de $Mn^{2+}$ usando poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) como adsorventes .....	59
<b>Tabela 5.10</b>	Comparação de métodos publicados para pré-concentração de íons $Mn^{2+}$ utilizando espectrometria de absorção atômica em chama como técnica de detecção .....	61
<b>Tabela 5.11</b>	Parâmetros de seletividade ( $K_d$ , $K$ e $k'$ ) obtidos para os polímeros poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) .....	63
<b>Tabela 5.12</b>	Influência de íons possivelmente interferentes na pré-concentração de íons $Mn^{2+}$ .....	64
<b>Tabela 5.13</b>	Aplicação analítica do método proposto em amostras de alimentos, águas potáveis e ambientais.....	65
<b>Tabela 5.14</b>	Determinação de manganês em materiais de referência certificados utilizando o método proposto .....	66

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	15
2.1	Manganês.....	15
2.2	Técnicas Espectroanalíticas .....	16
2.3	Métodos de pré-concentração de íons metálicos .....	17
2.4	Materiais adsorventes .....	18
2.5	Cinética de Adsorção.....	21
2.5.1	Pseudo-primeira ordem .....	22
2.5.2	Pseudo-segunda ordem.....	22
2.5.3	Difusão Intrapartícula.....	23
2.5.4	Elovich.....	23
2.6	Isoterma de Adsorção .....	24
2.6.1	Modelo de Langmuir .....	24
2.6.2	Modelo de Freundlich.....	25
2.6.3	Modelo duplo de Langmuir-Freundlich .....	25
2.6.4	Modelo de Dubnin-Radushkevich.....	26
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	27
3.1	Objetivo Geral .....	27
3.2	Objetivos Específicos .....	27
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	28
4.1	Reagentes e Instrumentação .....	28
4.2	Síntese do Polímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina).....	29
4.3	Estudos de Cinética e Isoterma.....	31
4.3.1	Cinética de Adsorção.....	31
4.3.2	Isoterma de Adsorção .....	32
4.4	Determinação do $pH_{pcz}$ do adsorvente.....	32
4.5	Método de pré-concentração para íons $Mn^{2+}$ .....	33
4.6	Otimização do método de pré-concentração on-line .....	33

4.7	Estudo da Capacidade Exaustiva do polímero poli(protoporfirina-covinilpiridina) .....	35
4.8	Influência da Protoporfirina IX na rede polimérica de poli(vinilpiridina) sobre a taxa de adsorção de $Mn^{2+}$ na presença de outros íons metálicos.....	35
4.9	Preparo das Amostras .....	35
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
5.1	Caracterização do polímero poli (protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli (vinilpiridina).....	38
5.1.1	Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	38
5.1.2	Análise Elementar.....	39
5.1.3	Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	40
5.1.4	Análise da área superficial.....	41
5.2	Determinação do $pH_{pcz}$ do adsorvente.....	42
5.3	Cinética de Adsorção.....	43
5.4	Isoterma de Adsorção .....	48
5.5	Otimização do método de pré-concentração de íons $Mn^{2+}$ .....	53
5.6	Estudo da capacidade exaustiva do polímero poli(protoporfirina-covinilpiridina) .....	57
5.7	Parâmetros de Mérito do Método de Pré-Concentração on-line .....	58
5.8	Influência da protoporfirina IX na rede polimérica de poli (vinilpiridina) sobre a taxa de adsorção de $Mn^{2+}$ na presença de outros íons metálicos .....	62
5.9	Estudo dos íons interferentes na pré-concentração de íons $Mn^{2+}$ .....	63
5.10	Aplicação em Amostras Reais.....	65
	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>67</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>68</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos métodos de pré-concentração e/ou extração em fase sólida (SPE) tem sido cada vez mais intensificado com o objetivo de pré-concentrar analitos em baixas concentrações e/ou realizar etapas de *clean-up* de amostras com matrizes complexas. Em comparação aos métodos de extração líquido-líquido, citam-se algumas vantagens dos métodos baseados em SPE, tais como, altos fatores de pré-concentração, melhor seletividade, maior facilidade de mecanização e automação, e na maioria dos casos, é desnecessário o uso de solventes orgânicos tóxicos no método (PEREIRA, 2003).

Comumente, os métodos de pré-concentração utilizando SPE são desenvolvidos visando à determinação de íons metálicos presentes em baixas concentrações em amostras de interesse ambiental, alimentício, clínico etc., e que possuam alta toxicidade. Entretanto, embora o manganês apresente baixa toxicidade quando comparado com outros elementos presentes na crosta terrestre, este metal, quando ingerido em águas ou alimentos por um grande período, pode promover anomalias no sistema motor e distúrbios mentais (ROBINSON-LORA; BRENA, 2010; KNAP *et al*, 2007), afetando também o sabor e o odor da água. Neste sentido, a Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency - EPA) reconhece que o manganês é um contaminante secundário, no qual o nível máximo permitido em águas para consumo é de 0,05 mg L<sup>-1</sup> (USEPA, 2008). Portanto, o desenvolvimento de materiais adsorventes visando a remoção de manganês, bem como o monitoramento do metal por meio de métodos analíticos de pré-concentração se faz necessário, tendo em vista a melhoria da qualidade das amostras de água.

Os métodos de pré-concentração baseados em análise por injeção em fluxo (FIA) utilizando SPE e associados à espectrometria de absorção atômica (FAAS) são majoritários (PEREIRA; ARRUDA, 2003). No entanto, o sucesso do método analítico é bastante dependente do desempenho do material adsorvente. Neste sentido, a literatura reporta a preparação de materiais porosos contendo grande área superficial e com a propriedade de reter analitos metálicos em seus sítios de ligação (DAI *et al*, 2000). Além disso, para os sistemas de pré-concentração FIA-FAAS, é necessário que os materiais

apresentem alta estabilidade química, seletividade satisfatória, alta capacidade de reutilização e pouca resistência a passagens de diferentes fluidos sob altas vazões (LAGO, 2012).

Os adsorventes comumente utilizados em sistemas FIA-FAAS são baseados em resinas poliméricas, como Amberlite XAD e espuma de poliuretano ou  $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$  (ANTHEMIDIS; KARAPATOUCHAS, 2008). Estes materiais podem ser modificados fisicamente com agentes quelantes capazes de formar complexos metálicos ou podem ser usados sem modificação, onde o complexo metálico é previamente formado em meio aquoso e adsorvido na superfície do material.

No entanto, tais condições de pré-concentração fazem uso de solventes orgânicos geralmente tóxicos, como eluente dos íons metálicos e, também, promovem diminuição da extensão da curva de calibração do método. O uso de sílica quimicamente modificada com óxidos de metais ou agentes quelantes orgânicos, tem sido amplamente investigado em métodos de pré-concentração e podem evitar este tipo de inconveniente, uma vez que ácidos minerais diluídos são utilizados como eluentes (LIMA *et al*, 2012; BI *et al*, 2007). Contudo, a estabilidade química da sílica modificada quando se utiliza soluções muito básicas, após várias etapas de pré-concentração ainda não é um consenso da comunidade científica. Assim, o uso de polímeros sintéticos para pré-concentração de íons metálicos que contenham monômeros funcionais capazes de formar complexos com metais é considerado uma alternativa viável.

Os monômeros funcionais mais utilizados para a preparação dos polímeros são 4-vinilpiridina, acrilamida, 1-vinilimidazol, ácido acrílico, ácido metacrílico e 1-vinil-1,2,4-triazol (TARLEY *et al*, 2005; RIVAS *et al*, 2004; KARA *et al*, 2004; PEKEL; GUVEN, 1999; UZUN *et al*, 2006; SUGII *et al*, 1988; DURAN *et al*, 2008). Estes polímeros são preferidos para análises por injeção em fluxo devido sua estrutura rígida e a estabilidade química em diferentes valores de pH. Como os polímeros preparados a partir destes monômeros apresentam baixa área superficial e baixa seletividade, constata-se que é promissora a investigação de novos polímeros com melhores propriedades em relação à área superficial, diâmetro médio de poros e seletividade para a aplicação em métodos de pré-concentração usando sistema FIA-FAAS.

Os materiais adsorventes podem ser classificados como microporosos, por conter poros de diâmetros menores que 2 nm e alta área superficial (BUYI *et al*, 2011) e mesoporosos, que possuem volume de poros variando de 2 a 50 nm. Este último possui elevada porosidade, área superficial satisfatória e fornece excelente taxa de adsorção de íons

metálicos (DAI *et al*, 2000). Além disso, ao contrário dos polímeros microporosos, os mesoporosos não sofrem “efeito de memória” durante muitas etapas de pré-concentração, o que implica em alta capacidade de reutilização, condições essenciais em sistemas FIA. O desempenho de adsorção dos íons metálicos nos polímeros mesoporosos pode ser melhorado pela incorporação na matriz polimérica de um segundo monômero funcional com propriedades quelantes. Neste sentido, é esperado que o copolímero obtido, contendo um grupo pendente adicional, possa promover melhorias na capacidade de adsorção e seletividade em relação ao íon metálico. Adicionalmente, grupos ligantes volumosos podem aumentar as propriedades texturais físicas dos polímeros, tais como tamanho e volume dos poros.

Assim sendo, o objetivo do presente estudo foi avaliar o efeito da adição da protoporfirina IX na matriz polimérica do polímero poli(vinilpiridina) sobre os parâmetros físicos texturais do polímero, bem como no perfil adsorativo de manganês. Com intuito de comparar o comportamento de adsorção de manganês em poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) foram construídas isotermas de adsorção e também foi desenvolvido um sistema de pré-concentração de íons  $Mn^{2+}$  acoplado on-line com FAAS. A protoporfirina foi escolhida devido a forte habilidade para coordenar íons metálicos por meio da ligação com quatro átomos de nitrogênio do anel pirrol (BIESAGA *et al*, 2000). A caracterização dos polímeros foi realizada por meio de FT-IR, MEV, análise elementar (CHN) e medidas de adsorção-desorção de nitrogênio.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Manganês

O manganês é um metal amplamente encontrado em forma particulada, na crosta terrestre, atmosfera e água. Este metal não está distribuído nos ambientes geológicos na forma pura, mas combinado com outras substâncias tais como oxigênio, enxofre e cloro. O manganês inorgânico está presente nas rochas e este é empregado na área metalúrgica (fabricação de ligas metálicas), indústria têxtil, na fabricação de fertilizantes, palitos de fósforo e pilhas (CETESB, 2011). Em ambientes aquosos, os estados de oxidação existentes são  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{4+}$  (KENDUZLER *et al*, 2006). O manganês também está presente em minérios de ferro e, desta forma, 90% deste metal é utilizado na indústria siderúrgica na produção de aço (NEVES *et al*, 2009).

Este metal ocorre naturalmente no solo e, em determinadas condições, está presente nas águas subterrâneas. Segundo o CONAMA, a quantidade máxima de manganês dissolvido em efluentes é  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  (CETESB, 2011). Já o valor máximo permitido em águas para consumo é de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  (USEPA, 2008).

O manganês também é encontrado em vários tipos de alimentos por ser um elemento essencial para o metabolismo. Ele faz parte da composição de chás (FILGUEIRAS *et al*, 2000), farinha (ARAÚJO *et al*, 2007), café (OLESZCZUK *et al*, 2007), bebidas achocolatadas (PEDRO *et al*, 2006), arroz e também de vários tipos de vegetais como tomate, pimentão e cebola (DEMIREL *et al*, 2008). Assim, a agência de proteção ambiental (EPA) preconiza que a ingestão máxima deste metal por dia seja igual a  $60 \text{ } \mu\text{g Kg}^{-1}$  (peso corpóreo).

No sistema biológico, o manganês está distribuído em todas as células. No sangue, grande parte desta espécie está ligada às proteínas plasmáticas e à porfirina nos eritrócitos. Os órgãos que apresentam maiores atividades metabólicas tais como rins, intestino e fígado, possuem maiores concentrações do metal, por outro lado, tecidos como músculo, pele e ossos possuem menores níveis de manganês, pois possuem atividade metabólica reduzida (NEVES *et al*, 2009).

Pessoas expostas a altos níveis deste metal, por longo período de tempo, podem desenvolver anomalias no sistema motor e distúrbios mentais (LEMOS, 2008). Desta forma, o

excesso ou ausência de manganês pode causar sérias doenças para o corpo humano e a extensa preocupação é principalmente, monitorar sua concentração em diversos tipos de amostras (ZHENG *et al*, 2011). Neste sentido, torna-se necessário desenvolver métodos sensíveis capazes de determinar pequenas concentrações de manganês em diversas matrizes.

## 2.2 Técnicas Espectroanalíticas

A determinação de metais é de fundamental importância para avaliar o grau de toxicidade ou o valor nutricional apresentado por amostras de interesse ambiental e alimentício.

A presença de metais, em diferentes matrizes como corpos aquáticos e alimentos, representa sérios riscos ao meio ambiente e à saúde pública. Dependendo da concentração, esses metais no organismo humano, podem causar distúrbios e até levar a morte (MURATA *et al*, 1999).

Tendo em vista a necessidade de determinar íons metálicos em pequenas concentrações (na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), alguns métodos têm sido amplamente desenvolvidos para melhorar a sensibilidade das técnicas analíticas. Existem muitas técnicas que possuem alta sensibilidade e seletividade, como por exemplo, ICP OES (Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente), ICP-MS (Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente) e GFAAS (Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite), no entanto, o elevado custo de aquisição e manutenção tem sido ainda um fator limitante na ampla aplicação destas técnicas em laboratórios de análise de rotina e pesquisa. Neste sentido, outras técnicas mais acessíveis como a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) têm sido mais utilizadas para este fim (ÁVILA *et al*, 2010).

Quando comparada a outras técnicas, a espectrometria atômica em chama é a mais simples. Os princípios do FAAS se baseiam na inserção da amostra contendo íons metálicos em uma chama onde os átomos absorvem certa quantidade de radiação em comprimentos de onda característicos de cada elemento químico. Os elementos, ao receberem energia de uma chama, passam por uma transição eletrônica onde os elétrons saem do seu estado fundamental e vão para o estado excitado. A diferença de intensidade de radiação antes e após sua passagem através da nuvem atômica é determinada em absorbância. (SKOOG *et al*, 1996).

Dentre as vantagens desta técnica, destaca-se o fácil manuseio, baixo custo operacional e de aquisição.

Embora seja uma alternativa atraente, o FAAS apresenta baixa sensibilidade quando comparado a outras técnicas espectroanalíticas. Neste sentido, a determinação de baixas concentrações de metais em amostras com matrizes complexas utilizando espectrometria de absorção atômica, pode ser dificultada por conta da baixa sensibilidade e também pelas interferências que podem ser geradas devido aos efeitos de matriz (BAYTAK; TURKER, 2004). Uma alternativa para minimizar estes problemas consiste em acoplar on-line à técnica FAAS, sistemas de pré-concentração em fase sólida. Esta combinação proporciona melhor limite de detecção com reduzida interferência de matriz, além de aumentar a frequência analítica do método (REIS, 1996).

### 2.3 Métodos de pré-concentração de íons metálicos

Ao longo dos anos, vários métodos de pré-concentração vêm sendo estudados e entre os mais usuais estão: co-precipitação, precipitação, pré-concentração eletroquímica, extração líquido-líquido, incluindo a extração por ponto nuvem e extração em fase sólida (SPE) (TUZEN *et al*, 2005).

A extração clássica líquido-líquido é uma técnica de separação muito utilizada, porém é lenta e trabalhosa e requer grandes volumes de solventes, em geral, tóxicos para o processo de extração (CAMEL, 2003).

A extração líquido-líquido baseada na formação do ponto nuvem é uma técnica simples, e evita a utilização de grandes quantidades de solventes orgânicos tóxicos além de promover fatores de enriquecimento elevados. Por outro lado, é necessário um controle da temperatura nos experimentos e a frequência analítica é relativamente baixa (LEMOS; DAVID, 2010).

Ao longo dos anos, a necessidade de isolar compostos ou íons tem se intensificado e desse modo, a extração em fase sólida (SPE) tem sido uma das técnicas de extração mais exploradas.

A SPE consiste, primeiramente, em preencher uma mini-coluna com o adsorvente sólido de interesse. Após esta etapa, ocorre a percolação da amostra e nesta fase, volumes

com concentração conhecida passam através do adsorvente sólido, assim o analito é retido nos sítios ativos do material. Finalmente, ocorre a remoção/eluição do analito, onde pequenos volumes de eluente são capazes que romper a ligação analito-adsorvente. Desta forma, o analito de interesse é extraído para fase líquida podendo ser quantificado no espectrômetro de absorção atômica em chama (CAMEL, 2003; LANÇAS, 2004; ANDRADE, 2010).

Neste sentido a extração em fase sólida se desenvolve cada vez mais por ser uma técnica seletiva ao sistema em estudo, por possuir alto fator de pré-concentração, alta reprodutibilidade, fácil automação (NACANO *et al*, 2010) e, principalmente, por poder fazer uso de uma grande variedade de materiais adsorventes sólidos (ÁVILA *et al*, 2010).

## 2.4 Materiais adsorventes

A classe dos adsorventes pode ser subdividida em materiais inorgânicos e orgânicos. As principais características dos adsorventes inorgânicos compreendem a alta estabilidade mecânica e térmica, ao passo que os materiais orgânicos apresentam estrutura rígida, estabilidade química em diversos valores de pH e simples preparo (MATSUMURA *et al*, 2003).

Os adsorventes sólidos podem ser classificados quanto ao tamanho dos poros que eles apresentam. Os materiais microporosos possuem elevada área superficial e poros com diâmetros menores que 2 nm (BUYI *et al*, 2011). Já os materiais mesoporosos possuem elevada porosidade (poros com diâmetros entre 2 e 50 nm), excelente taxa de adsorção dos íons metálicos e satisfatória área superficial (DAI *et al*, 2000). Assim, os materiais mesoporosos são menos propensos aos chamados “efeito de memória” após vários ciclos de pré-concentração/eluição e, conseqüentemente, a capacidade de reutilização do material é substancialmente aumentada.

Vários trabalhos relatam a utilização de materiais adsorventes para determinação e pré-concentração de íons manganês utilizando FAAS como técnica. Dentre eles estão carvão ativado (KARACAN; ASLANTAS, 2008), sílica modificada (EKINCI; KOKLU, 2000), espuma de poliuretano (LEMOS *et al*, 2007), resina de troca iônica (BAYTAK; TURKER, 2005; KENDUZLER *et al*, 2006), nanotubo de carbono modificado com 1-(2-piridilazo)-2-naftol (AFZALI *et al*, 2012), entre outros.

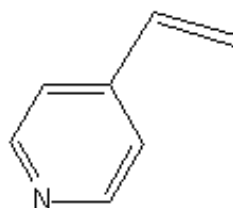
Afzali *et al* (2005), desenvolveram um método de pré-concentração com determinação por FAAS, baseado na adsorção de  $Mn^{2+}$  em caulinita modificada com 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol e subsequente dessorção com 5,0 mL de  $H_2SO_4$  4,0 mol  $L^{-1}$ . Ghaedi *et al* (2010), descreveram a utilização da resina Amberlist XAD 16 modificada com 2,6 diclorofenil-3,3-bis(indolil)metano onde é utilizado 6,0 mL de  $HNO_3$  4,0 mol  $L^{-1}$  em acetona para eluir íons  $Mn^{2+}$  do adsorvente.

Em muitos processos de pré-concentração, como os descritos anteriormente é necessário modificar a superfície do adsorvente com agentes quelantes e utilizar ácidos minerais concentrados ou solventes orgânicos geralmente tóxicos no processo de eluição do analito.

Levando em consideração a maior complexidade no preparo destes adsorventes comerciais e a baixa área superficial e seletividade em alguns casos, polímeros com alta capacidade de adsorção e elevada área superficial têm sido investigados. Uma alternativa para melhorar as características adsorptivas dos materiais é adicionar na matriz polimérica um segundo monômero funcional com propriedades quelantes. A intenção é que este grupo “pendente” possa aumentar a capacidade de adsorção de íons metálicos e a seletividade do material.

Alguns trabalhos relatam a adição de um co-monômero na síntese polimérica da 4-vinilpiridina (Figura 2.1).

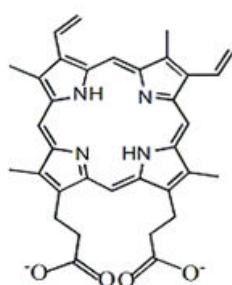
**Figura 2.1 Estrutura do monômero 4-Vinilpiridina.**



Recentemente Fontanals *et al* (2004), descreveram a utilização de uma resina polimérica constituída com 4-vinilpiridina e divinilbenzeno (VP-DVB) para pré-concentração de compostos polares em meio aquoso. No trabalho desenvolvido por Liu *et al* (2004), foi sintetizado um material com propriedades quelantes para pré-concentração de íons metálicos, composto por 4-vinilpiridina e diazoaminobenzeno (DAAB). Os resultados mostraram que as sínteses preparadas na presença de dois monômeros renderam materiais com capacidades adsorptivas satisfatórias. Adicionalmente, a inserção de um grupo ligante volumoso na rede

polimérica do material pode conferir melhores propriedades texturais, sobretudo em relação ao tamanho e volume dos poros. Estas características podem ser concebidas fazendo uso de protoporfirina (Figura 2.2), um monômero ligante volumoso e polimerizável, capaz de se ligar covalentemente na matriz polimérica. Apesar destas propriedades, não há relatos na literatura sobre a incorporação, via ligação covalente de protoporfirinas em matrizes poliméricas com intuito de desenvolver fases extratoras de íons metálicos.

**Figura 2.2 Estrutura do monômero protoporfirina IX.**



As protoporfirinas ocorrem naturalmente como compostos macrocíclicos no qual apresenta um importante papel no metabolismo dos animais (SEYHAN *et al*, 2008). Elas possuem uma vasta aplicação podendo ser utilizadas em sensores ópticos, determinações catalíticas, como modificadoras de eletrodos voltamétricos e também como fase estacionária em HPLC (KILIAN; PYRZYNSKA, 2001).

A protoporfirina é um quelante e monômero orgânico que possui 4 anéis pirrol com extenso sistema de elétrons  $\pi$  deslocalizados (SARTORI *et al*, 2011). O caráter aromático deste composto garante maior estabilidade ao complexar íons metálicos favorecendo a retenção de metais nestes sítios (STADEN; SATADEN, 2010). Dados da literatura apontam que derivados de porfirinas têm sido utilizados como agente de modificação química de adsorventes comerciais. As porfirinas são moléculas similares a protoporfirina, porém não polimerizável por não conter grupos vinílicos.

Kilian e Pyrzynska (2001), realizaram a pré-concentração de alguns metais bivalentes utilizando carboxifenilporfirina suportado em Amberlite IRA-904. Neste estudo, os dados de adsorção adquiridos pelo material sintetizado fornecem uma ordem de seletividade para íons metálicos como segue:  $Pb^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Mg^{2+}$ .

Pyrzynska e Wierzbicki (2005) descreveram a utilização de uma resina Amberlite IRA-904 modificada com ligantes porfirínicos para pré-concentração de espécies de vanádio. Mais tarde, Seyhan 2008, utilizou um polímero suportado com 5,10,15,20-tetraquis(fenoxi-

ácido-acético)porfirina (PAAP) para pré-concentrar espécies metálicas de transição dos blocos d como  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  e metais do grupo f como  $U^{6+}$  e  $Th^{4+}$ . Deste modo, os trabalhos acima mencionados mostram a eficiência dos derivados porfirínicos como agentes de modificação de resinas comerciais visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos. No entanto, comercialmente as resinas Amberlite IRA-904 são formadas por cadeias reticuladas de poliestireno contendo grupos amino quaternários de amônio, sendo, portanto, adsorventes trocadores de ânions. Desta forma, o processo de modificação superficial destas resinas com derivados porfirínicos deve ser realizado com cautela, no sentido de garantir que uma grande quantidade dos derivados porfirínicos fique imobilizada nos sítios da resina.

Por outro lado, a síntese de polímeros contendo monômeros ligantes de metais, como a 4-vinilpiridina, associada à inserção do grupo pendente protoporfina na rede polimérica se figura como uma alternativa mais promissora para o preparo de fases adsorventes. Nestes copolímeros, os dois monômeros 4-vinilpiridina e protoporfina, auxiliam na adsorção do íon metálico e ainda, o segundo é capaz de melhorar as propriedades texturais do polímero, aumentar a capacidade de adsorção e promover melhorias na seletividade.

## 2.5 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é aplicada para investigar o mecanismo de adsorção, velocidade de transporte de massa e processos de reações químicas que ocorrem entre os íons metálicos adsorvidos na superfície da fase sólida (OZCAN *et al*, 2005). Diversos modelos cinéticos podem ser utilizados para descrever a adsorção de um adsorvato sobre um adsorvente. Incluem-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, difusão intra-partícula e Elovich.

### 2.5.1 Pseudo-primeira ordem

O modelo de pseudo-primeira ordem indica que a adsorção ocorre com a ligação do adsorvato em um único sítio ativo na superfície do adsorvente (VILAR *et al.*, 2006). A equação 1 descreve este processo.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

A constante  $k_1$  representa a taxa de adsorção do modelo pseudo-primeira-ordem ( $\text{min}^{-1}$ ),  $Q_e$  e  $Q_t$  correspondem, respectivamente, à quantidade de espécies metálicas adsorvidas no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e à adsorção relacionada ao tempo em estudo. A cinética de adsorção deste modelo é obtida por meio do gráfico  $\log(Q_e - Q_t)$ . O valor da constante da taxa de adsorção  $k_1$  é obtido através do coeficiente angular do gráfico (TAN *et al.*, 2007).

### 2.5.2 Pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda (Equação 2) ordem sugere que ocorre um processo de quimiossorção onde o adsorvato se liga a dois sítios ativos da superfície do adsorvente. Estes dois sítios ativos possuem diferentes energias de adsorção.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (2)$$

Na equação 2,  $k_2$  se refere a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ( $\text{min g mg}^{-1}$ ),  $Q_e$  a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $Q_t$  a quantidade adsorvida no instante  $t$ . A quantidade máxima adsorvida ( $Q_e$ ) pode ser calculada construindo o gráfico  $t/Q_t$  versus  $t$  e a constante  $k_2$  pode ser determinada por meio do intercepto da curva.

### 2.5.3 Difusão Intrapartícula

Outro modelo matemático que descreve o processo cinético de adsorção é o modelo de difusão intrapartícula (Equação 3). Este modelo identifica transporte de íons metálicos sobre a superfície do adsorvente como etapa limitante e a posterior difusão dos íons nos poros mais internos do adsorvente (DEBRASSI *et al.*, 2011).

Neste modelo, a presença de dois segmentos de reta sugere que há duas etapas no processo de adsorção. O primeiro segmento indica uma adsorção mais acentuada na camada limitante do adsorvente e a segunda porção se refere à taxa de adsorção gradual, onde ocorre o processo de difusão nas partículas mais internas da fase sólida (TAN *et al.*, 2007).

$$Q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (3)$$

Sendo que C é uma constante relacionada com a espessura da camada limitante ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_t$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo t (min) e  $k_{id}$  é o coeficiente de adsorção interno ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) determinada a partir do intercepto obtido a partir construção do gráfico  $Q_t$  versus  $t^{1/2}$ .

### 2.5.4 Elovich

O modelo cinético de Elovich (Equação 4), foi desenvolvido para descrever a cinética de quimiossorção heterogênea sobre superfícies sólidas. A equação assume uma distribuição de adsorção heterogênea que varia continuamente com a cobertura da superfície do material.

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

Onde,  $Q_t$  é a quantidade adsorvida ( $\text{mg g}^{-1}$ ) no tempo t (min),  $\beta$  está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e também com a energia de ativação para a quimiossorção e  $\alpha$  caracteriza a velocidade de adsorção inicial.

O modelo cinético de Elovich pode apresentar dois ou mais segmentos de reta indicando dois ou mais sítios heterogêneos de adsorção onde a primeira taxa de adsorção

ocorre rapidamente seguida por uma adsorção mais lenta, devido a um processo de dessorção que também pode ocorrer de dentro dos poros do adsorvente (WANG *et al.*, 2000).

## 2.6 Isoterma de Adsorção

O processo de adsorção indica como o analito distribui-se entre a fase sólida e líquida no estado em equilíbrio. A análise dos dados de isoterma utilizando modelos matemáticos permite estimar a capacidade máxima de adsorção da fase sólida e também o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente (TAN *et al.*, 2007). Os modelos de isoterma mais utilizados são os lineares e não lineares da Langmuir e Freundlich, o modelo duplo não linear de Langmuir-Freundlich e o modelo linear de Dubnin Raduskevich.

### 2.6.1 Modelo de Langmuir

O modelo de isoterma de Langmuir assume que a adsorção ocorre na monocamada do adsorvente onde é possível prever a saturação dos sítios ativos. A superfície do material é composta por números finitos de sítios que estão distribuídos uniformemente com iguais energias onde não há a interação entre eles.

$$C_e / Q_e = \frac{1}{K_1} + \frac{C_e}{b}$$

(5)

$$Q_e = KbC_e / (1 + KC_e)$$

(6)

As equações 5 e 6 representam o modelo de linear e não linear Langmuir respectivamente. A variável K (L g<sup>-1</sup>) indica a constante de Langmuir relacionada com a afinidade adsorvato-adsorvente, Q<sub>e</sub> (mg g<sup>-1</sup>) e C<sub>e</sub> (mg L<sup>-1</sup>) representam, respectivamente, a concentração na fase líquida no equilíbrio e na fase sólida e o parâmetro b (mg g<sup>-1</sup>) indica a quantidade máxima adsorvida na monocamada.

### 2.6.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich é utilizado para descrever processos heterogêneos onde os sítios de adsorção possuem energias de ligação diferentes (DEBRASSI *et al*, 2011) Há uma relação entre a energia de ligação e a cobertura da superfície da fase sólida. Neste caso, a energia de ligação decresce à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo adsorvato seguindo uma função logarítmica (TAN *et al.*, 2007).

$$\log(Q_e) = \log K_1 + \frac{1}{n} \times \log C_e$$

(7)

$$Q_e = K C_e^{1/n}$$

(8)

As equações 6 e 7 representam o modelo de linear e não linear Freundlich, respectivamente. A variável  $Q_e$  é definida como a capacidade de adsorção no equilíbrio em  $\text{mg g}^{-1}$ ,  $K$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{L mg}^{-1}$ ) é a constante de Freundlich, relacionada com a afinidade dos íons com a superfície.  $C_e$  é a concentração no tempo de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $n$  é a constante característica relacionada a intensidade de adsorção.

### 2.6.3 Modelo duplo de Langmuir-Freundlich

O modelo duplo de Langmuir-Freundlich (Equação 9) descreve que o material adsorvente pode apresentar sítios de ligação heterogêneos na superfície. Sob baixas concentrações, este modelo segue o comportamento do modelo de Freundlich considerando a adsorção em multicamadas. Já em altas concentrações, segue-se o modelo de Langmuir, considerando a existência da saturação dos sítios de ligação ativos.

$$Q_e = \frac{b_1(K_1 C_e)^{n_1}}{(1+(K_1 C_e)^{n_1})} + \frac{b_2(K_2 C_e)^{n_2}}{(1+(K_2 C_e)^{n_2})}$$

(9)

A Equação 9 representa o modelo duplo de Langmuir-Freundlich para dois sítios, onde  $Q_e$  é a quantidade de adsorvato que está adsorvido no equilíbrio e  $b$  indica a capacidade

máxima de adsorção em  $\text{mg g}^{-1}$ .  $C_e$  é a concentração na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $K_{1,2}$  é a constante para um ou dois sítios de ligação e  $n$  o grau de afinidade ( $\text{L g}^{-1}$ ).

#### 2.6.4 Modelo de Dubnin-Radushkevich

O modelo de Dubnin-Radushkevich permite avaliar se a adsorção possui natureza química ou física por meio do cálculo da energia aparente de adsorção (OZCAN *et al.*, 2005). A equação linear descrita pela isoterma de Dubnin-Radushkevich é descrita abaixo:

$$\ln Q_e = \ln b_1 - K\varepsilon^2$$

(10)

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$$

(11)

Onde,  $Q_e$  indica a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio;  $b_1$  representa a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $K$  está relacionado com a energia de adsorção ( $\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$ ). Pela equação 11, calcula-se o  $\varepsilon$  que é o potencial de adsorção proposto por Polanyi. Nesta equação o  $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) é a constante do gás, e  $T$  (K) é a temperatura absoluta.

A energia aparente de adsorção ( $E$ ), é definida como a energia livre necessária para transferir 1 mol de adsorvato na superfície do material sólido. Esta energia pode ser calculada pela Equação 12.

$$E = 1/(2K)^{1/2}$$

(12)

O parâmetro  $E$  ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) indica se o mecanismo de adsorção é de natureza química ou física. Processos de adsorção com valores de  $E$  menores que  $8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  caracterizam a adsorção física enquanto que valores acima de  $8,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  indicam que há processo de quimiossorção envolvidos na adsorção (OZCAN *et al.*, 2005).

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho adsorptivo de um novo material contendo protoporfirina suportado em poli(vinilpiridina) visando o desenvolvimento de um método analítico para pré-concentração de íons manganês utilizando sistema FIA-FAAS.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar poli(vinilpiridina) na ausência e presença da protoporfirina IX;
- Avaliar a influência da adição da protoporfirina na rede polimérica de poli(vinilpiridina) para a adsorção de íons  $Mn^{2+}$ ;
- Realizar estudos cinéticos de adsorção;
- Construir isotermas de adsorção com intuito de determinar a capacidade máxima de adsorção dos materiais frente aos íons manganês;
- Otimizar o processo de pré-concentração e determinar os parâmetros de mérito do sistema;
- Avaliar a aplicabilidade do método de pré-concentração.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 Reagentes e Instrumentação

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. A água ultrapura proveniente de um sistema de purificação Milli-Q® da Millipore® (Bedford, MA, USA) foi utilizada para o preparo de todas as soluções. A fim de minimizar as contaminações nas amostras, todas as vidrarias foram mantidas em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) durante 24 h. A solução padrão de Mn<sup>2+</sup> foi preparada a partir da solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (Spec. sol) de Mn<sup>2+</sup> utilizando diluições apropriadas, imediatamente antes do uso. Os reagentes e solventes empregados para a síntese do polímero foram: clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>) (J.T. Baker) e dimetil sulfóxido (DMSO) (F. MAIA) como solventes, 2, 2 azobisisobutironitrila (AIBN) (Sigma-Aldrich), etilenoglicoldimetacrilato (EGDMA) (Sigma-Aldrich) como iniciador radicalar e agente de ligação cruzada respectivamente, protoporfirina IX (Na<sub>2</sub>PPIX) (Fluka) e 4-vinilpiridina (Sigma-Aldrich) como monômeros. As soluções tampão de tris-HCl (Invitrogen), fosfato e acetato (Merck, Darmstadt, Germany) foram preparadas a partir de seu respectivo sal sem purificação prévia. O pH do tampão foi ajustado com soluções de hidróxido de sódio (Merck) e/ou ácido nítrico (F. MAIA).

O espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu AA-7000 Series foi equipado com lâmpada de catodo oco para manganês e lâmpada de deutério para correção de fundo. A lâmpada de catodo oco foi operada em corrente de 10,0 mA e comprimento de onda de 279,5 nm. A chama foi composta por gás acetileno na vazão de 2,0 L min<sup>-1</sup> e ar na vazão de 15,0 L min<sup>-1</sup>. O pH metro (Metrom 827) foi utilizado para medida de valores de pH. Empregou-se a bomba peristáltica Ismatec (Zurique-Suíça) de oito canais contendo tubos de Tygon® de diferentes diâmetros e tubos de polietileno 0,8 mm de diâmetro interno para propulsão dos padrões, amostras e reagentes. O injetor proporcional de três peças feito em Teflon® foi utilizado para introdução dos padrões e amostra no sistema FIA.

Para a caracterização morfológica dos polímeros utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta 200 – Philips - FEI com voltagem de 30 kV de aceleração. Antes da análise, os polímeros foram cobertos com uma camada fina de liga de ouro de modo a tornar o material mais condutor e obter imagem com boa resolução. Um

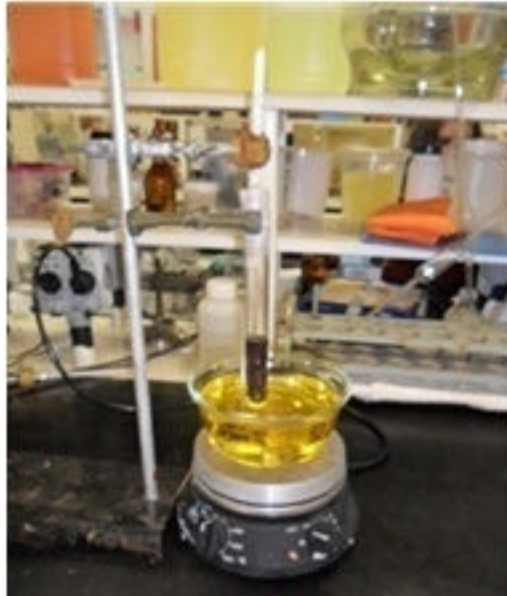
espectrômetro do modelo Shimadzu FTIR 8300 operando no modo de transmissão entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  e 400  $\text{cm}^{-1}$  foi usado para elucidar os grupos funcionais presentes nos polímeros. Os dados texturais incluindo a área superficial e diâmetro médio e volume dos poros foram obtidos, respectivamente, por BET multipontos e pelo método BJH. Os experimentos de adsorção de nitrogênio pelo método de adsorção física foram realizados utilizando o modelo Quantachrome Nova 1200e automático. A porcentagem molar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio presente nos polímeros, foi determinada utilizando um analisador elementar (Perkin Elmer 2400).

As amostras de alimentos foram digeridas num forno de microondas (Anton Paar - Multiwave 3000). Para aquisição de dados relacionados à análise de variância, foi utilizado o programa STATISTICA (versão 7.0) e para a obtenção das isotermas não lineares utilizou-se o software Matlab 7.7.0 (R2008b).

## 4.2 Síntese do Polímero poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina)

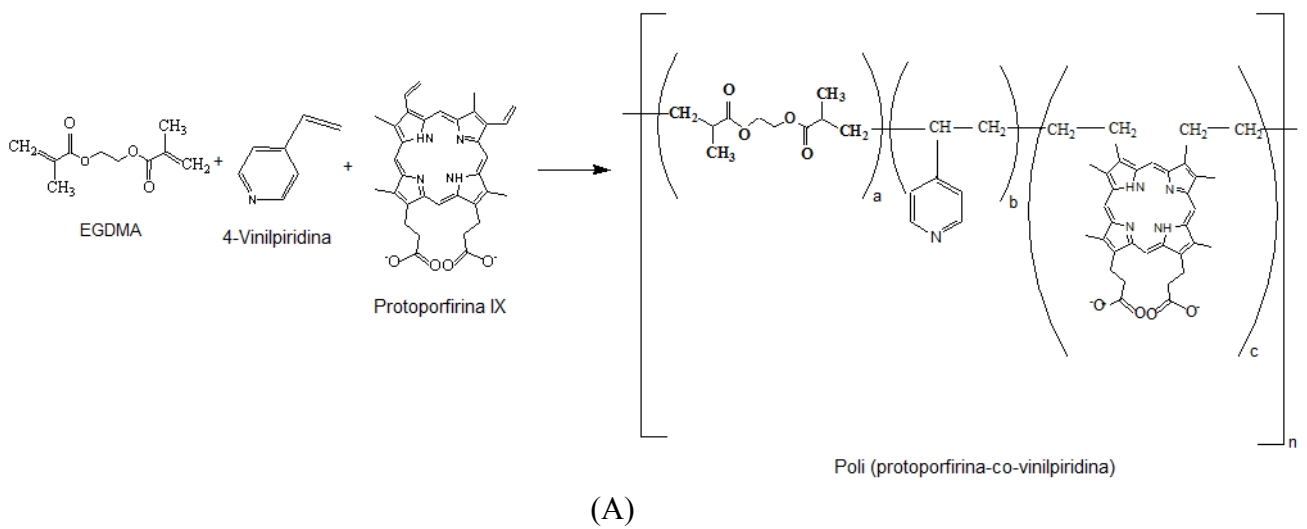
A síntese dos polímeros poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) foi realizada de acordo com procedimento descrito na literatura, com algumas modificações (SARTORI *et al*, 2011). Inicialmente, em um tubo de vidro, 0,025 mmol do sal protoporfirina IX de sódio foi dissolvido em 2,0 ml da mistura DMSO:CHCl<sub>3</sub> (1:1 v/v), seguida pela adição de 5,0 mmol de 4-vinilpiridina, 15,0 mmol de EGDMA (reagente de ligação cruzada) e 0,2 mmol de AIBN. A solução foi purgada com gás inerte (argônio) durante 15 min. Selou-se o frasco e a mistura reacional foi mantida em banho de óleo por 24 horas a 60°C (Figura 4.1). Após a polimerização o tubo de vidro foi quebrado e o material resultante foi removido do frasco. O sólido foi moído e peneirado e as partículas com diâmetro entre 63-106  $\mu\text{m}$  foram selecionadas e estocadas em frasco de vidro até sua utilização. O preparo do polímero poli(vinilpiridina) foi semelhante ao preparo do poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina), exceto pela adição do sal protoporfirina IX de sódio. A representação da síntese dos polímeros poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) é apresentada nas Figuras 4.2A e 4.2B, respectivamente.

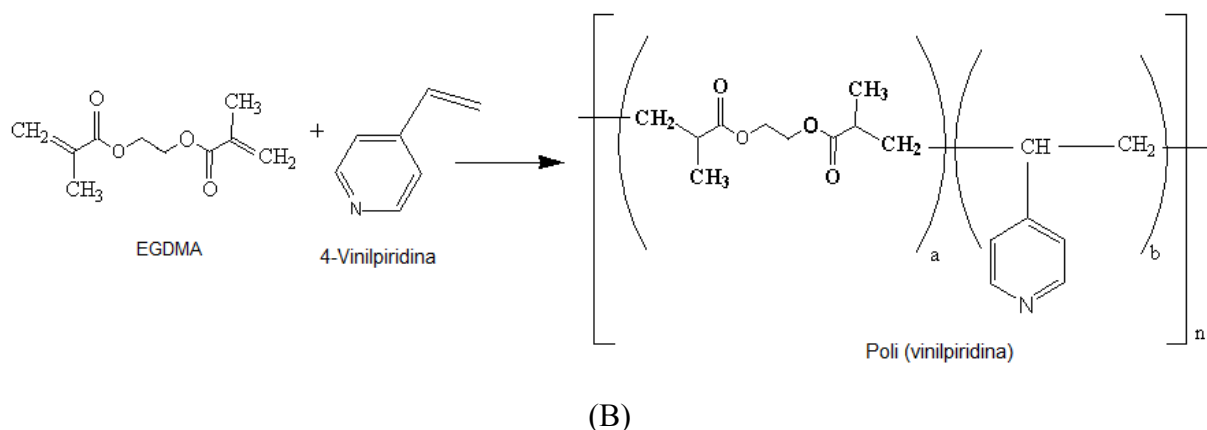
Figura 4.1 Foto do frasco reacional e banho de óleo utilizado na síntese do copolímero poli(protoferrina-co-vinilpiridina).



Fonte: Arquivo Pessoal

Figura 4.2 Esquema da síntese para poli(protoferrina-co-vinilpiridina) (A) e poli(vinilpiridina) (B).





### 4.3 Estudos de Cinética e Isoterma

Os estudos cinéticos adsorptivos e as isotermas de adsorção descritos nos itens 4.3.1 e 4.3.2 foram realizados em pH 8,3 e tampão tris-HCl 0,050 mol L<sup>-1</sup>. Estas condições foram otimizadas previamente e serão descritas na seção 4.5.

#### 4.3.1 Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção para o poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) foi realizado em batelada, sendo que 50,0 mg do polímero foram agitados com 25,0 mL de solução Mn<sup>2+</sup> 1,5 mg L<sup>-1</sup>, em um agitador magnético, em frascos de polietileno a temperatura ambiente em tempos crescentes (5 a 85 min). Após o término do tempo de agitação, as suspensões foram centrifugadas a 2000 rpm por 10 min e o sobrenadante foi utilizado para a determinação de íons Mn<sup>2+</sup> não retidos no polímero. A quantidade de íons Mn<sup>2+</sup> adsorvidos no polímero foi determinada pela equação 13.

$$Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)} = \frac{(C_0 - C) \times V \text{ (L)}}{m \text{ (g)}} \quad (13)$$

onde  $C_0$  e  $C$  corresponde, respectivamente, a concentração inicial e final (mg L<sup>-1</sup>) de Mn<sup>2+</sup> determinada por FAAS;  $V$  é o volume da solução (L);  $m$  é a massa do polímero (g). Com intuito de avaliar a influência do tempo de contato dos íons manganês no poli(protoporfirina-

co-vinilpiridina), foram investigados modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segunda-ordem, Elovich e Difusão Intrapartícula.

#### 4.3.2 Isoterma de Adsorção

Os experimentos foram realizados em frascos de polietileno fechados na temperatura ambiente, utilizando 50,0 mg do polímero e 25,0 mL de solução de  $Mn^{2+}$ , com concentrações crescentes de 1,5 a 17,0  $mg L^{-1}$ . A mistura foi agitada durante 45 min em pH 8,3 (tampão tris-HCl 0,050  $mol L^{-1}$ ). A quantidade de íons manganês adsorvida foi determinada pela diferença entre a concentração inicial e final (sobrenadante) demonstrada na equação 1.

A representação gráfica da isoterma foi feita por  $Q_e$  ( $mg g^{-1}$ ) versus a concentração de equilíbrio  $C_e$  ( $mg L^{-1}$ ). Modelos lineares e não lineares de Langmuir e Freundlich e o modelo híbrido de duplo sítio Langmuir-Freundlich, foram aplicados aos dados experimentais a fim de descrever a distribuição da espécie entre a fase líquida e o adsorvente. O modelo linear de Dubnin-Radushkevick também foi aplicado aos resultados experimentais. Este modelo descreve se o processo de adsorção é de caráter físico ou químico pelo cálculo da energia de ligação (FÁVERE *et al*, 2010).

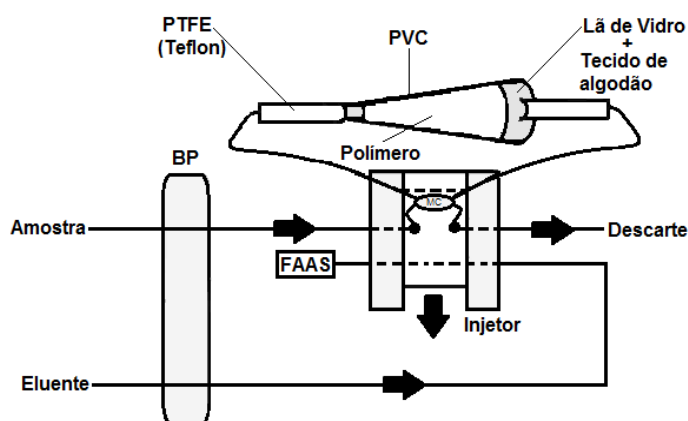
#### 4.4 Determinação do $pH_{pcz}$ do adsorvente

Define-se  $pH_{pcz}$  como o pH na qual a densidade de carga elétrica na superfície do material adsorvente é nula (zero). O ponto de carga zero do polímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) foi determinado por meio do método em batelada, na qual soluções (25,0 mL) de KCl (0,010 e 0,100  $mol L^{-1}$ ) em valores de pH variando de 2 a 14, ajustado com  $HNO_3$  1,0  $mol L^{-1}$  e NaOH 1,0  $mol L^{-1}$ , foram agitadas por 45 min (tempo de equilíbrio) com 50,0 mg do polímero em frascos de polietileno fechados a temperatura ambiente. Após o término, mediu-se o pH do sobrenadante e um gráfico  $pH_{inicial} \times pH_{final}$  foi construído.

#### 4.5 Método de pré-concentração para íons $Mn^{2+}$

Para o sistema de pré-concentração on-line (Figura 4.3), 100,0 mg do polímero foi inserido em uma mini-coluna feita de polietileno, em formato de cone (4,40 cm comprimento x 0,50 cm diâmetro), a qual foi colocada na posição da alça de amostragem do injetor. Nas extremidades da coluna, colocou-se lã de vidro e tecido de algodão para evitar perdas do material durante o processo.

**Figura 4.3 Diagrama do sistema em fluxo para pré-concentração de íons  $Mn^{2+}$ . MC = mini-coluna empacotada com o polímero poli(protoferrina-co-vinilpiridina); BP = bomba peristáltica.**



No sistema operado com o injetor localizado na posição de amostragem, 18,0 mL da solução contendo  $Mn^{2+}$  tamponada ( $pH=8,3$ ,  $tris-HCl$   $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram pré-concentradas numa vazão de  $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Após esta etapa, posicionou-se o injetor na posição de eluição, e a dessorção em contra-corrente dos íons  $Mn^{2+}$  retidos na mini-coluna foi feita pelo eluente ( $HNO_3$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) bombeado em direção ao detector numa vazão de  $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ .

#### 4.6 Otimização do método de pré-concentração on-line

Para o sistema de pré-concentração, importantes variáveis foram consideradas. Neste estudo, as variáveis  $pH$ , concentração do eluente (CE), tipo do eluente (TE), vazão de pré-

concentração (VPC) e concentração do tampão (CT) foram investigadas por meio de um planejamento fracionário  $2^{5-1}$  realizados em duplicata. Tendo em vista que se trata de um sistema de pré-concentração por injeção e fluxo, o tempo de eluição possui um papel importante no que diz respeito à sensibilidade da medida e na frequência analítica e por isso, neste estudo foi adotada a otimização baseada em respostas múltiplas utilizando a função de desejabilidade global (KHAYET *et al*, 2010). O tempo de eluição (seg.) e a absorvância foram utilizadas como respostas analíticas para obtenção da desejabilidade global. Desta forma, as respostas analíticas foram transformadas em função de desejabilidade individual ( $d_i$ ) de acordo com a equação 14:

$$d_i = \frac{y_i - L}{H - L} \quad (14)$$

onde,  $y_i$  é a resposta analítica para absorvância ou tempo de eluição (seg) e L e H são as melhores e piores respostas analíticas, respectivamente.

Para obter a desejabilidade global (D), as desejabilidades individuais foram combinadas pela média geométrica descrita na equação 15:

$$D = \sqrt[m]{d_1^{P_1} d_2^{P_2} \dots d_n^{P_n}} \quad (15)$$

onde,  $m$  é o número de respostas (para este caso,  $m=2$ );  $P_n$  é o peso correspondente para cada resposta. Neste caso, utilizou-se o mesmo peso para ambas as respostas (tempo de eluição e absorvância). Assim, quando a desejabilidade global se aproxima de 1, indica que nos ensaios ocorreu a melhor combinação dos fatores.

A sequência de realização dos 16 experimentos do planejamento fracionário  $2^{5-1}$  foi efetuada de forma aleatória. Os experimentos foram realizados pré-concentrando 18,0 mL da solução de 100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Mn}^{2+}$ , seguido pela etapa de eluição com  $\text{HNO}_3$  1,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . A massa do polímero contido na mini-coluna foi fixada em 100,0 mg. Após avaliar a influência das variáveis significativas no sistema, aplicou-se a matriz da Doehlert para duas variáveis (pH e CT) com 6 experimentos em duplicata e ponto central em triplicata. Para a realização deste experimento, foram utilizadas as mesmas condições do planejamento fatorial (18,0 mL da solução de  $\text{Mn}^{2+}$  100,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ , eluição com  $\text{HNO}_3$  1,5 mol  $\text{L}^{-1}$  e massa do polímero igual a 100,0 mg. A partir deste estudo, foi possível aplicar a superfície de resposta para o método e

otimizar os níveis das variáveis. Todos os dados foram tratados utilizando o programa STATISTICA (versão 7.0).

#### 4.7 Estudo da Capacidade Exhaustiva do polímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina)

A capacidade máxima de adsorção sobre as condições dinâmicas foi determinada pela curva de exaustão (*Breakthrough Curve*). Aliquotas de 5,0 mL da solução de  $Mn^{2+}$  em pH 8,3 tamponada com tris-HCl 0,050 mol L<sup>-1</sup> foram percoladas numa vazão de 6,0 mL min<sup>-1</sup> em 100,0 mg de poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) empacotado em mini-coluna até atingir a saturação. O efluente da mini-coluna foi coletado e as quantidades de  $Mn^{2+}$  foram determinadas por FAAS. Um gráfico  $C_{final}/C_{inicial}$  versus o volume do efluente (mL) foi posteriormente plotado.

#### 4.8 Influência da Protoporfirina IX na rede polimérica de poli(vinilpiridina) sobre a taxa de adsorção de $Mn^{2+}$ na presença de outros íons metálicos

Estudos de adsorção em batelada foram realizados com soluções binárias de  $Mn^{2+}/Zn^{2+}$  ou  $Mn^{2+}/Pb^{2+}$  ou  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  utilizando poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) ou poli(vinilpiridina). Em frascos de polietileno fechados, à temperatura ambiente, foram agitados por 45 min, 50,0 mg de cada polímero em pH 8,3 (tampão tris-HCl 0,050 mol L<sup>-1</sup>) com 25,0 mL da solução binária na concentração de 1,5 mg L<sup>-1</sup> de cada íon metálico. Através deste experimento, foram calculados os parâmetros relacionados com o desempenho seletivo do adsorvente incluindo o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ), coeficiente de seletividade ( $k$ ) e o coeficiente de seletividade relativo ( $k'$ ) (ANDAÇU *et al*, 2006).

#### 4.9 Preparo das Amostras

De modo a avaliar a aplicabilidade do método proposto, amostras de alimentos e águas foram utilizadas para a determinação de íons  $Mn^{2+}$ . A água mineral, os alimentos como tomate, pimentão e cebola e o soro fisiológico contendo alto teor de sal (0,9% NaCl (m/v))

foram adquiridos comercialmente na região de Londrina-PR. A água do lago é proveniente do lago Igapó e a água de torneira foi coletada na Universidade, ambos localizados na cidade de Londrina-PR. As amostras do lago Igapó foram coletadas em frascos de polietileno previamente limpos, acidificadas com  $\text{HNO}_3$  até pH 2,0 e filtradas sob vácuo em membrana de acetato de celulose 0,45  $\mu\text{m}$ . As amostras de alimentos foram lavadas com água Milli-Q, cortadas e, posteriormente, secas em estufa (100°C) até peso constante. Vale salientar que para o preparo das amostras de tomate, as sementes não foram retiradas.

Desta forma, 700 mg do material seco foram transferidos para frascos de Teflon, seguido da adição de 10,0 mL de  $\text{HNO}_3$  e 5,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os frascos foram mantidos “over night” e submetidos a um sistema de digestão por microondas (BAKKALI *et al*, 2009). O seguinte programa de forno foi utilizado: etapa 1 (potência: 250 W, tempo: 2,0 min, rampa: 1 min), etapa 2 (potência: 400 W, tempo: 5,0 min, rampa: 2,0 min), etapa 3 (potência: 600 W, tempo: 5,0 min, rampa: 3,0 min), etapa 4 (potência: 0 W, tempo: 3,0 min, rampa: 2,0 min). Em seguida, as amostras digeridas foram transferidas para béqueres e submetidas ao aquecimento até quase a secura. Por fim, o resíduo da amostra foi redissolvido em solução tampão tris-HCl 0,050 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 8,3) e aferindo a solução para frasco volumétrico de 100,0 mL. Brancos analíticos foram preparados a fim de avaliar possíveis contaminações, caracterizando erros sistemáticos.

Para checar a exatidão do método, amostras certificadas incluindo folha de tomate (NIST SEM 1573a) e sedimento marinho (HISS-1) foram utilizadas. As amostras de folha de tomate (50,0 mg) foram pré-digeridas “over night” por uma mistura contendo 5,0 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado e 4,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v) e a amostra de sedimento marinho (50,0 mg) foi pré-digerida com 10,0 mL da mistura  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (3:1 v/v). As amostras de folha de tomate e sedimento marinho certificados foram decompostas utilizando o seguinte programa de forno, respectivamente: etapa 1 (potência: 100 W, tempo: 3,0 min, rampa: 1,0 min), etapa 2 (potência: 800 W, tempo: 5,0 min, rampa: 3,0 min), etapa 3 (potência: 800 W, tempo: 2,0 min, rampa: 1,0 min), etapa 4 (potência: 0 W, tempo: 5,0 min, rampa: 2,0 min) (FILHO *et al*, 2007) e etapa 1 (potência: 600 W, tempo: 2,0 min, rampa: 1,0 min), etapa 2 (potência: 600 W, tempo: 4,0 min, rampa: 2,0 min), etapa 3 (potência: 600 W, tempo: 15 min, rampa: 10 min), etapa 4 (potência: 0 W, tempo: 5,0 min, rampa: 5,0 min) (SANDRONI *et al*, 2003).

Em seguida, as amostras digeridas foram transferidas para béqueres e submetidas ao aquecimento até quase a secura. Por fim, o resíduo da amostra foi redissolvido em solução tampão tris-HCl 0,050 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 8,3) e aferindo a solução para frasco volumétrico de 100,0

mL. Brancos analíticos foram preparados a fim de avaliar possíveis contaminações, caracterizando erros sistemáticos.

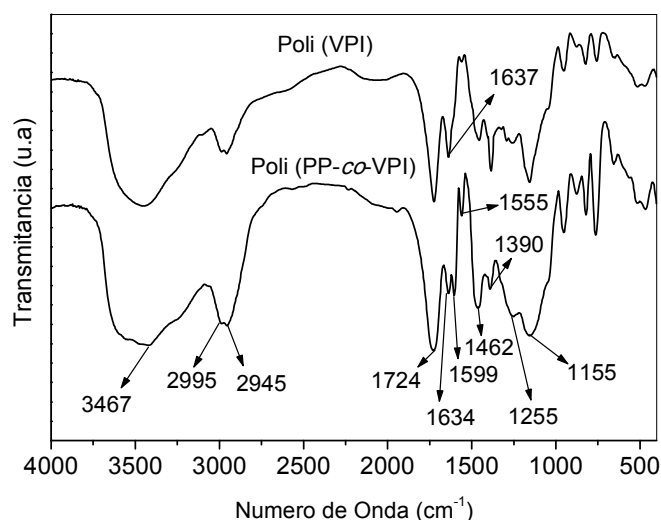
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do polímero poli (protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e poli (vinilpiridina)

#### 5.1.1 Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A presença dos principais grupos constituintes dos polímeros foi avaliada por meio de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 5.1).

**Figura 5.1 FT-IR dos polímeros poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) (Poli(PP-*co*-VPI)) e poli(vinilpiridina) (Poli(VPI)).**



Ambos os espectros mostram a presença da banda em 3467 cm<sup>-1</sup>, a qual é atribuída a vibração νOH proveniente da absorção de moléculas de água. As duas bandas largas, de baixa intensidade, próximas a 3000 cm<sup>-1</sup> observadas nos espectros, podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico dos grupos (C-H) –CH<sub>2</sub> e –CH<sub>3</sub> referentes a estrutura da protoporfirina IX de sódio e do etileno glicol dimetacrilato. A pequena curvatura em 1255 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> e o pico em 1155 cm<sup>-1</sup> indica o estiramento do grupo C-O proveniente do etileno glicol dimetacrilato enquanto que a banda intensa em 1731 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída à vibração C=O (KARA *et al*, 2004) que pertence ao grupo funcional éster na estrutura do EGDMA. As bandas em 1637 e 1634 cm<sup>-1</sup> são características do estiramento C=C proveniente dos grupos vinila (VAIDYA *et al*, 2012). Estas bandas foram significativamente reduzidas quando comparadas ao espectro do EGDMA antes da polimerização (dados não mostrados), indicando o consumo das duplas ligações características do grupo vinílico. O menor sinal observado no poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) revela melhor rendimento reacional em relação ao poli(vinilpiridina). O sinal fraco em 1555 cm<sup>-1</sup> em poli(PP-co-VPI) é atribuída a vibração do esqueleto protoporfirínico (ZHANG *et al*, 2005). A banda de sinal médio em 1390 e 1462 cm<sup>-1</sup> é atribuída a deformação do grupo metil  $\delta$ (C-H) (SHAH *et al*, 2011). A banda em 1599 cm<sup>-1</sup> observada no poli(PP-co-VPI) pode ser atribuída ao estiramento C=C e C=N do macrociclo porfirínico ou pelo estiramento C=C e C=N do anel piridínico (LI, 2003; COLTHUP *et al*, 1964).

### 5.1.2 Análise Elementar

Para avaliar o grau de incorporação dos monômeros no poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina), a composição dos polímeros foi analisada em relação a quantidade de hidrogênio, carbono e nitrogênio presentes, utilizando um analisador elementar (Perkin Elmer 2400). Os resultados dessa análise mostram que o poli(vinilpiridina) possui 53,33% de C, 7,08% de H e 3,04% de N. Os resultados obtidos para poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) foram 57,71% de C, 6,79% de H e 2,45% de N. Desta forma, a partir de cálculos estequiométricos, concluiu-se que porcentagem molar encontrada para cada monômero (em % mol) presente em poli(vinilpiridina) foi 42,6% de 4-vinilpiridina e 57,4% de EGDMA. Para o poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) a porcentagem molar obtida foi 26,33%, 71,52% e 2,13% para os monômeros 4-vinilpiridina, EGDMA e protoporfirina IX, respectivamente.

A porcentagem molar inicial dos monômeros utilizada para a preparação de poli(vinilpiridina) foi 25,0% de 4-vinilpiridina e 75,0% de EGDMA e 24,97%, 74,90%, e 0,125% de 4-vinilpiridina, EGDMA e protoporfirina IX, respectivamente, para o preparo de poli(protoporfirina-co-vinilpiridina). Estes dados foram reunidos na Tabela 5.1 e conforme observado é possível concluir que a utilização de protoporfirina conduz a formação de

copolímeros com semelhante porcentagem molar de monômero de partida, indicando uma melhor conversão de cada unidade dos monômeros na composição do copolímero.

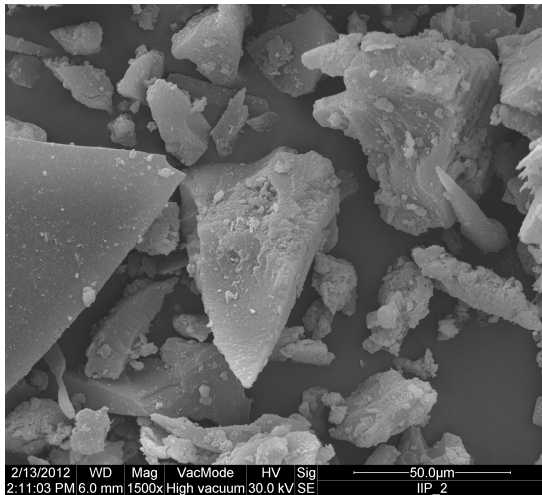
**Tabela 5. 1 Porcentagem molar encontrada para cada monômero utilizado na síntese de poli(vinilpiridina) e poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) antes e depois da polimerização.**

Monômeros	Poli(vinilpiridina) (% mol)	
	Antes da polimerização	Após da polimerização
4-vinilpiridina	25,0	42,6
EGDMA	75,0	57,4
Monômeros	Poli(protoporfirina- <i>co</i> -vinilpiridina) (% mol)	
	Antes da polimerização	Após da polimerização
4-vinilpiridina	24,97	26,33
EGDMA	74,90	71,52
Protoporfirina IX	0,125	2,13

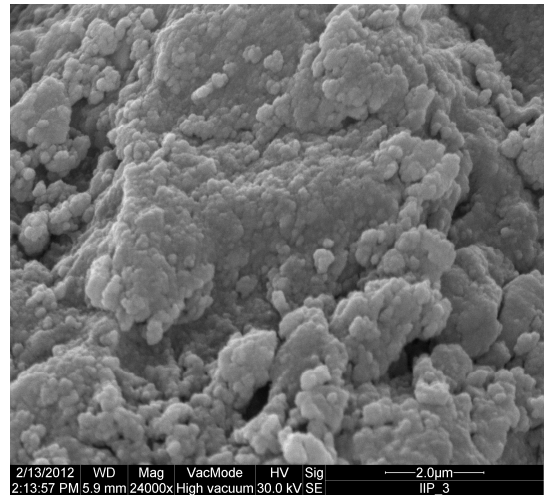
### 5.1.3 Micrografia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias eletrônicas de varredura dos polímeros poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) mostradas na Figura 5.2 indicam, para ambos polímeros, que as partículas apresentam tamanhos irregulares devido ao processo de moagem, mas com superfícies rugosas devido aos poros formados durante a síntese, principalmente para o poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina). A maior rugosidade adquirida pelo polímero poli(vinilpiridina) após a adição da protoporfirina é considerada um fator importante para o aumento da área superficial do polímero.

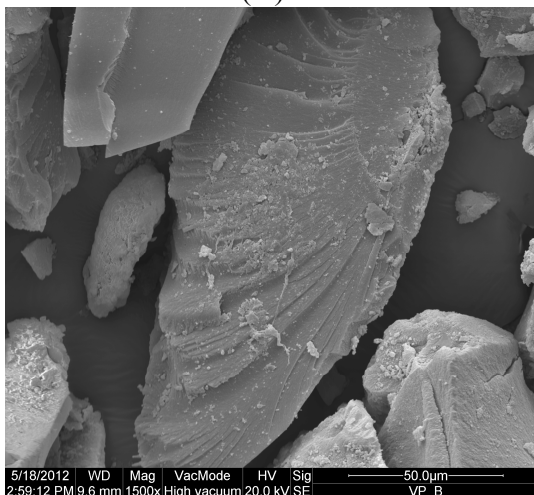
**Figura 5.2** Micrografia eletrônica de varredura dos polímeros poli (protoporfirina-*co*-vinilpiridina) (A e B) e poli (vinilpiridina) (C e D). As imagens foram ampliadas em 1500 (A e C) e 24000 vezes (B e D).



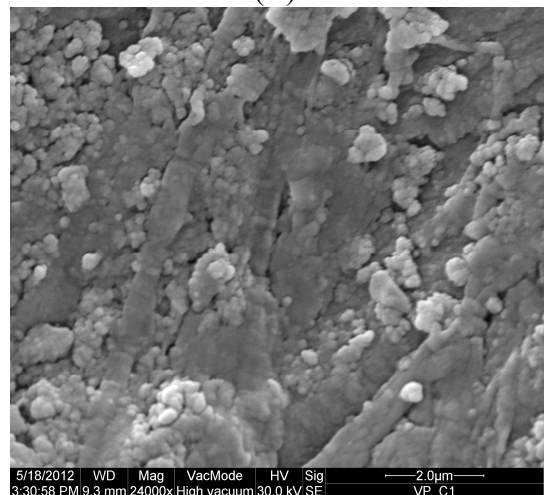
(A)



(B)



(C)



(D)

#### 5.1.4 Análise da área superficial

As constatações feitas sobre aumento da área superficial do poli(vinilpiridina) ao adicionar protoporfirina foram confirmadas pela análise por BET (Tabela 5.2). Melhorias significativas na área superficial, volume e diâmetro médio dos poros foram observadas após a adição da protoporfirina na rede polimérica do poli(vinilpiridina). Os polímeros aqui preparados são mesoporosos, o que contribui para a cinética de transporte dos íons metálicos e

aumenta a reutilização do polímero, pois a desvantagem relacionada com o “efeito de memória” durante muitas etapas de pré-concentração/eluição, comum em materiais microporosos, é evitada.

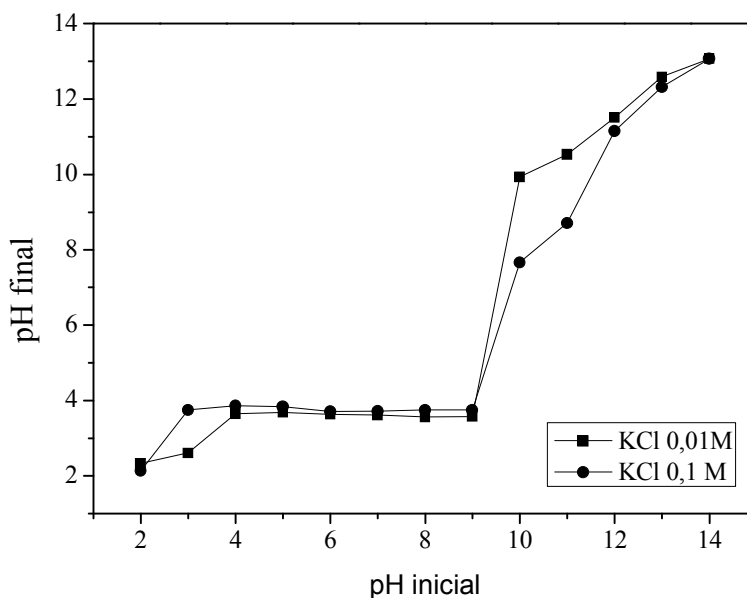
**Tabela 5.2 Características físicas dos polímeros.**

Polímeros	Área Superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume dos Poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro Médio dos Poros (nm)
Poli(vinilpiridina)	3,29	0,0193	3,47
Poli(protoporfirina-co- vinilpiridina)	20,6	0,1043	6,12

## 5.2 Determinação do pH<sub>pcz</sub> do adsorvente

O gráfico pH<sub>final</sub> (sobrenadante) versus pH<sub>inicial</sub> utilizado para determinar o valor de pH<sub>pcs</sub> é mostrado na Figura 5.3.

**Figura 5.3 Ponto de carga zero: pH final versus pH inicial.**



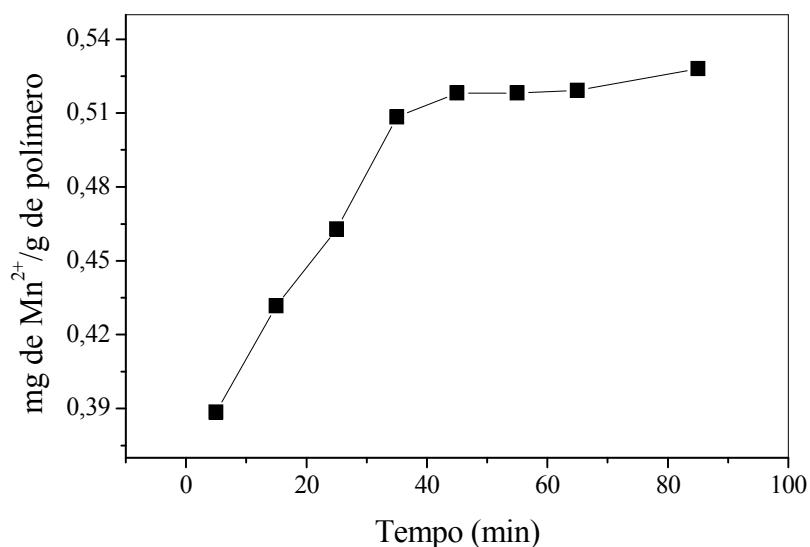
A partir da figura, verificou-se que o pH<sub>pcz</sub> do poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) é 4,0. Tais resultados indicam que, para valores abaixo de pH 4,0 a superfície do polímero

torna-se positivamente carregada e acima de pH 4,0 a superfície do polímero adquire em sua maior parte, cargas negativas capazes de adsorver espécies carregadas positivamente. Desta forma, pode-se concluir que maiores taxas de adsorção de íons  $Mn^{2+}$  na superfície do polímero poli(protoportfirina-*co*-vinilpiridina) devem ocorrer em meio alcalino. Cabe salientar que o estudo do  $pH_{pcz}$  é útil para prever a região de pH que ocorrerá a adsorção de espécies catiônicas metálicas, considerando que a adsorção seja governada por um processo de atração eletrostática.

### 5.3 Cinética de Adsorção

A capacidade máxima que um adsorvente pode reter um adsorvato depende diretamente do tempo de equilíbrio. Assim, primeiramente estudou-se pelo método de batelada, o tempo de agitação sobre a adsorção de  $Mn^{2+}$  variando o tempo de 5 a 85 minutos utilizando solução de  $Mn^{2+}$   $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ , 50 mg do polímero e pH ótimo de 8,3 (tampão tris-HCl  $0,050 \text{ molL}^{-1}$ ). O valor de pH e a concentração do tampão utilizados neste estudo foram obtidos a partir dos estudos realizados em coluna, conforme serão apresentados na seção 5.5. A influência do tempo de contato de íons  $Mn^{2+}$  sobre a adsorção do polímero poli(protoportfirina-*co*-vinilpiridina) está apresentada na Figura 5.4, a qual demonstra que o tempo de equilíbrio foi atingido em 45 min.

**Figura 5.4** Influência do tempo de contato na quantidade adsorvida de  $Mn^{2+}$  no polímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina).



A interpretação do fenômeno de cinética de adsorção dos íons  $Mn^{2+}$  sobre a superfície do polímero foi realizada aplicando os dados experimentais aos modelos apresentados na seção 2.5.

Teoricamente, quanto maior o coeficiente da regressão, menor a diferença entre o  $Q_e$  calculado pelo modelo e o  $Q_e$  medido experimentalmente. Desta forma, de acordo com os dados apresentados na Tabela 5.3, o modelo de pseudo-primeira ordem (Figura 5.5) não apresentou bom ajuste aos dados experimentais. Por outro lado, o modelo de pseudo-segunda ordem (Figura 5.6) mostrou bom ajuste aos dados cinéticos ( $R^2 = 0,999$ ) e capacidade de adsorção predita ( $Q_e = 0,547 \text{ mg g}^{-1}$ ) similar ao valor experimental ( $0,527 \text{ mg g}^{-1}$ ). Tal modelo admite que o processo de quimissorção ocorre entre adsorvente e adsorvato envolvendo dois sítios ativos com diferentes energias de ligação. Além disso, a velocidade de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios desocupados (PLAZINSKI *et al*, 2009; RAKHSHAEE *et al*, 2006). Os dois sítios ativos com energias de ligação presentes no polímero são atribuídos aos anéis pirrólicos existentes na molécula da protoporfirina e aos grupos piridínicos capazes de formar complexos com íons  $Mn^{2+}$ .

A equação de Elovich (Figura 5.7) também é considerada um modelo cinético de segunda-ordem, e da mesma forma que o modelo de pseudo-segunda-ordem, descreve um mecanismo de quimissorção. No entanto, a presença de dois segmentos lineares, como

observado na Tabela 5.3 e na Figura 5.7, descreve uma superfície sólida energeticamente heterogênea com dois sítios ativos, onde a primeira taxa de adsorção ocorre rapidamente seguida por uma adsorção mais lenta, devido a um processo de dessorção que também pode ocorrer de dentro dos poros do adsorvente (WU *et al*, 2009; WANG *et al*, 2000). Tais resultados corroboram com a descrição de um modelo de pseudo-segunda-ordem.

A natureza do transporte de íons  $Mn^{2+}$  sobre a superfície do polímero poli(protofórfirina-co-vinilpiridina) foi investigada pelo modelo de difusão intrapartícula. Como observado na Tabela 5.3 e na Figura 5.8, a presença de dois segmentos lineares para este modelo ( $R^2 = 0,987$  e  $R^2 = 0,891$ ) indica um processo de adsorção em duas fases, onde o primeiro segmento descreve o processo de adsorção que ocorre mais rapidamente na camada limitante que circunda as partículas do adsorvente, enquanto que a segunda porção linear está relacionada com a difusão dos íons  $Mn^{2+}$  para a camada mais interna (mesoporos) do adsorvente (ARASTEH *et al*, 2010).

**Tabela 5.3 Parâmetros cinéticos para remoção de íons  $Mn^{2+}$  utilizando poli(protofórfirina-co-vinilpiridina) como sorvente. Condições: temperatura ambiente e pH 8,30.  $Q_e = 0,5276$  mg g<sup>-1</sup> (estimado experimentalmente).**

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2.303} t$			$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$		
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$Q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
0,0506	0,1879	0,951	0,5738	0,5473	0,999
Elovich			Difusão Intrapartícula		
$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C$		
$\beta$ (g mg <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (min <sup>-1</sup> mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
22,17	9,478	0,987	0,0269	0,3282	0,999
51,97	1,70x10 <sup>8</sup>	0,891	0,0051	0,4799	0,890

$k_1$  = é a constante de velocidade do processo de pseudo-primeira ordem;  $k_2$  = é a constante de velocidade do processo de pseudo-segunda-ordem;  $\beta$  = está relacionado com a extensão da cobertura da superfície e energia de ativação para a quimissorção;  $\alpha$  = é a velocidade de adsorção inicial;  $k_{id}$  = é o coeficiente de adsorção interno;  $C$  = é a constante relacionada com a espessura da camada limite.

Figura 5.5 Modelo cinético de pseudo-primeira-ordem para adsorção de íons  $Mn^{2+}$  sobre o copolímero.

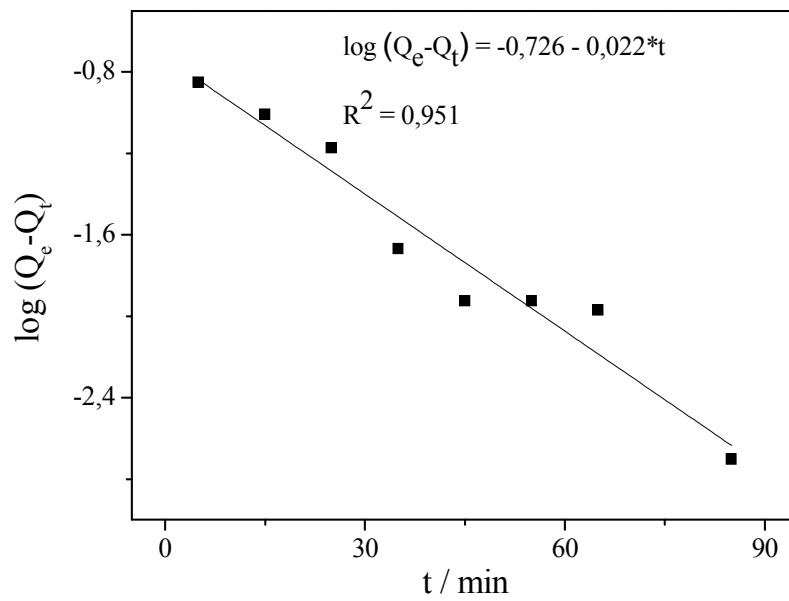


Figura 5.6 Modelo cinético de pseudo-segunda-ordem para adsorção de íons  $Mn^{2+}$  sobre o copolímero.

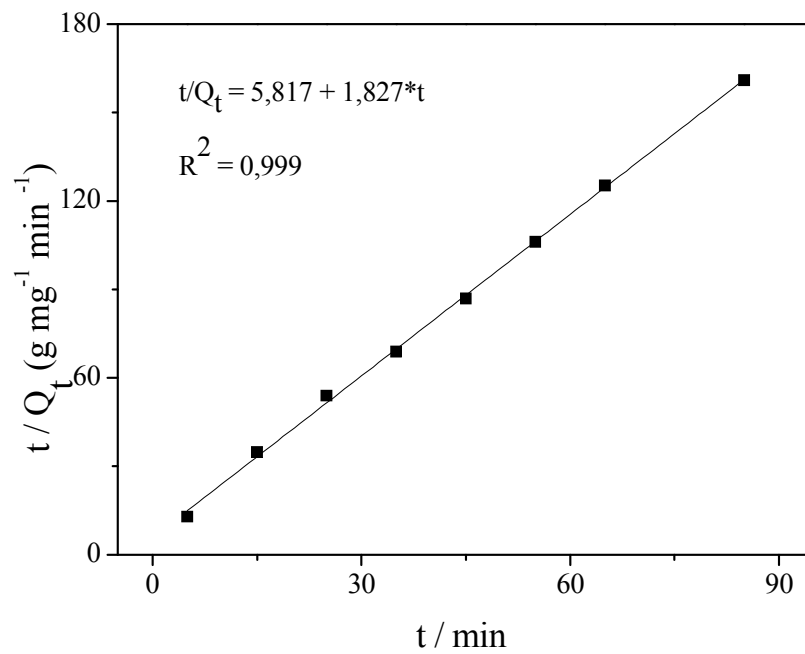


Figura 5.7 Modelo Cinético de Elovich para adsorção de íons  $Mn^{2+}$  sobre o copolímero.

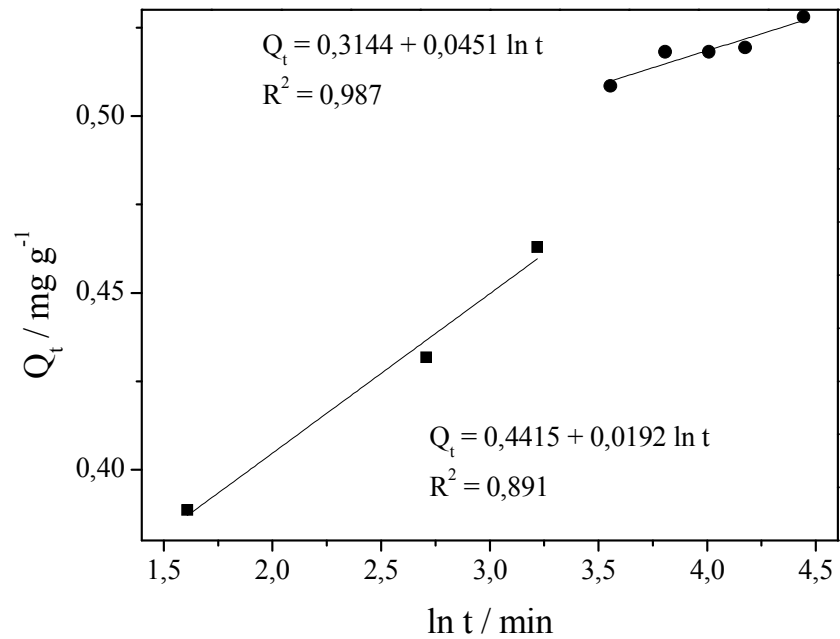
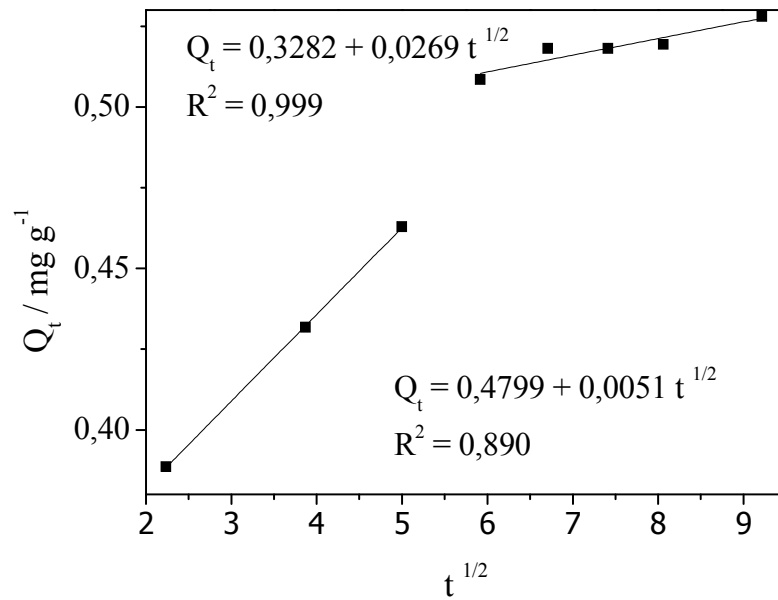


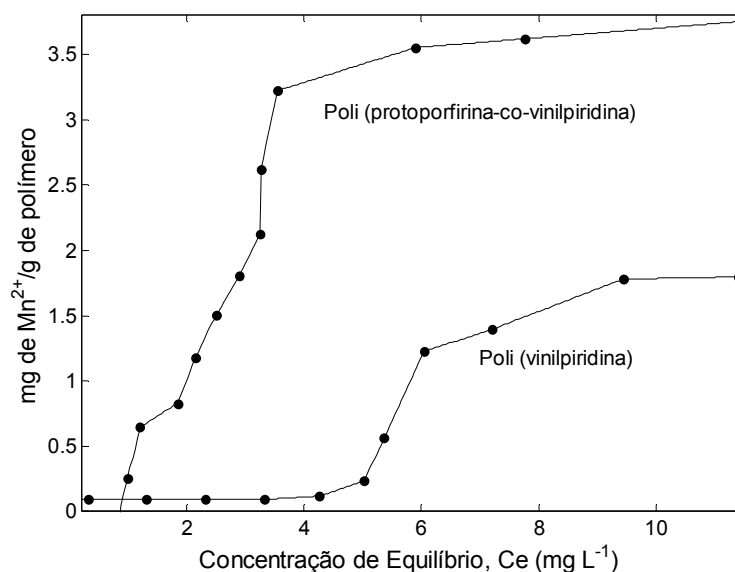
Figura 5.8 Modelo Cinético de Difusão Intrapartícula para adsorção de íons  $Mn^{2+}$  sobre o copolímero.



## 5.4 Isoterma de Adsorção

As isotermas de adsorção dos polímeros estão representadas na Figura 5.9 onde foi possível estimar experimentalmente as quantidades máximas de adsorção.

**Figura 5.9 Isotermas de adsorção do copolímero poli(protoportirina-co-vinilpiridina) e do poli(vinilpiridina).**



De acordo com os dados, a capacidade máxima de adsorção experimental para os polímeros poli(protoportirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) obtida por meio do platô das curvas foi de 3,62 e 1,79 mg de íons manganês por grama, respectivamente.

Os dados experimentais provenientes das isotermas de ambos adsorventes foram aplicados aos modelos linear de Langmuir e Freundlich, não-linear de Langmuir e Freundlich, modelo duplo de Langmuir-Freundlich para dois sítios e modelo de Dubinin-Radushkevich. Os valores dos parâmetros obtidos pelos modelos estão expostos nas Tabelas 5.4 e 5.5.

De acordo com as Tabelas 5.4 e 5.5 e Figura 5.10, o modelo duplo de Langmuir-Freundlich para dois sítios apresentou melhor ajuste para os polímeros poli(protoportirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) com coeficiente de regressão linear de 0,993 e 0,984, respectivamente. Este modelo sugere que existem duas classes de sítios ativos com energia de ligação diferente em relação à afinidade dos íons  $Mn^{2+}$  no polímero (AQUINO *et al*, 2003). Além disso, este modelo empírico consiste na combinação dos modelos Langmuir e

Freundlich e indica que em baixas concentrações do adsorvato, o perfil de adsorção segue o modelo de Isoterma de Freundlich.

Por outro lado, em altas concentrações de adsorvato, o modelo prediz que a adsorção ocorre em monocamadas no adsorvente, característica do modelo de Langmuir. Assim, em baixa concentração, os íons  $Mn^{2+}$  são essencialmente retidos nos sítios homogêneos de ligação de alta afinidade, isto é, nos anéis pirrólicos presentes na molécula da protoporfirina. No entanto, em altas concentrações, os íons  $Mn^{2+}$  podem também ser adsorvidos nos grupos piridínicos, ou seja, nos sítios de ligação com baixa afinidade. Uma interpretação semelhante pode ser feita para o polímero poli(vinilpiridina), no entanto, a alta e baixa afinidades nos sítios de adsorção podem ser atribuídas aos grupos piridina e carbonila, este proveniente do EGDMA.

A capacidade máxima de adsorção estimada pelo modelo Langmuir-Freundlich (soma dos parâmetros  $b_1$  e  $b_2$ ) igual a  $5,0 \text{ mg g}^{-1}$  para o poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) foi superior em comparação com o poli(vinilpiridina) com  $1,79 \text{ mg g}^{-1}$ . Assim, o desempenho adsorptivo do polímero poli(vinilpiridina) foi melhorado pela inserção da protoporfirina em sua rede polimérica e corrobora com os dados texturais discutidos na seção 5.1.4.

Devido ao baixo coeficiente de regressão para o modelo de Dubinin-Radushkevich para poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) ( $R^2 = 0,894$ ) e para o polímero poli(vinilpiridina) ( $R^2 = 0,530$ ) não foi possível determinar a energia aparente de adsorção.

**Tabela 5.4 Parâmetros Isotérmicos para remoção de íons  $Mn^{2+}$  utilizando poli(protoportirina-co-vinilpiridina) como adsorvente. Condições: temperatura ambiente, pH 8,30 e tempo de equilíbrio de 45 min.  $Q_e$  é 3,621  $mg\ g^{-1}$  (estimado experimentalmente).**

Modelos	Equação	$K_1^*$	$K_2$	$b_1^*$	$b_2$	$n_1^*$	$n_2$	$R^2$
Langmuir Linear	$C_e / Q_e = \frac{1}{K_1} + \frac{C_e}{b}$	0,42	–	5,81	–	–	–	0,0820
Freundlich Linear	$\log(Q_e) = \log K_1 + \frac{1}{n} \times \log C_e$	0,41	–	–	–	0,75	–	0,8874
Langmuir Não-linear	$Q_e = KbC_e / (1 + KC_e)$	0,04	–	17,61	–	–	–	0,8728
Freundlich Não-linear	$Q_e = KC_e^{1/n}$	0,72	–	–	–	0,89	–	0,8739
Langmuir-Freundlich para dois sítios	$Q_e = \frac{b_1(K_1C_e)^{n_1}}{(1+(K_1C_e)^{n_1})} + \frac{b_2(K_2C_e)^{n_2}}{(1+(K_2C_e)^{n_2})}$	0,41	0,30	3,88	1,12	2,35	342,7	0,9933
Dubinin–Radushkevich*	$\ln(Q_e) = \ln Q_{\max} - \beta \varepsilon^2$	$1,05 \times 10^{-8}$	-	0,016	-	-	-	0,8940

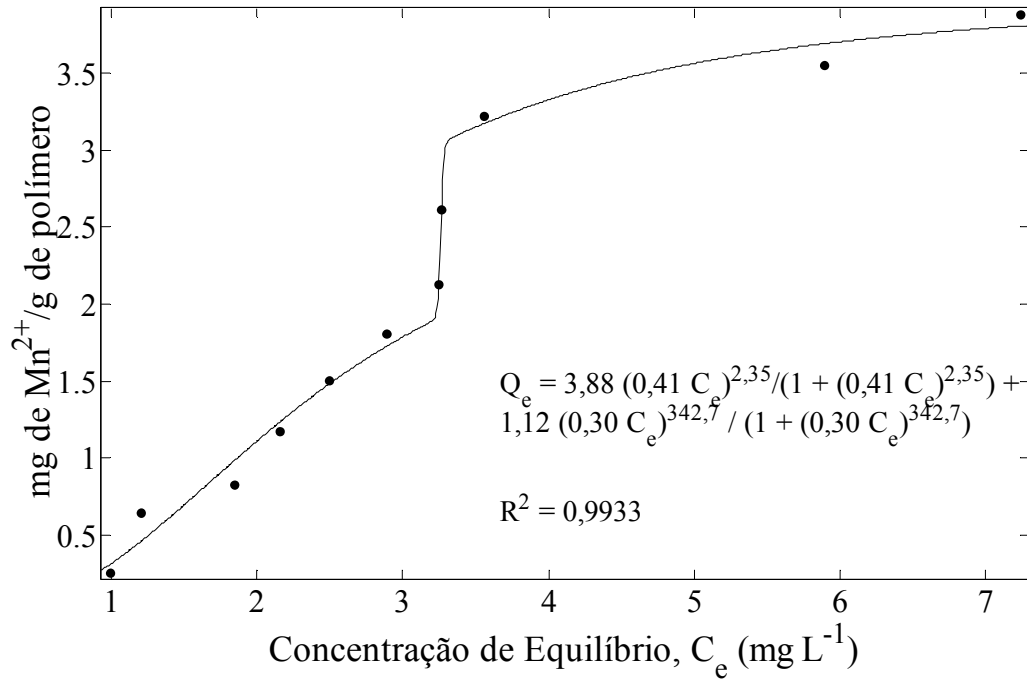
\*  $K_{1,2}$  (Langmuir) ( $L\ g^{-1}$ ),  $K_{1,2}$  (Freundlich) ( $mg\ g^{-1}$ ) ( $L\ g^{-1}$ ), parâmetro relacionado com afinidade adsorvato-adsorvente,  $b_{1,2}$  constante relacionada com a máxima capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ );  $n_{1,2}$  constante característica relacionada a intensidade de adsorção ou grau de favorabilidade de adsorção. Na equação de Dubinin-Radushkevich, o  $Q_{\max}$  é  $b_1$  ( $mol\ g^{-1}$ ) e  $\beta$  é  $K_1$  e está relacionado com a energia livre de adsorção ( $mol^2\ J^{-2}$ ).

**Tabela 5.5 Parâmetros Isotérmicos para remoção de íons  $Mn^{2+}$  utilizando poli(vinilpiridina) como sorvente. Condições: temperatura ambiente, pH 8,30 e tempo de equilíbrio de 45 min.  $Q_e$  é 1,797  $mg\ g^{-1}$  (estimado experimentalmente).**

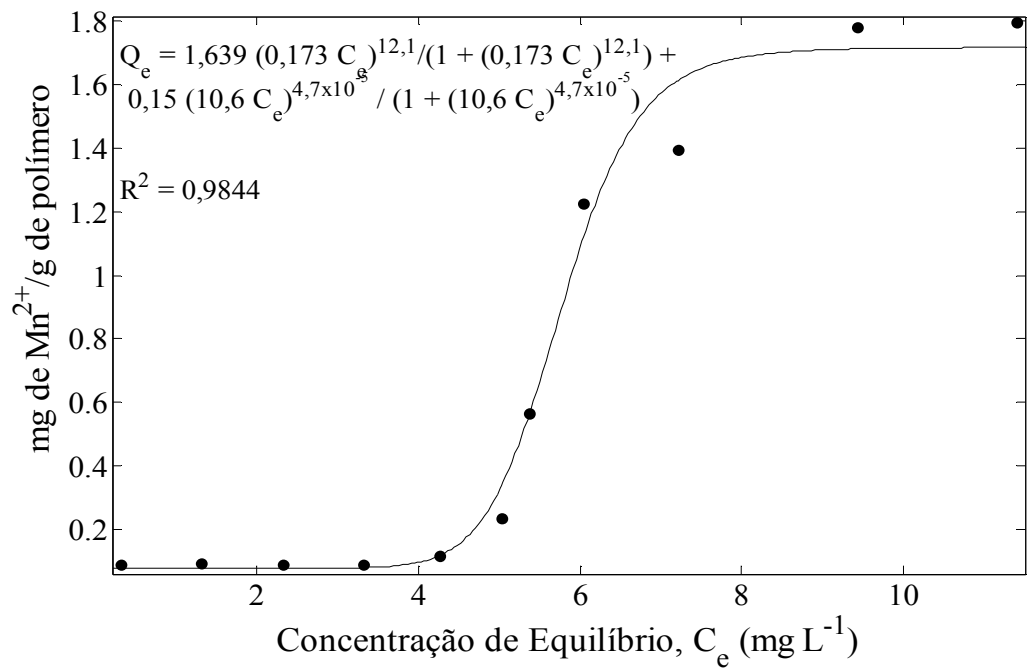
Modelos	Equação	$K_1^*$	$K_2$	$b_1^*$	$b_2$	$n_1^*$	$n_2$	$R^2$
Langmuir Linear	$C_e / Q_e = \frac{1}{K_1} + \frac{C_e}{b}$	0,045	–	0,729	–	–	–	0,1350
Freundlich Linear	$\log(Q_e) = \log K_1 + \frac{1}{n} \times \log C_e$	0,093	–	–	–	1,02	–	0,5750
Langmuir Não-linear	$Q_e = K b_1 C_e / (1 + K C_e)$	$5,4 \times 10^{-5}$	–	2768	–	–	–	0,8784
Freundlich Não-linear	$Q_e = K C_e^{n_1}$	0,048	–	–	–	1,54	–	0,9221
Langmuir-Freundlich para dois sítios	$Q_e = \frac{b_1 (K_1 C_e)^{n_1}}{(1 + (K_1 C_e)^{n_1})} + \frac{b_2 (K_2 C_e)^{n_2}}{(1 + (K_2 C_e)^{n_2})}$	0,173	10.6	1,639	0,15	12,1	$4,7 \times 10^{-6}$	0,9844
Dubinin–Radushkevich*	$\ln(Q_e) = \ln Q_{\max} - \beta \varepsilon^2$	$7,50 \times 10^{-9}$	-	$4,4 \times 10^{-4}$	-	-	-	0,5300

\*  $K_{1,2}$  (Langmuir) ( $L\ g^{-1}$ ),  $K_{1,2}$  (Freundlich) ( $mg\ g^{-1}$ ) ( $L\ g^{-1}$ ), parâmetro relacionado com afinidade adsorvato-adsorvente,  $b_{1,2}$  constante relacionada com a máxima capacidade de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ );  $n_{1,2}$  constante característica relacionada a intensidade de adsorção ou grau de favorabilidade de adsorção. Na equação de Dubinin-Radushkevich, o  $Q_{\max}$  é  $b_1$  ( $mol\ g^{-1}$ ) e  $\beta$  é  $K_1$  e está relacionado com a energia livre de adsorção ( $mol^2\ J^{-2}$ ).

Figura 5.10 Isotermas do poli(protoportirina-co-vinilpiridina) (A) e poli(vinilpiridina) (B) aplicadas ao modelo Langmuir-Freundlich para dois sítios.



(A)



(B)

## 5.5 Otimização do método de pré-concentração de íons $Mn^{2+}$

Para avaliar o efeito dos fatores relativos ao sistema de pré-concentração de  $Mn^{2+}$ , aplicou-se um estudo de triagem por meio de um planejamento fatorial  $2^{5-1}$  e obteve-se como resposta a desejabilidade global (Dg) (Tabela 5.6). Esta função permite combinar em uma única resposta a absorvância e o tempo de eluição obtido em cada experimento da pré-concentração. Por meio do diagrama de Pareto, pôde-se avaliar os efeitos principais de cada variável, com um nível de significância de 95%. É possível observar na Figura 5.11 que, quando o fator se torna significativo a “barra” horizontal ultrapassa a linha vertical que representa  $p = 0,05$ .

**Tabela 5.6 Variáveis, níveis e respostas do planejamento fatorial  $2^{5-1}$ .**

Variáveis		Níveis	
		(-)	(+)
pH		4,0 <sup>a</sup>	8,0 <sup>b</sup>
Vazão de pré-concentração/ mL min <sup>-1</sup> (VPC)		3,0	6,0
Concentração do tampão/mol L <sup>-1</sup> (CT)		0,01	0,50
Concentração do eluente/mol L <sup>-1</sup> (CE)		0,80	1,5
Tipo de eluente (TE)		HCl	HNO <sub>3</sub>

Ensaio	pH	VPC	TE	CT	CE	Média da Desejabilidade Global (Dg)
1	-	-	-	-	+	0,037
2	+	-	-	-	-	0,963
3	-	+	-	-	-	0,049
4	+	+	-	-	+	0,281
5	-	-	+	-	-	0,074
6	+	-	+	-	+	0,706
7	-	+	+	-	+	0,057
8	+	+	+	-	-	0,696
9	-	-	-	+	-	1,97x10 <sup>-9</sup>
10	+	-	-	+	+	0,315
11	-	+	-	+	+	1,44x10 <sup>-9</sup>
12	+	+	-	+	-	0,181
13	-	-	+	+	+	0,038
14	+	-	+	+	-	0,332
15	-	+	+	+	-	0,037
16	+	+	+	+	+	0,305

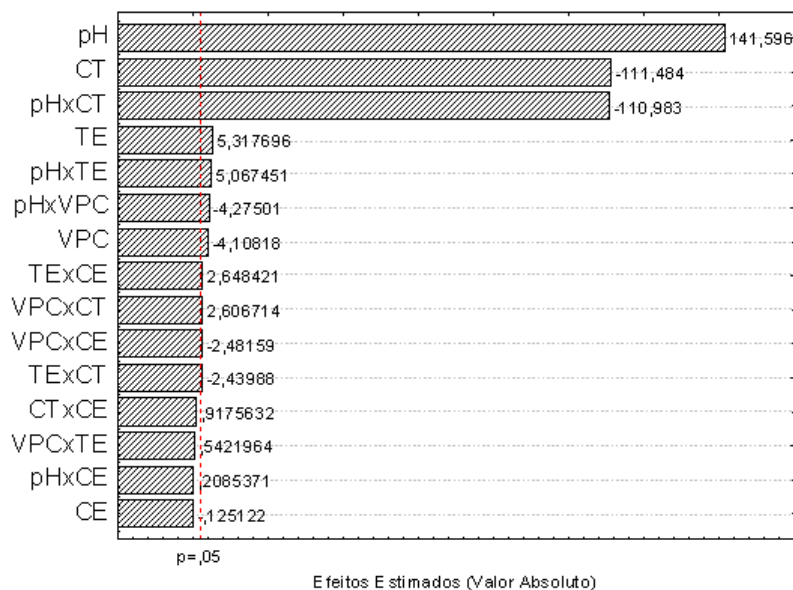
Obs: <sup>a</sup> tampão acetato; <sup>b</sup> tampão tris-HCl.

De acordo com o diagrama de Pareto, o pH é o fator mais significativo e mostra que a adsorção do metal é maior em meio alcalino. Tal comportamento pode ser explicado devido à

desprotonação de átomos de nitrogênio presentes na estrutura da protoporfirina e da vinilpiridina, que é favorecida em meio básico, pois o pKa dos monômeros é igual a 4,5 e 4,1, respectivamente (FRANCK-LACASE *et al*, 2009; TESSARO, 2005). Por outro lado, a diminuição da concentração do tampão (CT), ou seja, a diminuição da força iônica aumenta a resposta analítica, pois a alta força iônica do tampão tris-HCl diminui a adsorção de íons  $Mn^{2+}$  no poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) provavelmente pela redução do coeficiente de difusão do analito para os sítios de ligação do polímero. No que diz respeito ao tipo de eluente (TE), o efeito obtido foi significativo e positivo (5,31), indicando que o  $HNO_3$  é mais eficiente para eluir os íons  $Mn^{2+}$  adsorvidos no polímero, enquanto que a concentração do eluente (CE) não alterou as respostas analíticas. Entretanto, a concentração de  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi adotada a fim de evitar “efeito de memória” para elevadas concentrações ao se construir a curva de calibração. A vazão de pré-concentração (VPC) apresentou um pequeno efeito significativo negativo (-4,10) o que implica que a adsorção dos íons  $Mn^{2+}$  decresce em vazões maiores. Apesar deste resultado, optou-se em fixar a vazão de pré-concentração em seu maior nível ( $6,0 \text{ ml min}^{-1}$ ), com intuito de manter um compromisso entre a frequência analítica do método e a sensibilidade.

**Figura 5.11 Diagrama de pareto usado para avaliar o efeito dos fatores no processo de pré-concentração.**

**CT = concentração do tampão; TE = tipo de eluente; VPC = vazão de pré-concentração; CE = concentração do eluente.**



Mediante os resultados obtidos no diagrama de Pareto, aplicou-se a matriz de Doehlert (LEMOS, 2010) para realizar a otimização final das variáveis pH e concentração do tampão utilizando solução de  $Mn^{2+}$  na concentração de  $100,0 \mu g L^{-1}$ . A matriz de Doehlert descreve um domínio esférico de experimentos e salienta a uniformidade no preenchimento do espaço. Os níveis estudados estão apresentados na Tabela 5.7.

**Tabela 5.7 Matriz de Doehlert utilizada na pré-concentração em fase sólida de  $Mn^{2+}$ .**

Ensaio	pH	Concentração do tampão ( $mol L^{-1}$ )	Desejabilidade Global (Dg)	Valores previstos pelo modelo quadrático
1	0 (8,0)	0 (0,05)	0,835/0,867/0,868	0,857
2	1 (10,0)	0 (0,05)	0,340/0,370	0,355
3	0,5 (9,0)	0,866 (0,095)	0,468/0,394	0,431
4	-1 (6,0)	0 (0,05)	0/0,005	0,002
5	-0,5 (7,0)	-0,866 (0,005)	0,130/0,110	0,124
6	0,5 (9,0)	-0,866 (0,005)	0,390/0,468	0,430
7	-0,5 (7,0)	0,866 (0,095)	0,140/0,176	0,245

Obs: Os primeiros números representam os valores codificados da matriz de Doehlert e os números entre parênteses são os valores reais das variáveis.

De acordo com a Tabela 5.7, observou-se no ponto central da matriz a maior resposta (desejabilidade global), indicando a presença de curvatura positiva no modelo quadrático (equação 20). Assim, os dados experimentais da matriz foram modelados pela equação quadrática abaixo, cuja superfície de resposta obtida está ilustrada na Figura 5.12.

$$Dg = -11,5617 + 2,8459pH - 0,1695pH^2 + 24,7697CT - 187,5790CT^2 - 0,6660pHCT \quad (20)$$

Os dados representados na Tabela 5.8 se referem a tabela ANOVA, a qual foi empregada para avaliar a significância do modelo quadrático. De acordo com as informações obtidas da ANOVA, o valor experimental de F ( $MQ_{falta\ de\ ajuste}/MQ_{erro\ puro}$ ) de 2,976 não excedeu ao valor crítico de  $F_{1,8,95\%}$  (5,320). Assim sendo, o modelo quadrático obtido a partir da matriz de Doehlert não apresentou falta de ajuste. A partir destes resultados, foi possível construir a superfície de resposta (Figura 5.12).

Figura 5. 12 Superfície de resposta obtida pela matriz de Doehlert.

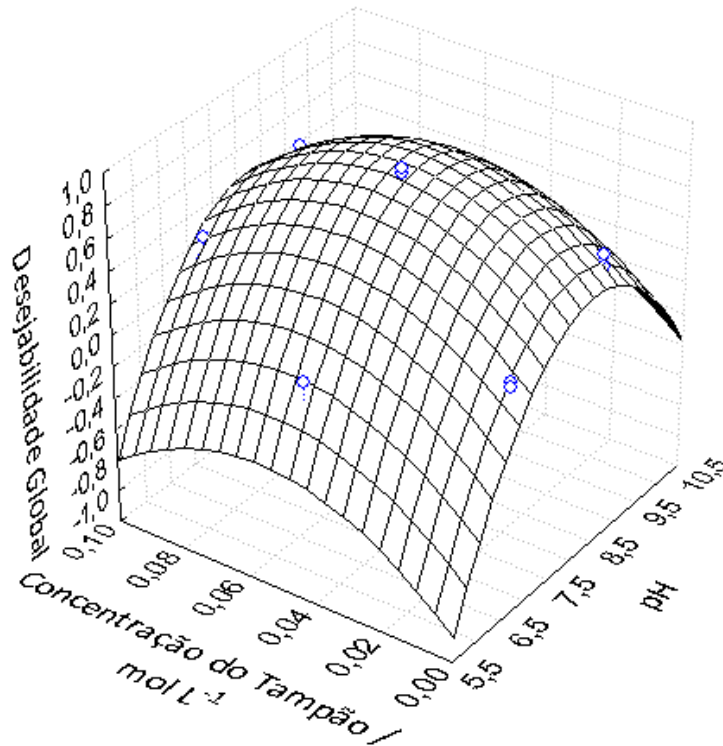


Tabela 5.8 ANOVA obtida pelo modelo quadrático gerado pela matriz de Doehlert.

Efeitos	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos Quadrados (MQ)	Teste F	Nível de Probabilidade (p)
pH	0,238	1	0,238	112,1	0,000006
pH <sup>2</sup>	0,788	1	0,788	371,2	0,000000
CT	0,007	1	0,007	3,562	0,095821
CT <sup>2</sup>	0,439	1	0,439	206,9	0,000001
pHxCT	0,007	1	0,007	3,382	0,103177
Falta de ajuste	0,006	1	0,006	2,976	0,122798
Erro puro	0,017	8	0,002		
Total	1,163	14			

Os valores previstos pelo modelo quadrático estão representados na Tabela 5.7. Nota-se que não há diferença significativa entre as respostas previstas pelo modelo quadrático com aquelas obtidas experimentalmente.

O ponto de máximo na superfície de resposta foi determinado derivando a equação quadrática em termos de pH e CT. O valor máximo da desejabilidade global incluso no domínio experimental foi observado em pH=8,3 e concentração do tampão igual a 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Desta forma, estas melhores condições foram empregadas em experimentos posteriores.

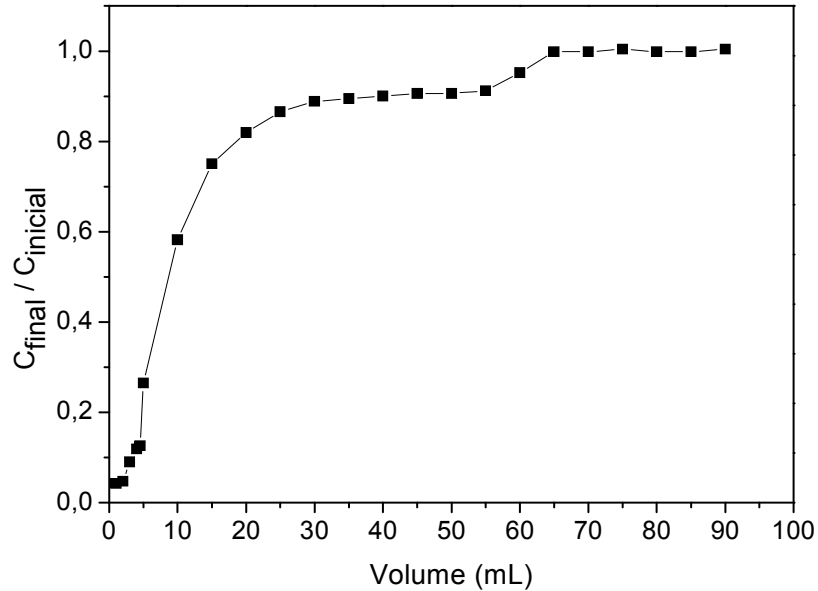
É importante salientar que, embora o valor pH<sub>pez</sub> (seção 5.2) encontrado para poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) seja 4,0, os estudos de otimização apontam que a melhor adsorção de Mn<sup>2+</sup> ocorreu em pH 8,3. Neste sentido, conforme já mencionado na seção 5.2, o fenômeno de adsorção pode ser explicado pela formação de complexos dos sítios de ligação com o íon manganês, caracterizando um processo de quimiossorção, corroborando assim com o estudo cinético apresentado (seção 5.3)

## 5.6 Estudo da capacidade exaustiva do polímero poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina)

Foi realizado um experimento de exaustão para avaliar a influência do volume da amostra percolada através da mini-coluna empacotada com 100 mg do polímero poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina). Sob condições ótimas, alíquotas de 5,0 mL de solução de Mn<sup>2+</sup> 1,0 mg L<sup>-1</sup> foram continuamente percoladas pela mini-coluna e, posteriormente, a quantidade de íons Mn<sup>2+</sup> de cada amostra foi determinada por FAAS. Após este procedimento, construiu-se o gráfico C<sub>final</sub>/C<sub>inicial</sub> em função do volume do efluente (mL), como mostra na Figura 5.13.

Observa-se pela Figura 5.13 que, até o volume de 15,0 mL (3 alíquotas de 5,0 mL) houve extração quantitativa de íons Mn<sup>2+</sup> na mini-coluna sob condições dinâmicas. Os valores de C<sub>final</sub>/C<sub>inicial</sub> encontrados para as três primeiras alíquotas foram 0,0428, 0,0476 e 0,0905 revelando a taxa de adsorção de 95,7, 95,2 e 90,9%, respectivamente. Após a quarta alíquota, a taxa de adsorção decresceu para 88,0%. Assim, sob condições experimentais, o volume de ruptura foi de 15,0 mL utilizando solução de Mn<sup>2+</sup> de 1,0 mg L<sup>-1</sup>, revelando a quantidade adsorvida de 0,141 mg de íons manganês por grama de adsorvente. A saturação da mini-coluna de 0,346 mg g<sup>-1</sup> foi obtida pela percolação de 65,0 mL da solução de 1,0 mg L<sup>-1</sup> de Mn<sup>2+</sup>.

Figura 5.13 Curva de ruptura de íons  $Mn^{2+}$  no poli (protoporfirina-*co*-vinilpiridina).  $C_{inicial} = 1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{final}$  = concentração  $Mn^{2+}$  determinada em cada alíquota coletada do efluente retirado da mini-coluna.



### 5.7 Parâmetros de Mérito do Método de Pré-Concentração *on-line*

Sob condições otimizadas, realizou-se um estudo comparativo em relação ao desempenho analítico do método de pré-concentração utilizando poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) (Tabela 5.9). Os limites de detecção e quantificação foram obtidos de acordo com as equações 21 e 22 (LONG, 1983):

$$LD = \frac{3xs_b}{b} \quad (21)$$

$$LQ = \frac{10xs_b}{b} \quad (22)$$

onde  $s_b$  é o desvio padrão do branco para 10 medidas e o  $b$  é o coeficiente angular da curva analítica com pré-concentração (BEZERRA, 2006).

De acordo com a Tabela 5.9, o método de pré-concentração utilizando como adsorvente poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) apresenta melhores características analíticas quando comparado àquelas obtidas com o poli(vinilpiridina).

Para o método desenvolvido empregando poli(protoporfirina-co-vinilpiridina), o valor encontrado do LD foi  $0,340 \mu\text{g L}^{-1}$  e LQ de  $1,13 \mu\text{g L}^{-1}$ . A precisão em termos de repetibilidade ( $n=10$ ) expressa com desvio padrão relativo (DPR) foi de 5,2 e 4,9% para as concentrações de 1,0 e  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente. O fator de pré-concentração (FP) foi calculado pela razão entre as inclinações das curvas analíticas com e sem o procedimento de pré-concentração (Figura 5.14). Outros critérios para avaliar o desempenho do método de pré-concentração em sistemas on-line são a eficiência de concentração (EC) e o índice de consumo (IC). A EC é determinada dividindo o fator de pré-concentração pelo tempo gasto (3 minutos) durante esta etapa. O resultado é o fator de pré-concentração alcançado durante 1 minuto. Uma das condições ideais em pré-concentração é utilizar um pequeno volume de amostra e obter um desejado fator de pré-concentração, alcançando desta maneira, um baixo índice de consumo. Esse parâmetro é obtido pela razão entre o volume de amostra e o fator de pré-concentração, neste caso, o volume da amostra utilizado foi 18,0 mL.

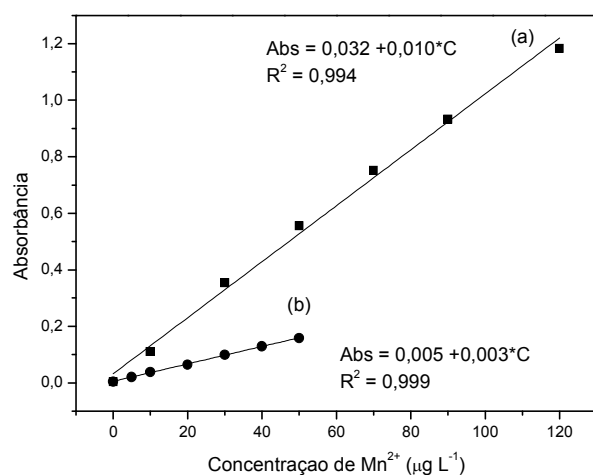
**Tabela 5.9 Figuras de mérito obtidas para pré-concentração de  $\text{Mn}^{2+}$  usando poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) como adsorventes.**

Parâmetros de Mérito	Poli (protoporfirina-co-vinilpiridina)	Poli (vinilpiridina)
Limite de quantificação (LQ) ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	1,13	8,89
Limite de detecção (LD) ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	0,34	2,66
Faixa linear ( $\mu\text{gL}^{-1}$ )	0,0 a 120,0 (Abs = $0,032 + 0,010 [\text{Mn}^{2+}]$ ) ( $R^2 = 0,994$ )	0,0 a 50,0 (Abs = $0,005 + 0,003 [\text{Mn}^{2+}]$ ) ( $R^2 = 0,999$ )
Fator de pré-concentração (FP)	53	16
Índice de consumo (IC) (mL)	0,34	1,28
Frequência analítica (FA) ( $\text{h}^{-1}$ )	15	15
Eficiência de concentração (EC) ( $\text{min}^{-1}$ )	17,60	4,60

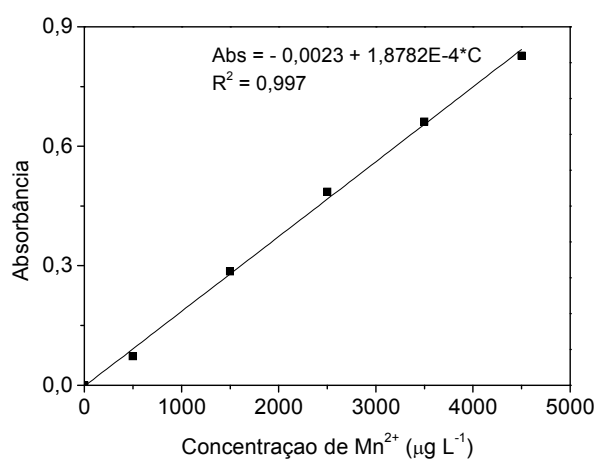
Neste trabalho não foi realizado um estudo específico dedicado à estabilidade e a capacidade de reutilização do poli(protoporfirina-co-vinilpiridina). No entanto, considerando

que apenas uma mini-coluna foi utilizada para o desenvolvimento do presente estudo e que os sinais analíticos de  $Mn^{2+}$  foram aparentemente constantes durante 640 ciclos pré-concentração/eluição, constata-se que o material apresenta excelente reusabilidade.

**Figura 5. 14 Curva analítica com pré-concentração: poli (protoporfirina-*co*-vinilpiridina) (a) e poli(vinilpiridina) (b) (A); Curva analítica sem a etapa de pré-concentração (B).**



(A)



(B)

Na Tabela 5.10 estão reunidos os resultados de outros métodos de pré-concentração para íons  $Mn^{2+}$ . Como pode ser visto, quando comparado a outros métodos analíticos que utilizam pré-concentração para determinação de manganês por FAAS, o método atual que utiliza poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) como adsorvente apresenta melhores características analíticas, em especial, reduzido consumo da amostra e baixo limite de detecção. Pode-se notar também, o maior desempenho deste material em relação ao poli (vinilpiridina) principalmente em relação aos valores de LD e LQ.

**Tabela 5.10 Comparação de métodos publicados para pré-concentração de íons  $Mn^{2+}$  utilizando espectrometria de absorção atômica em chama como técnica de detecção.**

Agente quelante ou adsorvente	VPC (mL)	FPC	IC (mL)	FA ( $h^{-1}$ )	EC ( $min^{-1}$ )	LD ( $\mu gL^{-1}$ )	Eluente	Técnica de Separação	Referência
p-nitrophenilazoresorcinol como complexante e Triton X-114 como surfactante	25	19	1,31	–	–	2,9	HNO <sub>3</sub> /etanol	Ponto Nuvem	(BEZERRA <i>et al</i> , 2006)
Amberlite 36	50	20	0,25	6	20	0,24	HNO <sub>3</sub>	SPE	(KENDUZLER <i>et al</i> , 2006)
Amberlite XAD-34	100	25	4,00	1,2	0,5	2,8	HCl	SPE	(BAYTAK, 2005)
4-(5'-bromo-2'-thiazolylazo)orcinol como complexante e Triton X-114 como surfactante	2,8	14	0,20	48	12	0,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ponto Nuvem	(LEMOS <i>et al</i> , 2008)
4-(5'-bromo-2'-thiazolylazo)orcinol com espuma de poliuretano	6,8	17	0,4	60	17	0,70	HCl	SPE	(LEMOS <i>et al</i> , 2009)
2-[2'-(6-methyl-benzothiazolylazo)]-4-bromophenol como complexante e Triton X-114 como surfactante	3	17	0,19	30	8,0	0,70	HNO <sub>3</sub>	Ponto Nuvem	(LEMOS, 2010)
Amberlite XAD-2010	100	10	1,00	6	10	0,10	HNO <sub>3</sub> /acetona	SPE	(DURAN <i>et al</i> , 2007)
Poli (vinilpiridina)	18	16	1,28	15	4,6	2,66	HNO <sub>3</sub>	SPE	Este trabalho
Poli (protoporfirina- <i>co</i> -vinilpirina)	18	53	0,34	15	17,6	0,34	HNO <sub>3</sub>	SPE	Este trabalho

Obs: VPC, volume de pré-concentração; FPC, fator de pré-concentração; IC, índice de consumo; EC, eficiência de pré-concentração; LD, limite de detecção.

## 5.8 Influência da protoporfirina IX na rede polimérica de poli (vinilpiridina) sobre a taxa de adsorção de $Mn^{2+}$ na presença de outros íons metálicos

Estudos de adsorção competitiva em batelada foram realizados com soluções binárias de  $Mn^{2+}/Zn^{2+}$  ou  $Mn^{2+}/Pb^{2+}$  ou  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$  utilizando poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) ou poli(vinilpiridina). Estes estudos foram realizados a fim de avaliar o efeito da protoporfirina na rede polimérica de poli(vinilpiridina) no tocante a extração de  $Mn^{2+}$  na presença de outros cátions. Para avaliar a taxa de adsorção competitiva de  $Mn^{2+}$ , os parâmetros de seletividade tais como, constante de distribuição ( $K_d$ ), coeficiente de seletividade ( $k$ ) e coeficiente de seletividade relativa ( $K'$ ) foram calculados de acordo com as seguintes equações baseadas em dados da literatura (ZHENG *et al*, 2011).

$$K_d = \left[ \frac{(C_i - C_f)}{C_f} \right] \times \frac{V (mL)}{\text{massa do Polímero (g)}} \quad (23)$$

$$k_{ppv} = \frac{K_d Mn^{2+}}{K_d \text{ concomi tan te}} \quad (24)$$

$$k_{pv} = \frac{K_d Mn^{2+}}{K_d \text{ concomi tan te}}$$

onde,  $C_i$  e  $C_f$  são as concentrações de  $Mn^{2+}$  inicial e final,  $V (mL)$  o volume da amostra e  $m (g)$  é a massa do polímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina) e  $k_{ppv}$  e  $k_{pv}$  são os coeficientes de seletividade ( $k$ ) dos polímeros poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina), respectivamente.

A razão  $k_{ppv} / k_{pv}$ , representa o coeficiente de seletividade realtivo ( $k'$ ) e permite estimar o efeito da seletividade do polímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) frente ao poli (vinilpiridina).

$$K' = \frac{k_{ppv}}{k_{pv}} \quad (25)$$

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.11. Como observado, o coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) para os íons co-existentes  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  são consideravelmente mais elevados do que para os íons  $Mn^{2+}$  em ambos os polímeros poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina), mostrando assim uma melhor afinidade dos polímeros

frentes os íons co-existent. Por outro lado, o coeficiente de seletividade  $k_{ppv}$  exibe valores maiores que  $k_{pv}$ . Isto mostra que a capacidade de adsorção de íons  $Mn^{2+}$  na presença de íons co-existent como  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  foi aumentada por meio da funcionalização rede polimérica de poli(vinilpiridina) com a protoporfirina. Dessa forma, considerando os valores do coeficiente de seletividade relativa ( $k'$ ), pode-se concluir que a taxa de retenção de  $Mn^{2+}$  pelo polímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) aumentou 4,75, 18,24 e 388,5 vezes para o sistema  $Mn^{2+}/Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}/Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}/Fe^{3+}$ , quando comparada ao polímero poli(vinilpiridina).

**Tabela 5.11** Parâmetros de seletividade ( $K_d$ ,  $K$  e  $k'$ ) obtidos para os polímeros poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) e poli(vinilpiridina).

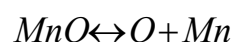
Adsorventes	Concentração Inicial ( $mgL^{-1}$ )		$K_d$ ( $mLg^{-1}$ )		k	$k'$ (PPV)/ (PV)
	$Mn^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Zn^{2+}$		
(PPV)	1,5	1,5	330,5	1578,9	0,209	4,75
(PV)	1,5	1,5	60,4	1354,5	0,044	
	$Mn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Pb^{2+}$		
(PPV)	1,5	1,5	646,2	656,9	0,985	18,24
(PV)	1,5	1,5	55,7	1030,8	0,054	
	$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{3+}$		
(PPV)	1,5	1,5	646,9	832,7	0,777	388,5
(PV)	1,5	1,5	123,2	66663,6	0,002	

## 5.9 Estudo dos íons interferentes na pré-concentração de íons $Mn^{2+}$

Para avaliar a influência de vários íons interferentes ( $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ba^{2+}$ ) na pré-concentração on-line dos íons  $Mn^{2+}$  no poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) foram preparadas misturas binárias usando diferentes proporções (m/m) de íons co-existent. Os experimentos foram realizados sob as condições ótimas utilizando solução de  $Mn^{2+}$  na concentração de  $50,0 \mu g L^{-1}$ . Sinais analíticos obtidos pela pré-concentração da solução de  $Mn^{2+}$  foram comparados àqueles obtidos para soluções binárias. Adotou-se neste

trabalho, uma diferença aceitável de  $\pm 10\%$  entre os sinais analíticos. De acordo com a Tabela 5.12, foi observado que  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $250,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $2500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $2500,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $5000,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $5000,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Ba}^{2+}$  não interferiram na determinação de íons  $\text{Mn}^{2+}$ .

De acordo com os resultados, o  $\text{Zn}^{2+}$  interfere a partir da concentração  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , e essa baixa tolerância é devido a sua alta afinidade ao anel pirrol presente na protoporfirina. Para o  $\text{Cr}^{3+}$  houve interferência positiva de 134% na recuperação de íons manganês a partir da concentração de  $500,0 \mu\text{g L}^{-1}$ . Esta interferência pode ser explicada, tendo em vista a tendência dos átomos de crômio de formarem óxidos refratários em chama ar/acetileno, conforme reação abaixo:



Grandes quantidades de átomos de crômio consomem o oxigênio que participa do equilíbrio químico do manganês presente na chama. Como consequência, o equilíbrio químico na qual os átomos de manganês participam é deslocado para a direita, aumentando a população destes átomos e elevando sinal analítico (absorbância) (WELZ, 1985).

**Tabela 5.12 Influência de íons possivelmente interferentes na pré-concentração de íons  $\text{Mn}^{2+}$ .  
Concentração de  $\text{Mn}^{2+} = 50 \mu\text{g L}^{-1}$ .**

Íons co-existent	Concentração máxima aceitável ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
$\text{Zn}^{2+}$	50,0	101,7
$\text{Ni}^{2+}$	250,0	97,9
$\text{Ca}^{2+}$	500,0	91,3
$\text{Pb}^{2+}$	500,0	90,1
$\text{Cr}^{3+}$	500,0	134,0
$\text{Mg}^{2+}$	2500,0	90,6
$\text{Cd}^{2+}$	2500,0	106,4
$\text{Fe}^{3+}$	5000,0	90,7
$\text{Ba}^{2+}$	5000,0	98,2

## 5.10 Aplicação em Amostras Reais

As amostras reais de água do lago (amostra ambiental), incluindo água potável e soro fisiológico, bem como amostras de alimentos como cebola, tomate e pimentão, foram analisadas pelo método proposto. Nas amostras de água de torneira e soro fisiológico não foram detectadas quantidades de manganês. Amostras do lago Igapó, cebola, tomate e pimentão apresentaram concentrações mensuráveis do elemento (Tabela 5.13). Para avaliar a exatidão analítica, experimentos de adição e recuperação nestas amostras foram realizados. Porcentagens de recuperação satisfatórias variando de 91 a 110% (Tabela 5.13), confirmam a exatidão analítica e ausência de interferência de matriz. Materiais certificados de referência também foram utilizados para atestar a exatidão analítica. Como verificado na Tabela 5.14, a concentração de manganês encontrada em amostras certificadas de folhas de tomate e sedimentos marinhos (HISS-1) no intervalo de confiança de 95% (teste t-Student) foi estatisticamente igual aos valores encontrados nos materiais certificados, confirmando a exatidão do método proposto para análise de folhas e sedimentos (Tabela 5.14).

**Tabela 5. 13 Aplicação analítica do método proposto em amostras de alimentos, águas potáveis e ambientais.**

Amostras de águas	Concentração de Mn <sup>2+</sup> adicionada (µg L <sup>-1</sup> )	Concentração de Mn <sup>2+</sup> encontrada (µg L <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Potável	0	ND*	-
(ponto 1)	10,0	9,13 ± 0,21	91
Potável	0	ND*	-
(ponto 2)	10,0	9,20 ± 0,07	92
Ambiental	0	119,91 ± 1,55	-
	5,0	138,18 ± 1,92	110
Soro Fisiológico	0	ND*	-
	10,0	9,30 ± 0,08	93

Amostras de alimentos	Concentração de Mn <sup>2+</sup> adicionada (µg g <sup>-1</sup> )	Concentração de Mn <sup>2+</sup> encontrada (µg g <sup>-1</sup> )	Recuperação (%)
Pimentão	0	23,59 ± 0,57	-
	1,42	27,76 ± 0,01	110
Tomate	0	2,45 ± 0,04	-
	2,86	5,23 ± 0,16	98
Cebola	0	2,07 ± 0,01	-
	2,86	5,10 ± 0,07	103

\*Não detectado (ND), abaixo do limite de detecção. Os resultados são expressos como valor médio ± desvio padrão com base em três repetições.

**Tabela 5. 14 Determinação de manganês em materiais de referência certificados utilizando o método proposto.**

Materiais de referência certificados	Valores Certificados	Valores Encontrados
Folha de Tomate SRM 1573a (mg kg <sup>-1</sup> )	246,0 ± 8,0	230,4 ± 4,2 <sup>a</sup>
HISS-1 (sedimento marinho) (mg kg <sup>-1</sup> )	66,1 ± 4,2	58,9 ± 4,5 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Os resultados são expressos como valor médio ± desvio padrão com base em três repetições.

## CONCLUSÕES

Os resultados do presente estudo mostraram que a adição da protoporfirina na rede polimérica da poli(vinilpiridina) é uma alternativa para aumentar a adsorção de íons  $Mn^{2+}$ . As características morfológicas do novo polímero poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) incluindo área superficial, volume e diâmetro médio dos poros foram substancialmente melhoradas em relação ao poli(vinilpiridina).

Quatro modelos cinéticos foram empregados para explicar o mecanismo de adsorção de íons  $Mn^{2+}$  sobre o poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) e o melhor ajuste foi para o modelo de pseudo-segunda-ordem sugerindo um processo de quimissorção. Além disso, a presença de dois segmentos lineares no modelo de Elovich sugere uma superfície sólida energeticamente heterogênea com dois sítios ativos. O modelo de Difusão Intrapartícula também apresentou duas porções lineares e indica um processo que ocorre mais lentamente na camada limitante seguida por um mecanismo de difusão dos íons  $Mn^{2+}$  para a camada mais interna (mesoporos) do adsorvente. A isoterma que melhor se ajustou aos dados foi o modelo Langmuir-Freundlich para dois sítios que descreveu uma capacidade máxima de adsorção de  $5,0 \text{ mg g}^{-1}$  maior que para o poli(vinilpiridina) com  $1,78 \text{ mg g}^{-1}$ .

O polímero poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) mostrou-se eficiente para a pré-concentração de íons  $Mn^{2+}$ . O elevado fator de pré-concentração (53,0) e o reduzido limite de detecção ( $0,34 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) favorecem o uso do adsorvente para o empacotamento de minicolunas. O polímero poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) suporta aproximadamente 640 ciclos adsorção-eluição utilizando como eluente  $\text{HNO}_3$   $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ , confirmando a excelente regeneração do adsorvente.

Outros íons metálicos ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) também podem ser adsorvidos pelo poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina), mas de acordo com o estudo de seletividade, a adsorção de íons  $Mn^{2+}$  sobre o poli(protoporfirina-*co*-vinilpiridina) pode ser aumentada quando comparado com a retenção sobre o poli(vinilpiridina), mesmo na presença dos íons  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Além disso, o método mostrou boa seletividade para análise de íons  $Mn^{2+}$  em diferentes tipos de amostras, sem ocasionar interferências.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFZALI, D. et al. Application of modified multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent for separation and preconcentration of trace amounts of manganese ions. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, p. 187–191, 2012.

AFZALI, D. et al. Thermal modified Kaolinite as useful material for separation and preconcentration of trace amounts of manganese ions. **Talanta**, v. 65, p. 476–480, 2005.

ANDAÇU, M. et al. Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 1780-1786, 2006.

ANDRADE, F. N. **Emprego de polímero híbrido poli(vinilimidazol)-sílica impresso ionicamente para pré-concentração de chumbo com posterior determinação por TS-FF-AAS**. Dissertação (Mestrado). Alfenas, MG. 2010.

ANTHEMIDIS, A.N.; KARAPATOUCHAS, C.P.C. Injection on-line hydrophobic sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium in water samples. **Microchimica Acta**, v. 160, p. 455–460, 2008.

AQUINO, L.C.L. et al. Adsorption of human immunoglobulin G onto ethacrylate and histidine-linked methacrylate Braz. **Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 251-262, 2003.

ARASTEH, R. et al. Adsorption of 2-nitrophenol by multi-wall carbon nanotubes from aqueous solutions. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 4447–4455, 2010.

ARAÚJO, R. et al. Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 101, p. 397–400, 2007.

ÁVILA, T. C. et al. Emprego de sílica gel organicamente modificada e impressa ionicamente para pré-concentração seletiva on-line de íons cobre. **Química Nova**, Vol. 33, No. 2, 301-308, 2010.

BAKKALI, K. et al. Characterization of trace metals in vegetables by graphite furnace atomic absorption spectrometry after closed vessel microwave digestion. **Food Chemistry**, v. 116, p. 590-594, 2009.

BAYTAK, S; TURKER, A. R. The use of *Agrobacterium tumefaciens* immobilized on Amberlite XAD-4 as a new biosorbent for the column preconcentration of iron(III), cobalt(II), manganese(II) and chromium(III). **Talanta**, v. 65, p. 938–945, 2005.

BAYTAK, S; TURKER, A. R. Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Manganese in Alloys after Preconcentration onto Amberlite XAD-4 Loaded with *Saccharomyces carlsbergensis*. **Journal of Chemistry**, v. 28, p. 243-253, 2004.

BEZERRA, M. A. et al. A Pre-Concentration procedure using cloud point extraction for the determination of manganese in saline effluents of a petroleum refinery by flame atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 154, p. 149–152, 2006.

BI, X. et al. Preparation of ion-imprinted silica gels functionalized with glycine, diglycine, and triglycine and their adsorption properties for copper ions. **Langmuir**, v. 23, p. 8079-8086, 2007.

BIESAGA, M. et al. Porphyrins in analytical chemistry. A review. **Talanta**, v. 51, p. 209-224, 2000.

BUYI, L. et al. Hypercrosslinked microporous polymer networks for effective removal of toxic metal ions from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 138, 207-214, 2011.

CAMEL V. **Solid phase extraction of trace elements – Review**. *Spectrochimica Acta B*, v. 58, p.1177–1233, 2003.

CETESB, **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Portaria 2914/2011.** Disponível em: < <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/manganes.pdf>> Acesso em: 15 fev. 2013.

COLTHUP N. B. et al. **Introduction of Infrared and Raman Spectroscopy.** Academic Press, New York, 1964.

DAI, S. et al. Hierarchically imprinted sorbents for the separation of metal ions. **Journal of American Chemical Society**, v. 122, p. 992-993, 2000.

DEBRASSI, et al. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da *o*-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. **Química Nova**, v. 34, p. 764-770, 2011.

DEMIREL, S. et al. Evaluation of various digestion procedures for trace element contents of some food materials. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1020–102, 2008.

DURAN, A. et al. Poly(vinyl pyridine-polyethylene glycol methacrylate-ethylene glycol dimethacrylate) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 114-120, 2008.

DURAN, C. et al. Solid-phase extraction of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from environmental samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 347–355, 2007.

EKINCI, C.; KOKLU, U. Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 1491-1495, 2000.

FÁVERE, V.T. et al. Cloreto de *n*-(2-hidroxil) propil-3-trimetil amônio quitosana como adsorvente de corantes reativos em solução aquosa. **Química Nova**, v. 33, p. 1476-1481, 2010.

FILGUEIRAS, A.V. et al. Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 53, p. 433–441, 2000.

FILHO, V. R. A. et al. Comparative Studies of the Sample Decomposition of Green and Roasted Coffee for Determination of Nutrients and Data Exploratory Analysis. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 47-53, 2007.

FONTANALS, N. et al. New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine–divinylbenzene for solid-phase extraction of polar compounds from water. **Journal of Chromatography**, v. 1035, p. 281–284, 2004.

FRANCK-LACASE, L. et al. Determination of the pka of Poly (4-Vinylpyridine)-based weak anion exchange membranes for the investigation of the side proton leakage. **Journal of Membrane Science**, v. 326, p. 650-658, 2009.

GHAEDI, M. et al. Flame atomic absorption spectrometric determination of copper, zinc and manganese after solid-phase extraction using 2,6-dichlorophenyl-3,3-bis(indolyl)methane loaded on Amberlite XAD-16. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, p. 891–897, 2010.

KARA, A. et al. Poly(ethylene glycol dimethacrylate-n-vinyl imidazole) beads for heavy metal removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 106, p. 93-99, 2004.

KARACAN, M.; ASLANTAS, N. Simultaneous preconcentration and removal of iron, chromium, nickel with N,N'-ethylenebis-(ethane sulfonamide) ligand on activated carbon in aqueous solution and determination by ICP-OES. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, p. 551–557, 2008.

KENDUZLER, E. et al. Separation and preconcentration of trace manganese from various samples with Amberlyst 36 column and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 69, p. 835–840, 2006.

KHAYET, M. et al. Response surface modeling and optimization of composite nanofiltration modified membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 349, p. 113-122, 2010.

KILIAN, K.; PYRZYNSKA, K. Preconcentration of metal ions on porphyrin-modified sorbents as pretreatment step in AAS determination. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, p. 1076–1078, 2001.

KNAP, M. et al. On-line enrichment system for manganese determination in water samples using FAAS. **Talanta**, v. 71, p. 406–410, 2007.

LAGO, A.C. et al. Highly sensitive  $UO_2^{2+}$  ion preconcentration method based on flow sorbent extraction using multiwall carbon nanotubes. **Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 92, p. 767-782, 2012.

LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida (SPE)**. Editora Rima, v. 4, p. 1-56, 2004.

LEMOS, V. A. et al. An automated preconcentration system for the determination of manganese in food samples. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 22, p. 337–342, 2009.

LEMOS, V. A. et al. Development of a new sequential injection in-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of manganese in food samples. **Talanta**, v. 77, p. 388–393, 2008.

LEMOS, V. A.; DAVID, G. T. An on-line cloud point extraction system for flame atomic absorption spectrometric determination of trace manganese in food samples. **Microchemical Journal**, v. 94, p. 42–47, 2010.

LI, C.; IMAE, T. Protoporphyrin IX zinc(II) organization at the air/water interface and its Langmuir-Blodgett films. **Langmuir**, v. 19, p. 779-784, 2003.

LI, F.; TAN, T. C. Monitoring BOD in the presence of heavy metal ions using a poly(4-vinylpyridine)-coated microbial sensor. **Biosensors e Bioelectronics**, v. 9, p. 445-455, 1994.

LIMA, G.F. et al. Flow injection on-line minicolumn preconcentration and determination of trace copper ions using an alumina/titanium oxide grafted silica matrix. **Microchimica Acta**, v. 178, p. 61-70, 2012.

LIU, Y. et al. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. **Analytica Chimica Acta**, v. 519, p. 173–179, 2004.

LONG, G.L.; WINEFORDNER, J.D. Limit of detection. A closer look at the IUPAC definition. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 712-724, 1983.

MATSUMURA, T. et al. Thermomechanical properties, phase structure, and conductivity of organic/inorganic hybrid material filled with a conductive filler. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 90, p. 1980-1984, 2003.

MURATA, L. T. F. et al. Importância do Controle de Metais Pesados em Alimentos. **Boletim do Instituto Adolfo Lutz**, v. 9, p. 10-12, 1999.

NACANO, L.R. et al. Selective sorbent enrichment of nickel ions from aqueous solutions using a hierarchically hybrid organic-inorganic polymer based on double imprinting concept. **Journal of The Brazilian Chemical Society**, v. 21, p. 419-430, 2010.

NEVES, E. B. et al. Avaliação da exposição a metais numa oficina de recuperação de armamento de uma organização militar. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 14, p. 2269-2280, 2009.

OLESZCZUK, N. et al. Method development for the determination of manganese, cobalt and copper in green coffee comparing direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 73, p. 862–869, 2007.

OZCAN, A. et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 124, p. 200–208, 2005.

PEDRO, N. A. R. et al. Study of the mineral content of chocolate flavoured beverages. **Food Chemistry**, v. 95, p. 94–100, 2006.

PEKEL, N.; GÜVEN, O. Investigation of complex formation between poly(N-vinyl imidazole) and various metal ions using the molar ratio method. **Colloid and Polymer Science**, v., 77, p. 570-573, 1999.

PEREIRA, M.G.; ARRUDA, M. A. S. Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. **Microchimica Acta**, v. 141, p. 115-131, 2003.

PLAZINSKI, W. et al. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, p. 2–13, 2009.

PRASAD, K. et al. Solid phase extraction vis-à-vis coprecipitation preconcentration of cadmium and lead from soils onto 5,7-dibromoquinoline-8-ol embedded benzophenone and determination by FAAS. **Talanta**, v. 69, p. 938–945, 2006.

PYRZYNSKA, K; WIERZBICKI, T. Pre-concentration and separation of vanadium on amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands. **Analytica Chimica Acta**, v. 540, p. 91–94, 2005.

RAKSHAE, R. et al. Kinetic modeling and thermodynamic study to remove Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Zn(II) from aqueous solution using dead and living *Azolla filiculoides*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 120–129, 2006.

REIS, B. F. Pré-concentração empregando extração em fase sólida em sistemas de análise em fluxo com detecção espectrofotométrica. **Química Nova**, v. 19, p. 623-635, 1996.

RIVAS, B.L. et al. Trace metal ion retention properties of crosslinked poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 92, p. 2908-2916, 2004.

ROBINSON-LORA, M. A.; BRENNAN, R. A. Biosorption of manganese onto chitin and associated proteins during the treatment of mine impacted water. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 565-572, 2010.

SANDRONI, V. et al. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. **Talanta**, v. 60, p. 715- 723, 2003.

SARTORI, L. R. et al. Flowbased method for epinephrine determination using a solid reactor based on molecularly imprinted poly(FePP-MAA-EGDMA). **Materials Science and Engineering C**, v. 31, p. 114-119, 2011.

SEYHAN, S. et al. Polymer supported 5,10,15,20-tetrakis(phenoxy acetic acid)porphyrin derivative for separation and preconcentration of d- and f-electron metals. **Microchimica Acta**, v. 161, p. 87-93, 2008.

SHAH, B. et al. Characterization of hydroxybenzoic acid chelating resins: equilibrium, kinetics, and isotherm profiles for Cd(II) and Pb(II) uptake. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v.76, p. 903-922, 2011.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry**. 7. ed. Flórida: Saunders College Publishing, 1996.

STADEN, J. F; STADEN, S. Application of porphyrins in flow-injection analysis: A review. **Talanta**, v. 80, p. 1598-1605, 2010.

SUGII, A et al. Metal sorption of macroreticular poly(4-vinylpyridine) resins cross-linked with oligo(ethylene glycol). **Analytical Sciences**, v. 4, p. 399-402, 1988.

TAN, I. A. W. et al. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p. 111-119, 2007.

TARLEY, C.R.T. et al. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, p. 1076-1086, 2005.

TESSARO, A. L. **O efeito de pH na estabilidade de derivados Benzoporfirínicos de anel B em meio água/etanol**. Junho/2005. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Maringá.

TOPACLI, A. BAYARI, S. The force field of 4-vinylpyridine and 4-vinylpyridine metal complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 595, p. 93-99, 2001.

TUZEN, M. et al. Multi-element pre-concentration of heavy metal ions by solid phase extraction on Chromosorb 108. **Analytica Chimica Acta**, v. 548, p. 101–108, 2005.

USEPA. Effluent Guidelines Program Plan [On-line], 2008. Disponível em: <<http://www.epa.gov/guide/304m/2008>>.

UZUN, L. et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene glycol dimethacrylate–1-vinyl-1,2,4-triazole) copolymer beads for heavy-metal removal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 4276-4283, 2006.

VAIDYA, B. K. et al. Poly(allyl glycidyl ether-co-ethylene glycol dimethacrylate) copolymer beads as support for covalent immobilization of L-aminoacylase. **Reactive and Functional Polymer**, v. 72, p. 687-694, 2012.

VILAR, V. J. P. et al. Equilibrium and kinetic modeling of Cd(II) biosorption algae *Gelidium* and agar extraction algal waste. **Water Research**, v. 40, p. 291-302, 2006.

WANG, Z. et al. Kinetics and mechanism of surface reaction of salicylate on alumina in colloidal aqueous suspension. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 64, p. 1159-1172, 2000.

WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. Editora VCH, 1985.

WU, F. et al. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 366-373, 2009.

ZHANG, X. et al. Spectroscopic study of protoporphyrin IX zinc(II) encapsulated in sol-gel glass. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, p. 1715–1719, 2005.

ZHENG, F. et al. Mn(II) imprinted 3-mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTS)-silica coated capillary microextraction on-line hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace Mn(II) in biological samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1521–1525, 2011.