

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

EMERSON DOS SANTOS FREIRE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE RESINA À BASE DE MELAMINA, TIOUREIA
E FORMALDEÍDO PARA REMEDIAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS
AMBIENTAIS**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970 – Maceió - Al

EMERSON DOS SANTOS FREIRE

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE RESINA À BASE DE MELAMINA, TIOUREIA
E FORMALDEÍDO PARA REMEDIAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS
AMBIENTAIS**

Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB) da Universidade Federal de Alagoas (UFAL), como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Daniela Santos Anunciação

Coorientador: Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos

Maceió – AL
2019

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

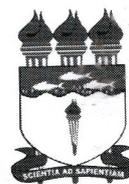
- F866s Freire, Emerson dos Santos.
Síntese e caracterização de uma resina à base de melamina, tioureia e formaldeído para remediação de mercúrio em amostras ambientais / Emerson dos Santos Freire. - 2019.
82 f. : il. color.
- Orientadora: Daniela Santos Anunciação.
Coorientador: Josué Carinhanha Caldas Santos
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2019.
- Bibliografia: f. 77- 82.
1. Água – Teor de elementos traços. 2. Resinas. 3. Polimerização. 4. Água contaminada. 5. Produtos químicos. 6. Mercúrio. 7. Mundaú, Lagoa (AL). I. Título.

CDU: 665.944: 628.193:543.272.8



PPGQB

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **EMERSON DOS SANTOS FREIRE**, intitulada: **“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE RESINA À BASE DE MELAMINA, FORMALDEÍDO E TIOUREIA PARA REMEDIAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 23 de julho de 2019, às 14h, na sala de reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Daniela Santos Anuniação

Profa. Dra. Daniela Santos Anuniação
(Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL)

Josué Carinhanha Caldas Santos

Prof. Dr. Josué Carinhanha Caldas Santos
(Coorientador - PPGQB/IQB/UFAL)

Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa

Profa. Dra. Cintya D'Angeles do Espírito Santo Barbosa
(PPGQB/IQB/UFAL)

Júlio C. S. de Silva

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos Silva
(IQB/UFAL)

Madson de Godoi Pereira

Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira
(UNEB)

Este trabalho é dedicado às pessoas que estiveram ao meu lado ao longo de toda vida: meus pais Eliene e Cicero. Também dedico às minhas irmãs Elizabeth e Sara, que não mediram esforços para me dar apoio. E a todos os meus amigos, que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Sempre achei esta a pior parte da dissertação para escrever, talvez porque a vida não se coloca em análise de regressão e não é pelo valor de p que descobrimos a significância das pessoas na nossa trajetória.

Primeiro de tudo, gostaria de agradecer a Deus por guiar e iluminar o meu caminho, além de me dar tranquilidade para seguir em frente com os meus objetivos e não desanimar com as dificuldades.

Agradeço às minhas irmãs e, principalmente, aos meus pais, que sempre estiveram ao meu lado, motivando-me, entendendo as minhas faltas e sumiços em momentos familiares importantes. Eles sempre me mostraram o quanto era importante estudar, mesmo não tendo eles a mesma oportunidade no passado.

Agradeço aos meus amigos de longa data Fred, Saw, Alexandra e Bruna com os quais eu sei que passarei por muitos momentos de felicidade como este e que são as pessoas que a vida escolheu para estarem comigo em momentos bons e ruins. Agradeço principalmente por eles, sempre que preciso, me ajudarem a estudar, fingindo ser plateia para eu ensaiar e me tranquilizarem dizendo: “calma jovem, no dia terá algo bem pior!”.

Agradeço muito à Professora Daniela Santos Anunciação. Resumí-la como minha orientadora é muito pouco e tenho certeza de que ela sente a importância que teve e tem para mim não só na condução do trabalho, mas também como conselheira e até nas horas em que parece que nada está dando certo e que preciso não só de uma orientação, mas de uma amiga.

Agradeço ao Professor Josué Carinhonha por toda a ajuda, conselhos, ideias com relação ao meu trabalho de mestrado.

Agradeço aos meus amigos do Laboratório de instrumentação e Desenvolvimento em Química Analítica (LINQA), por todo apoio, ensinamentos e companheirismo que recebi ao fazer parte deste. Não posso esquecer de minhas novas irmãs que compõem a família Anunciação: Fátima e Aryanna por todo carinho, acolhimento, ensinamentos e ajuda.

Agradeço os meus amigos da época de graduação por todos os momentos que passamos, e por toda a ajuda concedida durante o mestrado.

Agradeço à Coodenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Ao conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Alagoas (FAPEAL) por todo o apoio financeiro.

E por último, a todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a conquista de mais um sonho.

Muito Obrigado!

*“É tão assustador quanto empolgante descobrir
que matéria e energia são a mesma coisa, que
tamanho é uma ilusão e que o tempo é uma
substância material.”*

*Madeleine L'Engle
(Uma dobra no tempo)*

“La experiencia es la madre de la ciencia.”

Miguel de Cervantes Saavedra

RESUMO

A contaminação de corpos d'água por elementos traço, a exemplo do Hg, tem revelado a importância do desenvolvimento de estudos que envolvam a determinação e remoção desses elementos nos ambientes aquáticos, destacando, neste contexto, o emprego de resinas que atuem como agentes quelantes promissores para a remoção de metais em águas, devido à função multiadsorvente destes materiais. O objetivo deste trabalho foi sintetizar uma resina à base de Melamina-Tioureia-Formaldeído (MTF), caracterizar e aplicar em amostras aquosas da lagoa Mundaú, Alagoas – Brasil. A resina foi sintetizada por meio de uma reação de polimerização numa razão molar de 1:5:1, melamina, formaldeído e tioureia, respectivamente. A título comparativo, também foi sintetizada a resina Melamina-Ureia-Formaldeído (MUF) nas mesmas condições da MTF. A caracterização da resina foi realizada por difração de raios-X (DRX), análise de adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método de BET, análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método de BET, essa última apenas para a resina MTF. A aplicação foi realizada inicialmente com padrão de Hg(II) inorgânico. Foram avaliados massa de resina (5 a 50 mg), concentração de padrão (5 a 8000 $\mu\text{g L}^{-1}$) tempo de adsorção, pH (5,0; 7,0 e 9,0) e estudo da cinética de adsorção. Após a otimização, foram avaliados os perfis de adsorção de diferentes espécies de mercúrio pela resina MTF (Hg(II) ; CH_3Hg^+ ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$; PhHg^+), inicialmente em padrões e, em seguida, em amostras de água coletadas na lagoa Mundaú, mediante comparação das concentrações antes e após a adsorção as quais foram determinadas, empregando espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CV AFS). A partir da análise de DRX, pode-se inferir que as resinas MTF e MUF possuem característica de material amorfo. Os dados de BET revelaram informações acerca do volume do poro da resina MTF, do diâmetro e da área superficial com medidas de 0,027 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 33 Å e 47,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectivamente. Através da caracterização por TGA, observou-se que as resinas MTF e MUF têm uma estabilidade térmica entre 75 e 80 °C e seus processos de combustão são compostos por três estágios. A MTF não possui perfil higroscópico. As imagens obtidas por MEV evidenciaram estrutura irregular com microesferas para MTF e uma estrutura mais compacta, com superfície rugosa para a MUF. Os ensaios preliminares de adsorção realizados com soluções padrão de Hg(II) foram promissores e, dessa forma, a otimização das condições de adsorção foram realizadas com padrões de Hg(II) inorgânico. Aplicando os resultados nas equações de cinética de pseudo-primeira e segunda ordem, e Weber-Morris, observou-se uma melhor linearidade dos resultados quando aplicados à equação de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Hg(II) por MTF. A adsorção do Hg(II) inorgânico pela MTF foi imediata em todas as condições de pH, chegando a 92 % ao empregar a massa de 30 mg de resina. Com vistas à aplicação ambiental, a condição de pH selecionada foi pH 7,0. A capacidade máxima de adsorção não foi atingida para o intervalo de concentrações empregado (5 a 8000 $\mu\text{g L}^{-1}$) de Hg(II), apresentando-se crescente. As capacidades de adsorção para cada espécie de mercúrio empregada foram: 87 % de Hg(II); 85 % de CH_3Hg^+ ; 93 % de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ e 96 % de PhHg^+ em pH 7,0. Os resultados demonstraram uma aplicação promissora da resina sintetizada para a remoção de espécies de mercúrio em corpos d'água contaminados com este elemento.

Palavras-chave: Resina, Caracterização, Adsorção, Mercúrio, Lagoa Mundaú.

ABSTRACT

The contamination of aquatic environments by trace elements, such as Hg, has revealed the importance of developing studies that involve the determination and removal of these elements in aquatic environments, highlighting, in this context, the use of resins that act as promising chelating agents for the removal of metals in water, due to the multiadsorbent function of these materials. The objective of this work was to synthesize a resin based on Melamina-Tiourea-Formaldehyde (MTF), characterize and apply in aqueous samples of the Mundaú lagoon, Alagoas - Brazil. The resin was synthesized by a polymerization reaction in a molar ratio of 1:5:1, melamine, formaldehyde and thiourea, respectively. By way of comparison, Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF) was also synthesized under the same conditions as MTF. The characterization of the resin was performed by X-ray diffraction (XRD), adsorption-desorption analysis of nitrogen by the BET method, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The application was initially performed with standard of inorganic Hg(II). Resin mass (5 to 50 mg), standard concentration (5 to 8000 $\mu\text{g L}^{-1}$) adsorption time, pH (5.0, 7.0 and 9.0) and study of adsorption kinetics were evaluated. After optimization, the adsorption profiles of different mercury species by MTF resin (Hg(II); CH_3Hg^+ ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$; PhHg^+) were evaluated, initially in standards and then in water samples collected in Mundaú Lagoon, by comparing the concentrations before and after adsorption, which were determined using atomic fluorescence spectrometry with cold vapor (CV AFS). From the DRX analysis, it can be inferred that MTF and MUF resins have characteristics of amorphous material. The BET data revealed information about the pore volume of the MTF resin, the diameter and the surface area with measurements of 0.027 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$, 33 Å and 47.7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively. Through TGA characterization, it was observed that MTF and MUF resins have a thermal stability between 75 and 80 °C and their combustion processes are composed of three stages. MTF does not have a hygroscopic profile. The images obtained by SEM showed an irregular structure with microspheres for MTF and a more compact structure, with a rough surface for MUF. Preliminary adsorption tests performed with standard solutions of Hg(II) were promising and thus, the optimization of adsorption conditions were performed with inorganic Hg(II) standards. Applying the results in the pseudo-primary and second order and Weber-Morris kinetics equations, a better linearity of the results was observed when applied to the pseudo-second order equation for adsorption of Hg(II) by MTF. The adsorption of inorganic Hg(II) by MTF was immediate in all pH conditions, reaching 92 % when using mass of 30 mg of resin. With a view to environmental application, the pH condition selected was pH 7.0. The maximum adsorption capacity was not reached for the concentration range used (5 to 8000 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Hg(II)), being increasing. The adsorption capacities for each species of mercury used were: 87 % of Hg(II); 85 % of CH_3Hg^+ ; 93 % of $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ and 96 % of PhHg^+ at pH 7.0. The results demonstrated a promising application of synthesised resin for the removal of Hg(II) species in aquatic environments contaminated with this element.

Keywords: Resin, Characterization, Adsorption, Mercury, Mundaú Lagoon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais formas Hg presentes no ambiente	18
Figura 2 – Ciclo biogeoquímico do mercúrio no meio ambiente	20
Figura 3 – Vítimas de Minamata pelo consumo de peixe contaminado	26
Figura 4 – Fórmula estrutural dos compostos melamina e formaldeído	31
Figura 5 – Fórmulas estruturais das três resinas mais utilizadas pela indústria de madeira, UF, MF e MUF	31
Figura 6 – Fórmula estrutural dos compostos ureia e tiourea	33
Figura 7 – Exemplo de uma isoterma de adsorção	37
Figura 8 – Exemplos de formas possíveis de isotermas de adsorção	38
Figura 9 – Mapa geral dos pontos de amostragem das coletas de água superficial da lagoa Mundaú (Maceió – AL)	51
Figura 10 – Sistema com formação inicial da resina (a); resina após a síntese (b); Resina após trituração (c)	53
Figura 11 – Perfis de TG e dTGA das resinas MTF (a) e MUF (b)	54
Figura 12 – Porcentagem de perda de massa por TGA para MTF (a) e MUF (b) .	56
Figura 13 – TGA da resina MTF para avaliação do perfil higroscópico em 0 (a), 3 (b), e 96 (c) de exposição atmosférica	57
Figura 14 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para a resina MTF	58
Figura 15 - Tipos de isoterma de adsorção	59
Figura 16 - Difractogramas de raios X das resinas: MUF(a) e MTF(b)	61
Figura 17 – Imagens de MEV da resina MTF	63
Figura 18 – Imagens de MEV da resina MUF	64
Figura 19 - Efeito do pH na adsorção de Hg(II) pela resina MTF	65
Figura 20 - Cinética de adsorção da resina MTF: concentração de Hg(II) (m/m)adsorvido em função do tempo	66
Figura 21 - Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a cinética de adsorção de Hg(II) pela resina MTF	67
Figura 22 – Isoterma de adsorção de Hg(II) pela resina MTF	68
Figura 23 – Efeito do pH na adsorção de CH_3Hg^+ pela resina MTF	70
Figura 24 – Efeito do pH na adsorção de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ pela resina MTF	70
Figura 25 – Efeito do pH na adsorção de PhHg^+ pela resina MTF	71

Figura 26 – Percentual de adsorção de Hg(II) pela MTF em amostras reais dopadas 73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Distribuição da principal produção brasileira de cloro e soda	24
Tabela 2 – Condições de análise das resinas MUF e MTF por TGA	47
Tabela 3 – Condições de análise das amostras de resina MUF e MTF por BET ...	47
Tabela 4 – Condições de análise das amostras de resina MUF e MTF por DRX ..	47
Tabela 5 – Condições de análise das amostras de resina MUF e MTF por MEV ..	48
Tabela 6 – Condições instrumentais para quantificação de Hg por CV AFS	49
Tabela 7 – Coordenadas cartesianas dos pontos de amostragem de água	52
Tabela 8 – Condições de amostragem da coleta realizada na lagoa Mundaú no dia 06 de abril de 2019 (Maceió-AL)	52
Tabela 9 – Massa das resinas MTF e MUF obtidas após a síntese	53
Tabela 10 - Temperaturas aproximadas dos estágios de combustão e percentagem de perda de massa das resinas MTF e MUF	55
Tabela 11 – Valores de perda de massa da MTF em diferentes intervalos de tempo de exposição à umidade	58
Tabela 12 – Principais características das isotermas padrão da classificação de Brunauer	59
Tabela 13 – Resultados da análise de BET para a resina MTF	60
Tabela 14 - Capacidade de adsorção da resina MTF (q) e concentração final de Hg(II) na solução em equilíbrio (C_e) para diferentes valores de pH	66
Tabela 15 - Dados obtidos após a aplicação dos modelos cinéticos para o processo avaliado	68
Tabela 16 – Dados utilizados na construção da isortema de adsorção de Hg(II) por MTF	69
Tabela 17 - Capacidade de adsorção da resina MTF e concentração final das espécies orgânicas de mercúrio na solução em equilíbrio em função do pH	72
Tabela 18 – Concentração de mercúrio nas amostras coletadas na Lagoa Mundaú – AL	72
Tabela 19 - Capacidade de adsorção da resina MTF e concentração final de Hg(II), na solução de amostra dopada, em equilíbrio para diferentes valores de pH	74

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

MUF – Resina melanina-ureia-formaldeído

MTF – Resina melanina-tioureia-formaldeído

CNTP – Condições normais de temperatura e pressão

DGM – Mercúrio gasoso dissolvido (*Dissolved gaseous mercury*)

pH – Potencial hidrogeniônico

GI – Gastrointestinal

CoA – Coenzima A

CVAAS – Espectrometria de absorção atômica com vapor frio (*Cold vapor atomic absorption spectrometry*)

CVAFS – Espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (*Cold vapor atomic fluorescence spectrometry*)

ICP-MS – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma mass spectrometry*)

DMA – Análise direta de mercúrio (*Direct mercury analysis*)

CV – Vapor frio (*Cold vapor*)

UF – Resina ureia-formaldeído

MF – Resina melamina-formaldeído

UM – Resina ureia-melamina

TGA – Análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis*)

DTG – Termogravimetria diferencial (*Differential thermogravimetry*)

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*)

NIR – Infravermelho próximo (*Near infrared*)

MIR – Infravermelho médio (*Mean infrared*)

FIR – Infravermelho distante (*Far infrared*)

DRX – Difração de raios X

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

C_e – Concentração de soluto na fase líquida

q_e – Capacidade de adsorção do adsorvente

C_o – Concentração inicial

V – Volume

K_L – Constante de Langmuir

q_{\max} – Capacidade de adsorção máxima do material

K_f – Constante de Freundlich

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1 Mercúrio: Características físico-químicas e suas fontes	17
2.2 Distribuição das espécies do mercúrio em sistemas aquáticos	19
2.3 Contaminação por mercúrio e suas principais fontes	22
2.4 Efeitos tóxicos causados pelo mercúrio	25
2.5 Técnicas para determinação de Hg	26
2.6 Processo de adsorção	28
2.7 Resinas à base de melamina utilizadas como adsorventes de metais em solução	30
2.8 Técnicas de caracterização de materiais	33
2.8.1 Análise termogravimétrica	33
2.8.2 Espectroscopia de absorção molecular no infravermelho	34
2.8.3 Difração de raios-X	35
2.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	35
2.9 Equilíbrio de adsorção	36
2.9.1 Modelo matemático de Langmuir	39
2.9.2 Modelo matemático de Freundlich	40
3. JUSTIFICATIVA	43
4. OBJETIVOS	44
4.1 Geral	44
4.2 Específicos.....	44
5. EXPERIMENTAL	45
5.1 Descontaminação de materiais	45
5.2 Reagentes e preparo das soluções	45
5.3 Síntese das resinas	45
5.4 Caracterização das resinas	46
5.4.1 Análise termogravimétrica	46
5.4.2 Estudo das Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio– Método BET	47
5.4.3 Difração de raios-X	47
5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura.....	48
5.5 Quantificação de Hg nas amostras empregando CVAFS	48

5.6	Estudo do efeito do pH na adsorção	49
5.7	Estudo da cinética de adsorção para a espécie de Hg(II)	49
5.8	Estudo de adsorção isotérmica para a espécie de Hg(II)	50
5.9	Estudo do efeito do pH na adsorção de diferentes espécies de Hg	50
5.10	Amostragem de água	51
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
6.1	Síntese da resina MTF e MUF	53
6.2	Caracterização das resinas MTF e MUF	54
6.2.1	Análise termogravimétrica	54
6.2.2	Estudo das Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio– Método BET	58
6.2.3	Análises de DRX	61
6.3	Análises de MEV	62
6.4	Estudo do efeito do pH no processo de adsorção da resina MTF	64
6.5	Estudo da cinética de adsorção	66
6.6	Isoterma de adsorção	68
6.7	Estudo da interação da resina MTF espécie de Hg orgânico	70
6,8	Aplicação em amostras reais	72
7.	CONCLUSÃO.....	75
8.	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	76
9.	REFERÊNCIAS.....	77

1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um dos procedimentos mais amplamente utilizados para a remoção de metais, corantes e outros poluentes em águas residuais por ser simples, eficiente e econômico. Um grande número de adsorventes comerciais e naturais, como zeólitas, carvão ativado, resinas, quitosana, cinzas, casca de côco e outros são empregados para a remoção de diversas espécies químicas das águas residuais (SIYAL et al., 2018).

Resinas poliméricas porosas têm sido amplamente empregadas nos processos de tratamento de água devido a vantagens como elevada seletividade e possibilidade de regeneração e modificação química, permitindo a obtenção de um material com maior eficiência de adsorção (AVERSA; QUEIRÓS; LUCAS, 2014). Um material que vem sendo estudado nas últimas décadas como adsorvente são as resinas à base de melamina e formaldeído (VO et al., 2008; DOGUTAN; FILIK; TOR, 2003). Tais resinas, a exemplo da MUF (melamina-ureia-formaldeído), vêm sendo exploradas por diversos grupos de pesquisa para separar metais de soluções aquosas, uma vez que possuem grupos funcionais que atuam como agentes quelantes, por conterem átomos que atuam como bases de Lewis (N e O) (BIRINCI; GÜLFEN; AYDIN, 2009). Porém, outros grupos de pesquisa vêm substituindo a ureia, utilizada para sintetizar a resina MUF, pela tioureia, a fim de formar a resina melamina-tioureia-formaldeído (MTF). Resinas contendo enxofre como adsorvente foram sintetizadas e amplamente utilizadas na pré-concentração, separação, purificação e recuperação de metais preciosos (como Au, Ag e Pt) e metais traço (como Cd, Pb, Cu e Hg), com base nas interações de Pearson (BIRINCI; GÜLFEN; AYDIN, 2009; LIU et al., 2018; LEI; FRAZIER, 2015).

A necessidade de desenvolver materiais destinados ao tratamento de águas surgiu em função do aumento da quantidade de elementos tóxicos no meio ambiente, devido às ações antrópicas. Esse aumento vem sendo alvo de preocupação por causa do potencial toxicológico e efeitos cancerígenos de alguns metais traço, a exemplo do mercúrio (BUENO et al., 2011).

A contaminação por mercúrio é, sem dúvida, uma das formas mais agressivas de poluição devido ao alto poder de bioacumulação deste elemento na cadeia trófica, bem como de biotransformação no ambiente e organismos vivos (MUHBUB et al., 2017).

Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos analíticos e materiais capazes de adsorver espécies de mercúrio presentes no meio ambiente de forma eficiente é de grande importância ambiental. Em se tratando de materiais adsorventes, como as resinas, há que se considerar a síntese e caracterização das mesmas para posterior aplicação em amostras reais.

Uma etapa fundamental nesse tipo de metodologia é a otimização das condições de interação da resina com o analito em questão. A avaliação do desempenho da resina no tratamento de sistemas aquosos contendo o analito, a fim de diminuir suas concentrações, é um aspecto a ser considerado. No presente estudo, o desempenho da resina MTF como adsorvente foi avaliado diante de concentrações relativamente altas de Hg em meio aquoso, a fim de diminuí-las em ambientes contaminados. Vale salientar a importância de se caracterizar e estudar o processo de adsorção dessa resina para que se tenha uma ideia clara de composição e função deste material em matrizes ambientais, conforme desenvolvido neste trabalho.

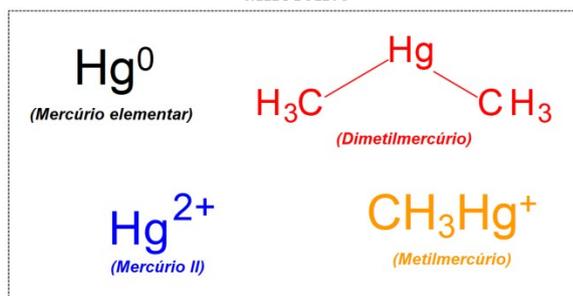
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Mercúrio: Características físico-químicas e suas fontes

O mercúrio (Hg) é classificado como uma substância extremamente tóxica, cujos riscos à saúde foram principalmente associados à inalação de vapor ou ingestão por organismos aquáticos, cujo consumo está associado à ocorrência de sérios danos à saúde do homem, a exemplo da doença de Minamata (BUENO et al., 2011; HADI et al., 2015). A absorção dessa substância perigosa na corrente sanguínea, sua distribuição para os tecidos internos e sua capacidade de bioacumulação nos locais receptivos resultam em muitos efeitos adversos, como neurotoxicidade potente, constrição dos vasos sanguíneos e danos renais (HOMRICH; FERNANDES; VIEIRA, 2014; HADI et al., 2015).

O mercúrio é conhecido por ser um metal de elevada massa molar, de coloração prateada, único entre o grupo dos metais que se encontra no estado líquido nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP). Ocorre naturalmente na crosta terrestre, sendo o cinábrio (minério de mercúrio comum e nome usado para o HgS) sua forma mais comum. Nos diversos compartimentos ambientais, pode ser encontrado em três estados de oxidação (0, +1 e +2) e na forma de diversos complexos orgânicos e inorgânicos. Na forma inorgânica, pode ser encontrado sob três diferentes estados de oxidação: o Hg elementar (Hg^0), o qual se encontra principalmente na forma de gás; o íon mercurioso (Hg_2^{2+}), dímero pouco estável em sistemas naturais; e o íon mercúrico (Hg(II)), forma mais comum. Na forma orgânica, o íon mercúrico apresenta-se ligado covalentemente a um radical orgânico, sendo o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) os mais comumente ligados a ligantes orgânicos naturais (Figura 1) (ZHU; ZHANG; ZAGAR, 2018; YIN et al., 2014).

Figura 1 -Principais formas de Hg presentes no ambiente



Fonte: Autor, 2019.

O mercúrio elementar pode ser introduzido no meio ambiente através de fontes naturais e atividades antrópicas. As fontes naturais incluem vulcões, incêndios florestais, emissões oceânicas e desgaseificação natural da crosta terrestre. As erupções vulcânicas emitem Hg^0 para a atmosfera devido aos movimentos tectônicos e à atividade magmática que podem trazer Hg^0 de depósitos geologicamente enriquecidos com mercúrio (cinturões mercuríferos), próximos aos limites tectônicos da placa, para a atmosfera. Em incêndios florestais, o Hg^0 que foi acumulado na folhagem através de deposição atmosférica úmida e seca pode ser liberado de volta para a atmosfera com uma estimativa anual de emissões, variando de 300 a 675 ton ano^{-1} segundo Gonzalez-Raymat et al (2017). Nos oceanos, o Hg^0 pode ser reemitido para a atmosfera pela redução de Hg^{2+} na coluna de água através de reações fotoquímicas e bióticas. Na crosta terrestre, a ocorrência de Hg^0 se deve basicamente à atividade geotérmica (GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

Além das fontes naturais, o mercúrio elementar também pode ser liberado no meio ambiente através de atividades antropogênicas, como mineração, processamento mineral, produção de cloro e álcalis e queima de combustíveis fósseis. Na mineração de ouro, o mercúrio líquido é empregado para separar o ouro de seu minério, formando uma amálgama. Ao aquecer a amálgama, o Hg^0 é evaporado e liberado na atmosfera enquanto o ouro permanece fixo. A mineração de ouro artesanal, mesmo em pequena escala é a principal fonte de emissão antropogênica de mercúrio para a atmosfera, com uma emissão mundial média de 727 ton ano^{-1} (MUHBUB et al., 2017; GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

Além da mineração, o acúmulo de pilhas, rejeitos e poços abertos contendo mercúrio são fontes importantes de emissão de Hg^0 . A partir do processo de fundição, o Hg^0 pode ser liberado via vapor de combustão para a atmosfera devido à sua presença em quantidades vestigiais em minérios de cobre, zinco, níquel e chumbo. O Hg^0 também é empregado como

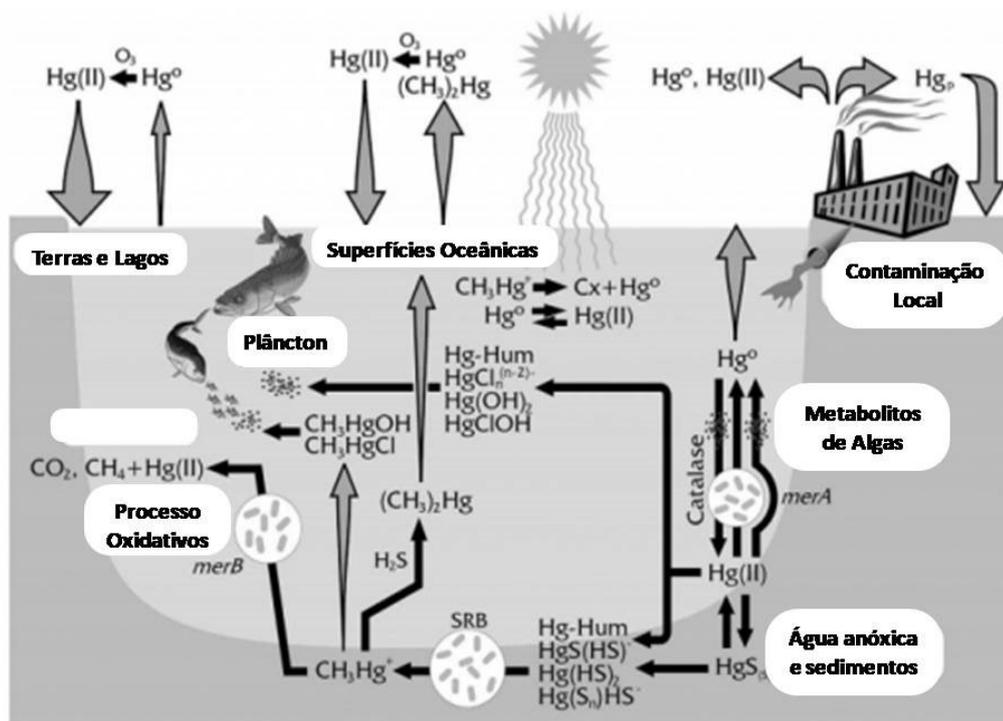
reagente auxiliar para a produção de cloro, hidrogênio e hidróxido de sódio por eletrólise de solução de salmoura. O gás cloro é formado no ânodo da célula eletrolítica e a amálgama é formada no cátodo. A amálgama é retirada da célula e decompõe-se em hidróxido de sódio e mercúrio, reagindo com a água e, subsequentemente, o mercúrio é reciclado na célula eletrolítica. No entanto, as células de mercúrio foram descontinuadas porque o processo de cloro-álcali libera este elemento no meio ambiente através de emissões atmosféricas, emissões de água e resíduos gerados que, posteriormente, são depositados em aterros sanitários (MUHBUB et al., 2017; GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

A partir da combustão de combustíveis fósseis, o mercúrio é liberado como Hg^0 no vapor de combustão na queima do carvão durante a produção de energia. Este processo também representa outra importante fonte de mercúrio para a atmosfera, com uma emissão mundial média de 475 ton ano^{-1} (MUHBUB et al., 2017; GONZALEZ-RAYMAT et al., 2017).

2.2 Distribuição das espécies do mercúrio em sistemas aquáticos

Em sistemas aquáticos, a distribuição das diferentes espécies de mercúrio é regulada por processos físicos, químicos e biológicos, os quais ocorrem nas interfaces ar/água e água/sedimento (Figura 2). A conversão entre estas diferentes formas é a base do padrão de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais, e de seu enriquecimento biológico. Sejam quais forem os processos que regulam estes ciclos, o mercúrio, que aporta nos diferentes compartimentos ambientais, pode apresentar-se como inorgânico e/ou orgânico (MICARONI; BUENO; VIEIRA, 2000).

Figura 2 - Ciclo biogeoquímico do mercúrio no meio ambiente



Fonte: THANUCI, 2013.

No ciclo biogeoquímico, o metilmercúrio e os compostos de Hg (II), dimetilmercúrio e Hg⁰ são interconvertidos nos compartimentos atmosféricos, aquáticos e terrestres, como mostrado na Figura 2 (MICARONI; BUENO; VIEIRA, 2000). Este ciclo é caracterizado pelas diversas rotas que o mercúrio pode seguir no ambiente. Dentre elas, destaca-se sua liberação do solo e da água para atmosfera, que consequentemente é seguido da deposição atmosférica de suas espécies novamente para a água e solo. Quando em contato com o solo ou sedimento, pode ocorrer sorção do mercúrio na forma sólida e de baixa solubilidade seguida de metilação/demetilação. O ciclo é completado pelas rotas de precipitação, bioconversão em formas voláteis ou solúveis, reingresso deste na atmosfera ou bioacumulação na cadeia alimentar aquática ou terrestre (Figura 2) (BISINOTI; JARDIM, 2004).

Neste ciclo, uma pequena porção do Hg⁰ que atinge a atmosfera é convertida em espécies solúveis em água (provavelmente para a forma Hg²⁺), as quais podem ser reemitidas para a atmosfera como Hg⁰, através da deposição em solo ou troca na interface ar/água. O ciclo atmosférico envolve uma retenção do Hg⁰ na atmosfera por longos períodos, consequentemente, este composto pode ser transportado através de grandes distâncias. O sedimento do fundo dos oceanos é tido como “o túmulo” onde o mercúrio é depositado na

forma de HgS, de baixíssima solubilidade. No entanto, após a sua deposição como HgS, há um equilíbrio dinâmico entre as espécies contendo Hg e, mesmo tendo um baixo produto de solubilidade (HgS (preto), $K_s = 2.10^{-53}$, HgS (vermelho), $K_s = 5.10^{-54}$), a pequena porção de íons mercúrio provenientes do HgS que sofre redissolução pode sofrer complexação de maneira a ter-se uma concentração de mercúrio total no corpo de água superior ao valor basal antes da contaminação (MICARONI; BUENO; VIEIRA, 2000).

Os sedimentos de rios, lagos e oceanos poluídos com mercúrio são perigosos, uma vez que, o mercúrio confinado pode permanecer ativo como substrato para a metilação por cerca de 100 anos, mesmo quando a fonte é eliminada. A distribuição do mercúrio nos sedimentos está relacionada com o conteúdo de carbono orgânico, argila, ferro, fósforo, potencial redox e enxofre, dentre outros. Os agentes orgânicos complexantes solúveis em água, tais como humatos e fulvatos, podem quelar as espécies solúveis e pouco solúveis na água, sendo que estes últimos precipitam-se diretamente da solução para o sedimento (BISINOTI; JARDIM, 2004).

A presença de complexos no solo aumenta a solubilidade, mobilidade e disponibilidade do mercúrio, diminuindo sua metilação. Com as chuvas, o mercúrio pode ser carregado dos sedimentos para o sistema fluvial, onde uma série de fatores poderá influir sobre sua dinâmica (BISINOTI; JARDIM, 2004).

Na atmosfera, o mercúrio pode se apresentar em três formas (mercúrio metálico, mercúrio inorgânico e dimetil mercúrio). No entanto, quando o mercúrio metálico entra em contato com a atmosfera pode ser oxidado pelo ozônio (ou outros oxidantes atmosféricos) para Hg^{2+} que por sua vez pode complexar com outros íons presentes, como o cloreto, e formar $HgCl_2$, que poderá depositar-se na água e no solo e formar CH_3Hg^+ ou volatilizar-se e retornar para a atmosfera, na forma de mercúrio metálico ou C_2H_6Hg (BISINOTI; JARDIM, 2004).

O fluxo de mercúrio na interface água e atmosfera é muito complexo, principalmente devido à oxidação do Hg^0 e formação do mercúrio gasoso dissolvido (DGM), e ainda não se tem um entendimento completo dos fatores e mecanismos que controlam a bioacumulação do Hg no ambiente aquático . (BISINOTI; JARDIM, 2004).

A utilização de cálculos termodinâmicos, relacionando os valores de pH e a concentração de cloreto, permite prever as principais espécies químicas de Hg(II) em águas

superficiais. A primeira constatação é que o Hg(II) não ocorre como íon Hg^{2+} livre, mas complexado com hidroxila formando $[\text{Hg}(\text{OH})]^+$, $\text{Hg}(\text{OH})_2$ e $[\text{Hg}(\text{OH})_3]^-$ e cloretos ($[\text{HgCl}]^-$, HgClOH , HgCl_2 , $[\text{HgCl}_3]^-$ e $[\text{HgCl}_4]^{2-}$). Estes cálculos indicam que, mesmo em águas superficiais que contém oxigênio, uma parte do Hg(II) pode estar ligada a sulfetos (S^{2-} e HS^-), que têm sido medido em nível de nanograma em águas do mar. Existe, ainda, uma fração pouco conhecida do Hg(II) ligada aos ácidos húmicos, um grupo de compostos orgânicos que constituem de 50% a 90% do carbono orgânico dissolvido nas águas naturais (BRABO, 2010).

O entendimento dos processos de transformação do Hg entre as formas elementar, iônica e orgânica em ambientes aquáticos determina, em última instância, a concentração de Hg total que permanece na água. A redução do Hg iônico para a forma elementar pode ser mediada por processos biológicos ou químicos. A participação de microorganismos neste mecanismo tem sido verificada através de experimentos laboratoriais envolvendo incubação em meios de cultura com concentrações conhecidas de Hg iônico para induzir o *mer-operon*, um mecanismo de resistência a metal nas bactérias. Outro processo, a fotorredução do Hg iônico tem sido apontado como eficiente, sendo dependente dos níveis de complexos de Hg redutíveis, além da intensidade e comprimento de onda da radiação (BRABO, 2010).

Com isso, o conhecimento do ciclo biogeoquímico do mercúrio no ambiente é de extrema importância para se entender o grau de toxicidade do mercúrio e seus compostos.

2.3 Contaminação por mercúrio e suas principais fontes

Antes de se falar em contaminação é interessante ter seu conceito bem definido, para que não seja confundido com poluição. Poluição é uma alteração ecológica provocada pelo ser humano, que prejudica, direta ou indiretamente, sua vida ou bem-estar, trazendo danos aos recursos naturais e impedimento das atividades econômicas. Enquanto que uma contaminação é a presença, em um ambiente, de seres patogênicos ou substâncias em concentrações nocivas ao ser humano, no entanto, se não resultar em uma alteração das relações ecológicas a contaminação não será uma forma de poluição (TUNDIZI, 2012).

Através do seu conceito, percebe-se que a contaminação e/ou poluição ambiental a nível mundial é um subproduto indesejável do aumento da demanda da civilização moderna por recursos naturais. Entretanto, desde o surgimento das sociedades humanas, focos

localizados de contaminação ambiental ocorreram, porém, jamais nas proporções que se verificam hoje já que praticamente, todos os ambientes do planeta encontram-se sob graus variados de contaminação. Mesmo áreas remotas, como o continente antártico, apresentam concentrações de contaminantes como o mercúrio e o chumbo, cuja distribuição é feita em escala global pelo transporte atmosférico, com concentrações acima dos níveis naturais esperados para a região. Assim, a pergunta principal das agências ambientais não é mais se um ambiente está ou não contaminado, mas em que grau ocorre essa contaminação (BRILHANTE; CALDAS, 1999; LACERDA; MALM, 2008).

A literatura divide os poluentes que mais causam danos aos ecossistemas em dois grandes grupos. O primeiro inclui substâncias presentes nos efluentes de grandes áreas urbanas, especialmente associadas à disposição imprópria de resíduos sólidos e ao tratamento inadequado ou inexistente de esgoto sanitário. Os ambientes aquáticos, como rios, estuários e áreas costeiras, são os mais afetados pelos contaminantes gerados por essas fontes. Nesse grupo, encontram-se a matéria orgânica, que resulta em um aumento da demanda bioquímica de oxigênio nos sistemas aquáticos, e o excesso de nutrientes, particularmente nitrogênio e fósforo, que promovem a proliferação de algas e plâncton em águas naturais num processo denominado eutrofização (LACERDA; MALM, 2008).

O segundo grupo, composto pelos poluentes de origem industrial e da mineração, inclui substâncias tóxicas, como metais, gases de efeito estufa e poluentes orgânicos, especialmente aqueles gerados pela queima de petróleo. Ao contrário dos contaminantes do primeiro grupo, cujo efeito é geralmente local ou, no máximo, regional, esses têm o poder de afetar o ambiente em escala global. Por exemplo, a emissão de gases de efeito estufa (especialmente dióxido de carbono e metano) e de metais (como o mercúrio e o chumbo) para a atmosfera origina-se em grande parte da geração de energia pela queima de combustíveis fósseis (LACERDA; MALM, 2008).

No Brasil, a contaminação ambiental por mercúrio é resultante, principalmente, de duas fontes, deslocadas temporal e geograficamente no país. A primeira é originada nas indústrias de cloro-soda, responsáveis pela principal importação de mercúrio para o país e pelas principais emissões para o meio ambiente. A segunda é oriunda do garimpo de ouro, localizado principalmente na Amazônia, onde é considerado um dos maiores contribuintes para a emissão deste poluente para o meio ambiente. Além dessas fontes, há que se considerar

a produção de ferro e aço, as queimadas de florestas e os processos pirometalúrgicos, conforme já mencionado (LACERDA, 1997).

No Brasil, 8 empresas produzem 1.288.584 toneladas de cloro (Cl₂) e 1.423.000 mil toneladas de soda (NaOH) em 7 Estados (ABICLOR, 2010), conforme representado na Tabela 1.

Tabela 1 - Distribuição da principal produção brasileira de cloro e soda

<i>Estado</i>	<i>Empresa</i>	<i>Produção(%)</i>
Rio Grande do Sul	ARACRUZ	1,6
Alagoas e Bahia	BRASKEM	37
Espírito Santo	CANEXUS	3,5
São Paulo	CARCOCLORO	20,9
	SOLVAY INDUPA	6,1
Bahia	DOW BRASIL	28
Rio de Janeiro	PAN-AMERICANA	0,5
Pernambuco	PRODUQUÍMICA	2,2

Fonte: MMA,2013.

Devido às questões ambientais envolvidas nas indústrias de cloro-soda, as células de mercúrio vêm sendo substituídas pelas células de membrana que, atualmente, são responsáveis pelo suprimento de quase 30% da produção mundial de cloro. Porém, diversas empresas, inclusive no Brasil, estão resistentes à conversão do processo, devido aos custos gerados pela troca desses equipamentos, e mantêm essa tecnologia obsoleta apesar da poluição que esse processo ocasiona. Na indústria de cloro-soda, podem-se empregar três tipos de tecnologia de produção, entre as quais a de mercúrio que é a mais antiga, pouco eficiente energeticamente pelo alto consumo de energia elétrica e bastante poluente (MMA, 2013).

Com o desenvolvimento e diversificação do parque industrial brasileiro, os usos do mercúrio no país variaram bastante, com destaque para as indústrias eletro-eletrônicas (lâmpadas fluorescentes, baterias), de tintas e outras indústrias químicas. O mercúrio nessas indústrias, ao contrário da indústria de cloro-soda, é liberado do processo industrial junto ao produto final, de forma que seu destino final será, provavelmente, aterros sanitários ou depósitos de resíduos sólidos (LACERDA, 1996).

Sendo assim, percebe-se que o mercúrio pode ser um problema especialmente importante nas regiões menos desenvolvidas. As ações internacionais de controle das importações e exportações deste elemento, assim como ações de controle nacional em relação

ao seu uso em atividades industriais e processos artesanais (como o garimpo), somando-se ao banimento do uso de mercúrio em produtos, quando alternativas tecnológicas já existirem e forem viáveis economicamente, são medidas de enorme valor estratégico para reduzir os níveis de mercúrio do ambiente (MMA, 2013).

2.4 Efeitos tóxicos causados pelo mercúrio

O aumento dos níveis de mercúrio no ambiente vem sendo alvo de preocupação devido ao seu potencial toxicológico e efeito cancerígeno (BUENO et al., 2011). Os efeitos da toxicidade do mercúrio no organismo humano variam conforme a taxa de ingestão, acumulação e concentração do metal no corpo e são particulamente notáveis nos rins e no cérebro, além de provocar diversos distúrbios no metabolismo celular (MUHBUB et al., 2017). Os íons deste elemento têm a capacidade de formar complexos muito fortes com grupos –SH de proteínas de modo que sua toxicidade, provavelmente, está relacionada com a inativação das proteínas nas membranas celulares (MUHBUB et al., 2017).

A intoxicação por mercúrio pode ser ocasionada de três formas: inalação de vapores que contenham este elemento; alimentos contaminados e exposição dérmica. Os vapores de mercúrio metálico presentes no ar são prontamente absorvidos através dos pulmões após inalação, enquanto os compostos inorgânicos e orgânicos de mercúrio são pouco absorvidos por essa via. No caso da absorção gastrintestinal (GI), para o metilmercúrio é quase completa, enquanto que, para o mercúrio inorgânico, é baixa (inferior a 10%). Em se tratando de exposição dérmica, a absorção do vapor é muito menor (2,6% do total absorvido através dos pulmões) do que pela via inalatória. Os sais de mercúrio inorgânico e os compostos organomercuriais também podem ser absorvidos pela pele (KUNO, 2003).

De acordo com a literatura, cerca de 90% do total de metilmercúrio absorvido encontra-se nas hemácias, geralmente adsorvido pela hemoglobina na forma de Hg^{2+} ; no plasma encontra-se ligado às proteínas plasmáticas (MARCORI, BUENO, JARDIM, 2000).

As manifestações clínicas de intoxicação por mercúrio orgânico dependem do tipo de composto de Hg envolvido. O etilmercúrio simula a neurotoxicidade do metilmercúrio, enquanto o fenilmercúrio simula a toxicidade dos sais inorgânicos de Hg (MUHBUB et al., 2017).

O mercúrio orgânico pode causar dano no sistema nervoso central, irritação nos olhos, trato respiratório e pele. Os sintomas agudos são formigamento e adormecimento dos lábios, mãos e pés, dores em articulações, alterações na visão, dificuldade na audição e distúrbios emocionais. Intoxicações severas geralmente têm sintomas irreversíveis e podem causar espasticidade, movimentos bruscos de braços, pernas, cabeça e ombros, crises de gemência, lamentações, gritos e choros. Também podem apresentar vertigem, salivação excessiva, lacrimejamento, náuseas, vômitos, diarreia e constipação (MUHBUB et al., 2017). Dados clínicos, epidemiológicos e patológicos mostram que o metilmercúrio atravessa a placenta causando intoxicação no feto. Os casos detectados em Minamata, Japão, em 1962 foram chamados de Doença Congênita de Minamata (Figura 3) (KUNO, 2003).

Figura 3 - Vítimas de Minamata pelo consumo de peixe contaminado



Fonte: ROCHA,2015.

A transferência transplacentária de compostos de metilmercúrio em humanos é bastante conhecida e é responsável pela exposição pré-natal. Comparativamente em nível sanguíneo materno, a placenta não concentra mercúrio; porém, sua permeabilidade desempenha um papel chave na determinação da relação entre a concentração materna do metal e a dos tecidos fetais. Os eritrócitos de recém nascidos, quando comparados aos dos adultos, apresentam mais metilmercúrio, provavelmente devido ao fato de que as células fetais contêm mais hemoglobina e grupos sulfídricos (KUNO, 2003).

2.5 Técnicas para determinação de Hg

O interesse em determinar mercúrio para estimar o seu real impacto no meio ambiente, principalmente, no sistema aquático, na vegetação e nos seres humanos, levou a um grande progresso no desenvolvimento de técnicas de análise de matrizes contendo este metal. Além disso, a alta toxicidade, aliada ao baixo nível de mercúrio em algumas amostras, bem como a sua natureza volátil e associação com outros compostos, faz com que sejam necessárias

técnicas bastante sensíveis e precisas para a sua determinação em diferentes matrizes (MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

Os protocolos instrumentais atuais para determinação de mercúrio incluem espectrometria de absorção atômica com vapor frio (CVAAS – *Cold vapor atomic absorption spectrometry*), espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio (CVAFS – *Cold vapor atomic fluorescence spectrometry*) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS – *Inductively coupled plasma mass spectrometry*). Além dos instrumentos acima, o analisador direto de mercúrio (DMA–*direct mercury analyzer*) proporciona uma abordagem simples e relativamente barata de determinação de mercúrio total com uma boa resistência contra interferências e sem necessidade de tratamento prévio da amostra (WANG et al., 2017). Neste tipo de análise, a amostra adicionada no amostrador automático é transportada para dentro do forno de decomposição, onde é aquecida para liberação do Hg na forma de vapor. O oxigênio transporta esses vapores de Hg para o tubo catalisador, onde as impurezas são filtradas e todo o Hg é reduzido a sua forma elementar. Estes vapores de Hg são concentrados em um amalgamador de ouro e, após aquecimento até uma temperatura de 85°C, o Hg é liberado e seu teor é determinado por espectrometria de absorção atômica. Uma observação importante acerca da DMA é a possibilidade de controlar a temperatura de aquecimento da amostra, sem modificar o software de modo que espécies de Hg de diferentes temperaturas de decomposição podem ser determinadas (JEDRUCH et al., 2018; FERREIRA et al., 2015).

Análises baseadas no método colorimétrico são consideradas as mais tradicionais para determinação de mercúrio, tendo sido bastante utilizadas devido à simplicidade, baixo custo e velocidade de análise. No entanto, tais análises sofrem interferência de diversos elementos, exigindo uma série de etapas de separação. O agente colorimétrico mais empregado nesse tipo de análise é a ditizona, que reage com o mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região do visível (490 nm). Entretanto, em uma revisão das técnicas para determinação de mercúrio feita por Chilov em 1975, já havia sido constatada a substituição dos métodos de absorção molecular pelos de absorção atômica. Todavia, este ainda é um método opcional para a análise de água potável com teor de mercúrio superior a 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (MICARONI; BUENO; JARDIM, 2000).

Já a técnica de ICP-MS é altamente sensível, multielementar e isotópica, com ampla faixa dinâmica linear (4 a 11 ordens de grandeza) e alta taxa de transferência de amostras. No

entanto, essa técnica também sofre interferências isobáricas e espectrais, que devem ser abordadas particularmente durante a detecção do Hg, além de ser uma técnica cara tanto na aquisição do equipamento quanto em sua manutenção (PANDEY; KIM; BROWN, 2015).

As técnicas que utilizam a análise de vapor a frio (CVAAS e CVAFS) são específicas e as mais empregadas para determinação de Hg, pois, este é o único elemento metálico cuja forma atômica (Hg^0) está presente em fase vapor à temperatura ambiente. O princípio da técnica consiste no uso de reagentes como cloreto estânico (SnCl_2) ou tetrahidroborato de sódio (NaBH_4), na forma iônica mais oxidada, que atuam na redução do Hg^{2+} em solução a Hg^0 em fase gasosa, o vapor de Hg é arrastado por um gás inerte através da célula de atomização e sistema de detecção do espectrômetro atômico, sem necessidade de aquecimento; daí, ser chamada de técnica de vapor frio (CV) (LÓPEZ-ANTÓN et al., 2012).

As técnicas de CV são muito mais sensíveis do que a espectrometria de absorção atômica com atomização em chama convencional, alcançando limites de detecção de Hg tão baixos quanto $0,01 - 0,2 \text{ ng mL}^{-1}$ (LÓPEZ-ANTÓN et al., 2012). Vale salientar que, mesmo nestas técnicas, a interferência também é um problema comum. Além disso, o mercúrio por se tratar de analito altamente volátil, deve-se atentar para as dificuldades de análise em virtude da necessidade de celeridade entre a etapa de manipulação de padrões e amostras e a etapa de medida no equipamento (LÓPEZ-ANTÓN et al., 2012).

2.6 Processo de adsorção

A contaminação química da água, a partir de uma gama de poluentes orgânicos e inorgânicos, desencadeou a necessidade de desenvolver tecnologias no intuito de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos. Essas substâncias, mesmo em quantidades traço, podem oferecer resistência a métodos de degradação biológica e são removidas efetivamente por tratamentos físico-químicos (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção tornou-se, então, um dos procedimentos mais populares para este fim, ganhando importância como um processo de separação e purificação, nas últimas décadas. A adsorção possui importância tecnológica e biológica, com aplicações práticas na indústria e na preservação ambiental, tornando-se uma ferramenta útil por apresentar uma grande eficácia na remoção de metais traço a partir de soluções aquosas (NASCIMENTO et al., 2014). As vantagens da adsorção se devem também ao fato de que alguns métodos utilizados para a

remoção de metais de corpos aquáticos (como precipitação, seguido de coagulação, ou filtração por membrana) vêm se tornando inviáveis devido ao volume de lama produzido e baixo rendimento na remoção de metais traço, ou serem de alto custo, limitando seus usos na prática (COELHO et al., 2014).

A adsorção foi definida por Kayser, em 1881, como um processo espontâneo no qual as moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gás, podem acumular-se espontaneamente sobre uma superfície sólida (CASTRO, 2009). Neste processo, uma vez que os componentes adsorvidos concentram-se sobre uma superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção. Por isso, geralmente, os adsorventes são sólidos porosos. A espécie que se acumula na interface do material é normalmente denominada de adsorvato ou adsorbato; e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO et al., 2014). Logo, os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície adsorvente e os elementos retidos pela superfície.

As moléculas, ions e os átomos podem aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas. Se as interações entre o adsorbato e o adsorvente são forças do tipo dipolo-dipolo ou dipolo induzido, a adsorção é física, ou fisissorção. O calor de adsorção é pequeno, da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. Essa energia é insuficiente para promover o rompimento de ligações e as espécies mantêm sua identidade. A adsorção física é reversível, no entanto, a dessorção é dificultada quando o adsorvente tem muitos poros ou capilares (NASCIMENTO et al., 2014).

Na adsorção química ou quimissorção, ocorre a formação de uma ligação química entre o adsorvente e a molécula adsorvida. Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes, geralmente irreversíveis (ligações iônicas ou covalentes polares). A energia envolvida é muito maior que na adsorção física e ocorre a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Uma vez que os fenômenos de adsorção resultam de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química, diversos fatores influenciam o processo, a exemplo da área superficial, das propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e o pH do meio (NASCIMENTO et al., 2014).

Dentre os materiais empregados para adsorção, em sua maioria, são copolímeros sólidos com estruturas altamente porosas destinadas a adsorver e dessorver uma grande variedade de moléculas e compostos com estruturas complexas em sua superfície (SIYAL et al., 2018). Há, ainda, os adsorventes sintetizados em laboratório, como o apresentado ao longo deste estudo, adsorventes oriundos de resíduos de produção, que assumem novo valor dentro da cadeia de produção, como, por exemplo, as resinas de aluminossilicato e de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno e os adsorventes naturais, que, em geral, são obtidos a partir de resíduos da natureza, como cascas de frutos, bagaço de cana-de-açúcar, etc.

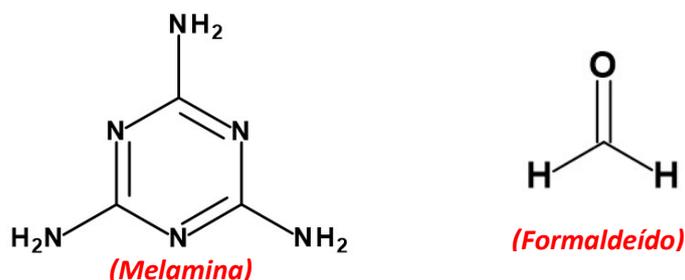
2.7 Resinas à base de melamina utilizadas como adsorventes na adsorção de metais em solução

Entre os materiais utilizados como adsorventes, o carvão ativado se destaca, sendo ele o adsorvente mais utilizado para a remoção de poluentes das águas residuais devido à sua alta área superficial, estabilidade e durabilidade. A síntese cara e a difícil regeneração limitam sua aplicação no tratamento de águas residuais em grande escala. Portanto, a busca por um adsorvente altamente eficiente, ecológico e econômico está sempre em expansão (SIYAL et al., 2018).

Neste sentido, há que se destacar o uso de resinas sintetizadas em laboratório, pois, além de poderem apresentar menor custo em relação aos suportes sólidos comerciais, podem assumir funções ainda não exploradas, a depender da aplicação à qual se destinam, especialmente, se tratando de matrizes ambientais, conforme apresentado neste trabalho.

Um material resinoso que vem sendo estudado nas últimas décadas são as resinas à base de melamina e formaldeído (Figura 4), também chamadas de resinas amino, pertencentes à classe dos polímeros termoendurecidos, cuja rigidez não se altera a temperaturas relativamente elevadas. Estas resinas são compostas por moléculas quelantes ligadas a um polímero cuja a estrutura é formada por grupos nitrogenados (VO et al., 2008; DOGUTAN; FILIK; TOR, 2003). Elas são caracterizadas por apresentarem superfícies relativamente porosas, possuírem baixa solubilidade em água e poderem ser encontradas de forma fácil, uma vez que estão disponíveis comercialmente para diferentes utilizações, sendo seu principal uso nas indústrias de madeira para a fabricação de contraplacados, laminados, compósitos, materiais de moldagem, materiais para instalações elétricas e a produção de utensílios de mesa de campismo (VO et al., 2008).

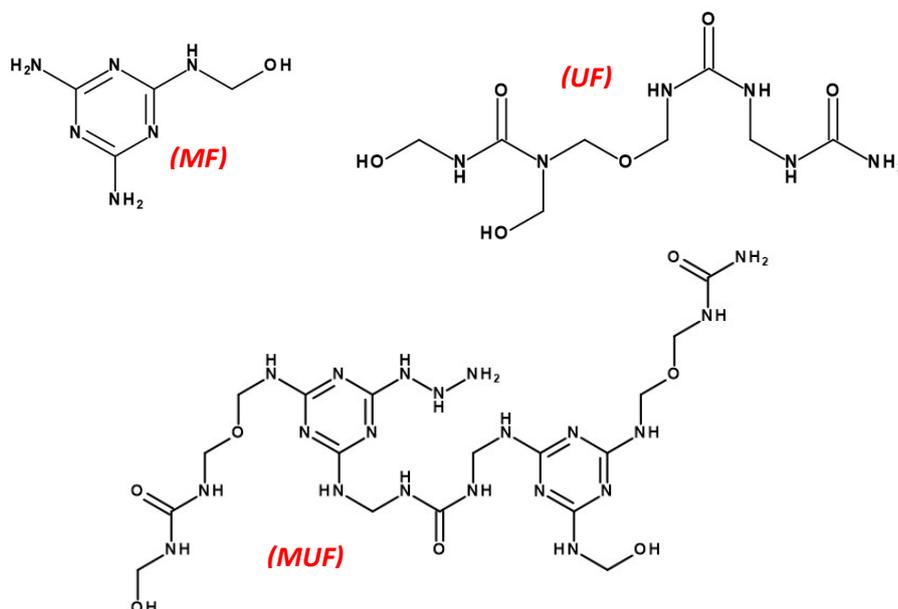
Figura 4 – Fórmula estrutural dos compostos melamina e formaldeído.



Fonte: Autor, 2019.

As três principais resinas amino utilizadas comercialmente são ureia-formaldeído (UF), melamina-formaldeído (MF) e MUF (Figura 5). Alguns outros grupos importantes de resinas são o fenol-formaldeído, o tanino-formaldeído, o fenol-resorcinol-formaldeído e o di-*p*-fenileno isocianato de metilo (SILVA et al., 2015).

Figura 5 – Fórmulas estruturais das três resinas mais utilizadas pela indústria de madeira, UF, MF e MUF



Fonte: Autor, 2019.

Um relatório recente destacou que a Ásia lidera o consumo de resinas amino, sendo a China o maior consumidor no mercado global; seguida pela Europa e América do Norte. A

demanda por resinas amino, especialmente para produtos de madeira, depende do grau de atividade de construção e da situação geral das economias regionais (SILVA et al., 2015).

Dentre as resinas amino, a resina UF é a mais produzida e consumida, porém sua principal desvantagem é a falta de resistência a condições de alta umidade, especialmente quando combinadas ao calor. Por outro lado, a resina MUF é um produto importante, porque a adição da melamina confere melhores propriedades à resina, que se torna de alta performance. A resina MUF é mais barata que a resina MF, porém mais cara que a resina UF, no entanto, diversos trabalhos científicos sugeriam a resina MUF como uma alternativa tecnicamente viável para substituir a resina UF, em termos de melhoria nas propriedades e aplicação em situações de contaminação ambiental (SILVA et al., 2015; PAIVA, 2010).

O formaldeído, componente principal de uma resina amino, tem sido bastante investigado ao longo das últimas quatro décadas devido à grande ambivalência, com relação a sua toxicidade. Por um lado, este é necessário para induzir o endurecimento do produto final e, por outro lado, estudos têm confirmado que o mesmo é prejudicial à saúde. Este composto é altamente reativo e combina facilmente com as proteínas do corpo humano causando inflamações nas mucosas da boca, olhos e pele. A presença de uma pequena concentração de formaldeído no ar pode provocar irritações desagradáveis nos olhos e nariz sem danos permanentes nos mesmos. Sendo a emissão de formaldeído no ar um dos principais problemas ambientais das resinas à base de formaldeído, o aumento do teor de melamina na resina MUF, provoca diminuição na emissão deste composto carbonílico no ambiente (SILVA et al., 2015).

Muitos grupos de pesquisa do mundo vêm utilizando a resina MUF para separar metais de soluções aquosas, uma vez que essas resinas possuem grupos funcionais de agentes quelantes, como átomos doadores de elétrons (N e O). Porém, outros grupos de pesquisa vêm substituindo a ureia (Figura 6), utilizada para sintetizar a resina MUF, pela tiourea (Figura 6), para formar a resina MTF. Resinas contendo enxofre em sua estrutura foram sintetizadas e amplamente utilizadas na pré-concentração, separação, purificação e recuperação de metais preciosos (como Au, Ag e Pt) e outros metais (como Cd, Pb, Cu e Hg). Além disso, polímeros ligados covalentemente com grupos funcionais doadores de densidade de carga eletrônica contendo átomos de enxofre foram aplicados para a sorção seletiva de metais nobres (BIRINCI; GÜLFEN; AYDIN, 2009; LIU et al., 2018; LEI; FRAZIER, 2015; AYDI; IMAMOGLU; GÜLFEN, 2008; MONIER; ELSAYED; ABDEL-LATIL, 2015).

Figura 6 – Fórmula estrutural dos compostos ureia e tioureia.



Fonte: Autor, 2019

Resinas amino que possuem grupos funcionais doadores de densidades de carga eletrônica contendo em sua estrutura átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio são muito eficientes na quelação de metais preciosos de acordo com a teoria ácido-base de Pearson. Os íons metálicos moles, como por exemplo, Au^{3+} , Ag^+ e Pd^{2+} , apresentam afinidade com bases moles contendo átomos doadores, como $\text{O} < \text{N} < \text{S}$. Por outro lado, íons de metais duros, como por exemplo Fe^{3+} e Al^{3+} , apresentam afinidade por bases duras com átomos doadores como $\text{O} > \text{N} > \text{S}$, de acordo com a teoria de Pearson. (BIRINCI; GÜLFEN; AYDIN, 2009; MONIER; ELSAYED; ABDEL-LATIL, 2015).

2.8 Técnicas de caracterização de materiais

Diferentes técnicas instrumentais podem ser empregadas para a caracterização de um material. Em geral, a variedade das técnicas e número de análises dependem da informação desejada, entretanto, há que se considerar que, pelo fato de não haver nenhuma técnica auto-suficiente, se faz necessária a associação das informações complementares que estas oferecem. As características do material sob análise, a infraestrutura disponível e o emprego deste material são aspectos de maior relevância ao se definir as etapas da caracterização.

A seguir, são apresentadas as principais técnicas de caracterização empregadas para materiais sólidos.

2.8.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) é uma técnica termoanalítica que fornece informações características sobre o comportamento de materiais

diante de um aumento progressivo de temperatura. Ao longo da análise, é possível acompanhar a variação da massa da amostra em função da programação de temperatura à qual é submetida (IONASHIRO, 2004).

A TGA é muito utilizada para determinar a temperatura de estabilidade térmica e avaliar a pureza da amostra (SCHOELER, 2016). Nesse tipo de análise, a amostra é inserida em um ambiente cuja temperatura é controlada por um dispositivo programador e suas alterações são monitoradas através de um transdutor adequado que produz um sinal elétrico de saída análogo à transformação ocorrida. Este sinal de saída, após a amplificação adequada, é identificado por um visor para registro (IONASHIRO, 2004).

O programador de temperatura pode ser ajustado para manter a temperatura da amostra constante (operação isotérmica) ou fazer com que a sua temperatura varie linearmente com o tempo. A razão de aquecimento pode e deve ser ajustada de acordo com as peculiaridades das transformações que a amostra deverá sofrer (IONASHIRO, 2004).

A termogravimetria pode ser aplicada em diversos segmentos, como estudos da decomposição térmica de substâncias orgânicas, inorgânicas, além de diversos tipos de materiais como: minerais, minérios, carvão, petróleo, madeira, polímeros, alimentos, materiais explosivos, entre outros. Pode ser aplicada, ainda, para a verificação da velocidade de destilação e evaporação de líquidos, e de sublimação de sólidos, assim como é possível utilizar essa técnica para estudar sobre corrosão de metais em atmosferas controladas, em faixas muito amplas de temperatura (SCHOELER, 2016).

2.8.2 Espectroscopia de absorção molecular no infravermelho

A espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de identificação e caracterização empregada a uma variedade de estudos de compostos orgânicos, poliméricos e inorgânicos (SANCHES, 2009).

Ao caracterizar estruturas e grupos funcionais presentes na amostra, a FTIR permite a identificação de modo a originar uma espécie de impressão digital do composto em análise. Esta identificação de grupos químicos nos espectros é realizada mediante comparação com tabelas que apresentam as principais ligações químicas ou grupos, assim como a longitude de onda aproximada em que ocorrem (SCHOELER, 2016).

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, cobrindo o intervalo espectral (faixa útil) de, aproximadamente, 12500 a 200 cm^{-1} . Esta ampla faixa está subdividida em três regiões: o infravermelho próximo (NIR – *near infrared*), 12500 - 4000 cm^{-1} ; infravermelho médio (MIR – *mean infrared*), 4000-400 cm^{-1} e infravermelho distante (FIR – *far infrared*), 400-200 cm^{-1} . A região MIR é a mais utilizada na caracterização de moléculas orgânicas e poliméricas (SANCHES, 2009).

2.8.3 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, particularmente na física; engenharia e ciências de materiais; engenharias metalúrgica, química e de minas; além de geociências, dentre outros (LIMA, 2010).

A escolha da técnica de DRX, como uma técnica para caracterizar um material se faz pela sua simplicidade e rapidez, sendo esta técnica não destrutiva e com alto grau de confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina (LIMA, 2010; SCHOELER, 2016). A caracterização micro-estrutural de materiais cristalinos e semicristalinos fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como informações sobre seu tamanho e sobre a orientação dos cristais em um polímero (SCHOELER, 2016).

2.8.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica tem sido uma ferramenta de trabalho utilizada pelos pesquisadores em várias áreas de concentração, uma vez que ela abrange um conjunto de técnicas que possibilitam a caracterização da morfologia do material, composição química e determinação da estrutura atômica, tanto de metais, cerâmicas e polímeros, como de espécies biológicas. A escolha do tipo de microscopia eletrônica dependerá do objetivo de cada observação. No caso de maiores resoluções, é recomendado utilizar a microscopia eletrônica de transmissão (MET), o que requer, na maioria das vezes, a ultramicrotomia de filmes finos em amostras sólidas, podendo causar uma série de riscos indesejáveis à análise do material. Em contraste, a MEV permite observações diretas das estruturas poliméricas sendo a principal

vantagem, o método simples de preparação, na maioria dos casos. Contudo, sua resolução é inferior à da MET e, muitas vezes, não é possível obter informações conclusivas acerca da estrutura e morfologia do material (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

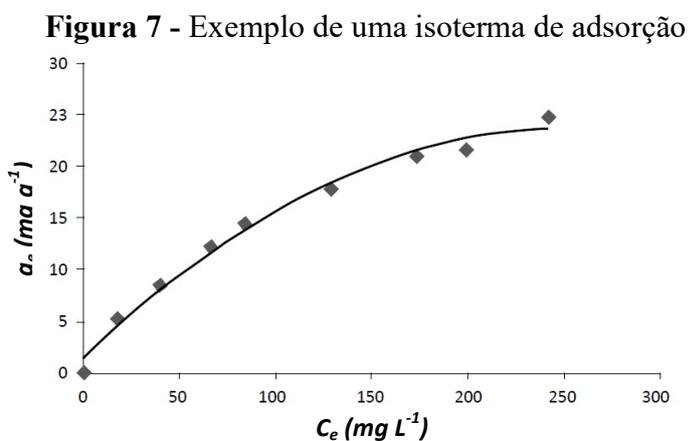
A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é utilizada em várias áreas do conhecimento, incluindo a mineralogia. O uso desta técnica vem se tornando mais frequente por fornecer informações detalhadas, com aumento de até 300.000 vezes. A imagem eletrônica de varredura é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material em análise, sob condições de vácuo. A incidência do feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, assim como de raios X característicos e de catoluminescência. A imagem eletrônica de varredura representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pelo material analisado (DUARTE, L. C. et al., 2003).

A possibilidade de caracterização da microestrutura pode ser realizada em uma escala de dimensões variando de alguns milímetros a frações nanométricas. A MEV é utilizada para estudar as superfícies dos materiais poliméricos tais como, plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

2.9 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é um requisito importante para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Quando uma determinada quantidade de um adsorvente entra em contato com um dado volume de líquido, contendo um soluto adsorvível, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja alcançado. Isto é, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Nesse estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (NASCIMENTO et al., 2014).

Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção (q) versus a concentração de soluto na fase líquida (C_e) (Figura 7) podem ser obtidos a partir de dados experimentais. Esse tipo de gráfico é chamado de isoterma de adsorção, e com ele é possível determinar, através de abordagem matemática, a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, através das isotermas de adsorção é possível determinar a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto, ou seja, se a separação requerida pode ser obtida ou não (COELHO et al., 2014).



Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Por meio das isotermas de adsorção é possível verificar se o adsorvente será economicamente viável para a purificação do líquido. O cálculo da quantidade de metal adsorvido baseia-se em um balanço de massa do sistema de adsorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da sorção da biomassa e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (COELHO et al., 2014).

A obtenção de uma isoterma de adsorção é um processo simples em que uma massa de adsorvente é adicionada em um determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é atingido, tem-se a concentração final de soluto na solução em equilíbrio (C_e , em gramas ou mol por litro de solução) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q , em massa ou mol de adsorvato por unidade de massa de adsorvente). Desse modo, é possível obter um gráfico de q versus C_e . Contudo, precisa-se saber como obter o valor das variáveis C_e e q . Para obter os valores de C_e , após o equilíbrio ser atingido, separa-se o adsorvente da solução, utilizando um

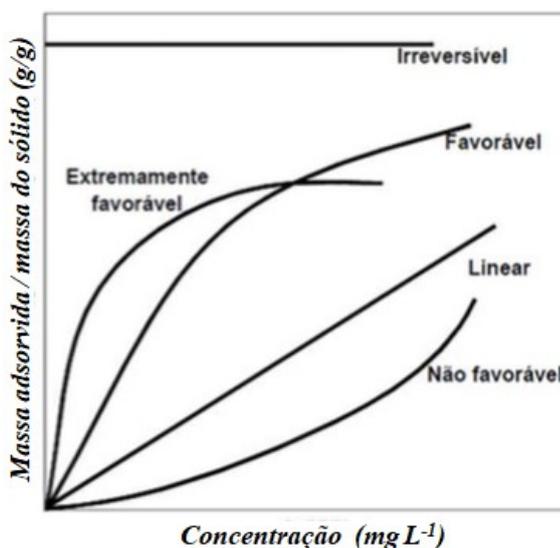
filtro de membrana, papel de filtro ou por centrifugação, e analisa-se a solução sobrenadante para determinar a concentração residual de adsorvato (C_e). Esta pode ser determinada por técnicas analíticas (dependendo do adsorvato utilizado) tais como cromatografia gasosa ou líquida, espectrofotometria no ultravioleta ou visível, espectrometria de absorção ou emissão atômica, espectrometria de fluorescência, dentre outras técnicas analíticas. Já para obter valores de q , deve-se fazer um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato no adsorvente deve ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução, ou, em termos matemáticos, de acordo com a equação 1 (NASCIMENTO et al., 2014):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{equação 1})$$

Após as determinações de q e C_e , pode-se construir um gráfico dos valores de q versus C_e (q na ordenada e C_e na abscissa), o qual tem como resultado um gráfico de uma isoterma de adsorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato dos ensaios serem realizados à temperatura constante, isto é, sob condições isotérmicas.

Os gráficos assim obtidos podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 8. De acordo com esta figura, é possível obter uma previsão quanto ao favorecimento da adsorção com base nos perfis apresentados. Uma maior inclinação indica maior capacidade adsorvente em virtude da uma variação mais expressiva na concentração do soluto presente na solução em análise.

Figura 8—Exemplos de formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de NASCIMENTO et al., 2014.

Analisando as diversas formas de isotermas, pode-se obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção. Com uma isoterma linear, é possível observar que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Já a isoterma favorável informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração do adsorvato na fase líquida em equilíbrio, no caso da extremamente favorável é ainda mais elevada e a desfavorável revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. (NASCIMENTO et al., 2014).

Muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de q versus C_e . Dentre essas, pode-se citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin–Radushkevich (COELHO et al., 2014).

Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Suas maiores utilizações são devido ao fato de se prever a capacidade máxima de adsorção do material (modelo de Langmuir) e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais. Além disso, o fato de apresentarem dois parâmetros torna mais fácil a sua utilização. Equações de isotermas envolvendo três ou mais parâmetros dificilmente são utilizadas por requererem o desenvolvimento de métodos não lineares, contudo alguns autores o fizeram em seus trabalhos (NASCIMENTO et al., 2014).

2.9.1 Modelo matemático de Langmuir

Langmuir desenvolveu um modelo simples para tentar prever o grau de adsorção de um gás sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa, como uma função da pressão do fluido. É, provavelmente, o modelo mais conhecido e aplicado, sendo amplamente utilizado para descrever o comportamento do adsorvato no equilíbrio para os mais diversos sistemas (NASCIMENTO et al., 2014; COELHO et al., 2014).

O modelo pressupõe que as forças que atuam na adsorção são similares em natureza àquelas que envolvem combinação química. Langmuir utiliza o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção, ou seja, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do

adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície (NASCIMENTO et al., 2014; COELHO et al., 2014).

Langmuir considera que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície e que as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e que quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tão pouco entre elas e o meio (COELHO et al., 2014).

O modelo está baseado teoricamente em três hipóteses: (1) A adsorção não pode ir além do recobrimento de uma monocamada; (2) todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é homogênea; e (3) a capacidade de uma molécula de ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (NASCIMENTO et al., 2014; COELHO et al., 2014).

O modelo matemático de Langmuir calcula as constantes de q_{\max} e K_L de Langmuir, onde q_{\max} está relacionada com a capacidade de adsorção do material em estudo, sendo expressa em massa (mg) do adsorvato por massa (g) de adsorvente, tendo relação direta com a monocamada adsorvida sobre a superfície, ou seja, q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção. Por sua vez, K_L é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorvato relacionada com a energia livre de adsorção. A equação 2 representa a isoterma de Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014; COELHO et al., 2014).

$$q = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + (K_L C_e)} \quad (\text{equação 2})$$

Além disso, os parâmetro de adsorção, q_{\max} e K_L , podem ser determinados transformando a equação 2 em sua forma linearizada (equação 3).

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Q_{\max} K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (\text{equação 3})$$

2.9.2 Modelo matemático de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução através de

características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada (NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo considera o sólido heterogêneo e a distribuição exponencial para caracterizar os tipos de sítios de adsorção, com diferentes energias adsorptivas. Teoricamente é possível interpretar a isoterma em termos de adsorção em superfícies energeticamente heterogêneas (COELHO et al., 2014).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich, expresso na equação 4, são constantes que dependem de diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular em estudo. Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “ K ” é indicativa da extensão da adsorção e o expoente “ n ” do grau de heterogeneidade da superfície entre a solução e concentração. O expoente “ n ” também fornece uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável, sendo valores de “ n ” no intervalo de 1 a 10 representativos de condições de adsorção favoráveis (COELHO et al., 2014).

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n} \quad (\text{equação 4})$$

A equação 5 representa a linearização da equação 4.

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n}(\log(C_e)) \quad (\text{equação 5})$$

Assim, para a determinação dos parâmetros K_F e $1/n$, a partir de regressão linear, um gráfico de $\log(q_e)$ versus $\log C_e$ fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$.

Analisando os pressupostos sugeridos pelo presente modelo e sua equação, é interessante comentar que o modelo de Freundlich não impõe qualquer exigência de que a cobertura da superfície deve se aproximar de um valor constante, correspondente à formação de uma monocamada completa, à medida que C_e aumenta. Além disso, a forma da equação mostra que o valor de q pode continuar a aumentar, à medida que C_e aumenta. Contudo, analisando o processo de adsorção, percebe-se que isso é fisicamente impossível, podendo-se concluir que dados experimentais que possuem elevados valores de C_e não são bem ajustados à equação de Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014).

A equação de Freundlich sugere uma distribuição de energia para os sítios de adsorção essencialmente exponencial, ao invés do tipo uniforme considerado pela equação de

Langmuir. De acordo com a literatura, há evidências experimentais de que as distribuições de energia talvez não sejam estritamente do tipo exponencial. Assim, considera-se que alguns sítios são altamente energéticos e a interação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e,consequentemente, a interação se dá de forma mais fraca (NASCIMENTO et al., 2014).

3. JUSTIFICATIVA

A toxicidade do Hg levou ao estabelecimento de legislações ambientais referentes às concentrações máximas permissíveis em água potável e no meio ambiente para este elemento. Um órgão fiscalizador desses agentes no meio ambiente, aqui no Brasil, é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o qual estabeleceu na Resolução 357/2005, para águas doces classe I, a concentração máxima permitida de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Posteriormente, na Resolução 420/2009, o CONAMA indica que a máxima concentração permitida de Hg total para águas subterrâneas é de $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Entretanto, a legislação brasileira ainda não apresenta limites referentes às diferentes espécies de mercúrio presentes no ambiente.

A elevada toxicidade associada aos baixos limites estabelecidos pela legislação demandam o desenvolvimento de materiais capazes de remover o mercúrio de corpos d'água associados à quantificação deste analito por meio de técnicas analíticas de elevada sensibilidade. Desta forma, as resinas iônicas, cujas propriedades podem ser otimizadas através de novas sínteses que potencializem a interação com espécies de interesse são uma alternativa interessante na proposta de remoção deste poluente do ambiente aquático. Um exemplo de resina já empregada com sucesso tem sua estrutura à base de melamina com formaldeído e diferentes funcionalizadores. Este tipo de resina, bastante conhecido no mercado, devido à baixa solubilidade em água, é capaz de interagir facilmente com íons metálicos devido ao número de grupos doadores de elétrons. Entretanto, outras possibilidades de síntese, que viabilizem melhor interação da resina com os analitos à medida que esta é funcionalizada com diferentes grupamentos orgânicos, se caracterizam como uma alternativa promissora, conforme explorado no presente trabalho. Em se tratando de aplicabilidade destas amino resinas em matrizes ambientais, em Maceió, se destaca o Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM), que vem sofrendo degradação da qualidade ambiental em virtude de ações antrópicas de pequeno a grande porte, de modo que a preservação deste ambiente necessita de atenção especial, principalmente por se tratar de um berçário biológico, que atende à subsistência de muitas comunidades do estado de Alagoas.

4. OBJETIVOS

4.1 Geral

Sintetizar e caracterizar uma resina à base de melamina para remediação de mercúrio em amostras ambientais.

4.2 Específicos

- i. Sintetizar uma resina a partir da reação da melamina com ureia ou tiourea e formaldeído.
- ii. Caracterizar a resina por meio das principais técnicas de caracterização: TGA, DRX, BET e MEV.
- iii. Avaliar a capacidade de interação da resina com padrões aquosos de Hg(II).
- iv. Estimar a capacidade máxima de adsorção da resina por meio do uso de soluções padrão de Hg^{2+} .
- v. Avaliar a capacidade de interação da resina MTF com diferentes espécies de mercúrio (Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$, PhHg^+) por meio de adsorção.
- vi. Aplicar a resina MTF em amostras aquosas do complexo lagunar Mundaú-Manguaba.

5. EXPERIMENTAL

A limpeza de vidrarias e preparo de soluções foram realizadas com água ultrapura ($18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$), Mater System MS2000, Gehaka (São Paulo, Brasil).

5.1 Descontaminação de materiais

Todas as vidrarias e tubos de polietileno utilizados nos experimentos foram lavados com água ultrapura e imersos em banho ácido (HNO_3 10 % v/v) por no mínimo 12h. Ao retirar do banho ácido, o material foi lavado novamente com água ultrapura e seco à temperatura ambiente sobre bandejas previamente descontaminadas.

5.2 Reagentes e preparo das soluções

Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítico. Soluções padrão de cada espécie de Hg foram preparadas a partir de seus respectivos padrões comerciais. Hg(II) inorgânico foi preparado a partir da solução padrão de HgO QHEMIS (São Paulo, Brasil).

Na síntese da resina MTF, foram utilizados os seguintes reagentes e soluções: 0,0198 mol de melamina BASF (Ludwigshafen am Rhein, Alemanha), 0,0198 mol de tioureia, Synth (São Paulo, Brasil), 0,099 mol de formaldeído, J. T. Beker (Cidade do México, México), solução de NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$, Dinâmica (São Paulo, Brasil) e solução de HCl $0,1\text{ mol L}^{-1}$ a partir de uma solução de HCl 12 mol L^{-1} , Merck (Darmstadt, Alemanha). A síntese da resina MUF foi realizada com os mesmos reagentes acima, com exceção da tioureia, que foi substituída por 0,0198 mol de ureia, Synth (São Paulo, Brasil).

Para quantificação das espécies de mercúrio por CVAFS, foram preparadas, a cada dia de análise, as seguintes soluções: HCl 5% (v/v), SnCl_2 2% (m/v), Synth, solubilizado em $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de HCl, solução de ácido ascórbico 12% (m/v), Synth, solução de KBr $0,2\text{ mol L}^{-1}$, QHEMIS, e solução de KBrO_3 $0,0333\text{ mol L}^{-1}$, Química Fina LTDA (São Paulo, Brasil).

5.3 Síntese das resinas

A resina melamina-formaldeído-tioureia foi sintetizada através da reação de melamina, formaldeído e tioureia, de acordo com método descrito na literatura (BIRINCI; GÜLFEN; AYDIN, 2009). As quantidades de reagentes utilizadas foram 2,5 g (0,02 mol) de

melamina, 8,03 g (0,1 mol) de solução aquosa de formaldeído a 37% e 1,51 g (0,02 mol) de tiourea, de modo que a razão molar de melamina:formaldeído:tiourea fosse 1:5:1. Inicialmente, a solução de melamina e tiourea foi adicionada no balão reacional imerso em banho-maria sobre um agitador magnético com controle de temperatura, Global Trade Technology (São Paulo, Brasil). Em seguida, foi adicionado o formaldeído e o sistema foi aquecido até 80°C, com posterior ajuste do pH da mistura reacional com uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até completa solubilização dos reagentes sólidos. Após esta etapa de dissolução, 1 mL de solução de HCl 5 mol L⁻¹ foram adicionados ao balão reacional como catalisador ácido. A resina obtida foi recolhida por filtração e lavada, primeiro com solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ e, depois, com água destilada. O material filtrado foi seco a 80°C por 4 horas e moído com o auxílio de um pistilo e almofariz de porcelana. Em seguida, a resina em pó foi lavada com água destilada e seca a 80°C por 4 horas, tendo sido este procedimento repetido duas vezes. A resina MTF sintetizada foi utilizada em todos os estudos experimentais.

A resina MUF foi sintetizada da mesma forma que a resina MTF, tendo como diferença a substituição da tiourea por ureia, na mesma quantidade de matéria.

5.4 Caracterização das resinas

Para as análises de TGA e BET, as resinas foram inicialmente secas a 80°C durante 4 horas. Em seguida, para cada técnica, adotou-se o procedimento peculiar descrito a seguir.

5.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas das resinas MTF e MUF foram obtidas com o auxílio de um equipamento DISCOVERY series TA SDT650 (Newcastle, Inglaterra), cujas principais condições de análise estão expressas na Tabela 2. Após o estudo inicial, foi realizado um estudo de higroscopicidade da resina MTF em período de 0 a 96 h de exposição à atmosfera ambiente. Para tanto, foi realizada uma nova síntese da resina e, após a etapa de secagem a 75 °C, durante duas horas, foram coletadas massas da mesma nos tempos 0, 3, 24 e 96 horas.

Tabela 2 - Condições de análise das resinas MUF e MTF por TGA

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Rampa de aquecimento	10 – 1500 °C
Massa da amostra	~ 8 mg
Material de porta-amostra	Alumina 90 µL
Gás 1	Nitrogênio
Gás 2	Ar-sintético
Vazão de nitrogênio	50 mL min ⁻¹

Fonte: Autor, 2019.

5.4.2 Estudo das Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio– Método BET

No estudo das isotermas de adsorção-dessorção, a área superficial, o volume e o diâmetro do poro foram determinados usando o método de BET (Brunauer, Emmert e Teller) por meio do equipamento NOVA 2200 (*Ashland, EUA*), de acordo com as condições expressas na Tabela 3.

Tabela 3 - Condições de análise das amostras de resina MUF e MTF por BET

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Gás de análise	Nitrogênio
Massa de amostra	0,0166 g
Remoção de resíduos de água	250 °C sob vácuo durante 4 horas
Temperatura para o experimento de adsorção / dessorção	-196 °C

Fonte: Autor, 2019.

5.4.3 Difração de raiosX (DRX) de pó

Os difratogramas de raios X foram obtidos através do método do pó, em equipamento Shimadzu DRX 7000 (Kyoto, Japão), cujas condições experimentais estão expressas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de análise das amostras de resina MUF e MTF por DRX

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Tubo de radiação	Cu
Corrente	30 mA
Voltagem	30 kV
Ângulo de varredura	3 – 90°
Velocidade de varredura	2° min ⁻¹

Fonte: Autor, 2019.

5.4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram lixadas utilizando-se lixas de carbono de silício e posterior polimento eletrônico. As análises foram realizadas em um equipamento TESCAN modelo VEGA3 (*Brno*, República Checa), sob as condições expressas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições de análise das amostras de resina MUF e MTF por MEV

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Recobrimento	20 nm ouro
Tensão de aceleração de elétron	15 kV
Aumento	79x , 335x , 1430x e 3640x

Fonte: Autor, 2019

5.5 Quantificação de Hg por CVAFS

A quantificação de Hg foi realizada por CV AFS, nas condições previamente otimizadas para amostras ambientais de água realizadas pelo próprio grupo de pesquisa do Laboratório de Instrumentação e Desenvolvimento em Química Analítica (LINQA).

O procedimento consistiu na preparação prévia da solução de análise, onde foi adicionada, no tubo de reação (tubos de vidro), um determinado volume de alíquotas da solução de mercúrio (padrão ou amostra, após os procedimentos de adsorção), 1,5 mL de HCl 5% (v/v), 0,2 mL de uma mistura contendo Br^- e BrO_3^- (com concentrações de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,0333 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente), 0,03 mL de solução de ácido ascórbico 12% (m/v) e água ultrapura para completar o volume da solução final de 10,0 mL. As curvas analíticas na faixa de $0,02$ a $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, para concentrações de Hg(II) abaixo de $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, e $0,1$ a $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, para concentrações de Hg(II) acima de $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, foram preparadas com soluções padrão de mercúrio (Hg(II) , CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ e PhHg^+) e as análises foram realizadas no espectrômetro de fluorescência atômica com vapor frio (CVAFS) PS Analytical, modelo 10.055 Millennium Merlin (Flórida, EUA). As condições instrumentais utilizadas, baseadas no manual de equipamento, estão demonstradas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condições instrumentais para quantificação de Hg por CV AFS

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Comprimento de onda (nm)	253,7
Modo de medição	Altura do pico
Fluxo do HCl (mL min ⁻¹)	9,0
Fluxo do SnCl ₂ (mL min ⁻¹)	4,5
Tempo de delay (s)	15
Tempo de análise (s)	40
Tempo de memória (s)	60
Curva de calibração - faixa (µg L ⁻¹)	0 – 2
Ganho	100

Fonte: Autor, 2019.

5.6 Estudo do efeito do pH na adsorção

Nos experimentos para o estudo de efeito do pH no equilíbrio de adsorção, entre a resina MTF e Hg²⁺, foram adicionados, em erlenmeyers, 200 mg de resina em 100 mL de solução de Hg²⁺ (50 µg L⁻¹) em condições de pH 5,0; 7,0 e 9,0. Os erlenmeyers foram fechados com *parafilm* (Winsconsin, EUA) e mantidos sob agitação (400 rpm), à temperatura de 20°C, durante 120 minutos. Em seguida, uma alíquota de 10 mL da mistura foi filtrada com auxílio de uma membrana de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 µm para posterior análise por CVAFS.

5.7 Estudo da cinética de adsorção para a espécie de Hg(II)

Para o estudo da cinética de adsorção, utilizou-se o método estabelecido por Nascimento et al. (2014) e Liu et al. (2018). Resumidamente, foram adicionados, em um erlenmeyer, 250 mg de resina (MTF ou MUF), 250 mL de solução de Hg(II) (2 µg L⁻¹) a pH 7,0. O sistema foi mantido sob agitação em um agitador modelo AJX-SK 180 da Micronal (Recife, Brasil) a 20°C e velocidade de 400 rpm. As alíquotas das soluções padrão (12,0 mL) foram retiradas nos tempos de 1, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 80, 100, 120, 150 e 180 min. Tais alíquotas foram filtradas conforme descrito no tópico anterior e analisadas por CVAFS. A quantidade de Hg(II) adsorvido, Q_t (mg g⁻¹), no tempo t , foi calculada através da equação 6:

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (\text{equação 6})$$

onde C_0 e C_t (mg g⁻¹) são as concentrações de Hg²⁺ da fase líquida, inicialmente e no tempo t , respectivamente, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa da resina MTF.

Para avaliar a cinética do processo de adsorção, utilizou-se a equação 7 para reação de pseudo-primeira ordem e a equação 8 para pseudo-segunda ordem. Estas equações foram empregadas para ajustar os dados experimentais porém, o modelo de difusão interpartícula de Weber-Morris, representado pela equação 9, foi o utilizado para descrever o mecanismo do processo de adsorção.

$$\text{Pseudo-primeira ordem: } \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (\text{equação 7})$$

$$\text{Pseudo-segunda ordem: } \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2} (Q_e)^2 + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{equação 8})$$

$$\text{Weber-Morris model: } Q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (\text{equação 9})$$

Nas equações acima, Q_t (mg g⁻¹) é a quantidade de Hg(II) adsorvido em diferentes tempos t (min) e Q_e (mg g⁻¹) é a quantidade de Hg(II) adsorvido quando o sistema atinge o equilíbrio; k_1 (1/min), k_2 (g mg⁻¹ min⁻¹) e k_i (min^{1/2} mg g⁻¹) são as constantes de velocidade da interpartícula de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e do modelo de difusão de Weber-Morris, respectivamente, C é uma constante determinada experimentalmente.

5.8 Estudo de adsorção isotérmica para a espécie de Hg(II)

A realização da adsorção isotérmica de Hg(II), assim como o estudo cinético apresentado acima, baseou-se na metodologia estabelecida por Nascimento et al. (2014) e Liu et al.(2018) adaptadas. Foram preparados 50 mL de soluções de Hg(II) (5, 10, 25, 100, 150, 200, 250, 300, 450, 600, 800, 1000, 2000, 4000 e 8000 µg L⁻¹), a pH 7,0, que, então, foram individualmente transferidas para erlenmeyers de 100 mL aos quais se adicionou uma massa de 30 mg de resina MTF. Todos os erlenmeyers foram fechados com *parafilme* agitados (400 rpm) à temperatura de 20°C, por 90 minutos. Em seguida, as alíquotas foram filtradas e analisadas por CVAFS.

5.9 Estudo do efeito do pH na adsorção de diferentes espécies de Hg

Nos experimentos para o estudo de efeito do pH no equilíbrio de adsorção entre a resina MTF e as espécies de mercúrio orgânico (CH₃Hg⁺, C₂H₅Hg⁺ e PhHg⁺) foram adicionados, em erlenmeyers, 30 mg de resina em 50 mL de solução de Hg(II) (50 µg L⁻¹) em condições de pH 5,0; 7,0 e 9,0. Os erlenmeyers foram fechados com *parafilm* (*Winsconsin*,

EUA) e mantidos sob agitação (400 rpm), à temperatura de 20 °C, durante 90 minutos. Em seguida, uma alíquota de 10 mL da mistura foi filtrada e analisada por CVAFS.

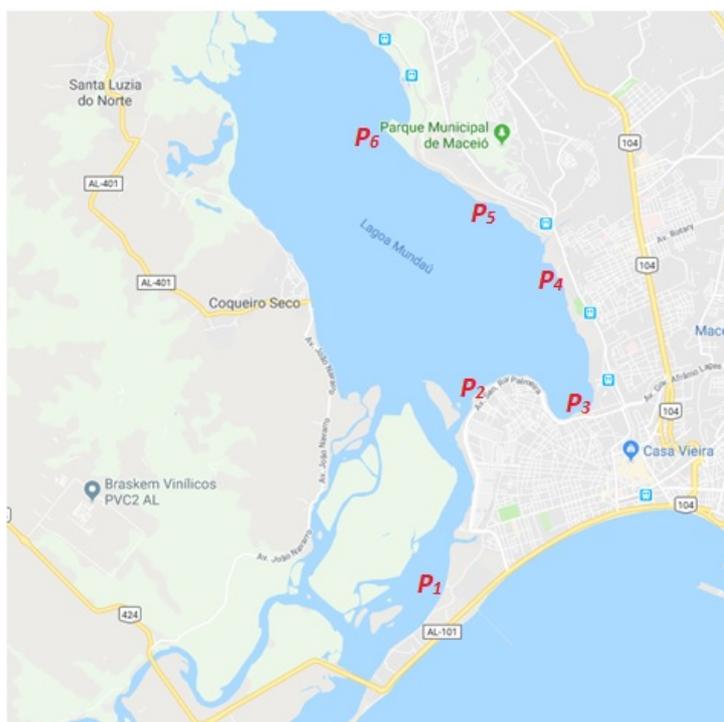
5.10 Amostragem de água

As amostras de água superficial (até 20 cm de profundidade) foram coletadas em seis pontos do Complexo Estuarino Lagunar Múndau-Manguaba (CELMM), especificamente na Lagoa Mundaú, que comporta o trecho localizado na cidade de Maceió – AL (Figura 9).

O CELMM é um dos mais importantes estuários do Brasil, e é um ambiente muito produtivo, que serve de fonte de renda e alimentação pra diversos pescadores locais, na venda de bivalves como *Mytella falcata*, *P. schimitti*, *Cynoscion sp.* e *Centropomus sp.* (MARQUES, 1993)

As coordenadas dos pontos (P) de amostragem são discriminadas na Tabela 7, as quais foram obtidas por meio do uso de um Sistema de Posicionamento Global (GPS- *Global Positioning System*).

Figura 9 – Mapa geral dos pontos de amostragem das coletas de água superficial da lagoa Mundaú (Maceió – AL)



Fonte: Google, 2019

Para quantificação de Hg as amostras foram coletadas em frascos de vidro (100 mL), com intuito de evitar possíveis contaminações, uma vez que há dados na literatura que indicam a possível adsorção de Hg na parede de recipiente de plástico (KASPER et al, 2015). Em todos os sistemas, se adicionou HNO_3 14 mol L^{-1} , e após a amostragem da água, a concentração final era de aproximadamente 2,5% (v/v).

Tabela 7 - Coordenadas cartesianas dos pontos de amostragem de água.

<i>Pontos de Coleta</i> (<i>Designação Popular</i>)	<i>Coordenadas</i>	
	<i>Latitude – S</i>	<i>Longitude – N</i>
P ₁ Braskem	09° 66' 35,10''	35° 76' 58,76''
P ₂ Ponto do lixo	09° 65' 49,71''	35° 76' 60,27''
P ₃ Levada (esgoto)	09° 65' 40,89''	35° 74' 93,04''
P ₄ Mutange	09° 64' 66,40''	35° 75' 01,39''
P ₅ Chã de Bebedouro	09° 62' 67,25''	35° 75' 93,34''
P ₆ Final do Bebedouro	09° 60' 94,69''	35° 77' 96,55''

P = Ponto de coleta

Fonte: Autor, 2019.

Na Tabela 8, encontram-se os horários e valores de pH referentes a cada ponto de coleta na Lagoa Mundaú.

Tabela 8 - Condições de amostragem da coleta realizada na lagoa Mundaú no dia 06 de abril de 2019 (Maceió-AL).

<i>Pontos</i>	<i>Coleta</i>	
	<i>Horário</i>	<i>pH</i>
P ₁	09:00	6,70
P ₂	09:45	7:00
P ₃	10:15	7,35
P ₄	10:35	8,11
P ₅	10:58	8,18
P ₆	11:24	8,50

Fonte: Autor, 2018.

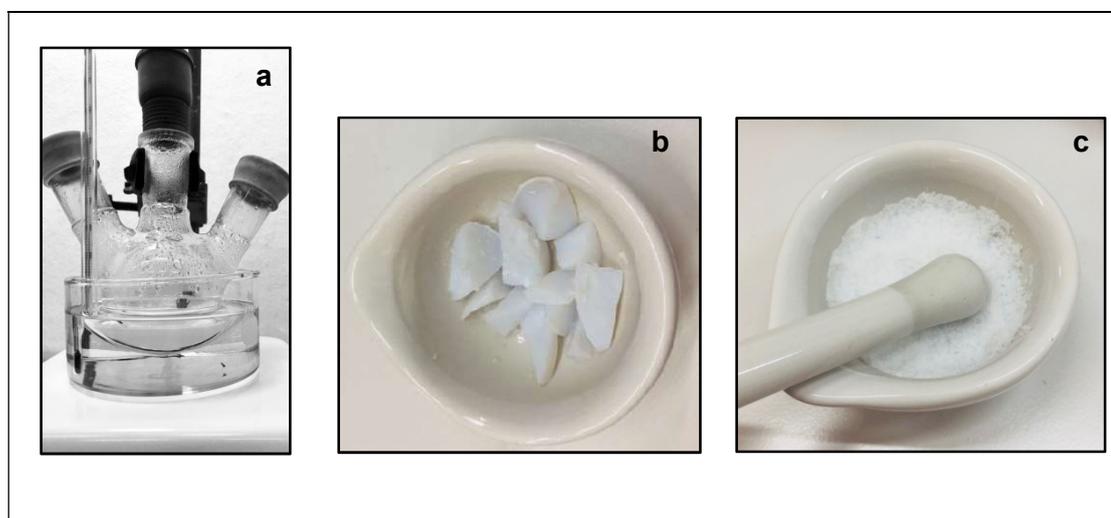
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese da resina MTF e MUF

A formação das resinas foi identificada já no primeiro minuto de reação mas, por se tratar de uma polimerização, adotou-se o tempo total de reação de 2h. Também, com base na literatura, em tempos inferiores a 2h de reação, foi verificada a formação de intermediários indesejáveis, tais como melamina-formaldeído (MF), ureia/tioureia-melamina (U/TM) e ureia/tioureia-formaldeído (U/TF) (EBDON et al., 1984; PHILBROOK et al., 2005; VO et al., 2008).

Após o tempo de reação, a resina formada foi removida do sistema reacional (Figura 10a), na forma de um sólido branco (Figura 10b) que foi, em seguida, triturado (Figura 10c). A Tabela 9 apresenta as massas obtidas em cada síntese realizada neste trabalho.

Figura 10 – Sistema com formação inicial da resina (a); resina após a síntese (b); Resina após trituração (c)



Fonte: Autor, 2018.

Tabela 9 - Massa das resinas MTF e MUF obtidas após a síntese.

Resina	Massa (g)
MTF	10,2 ± 1,8
MUF	7,6

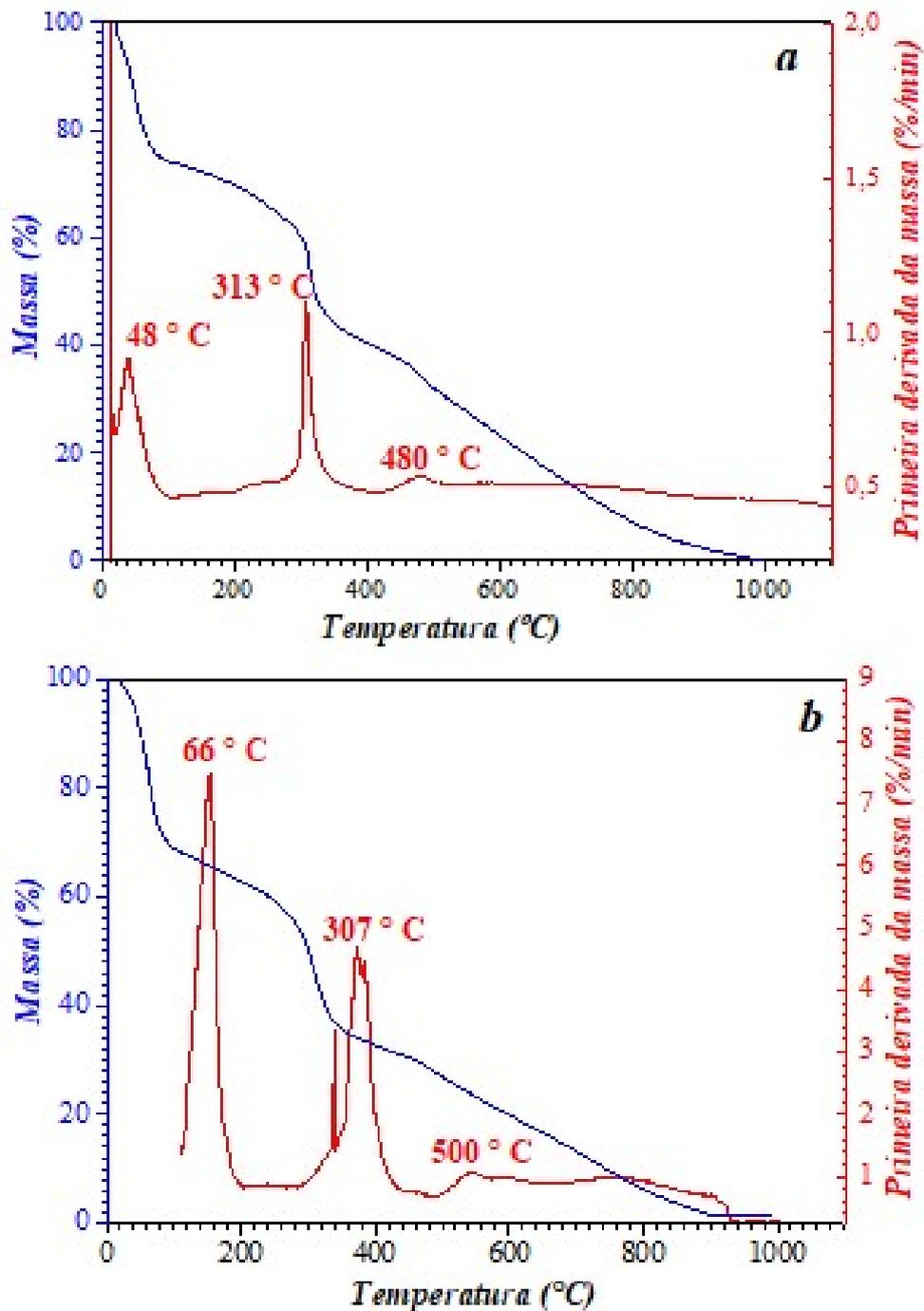
Fonte: Autor, 2018.

6.2 Caracterização das resinas MTF e MUF

6.2.1 Análise termogravimétrica

Os perfis de TGA e dTGA, referentes as perdas de massa das resinas MTF e MUF em função da temperatura, são apresentados na Figura 11. Por meio desta análise, é possível verificar a estabilidade térmica e as etapas envolvidas no processo de combustão das resinas.

Figura 11- Perfis de TG e dTGA das resinas MTF (a) e MUF (b)



Fonte: Autor, 2019

Na tabela 10, estão representados os intervalos de temperatura de cada estágio da combustão das resinas ao longo das análises termogravimétricas e os percentuais de perda de massa correspondentes. Para ambas as resinas, o primeiro estágio corresponde à evaporação do solvente retido durante a síntese e de algumas moléculas de água remanescentes; já o segundo estágio é o principal de degradação da resina e o terceiro é o estágio de degradação final dos polímeros, os quais foram evidenciados na Figura 11.

Tabela 10 - Temperaturas aproximadas dos estágios de combustão e percentagem de perda de massa das resinas MTF e MUF

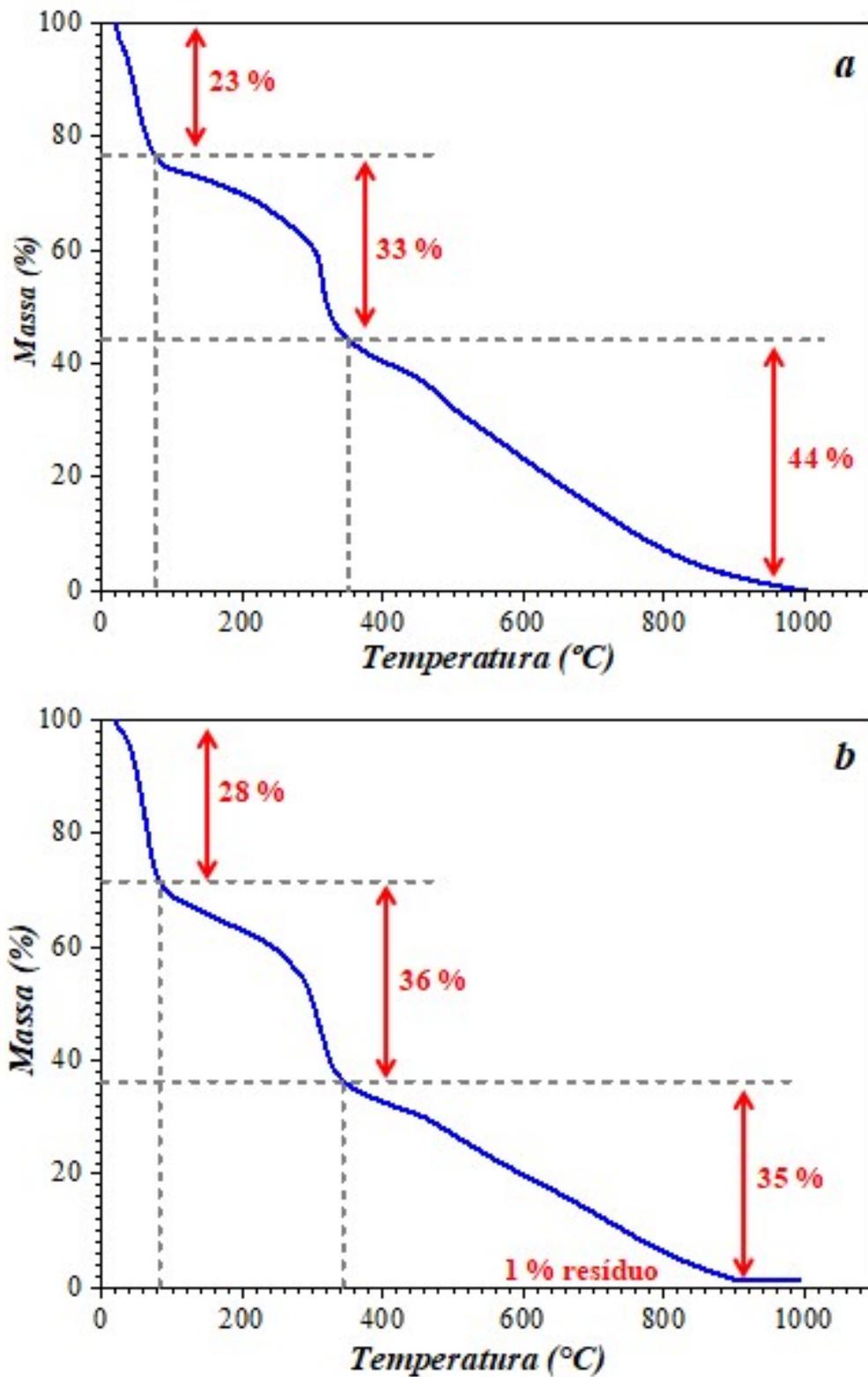
	<i>Intervalo de temperatura (°C) (% de perda de massa)</i>		
	<i>Estágio I</i>	<i>Estágio II</i>	<i>Estágio III</i>
MTF	< 75 (23%)	75 – 360(33%)	> 360 (44%)
MUF	< 80 (28%)	80 – 350 (36%)	> 350 (35%)

Fonte: Autor, 2018.

Para a resina MTF, a primeira etapa resultou em uma perda de massa de aproximadamente 23%, em um intervalo de 20 a 75 °C, devido tanto à evaporação do formaldeído remanescente na superfície da resina durante a síntese, quanto à perda do mesmo contido na estrutura da resina. No segundo estágio, a rápida decomposição térmica da MTF, que ocorreu entre 75 e 360°C, promoveu a degradação de aproximadamente 33% de sua massa total. Na terceira etapa, houve a maior perda de massa devido à decomposição adicional do polímero, referente aos 44 % restantes da MTF, no intervalo entre 350 e 1000°C (Figura 12a).

No caso da resina MUF, a primeira etapa resultou em uma perda de massa de aproximadamente 28 %, entre 20 e 80 °C, devido tanto à evaporação do solvente formaldeído remanescente da síntese, quanto à perda do mesmo contido na estrutura da resina. No segundo estágio, ocorreu uma rápida decomposição térmica da resina de 36 %, entre 80 e 350 °C. Na terceira etapa, os 35% de perda de massa ocorreram entre 350 e 1000 °C devido à decomposição adicional do polímero (Figura 12b).

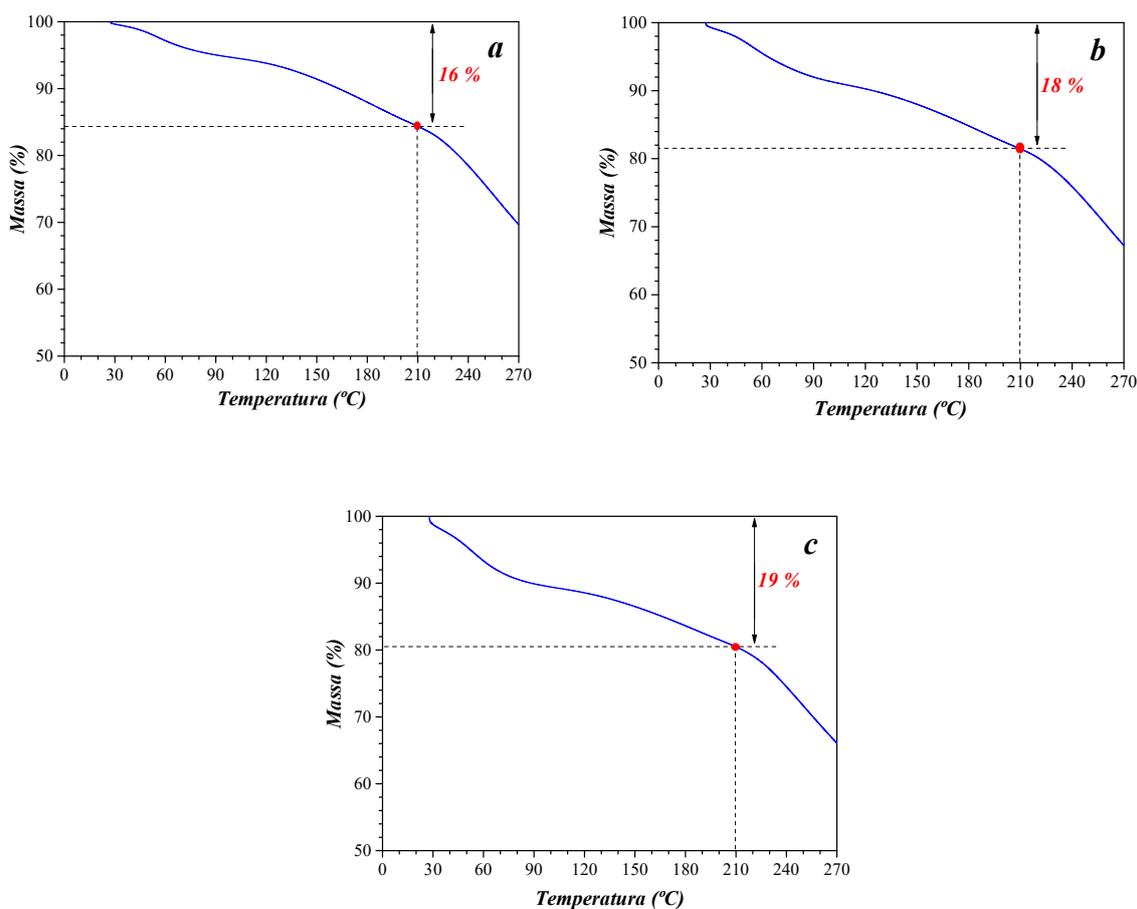
Figura 12 - Porcentagem de perda de massa por TGA para MTF (a) e MUF (b)



Fonte: Autor, 2018.

O perfil higroscópico da resina MTF foi avaliado por TGA. Após a síntese e secagem da resina MTF, que foi deixada exposta em um recipiente aberto em uma sala a temperatura ambiente, alíquotas foram coletadas em tempo 0, 3 e 96 h após a secagem da resina. De acordo com a Figura 13, pode-se verificar os perfis de perda de massa para o intervalo de temperatura analisado (0 – 210 °C), no qual ocorre a eliminação de toda a água que pode estar associada à MTF, seja adsorvida, residual ou intrínseca a sua estrutura. Os valores de variação de perda de massa representados pela Figura 13 estão expressos na Tabela 11. De acordo com estes dados, verificou-se uma perda de massa de 16 a 19 % para o período de 96 h, como a perda de massa permaneceu praticamente constante, durante o período avaliado, pode se concluir que o material não é higroscópico.

Figura 13 – TGA da resina MTF para avaliação do perfil higroscópico em 0 (a), 3 (b) e 96 (c) de exposição atmosférica.



Fonte: Autor, 2019.

Tabela 11–Valores de perda de massa da MTF em diferentes intervalos de tempo de exposição à umidade.

<i>Intervalo de tempo após a síntese (h)</i>	<i>Perda de massa (%)</i>
0	16
3	18
96	19

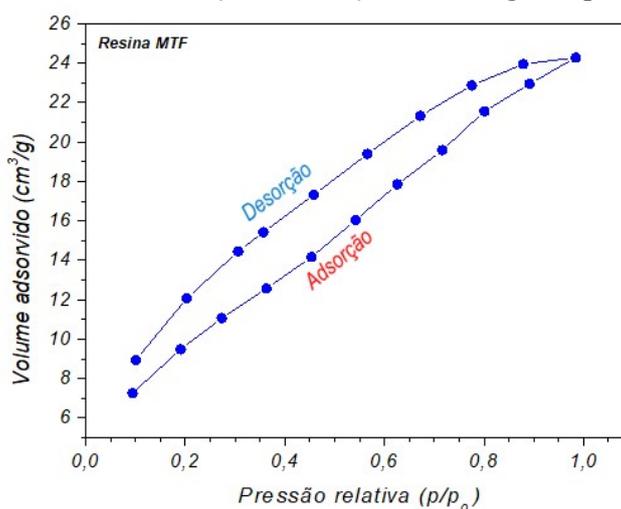
Fonte: Autor, 2019.

Para comparar a estabilidade térmica das resinas tomou-se como referência a temperatura *onset*, que indica o começo da inflexão da linha de base, ou seja, o início da perda de massa, cuja temperatura máxima de degradação é determinante. (ROBLES et al., 2016). De acordo com os dados de TGA os perfis de decomposição térmica de MTF e MUF são similares e suas estabilidades térmicas está em torno de 75 °C, para a resina MTF, e 80 °C, para a resina MUF.

6.2.2 Estudo das Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio– Método BET

A área superficial é um parâmetro importante nos processos de adsorção, sendo assim, neste trabalho foi avaliado as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio referentes à resina MTF estão apresentadas na Figura14.

Figura 14 - Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para a resina MTF

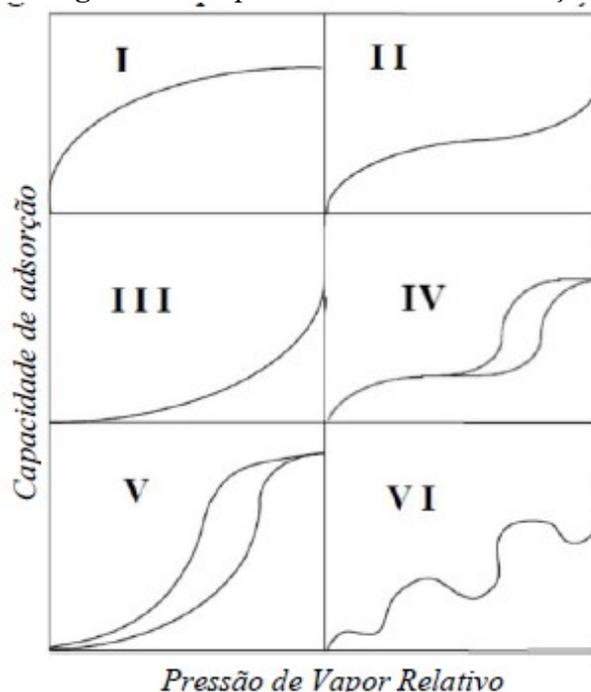


Fonte: Autor, 2018.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), baseada na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller, fornece seis modelos de isotermas

padrão chamadas de classificação BDDT, BET ou simplesmente classificação de Brunauer (SOUZA, 2002). Essas isotermas (Figura 15) são utilizadas com a finalidade de comparação com a isoterma obtida da resina em estudo. Na literatura cada uma dessas isotermas prediz, mais ou menos, o tamanho dos poros, o formato do poro e o tipo do sólido, conforme descrição apresentada na Tabela 12.

Figura 15 - Tipos de isoterma de adsorção.



Fonte: RUTHVEN, 1984.

Tabela 12 – Principais características das isotermas padrão da classificação de Brunauer.

<i>Isotermas</i>	<i>Características</i>
I	Rápida adsorção inicial; materiais microporosos; tipo de isoterma encontrado quando limita-se a apenas uma camada de moléculas.
II	Materiais não-porosos ou mesoporosos; representa a adsorção em monocamadas-multicamadas em substrato heterogêneo.
III	Surgem quando as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o adsorvente.
IV	Materiais mesoporosos e macroporosos; processo de evaporação é diferente do processo de condensação; apresenta histerese.
V	Materiais mesoporosos e macroporosos; surgem quando as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o adsorvente; o processo de evaporação é diferente do processo de condensação; apresenta histerese.
VI	Material não poroso de superfície quase uniforme.

Fonte: RUTHVEN, 1984; TEIXEIRA, COUTINHO; GOMES, 2001.

Considerando essa classificação da IUPAC expressa através da Figura 15 e da Tabela 12, percebe-se que, a isoterma que considera adsorção-dessorção na Figura 14, se assemelha com a isoterma V da Figura 15. A interseção com o valor limite ($p/p_0 = 1$) corresponde ao completo preenchimento dos poros. A histerese observada na isoterma da resina MTF ocorre devido à condensação capilar, fenômeno decorrente da pressão de vapor de equilíbrio sobre um menisco côncavo de líquido ser menor que a pressão de vapor de saturação (p_0) à mesma temperatura, implicando na condensação do vapor no poro do sólido, toda vez que a pressão relativa for menor que a unidade, ou seja, o processo de evaporação do material, que foi analisado, é diferente do processo de condensação do mesmo. Além disso, o fenômeno também pode ser característico da presença de mesoporos.

Nascimento (2002), baseado na classificação da IUPAC para histerese, menciona que, a partir do formato da histerese de uma isoterma, é possível concluir algumas informações sobre o material. Logo, observando as isotermas da Figura 14, analisa-se que a isoterma de dessorção e adsorção estão paralelas entre si e com os dois ramos assintóticos relativamente verticais.

Além disso, por meio da análise pelo método de BET da resina MTF foi possível obter dados a respeito da área superficial, volume do poro e diâmetro do poro (Tabela 13).

Tabela 13 – Resultados da análise de BET para a resina MTF

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Diâmetro do poro	33 Å
Volume do poro	27 mm ³ g ⁻¹
Área superficial	47,7 m ² g ⁻¹

A literatura classifica o poro de uma resina a partir de seu diâmetro. Se o diâmetro tiver uma medida inferior a 20Å, o poro é classificado como micro; com diâmetro entre 20 e 500Å, será classificado como meso; e o poro terá tamanho macro com diâmetro acima de 500Å (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO, 2002). Sendo assim, com um valor de 33Å de diâmetro, a resina MTF se classifica como mesoporosa. Esse tamanho de poro é muito favorável para que mais íons de Hg possam interagir com a resina MTF, uma vez que, o íon de Hg(II) possui um diâmetro de 1,02 Å, um

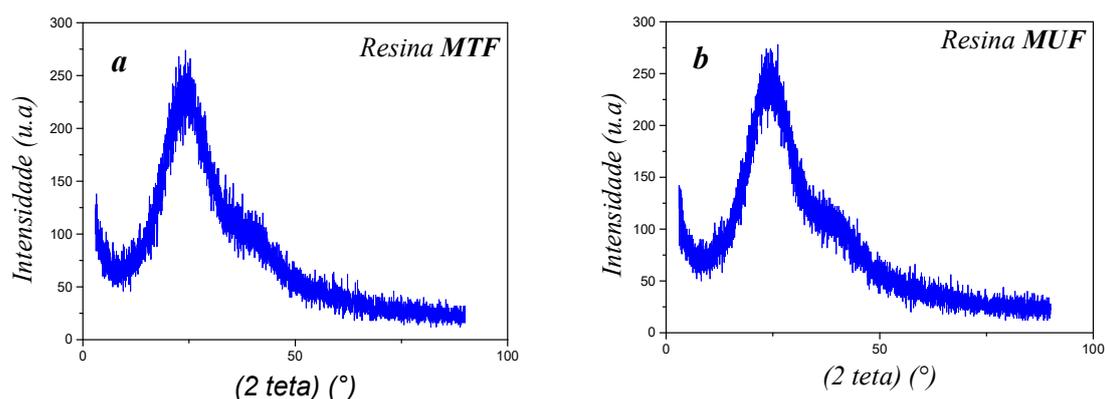
adsorvente com poros de diâmetro de 33 Å permite que os íons de Hg possam entrar dentro dos poros do material adsorvente.

A área superficial da resina MTF se apresentou extremamente menor que áreas superficiais de materiais muito utilizados como adsorvente, como, por exemplo, o carvão ativado que apresenta uma área superficial de 1357 m² g⁻² (SILVA, 2015), e de materiais atualmente estudados como adsorventes baseados na química verde, como, por exemplo, o bagaço de cana de açúcar que apresenta uma área superficial próximo de 10631 m² g⁻² (SILVA, 2015).

6.2.3 Análise de DRX

Para avaliar a influência das propriedades estruturais das resinas utilizando diferentes componentes (ureia e tioureia) foram adquirida os difratogramas de raiosX obtidos de acordo com o tipo de resina estão representados na Figura 16 (a e b). De acordo com as imagens, é possível inferir que osperfis de MTF e MUF são similares e característicos de material amorfo em virtude dos picos alargados e de baixa resolução.

Figura 16 - Difratogramas de raios X das resinas: MUF(a) e MTF(b).



Fonte: Autor, 2018.

Os picos indicados nos difratogramas de raios-x da figura 16 para as resinas MUF e MTF são indicativos da presença de uma região cristalina de curto alcance, os quais são sobrepostos por um halo amorfo. Este perfil está de acordo com alguns

trabalhos reportados na literatura para resinas à base de ureia e formaldeído (NURYAWAN et al, 2017; LIU et al, 2017; LUO et al, 2019).

Os resultados indicam que a obtenção das resinas utilizando ureia e tiourea não afeta de forma significativa na cristalinidade das resinas, indicando a independência do uso da ureia ou tiourea nas propriedades estruturais da resina. Uma vez que, não houve diferenças significativas entre as duas resinas em relação aos espectros de DRX.

O padrão observados nos espectros de DRX para as resinas MUF e MTF sintetizadas neste trabalho estão de acordo com a reportada no trabalho de LUO e colaboradores (2019).

6.3 Análise de MEV

Após a etapa de polimerização, as resinas MTF e MUF foram submetidas à microscopia eletrônica de varredura para investigação de suas estruturas morfológicas. Como pode ser visto na Figura 17, a resina MTF exibe uma morfologia irregular com estruturas esféricas, estando de acordo com dados apresentados por Monier e colaboradores (2015). Os presentes dados também estão de acordo com a proposta estabelecida a partir dos dados das isotermas de BET.

Em se tratando da resina MUF, a Figura 18 evidencia uma estrutura mais compacta, com superfície rugosa, contendo altos relevos e fendas.

Figura 17– Imagens de MEV da resina MTF

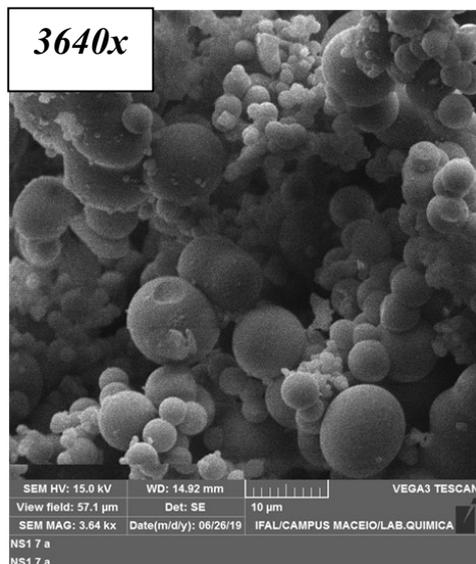
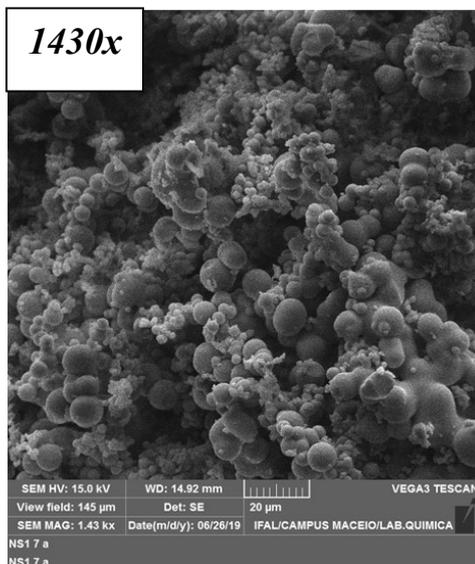
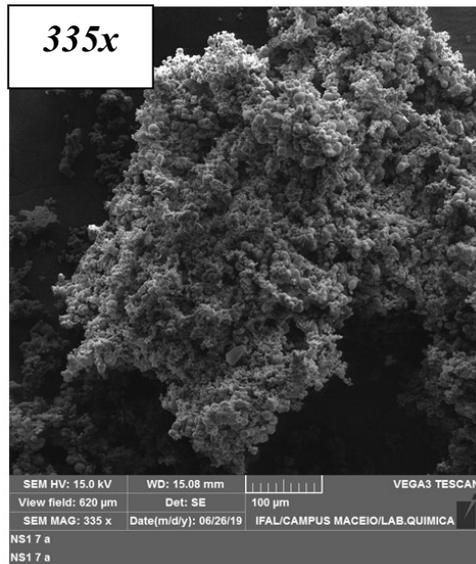
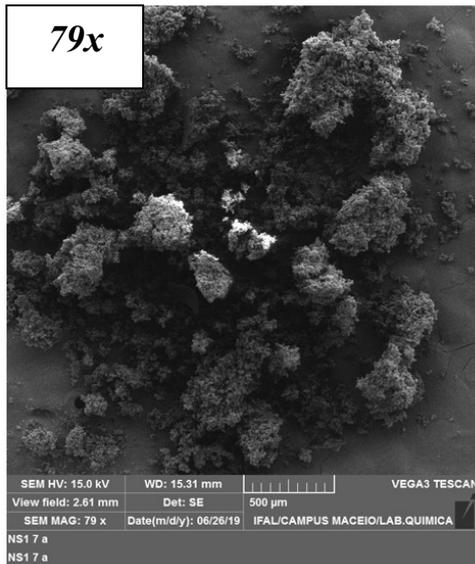
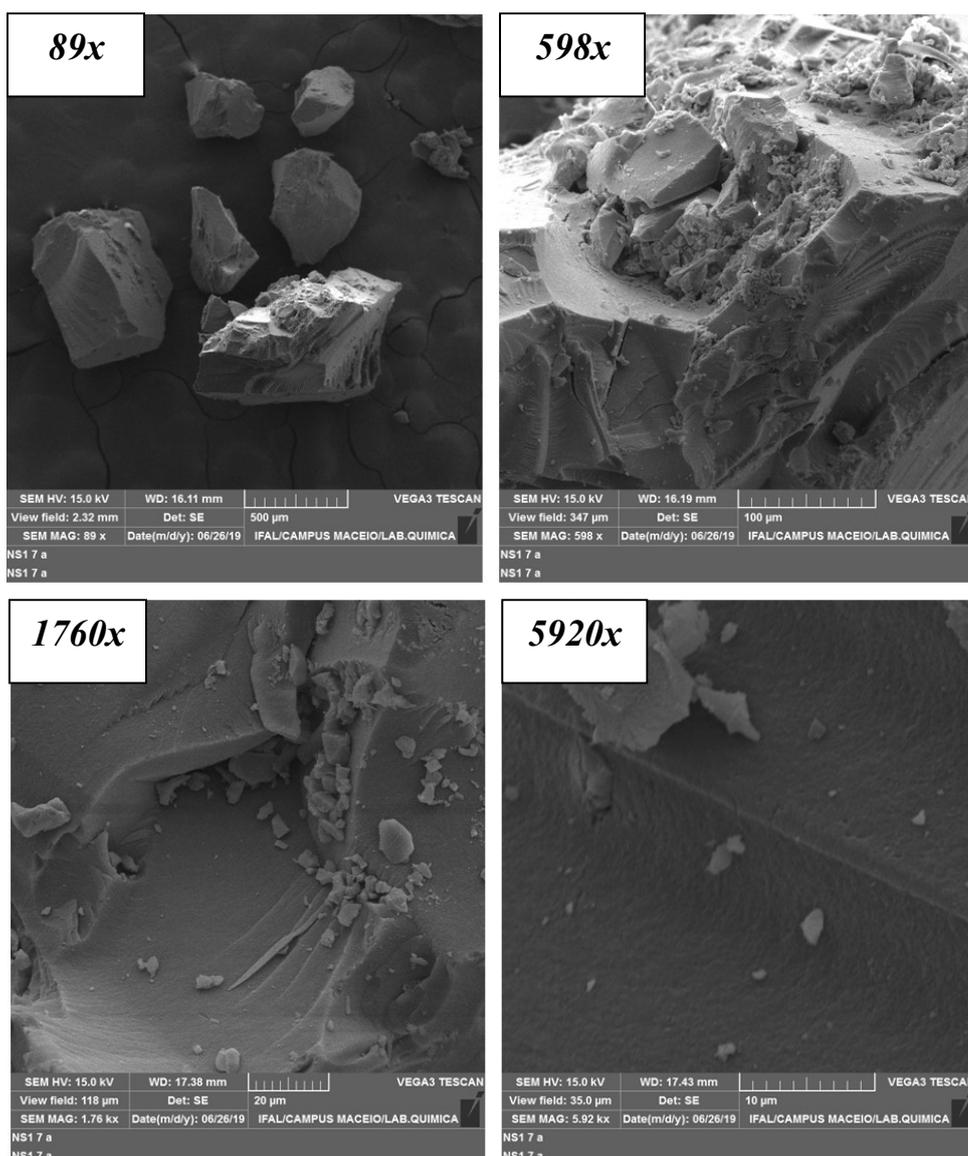


Figura 18 – Imagens de MEV da resina MUF



6.4 Estudo do efeito do pH no processo de adsorção da resina MTF

A adsorção de íons metálicos em solução sobre uma resina é um processo dependente do pH, devido à influência desta variável tanto na química dos íons metálicos quanto nos grupos funcionais da resina.

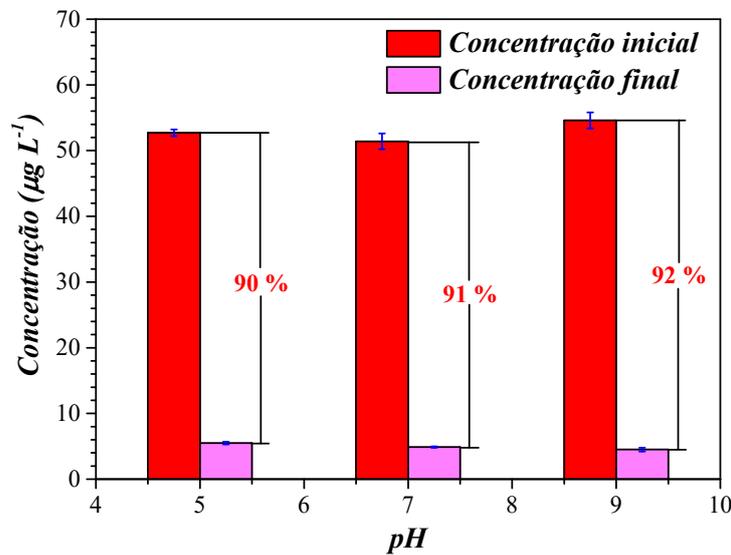
O efeito da acidez da solução de Hg(II) na adsorção foi examinado pelo método de adsorção em batelada e os fatores de retenção de Hg(II) pela resina MTF ($R\%$) foram calculados a partir da Eq. (10).

$$R\% = 100\% - \left(\frac{C_f}{C_o} 100\right)\% \quad (\text{equação 10})$$

onde C_f é concentração do analito na solução após a etapa de adsorção (filtrado), e C_o é a concentração inicial de Hg(II) na solução.

Os resultados obtidos para as três condições de pH avaliadas estão apresentados na Figura 19.

Figura 19 - Efeito do pH na adsorção de Hg(II) pela resina MTF.



De acordo com a Figura 19, nas três condições de pH avaliadas, houve uma adsorção de Hg(II) superior a 90 %. Nessa faixa de pH avaliada, o mercúrio classifica-se como um ácido mole de Pearson que interage eficientemente com o enxofre e nitrogênio presentes na MTF, os quais correspondem a bases de Pearson mole e moderada, respectivamente. Dessa forma, com vistas a aplicações posteriores em amostras ambientais de águas naturais, optou-se por adotar o pH 7,0 para ensaios posteriores.

A Tabela 14 contém os valores da capacidade de adsorção da resina MTF (q) e a concentração final de Hg(II) na solução, quando o equilíbrio da reação é atingido (C_e), calculados com base na equação 1, para os mesmos experimentos tratados na Figura 19.

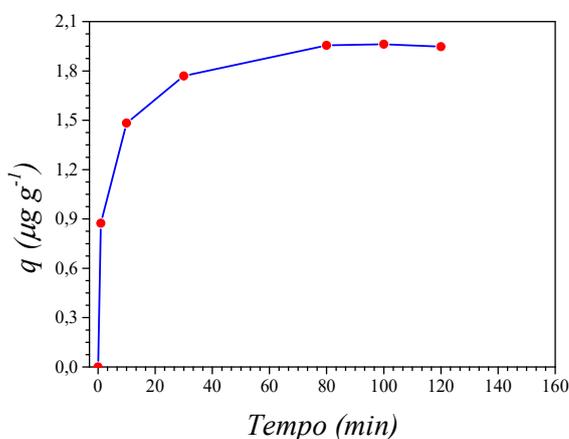
Tabela 14 - Capacidade de adsorção da resina MTF (q) e concentração final de Hg(II) na solução em equilíbrio (C_e) para diferentes valores de pH.

<i>pH</i>	<i>Q</i>	<i>C_e</i>
	($\mu\text{g g}^{-1}$)	($\mu\text{g L}^{-1}$)
5,0	$78,6 \pm 0,6$	$5,5 \pm 0,2$
7,0	$77,5 \pm 2,0$	$4,9 \pm 0,1$
9,0	$83,5 \pm 1,6$	$4,5 \pm 0,3$

6.5 Estudo da Cinética de adsorção

Os perfis de cinética de adsorção de determinado analito em solução em um material adsorvente podem ser expressos em função da variação da concentração de adsorvato em solução, ou da variação de sua massa adsorvida no material adsorvente em função do tempo. Na Figura 20, estão representados os perfis de cinética de adsorção para ambas as abordagens referentes ao Hg(II) adsorvido na resina MTF.

Figura 20 - Cinética de adsorção da resina MTF: concentração de Hg(II) (m/m) adsorvido em função do tempo.



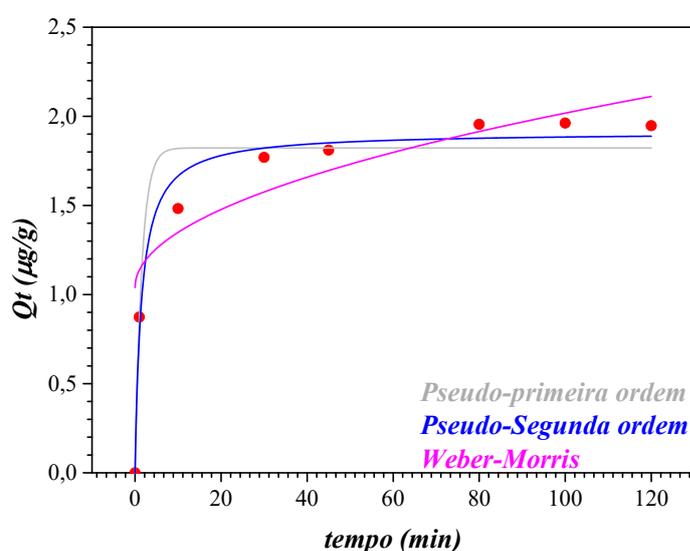
De acordo com os perfis dos gráficos na Figura 20 há um rápido processo de adsorção nos tempos iniciais que se torna gradualmente mais lento até alcançar o equilíbrio em um tempo de 80 min do processo.

Diversos modelos cinéticos podem ser empregados para testar os dados experimentais com a finalidade de orientar a escolha de mecanismo de controle de um processo de adsorção. Neste trabalho, aplicaram-se os modelos cinéticos de pseudo-

primeira ordem (equação 7), de pseudo-segunda ordem (equação 8) e Weber-Morris (equação 9).

Na figura 21 estão apresentados os perfis gráficos de cada modelo em uma única imagem, a título de comparação.

Figura 21 - Aplicação dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Weber-Morris para a cinética de adsorção de Hg(II) pela resina MTF



Os ajustes dos dados aos modelos avaliados foram realizados a partir dos resultados experimentais de q_e e q_t . Observa-se que os dados experimentais se ajustam melhor ao perfil representado pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Na Tabela 15, são apresentados os parâmetros cinéticos dos modelos obtidos a partir dos ajustes do gráfico mostrado na Figura 21. De acordo com estes parâmetros, o modelo de pseudo-segunda ordem apresenta coeficiente de correlação linear superior e capacidade adsorvente mais próxima do dado experimental. Desta forma, pode-se inferir que o modelo de pseudo-segunda ordem se adequa melhor ao fenômeno de adsorção dos íons Hg(II) por parte da resina MTF sintetizada e avaliada com padrões de Hg(II).

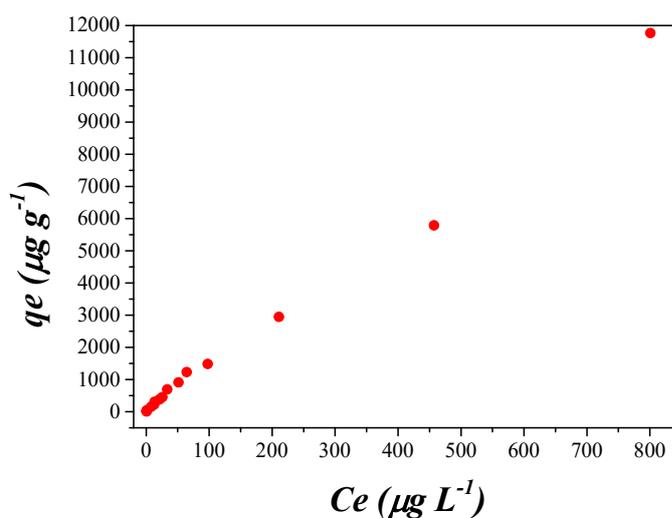
Tabela 15 - Dados obtidos após a aplicação dos modelos cinéticos para o processo avaliado

<i>Parâmetros cinéticos para a resina MTF</i>				
<i>Modelos cinéticos</i>	<i>Modelos cinéticos</i>			
	<i>K</i>	<i>q_e (μg g⁻¹)</i>	<i>r²</i>	<i>C</i>
<i>Pseudo-primeira ordem</i>	<i>0,64 ± 0,18</i>	<i>1,82 ± 0,07</i>	<i>0,9424</i>	<i>-----</i>
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	<i>0,37 ± 0,09</i>	<i>1,91 ± 0,05</i>	<i>0,9783</i>	<i>-----</i>
<i>Weber-Morris</i>	<i>0,15 ± 0,23</i>	<i>-----</i>	<i>0,7240</i>	<i>0,62 ± 0,23</i>
q_e experimental = 1,95 μg g⁻¹ (obtido a partir de dados experimentais)				

6.6 Isoterma de adsorção

Com os valores da concentração de Hg(II) no equilíbrio na fase sólida, q_e , é possível encontrar o modelo de isoterma que melhor se ajusta aos dados experimentais. Como o intervalo de concentração de Hg(II) estudado neste trabalho é de baixa concentração, o modelo que mais se ajustou aos dados experimentais foi o de isoterma linear (Figura 22). Com base neste modelo, para o intervalo de concentração explorado (5 a 8000 $\mu\text{g L}^{-1}$), a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração de Hg(II) na solução após o sistema atingir o equilíbrio químico, não tendo sido atingida uma capacidade máxima de adsorção.

Figura 22 – Isoterma de adsorção de Hg(II) pela resina MTF



A Tabela 16 apresenta os dados obtidos experimentalmente para a construção da isortema linear de adsorção para o intervalo explorado, onde para o valor máximo da faixa de concentração trabalhada foi possível calcular, por meio da equação 1, uma capacidade de adsorção de 11,8 mg de Hg(II) g⁻¹ de MTF.

Tabela 16 – Dados utilizados na construção da isortema de adsorção de Hg(II) por MTF

<i>Conc. Inicial de Hg(II)</i> <i>($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	<i>C_e</i> <i>($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	<i>q_e</i> <i>($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>
5	0,7	7,0
10	0,4	15,8
25	1,2	39,6
100	7,9	153,0
150	12,8	225,0
200	13,3	308,1
250	21,0	379,1
300	25,7	451,1
450	33,4	694,4
600	51,4	911,3
800	64,3	1226,2
1000	97,8	1478,9
2000	210,8	2942,8
4000	457,0	5789,1
8000	801,0	11763,1

Experimentos isotérmicos envolvendo a adsorção de Hg(II) pela resina MTF também foram realizados por Monier e colaboradores (2015), os quais utilizaram uma faixa de concentração para as soluções iniciais de Hg(II) de 50 a 500 mg L⁻¹. Neste trabalho, os autores conseguiram saturar os sítios de adsorção da resina chegando a um valor de capacidade máxima de adsorção de 360 mg g⁻¹. A partir dos dados obtidos experimentalmente, Monier e colaboradores (2015) observaram que a adsorção de Hg(II) pela resina MTF apresentou valores mais altos de R² para o modelo de Langmuir, indicando um perfil de adsorção homogêneo de monocamada deste analito nos locais de adsorção uniforme com energia de adsorção equivalente.

Com isso, uma vez que a maior capacidade de adsorção obtida neste trabalho foi de 11,8 mg g⁻¹, e comparando com a máxima capacidade de adsorção encontrada por Monier e colaboradores (2015), é possível observar que o intervalo de concentração deste trabalho encontra-se na região linear da isoterma de adsorção de Hg(II) pela resina MTF.

6.7 Estudo da interação da resina MTF com espécies de Hg orgânico

Após os estudos realizados com mercúrio inorgânico, decidiu-se avaliar o efeito do pH na interação da resina MTF com diferentes espécies de mercúrio orgânico em experimento similar ao realizado para a espécie inorgânica. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 23 a 25.

Figura 23 - Efeito do pH na adsorção de CH_3Hg^+ pela resina MTF.

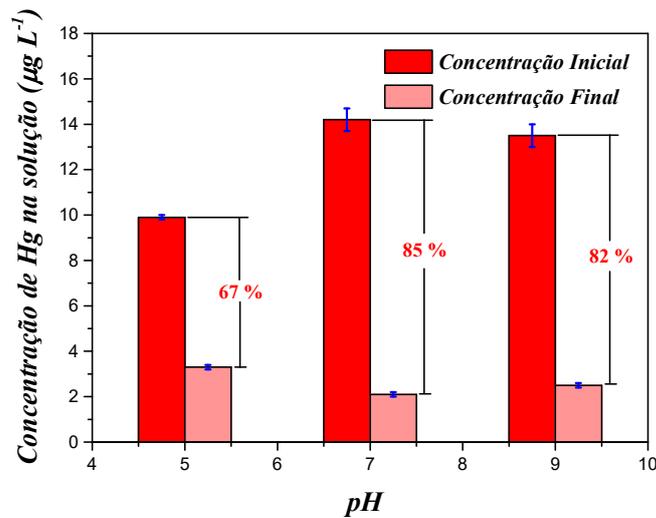


Figura 24 - Efeito do pH na adsorção de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ pela resina MTF.

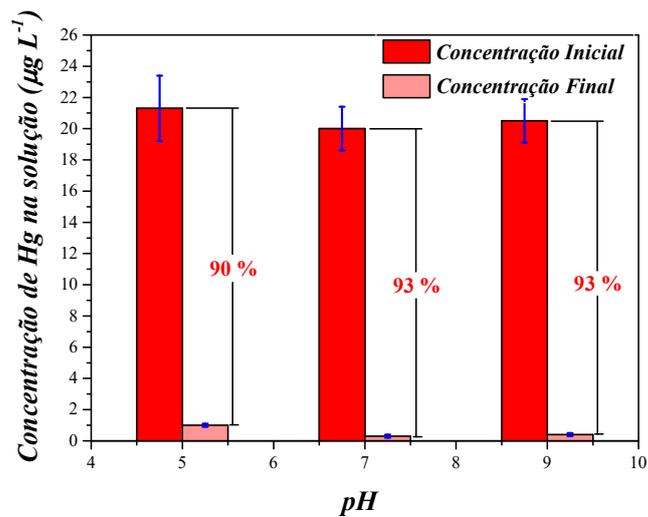
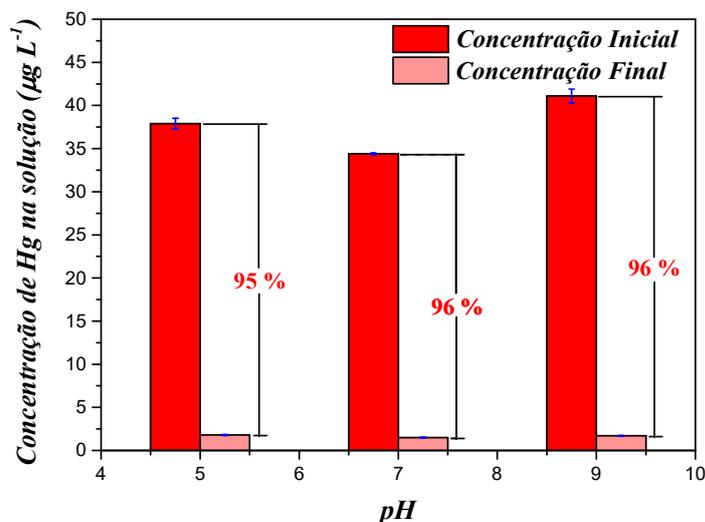


Figura 25 - Efeito do pH na adsorção de PhHg^+ pela resina MTF.



A partir das Figuras 23 a 25, se verificou que a resina MTF é capaz de interagir com as três espécies de mercúrio em todas as condições de pH estudadas de forma bastante eficiente. Porém, como pode ser observado nas três figuras, as concentrações iniciais das soluções de Hg, que deveriam ser de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, foram bastante inferiores, tendo sido de 10 a $14 \mu\text{g L}^{-1}$ para CH_3Hg^+ , em torno de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ para $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ e em torno de $35 \mu\text{g L}^{-1}$ para PhHg^+ . Provavelmente, isso se deve a alguma ineficiência na etapa de redução das espécies orgânicas de mercúrio para a espécie efetivamente quantificada por CV AFS. Vale salientar que este fato não compromete a avaliação da adsorção das espécies de Hg orgânico pela MTF. Entretanto, para especiação quantitativa de mercúrio, será necessária uma etapa de otimização instrumental de modo que, com a redução eficiente, a concentração inicial de cada espécie antes do experimento possa ser quantificada por CV AFS adequadamente.

Os dados percentuais de adsorção para todas as espécies de mercúrio evidenciam que apesar de interagirem com a MTF, esta resina não é seletiva a alguma espécie de mercúrio em especial. Estes dados servem como indicativo de quão excelente esta resina pode ser para aplicação ambiental, tendo como fato a resina MTF ser capaz de interagir com diversos compostos que contém Hg em sua estrutura, reduzindo assim a concentração de Hg total de águas contaminadas.

Como as concentrações iniciais das espécies orgânicas de mercúrio foram diferentes da original e entre si, foi necessário padronizar a escala de todos os

experimentos pelo emprego da equação 3, para obtenção dos valores de porcentagem de retenção (R%), que variaram de 67 a 96% (Tabela 17). Assim como no experimento com mercúrio inorgânico, a melhor condição para adsorção das espécies orgânicas foi verificada em pH 7,0, com destaque para o fenilmercúrio. Este dado é promissor para aplicação em águas naturais do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba.

Tabela 17 - Capacidade de adsorção da resina MTF e concentração final das espécies orgânicas de mercúrio na solução em equilíbrio em função do pH.

<i>pH</i>	<i>Metilmercúrio</i>		<i>Etilmercúrio</i>		<i>Fenilmercúrio</i>	
	<i>q_e</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<i>C_e</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>q_e</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<i>C_e</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>q_e</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<i>C_e</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)
5,0	11,0 ± 0,4	3,3 ± 0,1	31,2 ± 1,6	2,1 ± 0,1	60,0 ± 1,0	1,8 ± 0,06
7,0	20,2 ± 0,8	2,1 ± 0,1	30,2 ± 0,7	1,4 ± 0,1	54,6 ± 0,1	1,5 ± 0,04
9,0	18,2 ± 0,9	2,5 ± 0,1	30,9 ± 0,8	1,4 ± 0,1	65,1 ± 1,3	1,7 ± 0,03

6.8 Aplicação em amostras reais

As amostras de água coletadas são classificadas como salobra de classe 1, segundo a legislação do CONAMA nº357/2005. As amostragens foram realizadas em seis pontos conforme os critérios estabelecidos: proximidade ao polo Cloroquímico, elevada/baixa ocupação populacional, locais de pesca de sururu e emissários de liberação de esgoto.

A aplicação da resina em amostras reais visou a avaliação da capacidade da MTF remover espécies de mercúrio presentes na água da Lagoa Mundaú – AL. Para isso, houve a quantificação prévia de Hg(II) nas amostras de água, em 6 pontos de amostragem localizadas no entorno da lagoa, conforme resultados expressos na Tabela 18.

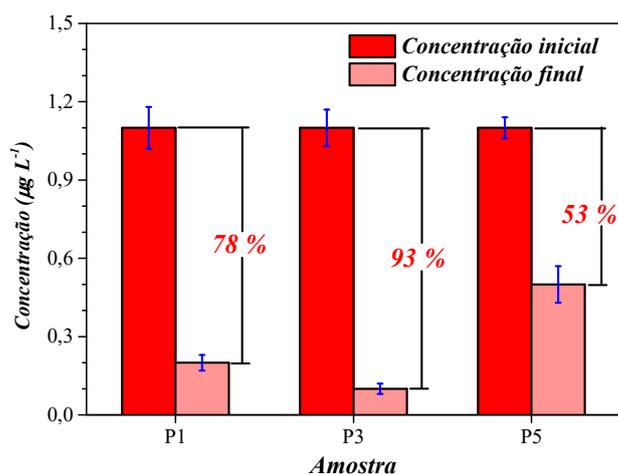
Tabela 18 – Concentração de mercúrio nas amostras coletadas na Lagoa Mundaú - AL

<i>Pontos de amostragem</i>	<i>Concentração de Hg total</i>
	(ng L^{-1})
P ₁	< 3,0
P ₂	< 3,0
P ₃	< 3,0
P ₄	< 3,0
P ₅	< 3,0
P ₆	< 3,0

A partir dos dados contidos na tabela 16, observa-se que, em todos os pontos de coleta, a concentração de mercúrio foi menor que o limite de quantificação do método ($LQ = 3 \text{ ng L}^{-1}$). Com base em dados preliminares em que foram detectados níveis de Hg(II) da ordem de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, esperava-se encontrar concentrações maiores de Hg(II) no ambiente de amostragem mas, as baixas concentrações de Hg(II) encontradas podem ter sido ocasionadas pela diluição das águas da lagoa, uma vez que, na noite que antecedeu a coleta houve bastante chuva, bem como durante uma parte da coleta.

Para não refazer a coleta e nem deixar de aplicar as resinas em amostras reais, decidiu-se dopar três das amostras coletadas (*spike*) por meio de adição de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg(II). Os pontos de coleta escolhidos e seus respectivos percentuais de adsorção estão representados na Figura 26.

Figura 26–Percentual de adsorção de Hg(II) pela MTF em amostras reais dopadas.



Fonte: Autor, 2019.

Como pode ser visto na Figura 26, a adsorção de Hg(II) pela MTF com amostras reais variou de 53 a 93%. Essa variação pode estar relacionada ao efeito da força iônica da matriz, uma vez que o ponto P₁ estava localizado mais próximo do mar. Mesmo o ponto P₅ estando localizado mais afastado do mar, no dia da coleta, entre a coleta dos pontos P₃ e P₆, houve ocorrência de chuvas, agitando a água da lagoa e aumentando a quantidade de partículas e sais dissolvidos que podem ter interferido no equilíbrio de adsorção. Além disso, o P₅ era bastante contaminado por despejos de esgoto e matéria orgânica.

A Tabela 17 contém os valores da capacidade de adsorção da resina MTF (q) e a concentração final de Hg (II) na solução, quando o equilíbrio da reação é atingido (C_e) para as amostras dopadas com adição de analito mencionadas na Figura 26.

Tabela 19 - Capacidade de adsorção da resina MTF e concentração final de Hg(II), na solução de amostra dopada, em equilíbrio para diferentes valores de pH.

<i>pH</i>	<i>Q</i> ($\mu\text{g g}^{-1}$)	<i>C_e</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)
5,0	1,4	0,1
7,0	1,6	0,1
9,0	1,0	0,2

7. CONCLUSÕES

O desenvolvimento do presente trabalho permitiu a síntese de duas resinas poliméricas à base de melamina-tioureia-formaldeído e melamina-ureia-formaldeído, respectivamente, por meio de procedimento simples e de forma satisfatória com tempo de reação de 2h.

Na etapa de caracterização, foram exploradas as principais técnicas, a exemplo da TGA, BET, DRX, MEV com ambas resinas a título de comparação entre elas e com dados da literatura. De acordo com os dados de TGA, a decomposição das resinas ocorre em 3 estágios e a MTF apresentou-se mais estável termicamente do que a MUF. OS dados de DRX revelaram tratar-se de materiais amorfos. O estudo isotérmico de BET apontou para uma resina MTF constituída por mesoporos cuja morfologia apresenta-se irregular e esférica, conforme foi identificado pelas análises de MEV.

Os estudos de adsorção de soluções de mercúrio pela MTF, em diferentes condições de pH, revelaram uma excelente capacidade de adsorção da resina tanto para a espécie inorgânica Hg(II), da ordem de até 92% quanto para as espécies orgânicas CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$ e PhHg^+ , chegando a 85 %, 93 % e 96 %, respectivamente. A condição de pH 7,0 foi então selecionada para ensaios subsequentes com o intuito de trabalhar em condições próximas às ambientais.

Dentre as espécies de mercúrio avaliadas, não se verificou seletividade de adsorção pela resina MTF. As baixas concentrações iniciais de mercúrio orgânico, provavelmente estão associadas à um comprometimento na eficiência de redução para análises por CV AFS.

Nos estudos de avaliação da capacidade máxima de adsorção, a MTF não atingiu esta capacidade, mostrando-se crescente para a faixa de concentração avaliada (5 a 8000 $\mu\text{g L}^{-1}$). Já no estudo cinético, o modelo que melhor representou o perfil de adsorção de Hg(II) pela MTF foi o de pseudo-segunda ordem.

A capacidade de adsorção da resina foi avaliada com amostras reais da Lagoa Mundaú – AL, que apresentaram concentrações abaixo do limite de quantificação do método. Porém, quando dopadas com solução padrão de Hg(II), o analito foi adsorvido, ainda que em menores proporções para 2 dos 3 pontos, provavelmente em virtude da composição da matriz rica em espécies iônicas e matéria orgânica, que podem ter interferido no equilíbrio de adsorção.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

- Finalizar a caracterização da resina MTF por FTIR e RMN;
- Fazer análise de BET da resina MUF;
- Realizar o estudo da variação da massa de adsorvente na adsorção do Hg(II);
- Realizar estudos termodinâmicos da adsorção de Hg(II) pela resina MTF;
- Fazer a especiação de Hg utilizando a MTF como suporte sólido em procedimento de extração em fase sólida e mediante diferentes condições de pH e força iônica.

9. REFERÊNCIAS

- AVERSA, T. M.; QUEIRÓS, Y. G. C.; LUCAS, F. E. **Síntese e Sulfonação de Resinas Poliméricas Macroporosas e Avaliação na Remoção de Petróleo e de Anilina em Água**. *Polímeros*, Brasil, v. 24, n. 1, p. 45-51, 2014.
- AYDIN, A.; IMAMOGLU, M.; GÜLFEN, M. **Separation and Recovery of Gold(III) From Base Metal Ions Using Melamine–Formaldehyde–Thiourea Chelating Resin**. *Journal of Applied Polymer Science*, Turquia, v. 107, p. 1201-1206, 2008.
- BIRINCI, E.; GÜLFEN, M.; AYDIN, A. O. **Separation and recovery of palladium(II) from base metal ions by melamine–formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin**. *Hydrometallurgy*, Turquia, v. 95, p. 15-21, 2009.
- BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. **O comportamento do metilmercúrio (MetilHg) no ambiente**. *Química Nova*, Brasil, v. 27, n. 4, p. 593-600, 2004.
- BRABO, Edilson da Silva. **Geoquímica do mercúrio na bacia do Rio Tapajós: do natural ao antropogênico**. Série: Mercúrio na Amazônia, Editora IEC. 1ª ed. Ananindeua: Instituto Evandro Chagas, 2010.
- BRILHANTE, O. M; CALDAS, L. Q. A. **Gestão e avaliação da poluição, impacto e risco na saúde ambiental** [online]. Editora FIOCRUZ. 1ª ed. Rio de Janeiro: Editora FIOCRUZ, 1999. Disponível em: <<http://books.scielo.org>>
- BUENO, C. P. et al. **Exposição humana a mercúrio: subsídios para o fortalecimento das ações de vigilância em saúde**. *Caderno de saúde coletiva*, Brasil, v. 4, p. 443-447, 2011.
- CETESB. **Contaminação por mercúrio no estado de São Paulo** [recurso eletrônico]. Equipe técnica Maria Helena Roquetti, et al. 2º ed. São Paulo: CETESB, 2014. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2015/06/relatorio-contaminacao-mercúrio-estado-sp-2014.pdf>>.
- CHILOV, S. **Determination of small amounts of Mercury**. *Talanta*, v. 22, p. 205-232, 1975.

COELHO, G. F. et al. **Uso das técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas.** Journal of Agronomic Sciences, Umuarama, v. 3, n. especial, p. 291-317, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores** [recurso eletrônico]. Editora EdIPUCRS. 1ª ed. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007. Disponível em: <<http://pucrs.br/edipucrs/online/microscopia/microscopia.pdf>>

DOGUTAN, M.; FILIK, H.; TOR, I. **Preconcentration and speciation of chromium using a melamine based polymeric sequestering succinic acid resin: its application for Cr(VI) and Cr(III) determination in wastewater.** Talanta, Turquia, v. 59, p. 1053-1060, 2003.

DUARTE, L. C. et al. **Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros.** Pesquisas em Geociências, Brasil, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

EBDON, J. R. et al. **Characterization of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde adducts and resins by ¹⁵N NMR spectroscopy.** Polymer, Ucrânia, v. 25, p. 821-825, 1984.

FERREIRA, S. L. C. et al. **Analytical strategies of sample preparation for the determination of mercury in food matrices — A review.** Microchemical Journal, Brasil, v. 121, p. 227-236, 2015.

GONZALEZ-RAYMAT, H. et al. **Elemental mercury: Its unique properties affect its behavior and fate in the environment.** Environment Pollution, USA, v. 229, p. 69-86, 2017.

HADI, P. et al. **Aqueous mercury adsorption by activated carbons.** Water Research. Qatar, v. 73, p. 37-55, 2015.

HARADA, M. **Minamata disease: Methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution.** Crit Rev Toxicol, v. 25, p. 1-24, 1995.

HOMRICH, B. S.; FERNANDES, C. R. P.; VIEIRA, J. R. G. **O potencial tóxico do mercúrio e os impactos da gestão inadequada de seus resíduos ao meio ambiente e à saúde.** V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Belo Horizonte, Brasil, 2014.

IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial.** Série: Giolito, Editora DIZ Editorial. 2º ed. São Paulo: UNESP, 2004.

JEDRUCH, A. et al. **Mercury fractionation in marine macrofauna using thermodesorption technique: Method and its application.** Talanta, Polónia, v. 189, p. 534-542, 2018.

KASPER, D. et al. **Metodologias de coleta, preservação e armazenamento de amostras de água para análise de mercúrio - uma revisão.** Química Nova, Brasil, v. 38, n. 3, p. 410-418, 2015.

KUNO, R. **Avaliação da contaminação por mercúrio em peixes do Alto Pantanal.** 2003. Dissertação (Mestrado em epidemiologia) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

LACERDA, L. D. **Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais vs garimpo de ouro.** Química Nova, Brasil, v. 20, nº. 2, p. 196-199, 1997.

LACERDA, L. D.; MALM, O. **Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas.** Estudos Avançados, Brasil, v. 22, nº. 63, p. 173-190, 2008.

LEI, H.; FRAZIER, C. E. **Curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin adhesive.** International Journal of Adhesion & Adhesives, China, v. 62, p. 40-44, 2015.

LIMA, D. A. **Quantificação de fases cristalinas de incrustações em colunas de produção de petróleo pelo método Rietveld.** Dissertação (mestrado em ciência e engenharia de petróleo) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

- LIU, S. et al. **Assessment of water-soluble thiourea-formaldehyde (WTF) resin for stabilization/solidification (S/S) of heavy metal contaminated soils.** Journal of Hazardous Materials, China, v. 346, p. 167-173, 2018.
- LIU, M. et al. **Characterization of the crystalline regions of cured urea formaldehyde resin.** RSC Advances, China, v. 7, p. 49536-49541, 2017.
- LÓPEZ-ANTÓN, M. A. et al. **Analytical methods for mercury analysis in coal and coal combustion by-products.** International Journal of Coal Geology, Espanha, v. 94, p. 44-53, 2012.
- LUO, J. et al. **Toughening and Enhancing Melamine–Urea–Formaldehyde Resin Properties via in situ Polymerization of Dialdehyde Starch and Microphase Separation.** Polymers, China, v. 11, n. 1167, p. 2-18, 2019.
- MICARONI, R. C. C. M.; BUENO, M. I. M. S.; JARDIM, W. F. **Composto de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte.** Química Nova, Brasil, v. 23, n. 4, p. 487-495, 2000.
- MMA. **Emissão atmosféricas de mercúrio da indústria de cloro-álcalis no Brasil [Relatório].** Março, 2013.
- MONIER, M.; ELSAYED, N. H.; ABDEL-LATIL, D. A. **Synthesis and application of ion-imprinted resin based on modified melamine–thiourea for selective removal of Hg(II).** Polym Int, Arábia Saudita, v. 64, p. 1465-1474, 2015.
- MUHBUB, K. R., et al. **Mercury toxicity to terrestrial biota.** Ecological Indicators, Austrália, v. 74, p. 451-462, 2017.
- NASCIMENTO, G. L. T. **Filmes Finos Anti-Refletores de Sílica Preparados pelo Processo Sol-Gel.** Dissertação (Mestrado em engenharia química), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.
- NASCIMENTO, R. F., et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária. 1º ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NURYAWAN, A. et al. **Insights into the development of crystallinity in liquid urea-formaldehyde resins.** International Journal of Adhesion and Adhesives, República da Coreia, v. 72, p. 62-69, 2017.

PAIVA, N. T. N. **Desenvolvimento de uma resina ureia-formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina.** Dissertação (Mestrado em engenharia química) Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2010.

PANDEY, S. K.; KIM, K.; BROWN, R. J. C. **Measurement techniques for Mercury species in ambient air.** Trends in Analytical Chemistry, República da Coreia, v. 30, n.º. 6, p. 899-917, 2011.

PHILBROOK, A., et al. **Demonstration of co-polymerization in melamine-urea-formaldehyde reactions using ^{15}N NMR correlation spectroscopy.** Polymer, Austrália, v. 46, p. 2153-2156, 2005.

RALSTON, N. V. C.; RAYMOND, L. J. **Mercury's neurotoxicity is characterized by its disruption of selenium biochemistry.** BBA – General Subjects, USA, v. 1862, p. 2405 – 2416, 2018.

ROBLES, E., et al. **Self-bonded composite films based on cellulose nanofibers and chitin nanocrystals as antifungal materials.** Carbohydrate Polymers. v. 144. n. 41–49, 2016. Disponível em: <<http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.02.024>>

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and Adsorption Process.** Jonh Wiley & Sons, U.S.A, 1984.

SANCHES, N. B. **Avaliação da aplicabilidade de técnicas FTIR e análise térmica à caracterização e quantificação de elastômeros.** 2009. Dissertação (mestrado em física e química dos materiais aeroespaciais) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

SCHOELER, M. N. **Síntese de nanowiskers de fibra de mandioca: Formação de nanocompósitos com álcool polivinílico.** Dessertação (mestrado em tecnologias ambientais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Madianeira, 2016.

SILVA, D. A. L., et al. **Environmental performance assessment of the melamine-ureaformaldehyde (MUF) resin manufacture: a case study in Brazil.** Journal of Cleaner Production, Brasil, v. 96, p. 299-307, 2015.

SILVA, N. P. **Metodologias de coleta, preservação e armazenamento de amostras de água para análise de mercúrio - uma revisão.** Dissertação (mestrado em engenharia ambiental) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

SIYAL, A. A., et al. **A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes.** Journal of Environmental Management, Malásia, v. 224, p. 327-339, 2018.

SOARES, J. L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** Dissertação (mestrado em engenharia química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1998.

SOUZA, J. R. **Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares.** Dissertação (mestrado em engenharia química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Química Nova, Brasil, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TUNDISI, J. G., et al. **Introdução ao controle de poluição ambiental.** Editora Oficina de Textos. 4ª ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2012.

VO, et al., **Improved analysis of melamine–formaldehyde resins by capillary zone electrophoresis–mass spectrometry using ion-trap and quadrupole-time-of-flight mass spectrometers.** Journal of Chromatography A, Austria, v. 1213, p. 82-87, 2008.

WANG, H., et al. **Electrospun nanofibrous mercury filter: Efficient concentration and determination of trace mercury in water with high sensitivity and tunable dynamic range.** Analytica Chimica Acta, China, v. 982, p. 96-103, 2017.

YIN, R., et al. **Trends and advances in mercury stable isotopes as a geochemical tracer.** Trends in Environment Analytical Chemistry, China, v. 2, p. 1-10, 2014.

ZHU, S.; ZHANG, Z.; ZAGAR, D. **Mercury transport and fate models in aquatic systems: A review and synthesis.** Science of the Total Environment, USA, v. 639, p. 538-549, 2018.