



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

LUCINÉIA PACHECO DE SOUSA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO
POLI(ÁCIDO METACRÍLICO-ETILENO GLICOL
DIMETACRILATO) IONICAMENTE IMPRESSO PARA
EXTRAÇÃO DE MANGANÊS EM ÁGUAS**

Londrina
2017

LUCINÉIA PACHECO DE SOUSA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO
POLI(ÁCIDO METACRÍLICO-ETILENO GLICOL
DIMETACRILATO) IONICAMENTE IMPRESSO PARA
EXTRAÇÃO DE MANGANÊS EM ÁGUAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley

Londrina
2017

LUCINÉIA PACHECO DE SOUSA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COPOLÍMERO POLI(ÁCIDO
METACRÍLICO-ETILENO GLICOL DIMETACRILATO) IONICAMENTE
IMPRESSO PARA EXTRAÇÃO DE MANGANÊS EM ÁGUAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. César Ricardo Teixeira
Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Dimas Augusto Morozin Zaia
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Alesandro Bail
Universidade Tecnológica Federal do Paraná -
UTFPR

Londrina, 03 de outubro de 2017.

**Dedico este trabalho
Ao meu amor Fábio Luiz, a quem
pertence minha admiração e felicidade,
à minha família e aos meus amigos e
amigas.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por cada detalhe da minha vida pela proteção e por permitir a realização deste trabalho.

Agradeço ao meu orientador Prof. César Tarley pela oportunidade de ingressar no Mestrado, pela disposição na orientação durante esse projeto e por toda dedicação à pesquisa e ao ensino, sempre compartilhando sua experiência e conhecimento.

A minha mãe Divina e meu pai Adelício por incentivarem e apoiarem meus estudos, e pelos ensinamentos que são a base do meu caráter.

Ao meu esposo Fábio Luiz que dedicou extrema paciência em todos os momentos que precisei, sempre me apoiando e motivando.

Aos meus irmãos Luciano e Lucivan que sempre me apoiam e forneceram ajuda quando necessário.

Aos sogros Antônio e Luiza, e cunhadas Fátima e Marta que estavam sempre dispostos a ajudarem.

Aos amigos Fernanda (Fer), Guilherme (Gui), Juliana (Juju), Dalva (Dalvinha), Queila (Keiloquinha), Kristiany, Ivanira, Andréia, Daniel, Ederson, Mayara, Gabriel, Mariana, Fábio (Cajá), Eduardo e Leandro pelas boas conversas, momentos descontraídos e por todo o apoio durante a realização deste trabalho.

Aos amigos, que demonstraram amizade mesmo a longa distância Aguinaldo, Pâmela e Agerdânio.

Aos amigos Anacele, Ana Cláudia, Dionatan e Taís, que mesmo longe estavam presentes nos apoiando.

À todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A mais bela coisa que podemos vivenciar é o mistério. Ele é fonte de qualquer arte verdadeira e para qualquer ciência. Aquele que desconhece esta emoção, aquele que não pára mais para pensar e não se fascina, está como morto: seus olhos estão fechados.

Albert Einstein

SILVA, Lucinéia Pacheco de Sousa. **Síntese e caracterização do copolímero poli(ácido metacrílico-etileno glicol dimetacrilato) ionicamente impresso para extração de manganês em águas**. 2017. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

RESUMO

O presente trabalho consiste na síntese e avaliação do copolímero poli(ácido metacrílico-etileno glicol dimetacrilato) ionicamente impresso (IIP), e seu emprego como adsorvente do íon metálico Mn^{2+} . Na síntese do material foi empregado como monômero o ácido metacrílico, copolimerizado com etileno glicol dimetacrilato, na presença do iniciador radicalar 2,2'-azobisisobutironitrila e, como íon molde, o Mn^{2+} . O IIP preparado foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, e análise textural, volume e diâmetro médio de poros por medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio. Por meio dos estudos cinéticos observou-se que o tempo de equilíbrio foi alcançado em 180 min com adsorção de $2,40 \text{ mg g}^{-1}$. Os modelos cinéticos que apresentaram os melhores ajustes aos dados obtidos experimentalmente foram pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, sugerindo, portanto, que o processo ocorre de adsorção ocorre por quimissorção. A capacidade máxima de adsorção de íons Mn^{2+} no copolímero foi determinada experimentalmente por meio de isoterma de adsorção, e o valor obtido foi de $17,60 \text{ mg g}^{-1}$. Por meio da curva de ruptura (*breakthrough curve*) a capacidade máxima adsortiva sob condições dinâmicas foi de $5,64 \text{ mg g}^{-1}$. Os parâmetros de seletividade foram determinados efetuando experimentos de adsorção competitiva de soluções binárias Mn^{2+}/Cd^{2+} , Mn^{2+}/Ni^{2+} , Mn^{2+}/Zn^{2+} e Mn^{2+}/Fe^{3+} com emprego do polímero quimicamente impresso e o polímero controle (sem impressão química). O desempenho do polímero impresso foi avaliado na adsorção de manganês em águas de captação da SANEPAR, cujos resultados adsortivos foram similares àqueles obtidos com emprego de solução padrão de manganês, evidenciando a ausência de efeito de matriz na adsorção. Adicionalmente, a capacidade adsortiva do polímero foi superior quando comparada ao material comercial CONTROLL M.F. 574 empregado pela SANEPAR para remoção de manganês. De acordo com os resultados obtidos, constata-se que o polímero impresso apresenta potencial para adsorção do íon manganês, especialmente por conta da elevada capacidade adsortiva e seletividade.

Palavras Chave: Isoterma. IIP. Cinética. Remoção.

SILVA, Lucinéia Pacheco de Sousa. **Synthesis and characterization of ionically imprinted poly (methacrylic acid ethylene glycol dimethacrylate) for extraction of manganese from water.** 2017. 99 p. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

ABSTRACT

The present work consists in the synthesis and evaluation of ionically imprinted poly (methacrylic acid-ethylene glycol dimethacrylate) copolymer (IIP) and its use as adsorbent of metallic ion Mn^{2+} . In the synthesis, was used methacrylic acid as monomer, which was copolymerized with ethylene glycol dimethacrylate in the presence of the radical initiator 2,2'-azobisisobutyronitrile and as template ion, Mn^{2+} . The IIP was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric textural analysis, scanning electron microscopy, and surface and pore analysis. By means of kinetic studies, it was observed that equilibrium time was reached at 180 min with adsorption of 2.40 mg g^{-1} . The kinetic models which presented the best were found to be pseudo-second order, Elovich and intraparticle diffusion, thus suggesting that adsorption process takes place by chemisorption. The maximum adsorption capacity was determined experimentally by means of adsorption isotherm, obtained value to be 17.60 mg g^{-1} . By means of breakthrough curve, the maximum adsorptive capacity under dynamic conditions was found to be 5.64 mg g^{-1} . The selectivity parameters were determined through competitive adsorption experiments using binary solutions Mn^{2+}/Cd^{2+} , Mn^{2+}/Ni^{2+} , Mn^{2+}/Zn^{2+} e Mn^{2+}/Fe^{3+} by using the chemically imprinted polymer and the control polymer (without chemical imprinting). The performance of imprinted polymer was evaluated towards manganese adsorption from abstraction water of SANEPAR, whose adsorptive results were similar to those obtained by using standard solutions of manganese, thus evidencing the absence of matrix effect in the adsorption. Additionally, the adsorptive capacity of polymer was higher when compared to commercial material CONTROLL M.F. 574 used by SANEPAR for manganese removal. According to the achieved results, it was verified that imprinted polymer shows potential for manganese adsorption, mainly due to rather high adsorptive capacity and selectivity.

Keywords: Isotherm. IIP. Kinetic. Removal.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Distribuição das espécies de manganês em função do pH.....	20
Figura 2 - Estruturas moleculares dos principais agentes de ligação cruzada	30
Figura 3 - Processos de adsorção em coluna: A) representa um sistema de leito fixo, B) representa um sistema de leito fluidizado.....	44
Figura 4 - Poços de Captação tubulares da (A) EET Vivi Xavier e (B) EEB João Paz	47
Figura 5 - Sistema de (A) Cloração e (B) Fluoretação - EET Vivi Xavier.....	47
Figura 6 - Espectros de FTIR para os polímeros: IIP com Manganês; IIP sem Manganês e NIP	49
Figura 7 - Curvas termogravimétricas do IIP, IIP sem metal e NIP	50
Figura 8 - Derivadas das curvas termogravimétricas do IIP, IIP sem metal e NIP	51
Figura 9 - Eventos determinados a partir da deconvolução da curva DTG para o NIP	51
Figura 10 - Imagens de MEV para IIP: A: 5000X: B: 30000X e NIP: C: 5000X, D: 30000X.....	52
Figura 11 - Efeito do pH na adsorção de Mn^{2+} no IIP	54
Figura 12 - Fração de cada espécie de Manganês em função do pH	56
Figura 13 - Determinação do ponto de carga zero (PCZ) - IIP	56
Figura 14 - Efeito do tempo na adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero com impressão química	58
Figura 15 - Efeito do tempo na adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero sem impressão química	58
Figura 16 - Isoterma de adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero com impressão química	61
Figura 17 - Isoterma de adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero sem impressão química	62
Figura 18 - Gráfico de Van't Hoff que expressa a relação entre o inverso da temperatura e $\ln K_d$ para adsorção dos íons Mn^{2+} no copolímero IIP	65

Figura 19 - Gráfico de Van't Hoff que expressa a relação entre o inverso da temperatura e $\ln K_d$ para adsorção dos íons Mn^{2+} no copolímero NIP	66
Figura 20 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o IIP	67
Figura 21 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o NIP	68
Figura 22 - Curva de Ruptura para poli(ácido metacrílico). Condições: Massa de adsorvente 300,00 mg; solução de Mn^{2+} 2,00 mg L ⁻¹ e vazão de 5,00 mL min ⁻¹	70
Figura 23 - Curva de Ruptura para CONTROLL M.F. 574: Condições: Massa de adsorvente 300,00 mg; solução de Mn^{2+} 2,00 mg L ⁻¹ e vazão de 5,00 mL min ⁻¹	70
Figura 24 - Curva <i>breakthrough</i> construída com amostra de água - EET Vivi Xavier	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ingestão adequada de manganês para homens, mulheres e crianças de acordo com o Instituto de Medicina de Washigton.....	21
Tabela 2 - Monômeros usados no preparo dos polímeros molecularmente impressos (MIPs) e polímeros impressos com íons (IIPs)	27
Tabela 3 – Porcentagem molar encontrada dos monômeros MAA e EGDMA nos copolímeros IIP e NIP, antes e após a reação de polimerização	49
Tabela 4 - Área de superfície, volume de poro e tamanho de poro.....	53
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos estimados pelos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, para adsorção de manganês(II) no poli(ácido metacrílico). Q_e experimental para IIP = 2,40 mg g ⁻¹ e NIP = 1,63 mg g ⁻¹	60
Tabela 6 - Parâmetros obtidos pelos modelos de isothermas referente a adsorção de Mn ²⁺ no copolímero com impressão química e copolímero sem impressão química.....	63
Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de Mn ²⁺ no IIP: variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para diferentes temperaturas	66
Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de Mn ²⁺ no NIP: variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para diferentes temperaturas	67
Tabela 9 - Parâmetros relacionados ao efeito de impressão	69
Tabela 10 - Parâmetros determinados pelo modelo de Thomas.....	71
Tabela 11 - Alguns adsorventes empregados na remoção de Mn ²⁺ em águas	73

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AIBN	2,2'- azobisisobutironitrila (do inglês, <i>2,2'-azobisisobutyronitrile</i>)
B.E.T.	Brunauer-Emmett-Teller
C.M.A.	C.M.A. = Capacidade máxima adsortiva
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EEB	Estação Elevatória de Água Bruta
EET	Estação Elevatória de Água Tratada
EGDMA	Etilenoglicol dimetacrilato (do inglês, <i>Ethylene glycol dimethacrylate</i>) Energia de ativação para quimissorção
EPA	Agência de Proteção Ambiental (do inglês, <i>Environmental Protection Agency</i>)
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FTIR	<i>Fourier transform infrared Spectroscopy</i>
IIP	Polímero impresso com íon (do inglês, <i>Ion Imprinted Polymer</i>) <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês,
K	Coefficiente de seletividade
k'	Coefficiente de seletividade relativa
k _{1,2}	Constante de velocidade
K _d	Coefficiente de distribuição
K _{id}	Coefficiente de difusão interna
MAA	Ácido metacrílico (do inglês, <i>methacrylic acid</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIP	Polímero molecularmente impresso (do inglês, <i>Molecularly Imprinted Polymer</i>)
MS	Ministério da Saúde
NIP	Polímero não impresso (do inglês, <i>Non Imprinted Polymers</i>)
OMS	Organização Mundial da Saúde (do inglês, <i>World Health Organization</i>)
pH	Potencial hidrogeniônico
PPPSA	Programa Paranaense de Pesquisa em Saneamento
Q _e	Quantidade adsorvida no equilíbrio
Q _t	Quantidade adsorvida no tempo

TGA	Análise termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric analysis</i>)
α	Velocidade de adsorção inicial
β	Constante relacionada à extensão da cobertura da superfície e

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Manganês	18
2.2	Sanepar (Companhia de Saneamento do Paraná)	21
2.3	Técnicas para remoção de manganês em águas	23
2.3.1	Precipitação	21
2.3.2	Coagulação e Floculação	22
2.3.3	Troca iônica	25
2.3.4	Membrana filtrante	23
2.3.5	Oxidação e Filtração	26
2.3.6	Adsorção	24
2.4	Polímero impresso	26
3	OBJETIVO	30
3.1	Objetivo Geral	30
3.2	Objetivos Específicos	30
4	PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1	Equipamentos e condições experimentais	31
4.2	Reagentes	34
4.3	Síntese do Copolímero	32
4.4	Otimização do pH de adsorção	33
4.5	Determinação do Ponto de Carga Zero (pH _{PCZ})	33
4.6	Cinética de adsorção	34
4.6.1	Pseudo-Primeira Ordem	36
4.6.2	Pseudo-Segunda Ordem	37
4.6.3	Elovich	37
4.6.4	Difusão Intrapartícula	38
4.7	Isoterma de adsorção	38
4.7.1	Isoterma de Freundlich	39
4.7.2	Isoterma de Langmuir	40

4.7.3	Isoterma de Sips	40
4.8	Parâmetros termodinâmicos de adsorção	41
4.9	Avaliação do efeito de impressão química.....	40
4.10	Curva de exaustão.....	44
4.10.1	Modelo de Thomas	45
4.11	Aplicação em amostra de água da Sanepar	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Caracterização do poli(ácido metacrílico-etileno glicol dimetacrilato) ionicamente impresso por FTIR.....	48
5.2	Análise Elementar.....	49
5.3	Análise Termogravimétrica	50
5.4	Caracterização Morfológica e Textural	52
5.5	Otimização do pH de adsorção.....	54
5.6	Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz})	56
5.7	Cinética de adsorção	58
5.8	Isoterma de adsorção	61
5.9	Parâmetros termodinâmicos	63
5.10	Avaliação do efeito de impressão química no IIP	69
5.11	Curva de exaustão.....	70
5.12	Aplicação em amostra de água da Sanepar	71
5.13	Comparação entre alguns adsorventes para extração de manganês.....	72
6	CONCLUSÕES	75
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
8	APÊNDICE A.....	85
9	ANEXO A	90
10	ANEXO B	93
11	ANEXO C	987

1 INTRODUÇÃO

Dentre as inúmeras preocupações ambientais, a contaminação por metais em águas tem grande relevância, seja em águas subterrâneas, superficiais ou residuais. A contaminação por metais, geralmente, provém de atividades antrópicas ou naturais, e devido aos possíveis efeitos à saúde dos seres vivos necessita-se de um controle permanente dos níveis de concentração desses metais em matrizes ambientais, alimentícias ou outras matrizes passíveis de contaminação. Dentre os contaminantes ambientais inclui-se o manganês, que tem valores máximos permitidos estabelecidos por órgãos reguladores. Embora seja considerado um nutriente essencial ao sistema biológico em doses controladas, a exposição crônica a esse metal pode acarretar danos severos à saúde, e os efeitos provenientes do manganês são dependentes da via de exposição, forma química e tempo de exposição (EPA, 2004; WHO, 2011).

A presença de manganês, em concentrações superiores ao permitido por órgãos reguladores, em águas destinadas ao abastecimento pode gerar inconvenientes, como manchas em roupas, depósitos e incrustações em tubulações e confere sabor desagradável à água (AL-RASHDI et al., 2011). A resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece valores para padrões de lançamento de efluentes para os metais, sendo que o valor máximo para manganês dissolvido é de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, e a portaria N° 2.914/2011 do Ministério da saúde (MS) estabelece os padrões de potabilidade, em que o limite máximo aceitável para o manganês é de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ para água destinada ao consumo (CONAMA, 2011; BRASIL, 2011).

Diante das considerações feitas em relação ao manganês(II), algumas metodologias são utilizadas para remoção desse metal em águas, em geral, de águas residuais, que são provenientes das indústrias. Outras técnicas, porém podem ser aplicadas em tratamentos de águas subterrâneas. As tecnologias mais comuns para remoção de metais, abordadas na literatura, são: precipitação, coagulação/floculação, troca iônica, oxidação/filtração, membrana filtrante e adsorção, porém algumas técnicas guardam ressalvas quanto à sua aplicação. (PATIL et al., 2016; MADEIRA, 2003)

A precipitação química é amplamente empregada em tratamento de águas residuais e consiste na reação de um produto químico com o íon metálico

gerando precipitados nas formas de hidróxidos, carbonatos ou precipitação de sulfetos. Usualmente, a precipitação ocorre em meio básico (ZHANG et al., 2010; WOODARD, 2001), necessitando, portanto, que grandes quantidades álcalis sejam adicionados à água. Outro aspecto negativo da técnica de precipitação refere-se a baixa capacidade de remover/precipitar íons metálicos em reduzidas concentrações e, portanto, com a aplicação do método, a água tratada pode não atender aos padrões legislados para os metais.

A floculação é um processo físico-químico o qual envolve a mistura da água residual com coagulantes químicos, gerando um alto custo operacional devido aos produtos utilizados no processo, caracterizando uma desvantagem do método, além de apresentar melhor eficiência somente em altos valores de pH (FU e WANG, 2011).

O tratamento por oxidação/filtração consiste na oxidação do manganês(II) a dióxido mangânico insolúvel, que posteriormente segue para o processo de clarificação ou filtração. Uma das desvantagens consiste no elevado grau de insalubridade relativo ao transporte e armazenamento do agente oxidante (CHATURVEDI e DAVE, 2012).

A tecnologia por membrana filtrante engloba vários tipos de membrana e baseia-se na passagem de um solvente por uma membrana semi-permeável, onde o tamanho de poro determina sua permeabilidade. A membrana do tipo osmose reversa e de nanofiltração já foi investigada para o tratamento de alguns metais em águas residuais (AL-RASHDI et al., 2011). Porém, este método não é adequado uma vez que o custo é elevado, e o processo pode causar entupimento da membrana, aumentando assim o custo operacional (PATIL et al., 2016).

As resinas de troca iônica podem ser catiônicas ou aniônicas, e consistem de polímero sintético com grupos funcionais polares onde as cargas são neutralizadas por um contra-íon e seu princípio de funcionamento baseia-se na mobilidade dos íons para que ocorra a troca iônica. Existem vários tipos de resina de troca iônica, e sua capacidade de troca é o que define o desempenho em relação aos equivalentes trocados. Algumas variáveis influenciam o processo de adsorção de íons metálicos, como temperatura, pH, concentração inicial e tempo de contato (ZHANG et al., 2010). Uma das desvantagens das resinas trocadoras consiste no custo de aquisição desse material e a baixa seletividade.

Dentre as tecnologias de tratamento de água, o processo de adsorção tem grande destaque. Na literatura é possível encontrar diversos materiais empregados como adsorventes, sendo os mais comuns, o carvão ativado (ANBIA e AMIRMAHMOOD, 2011), adsorventes naturais (TAFFAREL e RUBIO, 2009) e polímeros (MOAWED et al., 2013). O processo de adsorção é definido como o acúmulo de uma substância (adsorvato) na superfície de um sólido (adsorvente), processo que pode ser afetado pela temperatura, tamanho de partículas do adsorvente, natureza do adsorvente e adsorvato, tempo de contato do adsorvente-adsorvato e pH do meio (AL-RASHDI et al., 2011). A adsorção pode ser a combinação de vários fenômenos, incluindo a atração eletrostática e complexo químico formado na superfície (WOODARD, 2001; ALI e GUPTA, 2007). Um dos mais comuns adsorventes empregados na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos é o carvão ativado. Estudos realizados mostram que o carvão ativado pode ser empregado no processo de adsorção de íons, tais como mercúrio, chumbo e cádmio (CARROTT et al., 1998; MACIAS-GARCIA et al., 1993).

Apesar de existir, conforme mencionado, um grande número de adsorventes que podem ser utilizados em processos de extração, o desenvolvimento de novas tecnologias são requeridas visando minimização de custos, facilidade operacional e eficiência do processo de extração em especial no tocante à capacidade adsortiva e seletividade. Diante disso, a Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná (FA), em parceria com a Companhia de Saneamento do Paraná (Sanepar) expressou pretensão em novas alternativas para o saneamento ambiental do estado por meio do Programa Paranaense de Pesquisa em Saneamento (PPPSA) lançando o edital de chamada pública 09/2014 com objetivo de apoiar atividades de pesquisa e desenvolvimento da ciência, tecnologia e inovação, por meio da seleção de projetos de pesquisa que contribuam com o aprimoramento de tecnologias aplicadas ao saneamento ambiental do estado.

Dentre as temáticas apresentadas, a remoção de metais em águas confirma uma preocupação de eliminar inconvenientes gerados por tais contaminantes e atender aos limites máximos estabelecidos por órgãos ambientais. Por exemplo, a concentração de manganês encontrada em alguns poços tubulares atinge $6,38 \text{ mg L}^{-1}$ enquanto que o limite máximo permitido é de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$ (BRASIL, 2011). O material empregado atualmente para remoção do manganês pela

SANEPAR é o Controll M.F. 574 (composto à base de zeólitos naturais e sintéticas), que apresenta como características, forma granular, coloração marrom escuro e granulometria de 0,355-0,850 mm (VISTUBA et al., 2015).

Materiais adsorventes que possuem seletividade pré-definida a um determinado íon metálico ou molécula são conhecidos como MIPs (do inglês, *Molecularly Imprinted Polymers*) ou IIPs (do inglês *Ion Imprinted Polymer*), respectivamente (TARLEY et al., 2005; MARESTONI et al., 2013). A seletividade destes materiais é obtida durante a síntese polimérica, onde há interações químicas do analito (molde) em solução com os monômeros funcionais por meio de ligações covalentes ou não covalentes. Após a síntese que também ocorre na presença de um agente de ligação cruzada e posterior remoção da molécula molde do polímero por extração com solventes, sítios de reconhecimento específicos são disponibilizados, que são complementares ao molde em termos de tamanho, forma e funcionalidade na rede polimérica (YANG et al., 2011). Os MIPs foram sintetizados pela primeira vez em 1970 e, seis anos depois os IIPs foram sintetizados. Os IIPs são uma particularidade dos MIPs, mas que possuem as mesmas propriedades, tais como seletividade, simplicidade e conveniência na síntese.

A síntese dos IIPs pode ser dividida basicamente em 3 estágios sendo: (a) formação de um íon complexo entre o íon metálico de interesse (analito) e o monômero, (b) polimerização do complexo e (c) remoção do metal ligado ao centro ativo do complexo. Nos IIPs a seletividade do polímero é baseada na especificidade do ligante (no caso o monômero) em relação ao íon, na geometria de coordenação do complexo, no número de coordenação dos íons e, também, no tamanho e carga do íon (BIRLIK et al., 2006).

A literatura reporta a aplicação dos IIPs para remoção/extração de íons metálicos de diferentes matrizes, tais como águas, alimentos e amostras de interesse biológico (MARESTONI et al., 2013), porém estudos relativos ao emprego de IIPs para remoção de manganês ainda são incipientes (KHAJEH e SANCHOOLI, 2011).

Tendo em vista as características convenientes dos IIPs, como relativa seletividade, reprodutibilidade e simplicidade da síntese, este trabalho propõe a síntese de um copolímero poli(ácido metacrílico-etilenoglicol dimetacrilato) quimicamente impresso com Mn^{2+} visando seu emprego como material adsorvente

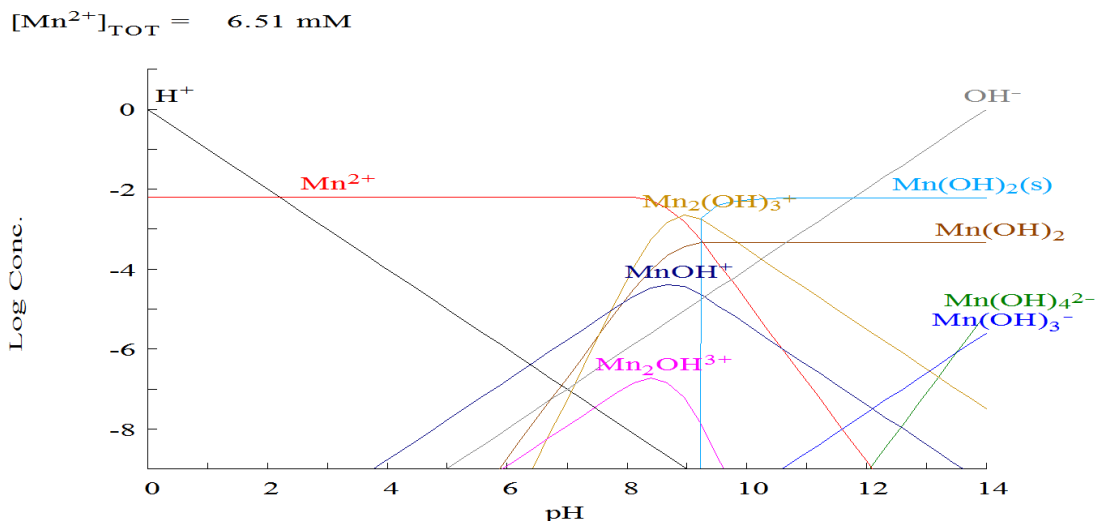
e posterior aplicação na remoção de manganês de águas de captação de poços tubulares da Sanepar.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Manganês

O manganês não é encontrado em sua forma elementar, naturalmente, no entanto é encontrado em mais de 100 minerais sob as formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. É um metal muito utilizado em fins comerciais, e o maior requerente desse insumo é o setor siderúrgico, que representa 90% a nível nacional, devido suas características físico-químicas e por atuar como agente desoxidante (maior afinidade com o oxigênio do que o ferro) (DNPM, 2001). Suas propriedades físico-químicas fornecem informações sobre solubilidade das espécies de manganês em águas, onde as espécies Mn_3O_4 e MnO_2 são insolúveis, enquanto que MnCl_2 , KMnO_4 e MnSO_4 são solúveis a $723,0 \text{ g L}^{-1}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), $63,8 \text{ g L}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), 700 g L^{-1} ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), respectivamente (WHO, 2011). Com relação ao seu estado de oxidação o manganês pode apresentar diferentes variações (+2, +3, +4, +6 e +7), sendo a forma divalente Mn^{2+} facilmente encontrada na faixa de pH de 4 a 7 (PATIL et al., 2016). A Figura 1 caracteriza a distribuição das espécies de manganês em função do pH (logaritmo da concentração de Mn^{2+} (mol L^{-1}) versus pH), considerando uma concentração de $6,51 \text{ mM}$, equivalente a $357,90 \text{ mg L}^{-1}$ (concentração máxima aplicada na construção da isoterma de adsorção do presente trabalho).

Figura 1 - Distribuição das espécies de manganês em função do pH



O manganês está entre os minerais considerados essenciais na dieta humana, onde desempenha função fundamental no processo de formação de ossos e tecidos, importante em funções reprodutivas e no metabolismo de carboidrato e lipídios (NEVES, 2009). A ingestão de alimentos que contêm esse metal em sua composição é suficiente para suprir a necessidade desse elemento no organismo. O manganês compõe uma variedade de alimentos e bebidas, como farinha (ARAUJO et al., 2007), chás (FILGUEIRAS et al., 2000) e café (COLEMAN e GILBERT, 1939). Na Tabela 1 reúne os valores recomendados para consumo diário de manganês de acordo com o Instituto de Medicina de Washington DC (IOM, 2002).

Tabela 1 - Ingestão adequada de manganês para homens, mulheres e crianças de acordo com o Instituto de Medicina de Washigton

FAIXA ETÁRIA	HOMENS	MULHERES
7-12 meses	0,6 mg/dia	0,6 mg/dia
1-3 anos	1,2 mg/dia	1,2 mg/dia
4-8 anos	1,5 mg/dia	1,5 mg/dia
9-13 anos	1,9 mg/dia	--
14-18 anos	2,2 mg/dia	--
9-18 anos	--	1,6 mg/dia
Acima de 19 anos	2,3 mg/dia	1,8 mg/dia
Mulher grávida (lactante)	--	2,6 mg/dia

Fonte: IOM, 2002.

Com relação aos danos à saúde, a Organização Mundial da Saúde afirma que não foram encontrados estudos nos quais comprovem que o excesso de manganês tem efeitos carcinogênicos em humanos ou animais (WHO, 2011). No entanto, podem gerar outros danos, principalmente quando afeta o sistema nervoso central, causando, por exemplo, o manganismo (doença semelhante ao mal de Parkinson), comumente ocasionado por exposição ocupacional.

2.2 Sanepar (Companhia de Saneamento do Paraná)

A prestação de serviços de abastecimento de água e coleta e tratamento de esgoto sanitário do estado do Paraná é de responsabilidade da Companhia de Saneamento do Paraná – SANEPAR. Desde 1973, de acordo com o Contrato de Concessão de Serviços Públicos, os serviços prestados pela Companhia

são regulamentados pelo Decreto Estadual N° 3.926 de 1988 (PARANÁ, 1988; LONDRINA, 2009). O sistema de abastecimento de água é fornecido a 345 municípios do estado do Paraná e um município do estado de Santa Catarina. O complexo operado pela Sanepar é composto por 170 Estações de Tratamento de Água (ETAs) e 1.027 poços (PARANÁ, s/a).

O sistema público de abastecimento de água para consumo humano pode ser definido como: instalação composta por um conjunto de obras civis, materiais e equipamentos, desde a zona de captação até as ligações prediais, destinada à produção e ao fornecimento coletivo de água potável, por meio de rede de distribuição (BRASIL, 2011).

Os tipos de águas para abastecimento podem ser superficiais, o que engloba rios, lagos, entre outros, e águas subterrâneas, que são de origem dos lençóis subterrâneos (MEDEIROS FILHO, 2012). Como fator primordial do sistema de abastecimento público, a captação de água requer, segundo legislação vigente, monitoramento da qualidade da água conforme Artigo 40 da portaria MS 2914 de 2011, em que determina que devem ser coletadas amostras semestrais de água bruta no ponto de captação, para análises conforme parâmetros legislativos.

A exigência por monitoramento é de fundamental importância, visto que, em águas subterrâneas, a qualidade da água pode ser afetada por condições naturais do solo, seja pela incorporação de impurezas ocorridas durante o período de chuva, ao longo do processo de escoamento ou por infiltração e percolação (MEDEIROS FILHO, 2012). Em locais que possuem densidade demográfica elevada, a contaminação pode ocorrer por despejos domésticos, o que poderá tornar inviável fonte de captação em alguns poços, sendo portanto necessário sua desativação.

Conforme a ABAS – Associação Brasileira de Águas Subterrâneas, a captação de água pode ocorrer por meio de poços tubulares profundo definido como obra de engenharia geológica de acesso a água subterrânea, executada com sonda perfuratriz mediante perfuração vertical com diâmetro de 4” a 36” com profundidade de até 2000 metros ou por meio de poços rasos, cisternas, cacimbas ou amazonas definidos como poços grandes de diâmetro igual ou superior a 1 metro e profundidade até 20 metros (geralmente) provenientes de escavações manuais e revestidos com tijolos ou anéis de concreto (ABAS, 2005).

De acordo com dados fornecidos pela Sanepar, alguns poços no estado do Paraná foram desativados por apresentarem contaminação por metais, como por exemplo, o manganês. De acordo com relatório de análise fornecido pela Sanepar, a concentração de manganês encontrada foi acima de $6,00 \text{ mg L}^{-1}$, valor superior ao permitido pela portaria MS 2914/2011 que é de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Diante disso identifica-se a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias para extração do metal Mn^{2+} em águas.

2.3 Técnicas para remoção de manganês em águas

A seguir é apresentada uma breve descrição sobre os métodos mais utilizados no tratamento de água para extração de íons Mn^{2+} .

2.3.1 Precipitação

O método de remoção de metais por precipitação química envolve conversão do íon solúvel em produto insolúvel, por meio da precipitação, sendo que a escolha da forma química a gerar o precipitado é baseada na constante de solubilidade do produto. Para que a reação ocorra é necessário que o pH do meio seja favorável, ou seja, comumente em meio básico.

A literatura reporta diversos trabalhos de investigação de métodos para remoção de manganês em águas residuais, ou seja, provenientes do descarte de indústrias metalúrgicas.

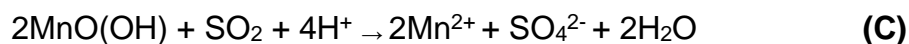
Um estudo realizado por Zhang e colaboradores (2010) comparou os métodos de precipitação dos metais Mn^{2+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} , por meio da formação de hidróxidos, carbonatos, e precipitação oxidativa por O_2 e mistura de SO_2/O_2 , chegando a conclusão que a precipitação por hidróxido não é efetiva para pequenas quantidades de manganês quando na presença dos metais Mg^{2+} e Ca^{2+} , devido à fraca seletividade para o íon manganês e a necessidade de um pH maior que 8,5 (ZHANG et al., 2010). Com relação a precipitação por carbonato, os autores concluem que não é aplicável, pois apesar de apresentar uma melhor seletividade, em relação aos outros íons estudados, também requer que meio básico (pH acima de 8,0) seja empregado, necessitando, portanto de prévio ajuste do pH. Sendo

assim, os autores mencionam que o melhor método avaliado para precipitação e recuperação de manganês é por SO_2/O_2 (ZHANG et al., 2010), em que as reações de oxidação e redução, ocorridas em pH 6-7, são dadas conforme mecanismos de (A)-(D), apresentadas a seguir;

Oxidação:



Redução:



No entanto, Patil e colaboradores (2016) em seu trabalho de revisão de tecnologias aplicadas a remoção de manganês avaliam esse método como preocupante quanto à sua aplicação, já que os agentes oxidantes possuem um elevado custo de aquisição.

2.3.2 Coagulação e Floculação

A remoção de metais por coagulação é caracterizada pelo emprego de coagulantes químicos responsáveis pela formação de flocos. Tang e colaboradores (2014) avaliaram por meio de uma revisão bibliográfica, trabalhos desenvolvidos com aplicação da metodologia de coagulação química. Observou-se que os coagulantes à base de ferro apresentam melhor desempenho quando comparados aos coagulantes a base de alumínio, devido ao uso de ampla gama de pH e grande área de superfície dos flocos resultantes. Com base nos trabalhos avaliados, observaram-se os fatores fundamentais que influenciam no método, tais como pH, temperatura, dosagem do produto e estado de valência do metal (TANG et al., 2014).

Estudos realizados por Zhao e colaboradores (2009) avaliaram o efeito da dosagem de K_2MnO_4 , tempo de doseamento, tempo de sedimentação e íons comuns na remoção de manganês(II) na pré-oxidação do manganato de potássio sobre a coagulação do cloreto de alumínio para remover o Mn^{2+} (ZHAO et al., 2009).

A desvantagem proveniente desse método decorre do custo operacional extra para eliminação de lamas oriundas do processo de remoção por coagulação química (FU e WANG, 2011).

2.3.3 Troca iônica

Kononova e colaboradores (2015) avaliaram a recuperação dos íons de cromo(VI) e manganês(II), a partir da adsorção desses metais em resina de troca de íons em soluções aquosas. No decorrer da investigação os autores comparam agentes de reticulação de cadeia longa (LCA) com divinilbenzeno (DVB) e divinilsulfeto (DVS), concluindo que LCA apresenta melhor desempenho por possuir elevada permeabilidade iônica devido à elasticidade do esqueleto polimérico (KONONOVA et al., 2015). No entanto, a regeneração dos trocadores iônicos requer um grande consumo de produtos químicos regeneradores podendo ocasionar poluição secundária. (ECKENFELDER, 1989 *apud* PATIL et al., 2016).

2.3.4 Membrana filtrante

No trabalho desenvolvido por Choo e colaboradores (2005), membranas de nanofiltração foram aplicadas para remoção de ferro e manganês em conjunto com a pré-cloração. Os autores concluíram que é necessário uma dosagem relativamente alta de Cl_2 para remoção de manganês, e que o mesmo causou manchas na membrana durante o fluxo e causou bloqueio da membrana durante a retrolavagem (CHOO et al., 2005).

A remoção simultânea de ferro e manganês de águas subterrâneas por membranas filtrantes também foi investigada por Ellis e colaboradores (2000), por meio de um processo de combinação de oxidação e microfiltração de suspensões resultantes de íons ferrosos e óxido de manganês. Os autores estudaram os efeitos de algumas variáveis operacionais sob a qualidade do permeado e o declínio do fluxo de permeação (ELLIS et al., 2000). Os autores observaram que a microfiltração ocorreu de forma eficiente mesmo a altas concentrações das partículas de óxidos variando de 1,5 a 5 μm , no entanto o efeito da pressão operacional foi significativo experimentalmente, em que as quedas de fluxo de permeações rápidas foram notadas à pressões maiores que 10 kPa. A

inclusão da etapa de oxidação antes da microfiltração requer atenção quanto a escolha do agente oxidante, o que pode elevar o custo operacional e o tempo empregado no processo para a finalização do tratamento.

2.3.5 Oxidação e Filtração

O método de remoção por oxidação foi investigado por Phatai e colaboradores (2014), utilizando permanganato de potássio para oxidar Mn^{2+} e Fe^{2+} em água subterrânea sintética. O tratamento foi realizado sob pH 8,0, com variação da dosagem aplicada do agente oxidante a fim de avaliar seu efeito sobre os íons. O valor mínimo de aplicação do agente oxidante, para que o sistema apresentasse resultados satisfatórios foi de $0,603 \text{ mg L}^{-1}$.

Em outro trabalho, Rocarro e colaboradores (2007) avaliaram a remoção de manganês de águas subterrâneas usando $KMnO_4$ como oxidante seguido de floculação, sedimentação e filtração. Os autores realizaram testes variando o pH, doses de oxidante e polieletrólitos, posteriormente, na etapa final do tratamento foram testados dois diferentes filtros (porosidade: $35 \mu\text{m}$ e $45 \mu\text{m}$). A maior concentração de manganês encontrada nas diferentes águas subterrâneas, da região vulcânica Etna na Sicília, foi de $1810 \mu\text{g L}^{-1}$. Ao final do tratamento os autores concluíram que a remoção mais significativa foi de até 95%, com adição de polieletrólitos a um pH 8,5, com dose de agente oxidante e utilização do filtro de porosidade de $35 \mu\text{m}$ (ROCCARO et al., 2007).

2.3.6 Adsorção

Entre as metodologias apresentadas para remoção de manganês encontra-se a tecnologia de remoção por adsorção. Existe uma variedade de materiais adsorventes que são desenvolvidos no intuito de melhorar a capacidade adsorptiva e minimizar custos. Entre os materiais adsorventes relatados na literatura estão os carvões ativados e modificados, polímeros e adsorventes naturais (MTHOMBENI et al., 2016).

Goher e colaboradores (2015) estudaram dois adsorventes (Amberlite IR-120H e Carvão ativado granular) para remoção de alumínio, ferro e

manganês em águas residuais, e determinaram que, pelas condições ótimas de adsorção, o manganês apresentou menor porcentagem de retenção nos dois adsorventes em relação ao ferro.

Nos estudos realizados por Reiad e colaboradores (2012), observou-se que a membrana de quitosana/polietileno glicol apresentou maior afinidade por ferro em relação ao manganês.

O emprego de carbono nanoporoso com surfactantes tem sido reportado para adsorção de íons de mercúrio e manganês (ANBIA e AMIRMAHMOODI, 2011). Neste trabalho os autores constataram o incremento na capacidade adsorptiva do carbono nanoporoso ao se efetuar a modificação com surfactante.

Outro método abordado na literatura para extração de íons em tratamento de água é a adsorção de íons em zeólitos, minerais estruturados tridimensionalmente de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 (DAL BOSCO, JIMENEZ e CARVALHO, 2004). O processo ocorre por troca iônica, no entanto as zeólitos naturais possuem baixa capacidade de permuta entre os íons sendo necessária sua ativação por métodos químicos ou físicos para melhorar o desempenho do material (TAFFAREL e RUBIO, 2009).

Trabalhos desenvolvidos com adsorção de íons por zeólitos demonstram que os melhores resultados foram obtidos a partir da modificação de zeólitos naturais, como descreve ATES em seu estudo sobre a modificação do zeólito natural para remoção de manganês em águas (ATES, 2014)

TAFFAREL e RUBIO avaliaram a adsorção de Mn^{2+} em zeólitos chilenos naturais e ativados. A amostra de zeólito, composta por clinoptilolite e mordenite apresentou área superficial de $118\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ e em seu trabalho descrevem a capacidade de adsorção da zeólito natural de $0,26\text{ meq g}^{-1}$ o que equivale a $7,14\text{ mg g}^{-1}$, no entanto os melhores resultados foram observados para aqueles zeólitos ativados, onde ocorreram modificações por tratamento com NaCl ($0,77\text{ meq Mn}^{2+}\text{ g}^{-1}$), NaOH ($0,76\text{ meq Mn}^{2+}\text{ g}^{-1}$), Na_2CO_3 ($0,72\text{ meq Mn}^{2+}\text{ g}^{-1}$) e NH_4Cl ($0,67\text{ meq Mn}^{2+}\text{ g}^{-1}$).

Vistuba e colaboradores (2015) avaliaram o comportamento de adsorção de ferro e manganês usando zeólito Controll M.F. 574 para remoção, em água natural, desses metais com uma concentração abaixo de $1,00\text{ mg L}^{-1}$ e

obtiveram uma capacidade adsorptiva para Fe (74%) e Mn (66%), o equivalente a 10,75 mg g⁻¹ de adsorção de manganês (VISTUBA et al., 2015).

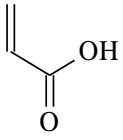
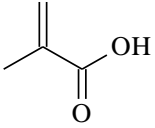
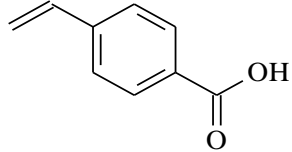
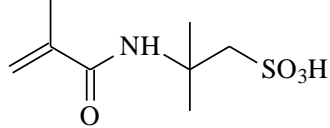
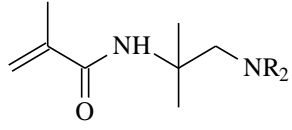
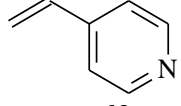
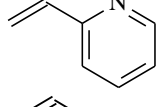
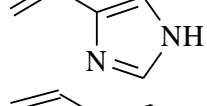
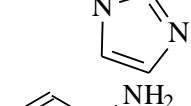
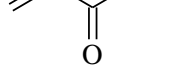
O Controll M.F. 574, atualmente utilizado pela Sanepar, permite a adsorção competitiva entre os metais Fe e Mn, conforme apontados por Vistuba e colaboradores, em que a adsorção de Fe ocorre de forma preferencial, no material.

2.4 Polímero impresso

Atualmente o princípio da técnica de adsorção tem sido cada vez mais aperfeiçoado tendo em vista a aplicabilidade em diversas áreas. Sua capacidade sortiva e seletividade são constantemente avaliadas através de modificações químicas.

Atualmente existem alguns trabalhos com ênfase no desenvolvimento de materiais poliméricos para adsorção de metais com propriedades atraentes no tocante a capacidade adsorptiva e seletividade, entre eles os polímeros com impressão química. O interesse nos IIPs reside no fato de que estes materiais possuem relativa seletividade a um determinado íon, seguindo os princípios dos polímeros molecularmente impressos (MIPs). Os MIPs foram desenvolvidos no intuito de mimetizar os princípios dos materiais biológicos que possuem interação antígeno-anticorpo, onde sítios receptores se ligam seletivamente em uma molécula (YAN e ROW, 2006; MARTÍ'N-ESTEBAN et al., 1996). A diferença entre os MIPs e os IIPs reside, respectivamente, no emprego de uma molécula molde ou íon metálico para moldar a cavidade seletiva. A síntese dos IIPs e MIPs consiste, basicamente, da interação do monômero funcional com o íon metálico ou molécula, podendo ser via ligação química ou forças intermoleculares. Após a interação, também conhecida com formação de complexo estável, é adicionado ao meio de reação o agente de ligação cruzada e o iniciador radicalar. A síntese é efetuada na ausência de oxigênio sendo que após o término, a molécula molde é removida da cavidade polimérica e, o polímero disporá de cavidades seletivas (TARLEY et al., 2005). Alguns monômeros comumente utilizados na síntese de MIPs e IIPs são dispostos na Tabela 2.

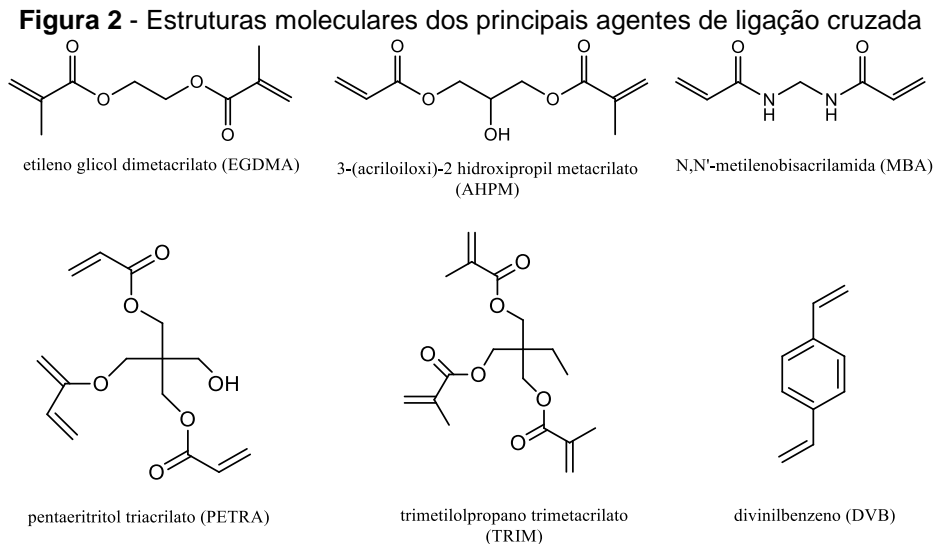
Tabela 2 - Monômeros usados no preparo dos polímeros molecularmente impressos (MIPs) e polímeros impressos com íons (IIPs)

Monômero funcional	Nome do monômero	Tipo de interação com o analito
	Ácido acrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido metacrílico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido p-vinilbenzóico	Interação iônica e ligação de hidrogênio
	Ácido acrilamidosulfônico	Interação iônica
	Amino metacrilaminada	Interação iônica
	4-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	2-Vinilpiridina	Interação iônica, ligação de hidrogênio e transferência de carga
	4-Vinilimidazole	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	1-Vinilimidazole	Interação iônica, ligação de hidrogênio e coordenação com metais
	Acrilamida	Ligação de hidrogênio

Fonte: TARLEY et al., 2005.

Outros dois componentes importantes no processo de síntese dos IIPs são o solvente e o agente de ligação cruzada. O primeiro não deve interferir na interação entre analito e monômero, além de ser capaz de solubilizar ambos. Os solventes podem influenciar na morfologia do polímero, portanto é comum que este apresente baixa constante dielétrica, seja apolar e aprótico. O agente de ligação cruzada é responsável pela formação de uma matriz polimérica rígida, mecânica e

termicamente estável (YAN e ROW, 2006). Os principais agentes de ligação cruzada são apresentados na Figura 2 (BRANGER et al., 2013).



Fonte: BRANGER et al., 2013.

O iniciador radicalar tem função de promover radicais livres que darão início a polimerização (BRANGER et al., 2013), no entanto é necessário um estímulo através da incidência de radiação ultravioleta ou aumento de temperatura (MARESTONI et al., 2013). O iniciador radicalar mais usado é o AIBN (2,2'-azobisisobutironitrila).

O primeiro trabalho com reconhecimento para íons (IIP) foi publicado por Nishide e colaboradores (1976) visando a extração dos íons Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} e Hg^{2+} empregando poli(vinilpiridina) reticulada.

A partir de então, as sínteses foram aprimoradas e propostas para diversas aplicações como em alimentos e amostras ambientais. O desenvolvimento de polímeros impressos com íons tem sido importante para a determinação seletiva de Fe^{3+} (ÖZKARA et al., 2011), Pb^{2+} (FAGHIHIAN e GHOOHESTANI, 2011), Cu^{2+} (KANG et al., 2012), Cd^{2+} (ZHAI et al., 2007), Hg^{2+} (BATLOKWA et al., 2012), Urânio (METILDA et al., 2004), entre outros em amostras alimentícias e ambientais. Mas, para o íon Mn^{2+} , encontram-se poucas publicações sobre o assunto. Cita-se, por exemplo, a síntese de um IIP sintetizado com 4-vinilpiridina como monômero funcional, etilenoglicoldimetacrilato (EGDMA) como agente reticulante, 2,2'-

azobisisobutironitrila (AIBN) como iniciador radicalar, 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol como ligante auxiliar (KHAJEH e SANCHOOLI, 2011).

Sendo assim, há grande potencial para os IIPs direcionados ao tratamento de água visando à remoção de Mn^{2+} .

3 OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar o desempenho adsorptivo e seletivo do poli(ácido metacrílico-etileno glicol dimetacrilato) ionicamente impresso visando à extração de manganês de águas.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar um copolímero com impressão iônica para íons Mn^{2+} ;
- Sintetizar um copolímero sem impressão química para controle;
- Realizar a caracterização dos materiais sintetizados;
- Determinar os parâmetros cinéticos;
- Construir isotermas de adsorção;
- Avaliar a capacidade de adsorção sob condições dinâmicas;
- Aplicar o material adsorptivo desenvolvido em amostras de águas provenientes dos poços de captação da Sanepar.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos e condições experimentais

Para a realização deste trabalho foram utilizados equipamentos pertencentes ao Departamento de Química e do laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Londrina. Para determinação de manganês foi empregado um espectrômetro de absorção atômica modelo AA-7000 da Shimadzu, equipado com lâmpada de deutério e cátodo oco de manganês. A lâmpada de cátodo oco da Hamamatsu Photonics K.K. de manganês foi operada com 10,0 mA em um comprimento de onda de 279,48 nm. Para a chama usou-se como combustível gás acetileno a uma vazão de 2,00 mL min⁻¹ e ar, como comburente, a vazão de 15,00 mL min⁻¹. Os principais grupos funcionais do material adsorvente foram observados por meio de espectroscopia FTIR a uma faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando espectrofotômetro IR Prestige-21 da Shimadzu. A estabilidade térmica do material polimérico foi avaliada por análise termogravimétrica, em um intervalo de temperatura de 25 °C a 700 °C a uma taxa de 10 °C min⁻¹ e sob atmosfera de N₂ com fluxo de 20,00 mL min⁻¹, empregando um equipamento TGA 4000 da Perkin Elmer. As características morfológicas dos copolímeros foram determinadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), FEI Quanta-200 após as preparações iniciais das amostras com dispersões em fitas dupla face revestidas com uma fina camada de ouro, a fim de obter um material mais condutor e com melhor resolução de imagem. As propriedades texturais do polímero foram determinadas por meio da isoterma de adsorção física de gás nitrogênio (N₂), com equipamento Quanta Chrome Model Nova 1200e e os dados obtidos foram determinados pelos métodos BJH (Barret-Joyner-Halenda) para volume de poro e multipontos BET (Brunauer-Emmett-Teller) para área de superfície. Por meio de um analisador elementar da Perkin Elmer 2400 foi avaliado a composição dos copolímeros em relação a quantidade de carbono, hidrogênio e nitrogênio, a fim de verificar o grau de incorporação dos monômeros. Um banho com temperatura controlada, Marconi modelo MA 184, foi empregado nos estudos adsorptivos visando avaliar o efeito da temperatura na adsorção de manganês. As medições de pH foram realizadas empregando um pHmetro Metrohm 827 pH lab.

4.2 Reagentes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese do copolímero impresso com íon foram: MAA (ácido metacrílico) (Acros Organics, 99,5%), EGDMA (etileno glicol dimetacrilato) (Sigma-Aldrich, 98,0%), AIBN (2,2' – azo-bis-isobutironitrila) (Sigma-Aldrich, 98,0%), C₂H₅OH (etanol) (Syntec, 99,5%) e Mn(NO₃)₂ (nitrato de manganês) (Vetec). Para remoção do íon manganês da matriz polimérica após a síntese foi empregada solução de HNO₃ (Anidrol, 70%). As soluções foram preparadas com água ultrapura obtida do equipamento Milli-Q. Bedford, USA. As soluções padrões do íon manganês foram preparadas a partir da solução padrão NIST (1000 mg L⁻¹) (Carlo Erba).

4.3 Síntese do Copolímero

A síntese do copolímero ionicamente impresso com Mn²⁺ (IIP) foi realizada por meio do método *in bulk*, processo no qual se obtém um bloco polimérico, requerendo um processo de maceração para obter partículas após a síntese. Em um balão de fundo redondo foram dissolvidos 0,1581g (0,883 mmol) de Mn(NO₃)₂ em 25,00 mL de etanol, acrescentados 3,71 mL (43,33 mmol) de MAA e, em seguida a solução foi agitada por 30 min em agitador magnético. Posteriormente, foram acrescentados 10,00 mL (51,96 mmol) de EGDMA e 0,3000 g (1,88 mmol) de AIBN. Na seqüência, a mistura foi submetida a atmosfera de N₂ por 10 minutos, selada e colocada em banho de óleo a 60°C, por 24h até a formação do copolímero. Decorrido o tempo de polimerização, o frasco foi retirado da chapa de aquecimento e deixado para resfriamento em temperatura ambiente. Posteriormente o frasco foi quebrado para retirada do copolímero, que foi triturado e lavado, com água ultrapura e etanol, para remoção do excesso de reagentes, e levado à estufa a 60°C por 48h. Após a secagem foram selecionadas as partículas com diâmetros ≤ 106 μm em peneiras de aço. Para remover o íon molde da matriz polimérica (IIP preparado com manganês) foram utilizados 1900,00 mL de HNO₃ 2,5 mols L⁻¹, obtendo em seguida o IIP com as cavidades seletivas disponíveis para ligações com o íon Mn²⁺. Um

copolímero sem impressão química (NIP) foi sintetizado, na ausência do íon Mn^{2+} , utilizando as mesmas condições empregadas na síntese do IIP.

4.4 Otimização do pH de adsorção

A influência do pH na retenção de Mn^{2+} pelo IIP foi determinada a partir de experimentos realizados em batelada. Os valores de pH avaliados, em triplicata, foram 4,0; 5,0; 6,6; 7,7; 8,0; 8,4 e 9,0. Utilizando frascos de polietileno contendo 50,00 mg de material adsorvente e 50,00 mL de solução não tamponada de $6,60 \text{ mg L}^{-1}$ de Mn^{2+} , cada pH foi ajustado com NaOH até o valor desejado. Em seguida a mistura foi agitada, em mesa agitadora, por 20 min e, posteriormente, centrifugada por 20 min sendo recolhidos os sobrenadantes para quantificação dos metais não adsorvidos pelo adsorvente, no FAAS. A quantidade adsorvida (Q) pelo IIP foi obtida através da Equação 1.

$$Q = -\frac{(C_i - C_e)}{m_{ads}} \times V \quad (1)$$

Sendo Q (mg g^{-1}) é a quantidade de Mn^{2+} adsorvida no polímero, para o tempo de 20 min, V (L) corresponde ao volume de solução de Mn^{2+} adicionados ao frasco contendo o adsorvente, m (g) é a massa de adsorvente, C_i é a concentração inicial da solução de Mn^{2+} (mg L^{-1}) e C_e concentração de Mn^{2+} (mg L^{-1}) no equilíbrio.

4.5 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero (PCZ) do IIP sem manganês foi determinado experimentalmente para estimar a faixa de pH onde a densidade de cargas na superfície do material é nula. Foi utilizado o “método de 11 pontos” (ROBLES e REGALBUTO, 2004), com valores de pH iniciais 2,04; 3,10; 4,01; 5,08; 5,95; 6,93; 8,05; 9,03; 9,98; 10,98 e 12,02. Alíquotas de 25,00 mL de solução KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram ajustadas conforme pH inicial desejado e posteriormente agitadas com 50,00 mg de polímero (IIP sem manganês) por 180 min, conforme tempo de equilíbrio obtido pelo estudo cinético. Após a agitação foram realizadas medidas de pH para

determinação do pH final das duplicatas. Para o experimento foi utilizado um homogeneizador de soluções Phoenix. A partir dos valores obtidos com a medição do pH da solução, antes e após a agitação, foi construído um gráfico de pH inicial *versus* pH final.

4.6 Cinética de adsorção

O estudo de cinética de adsorção para os polímeros (IIP e NIP) foi realizado em batelada aplicando períodos de tempo diferentes. Em frascos de polietileno 50,00 mg de material adsorvente foram agitados com 50,00 mL de solução de Mn^{2+} na concentração de $7,00 \text{ mg L}^{-1}$ em pH 6,60 em tempos variados de 10 até 300 min para o IIP, e 1 a 240 min para o NIP. Após a agitação, as suspensões foram centrifugadas por 20 min e em seguida recolhidas alíquotas do sobrenadante para quantificação no FAAS. A aplicação de modelos cinéticos lineares de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula foi realizada visando investigar a natureza e as etapas limitantes do processo (PÉREZ-MARÍN et al., 2007). A seguir serão apresentados os pressupostos dos modelos cinéticos de adsorção empregados neste trabalho.

4.6.1 Pseudo-Primeira Ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem é caracterizado pela velocidade de ocupação dos sítios adsorptivo, que é proporcional ao número de sítios não ocupados, e a adsorção ocorre na superfície do adsorvato ocupando apenas um sítio de ligação (SPINELLI et al., 2005; WU et al., 2001; LARGITTE e PASQUIER, 2016). O modelo é representado pela Equação 2.

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2)$$

Sendo k_1 (g mg min^{-1}) a constante de velocidade de adsorção da reação obtida através da inclinação da reta, Q_e e Q_t (mg g^{-1}) representam a quantidade adsorvida

em equilíbrio e a quantidade adsorvida no tempo t , respectivamente. Os parâmetros são obtidos através da relação linear entre $\log(Q_e - Q_t)$ versus t (min).

4.6.2 Pseudo-Segunda Ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem distingue-se pela ocupação de mais de um sítio ativo na superfície do adsorvente, e a adsorção dos íons ocorre em um processo de quimissorção a uma velocidade proporcional ao número de sítios não ocupado elevado ao quadrado. A Equação 3 representa o modelo de pseudo-segunda ordem (SPINELLI et al., 2005; HO e MCKAY, 2000; MALIK, 2004).

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 * Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (3)$$

k_2 representa a constante de velocidade de adsorção ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), Q_e e Q_t (mg g^{-1}) representam a quantidade adsorvida em equilíbrio e quantidade adsorvida no tempo t , respectivamente. Esses parâmetros são obtidos por meio da relação linear de t/Q_t versus t .

4.6.3 Elovich

O modelo cinético de Elovich é de aplicação geral à cinética de quimissorção, em que adsorventes apresentam superfície heterogênea (ELOVICH e LARINOV, 1962). A Equação 4 representa o modelo de Elovich na forma linear.

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

Em que os parâmetros α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) indica a taxa de adsorção inicial e o parâmetro β (g mg^{-1}) está relacionado a extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção.

4.6.4 Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula, representado pela Equação 5, descreve a taxa constante com que ocorre a difusão (SAĞ e AKTAY, 2002).

$$Q_t = K_{id}t^{\frac{1}{2}} + C \quad (5)$$

Em que, Q_t (mg g^{-1}) é a quantidade adsorvida no tempo t , K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) é o coeficiente de difusão intrapartícula, e C (mg g^{-1}) está relacionada com a espessura da camada limite. Segundo o modelo de Weber e Morris, se o gráfico de Q_t versus $t^{1/2}$ apresentar apenas um segmento de reta com coeficiente linear igual a zero, indica que o processo de adsorção é controlado somente pela difusão intrapartícula. Por outro lado, se apresentar multi-segmentos de reta o processo de adsorção ocorre em mais de uma etapa, sendo que na primeira etapa a adsorção acontece na superfície externa do adsorvente de forma rápida e, na fase seguinte, a adsorção ocorre gradualmente no qual a taxa de difusão intrapartícula é limitada (WEBER e MORRIS, 1963 *apud* FARAG et al., 2007).

4.7 Isoterma de adsorção

A capacidade máxima de adsorção de íons Mn^{2+} nos copolímeros IIP e NIP foi determinada experimentalmente por meio de isoterma de adsorção. Para a construção da isoterma de adsorção, 50,00 mg dos polímeros adsorventes (IIP e NIP) foram agitados com 50,00 mL de solução de Mn^{2+} em pH 6,60 e nas concentrações variando de 4,10 a 357,90 mg L^{-1} ao se empregar o IIP, e com concentrações de 3,90 a 61,40 mg L^{-1} para o NIP. As soluções foram agitadas em

mesa agitadora por 180 min, centrifugadas por 20 min e, mediante coleta do sobrenadante, as concentrações de manganês foram determinadas no FAAS. A quantidade de íons de manganês adsorvida no polímero foi determinada pela Equação 1.

Com intuito de investigar com maiores detalhes os mecanismos de interação adsorvato-adsorvente, bem como determinar a predominância de um ou mais sítios responsáveis pela interação com o manganês, foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich (um sítio adsorvativo) e Langmuir-Freundlich (dois sítios adsorvativos) (MIRETZKY et al., 2010). A seguir serão apresentados os pressupostos dos modelos de isotermas de adsorção empregados neste trabalho.

4.7.1 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi proposta em 1906, por Hebert Max Freundlich para descrever uma adsorção não ideal em superfícies heterogênea, e que ocorre em multicamadas e os sítios não são equivalentes (FREUNDLICH, 1906). A relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução é representada pela Equação 6.

$$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Sendo Q_e (mg g^{-1}) é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, C_e (mg L^{-1}) a concentração em equilíbrio, K ($\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})$ constante de Freundlich é a constante de Freundlich e $1/n$ é o fator de heterogeneidade (DOTTO et al., 2011), quando $n > 1$ a isoterma é considerada favorável e quando $n < 1$ é dita como desfavorável (PAPAGEORGIU et al., 2006).

4.7.2 Isoterma de Langmuir

Desenvolvida por Irving Langmuir, a isoterma é considerada a mais simples, e três critérios devem ser observados no ajuste desse modelo. A adsorção só ocorre em monocamadas, os sítios são todos equivalentes e a adsorção do adsorvato em um sítio é independente dos demais sítios, o que significa que as moléculas ou átomos adsorvidos não interagem entre si (LANGMUIR, 1918; DE CARVALHO et al., 2010). A isoterma de Langmuir para adsorção em sólidos é dado pela Equação 7, em que C_e (mg L^{-1}) é concentração do adsorvato ao atingir o equilíbrio, b (mg g^{-1}) parâmetro de Langmuir que representa a adsorção máxima do adsorvente, Q_e (mg g^{-1}) quantidade adsorvida no equilíbrio, e K (L mg^{-1}) constante de adsorção de equilíbrio que expressa a afinidade entre o adsorvente e adsorvato, relacionada a energia de adsorção (GILES et al., 1974).

$$Q_e = \frac{K * b * C_e}{1 + (K * C_e)} \quad (7)$$

4.7.3 Isoterma de Sips

O modelo híbrido de Langmuir-Freundlich, também chamada de isoterma de Sips (KUMARA et al., 2014), foi desenvolvido para combinar num único processo comportamentos adsorptivos que seguem os pressupostos pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Em outras palavras, significa inferir que, quando a isoterma é construída com concentrações baixas de adsorvato e, por consequência havendo maior quantidade de sítios adsorptivos, a adsorção segue o modelo de Freundlich, ao passo que para elevadas concentrações a adsorção segue o modelo de Langmuir (TSAI e JUANG, 2000; FOO e HAMEED, 2010). A isoterma de Sips ainda permite identificar a presença de sítios de mesma energia de interação e com energias diferentes (SHINZATO et al., 2009), Equação 8.

$$Q_e = \frac{b_1(K_1 * C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 * C_e)^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 * C_e)^{n_2}}{1 + (K_2 * C_e)^{n_2}} \quad (8)$$

Sendo Q_e (mg g^{-1}) a quantidade adsorvida do analito, no polímero, em equilíbrio, C_e (mg L^{-1}) representa a concentração do adsorvato em equilíbrio, $K_{1,2}$ corresponde a constante do modelo de Langmuir-Freundlich, n (L g^{-1}) representa o parâmetro de heterogeneidade e b (mg g^{-1}) prediz a capacidade máxima de adsorção.

4.8 Parâmetros termodinâmicos de adsorção

A natureza da adsorção de Mn^{2+} nos copolímeros IIP e NIP foi avaliada a partir dos experimentos realizados utilizando banho termostático, com agitação constante de 50,00 mL de solução de Mn^{2+} a $4,94 \text{ mg L}^{-1}$ com 50,00 mg de copolímero, nas temperaturas variando de 283,15 K; 288,15 K; 293,25 K; 298,15 K; 303,15 K; 308,15 K; 313,15 K; 316,15 K; 326,15K, e 336,15 K, considerando o tempo de equilíbrio de 180 min para o IIP e 90 min para o NIP. Após a agitação o sobrenadante foi filtrado e, posteriormente, analisado no FAAS. Com os valores obtidos experimentalmente, os parâmetros termodinâmicos foram estimados a partir das Equações 9 e 10.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (9)$$

Em que ΔG é a energia livre de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T a temperatura (K). Variações negativas de energia livre indicam reações espontâneas com alta afinidade (KHAN e SINGH, 1987), enquanto variações positivas indicam reações não espontâneas de adsorção.

O coeficiente de distribuição de adsorção, representado por K_d (L mg^{-1}), pode ser determinado pela razão de Q_e (mg g^{-1}) e C_e (mg L^{-1}), ou seja, $K_d = Q_e/C_e$ (KHAN e SINGH, 1987). Pode ser expresso também em termos de variação

de entalpia e variação de entropia em função da temperatura (RAJI e ANIRUDHAN, 1998), conforme Equação 10.

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (10)$$

O valor de ΔH é obtido pela inclinação e ΔS pelo intercepto da reta de $\ln K_d$ ($\ln Q_e/C_e$) versus $1/T$. (MEENAKSHI e VISWANATHAN, 2007). Valores para variação de entalpia padrão indicam reações exotérmicas ou endotérmicas, enquanto valores de entropia podem indicar maior ou menor ordenamento após o processo de adsorção (KHAN e SINGH, 1987).

4.9 Avaliação do efeito de impressão química

O efeito de impressão química no copolímero foi avaliado por meio de estudos de adsorção de soluções binárias de Mn^{2+}/Cd^{2+} , Mn^{2+}/Ni^{2+} , Mn^{2+}/Zn^{2+} e Mn^{2+}/Fe^{3+} nos adsorventes com impressão (IIP) e sem impressão (NIP). A escolha dos íons concomitantes das soluções binárias baseou-se nas cargas dos íons e raio iônico (Mn^{2+} 0,86 Å / Cd^{2+} 0,96 Å / Ni^{2+} 0,71 Å / Zn^{2+} 0,74 Å / Fe^{3+} 0,66 Å) (PEARSON, 2010; ANDAÇ et al., 2006). Em frascos de polietileno foram colocados 50,00 mg de polímero e acrescentados 50,00 mL da mistura binária. Posteriormente, a mistura foi agitada por 180 min, centrifugada e o sobrenadante recolhido para determinar a quantidade dos metais por FAAS. O experimento foi realizado em triplicata com soluções em pH 6,6. Os parâmetros de coeficiente de distribuição (K_d), coeficiente de seletividade (k) e coeficiente de seletividade relativa (k'), que estimam o grau de retenção, o grau indicativo de seletividade e o grau de efeito de impressão foram calculados de acordo com as Equações de 11A – 11E (K_d), 12A – 12B (k), 13A – 13D (k'). As Equações de 11 a 12 foram, igualmente, aplicadas para o IIP e NIP e com os valores obtidos foi possível a determinação dos valores de k' , por meio das Equações de 13A a 13D.

$$K_{d(Mn^{2+})} = \left[\frac{C_{i(Mn^{2+})} - C_{f(Mn^{2+})}}{C_{f(Mn^{2+})}} \right] * \frac{V(mL)}{m_{ads}(g)} \quad (11A); \quad K_{d(Cd^{2+})} = \left[\frac{C_{i(Cd^{2+})} - C_{f(Cd^{2+})}}{C_{f(Cd^{2+})}} \right] * \frac{V(mL)}{m_{ads}(g)} \quad (11B)$$

$$K_{d(Zn^{2+})} = \left[\frac{C_{i(Zn^{2+})} - C_{f(Zn^{2+})}}{C_{f(Zn^{2+})}} \right] * \frac{V(mL)}{m_{ads}(g)} \quad (11C); \quad K_{d(Ni^{2+})} = \left[\frac{C_{i(Ni^{2+})} - C_{f(Ni^{2+})}}{C_{f(Ni^{2+})}} \right] * \frac{V(mL)}{m_{ads}(g)} \quad (11D)$$

$$K_{d(Fe^{3+})} = \left[\frac{C_{i(Fe^{3+})} - C_{f(Fe^{3+})}}{C_{f(Fe^{3+})}} \right] * \frac{V(mL)}{m_{ads}(g)} \quad (11E)$$

Sendo C_i e C_f as concentrações iniciais e finais, respectivamente, das soluções binárias ($mg L^{-1}$), V (mL) corresponde ao volume da solução e m_{ads} (g) representa a massa do polímero.

A relação entre o coeficiente de distribuição do Mn^{2+} e o coeficiente de distribuição dos íons concomitantes fornece o coeficiente de seletividade indicando a seletividade do IIP.

$$k = \frac{K_{d(Mn^{2+})}}{K_{d(Cd^{2+})}} \quad (12A); \quad k = \frac{K_{d(Mn^{2+})}}{K_{d(Zn^{2+})}} \quad (12B); \quad k = \frac{K_{d(Mn^{2+})}}{K_{d(Ni^{2+})}} \quad (12C); \quad k = \frac{K_{d(Mn^{2+})}}{K_{d(Fe^{3+})}} \quad (12D)$$

O efeito de impressão k' na seletividade do IIP pode ser estimado a partir do coeficiente de seletividade relativo, calculado a partir da relação entre k do IIP e k do NIP conforme mostrado nas Equações 13A – 13D. Quando a razão entre os coeficientes de seletividade relativo do IIP e NIP for acima de 1, indica que houve o efeito de impressão no material (TARLEY et al., 2005).

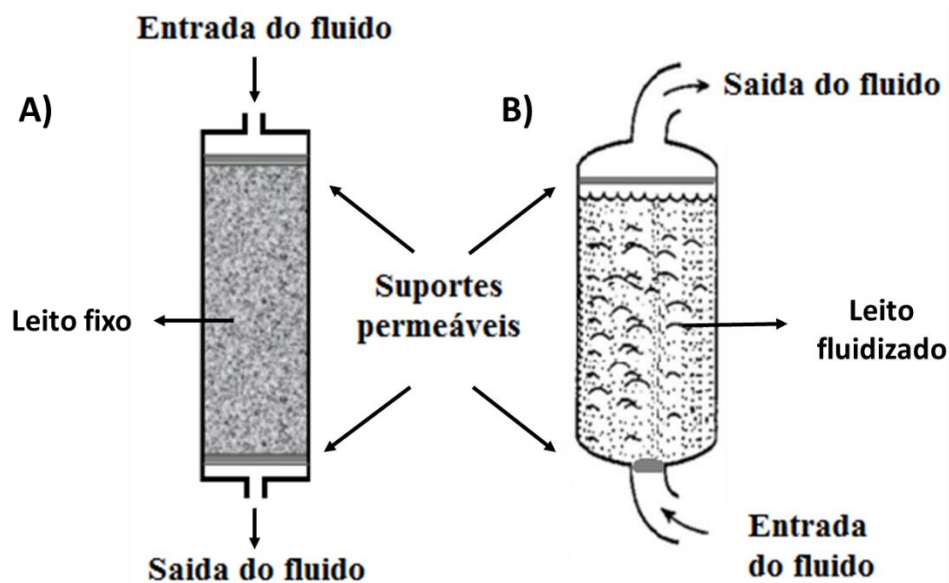
$$k'_{(Mn^{2+}:Cd^{2+})} = \frac{k_{IIP}}{k_{NIP}} \quad (13A); \quad k'_{(Mn^{2+}:Zn^{2+})} = \frac{k_{IIP}}{k_{NIP}} \quad (13B)$$

$$k'_{(Mn^{2+}:Ni^{2+})} = \frac{k_{IIP}}{k_{NIP}} \quad (13C); \quad k'_{(Mn^{2+}:Fe^{3+})} = \frac{k_{IIP}}{k_{NIP}} \quad (13D)$$

4.10 Curva de exaustão

A adsorção do adsorvato no adsorvente pode ocorrer por meio de sistemas contínuos ou sistemas não contínuos. Para processos não contínuos, geralmente emprega-se o modo de batelada (escala laboratorial) e a avaliação por meio contínuo pode ser realizada por meio de colunas de leito fixo ou coluna de leito fluidizado (escala industrial). O processo de adsorção em leito fixo consiste em uma coluna onde as extremidades são bloqueadas com material poroso permitindo somente a passagem do fluido, já no processo fluidizado o adsorvente fica em contato direto com o fluido, ou seja, as partículas se movimentam durante a passagem da solução contendo o analito. O fluxo de alimentação da coluna empacotada com adsorvente pode ocorrer de forma ascendente, empregado comumente para evitar caminhos preferenciais criados a partir da aceleração proveniente da força da gravidade sobre o fluido, ou descendente utilizado quando o adsorvente aparenta fragilidade ou existe a possibilidade de atrito da fluidização das partículas com as laterais da coluna (FIGUEIREDO, 2014). A Figura 3 ilustra sistemas de adsorção em leito fixo e leito fluidizado, bem como o fluxo ascendente e descendente do fluido na coluna.

Figura 3 - Processos de adsorção em coluna: A) representa um sistema de leito fixo, B) representa um sistema de leito fluidizado



Fonte: GUIMARÃES, 2010.

Com base nos experimentos de adsorção de coluna em leito fixo é possível determinar a capacidade máxima adsortiva (saturação), bem como a capacidade de retenção quantitativa (100% de adsorção). Estes experimentos permitem obter a chamada curva de exaustão (*breakthrough curve*). A capacidade de retenção quantitativa é determinada pelo volume de ruptura, isto é, o volume de solução numa determinada concentração do analito que é percolado pela coluna e cuja quantidade de analito seja adsorvida em 100% pelo adsorvente. Neste caso, a concentração do analito no efluente pós-coluna não deve ser mensurável pela técnica analítica empregada, neste caso a FAAS. Para determinação do ponto de saturação, observou-se o volume de solução percolado na coluna, no qual a concentração final pós-coluna se iguala à concentração inicial. Para realização do experimento, 300,00 mg de copolímero foram inseridos numa coluna (120 mm de comprimento X 14mm de diâmetro, com leito fixo de 10mm) para simulação de sistemas contínuos em leito fixo possibilitando a obtenção dos volumes de ruptura e de saturação para o adsorvente IIP. Um experimento concomitante a este nas mesmas condições também foi realizado empregando o adsorvente comercial Controll M.F. 574. Os experimentos foram realizados percolando solução de Mn^{2+} 2,00 mg L⁻¹ em pH 6,60 na vazão de 5,00 mL min⁻¹ na coluna recheada com IIP ou Controll M.F. 574. Alíquotas de 5,00, 10,00 e 50,00 mL pós-coluna foram coletadas e analisadas por FAAS. Aos dados obtidos experimentalmente foi aplicado o modelo de Thomas para verificar o perfil de adsorção máxima em condições dinâmicas.

4.10.1 . Modelo de Thomas

O modelo de Thomas foi proposto em 1944 por Henry C. Thomas, em que sugere que seria possível uma avaliação do desempenho de uma massa de zeólito trocando íons com uma solução na qual ela está imersa, se a lei que a governa fosse conhecida (THOMAS, 1944). No entanto, a aplicação do modelo não se limita aos zeólitos. Comumente, o modelo de Thomas é aplicado para determinar o desempenho de materiais adsorventes, em colunas de leito fixo (AKSU e GÖNEN, 2004). A Equação 14 descreve o modelo de Thomas.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th}q_0x/v - k_{Th}C_0t)} \quad (14)$$

Em que, k_{TH} ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$) é a constante de Thomas que corresponde a taxa de fluxo (mL min^{-1}), q_0 (mg g^{-1}) representa a concentração máxima de soluto em fase sólida, x é a massa do adsorvente (g), C_0 é a concentração inicial do adsorvato na solução (mg L^{-1}), e C_t concentração do efluente no tempo t , (HAN et al., 2007).

4.11 Aplicação em amostra de água da Sanepar

Para avaliar o desempenho do copolímero IIP nas aplicações em amostras reais foi construída a curva *breakthrough*. Para tanto, 300,00 mg de copolímero foram recheados em uma coluna com dimensão (120mm de comprimento X 14mm de diâmetro, com leito fixo de 10mm) e, posteriormente, alíquotas de 50,00 mL de amostra enriquecida com Mn^{2+} proveniente de poço de captação da SANEPAR situado na cidade de Londrina foram percoladas pela coluna.

As amostras de água foram coletadas nos poços de captação Vivi Xavier (Figura 4A) e João Paz (Figura 4B), situados no município de Londrina-PR, o que permitiu verificar possíveis efeitos de matriz provenientes de interferentes que estão presentes em águas naturais de origem subterrânea (lençol freático).

Figura 4 - Poços de Captação tubulares da (A) EET Vivi Xavier e (B) EEB João Paz



O sistema de captação de águas subterrâneas da Sanepar comumente emprega poços tubulares (Figura 4), que passam por sistema de cloração e fluoretação seguindo para armazenamento e posterior distribuição (Figura 5). As amostras coletadas foram retiradas diretamente do poço de captação antes de qualquer tratamento, permitindo a preservação da matriz original da amostra *in natura*. No entanto, não há relatos de histórico de contaminação por metais nestes poços sendo necessário realizar a fortificação da concentração de manganês para posterior recuperação utilizando o método proposto.

Figura 5 - Sistema de (A) Cloração e (B) Fluoretação - EET Vivi Xavier



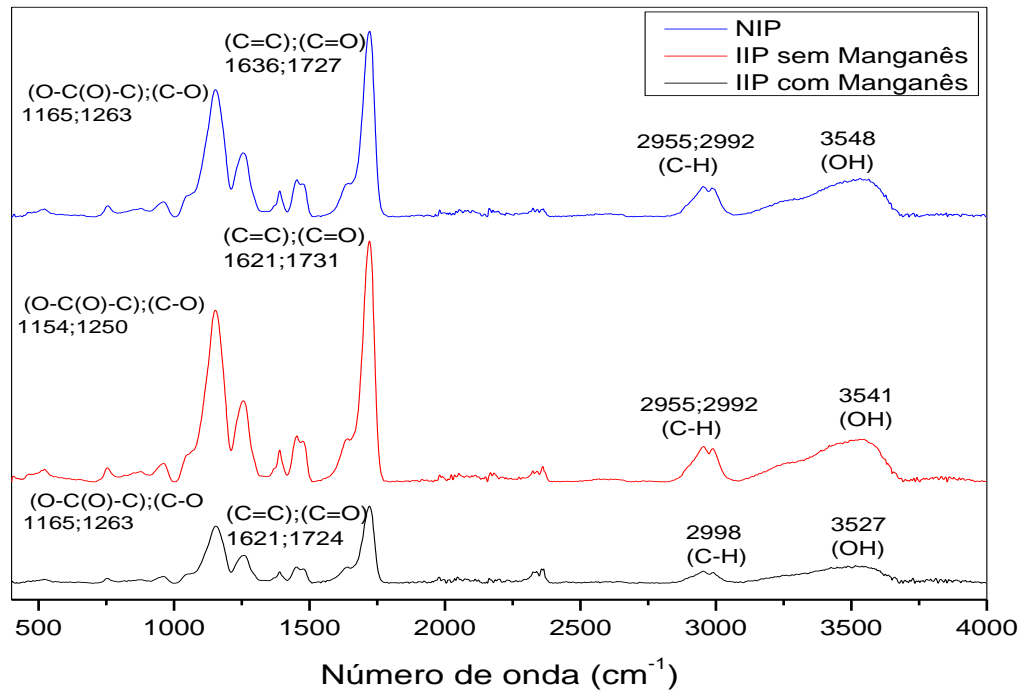
Fonte: arquivo pessoal do autora.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do poli(ácido metacrílico-etileno glicol dimetacrilato) ionicamente impresso por FTIR

Os grupos funcionais presentes nos copolímeros IIP (sem a remoção de Mn^{2+}), (IIP após remoção do Mn^{2+}) e no NIP (sintetizado na ausência de Mn^{2+}) foram identificados por meio de espectroscopia de FTIR (Figura 6). A banda intensa próxima a 3500 cm^{-1} corresponde à vibração de estiramento do grupo OH do MAA ou da molécula de água adsorvida no polímero. As duas bandas de baixa intensidade, próxima a 3000 cm^{-1} , estão associadas ao estiramento assimétrico do grupo C-H ($-CH_2$) e ($-CH_3$). A banda próxima a 1724 cm^{-1} (IIP com Mn^{2+}), 1731 cm^{-1} (IIP sem Mn^{2+}) e 1727 cm^{-1} (NIP) pode ser atribuída ao estiramento do C=O presentes no EGDMA ou no MAA. A banda em 1621 cm^{-1} (IIP com Mn^{2+}), 1621 cm^{-1} (IIP sem Mn^{2+}) e 1636 cm^{-1} (NIP) podem indicar resquícios de grupos vinílicos C=C ainda presentes na matriz polimérica ou água adsorvida no polímero. Ao analisar a presença desse grupo nas matrizes, nota-se que a relação de intensidade relativa entre as bandas C=O e C=C no copolímero IIP (com manganês) é diferente dos demais copolímeros, ou seja, há uma alteração na intensidade da banda C=O, que pode ser atribuída a presença de Mn^{2+} na rede polimérica. A banda em 1250 cm^{-1} e 1263 cm^{-1} é referente ao grupo C-O presente no EGDMA, e em 1154 cm^{-1} e 1165 cm^{-1} a banda pode ser atribuída ao estiramento do grupo O-C-(O)-C (DE OLIVEIRA et al., 2013; CORAZZA et al., 2014). A semelhança nos espectros do IIP e NIP indica que a estrutura do copolímero IIP não foi destruída ao ser sintetizada na presença do íon Mn^{2+} .

Figura 6 - Espectros de FTIR para os polímeros: IIP com Manganês; IIP sem Manganês e NIP



5.2 Análise Elementar

O grau de incorporação dos monômeros MAA e EGDMA nos copolímeros IIP e NIP foi avaliado a partir da composição em relação às quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio determinadas por meio de análise elementar. As quantidades encontradas de C, H e N no copolímero IIP foram 53,16%, 6,56% e 0,24%, respectivamente, e para o NIP, 53,69%, 6,68% e 0,27%, respectivamente. Por meio de cálculos estequiométricos, foram determinadas as porcentagens molares iniciais e finais (após a polimerização) do monômero MAA e do agente de ligação cruzada (EGDMA), conforme Tabela 3. Observa-se que o MAA foi mais reativo do que o EGDMA no meio de reação de polimerização. Adicionalmente, as porcentagens molares encontradas antes da reação de polimerização e após a reação de polimerização foram semelhantes para ambos os copolímeros, indicando que não houve diferenciação no rendimento de reação no processo de síntese. Esses resultados revelam que qualquer efeito de seletividade do IIP se deve à impressão química criada no IIP durante a síntese, e não a um efeito de maior carga de monômero funcional na rede polimérica. A pequena porcentagem molar de nitrogênio indicado na análise elementar pode ser resíduo proveniente do AIBN

utilizado como iniciador radicalar no processo de polimerização, considerando que os monômeros MAA e EGDMA não possuem N em suas estruturas. Os valores indicados na Tabela 3 foram calculados conforme indicados no APÊNDICE A.

Tabela 3 – Porcentagem molar encontrada dos monômeros MAA e EGDMA nos copolímeros IIP e NIP, antes e após a reação de polimerização

Copolímero	Monômero	Antes da polimerização (% mol)	Após a polimerização (% mol)
IIP	MAA	45,47	77,08
	EGDMA	54,53	22,92
NIP	MAA	45,47	77,24
	EGDMA	54,53	22,76

5.3 Análise Termogravimétrica

Por meio da análise termogravimétrica foi verificado o comportamento térmico dos copolímeros IIP e NIP, sendo que o IIP foi avaliado na presença e ausência de Mn^{2+} na matriz polimérica. As curvas termogravimétricas (TG) e suas respectivas derivadas (DTG) são mostradas nas Figuras 7 e 8, respectivamente. De acordo com a curva termogravimétrica, é possível observar que no processo de degradação do IIP (com Mn^{2+}) e IIP (sem Mn^{2+}) ocorreram três eventos, onde o primeiro indica uma perda de massa relacionada à remoção de H_2O adsorvida fisicamente no copolímero, no intervalo de 25 °C - 120 °C. No segundo evento a perda de massa está associada aos segmentos do EGDMA de 170 – 325 °C e, o último evento, corresponde à perda de massa atribuída à decomposição dos segmentos do MAA no intervalo 340 - 480 °C (JAMIESON e MCNEILL, 1974; SHAMSIPUR et al., 2014). De maneira geral o perfil térmico do IIP (com Mn^{2+}) e IIP (sem Mn^{2+}) é similar, exceto pela maior perda de massa nos eventos para o IIP com Mn^{2+} devido a eliminação do sal de manganês da matriz polimérica.

De acordo com a DTG (Figura 8), observa-se com maior clareza que a decomposição térmica do NIP possui apenas dois eventos, em que não é observado o evento na região de 170 – 325 °C. Esse resultado indica que, muito provavelmente, a formação das cadeias de poliméricas de EGDMA e MAA copolímero NIP ocorreu de maneira aleatória, não sendo possível distinguir os eventos de decomposição de cada entidade química (EGDMA e MAA). Dessa forma,

foi realizado a deconvolução (Figura 9) para a curva DTG do NIP, sendo possível observar o aparecimento de 3 possíveis eventos no qual o segundo evento encontra-se na região de 274° C a 490 °C. Assim, o evento em 300°C a 500°C, curva DTG sem a deconvolução (Figura 8) pode envolver a decomposição sobreposta de EGDMA e MAA (SHAMSIPUR et al., 2014). Acredita-se que a presença de apenas dois eventos para o NIP e três para o IIP, esteja relacionada a ausência de Mn^{2+} no NIP, o que pode resultar em reações paralelas de EGDMA e MAA de maneira aleatória, ao passo que no IIP, a presença do íon molde pode levar a um sistema de reação mais controlado (TARLEY et al., 2012).

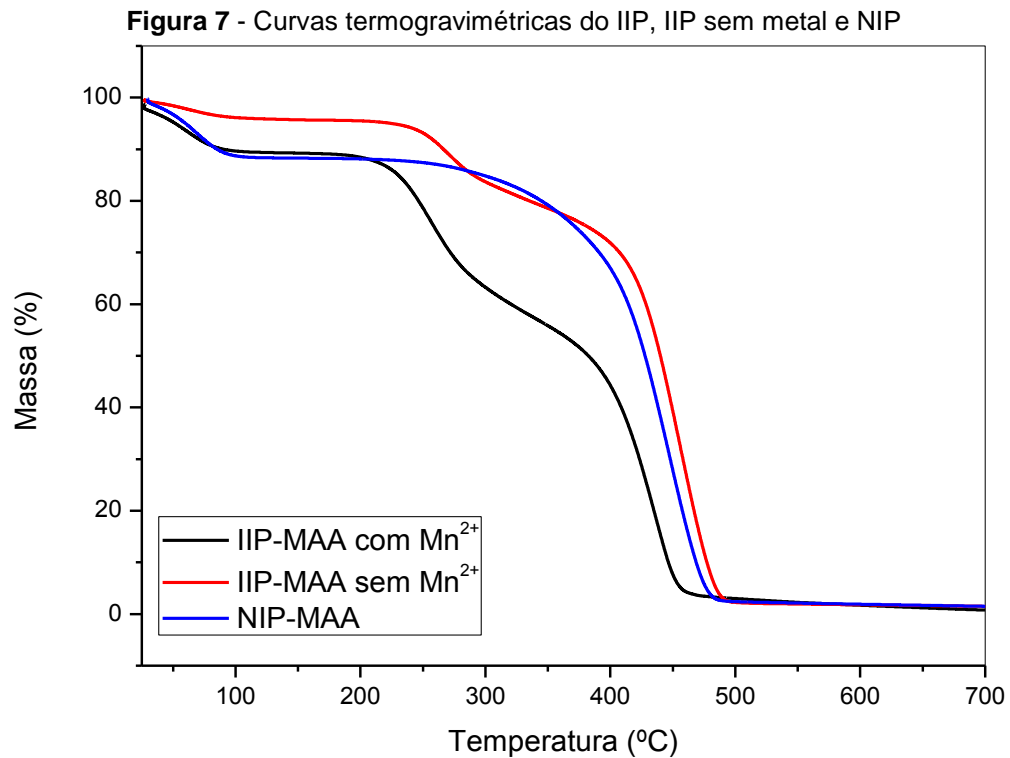
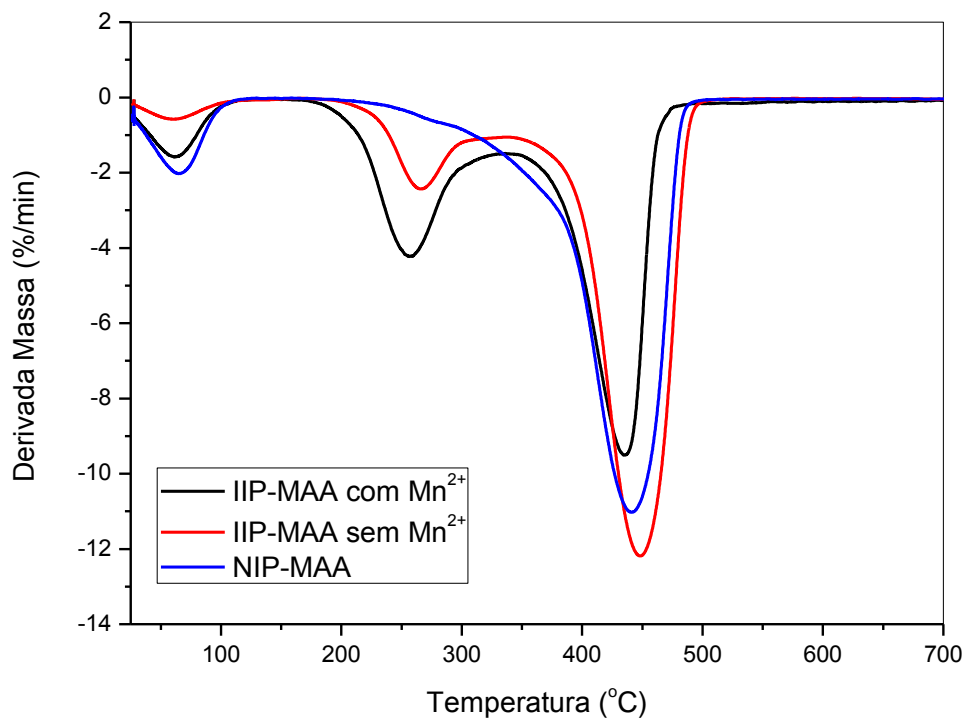
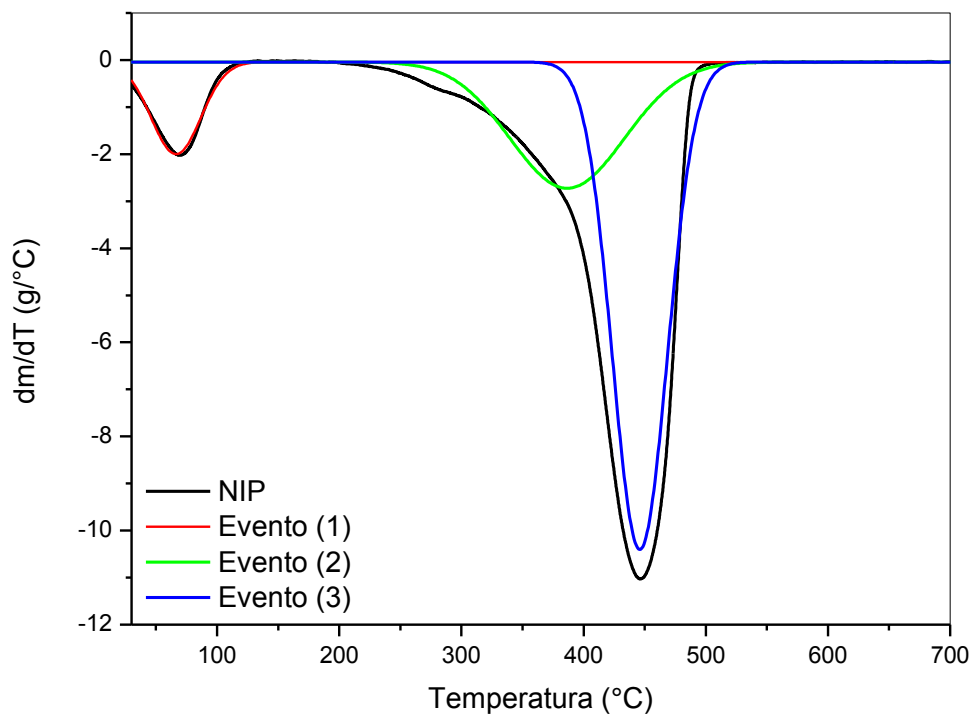
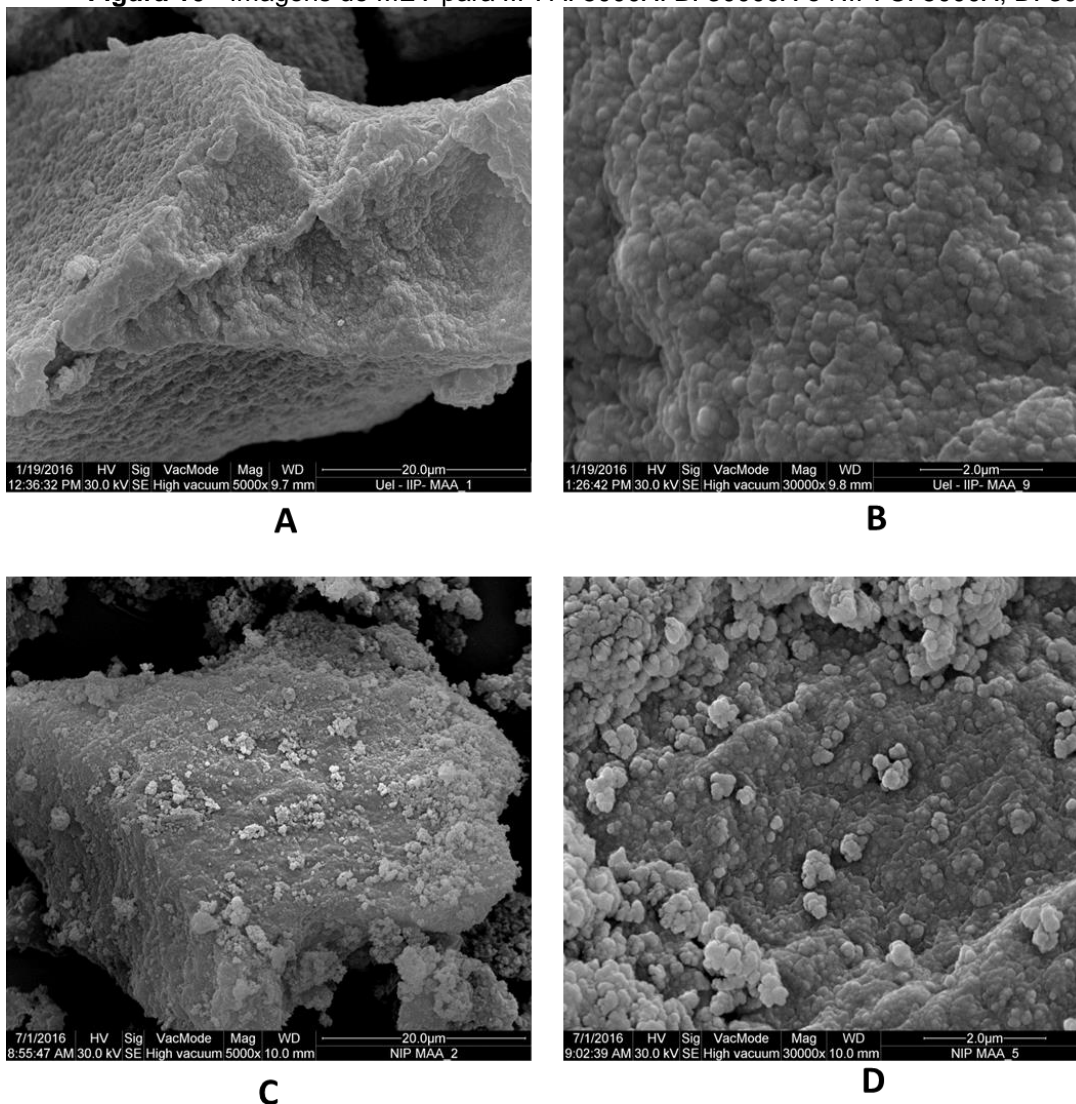


Figura 8 - Derivadas das curvas termogravimétricas do IIP, IIP sem metal e NIP**Figura 9** - Eventos determinados a partir da deconvolução da curva DTG para o NIP

5.4 Caracterização Morfológica e Textural

As imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram a morfologia dos copolímeros IIP e NIP (Figura 10). Conforme observado na Figura 10A e 10B, o copolímero com impressão química apresenta maior grau de coesão das partículas se comparado do NIP (Figura 10C e 10D). O NIP, por sua vez, possui maior quantidade de partículas desagregadas e maior rugosidade. Esta diferença morfológica reflete, como observado na análise termogravimétrica, o efeito do íon Mn^{2+} nas propriedades físico-químicas do polímero.

Figura 10 - Imagens de MEV para IIP: A: 5000X; B: 30000X e NIP: C: 5000X, D: 30000X



Com as análises texturais obtiveram-se dados referentes à área superficial, volume e diâmetro médio de poros dos materiais IIP (sem Mn^{2+}) e NIP (Tabela 4). Nota-se que o NIP apresentou volume de poros ligeiramente maior que o IIP, mas área superficial sensivelmente maior. Essa diferença pode estar associada a diferentes interações entre o solvente porogênico com o monômero funcional na presença e ausência de Mn^{2+} . No IIP, devido à presença do Mn^{2+} , pode ocorrer maior interação do complexo *template*-monômero no solvente porogênico etanol (SPIVAK, 2005; TARLEY et al., 2005), isto é, maior solubilidade, o que dificulta a remoção do solvente dos interstícios do polímero levando a formação de volume de poros menores e menor área superficial para o IIP. Esta constatação corrobora as imagens de MEV, em que o IIP possui morfologia com partículas mais agregadas. Analogamente, para o NIP, a menor interação do monômero MAA com o etanol favorece a remoção do solvente dos interstícios da rede polimérica, conferindo maior volume de poros e área superficial.

Tabela 4 - Área de superfície, volume de poro e tamanho de poro

Polímero	Área de superfície (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro médio de poros (nm)
IIP	104,413	0,369	15,044
NIP	132,898	0,393	12,790

Por apresentarem diâmetro médio de poro superior a 2 nm e inferior a 50 nm, os materiais sintetizados (IIP e NIP) podem ser classificados como sendo mesoporosos, de acordo com a classificação recomendada pela IUPAC para sólidos porosos (ZDRAVKOV et al., 2007).

5.5 Otimização do pH de adsorção

Na Figura 11 observa-se que a adsorção de Mn^{2+} ocorre preferencialmente em valores de pH acentuadamente básicos. Essa variação pode ser explicada devido ao grupo carboxílico presente no MAA, bem como pelas formas químicas que o manganês adquire em função do pH, conforme apresentado na Figura 12. Em pH 4 e 5, o manganês está majoritariamente na forma de Mn^{2+} , a qual poderia estabelecer interações com grupo carboxílico dos resíduos monoméricos de

MAA. Porém, nesta faixa de pH, o MAA está majoritariamente em sua fórmula molecular (pK_a do MAA = 4,7), o que explica a reduzida adsorção em meio acentuadamente ácido (PEÇANHA et al., 2013). Como aumento do pH o grupo carboxílico torna-se desprotonado e, por consequência, haverá maior interação entre o monômero e o íon Mn^{2+} . Em pH 9,0 há uma acentuada diminuição na adsorção de manganês devido a formação da espécie sólida $Mn(OH)_2$, que não apresenta interação com o grupo carboxílico do MAA. Apesar do melhor pH de adsorção ser 8,4, optamos por trabalhar em pH 6,6 com intuito de evitar a adição de álcalis nas amostras e, por consequência, evitar possíveis contaminações e etapas extras no tratamento da amostra. Por meio da Figura 12 nota-se que com a concentração de Mn^{2+} utilizada na otimização do pH houve a formação das espécies $Mn_2(OH)_3^+$, faixa de pH 7,5 a pH 10, e $Mn(OH)_2$, a partir do pH 8. Portanto, para adsorção de manganês em pH 8,4 há duas espécies catiônicas disponíveis para interação com o material adsorvente, como mostra a Figura 12.

Diante das informações obtidas com a otimização do pH e da determinação do PCZ (3,98) pode-se dizer que a interação da espécie $Mn_2(OH)_3^+$ ocorre, provavelmente, na superfície do material que está carregada negativamente favorecendo a interação com a espécie positiva $Mn_2(OH)_3^+$.

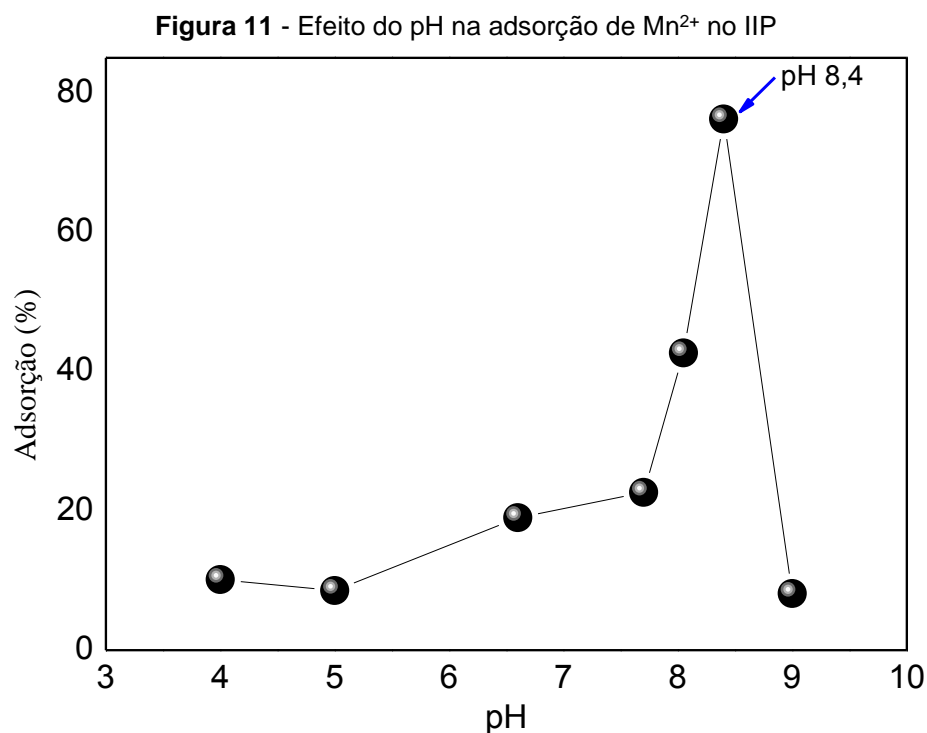
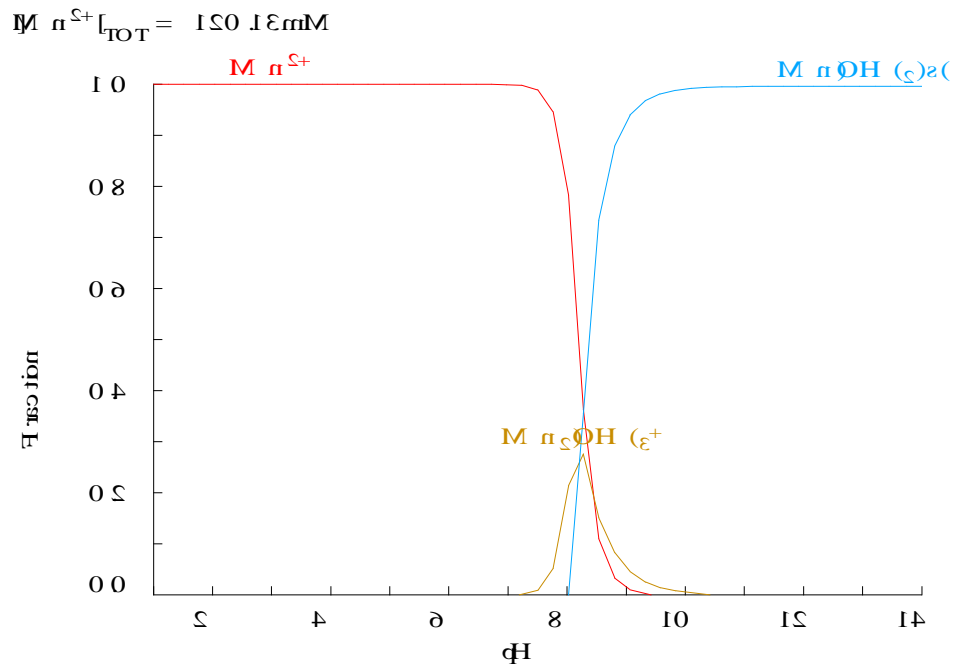


Figura 12 - Fração de cada espécie de Manganês em função do pH



Fonte: Software Hydra/Medusa.

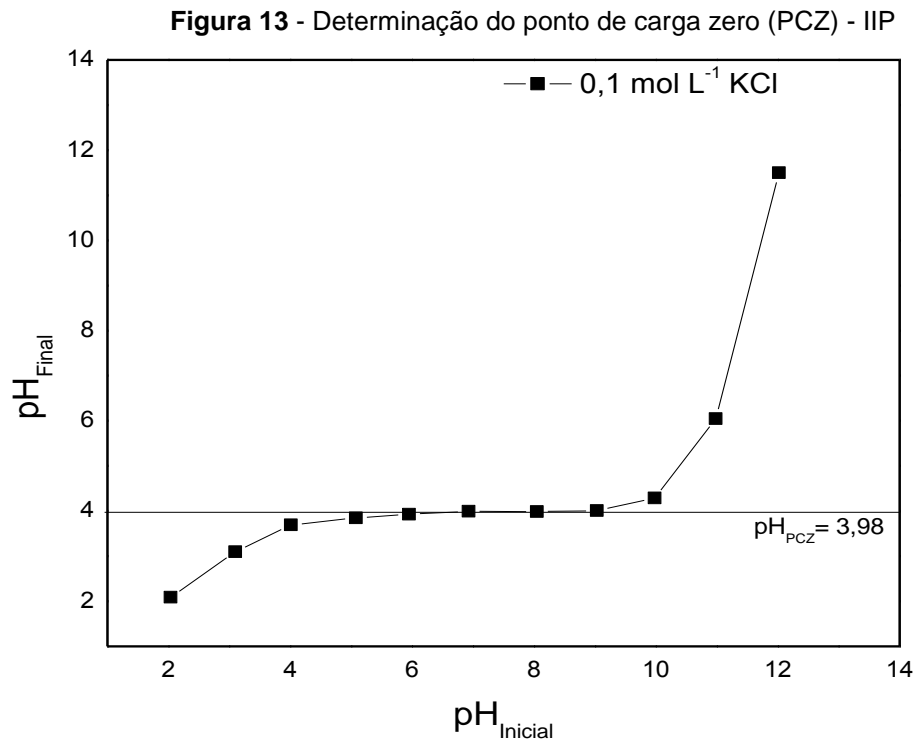
5.6 Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ})

A determinação do ponto de carga zero permite verificar o pH em que as cargas dos sítios positivos e negativos se igualam (PINTO et al., 2012; RAIJ e PEECH, 1972), o método fornece uma faixa em que o pH final é igual ao pH inicial de acordo com a característica do material quanto as interações de espécies aniônicas ou catiônicas com sua superfície.

Sendo assim, para o procedimento experimental foram agitados 25,00 mL da solução KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com 50,00 mg do IIP sem manganês, posteriormente recolheu-se o sobrenadante para medição do pH final da solução, em seguida foi construído o gráfico pH inicial *versus* pH final (Figura 13).

A Figura 13 mostra a faixa de pH em que o pH final permanece igual ao pH inicial, indicando que o PCZ é 3,98. De acordo com as informações obtidas pela determinação do PCZ assume-se que se o pH for abaixo de 3,98 o material terá a superfície carregada positivamente favorecendo a adsorção de espécies de cargas negativas, de forma análoga se o pH for acima de 3,98 a superfície do adsorvente estará carregada negativamente o que irá favorecer a adsorção de cargas positivas (ROBLES e REGALBUTO, 2004; GUILARDUCI et al., 2006).

Portanto, de acordo com o PCZ pode-se inferir que a adsorção do Mn^{2+} no IIP pode ser favorecida com o aumento do pH, essas informações corroboram com os resultados do estudo de otimização do pH de adsorção (Figura 11). No entanto ressalta-se que a tendência no aumento do pH é formação de outras espécies de manganês no meio que pode interagir com a superfície do material, ou dificultar o acesso do Mn^{2+} às cavidades seletivas do IIP.



5.7 Cinética de adsorção

A influência do tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, sobre a adsorção de Mn^{2+} pelos copolímeros IIP e NIP é mostrada nas Figuras 14 e 15. Observa-se que o tempo de equilíbrio é alcançado em 180 min e 90 min para o IIP e NIP, respectivamente. O maior tempo requerido para obter a condição de equilíbrio no IIP pode ser resultado da menor porosidade do IIP, conforme mostrado na Tabela 4. É oportuno mencionar que apesar do IIP apresentar menor porosidade que o NIP, o material ionicamente impresso adsorveu maiores quantidades de manganês. Esta constatação revela que o efeito textural (área e volume de poros) no material não é preponderante na capacidade adsortiva de manganês, mas muito provavelmente a presença de sítios seletivos no material.

Figura 14 - Efeito do tempo na adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero com impressão química

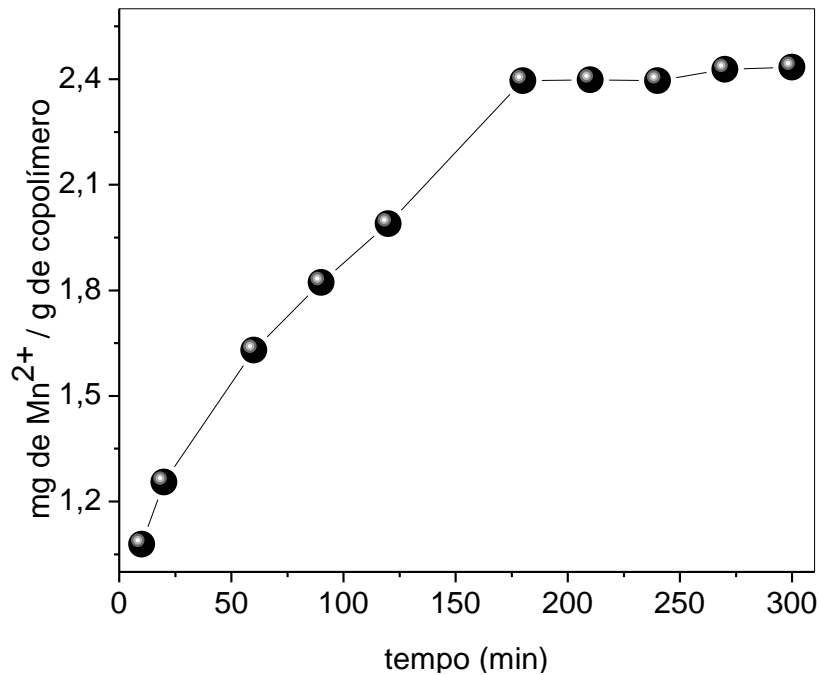
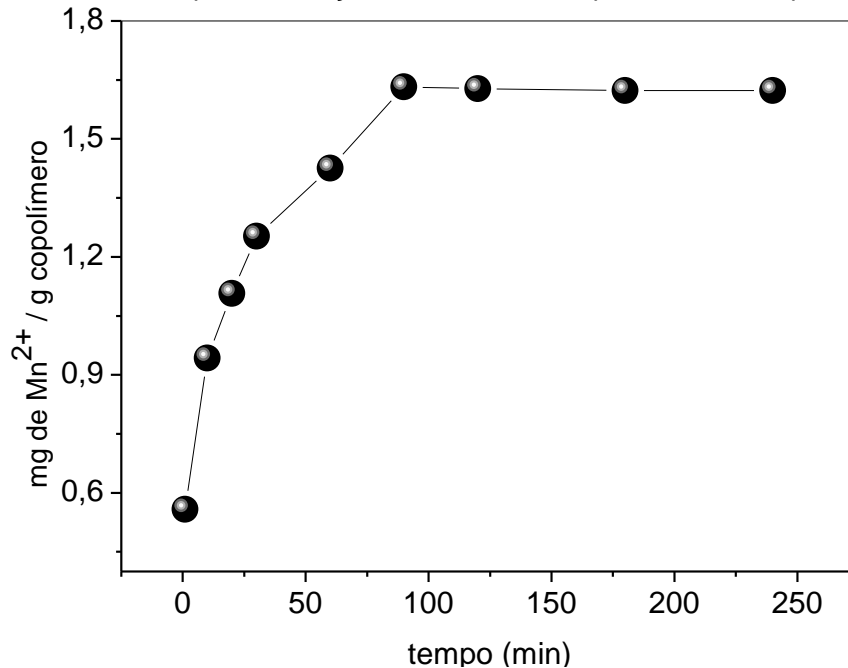


Figura 15 - Efeito do tempo na adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero sem impressão química



A aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula aos dados cinéticos obtidos experimentalmente é apresentada no ANEXO A. Os parâmetros obtidos pelos modelos, bem como os coeficientes de regressão obtidos através dos modelos são apresentados na Tabela 5.

Dentre os modelos cinéticos aplicados, os que apresentaram melhores ajustes aos dados obtidos experimentalmente foram de pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula. Esta constatação foi pautada nos valores de coeficiente de regressão (R^2) e na proximidade os valores da quantidade adsorvida experimental (Q_e) com o valor predito pelo modelo.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste que o modelo de pseudo-primeira ordem para ambos os copolímeros, em que o valor obtido experimentalmente foi de $2,40 \text{ mg g}^{-1}$ para o IIP e $1,63 \text{ mg g}^{-1}$ para NIP, enquanto que o valor previsto pelo modelo foi de $2,67 \text{ mg g}^{-1}$ para IIP e $1,62 \text{ mg g}^{-1}$ para NIP, o que permite afirmar que o valor predito está próximo do valor experimental. Portanto, assume-se que a adsorção dos íons de manganês ocorre em mais de um sítio ativo por meio de processo de quimissorção e com uma taxa de ocupação proporcional ao quadrado de número de sítios não ocupados. Os sítios de

ligação disponíveis pelos adsorventes podem ser atribuídos ao grupo carboxila e carbonila, provenientes do MAA e do EGDMA, respectivamente.

O ajuste ao modelo de Elovich descreve uma superfície heterogênea e com diferentes energias de ligação para os materiais sintetizados, corroborando com o modelo de pseudo-segunda ordem indicando que o processo de adsorção dos íons Mn^{2+} ocorre por quimissorção e em superfície heterogênea. Pelo modelo de difusão intrapartícula, foram constatados dois segmentos de reta, indicando que a adsorção ocorre em duas etapas. Em outras palavras, inicialmente a adsorção ocorre de forma rápida na superfície do adsorvente, seguido por uma segunda etapa mais lenta indicando que a adsorção ocorre também nos interstícios dos polímeros de maneira gradativa.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos estimados pelos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich e difusão intrapartícula, para adsorção de manganês(II) no poli(ácido metacrílico). Q_e experimental para IIP = 2,40 mg g⁻¹ e NIP = 1,63 mg g⁻¹

Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Elovich			Difusão intrapartícula			
$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k_1}{2,303}t$			$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 * Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t$			$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$Q_t = K_{id}t^{1/2} + C$			
Ads.	k_1 (min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Q_e (mg g ⁻¹)	R^2	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	K_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	R^2
IIP	0,0183	1,3747	0,955	0,0130	2,6720	0,991	(1°) 2,7755	0,6444	0,979	0,1158	0,7250	0,999
							(2°) 12,4844	3,92x10 ⁹	0,999	0,0106	2,2459	0,999
NIP	0,0179	0,7613	0,645	0,0768	1,6220	0,978	(1°)4,7955	2,5699	0,971	0,1291	0,4929	0,956
							(2°)101,4199	4,99x10 ⁷⁴	0,856	0,0016	1,6460	0,794

k_1 : constante de velocidade de pseudo-primeira ordem; k_2 : constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; $1/\beta$: constante relacionada à extensão da cobertura da superfície e a energia de ativação para quimissorção; α : velocidade de adsorção inicial; K_{id} : coeficiente de difusão interna; C: constante relacionada a espessura da camada limite

5.8 Isoterma de adsorção

A capacidade máxima de adsorção (CMA) de íons Mn^{2+} nos copolímeros IIP e NIP foi determinada experimentalmente pela construção das isotermas de adsorção. De acordo com a Figura 16 e 17, os valores de CMA foram de $17,60 \text{ mg g}^{-1}$ para o IIP e $7,72 \text{ mg g}^{-1}$ para o NIP, respectivamente. Estes dados corroboram com os estudos cinéticos, no qual o IIP também adsorve maior quantidade de manganês que o NIP.

Figura 16 - Isoterma de adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero com impressão química

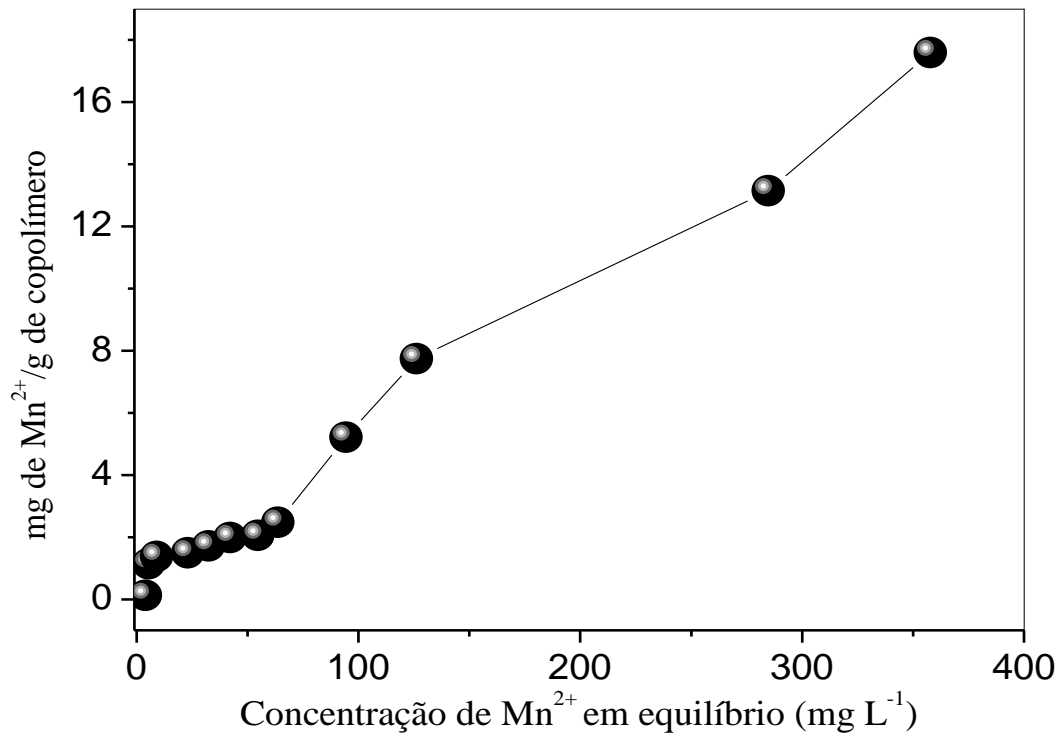
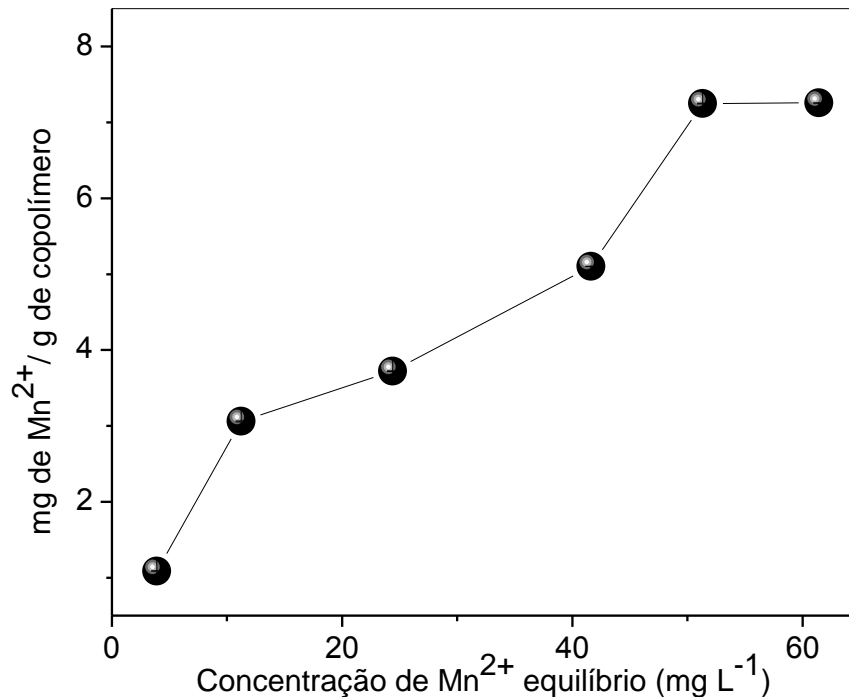


Figura 17 - Isoterma de adsorção do íon Mn^{2+} no copolímero sem impressão química



Os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, e modelo híbrido Langmuir-Freundlich para um sítio e dois sítios de adsorção (ANEXO B) foram aplicados aos dados experimentais e os parâmetros dos modelos estão reunidos na Tabela 6. Como pode ser observado, o modelo de Langmuir-Freundlich de dois sítios apresentou o melhor ajuste para os dados de isoterma de adsorção de manganês no IIP, com coeficiente de regressão de 0,999, enquanto que para o NIP o coeficiente de regressão foi de 0,801. Dessa forma a adsorção no copolímero pode acontecer em sítios com diferentes energias de ligação. Os valores b_1 e b_2 fornecem a quantidade total de manganês adsorvida prevista pelo modelo no IIP de $13,87\ mg\ g^{-1}$, sendo que $b_1 = 1,45\ mg\ g^{-1}$ indica que a menor quantidade de adsorção de Mn^{2+} ocorre em sítios de maior afinidade com $k_1 = 0,203\ L\ g^{-1}$, muito provavelmente nos sítios seletivos. O valor de b_2 igual $12,42\ mg\ g^{-1}$ indica, por sua vez, que a maior a quantidade adsorvida ocorre em sítios de menor afinidade com $k_2 = 0,008\ L\ g^{-1}$. Esta constatação também corrobora com as premissas do modelo híbrido de adsorção Langmuir-Freundlich, em que para concentrações maiores, próximas à condição de saturação do adsorvente, a adsorção pode ocorrer em sítios menor energia. Para o NIP observa-se que a maior quantidade adsorvida $b_1 = 7,02\ mg\ g^{-1}$ ocorre em sítios de menor energia ($k_1 = 0,030\ L\ g^{-1}$). A quantidade residual adsorvida de $1,53\ mg\ g^{-1}$ ocorre, posteriormente, em sítios de maior energia ($k_2 =$

0,989 L g⁻¹). A maior capacidade adsortiva do IIP em relação ao NIP, como já observado nos dados cinéticos de adsorção, confirma o melhor desempenho adsortivo do material impresso, mesmo apresentando menor área superficial e volume de poros.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos pelos modelos de isotermas referente a adsorção de Mn²⁺ no copolímero com impressão química e copolímero sem impressão química

Modelos	Equação	Parâmetros	IIP	NIP
Langmuir	$Q_e = \frac{K * b * C_e}{1 + (K * C_e)}$	K	0,0007	0,012
		B	75,930	16,55
		R ²	0,967	0,816
Freundlich	$Q_e = KC_e^{\frac{1}{n}}$	K	0,077	0,443
		N	0,913	0,675
		R ²	0,965	0,842
Langmuir-Freundlich (um sítio adsortivo)	$Q_e = \frac{b(K * C_e)^n}{1 + (K * C_e)^n}$	K	2,6X10 ⁻⁸	6,8X10 ⁻⁶
		B	2059	489,8
		N	0,457	0,548
		R ²	0,744	0,825
Langmuir-Freundlich (dois sítios adsortivos)	$Q_e = \frac{b_1(K_1 * C_e)^{n_1}}{1 + (K_1 * C_e)^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 * C_e)^{n_2}}{1 + (K_2 * C_e)^{n_2}}$	K ₁	0,203	0,030
		b ₁	1,455	7,023
		n ₁	12,470	1,654
		R ²	0,999	0,801
		K ₂	0,008	0,989
		b ₂	12,420	1,593
		n ₂	3,335	0,540

K_{1,2} (L g⁻¹)(Langmuir),K_{1,2}(Freundlich)(mg g⁻¹) (L g⁻¹) - relacionado a afinidade adsorvato-adsorvente; b_{1,2} (mg g⁻¹) – relacionada a capacidade máxima de adsorção; n_{1,2} - constante relacionada a intensidade de adsorção.

5.9 Parâmetros termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados a partir da linearização da Equação de Van't Hoff, conforme se observa nas Figuras 18 (IIP) e 19 (NIP). No perfil de adsorção dos íons Mn²⁺ nos copolímeros IIP e NIP, com a variação da temperatura, constata-se que o comportamento que apresenta maior linearidade é observado para temperaturas mais baixas. Por meio dos gráficos

construídos obteve-se as regressões lineares para o IIP ($\ln K_d = 13813,9 (1/T) - 44,59$) e para o NIP ($\ln K_d = 6058,5 (1/T) - 20,45$). Com os dados da regressão linear foram calculados os valores de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) do sistema utilizando a Equação 10, e a energia livre de Gibbs (ΔG) foi calculada a partir da Equação 09. Os parâmetros termodinâmicos relativos à adsorção de manganês nos polímeros constam nas Tabelas 7 e 8.

Os valores negativos de entalpia permitem inferir que o processo de adsorção do sistema é exotérmico para os copolímeros IIP e NIP indicando que a adsorção ocorre preferencialmente em temperaturas menores, e que as interações acontecem por quimissorção por apresentar valores superiores a 40 kJ mol^{-1} (SCHMAL, 2010; ALVES, 2013), evidenciado pelos resultados obtidos com os modelos cinéticos de pseudo-segunda ordem e Elovich.

A entropia do sistema apresentou valores negativos para ambos os polímeros indicando que o processo adsorptivo diminui a desordem do sistema.

A energia livre de Gibbs para diferentes temperaturas forneceu valores negativos indicando que o processo ocorre por espontaneidade, ou seja, é um fenômeno caracterizado como processo exergônico. Assim, as Figuras 20 (IIP) e 21 (NIP) mostram a evolução da energia livre de Gibbs em função da temperatura para os copolímeros, onde é possível observar que com o aumento da temperatura a energia livre de Gibbs é diminuída, ou seja, com tendência à não espontaneidade do sistema. Este comportamento pode ser explicado considerando que com o aumento da temperatura o adsorvato terá um aumento da energia facilitando seu escape da superfície dos copolímeros, portanto poderá influenciar no processo adsorptivo dos adsorventes (HO e MCKAY, 2003). Outra possível explicação é o aumento da taxa de difusão intrapartícula nos copolímeros (HO e MCKAY, 2003).

Figura 18 - Gráfico de Van't Hoff que expressa a relação entre o inverso da temperatura e $\ln K_d$ para adsorção dos íons Mn^{2+} no copolímero IIP

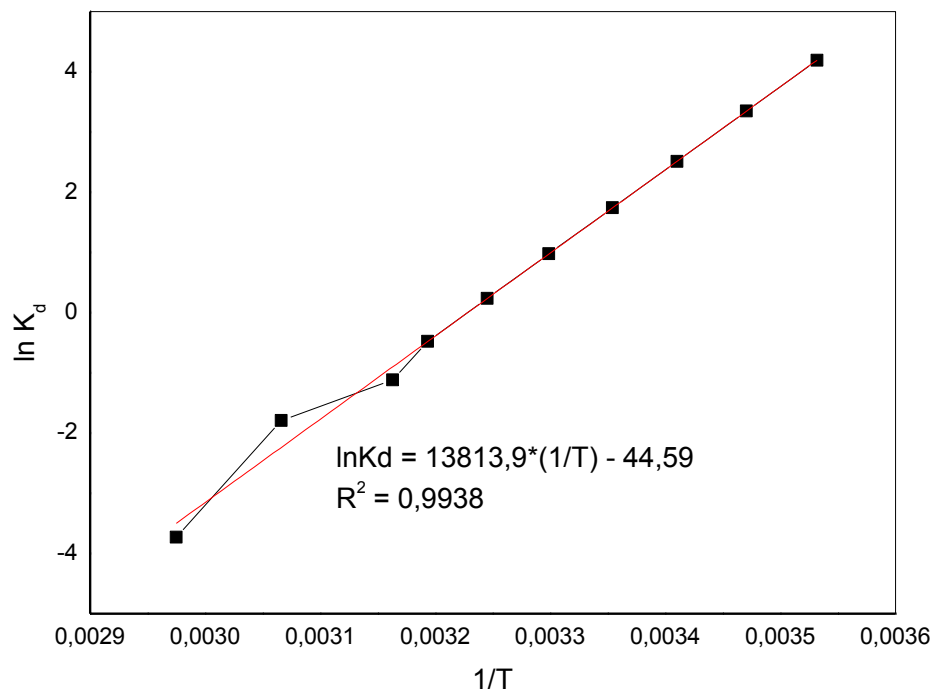


Figura 19 - Gráfico de Van't Hoff que expressa a relação entre o inverso da temperatura e $\ln K_d$ para adsorção dos íons Mn^{2+} no copolímero NIP

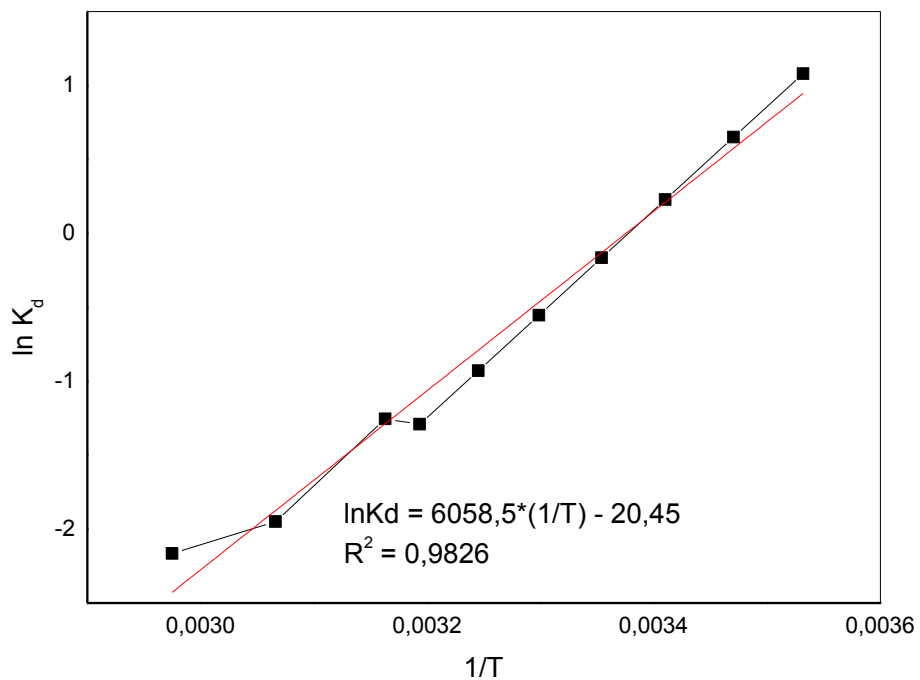


Tabela 7 - Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de Mn^{2+} no IIP: variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para diferentes temperaturas

Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (K ⁻¹ J mol ⁻¹)
283,15	-9,80	-114,85	- 370,72
288,15	-7,95		
293,15	-6,05		
298,15	-4,24		
303,15	-2,38		
308,15	-0,53		
313,15	1,33		
316,15	2,44		
326,15	6,15		
336,15	9,86		

Figura 20 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o IIP

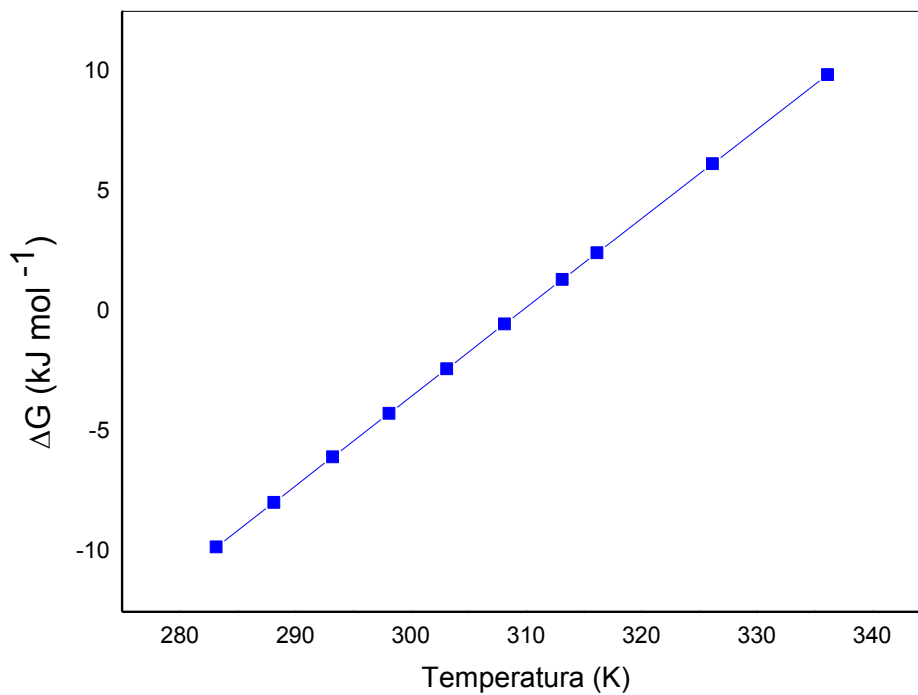
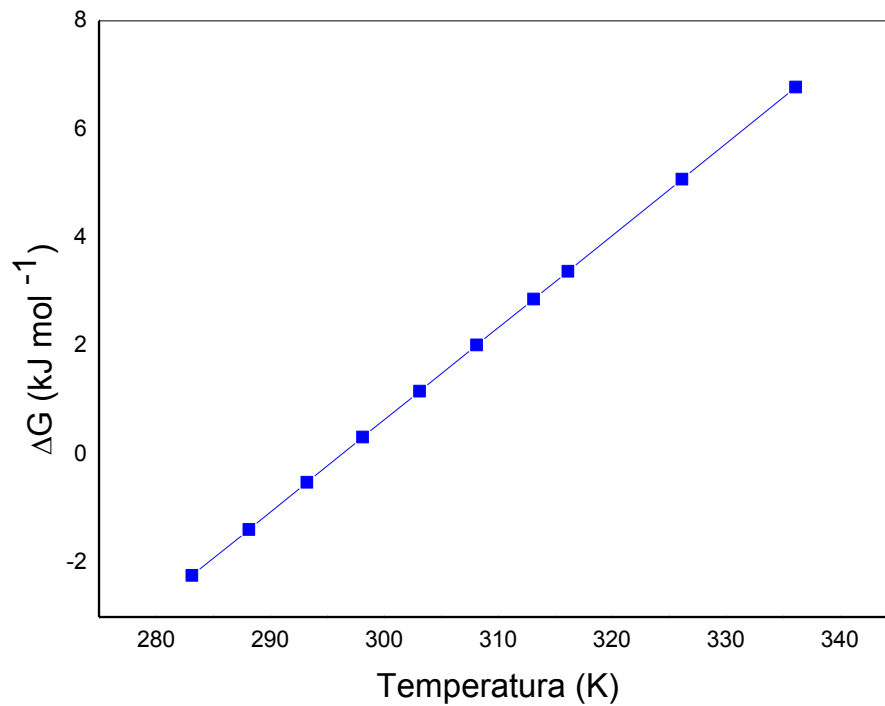


Tabela 8 – Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção de Mn^{2+} no NIP: variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para diferentes temperaturas

Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (K ⁻¹ J mol ⁻¹)
283,15	-2,23	-50,37	-170,02
288,15	-1,38		
293,15	-0,52		
298,15	0,31		
303,15	1,16		
308,15	2,01		
313,15	2,86		
316,15	3,37		
326,15	5,07		
336,15	6,77		

Figura 21 - Energia Livre de Gibbs em função da temperatura para o NIP



5.10 Avaliação do efeito de impressão química no IIP

Os parâmetros de seletividade foram avaliados após estudos de adsorção competitiva de soluções binárias Mn^{2+}/Cd^{2+} , Mn^{2+}/Ni^{2+} , Mn^{2+}/Zn^{2+} e Mn^{2+}/Fe^{3+} nos copolímeros IIP e NIP sob as condições de equilíbrio. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 9, onde se observam que os valores de K_d para os íons Mn^{2+} , na presença dos íons concomitantes, indicam que o IIP adsorve mais Mn^{2+} quando comparado ao NIP, exceto quando na presença do íon concomitante Zn^{2+} . Ao comparar os coeficientes de seletividade (k) do IIP e do NIP observa-se que os valores são maiores para o IIP refletindo em coeficientes de seletividades relativos (k') acima de 1,0, indicando que a adsorção de Mn^{2+} ocorre preferencialmente nos sítios seletivos. O comportamento de adsorção dos íons pode ser relacionado à teoria de Pearson, na qual se baseia no princípio da polarizabilidade de espécies químicas. De acordo com Pearson, espécies químicas classificadas como duras são aquelas que possuem densidade de carga concentrada espacialmente, enquanto que espécies químicas macias tem habilidade de dispersão de cargas. Segundo a teoria, ácidos duros tendem a formação de complexo mais estáveis com as bases duras e ácidos macios tendem a formação de complexos com bases macias (PEARSON, 1963). Assim sendo, o Mn^{2+} , que é considerado ácido duro quando comparado a outros íons, tais como, Cd^{2+} (ácido macio), Ni^{2+} , Zn^{2+} (ácidos intermediários) e Fe^{3+} (ácido duro), tende a formar complexo mais estável com o ácido metacrílico, que pode ser considerada uma base dura. Portanto, a afinidade por formação do complexo estável se daria da seguinte ordem: $Cd^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+}$. No entanto, ao se avaliar a seletividade do copolímero frente à adsorção dos íons presentes na solução binária Mn^{2+}/Fe^{3+} , nota-se que o coeficiente de seletividade relativa (k') é inferior a 1 (0,80). Este resultado pode ser considerado aceitável, tendo em vista que o íon Fe^{3+} é trivalente e possui maior caráter de ácido duro em relação ao íon Mn^{2+} e, portanto, pode apresentar elevada afinidade pelos sítios de ligação do copolímero. No entanto, cabe salientar que apesar do íon Fe^{3+} apresentar propriedades químicas mais favoráveis à adsorção no copolímero, a adsorção do íon Mn^{2+} ainda ocorre de maneira significativa no copolímero. Outro aspecto que deve ser considerado é que uma fração dos íons Fe^{3+} pode estar na forma de $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ e $Fe(OH)_3$ podendo ocorrer deposição desta espécie na superfície do adsorvente e impedindo

o acesso dos íons livres às cavidades seletivas. Esta constatação pode ser confirmada pelos elevados valores de K_d em comparação com as outras misturas binárias Mn^{2+}/Cd^{2+} , Mn^{2+}/Zn^{2+} e Mn^{2+}/Ni^{2+} .

Tabela 9 - Parâmetros relacionados ao efeito de impressão

Adsorvente	Concentração	K_d (mL g ⁻¹)		K	k'
	Inicial (mg L ⁻¹)				
	$Mn^{2+}:Zn^{2+}$	Mn^{2+}	Zn^{2+}		IIP /NIP
	2:1				
IIP		114,96	284,65	0,40	1,91
NIP		116,10	550,02	0,21	
	$Mn^{2+}:Ni^{2+}$	Mn^{2+}	Ni^{2+}		IIP /NIP
	1:2				
IIP		163,48	176,53	0,93	1,61
NIP		159,98	278,05	0,57	
	$Mn^{2+}:Cd^{2+}$	Mn^{2+}	Cd^{2+}		IIP /NIP
	3:3				
IIP		60,32	251,01	0,24	1,10
NIP		53,87	247,64	0,22	
	$Mn^{2+}:Fe^{3+}$	Mn^{2+}	Fe^{3+}		IIP /NIP
	2:7				
IIP		492,27	416,36	1,18	0,80
NIP		503,36	341,29	1,47	

k_d = coeficiente de distribuição; k = coeficiente de seletividade; k' = coeficiente de seletividade relativa

5.11 Curva de exaustão

A construção da curva de ruptura permitiu efetuar o desempenho adsorativo, em condições dinâmicas, do adsorvente IIP (Figura 22) e o Control M.F. 574 utilizado pela SANEPAR para remoção de metais em água de captação (Figura 23). A partir da percolação de soluções de Mn^{2+} 2,00 mg L⁻¹ pelos cartuchos recheados com os respectivos adsorventes, o ponto de saturação dos materiais foi

obtido. Na Figura 22, além do ponto de saturação, é possível identificar o ponto de ruptura do material. Na Figura 23, apenas o ponto de saturação é observado.

Figura 22 - Curva de Ruptura para poli(ácido metacrílico). Condições: Massa de adsorvente 300,00 mg; solução de Mn^{2+} 2,00 mg L^{-1} e vazão de 5,00 mL min^{-1}

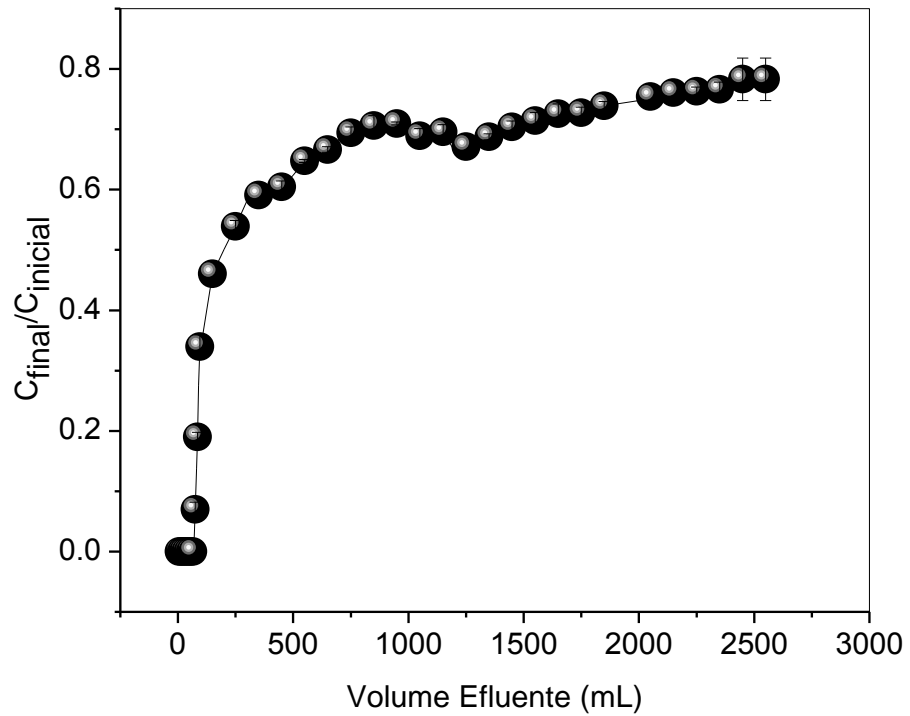
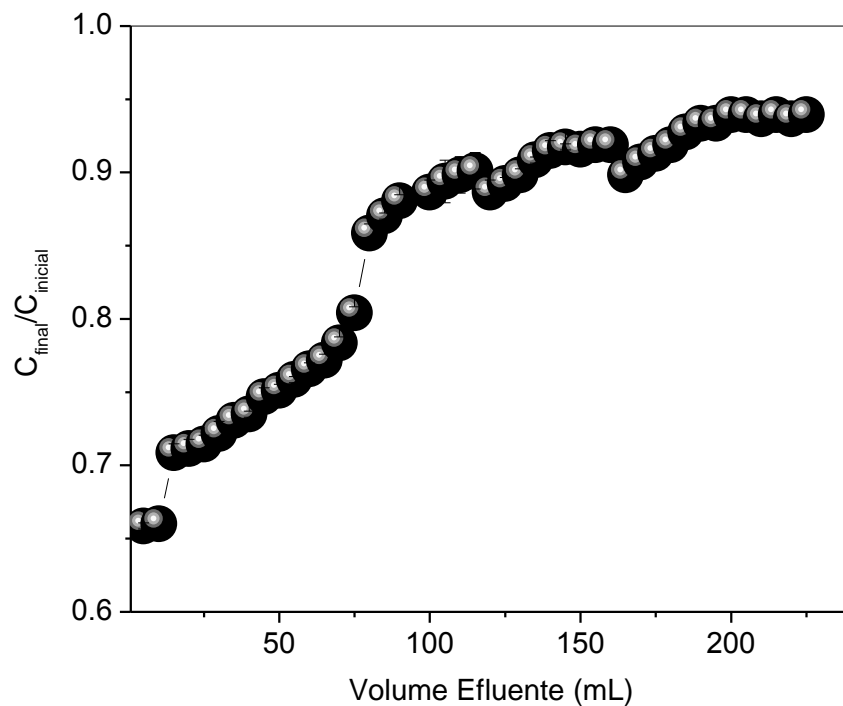


Figura 23 - Curva de Ruptura para CONTROLL M.F. 574: Condições: Massa de adsorvente 300,00 mg; solução de Mn^{2+} 2,00 mg L^{-1} e vazão de 5,00 mL min^{-1}



O ponto de ruptura para o IIP ocorreu após a percolação de 65,00 mL, onde apresentou uma adsorção de 99,02% de Mn^{2+} , na adsorção de $0,43 \text{ mg g}^{-1}$. A capacidade máxima adsortiva do IIP foi de $5,64 \text{ mg g}^{-1}$. Na Figura 23, apenas o ponto de saturação foi determinado após a percolação de 225,00 mL com capacidade máxima adsortiva de $0,18 \text{ mg g}^{-1}$ para o adsorvente Controll M.F. 574. Estes resultados revelam que o IIP possui maior capacidade adsortiva para Mn^{2+} em condições dinâmicas (coluna) que o material empregado pela SANEPAR. Após a determinação dos valores experimentais aplicou-se o modelo de Thomas para estimar os parâmetros q_0 e k_{TH} , que são reunidos na Tabela 10. A modelagem de Thomas foi aplicada aos resultados obtidos após a utilização dos materiais IIP e M.F.574 (com utilização de soluções preparadas com água ultrapura) e emprego de IIP em amostra de água da Sanepar (IIP – amostra real).

Tabela 10 - Parâmetros determinados pelo modelo de Thomas

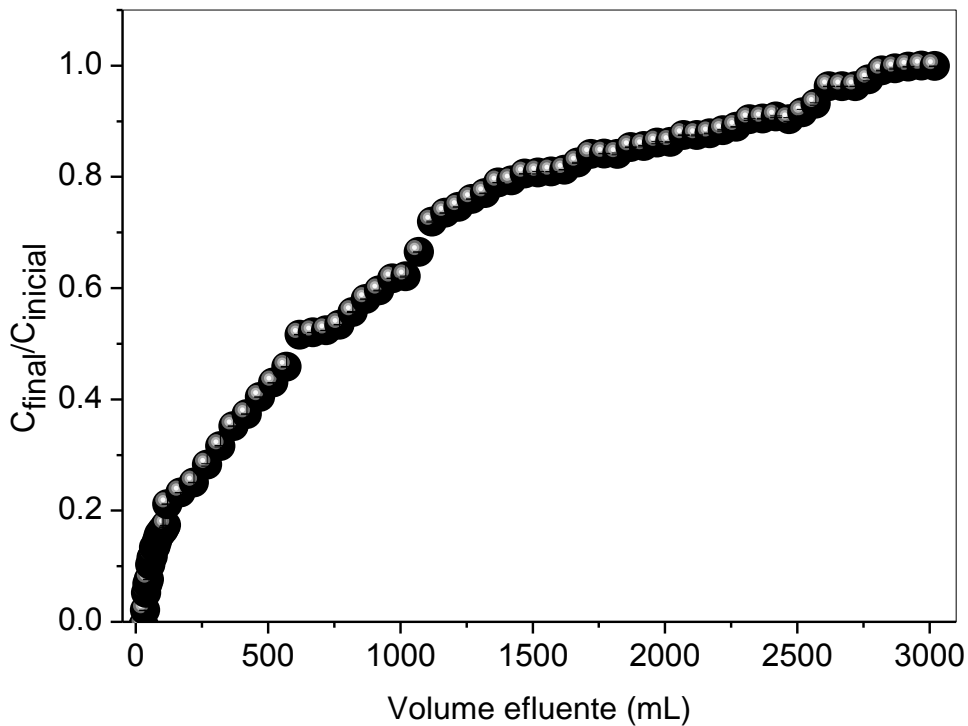
	q_0 (mg g^{-1})	k_{TH} ($\text{mL min}^{-1} \text{mg}^{-1}$)	R^2	q_e (mg g^{-1})
IIP	$5,79 \pm 0,55$	4,99	0,8838	5,64
M.F.574	$0,37 \pm 0,09$	27,93	0,9193	0,18
IIP – amostra real	$5,62 \pm 0,29$	5,64	0,9668	6,15

Os valores preditos pelo modelo de Thomas de q_0 para aplicação do IIP e IIP em amostra real são semelhantes aos valores q_e determinados experimentalmente, como mostra a tabela 10. No entanto, para o material M.F.574 o valor q_0 obtido pelo modelo apresenta diferença quando comparado ao q_e experimental. Ainda, de acordo com a tabela 10, nota-se que os valores de q_0 e q_e obtidos na aplicação do IIP em amostra de água da Sanepar e do IIP aplicado em soluções preparadas a partir de água ultrapura, em testes laboratoriais, não mostram diferenças significativas. Dessa forma, pode-se entender que não houve interferências, efeito matriz, durante o processo adsortivo. Os gráficos que mostram os perfis das curvas de adsorção para o IIP e o M.F.574 constam no ANEXO C.

5.12 Aplicação em amostra de água da Sanepar

A construção da curva *breakthrough* utilizando amostras de águas coletadas dos poços tubulares permitiu avaliar o comportamento do copolímero IIP frente à amostra real. Na Figura 24 nota-se que a saturação da coluna ocorreu após a percolação de 2870,00 mL de solução, apresentando capacidade máxima adsortiva de 6,15 mg g⁻¹. Esta capacidade adsortiva é similar àquela obtida com solução padrão de Mn²⁺ (5,64 mg g⁻¹), indicando a ausência de efeito de matriz no processo de adsorção.

Figura 24 - Curva *breakthrough* construída com amostra de água - EET Vivi Xavier



5.13 Comparação entre alguns adsorventes para extração de manganês

Com intuito de avaliar o desempenho adsortivo do copolímero impresso de Mn²⁺ frente a outros adsorventes reportados na literatura maneira geral, alguns parâmetros relativos a adsorção de Mn²⁺ estão reunidos na Tabela 11. Como observado, o copolímero sintetizado neste trabalho apresentou competitiva capacidade adsortiva de manganês (17,60 mg g⁻¹) se comparada a outros adsorventes, exceto ao se comparar com os materiais de carbono mesoporosos. No

entanto, cabe salientar que no processo de síntese dos materiais de carbono mesoporosos são utilizados agentes direcionadores de poros, tais como o ácido plurônico além de requerer etapas de calcinação do material, o que eleva custos e demanda maior tempo no preparo do material. Adicionalmente, o copolímero sintetizado neste trabalho dispensa o uso de surfactantes como elemento modificador e apresenta maior seletividade frente a adsorção de manganês, podendo ser aplicado para descontaminação de corpos d'água que exijam maior seletividade.

Tabela 11 - Alguns adsorventes empregados na remoção de Mn²⁺ em águas

Tipo de adsorvente	pH	Massa de adsorvente (g)	C.M.A (mg g ⁻¹)	Ref.
copolímero poli(ácido metacrílico-etileno glicol dimetacrilato)	6,5-8,5	0,05	17,60	Este trabalho
Amberlite IR – 120H	7,0	2,0	4,9	GOHER et al., 2015
Carvão ativado granular	7,0	2,0	2,0	GOHER et al., 2015
Membrana microporosa quitosano/polietileno glicol	5,9	-	18,0	REIAD et al., 2012
Carbono mesoporoso não modificado	7,0	1,0	40,0	ANBIA e AMIRMAHMOOD, 2011
Carbono modificado com brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB-MC)	7,0	1,0	43,0	ANBIA e AMIRMAHMOOD, 2011
Carbono modificado com dodecil sulfato de sódio (SDS-MC)	7,0	1,0	47,0	ANBIA e AMIRMAHMOOD, 2011
Espuma de polyhidroxilo-poliuretano	6-8	0,3	0,447	MOAWED et al., 2013

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho o desenvolvimento de material polimérico com impressão química para o Mn^{2+} possibilitou a síntese, caracterização e estudos adsortivos do copolímero poli(ácido metacrílico-etileno glicol dimetacrilato) com impressão iônica para extração em fase sólida de manganês em águas. Mediante o estudo cinético avaliou-se o tempo necessário de contato do material com o meio aquoso (contendo o manganês) para que o sistema entrasse em equilíbrio, e com o estudo de pH e a determinação do pH_{PCZ} foi verificado o melhor pH para que ocorra a adsorção do íon metálico Mn^{2+} no material. A natureza de adsorção determinada pelo estudo termodinâmico permitiu constatar que o processo adsortivo é exotérmico e ocorre por espontaneidade. Com a construção da isoterma de adsorção, curva de ruptura (*breakthrough*) e estudo avaliativo de seletividade, pôde-se inferir que o copolímero sintetizado na presença do Mn^{2+} apresentou resultados satisfatórios no tocante a maior seletividade e capacidade adsortiva em relação ao polímero controle. Com os resultados obtidos pode-se concluir que o IIP apresenta potencial para ser aplicado na remoção de manganês em água de captação da SANEPAR, especialmente se comparado ao material adsorvente utilizado pela empresa. Outras vantagens do método podem ser tecidas, tais como facilidade no preparo da síntese e a capacidade de reutilização do copolímero.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABAS. Associação Brasileira de Águas. Disponível em: <<http://www.abas.org/arquivos/aguasf.pdf>> Acesso em 03 nov. 2017.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599–613, 2004.

ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, v. 1, n. 6, p. 2661-2667, 2006.

AL-RASHDI, B.; SOMERFIELD, C.; HILAL, N. Heavy metals removal using adsorption and nanofiltration techniques. **Separation & Purification Reviews**, v. 40, n. 3, p. 209-259, 2011.

ALVES, F. C. **Estudo dos processos de adsorção utilizando argilas como adsorventes para remoção do corante verde malaquita**. 2013. 107f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica, Universidade Federal de Lavras).

ANBIA, M.; AMIRMAHMOODI, S. Removal of Hg(II) and Mn(II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S319-S325, 2011.

ANDAÇ, M.; ÖZYAPI, E.; ŞENEL, S.; SAY, R.; DENIZLI, A. Ion-selective imprinted beads for aluminum removal from aqueous solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 5, p. 1780-1786, 2006.

ARAUJO, R. G.; DIAS, F. D. S.; MACEDO, S. M.; DOS SANTOS, W. N.; FERREIRA, S. L. Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 397-400, 2007.

ATES, A. Role of modification of natural zeolite in removal of manganese from aqueous solutions, **Powder Technology**, v. 264, p. 86-95, 2014.

BATLOKWA, B. S.; CHIMUKA, L.; TSHENTU, Z.; CUKROWSKA, E.; TORTO, N. An ion-imprinted polymer for the selective extraction of mercury(II) ions in aqueous media. **Water SA**, v. 38, n. 2, p. 255-260, 2012.

BIRLIK, E.; ERSÖZ, A.; DENIZLI, A.; SAY, R. Preconcentration of copper using double-imprinted polymer via solid phase extraction **Analytica Chimica Acta**, v. 565, s/n, p. 145-151, 2006.

BRANGER, C.; MEOUCHE, W.; MARGAILLAN, A. Recent advances on ion-imprinted polymers. **Reactive & Functional Polymers**, v. 73, n. 6, p. 859-875, 2013.

BRASIL. MS. Ministério da Saúde. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html> Acesso em: 03 ago. 2017.

CARROTT, P. J. M.; CARROTT; RIBEIRO, M. M. L.; NABAIS, J. M. V. Influence of surface ionization on the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. **Carbon**, v. 36, n. 1-2, p. 11-17, 1998.

CHATURVEDI, S.; DAVE, P. N. Removal of iron for safe drinking water. **Desalination**, v. 303, s/n, p. 1-11, 2012.

CHOO, K.H.; LEE, H.; CHOI, S.J. Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment. **Journal of Membrane Science**, v. 267, n. 1, p. 18-26, 2005.

COLEMAN, D. R. K.; GILBERT, F. C. Manganese and caffeine contents of some teas and coffees. **Analyst**, v. 64, n. 763, p. 726-730, 1939.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Diário Oficial da União, Brasília, 16 de maio de 2011.

CORAZZA, M. Z.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M. G.; TARLEY, C. R. T. Study of cross-linked poly (methacrylic acid) and polyvinylimidazole as selective adsorbents for on-line preconcentration and redox speciation of chromium with flame atomic absorption spectrometry determination. **Microchemical Journal**, v. 117, p. 18-26, 2014.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural escolécita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v.29, n. 1, p. 47-56, 2004.

DE CARVALHO, T. E. M.; FUNGARO, D. A.; DE CARVALHO IZIDORO, J. Adsorção do corante reativo laranja 16 de soluções aquosas por zeólita sintética. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 358-363, 2010.

DE OLIVEIRA, F. M.; SOMERA, B. F.; RIBEIRO, E. S.; SEGATELLI, M. G.; SANTOS YABE, M. J.; GALUNIN, E.; TARLEY, C. R. T. Kinetic and isotherm studies of Ni²⁺ adsorption on poly (methacrylic acid) synthesized through a hierarchical double-imprinting method using a Ni²⁺ ion and cationic surfactant as templates. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 25, p. 8550-8557, 2013.

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-manganes>> Acesso em 03 ago. 2017.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova**, v. 34, n.7, p. 1193-1199, 2011.

ECKENFELDER, W.W. **Industrial water pollution control**. McGraw-Hill, 1989.

ELLIS, D.; BOUCHARD, C.; LANTAGNE, G. Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration. **Desalination**, v. 130, n. 3, p. 255-264, 2000.

ELOVICH, S. Y.; LARIONOV, O. G. Theory of adsorption from nonelectrolyte solutions on solid adsorbents. **Russian Chemical Bulletin**, v. 11, n. 2, p. 198-203, 1962.

FARAG, A. B.; SOLIMAN, M. H.; ABDEL-RASOUL, O. S.; EL-SHAHAWI, M. S. Sorption characteristics and chromatographic separation of gold (I and III) from silver and base metal ions using polyurethane foams. **Analytica Chimica Acta**, v. 601, n. 2, p. 218-229, 2007.

FIGUEIREDO, R.S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. Ouro Preto. 2014.

FILGUEIRAS, A. V.; CAPELO, J. L.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. 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, n. 2, p. 433-441, 2000.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

FREUNDLICH, H. Über die adsorption in lösungen. **Zeitschrift für physikalische Chemie**, v. 57, n. 1, p. 385-470, 1907.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GHOOHESTANI, S.; FAGHIHIAN, H. Selective separation of Pb²⁺ from aqueous solutions by a novel imprinted adsorbent. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 9, p. 4049-4058, 2016.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755-765, 1974.

GOHER, M. E.; HASSAN, A. M.; ABDEL-MONIEM, I. A.; FAHMY, A. H.; ABDO, M. H.; EL-SAYED, S. M. Removal of aluminum, iron and manganese ions from industrial wastes using granular activated carbon and Amberlite IR-120H. **The Egyptian Journal of Aquatic Research**, v. 41, n. 2, p. 155-164, 2015.

GUILARDUCI, V. V. S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, **Química Nova**, v.29, n. 6, p. 1226-1232, 2006.

GUIMARÃES, D. **Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica**. Ouro Preto. 2010.

HAN, R.; WANG, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. Comparison of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column, **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, p. 331-335, 2007.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents. **Process Biochemistry**, v.38, s/n, p.1047-1061, 2003.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.

IOM. INSTITUTE OF MEDICINE. Dietary Reference Intakes: Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. Washington DC: **National Academy Press**.p.01-798, 2002.

JAMIESON, A.; MCNEILL, I. C. The thermal degradation of copolymers of methyl methacrylate with methacrylic acid. **European Polymer Journal**, v. 10, n. 2, p. 217-225, 1974.

KANG, Y. F.; LI, Y.; DUAN, W. P.; XIE, J.; KANG, J. X. Characterization and its Application of Cu²⁺ Ion Imprinted Polymers. **Advanced Materials Research**. Trans Tech Publications, 2012. p. 2333-2338.

KHAJEH, M.; SANCHOOLI, E. Synthesis of ion-selective imprinted polymer for manganese removal from environmental water. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 3, p. 413-425, 2011.

KHAN, A. A.; SINGH, R. P. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn (IV) arsenosilicate in H⁺, Na⁺ and Ca²⁺ forms. **Colloids and Surfaces**, v. 24, n. 1, p. 33-42, 1987.

KONONOVA, O. N.; BRYUZGINA, G. L.; APCHITAEVA, O. V.; & KONONOV, Y. S. Ion exchange recovery of chromium (VI) and manganese(II) from aqueous solutions. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

KUMARA, N. T. R. N.; HAMDAN, N.; PETRA, M. I.; TENNAKON, K. U.; EKANAYAKE, P. Equilibrium Isotherm Studies of Adsorption of Pigments Extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) Pulp onto TiO₂ Nanoparticles. **Journal of Chemistry**, v. 2014, 2014.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 30, p. 1361, 1918.

LARGITTE, L.; PASQUIER, R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 109, p. 495-504, 2016.

LONDRINA. Prefeitura de Londrina. Plano Municipal de Saneamento Básico (PMSB). **Relatório de Diagnóstico da Situação do Saneamento (2008/2009)**, p. 96-109. Disponível em: <http://www.londrina.pr.gov.br/dados/images/stories/Storage/gabinete/PMSB/diagnostico_londrina_completo_corrigido29out09.pdf>, acesso em agosto de 2017.

MACIAS-GARCIA, A.; VALENZUELA-CALAHORRO, C., GOMEZ-SERRANO, V., & ESPINOSA-MANSILLA, A. Adsorption of Pb²⁺ by heat-treated and sulfurized activated carbon. **Carbon**, v. 31, n. 8, p. 1249-1255, 1993.

MADEIRA, V. S. **Desenvolvimento de um carvão adsorvente para remoção de íons ferro em águas naturais**. 2003. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina.

MALIK, P. K Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1, p. 81-88, 2004.

MARESTONI, L. D.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; SEGATELLI, M. G.; SARTORI, L. R.; TARLEY, C. R. T. Polímeros impressos com íons: fundamentos, estratégias de preparo e aplicações em química analítica. **Química Nova**, v.36, n. 8, p. 1194-1207, 2013.

MARTIÑ-ESTEBAN, A.; FERNÁNDEZ, P.; CÁMARA, C. Immunosorbents: A new tool for pesticide sample handling in environmental analysis. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 357, n. 7, p. 927-933, 1997.

MEDEIROS FILHO, C.F. Apostila: **Abastecimento de Água**. Campina Grande, PB: Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, 2012.

MEENAKSHI, S.; VISWANATHAN, N. Identification of selective ion-exchange resin for fluoride sorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, n. 2, p. 438-450, 2007.

METILDA, P.; GLADIS, J. M.; RAO, T. P. Influence of binary/ternary complex of imprint ion on the preconcentration of uranium (VI) using ion imprinted polymer materials. **Analytica Chimica Acta**, v. 512, n. 1, p. 63-73, 2004.

MIRETZKY, P.; MUÑOZ, C.; CARRILLO-CHAVEZ, A. Cd(II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 8, p. 2637-2642, 2010.

MOAWED, E. A.; BURHAM, N.; EL-SHAHAT, M. F. Separation and determination of iron and manganese in water using polyhydroxyl polyurethane foam. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 14, n. 1, p. 60-66, 2013.

MTHOMBENI, N. H.; MBAKOP1AND, S.; ONYANGO, M. S. Adsorptive Removal of Manganese from Industrial and Mining Wastewater. In: **Proceedings of Sustainable Research and Innovation Conference**. 2016. p. 36-45

NEVES, E. B.; MENDONÇA J. N.; MOREIRA, M. F. R. Avaliação da exposição a metais numa oficina de recuperação de armamento de uma organização militar. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 14, n. 6, p. 2269-2280, 2009.

NISHIDE, H.; DEGUCHI, J.; TSUCHIDA, E. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly (vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. **Chemistry Letters**, v. 5, n. 2, p. 169-174, 1976.

ÖZKARA, S.; ANDAÇ, M.; KARAKOÇ, V.; SAY, R.; DENIZLI, A. Ion-imprinted PHEMA based monolith for the removal of Fe³⁺ ions from aqueous solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 3, p. 1829-1836, 2011.

PAPAGEORGIU, S. K.; KATSAROS, F. K.; KOUVELOU, E. P.; NOLAN, J. W.; LE DEIT, H.; KANELLOPOULOS, N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.

PARANÁ. Companhia de Saneamento do Paraná. **Perfil da Companhia**. Disponível em: <<http://site.sanepar.com.br/investidores/perfil-da-companhia>>, acesso em março de 2017.

PARANÁ. Decreto n^o 3926, de 17 de outubro de 1988. **Aprovação do regulamento de serviços prestados pela Companhia de saneamento do Paraná - Sanepar. Diário oficial do Paraná**.

PATIL, D. S.; CHAVAN, S. M.; OUBAGARANADIN, J. U. K. A review of technologies for manganese removal from wastewaters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 468-487, 2016.

PEARSON, I. Hydrated metal ions in aqueous solution: how regular are their structures?. **Pure and Applied Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 1901-1917, 2010.

PEÇANHA, B. R. D. B.; DIAS, L. R.; SPINELLI, E.; MURI, E. M. Polímeros de impressão molecular obtidos através de polimerização por precipitação e sua aplicação na técnica de extração em fase sólida. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 4, p. 509-513, 2013.

PÉREZ-MARÍN, A. B.; ZAPATA, V. M.; ORTUNO, J. F.; AGUILAR, M.; SÁEZ, J.; LLORÉNS, M. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 122-131, 2007.

PINTO, R. L. S.; SILVA, K. C. S.; CARDOSO, D. N. P.; MACÊDO, E. N.; FELIPE, A. M. F. Determinação do ponto de carga zero da bauxita da região nordeste do Pará. **Cerâmica**, v.58, p. 465-467, 2012.

RAIJ, B. V.; PEECH, M. Electrochemical Properties of Some Oxisols and Alfisols of the Tropics. **Soil Science Society of America, Proceedings**, v. 36, p. 587-593, 1972.

RAJI, C.; ANIRUDHAN, T. S. Batch Cr (VI) removal by polyacrylamide-grafted sawdust: kinetics and thermodynamics. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3772-3780, 1998.

REIAD, N. A. SALAM, O. E. A.; ABADIR, E. F.; HARRAZ, F. A. Adsorptive removal of iron and manganese ions from aqueous solutions with microporous chitosan/polyethylene glycol blend membrane. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 8, p. 1425-1432, 2012.

ROBLES, J. O.; REGALBUTO, J. R. The Engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation For application on Proton Exchange Fuel Cell Membrane (PEFCM). University of Illinois: Chicago, **2004**.

ROCCARO, P.; BARONE, C.; MANCINI, G.; VAGLIASINDI, F. G. A. Removal of manganese from water supplies intended for human consumption: a case study. **Desalination**, v. 210, n. 1-3, p. 205-214, 2007.

SAĞ, Y.; AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr (VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 12, n. 2, p. 143-153, 2002.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2009. 611 p.

SHAMSIPUR, M.; RAJABI, H. R.; POURMORTAZAVI, S. M.; ROUSHANI, M. Ion imprinted polymeric nanoparticles for selective separation and sensitive determination of zinc ions in different matrices. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 117, p. 24-33, 2014.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; JANASI, V. D. A.; ANDRADE, S.; YAMAMOTO, J. K. Remoção de Pb^{2+} e Cr^{3+} em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, 2009.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C.; FÁVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polimeros Ciencia E Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 218, 2005.

SPIVAK, D. A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 57, n. 12, p. 1779-1794, 2005.

TAFFAREL, S. R.; RUBIO, J. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 4, p. 336-343, 2009.

TANG, X.; ZHENG, H.; TENG, H.; SUN, Y.; GUO, J.; XIE, W.; CHEN, W. Chemical coagulation process for the removal of heavy metals from water: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 4, p. 1733-1748, 2014.

TARLEY, C. R. T.; ANDRADE, F. N.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M.; BEIJO, L. A.; SEGAELLI, M. G. Ion-imprinted polyvinylimidazole-silica hybrid copolymer for selective extraction of Pb(II): Characterization and metal adsorption Kinect and thermodynamic studies. **Reactive & Functional Polymers**, v. 72, s/n, p. 83-91, 2012.

TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. 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, n. 6, p. 1076-1086, 2005.

THOMAS, H. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Contribution from the department of chemistry of Yale University**, v. 66, p. 1664-1666, 1944.

TSAI, S.C.; JUANG, K.W. Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 243, n. 3, p. 741-746, 2000.

U.S.EPA. Environmental Protection Agency. Agência de proteção ambiental. **Drinking Water Health Advisory for Manganese**. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/support_cc1_magnese_dwreport_0.pdf> Acesso em :03 ago. 2017.

U.S.WHO. World Health Organization. Organização mundial de saúde. **Guidelines for Drinking-Water Quality**. World Health Organization, 2011.

VISTUBA, J. P., CORAL, L. A., PIZZOLATTI, B. S., VITALI, L., NAGEL-HASSEMER, M. E., LAPOLLI, F. R., & LOBO-RECIO, M. Á. Adsorption behaviour of the zeolite, Controll MF 574® in removing iron and manganese from natural water. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, n. 6, p. 1523-1533, 2015.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division**, v. 89, n. 2, p. 31-60, 1963.

WOODARD, F. **Industrial Waste Treatment Handbook**. Butterworth-Heinemann, 2001.

WU, F. C.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.

YAN, H.; ROW, K. H. Characteristic and synthetic approach of molecularly imprinted polymer. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 7, n. 5, p. 155-178, 2006.

YANG, Y.; LIU, X.; GUO, M.; LI, S.; LIU, W.; XU, B. Molecularly imprinted polymer on carbon microsphere surfaces for adsorbing dibenzothiophene. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 377, n. 1-3, p. 379-385, 2011.

ZDRAVKOV, B.; ČERMÁK, J.; ŠEFARA, M.; JANKŮ, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Open Chemistry**, v. 5, n. 2, p. 385-395, 2007.

ZHAI, Y.; LIU, Y.; CHANG, X.; CHEN, S.; HUANG, X. Selective solid-phase extraction of trace cadmium(II) with an ionic imprinted polymer prepared from a dual-ligand monomer. **Analytica Chimica Acta**, v. 593, n. 1, p. 123-128, 2007.

ZHANG, W.; CHENG, C. Y.; PRANOLO, Y. Investigation of methods for removal and recovery of manganese in hydrometallurgical processes. **Hydrometallurgy**, v. 101, n. 1, p. 58-63, 2010.

ZHAO, F.W.; LI, X.; YANG, Y.L. Study on the Effect of Manganese(II) Removal with Oxidation and Coagulation Aid of Potassium Manganate. In: **Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2009. ICBBE 2009. 3rd International Conference on**. IEEE, 2009. p. 1-4.

APÊNDICES

8 APÊNDICE A

Valores percentuais de C, H, N obtidos com a análise elementar e cálculos das porcentagens molares dos monômeros MAA e EGDMA nos copolímeros IIP e NIP, conforme valores expostos na Tabela 3

Valores percentuais obtidos com a análise elementar (%)

<i>Adsorvente</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>
IIP	53,16	6,56	0,24
NIP	53,69	6,68	0,27

Quantidades de MAA e EGDMA (mmol) adicionadas nas sínteses do IIP e NIP (antes da polimerização)

$$43,33_{(MAA)} + 51,96_{(EGDMA)} = 95,29_{(MAA+EGDMA)}$$

Porcentagem molar antes da polimerização para o MAA

$$\begin{aligned} 95,29 &\rightarrow 100\% \\ 43,33 &\rightarrow MAA\% \\ &45,47\% \end{aligned}$$

Porcentagem molar antes da polimerização para o EGDMA

$$\begin{aligned} 95,29 &\rightarrow 100\% \\ 51,96 &\rightarrow EGDMA\% \\ &54,53\% \end{aligned}$$

Quantidades de MAA e EGDMA (mol) após a síntese do IIP

$$\begin{array}{ll} 1\text{molC} \rightarrow 12\text{g} & 1\text{mol}_{(MAA)} \rightarrow 4\text{molsC} \\ x \rightarrow 0.5316\text{g} & x \rightarrow 0.0443\text{molC} \\ 0.0443\text{molC} & 0.0111\text{mol} \end{array}$$

$$\begin{aligned} C_{(total)} &\rightarrow C_{(MAA)} + C_{(EGDMA)} \\ 0.0443_{(TOTAL)} &= 0.0111_{(MAA)} + C_{(EGDMA)} \\ C_{(EGDMA)} &= 0.0332\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1\text{mol}_{(EGDMA)} &\rightarrow 10\text{molsC} \\
 x &\rightarrow 0.0332\text{molC} \\
 &0.0033\text{mol}
 \end{aligned}$$

$$0.0111_{(MAA)} + 0.0033_{(EGDMA)} = 0.0144_{(total)}$$

Porcentagem molar após a polimerização para o MAA

$$\begin{aligned}
 0.0144_{(TOTAL)} &\rightarrow 100\% \\
 0.0111_{(MAA)} &\rightarrow \%_{(MAA)} \\
 &77.08\%_{(MAA)}
 \end{aligned}$$

Porcentagem molar após a polimerização para o EGDMA

$$\begin{aligned}
 0.0144_{(TOTAL)} &\rightarrow 100\% \\
 0.0033_{(EGDMA)} &\rightarrow \%_{(EGDMA)} \\
 &22.92\%_{(EGDMA)}
 \end{aligned}$$

Quantidades de MAA e EGDMA (mol) após a síntese do NIP

$$\begin{array}{ll}
 1\text{molC} \rightarrow 12\text{g} & 1\text{mol}_{(MAA)} \rightarrow 4\text{molsC} \\
 x \rightarrow 0.5369\text{g} & x \rightarrow 0.0447\text{molC} \\
 0.0447\text{molC} & 0.0112\text{mol}
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 C_{(total)} &\rightarrow C_{(MAA)} + C_{(EGDMA)} \\
 0.0447_{(TOTAL)} &= 0.0112_{(MAA)} + C_{(EGDMA)} \\
 C_{(EGDMA)} &= 0.0335\text{mol}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1\text{mol}_{(EGDMA)} &\rightarrow 10\text{molsC} \\
 x &\rightarrow 0.0335\text{molC} \\
 &0.0033\text{mol}
 \end{aligned}$$

$$0.0112_{(MAA)} + 0.0033_{(EGDMA)} = 0.0145_{(total)}$$

Porcentagem molar após a polimerização para o MAA

$$0.0145_{(TOTAL)} \rightarrow 100\%$$

$$0.0112_{(MAA)} \rightarrow \%_{(MAA)}$$

$$77.24\%_{(MAA)}$$

Porcentagem molar após a polimerização para o EGDMA

$$0.0145_{(TOTAL)} \rightarrow 100\%$$

$$0.0033_{(EGDMA)} \rightarrow \%_{(EGDMA)}$$

$$22.76\%_{(EGDMA)}$$

ANEXOS

9 ANEXO A

Modelos cinéticos aplicados aos dados obtidos experimentalmente para os copolímeros IIP e NIP.

Figura A1: Modelo de pseudo-primeira ordem (IIP)

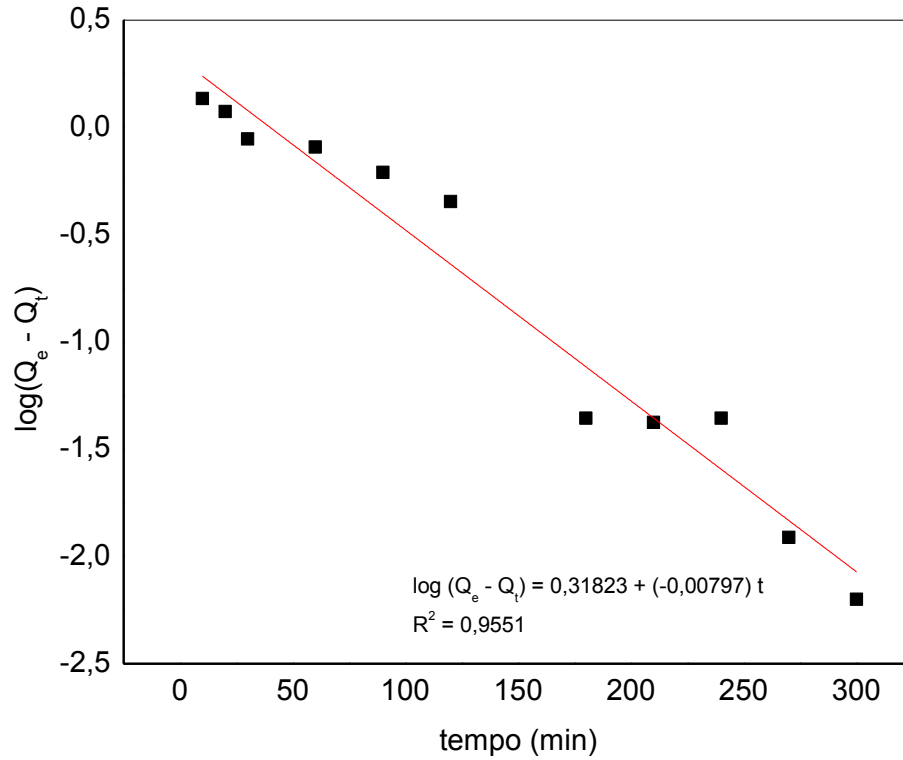


Figura A2: Modelo de pseudo-segunda ordem (IIP)

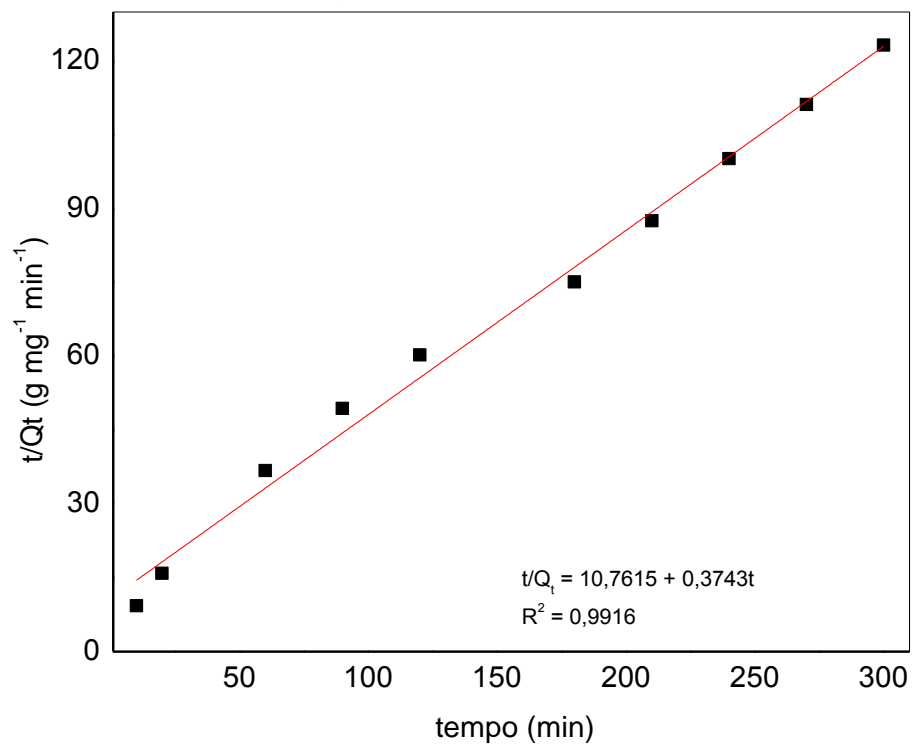


Figura A3: Modelo de Elovich (IIP)

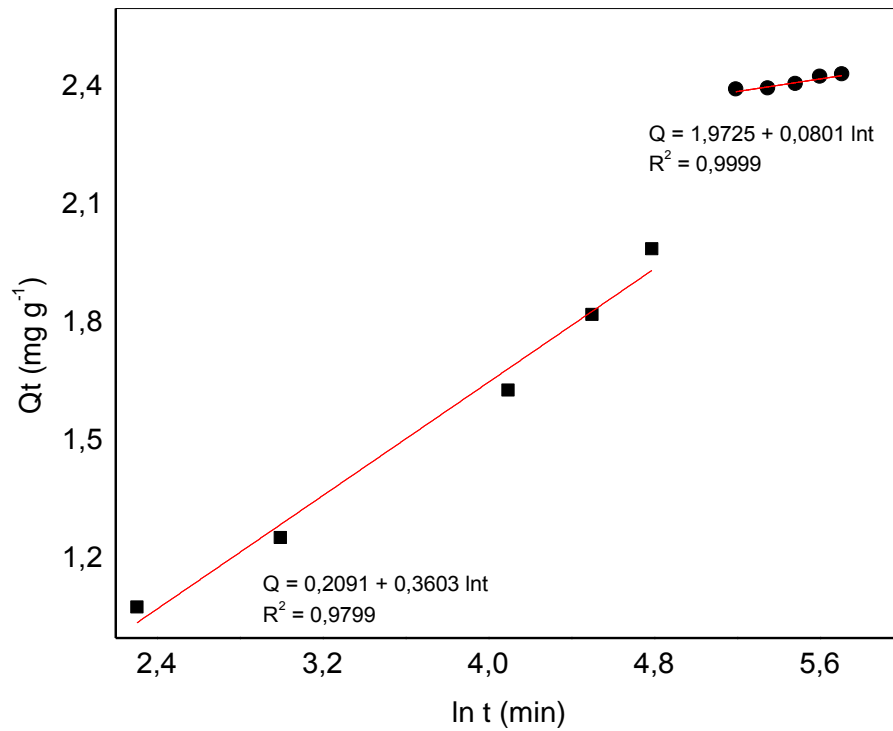


Figura A4: Difusão Intrapartícula (IIP)

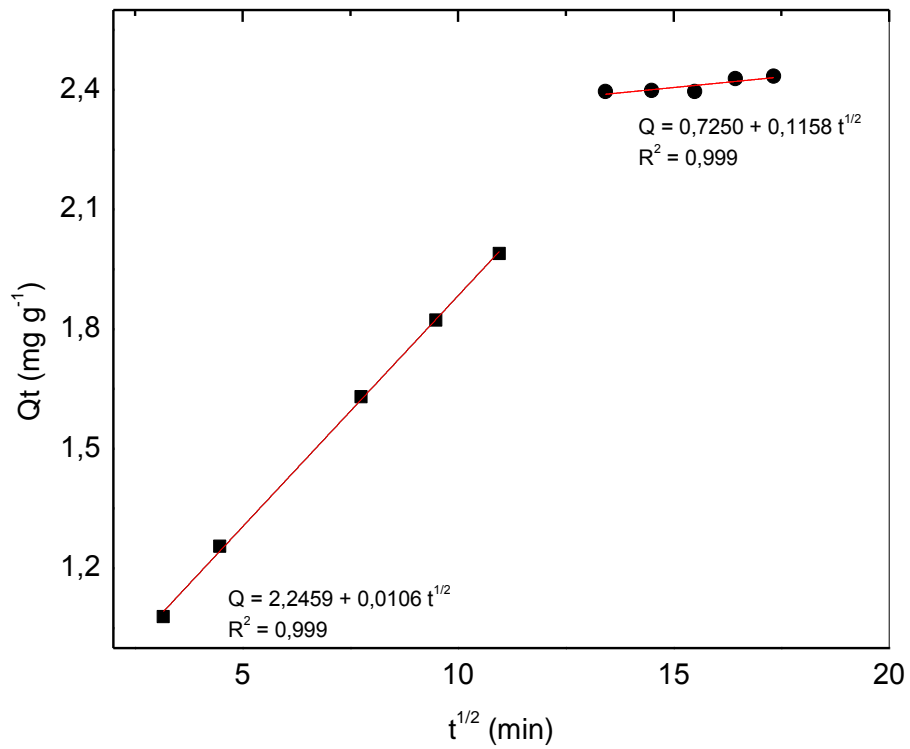


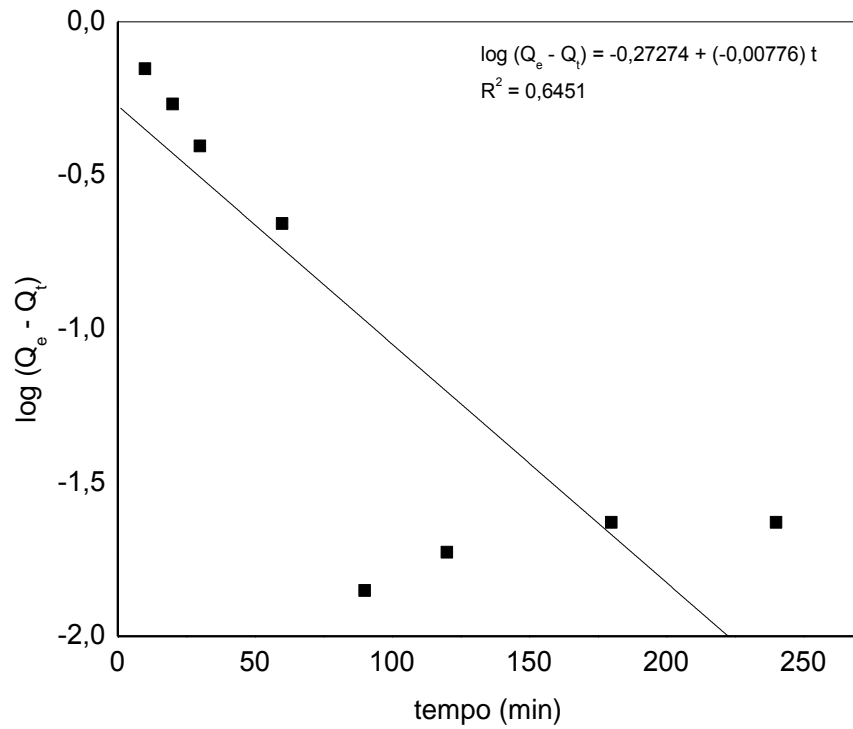
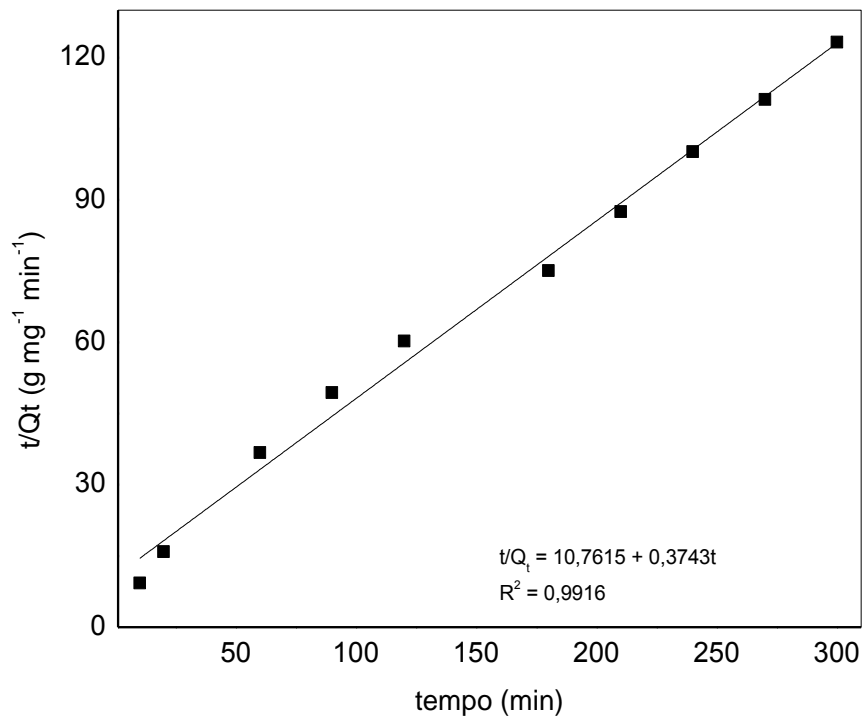
Figura A5: Modelo de pseudo-primeira ordem (NIP)**Figura A6:** Modelo de pseudo-segunda ordem (NIP)

Figura A7: Modelo de Elovich (NIP)

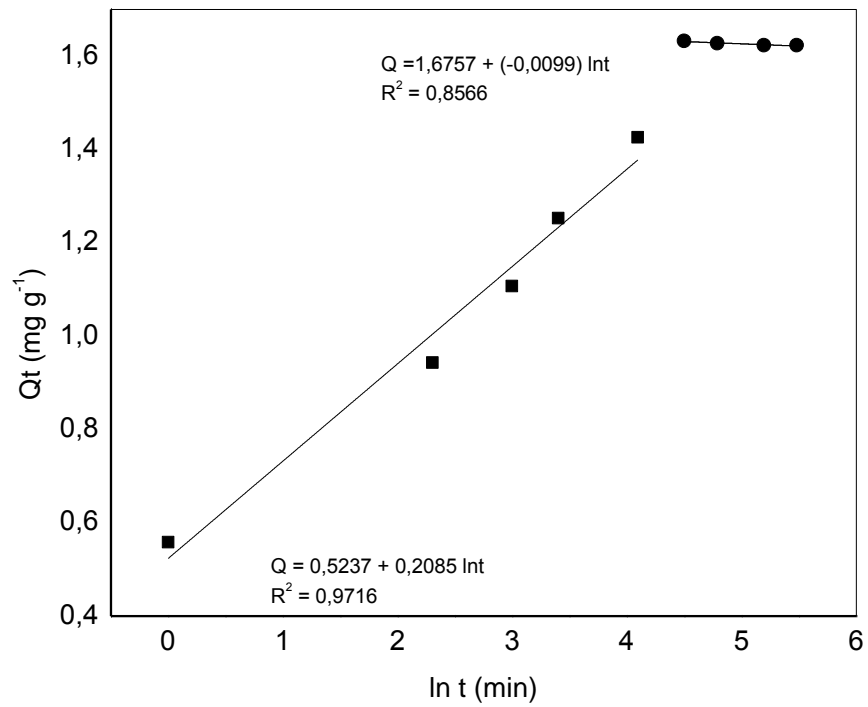
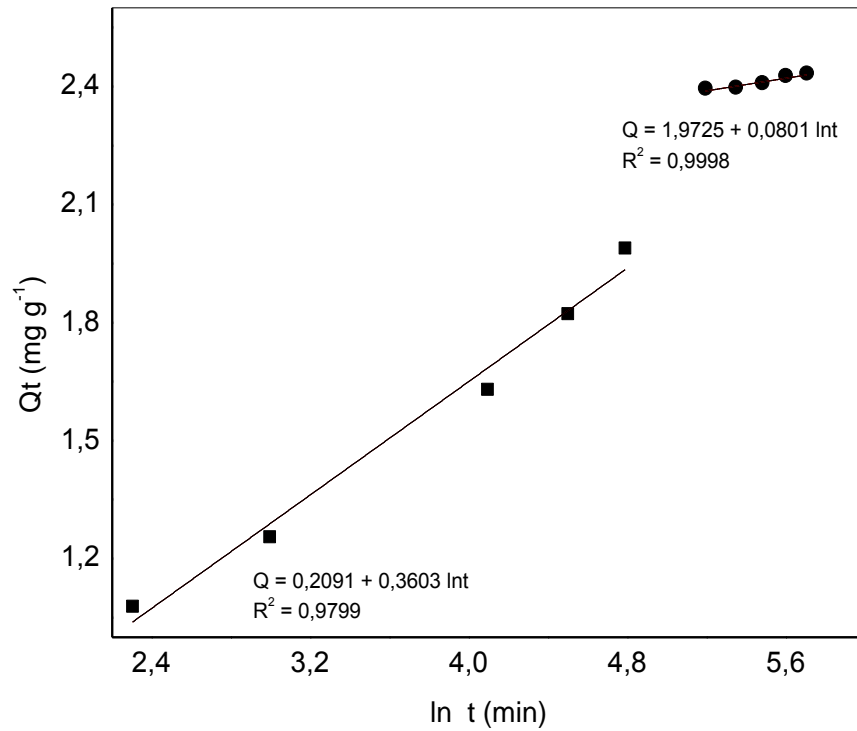


Figura A8: Difusão Intrapartícula (NIP)



10ANEXO B

Modelos de isotermas aplicadas aos dados obtidos experimentalmente para os copolímeros IIP e NIP

Figura B1: Modelo não linear de Langmuir (IIP)

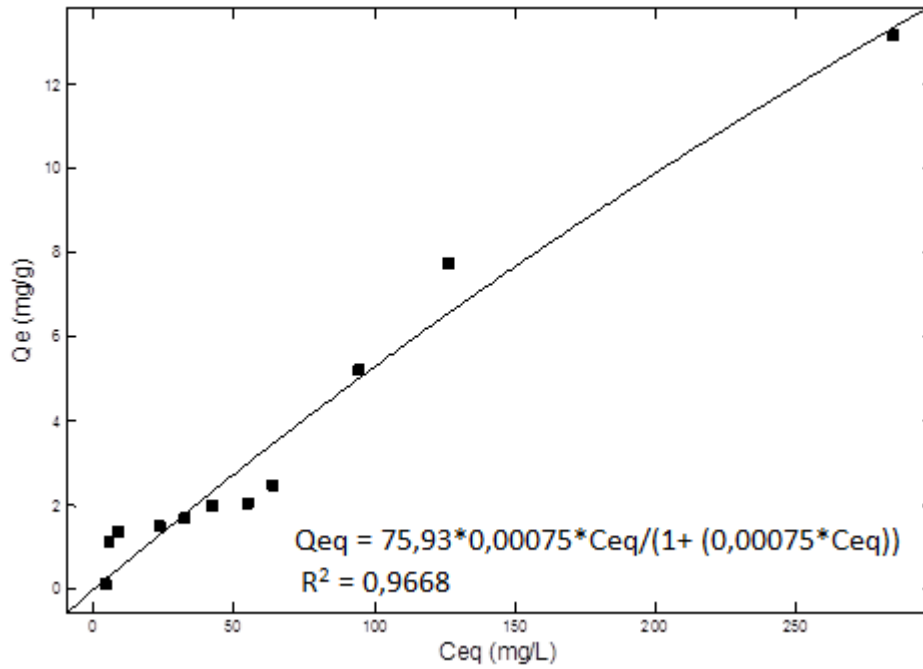


Figura B2: Modelo não linear de Freundlich (IIP)

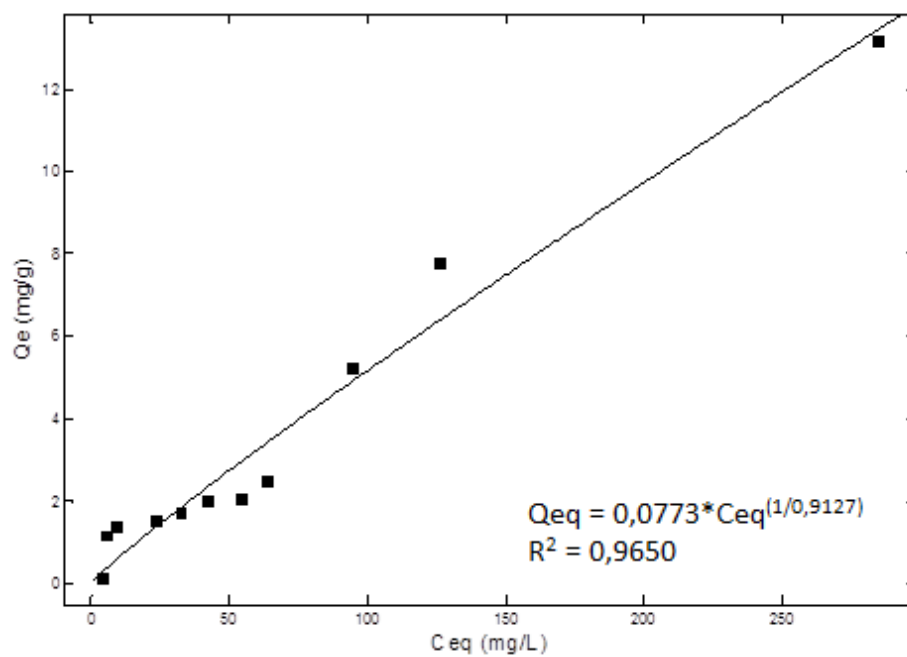


Figura B3: Modelo de Sips para um sítio de sorção (IIP)

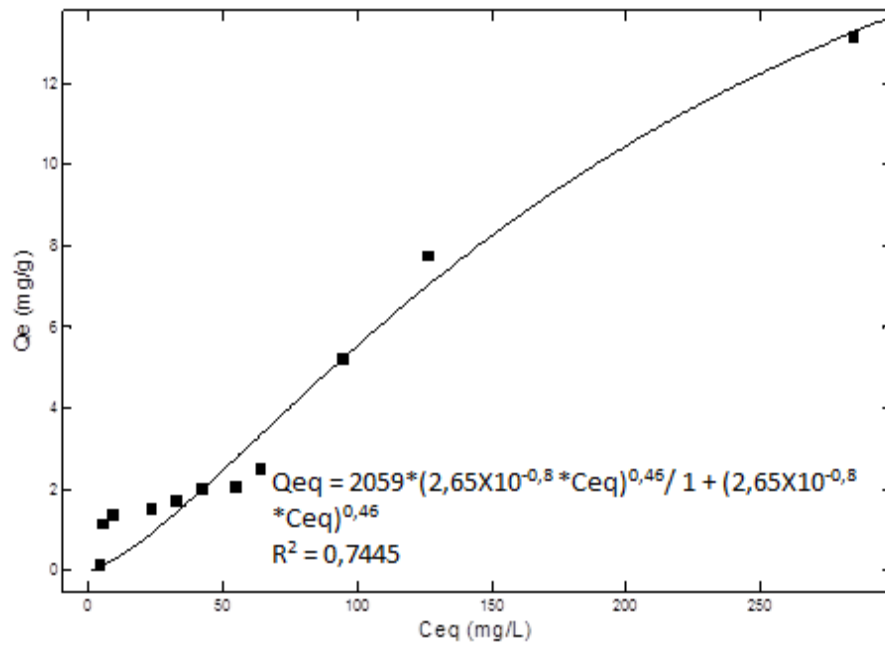


Figura B4: Modelo de Sips para dois sítios de sorção (IIP)

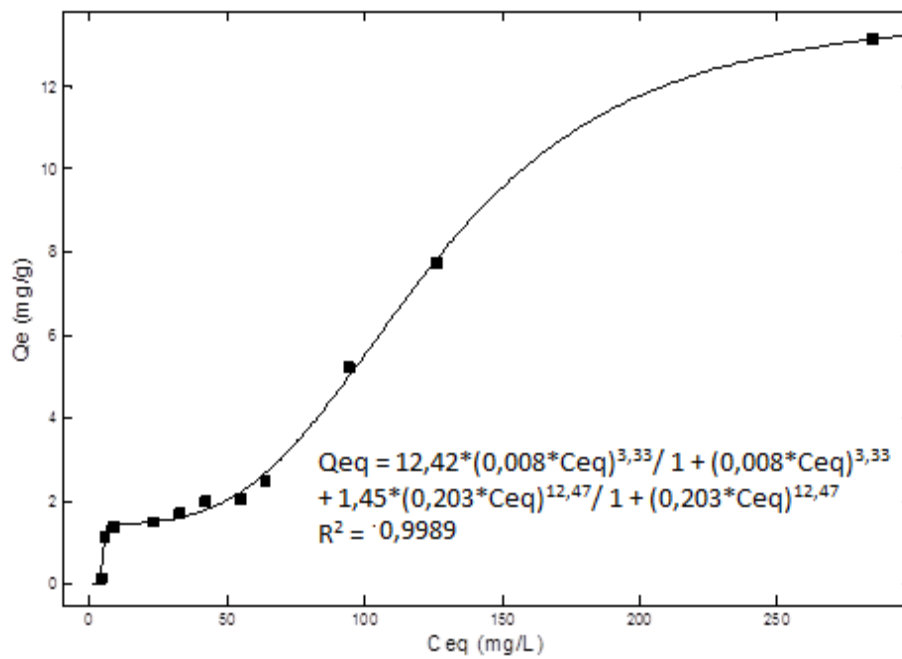


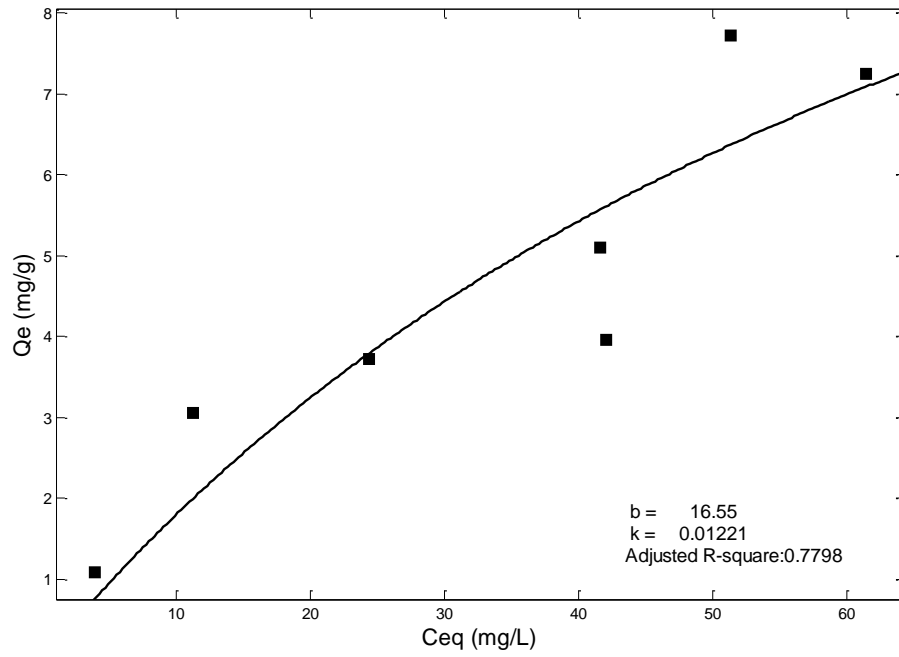
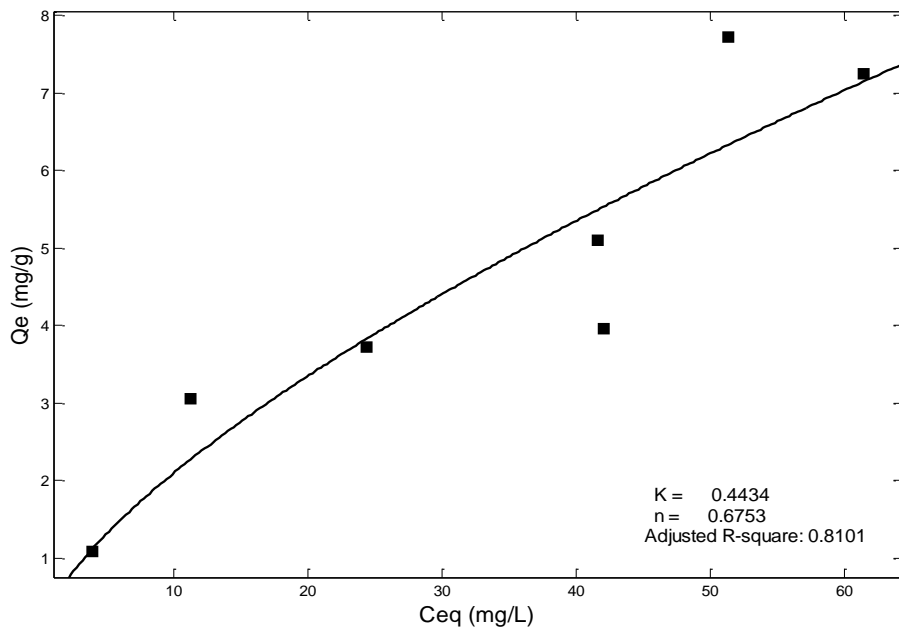
Figura B5: Modelo não linear de Langmuir (NIP)**Figura B6:** Modelo não linear de Freundlich (NIP)

Figura B7: Modelo de Sips para um sítio de sorção (NIP)

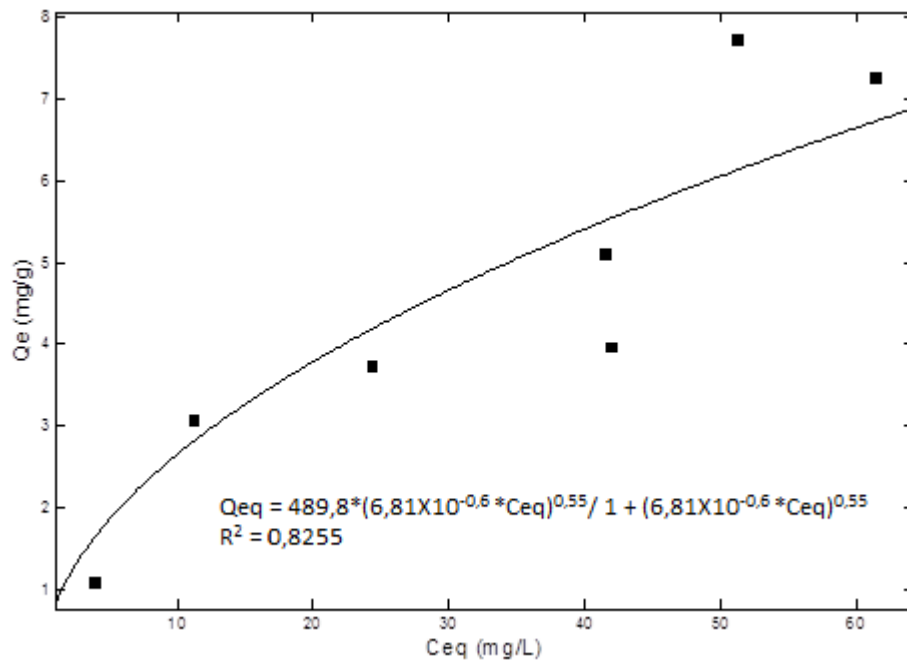
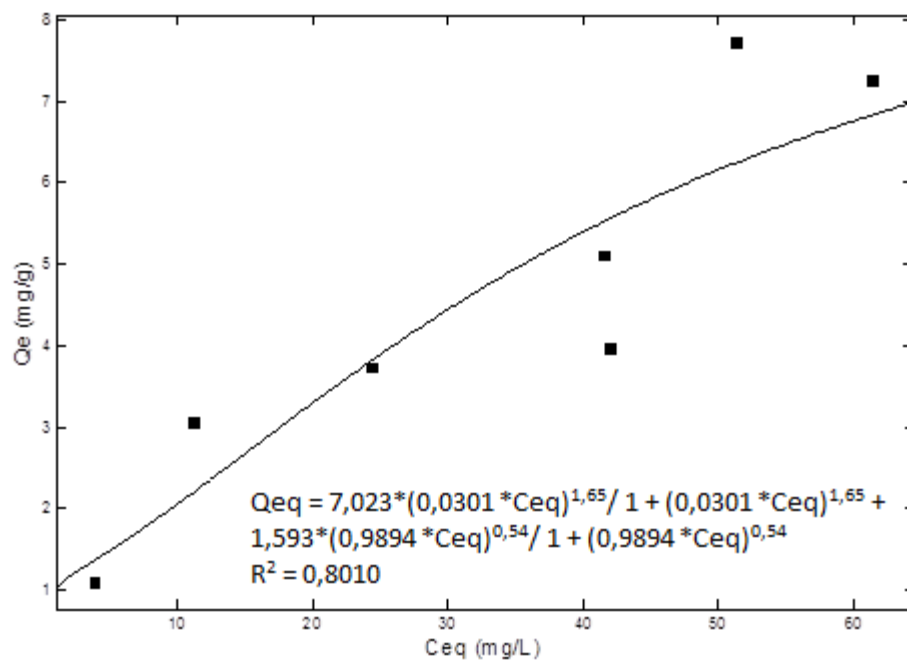


Figura B8: Modelo de Sips para dois sítios de sorção (NIP)



11 ANEXO C

Modelo de Thomas aplicados aos dados obtidos experimentalmente para os copolímeros IIP e Zeólito M.F.574

Figura C1: Modelo de Thomas (IIP) – Solução preparada com água ultrapura

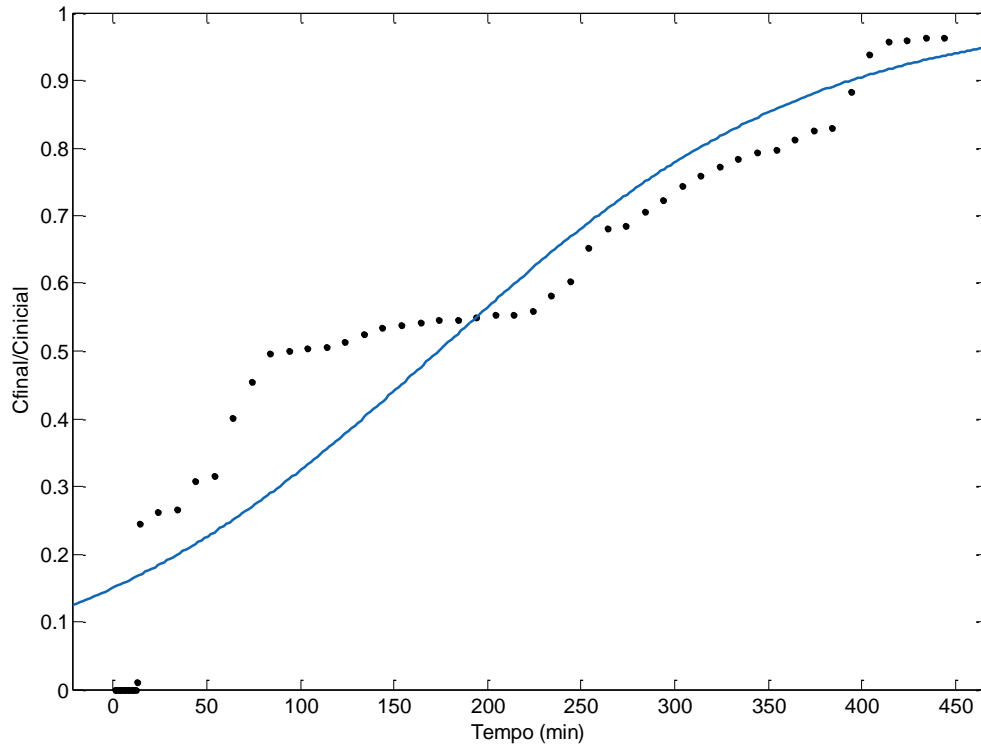


Figura C2: Modelo de Thomas (M.F.574) – Solução preparada com água ultrapura

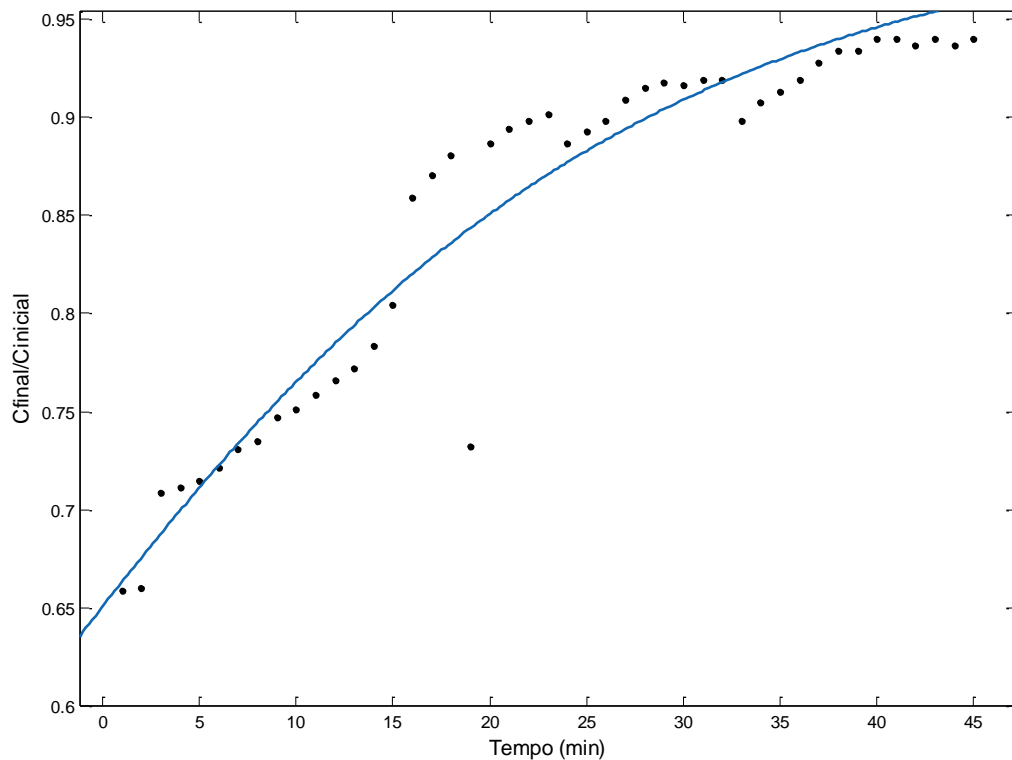


Figura C3: Modelo de Thomas (IIP) – Solução preparada com amostras de água da Sanepar

