

# Copolímero Poli(Protoporfirina-co-Vinilpiridina) Ionicamente Impresso: Caracterização e Aplicação na Pré-concentração *On-line* de Manganês

Talita Fogaça de Oliveira (PG)<sup>1</sup>, César Ricardo Teixeira Tarley (PQ)<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Londrina (UEL), Departamento de Química, Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445 Km 380, CEP 86050-482, Londrina – PR. \*ctarley@yahoo.com.br

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Bioanalítica, Departamento de Química Analítica - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Cidade Universitária Zeferino Vaz s/n, CEP 13083-970, Campinas-SP.

Palavras Chave: copolímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina), manganês, pré-concentração.

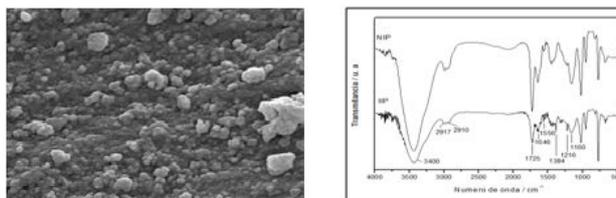
## Introdução

A extração em fase sólida, em especial para íons metálicos, pode ser realizada a partir da sorção de complexos metálicos ou pela sorção de íons metálicos nos sítios do sorvente. Nesta última modalidade, cita-se resinas de troca iônica e resinas quelantes. Porém, a seletividade destes materiais a um determinado íon metálico é bastante limitada. Assim, materiais poliméricos ionicamente impressos (IIP) têm sido preparados ao longo dos anos com intuito de suprir esta limitação.<sup>1</sup> Na síntese dos IIP o íon (template) forma um complexo metálico com o monômero funcional e, após, a remoção do template o material final apresentará sítio de ligação complementar ao template. Neste contexto, polímeros formados pela mistura de dois monômeros ligantes podem conferir maior seletividade ao polímero, por conta da melhor orientação espacial do template ao redor dos ligantes, bem como maior capacidade adsorptiva devido ao aumento do número de sítios de ligação. Assim sendo, no presente trabalho é proposta a síntese do copolímero poli(protoporfirina-co-vinilpiridina) ionicamente impresso com manganês e seu desempenho na sorção do íon metálico utilizando sistema FIA-FAAS. A protoporfirina é um quelante e monômero orgânico que possui um anel macrocíclico com elétrons deslocalizados que favorecem a adsorção de metais nestes sítios, enquanto o monômero 4-vinilpiridina possui propriedades básicas conferindo a ele habilidades de formar complexos com íons metálicos.

## Resultados e Discussão

Para a síntese 0,025 mmol de protoporfirina de sódio foram dissolvidos com 2 mL de clorofórmio e dimetilsulfóxido (1:1). Posteriormente adicionou-se 0,25 mmol de nitrato de manganês, mantendo a mistura sob agitação por 30 min. Na sequência, 5 mmol de 4-vinilpiridina, 15 mmol de EGDMA (etilenoglicoldimetacrilato) e 0,2 mmol de AIBN (azo-isobutironitrila) foram adicionados. A solução foi purgada com Ar por 15 min, e a solução mantida num frasco fechado em banho de óleo por 24 horas na temperatura de 60°C. O sólido obtido foi moído e peneirado para obter partículas com diâmetro entre 106 µm e 63 µm. Um polímero sem a impressão química foi preparado similarmente. Foi realizada a caracterização do polímero impresso (IIP) e não-impresso (NIP) por FT-IR e MEV. A Figura 1(a) mostra a microscopia eletrônica de varredura do IIP,

revelando uma superfície rugosa, característica importante para sorção do metal. Na Figura 1(b) observa-se pelo FT-IR uma banda em 1160 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento do grupo C-O<sup>1</sup>. A banda intensa em 1725 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao estiramento do grupo éster proveniente do EGDMA<sup>2</sup>. O estiramento dos grupos C=C e C=N provenientes do macrociclo da porfirina dão origem a absorções entre 1500 cm<sup>-1</sup> e 1700 cm<sup>-1</sup>. Em 1558 cm<sup>-1</sup>, observa-se a banda referente à deformação axial dos grupos C-N e C-C do anel piridínico. As bandas na região de 1300 cm<sup>-1</sup> e em 1216 cm<sup>-1</sup> são atribuídas à deformação fora-do-plano do Mn<sup>2+</sup> com o ligante porfirínico<sup>3</sup>.



**Figura 1.** Microscopia eletrônica de varredura (a) e espectro de infravermelho (b).

Para o sistema de pré-concentração de manganês *on-line*, 100 mg do polímero impresso foi empacotado em uma mini-coluna feita PVC. O método foi baseado na pré-concentração de 18,0 mL de amostra tamponada (pH=8,29, tris-HCl 0,05molL<sup>-1</sup>) numa vazão de 6 mL min<sup>-1</sup>. O eluente utilizado foi HNO<sub>3</sub> 1,5 mol L<sup>-1</sup>. O método apresentou faixa linear de 1 a 50 µg L<sup>-1</sup> (r<sup>2</sup> = 0,996) com LD e LQ de 0,16 e 0,55 µg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A repetibilidade do método foi de 5,16% e 4,87% para as concentrações de Mn<sup>2+</sup> 1,0 e 50,0 µg L<sup>-1</sup>. O fator de pré-concentração foi 99 vezes maior quando comparado ao sistema sem a etapa de pré-concentração.

## Conclusões

O copolímero ionicamente impresso mostrou-se eficiente para a pré-concentração de íons Mn<sup>2+</sup>. O elevado fator de pré-concentração e o reduzido limite de detecção favorecem o uso deste material para o empacotamento de colunas.

## Agradecimentos

FAEPE-UEL, CNPq, Fundação Araucária, CAPES e INCT-Bioanalítica.

<sup>1</sup> Tarley, et al. *Química Nova*, **2005**, 6, 1076.

<sup>2</sup> Imae, T; Li, C. *Langmuir*, **2003**, 19, 779.

<sup>3</sup> Zaitoun, M. A. *Spectrochimica Acta Part A* **2005**, 61, 1715.