

Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade De Ciências – *Campus* de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos
Materiais

KARLA ANDRESSA VELHO COSTA

Emprego da Resina Ureia-formaldeído na Produção de Adsorventes
Catiônicos Para Desmineralização D'Água.

BAURU

2015

Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade De Ciências – *Campus* de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos
Materiais

KARLA ANDRESSA VELHO COSTA

Emprego da Resina Ureia-formaldeído na Produção de Adsorventes
Catiônicos Para Desmineralização D'Água.

Dissertação apresentada como requisito à obtenção de Título de Mestre em Ciência e Tecnologia dos Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” sob orientação do Prof. Dr. Manoel Lima de Menezes.

BAURU

2015

Costa, Karla Andressa Velho.

Emprego da resina ureia-formaldeído na produção de adsorventes catiônicos para desmineralização d'água / Karla Andressa Velho Costa, 2015
123 f.

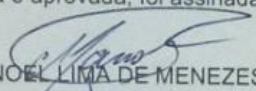
Orientador: Manoel Lima de Menezes

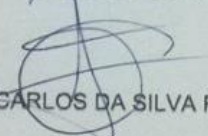
Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade Ciências, Bauru, 2015

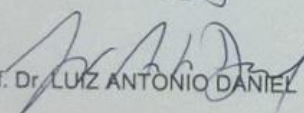
1. Resina. 2. Ureia-formaldeído. 3. Água. 4. Adsorventes catiônicos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE KARLA ANDRESSA VELHO COSTA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 25 dias do mês de fevereiro do ano de 2015, às 14:00 horas, no(a) Laboratório de Informática do Departamento de Química da Faculdade de Ciências, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MANOEL LIMA DE MENEZES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DANIEL do(a) Departamento de Hidráulica e Saneamento / Escola de Engenharia de São Carlos-Usp, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de KARLA ANDRESSA VELHO COSTA, intitulada "Emprego da resina ureia-formaldeído da produção de adsorventes cationicos para desmineralização d'água". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovada. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. MANOEL LIMA DE MENEZES


Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO


Prof. Dr. LUIZ ANTONIO DANIEL

Dedico este trabalho a Deus pois sem ele nada seria possível. A minha família, pois sem a confiança e o apoio nas horas mais difíceis esse sonho não se realizaria.

Dedico também aos meus velhos amigos que mesmo distante nunca deixaram de acreditar e sonhar junto comigo. E aos amigos que fiz nesses anos de caminhada e que sempre lembrarei com muito carinho.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter tornado esse sonho possível e estar presente em todos os momentos da minha vida.

A minha mãe Angela, pelo amor, carinho, incentivo, pelas orações, por ter acreditado no meu sonho, pelo reconhecimento do meu esforço e pela compreensão nos momentos de ausência.

A minha irmã, Solidéia por ter sido sempre minha melhor amiga e companheira.

Ao meu irmão Henrique, pelo momentos de descontração quando estava em casa.

Ao meu namorado Willian, pelo amor, paciência e compreensão nos meus momentos de crise.

Ao professor Drº Manoel Lima de Menezes que possibilitou a realização desse trabalho, pela amizade, pelas conversas, pelos conselhos e ensinamentos nos momentos de dúvidas que ajudaram a me tornar uma aluna melhor.

Ao professor Drº Luiz Carlos da Silva Filho que sempre esteve disposto a ajudar, pela amizade, pelos ensinamentos, conversas, sinceridade, momentos de descontração e conselhos.

As amigas Bruna Pastrello e Paula B. Oshiro que se tornaram amigas-irmãs, que nunca deixaram de me incentivar e sempre me ajudaram nos momentos mais difíceis o que tornou essa caminhada mais fácil e agradável.

A amiga Mayara de Souza Siqueira pela companhia, amizade e pelos momentos de diversão e descontração.

Ao amigo Giovanny Carvalho dos Santos que sempre me ajudou com as dúvidas que surgiam, pelas conversas, risadas e descontração nas horas de descanso.

Ao amigo Aloisio de Andrade Bartolomeu, pelas conversas, esclarecimento de dúvidas e companheirismo no laboratório.

Ao amigo Diego Venturini que me ajudou muito na finalização desse trabalho, que esteve sempre disposto a me ajudar nos momentos de dúvidas, de desespero e de descontração quando tudo parecia não dar certo.

A todos meus amigos de laboratório, pela amizade e companheirismo.

A minha amiga Giovana Brino Quaggio que mesmo distante nunca deixou de acreditar em mim e por sempre estar presente na minha vida.

Aos meus amigos que conheci aqui em Bauru, que lembrarei sempre com muito carinho e que levarei comigo pela vida toda.

A todos que de alguma forma acreditaram no meu potencial e que contribuíram para a concretização desse sonho.

Muito obrigada!

“ Temos o destino que merecemos. O nosso destino está de acordo com os nossos méritos.”

Albert Einstein

COSTA, K. A. V. “**Emprego da resina ureia-formaldeído na produção de adsorventes catiônicos para desmineralização d’água**”. 2015 Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014.

RESUMO

Resina uréica ou qualquer resina da classe de sintéticos são obtidas por uma combinação química de ureia e formaldeído. Essas resinas são usadas principalmente como adesivos para a colagem de madeira compensada, de aglomerado e outros produtos de madeira estruturada. Na produção industrial, resinas de ureia são sintetizadas pela condensação de formaldeído e ureia em uma solução aquosa, usando amônia como catalisador alcalino. Este trabalho teve como objetivo sintetizar adsorventes com propriedades catiônicas empregando a resina ureia-formaldeído como suporte, com aplicação na desmineralização de água. Foi estudada a resina ureia-formaldeído com os grupos catiônicos, ácido *p*-aminobenzóico, ácido sulfanílico e ácido aminoacético com os metais, Hg^{+2} , Pb^{2+} , Cd^{+2} , Cu^{2+} e Zn^{+2} . De acordo com os testes realizados percebeu-se que as resinas tiveram comportamento eficiente quando submetidas à adsorção dos metais estudados nesse trabalho, quando utilizadas soluções com concentrações mais elevadas. Já em soluções contendo baixas concentrações, todos os metais apresentaram adsorção insatisfatória na superfície das resinas imobilizadas com os grupos orgânicos. Os valores obtidos dos teores de nitrogênio determinados nos adsorventes resina UF, resina UF + APABZ, UF + ASF e UF + AA foram 15,49%, 15,60%, 21,24%, 45,06% e o número de mols do grupo orgânico/grama do adsorvente, foram $5,1 \times 10^{-5}$, $4,1 \times 10^{-3}$ e $2,1 \times 10^{-2}$ respectivamente.

Palavras chaves: Resina, ureia-formaldeído, água, adsorventes catiônicos.

COSTA, K. A. V. “**Use of urea-formaldehyde resin in the production of cationic adsorbents for water demineralization**”. 2014 Dissertation (Post Graduate Program in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru, 2015.

ABSTRACT

Urea resin or synthetic resin class are obtained by a chemical combination of urea and formaldehyde. These resins are mainly used as adhesives for wood glue plywood, particleboard and other wood products structured. In the industrial production of urea resins are synthesized by condensing urea and formaldehyde in an aqueous solution by using ammonia as alkali catalyst. This study aimed to synthesize adsorbents with cationic properties using urea-formaldehyde resin as support, with application in the demineralization of water. Urea-formaldehyde resins was studied with cationic groups, p-aminobenzoic acid, sulfanilic acid and aminoacetic acid with metals, Hg^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} and Zn^{+2} . According to the tests we noticed that the resins were efficient behavior when subjected to the adsorption of the metals studied in this work, when used solutions with higher concentrations. Already in solutions containing low concentrations, all metals showed poor adsorption on the surface of immobilized resins with organic groups. The values obtained from nitrogen levels set in adsorbent resin UF, UF resin + APABZ, UF + ASF and UF + AA were 15.49%, 15.60%, 21.24%, 45.06% and the number of moles the organic group / gram of adsorbent were $5,1 \times 10^{-5}$, $4,1 \times 10^{-3}$ and $2,1 \times 10^{-2}$ respectively.

Keywords: Resin, Urea-formaldehyde, water, cationic adsorbents.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Ureia.....	1
1.2. Formaldeído	5
1.2.1. Emissão de formol	10
1.2.2. Comportamento no ambiente	11
1.3. História da Resina Ureia-formaldeído	11
1.4. Resina Ureia-formaldeído	12
1.5. Adesivos.....	18
1.6. Processo de produção da resina UF	19
1.7. Desmineralização da água	20
1.8. Tratamentos de águas residuárias	22
1.9. Elementos traços	23
1.10. Cádmio.....	25
1.11. Chumbo	26
1.12. Cobre	27
1.13. Mercúrio	29
1.14. Zinco	30
1.15. Poluição por metais potencialmente tóxicos	31
1.16. Adsorção.....	33
1.17. Adsorventes catiônicos	34

1.18.	Ácido <i>p</i> -aminobenzóico.....	35
1.19.	Ácido sulfanílico	36
1.20.	Ácido aminoacético	37
2.	OBJETIVOS.....	39
2.1.	Objetivo principal.....	39
2.2.	Objetivo específico	39
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1.	Materiais.....	40
3.1.1.	Reagentes	40
3.1.2.	Preparação das soluções de cátions metálicos empregados na avaliação de adsorção.....	40
3.1.3.	Preparação da solução padrão de EDTA.....	40
3.1.4.	Preparação das soluções de indicadores metalocrômicos empregados nas determinações volumétricas.....	40
3.1.5.	Análise de pH das soluções catiônicas (pHmetro).....	41
3.2.	Métodos	41
3.2.1.	Síntese da resina ureia-formaldeído.....	41
3.3.	Preparações dos adsorventes catiônicos contendo grupos funcionais ácidos.....	42
3.3.1.	Síntese do adsorvente contendo o ácido <i>p</i> -aminobenzóico (APABZ). 42	
3.3.2.	Síntese do adsorvente contendo ácido sulfanílico (ASF).	42
3.3.3.	Síntese do adsorvente contendo a glicina (AA).....	42

3.4.	Caracterização dos adsorventes obtidos.	43
3.5.	Espectroscopia na região do infravermelho	43
3.6.	Determinação do teor de nitrogênio	44
3.7.	Análise elementar de nitrogênio	45
3.8.	Determinação da capacidade máxima de adsorção dos cátions metálicos na superfície dos adsorventes sintetizados em função do tempo	46
3.9.	Determinação da capacidade máxima de adsorção dos cátions metálicos na superfície dos adsorventes sintetizados em função da concentração	46
3.10.	Determinação do índice de saturação dos adsorventes.....	46
3.11.	Estudo da afinidade entre adsorventes e metais	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1.	Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier	48
4.2.	Determinação de nitrogênio.....	54
4.3.	Determinação da capacidade máxima de adsorção de cátions metálicos em função do tempo.	55
4.4.	Determinação da capacidade máxima de adsorção para os cátions em função da concentração na resina UF branca.....	633
4.5.	Determinação da capacidade máxima de adsorção para os cátions em função da concentração.....	69
4.6.	Análise de pH das soluções catiônicas.....	88
4.7.	Determinação do índice de saturação dos adsorventes catiônicos.....	89

4.8. Determinação da afinidade metal/adsorvente.....	90
5. CONCLUSÕES.....	92
6. REFERÊNCIAS.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula estrutural da ureia.....	2
Figura 2: Fórmulas estruturais do biureto e ácido cianúrico.....	5
Figura 3: Fórmula estrutural do formaldeído.....	6
Figura 4: Sistema de trocador de cátions e trocador de ânions.....	22
Figura 5: Fórmula estrutural do APABZ.....	36
Figura 6: Fórmula estrutural do AA.....	38
Figura 7: Sistema de destilação por arraste de vapor.....	45
Figura 8: Espectro na região do infravermelho para o composto resina UF + APABZ.....	49
Figura 9: Espectro na região do infravermelho para o composto resina UF + ASF.....	51
Figura 10: Espectro na região do infravermelho para o composto resina UF + AA.....	53
Figura 11: Adsorção máxima do Hg^{+2} por grama de resina em função do tempo.....	59
Figura 12: Adsorção máxima do Pb^{+2} por grama de resina em função do tempo.....	63
Figura 13: Adsorção do número de mols de Hg^{+2} por número de mols na amostra.....	72
Figura 14: Adsorção do número de mols de Pb^{+2} por número de mols na amostra.....	76

Figura 15: Adsorção do número de mols de Cd^{+2} por número de mols na amostra.....	80
Figura 16: Adsorção do número de mols de Cu^{+2} por número de mols na amostra.....	84
Figura 17: Adsorção do número de mols de Zn^{+2} por número de mols na amostra.....	88

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese da ureia.....	3
Esquema 2: Formação do biureto.....	4
Esquema 3: Mecanismo de formação da ureia industrial.....	5
Esquema 4: Hidratação do formol, formando metilenoglicol.....	7
Esquema 5: Reações de produção do formol a partir do gás natural.....	8
Esquema 6: Mecanismo de reação de Canizzaro.....	9
Esquema 7: Mecanismo de reação do formol com água, ureia e fenol.....	10
Esquema 8: Mecanismo de reação entre ureia e formol em meio ácido.....	15
Esquema 9: Mecanismo de hidroximetilação da ureia em presença de base.....	16
Esquema 10: Mecanismo de formação de novos carbocátions.....	17
Esquema 11: Mecanismo de formação de pontes metileno.....	17
Esquema 12: Formação do ASF.....	37
Esquema 13: Síntese da resina UF com o adsorvente APABZ.....	48
Esquema 14: Síntese da resina UF com o adsorvente ASF.....	50
Esquema 15: Síntese da resina UF com o adsorvente AA.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição da ureia encontrada no Brasil.....	1
Tabela 2: Teores de nitrogênio determinados em amostras da resina UF e resina UF com os grupos orgânicos APABZ, ASF e AA.....	54
Tabela 3: Adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície da resina UF + APABZ.....	56
Tabela 4: Adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície da resina UF + ASF.....	57
Tabela 5: Adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície da resina UF + AA.....	58
Tabela 6: Adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície da resina UF + APABZ.....	60
Tabela 7: Adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície da resina UF + ASF.....	61
Tabela 8: Adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície da resina UF + AA.....	62
Tabela 9: Determinação do número de mols de Hg^{+2} por grama de resina.....	64
Tabela 10: Determinação do número de mols de Pb^{+2} por grama de resina.....	65
Tabela 11: Determinação do número de mols de Cd^{+2} por grama de resina.....	66
Tabela 12: Determinação do número de mols de Cu^{+2} por grama de resina.....	67
Tabela 13: Determinação do número de mols de Zn^{+2} por grama de resina.....	68

Tabela 14: Determinação do número de mols de Hg^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.....	69
Tabela 15: Determinação do número de mols de Hg^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.....	70
Tabela 16: Determinação do número de mols de Hg^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + AA.....	71
Tabela 17: Determinação do número de mols de Pb^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.....	73
Tabela 18: Determinação do número de mols de Pb^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.....	74
Tabela 19: Determinação do número de mols de Pb^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + AA.....	75
Tabela 20: Determinação do número de mols de Cd^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.....	77
Tabela 21: Determinação do número de mols de Cd^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.....	78
Tabela 22: Determinação do número de mols de Cd^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + AA.....	79
Tabela 23: Determinação do número de mols de Cu^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.....	81
Tabela 24: Determinação do número de mols de Cu^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.....	82

Tabela 25: Determinação do número de mols de Cu^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + AA.....	83
Tabela 26: Determinação do número de mols de Zn^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.....	85
Tabela 27: Determinação do número de mols de Zn^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.....	86
Tabela 28: Determinação do número de mols de Zn^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + AA	87
Tabela 29: Valores de pH e pKa das soluções.....	89
Tabela 30: Saturação dos adsorventes catiônicos utilizando-se todos os metais.....	90
Tabela 31: Afinidade metal/adsorvente.....	91

LISTA DE ABREVIATURAS

AA - Ácido aminoacético

APABZ - Ácido *p*-aminobenzóico

ASF - Ácido sulfanílico

IV - Espectroscopia na região do infravermelho

MDF - Medium-Density Fiberboard

MF – Melanina-formaldeído

NNP – Nitrogênio não proteico

OR – Osmose reversa

TI – Troca iônica

TSD – Teor de sais dissolvidos

OSB - Oriented Strand Board

UF - Ureia-formaldeído

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ureia

A ureia é um composto orgânico cristalino solúvel em água e álcool e possui cor branca. Quimicamente, é classificada como amida, sendo considerada um composto nitrogenado não protéico (NNP) e possui em sua composição pequena quantidade de ferro e chumbo (ureia comercial), que não são considerados tóxicos. Na Tabela 1, está apresentada a composição química da ureia (SANTOS, *et al.*, 2001).

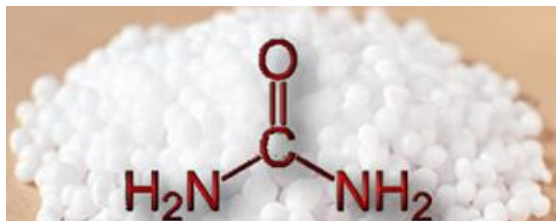
Tabela 1: Composição da ureia encontrada no Brasil.

COMPOSTOS	PROPORÇÃO (%)
Nitrogênio	46,4
Biureto	0,55
Água	0,25
Amonio livre	0,008
Cinza	0,003
Ferro + Chumbo	0,003

Fonte: SANTOS, *et al.*, 2001.

A ureia possui fórmula molecular $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Figura 1), com ponto de fusão de 132,7 °C. Tóxica, a ureia forma-se principalmente no fígado, sendo filtrada pelos rins e eliminada na urina ou no suor, onde é encontrada abundantemente. Constitui o principal produto terminal do metabolismo protéico no ser humano e nos demais mamíferos. Em quantidades menores, está presente no sangue, na linfa, nos fluidos serosos proveniente da decomposição das células do corpo e também das proteínas dos alimentos. Também está presente no mofo dos fungos, assim como nas folhas e sementes de numerosos legumes e cereais.

Figura 1: Fórmula estrutural da ureia.



Fonte: Google imagens.

O nitrogênio é reconhecido como um elemento essencial para os animais há muitos anos. O uso do nitrogênio não protéico (NNP), na nutrição dos ruminantes teve sua origem em 1879, na Alemanha, sendo que em 1939 participava do arraçamento de animais nos Estados Unidos (MAYNARD *et al.*, 1984, HUNTINGTON e ARCHIBEQUE, 1999). A ureia constitui a principal forma pela qual os compostos nitrogenados (N) são eliminados do organismo dos mamíferos; quando a taxa de síntese de amônia supera a sua utilização pelos microrganismos, observa-se elevação da concentração de amônia no rúmen, com consequente aumento da excreção de ureia e incremento do custo energético da produção de ureia, resultando, dessa forma, em perda de proteína. (RUSSEL *et al.*, 1992; MORRISON e MACKIE, 1996). (CICLO DA UREIA)

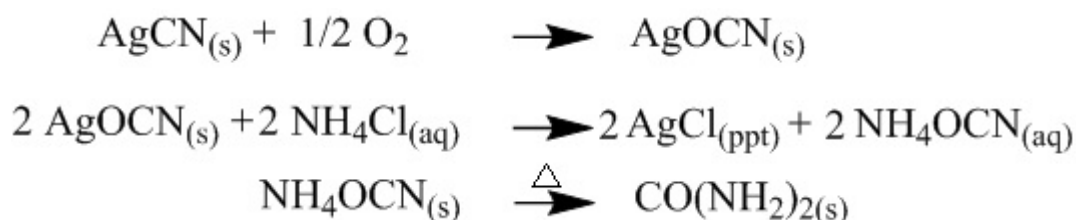
As principais aplicações da ureia são:

- Produção de plásticos – especialmente da resina ureia-formaldeído
- Devido ao seu alto teor de nitrogênio, ureia preparada comercialmente é utilizada na fabricação de fertilizantes
- Como estabilizador em explosivos de nitrocelulose
- Na alimentação de ruminantes
- Pode ser encontrada em algumas tinturas para cabelo

A ureia foi descoberta em 1773 por Hilaire Rouelle, mas somente em 1828 foi sintetizada artificialmente pelo químico e médico alemão chamado Friedrich Wöhler (1800-1882), que realizou um experimento com o objetivo inicial de preparar cianato de amônio (NH₄OCN)_(s). Ele fez isso a partir de dois compostos inorgânicos, o

cianeto de prata ($\text{AgCN}_{(s)}$) e o cloreto de amônio ($\text{NH}_4\text{Cl}_{(s)}$). Primeiramente Wöhler aqueceu o cianeto de prata na presença de oxigênio do ar, formando o cianato de prata. Esse composto foi então tratado com uma solução de cloreto de amônio, resultando em dois produtos: um precipitado de cloreto de prata e uma solução de cianato de amônio. Depois de filtrar e evaporar a solução de cianato de amônio, ele obteve essa substância no estado sólido, que foi aquecido, gerando cristais brancos, ou seja, a ureia. O Esquema 1, representa as reações químicas ocorridas.

Esquema 1: Síntese da ureia.



Fonte: Elaborada pela autora.

A síntese da ureia representou um marco na história da Química Orgânica, pois acreditava-se que os compostos orgânicos só poderiam ser produzidos por seres vivos, animais e vegetais. A ureia antes só era obtida a partir da urina, sendo um composto orgânico. Dessa forma, essa síntese derrubou a teoria de que os compostos orgânicos só poderiam ser sintetizados pelos organismos vivos (teoria da força vital), conforme o próprio Wöhler disse em uma carta que enviou ao seu amigo e companheiro de pesquisas Jöns Jacob Berzelius, que foi o criador dessa teoria:

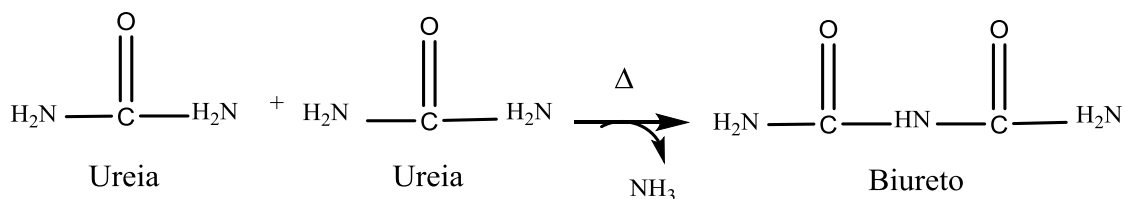
“Devo informá-lo que consegui preparar ureia sem a necessidade de um rim de animal, seja homem ou cachorro. A ureia foi obtida a partir de uma substância inanimada em um grande balão de vidro, que nada tinha de vital.” (WÖHLER adaptado por USBERCO, 1996)

A ureia começou a ser fabricada industrialmente em 1870. Mas foi no período de 1914 a 1918, devido a escassez de alimentos ocasionado pela primeira guerra mundial, que a Alemanha intensificou a utilização da ureia como fonte protéica na alimentação de ruminantes. O intuito do aumento na utilização de ureia visava uma produção intensiva e de baixo custo de carne e de leite. O NNP não é uma proteína,

ou seja, não são aminoácidos reunidos por vínculos peptídicos e existem tanto em animais quanto nas plantas. Embora exista uma variedade de composto NNP (compostos de purinas e pirimidinas, ureia, biureto, ácido úrico, glicosídeos nitrogenados, alcalóides, sais de amônio e nitratos), a ureia por causa do custo, disponibilidade e emprego, é uma das mais utilizadas. A ureia possui características específicas: é deficiente em todos os minerais, não possui valor energético próprio; é extremamente solúvel e no rúmen é rapidamente convertida em amônia, no entanto se fornecida em doses elevadas pode se tornar tóxica (MAYNARD *et al.*, 1984)

Apesar de a ureia ser o fertilizante nitrogenado mais importante no Brasil, o produto granulado apresenta um composto que tem se mostrado tóxico às plantas: o biureto. Essa substância se forma devido ao aquecimento de ureia cristalina, no processo de obtenção da ureia granulada como representado no Esquema 2.

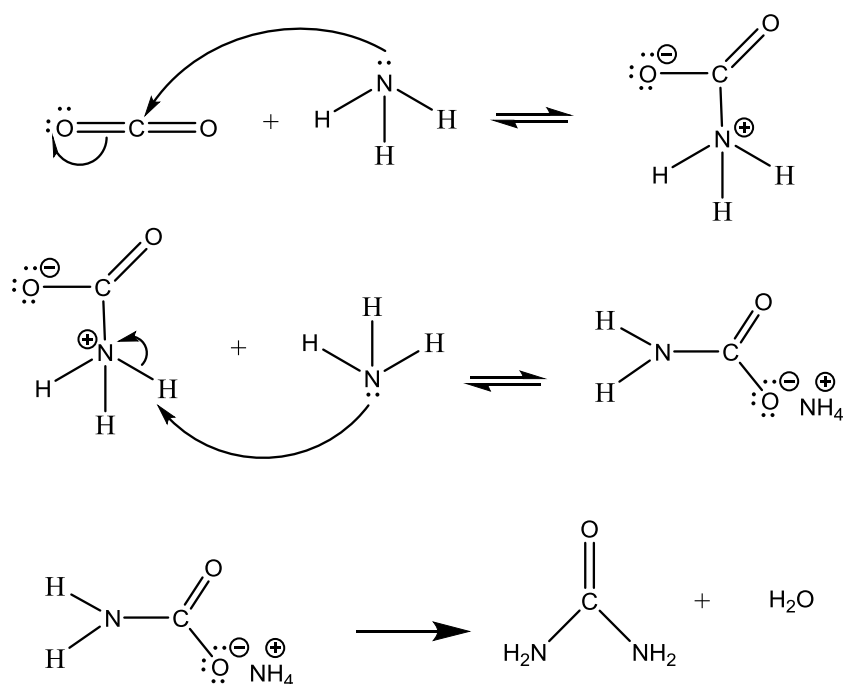
Esquema 2: Formação do biureto.



Fonte: Elaborada pela autora.

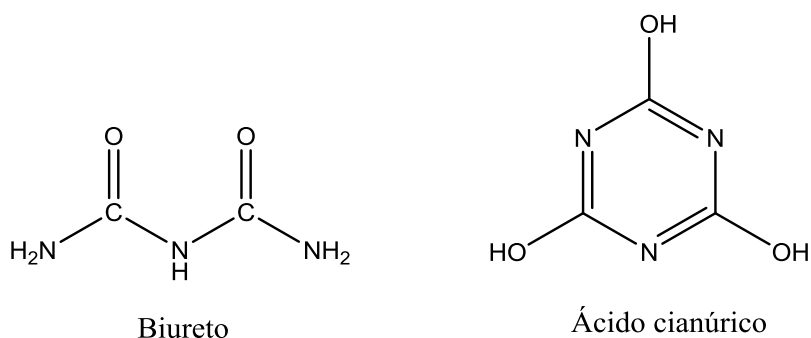
A ureia é o fertilizante que apresenta o maior teor de nitrogênio e é bastante utilizada na agricultura, seja na mistura de fertilizantes NPK, ou aplicada em cobertura, nas lavouras. O teor de biureto não poderá ser maior que 1,5% quando aplicada diretamente no solo, e 0,3% quando utilizada para aplicação foliar.

É industrialmente produzida a partir da desidratação do carbamato de amônio em altas pressões e temperaturas. O carbamato de amônio é obtido pela reação entre dióxido de carbono e amônia. As duas reações apresentadas no Esquema 3 são conduzidas simultaneamente em um mesmo reator de alta pressão (LESSMANN, 2008).

Esquema 3: Mecanismo de formação da ureia industrial.

Fonte: elaborada pela autora.

Entre 150 e 170 °C forma-se biureto e acima de 200 °C forma-se ácido cianúrico (LESSMANN, 2008). As fórmulas estruturais estão representadas na Figura 2.

Figura 2: Fórmulas estruturais do biureto e ácido cianúrico.

Fonte: Elaborada pela autora.

1.2. Formaldeído

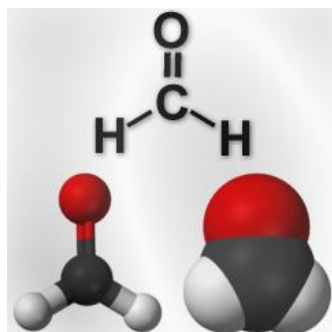
O formaldeído é um gás que possui odor pungente e irritante em temperatura ambiente e é altamente inflamável. O formaldeído é utilizado principalmente na

produção de vários tipos de resina. Resinas de fenol, ureia e melamina têm sido usadas como adesivos e ligantes na produção de papel e celulose, produção de madeira, em indústrias de fibras vítreas sintéticas, na produção de plásticos e revestimentos e em acabamento têxtil (IARC, 2006).

O formaldeído também é utilizado extensivamente como um intermediário na fabricação de produtos químicos industriais, tais como 1,4-butanodiol, 4,4-diisocianato de metilenodifenilo, penta-eritritol, e hexametilenotetramina. O formaldeído é usado diretamente na solução aquosa (conhecido como formalina) como um desinfetante e conservante em muitas aplicações (IARC, 2006).

É comercializado normalmente na forma de soluções aquosas em concentrações entre 30-50% (por peso) (OGA, CAMARGO E BATISTUZZO, 2008). É o aldeído mais simples, de fórmula molecular H_2CO e nome oficial metanal de acordo com a IUPAC (Figura 3). A solução aquosa de formaldeído, denomina-se formol ou formalina.

Figura 3: Fórmula estrutural do formaldeído.



Fonte: Google imagens.

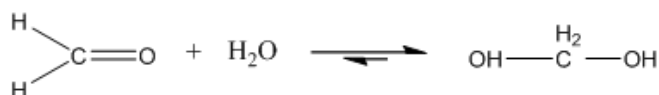
É um composto líquido claro com várias aplicações, sendo usado normalmente como preservativo e desinfetante. O formol tem a propriedade de desnaturar proteínas, por isso elas ficam mais resistentes à decomposição por bactérias. Esta propriedade justifica seu uso como fluido de embalsamamento e na conservação de espécies biológicas.

Também pode ser utilizado em confecção de seda artificial, celulose, tintas para impressoras e corantes; em soluções de ureia, tioureia, resinas melamínicas,

vidros, espelhos e explosivos. É utilizado para dar firmeza aos tecidos, na confecção de borracha sintética e na coagulação da borracha natural; empregado no endurecimento de gelatinas, albuminas e caseínas; usado na fabricação de drogas, pesticidas, germicidas e fungicidas agrícolas. Na indústria cosmética, como ingrediente de preparação de anti-transpirantes e desodorantes. Na indústria fotográfica, na composição de reveladores, junto com hidroquinona e como endurecedor de negativos e impressões.

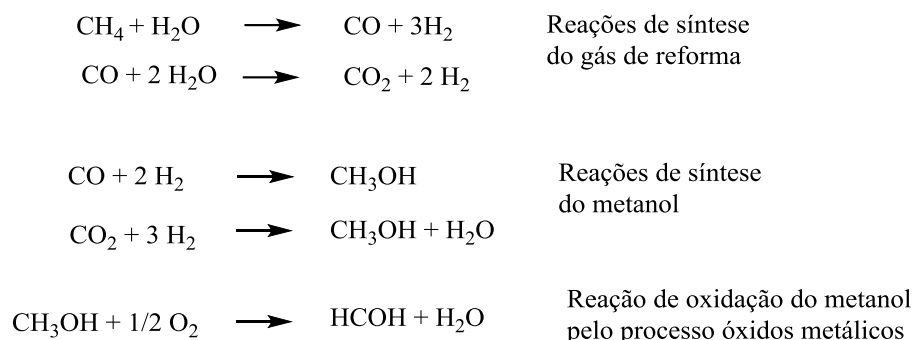
Possui ponto de ebulição $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ e é solúvel em água na forma de metilenoglicol, como representado no Esquema 4. A concentração de formaldeído não-hidratado monomérico em água é muito baixa, geralmente menor que 0,01 %. Formol puro pode existir apenas como vapor diluído.

Esquema 4: Hidratação do formol, formando metilenoglicol.



Fonte: Elaborada pela autora.

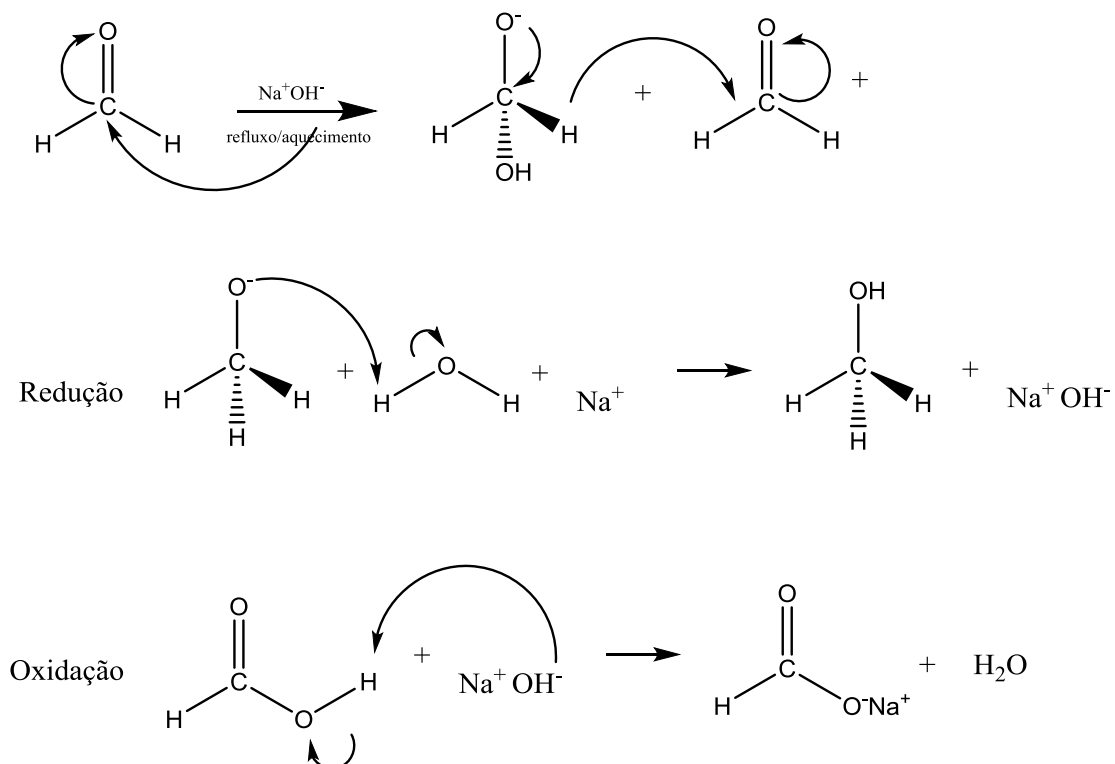
É produzido mundialmente em grande escala a partir do metanol proveniente do gás natural. A reação de obtenção do formol está na representada no Esquema 5.

Esquema 5: Reações de produção do formol a partir do gás natural.

Fonte: Elaborada pela autora.

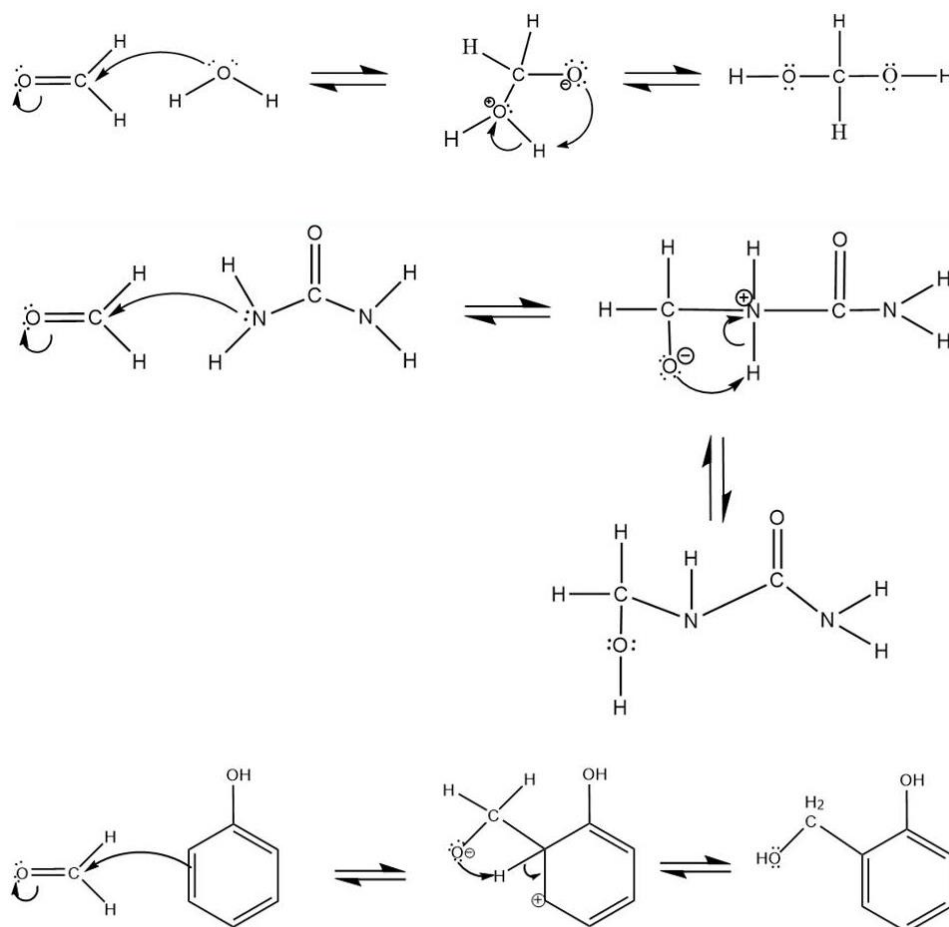
O nível de formol na atmosfera é geralmente abaixo de 0,001 mg/m³ em áreas rurais e abaixo de 0,02 mg/m³ em áreas urbanas (IARC, 2004). É o composto carbonílico mais reativo encontrado na natureza. Sua concentração depende muito de outras substâncias além de ser reativo. Existe na “atmosfera” de muitas estrelas e no espaço interestelar.

As soluções de formol são ácidas em função da reação de Canizzaro, decomposição auto-redox espontânea (Esquema 6). O pH de soluções aquosas é em torno de 2,5 a 4,4 devido ao ácido fórmico produzido (MEYER, 1979).

Esquema 6: Mecanismo de reação de Canizzaro.

Fonte: Elaborado pela autora

A reação de Canizzaro é acelerada em meio alcalino e em meio altamente ácido. Em temperaturas menores de 60 °C é a principal reação de decomposição de soluções alcalinas. Acima de 70 °C a condensação aldólica, que conduz à formação de açúcares, torna-se mais importante. Em sistemas aquosos o formol é quantitativamente convertido ao metilenoglicol. Esta reação é reversível. A ureia e o fenol sofrem reações análogas (Esquema 7) (LESSMANN, 2008).

Esquema 7: Mecanismo de reação do formol com água, ureia e fenol.

Fonte: Elaborada pela autora.

Estas reações são de extrema importância para a preparação de resinas. São muito sensíveis ao pH e normalmente ocorrem em meio neutro ou um pouco alcalino (MEYER, 1979).

1.2.1. Emissão de formol

Os painéis de madeira processada fabricados com resinas ureia-formaldeído apresentam a liberação gradual de formol. A esse fenômeno se dá o nome “emissão

de formol”. Isso acontece devido à reversibilidade da reação entre a ureia e o formol; a própria resina sofre hidrólise pela presença da umidade, mesmo à temperatura ambiente. Além disso, o formol que não reagiu durante a síntese e cura da resina pode estar adsorvido nas fibras de celulose ou acumulado em gotículas de água dentro da resina curada, e é gradualmente liberado para o ambiente (LESSMANN, 2008).

1.2.2. Comportamento no ambiente

O formaldeído é uma substância presente no ambiente originada por fontes naturais, como incêndios e outras fontes naturais de combustão, e antropogênicas como usinas de energia, fábricas, incineradores e emissão veicular, particularmente por veículos não equipados com catalisadores que podem introduzir o composto no ambiente. É formado naturalmente na troposfera durante a oxidação de hidrocarbonetos, os quais reagem com radicais hidroxila e ozônio formando formaldeído e outros aldeídos como intermediários em uma série de reações que produzem monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e água. O formaldeído é um dos compostos voláteis formados nos estágios iniciais da decomposição de resíduos vegetais no solo e ocorre naturalmente em frutas e outros alimentos (CETESB, 2012).

1.3. História da Resina Ureia-formaldeído

A história da resina a base de ureia-formaldeído tem início no século XIX com o agrupamento de acontecimentos que se sobrepõem (LESSMANN, 2008):

- 1°. Ocorre a síntese das matérias-primas: Em 1824, Wöhler sintetizou a ureia e em 1859 Butlerov descobriu o formol.
- 2°. Ocorre a formação dos primeiros metais resinosos: A partir de 1880, Tollens estudou a condensação entre a ureia e o formol.
- 3°. Ocorre o interesse comercial: Em 1887, Goldschmidt lançou a primeira patente da resina ureia-formaldeído. As aplicações, no geral, eram para fins de

moldagem. Durante a Segunda Guerra Mundial (1939-1945) com a escassez de madeira na Alemanha, surgem os primeiros painéis aglomerado de madeira.

4°. Comercialização da resina: Começou na Áustria, Alemanha e Estados Unidos na década de 20. Logo a CIBA e AIG Farben Industrie comandaram a produção e tecnologia de UF.

5°. Consolidação e abertura de novos mercados: Entre 1930 e 1970 não sofrem alterações significativas.

6°. Anos 1970 até atualmente: Ambientalistas e usuários buscam soluções por painéis com menores emissões de formol. Isso provocou um novo interesse pela química das resinas UF ao mesmo tempo em que surgiram novas técnicas analíticas que auxiliaram a elucidar a estrutura química das resinas UF.

1.4. Resina Ureia-formaldeído

Nas indústrias de compensados e aglomerados, as resinas tradicionalmente utilizadas são as fenólicas e ureicas, sendo esta última de baixa resistência à umidade (ROFFAEL, 1982) ambas obtidas pela condensação de formaldeído com fenol ou ureia, respectivamente.

A resina ureia-formaldeído (UF) por ser um adesivo empregado na fabricação de painéis de madeira aglomerada e de painéis de MDF, ainda é muito usada por indústrias que fabricam esses painéis (MALONEY, 1977). A resina UF é também utilizada para tratar fibras têxteis, a fim de melhorar rugas e resistência ao encolhimento, e elas são misturadas com tintas alquídicas, a fim de melhorar a dureza da superfície do revestimento, (VLACK, 2004). Em seu estado puro a resina deve ser reforçada por celulose e matizado por diversos pigmentos a fim de preparar numerosos produtos de uso doméstico. Sua resistência a muitas substâncias químicas fez com que ela ganhasse uma grande versatilidade e sua resistência elétrica tornou-a desejável na fabricação de componentes como tomadas de parede e placas do interruptor (MANO, DIAS e OLIVEIRA, 2005).

As principais vantagens da resina para a sua utilização na indústria madeireira são: baixo preço, facilidade de manuseio, baixa temperatura de cura, solubilidade em água, resistência a micro-organismos, proporciona dureza ao material colado, e

propriedades térmicas excelentes (CONNER, 1996). Outra vantagem interessante é o aumento da estabilidade dimensional de chapas de madeira fabricadas com esta resina. Esta estabilidade é decorrente das ligações cruzadas resultantes da interação da madeira com o formaldeído. Esta interação resulta na formação de pontes de metileno, entre grupos de hidroxil adjacentes (DESH e DINWOODIE, 1996).

A principal desvantagem da resina ureia-formaldeído é a sua suscetibilidade à hidrólise. A exposição contínua à umidade de compósitos de madeira construídos com esta resina poderá causar perda de resistência mecânica, bolhas e delaminação no caso de compensados, inchamento e/ou deformação no caso de MDF e aglomerados. O aglomerado impregnado com umidade a teores superiores a 26% em massa, por períodos prolongados, poderá resultar em desagregação da chapa (TAFISA, 1995).

Derivadas da ureia, do metanol e do fenol as resinas termofixas têm sua maior aplicação na indústria madeireira, na qual o Brasil se destaca internacionalmente devido principalmente às abundantes reservas florestais. A partir da reação desses produtos com o formol, obtêm-se os tipos de resinas ureia-formol e fenol-formol, que são em sua grande parte consumidas por esse mercado de madeira, em especial para a produção de aglomerados, compensados, chapas MDF e OSB, a chamada indústria de painéis de madeira.

A resina UF começou a ser substituída em artigos moldados na década de 1950 por resina melamina-formaldeído e pelas novas resinas termoplásticas tais como poliestireno. Elas são menos duráveis do que as outras duas resinas, no entanto não têm resistência às intempéries suficiente para serem usadas em aplicações no exterior.

Segundo Russel (RUSSEL, 1994), o polímero ureia-formaldeído, classificado como polímero de condensação, é um polímero tridimensional obtido a partir da ureia e do formaldeído. Quando puro é transparente, e foi por isso usado como o primeiro tipo de vidro plástico, no entanto, ele acaba se tornando opaco e rachando com o tempo. Este defeito pode ser evitado pela adição de celulose, mas perde sua transparência, sendo então utilizado na fabricação de objetos translúcidos. Este

polímero é também usado em vernizes e resinas, na impregnação de papeis e outros.

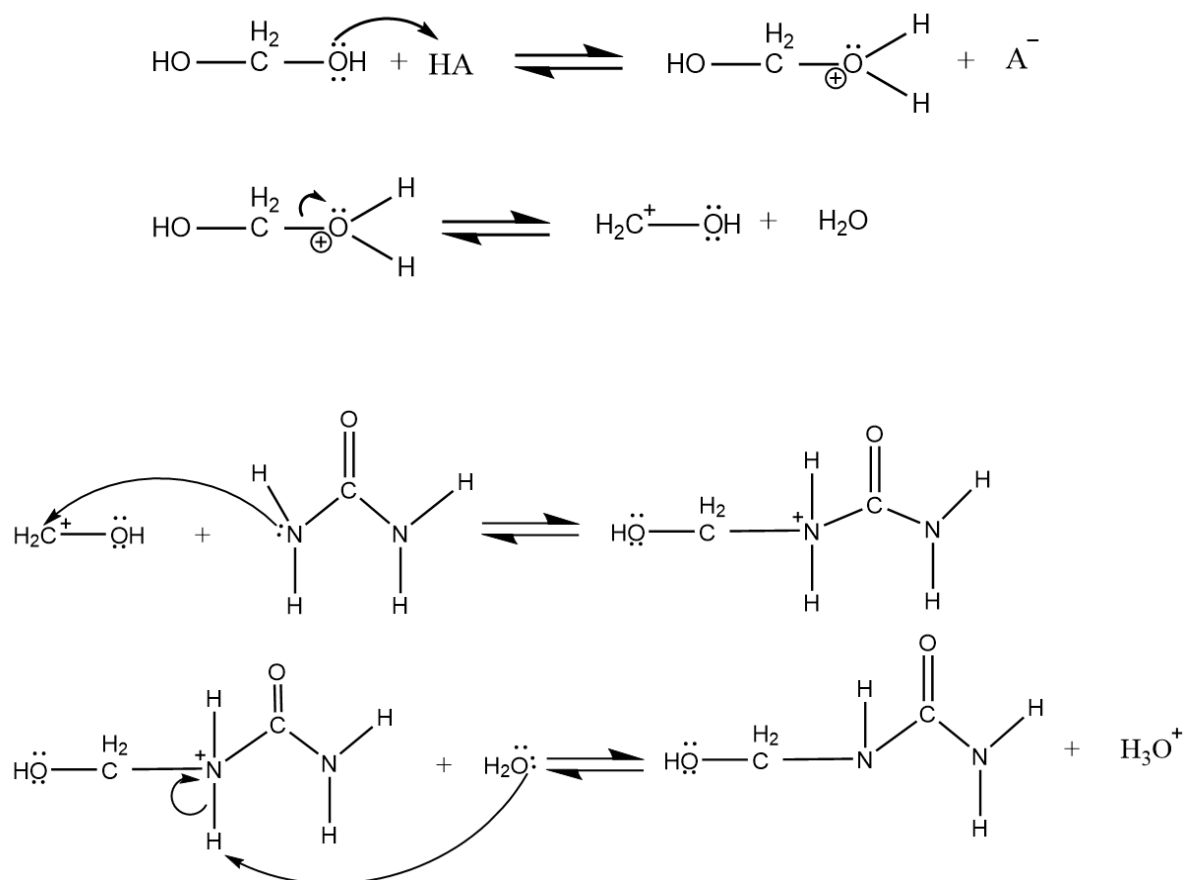
O amplo emprego dessa resina para a fabricação desses painéis se deve aos seguintes fatos (SILVA, 2008).

- ❖ Baixo custo e alta solubilidade de sua matéria prima em água
- ❖ Facilidade de uso sob vários tipos de condições de cura
- ❖ Baixas temperaturas de cura
- ❖ Dureza
- ❖ Excelentes propriedades térmicas
- ❖ Baixo desenvolvimento de cor (em relação a outras resinas, por exemplo fenol-formaldeído);
- ❖ Possui resistência à chama devido a presença de nitrogênio;

Apesar de as resinas UF serem obtidas a partir de apenas dois reagentes principais, elas apresentam uma ampla variedade de reações e estruturas possíveis (MINOPOLOU, *et al.*, 2003, DUNKY, 1998, MEYER, 1979 e PARK, *et al.*, 2003).

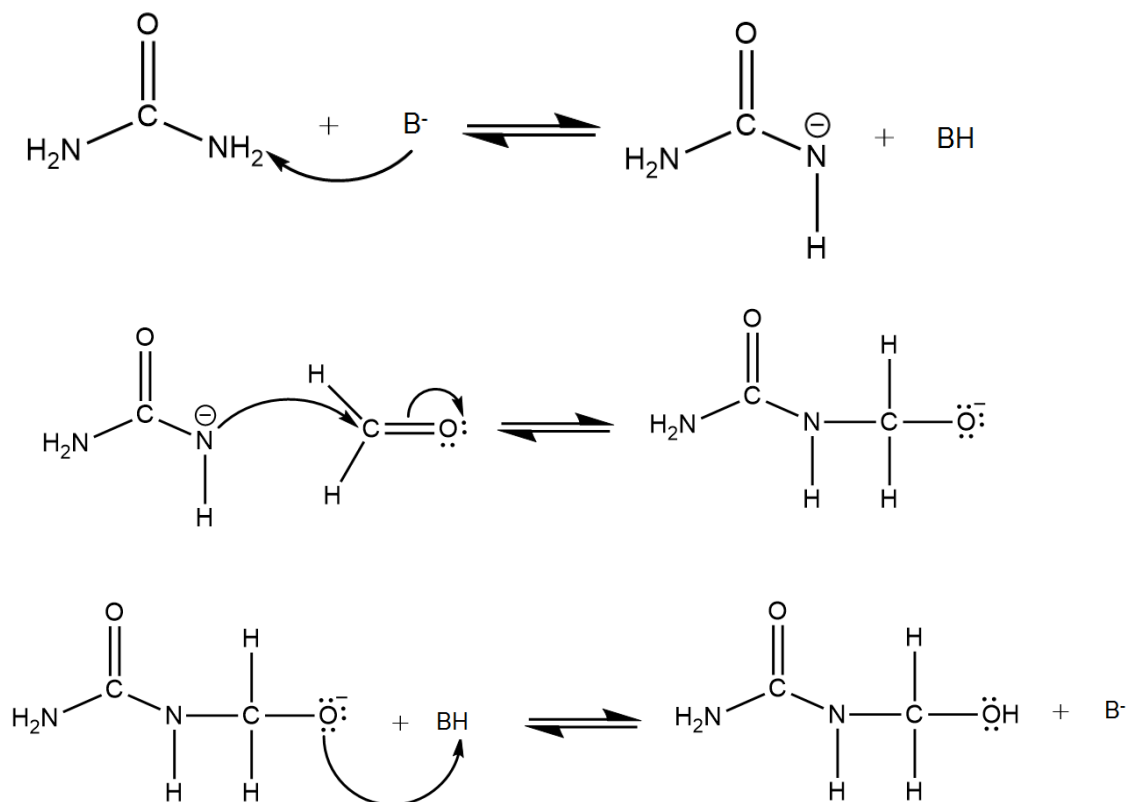
As desvantagens das resinas UF quando comparadas com as resinas MF são, por exemplo, a falta de resistência a condições de umidade, especialmente quando combinada com calor. Estas condições levam à quebra de ligações e à liberação de formaldeído, o que implica o uso das resinas UF apenas para aplicações de interior. Contudo, mesmo quando aplicadas apenas no interior, o formaldeído vai-se liberando lentamente, trazendo algumas preocupações a nível de saúde. Por isso, a indústria em geral vem se esforçando para reduzir a quantidade de formaldeído liberado à atmosfera (SILVA, 2008).

Na reação entre ureia e formol pode-se obter a hidroximetilação da ureia por dois mecanismos: em presença de ácidos ou em presença de bases. Em meio ácido, a reação provavelmente se passa via intermediário carbocátion ($\text{H}_2\text{C}^+\text{OH}$), como mostra o Esquema 8 (MEYER, 1979, PARK, *et al.*, 2003 e TOLLENS, 1884).

Esquema 8: Mecanismo de reação entre ureia e formol em meio ácido.

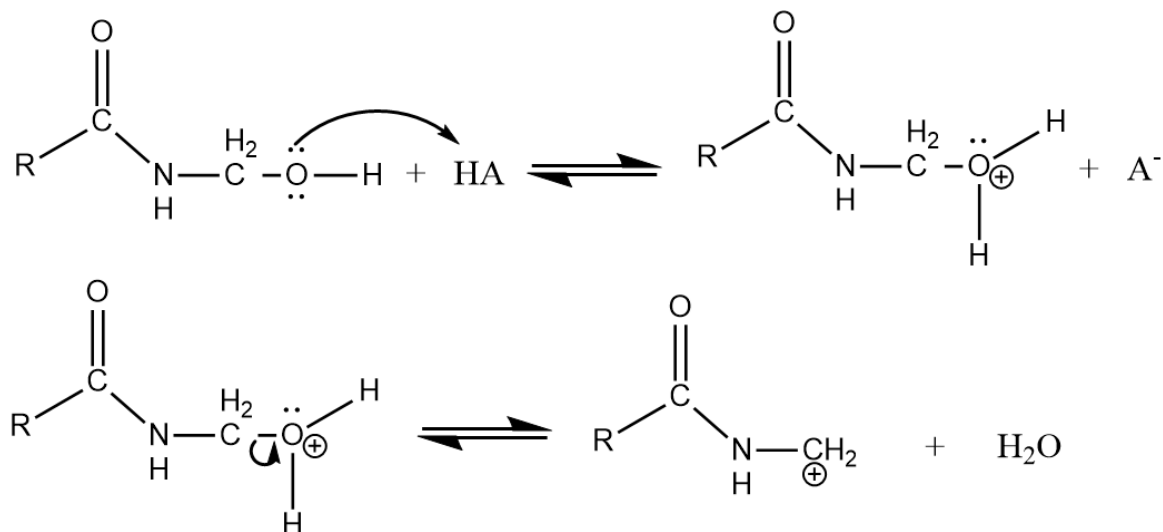
Fonte: Elaborada pela autora.

Em presença de base o mecanismo aceito envolve o ataque da base ao grupo amino, que por sua vez ataca o metilenoglicol formando o grupo hidroximetila, como mostra o Esquema 9.

Esquema 9: Mecanismo de hidroximetilação da ureia em presença de base.

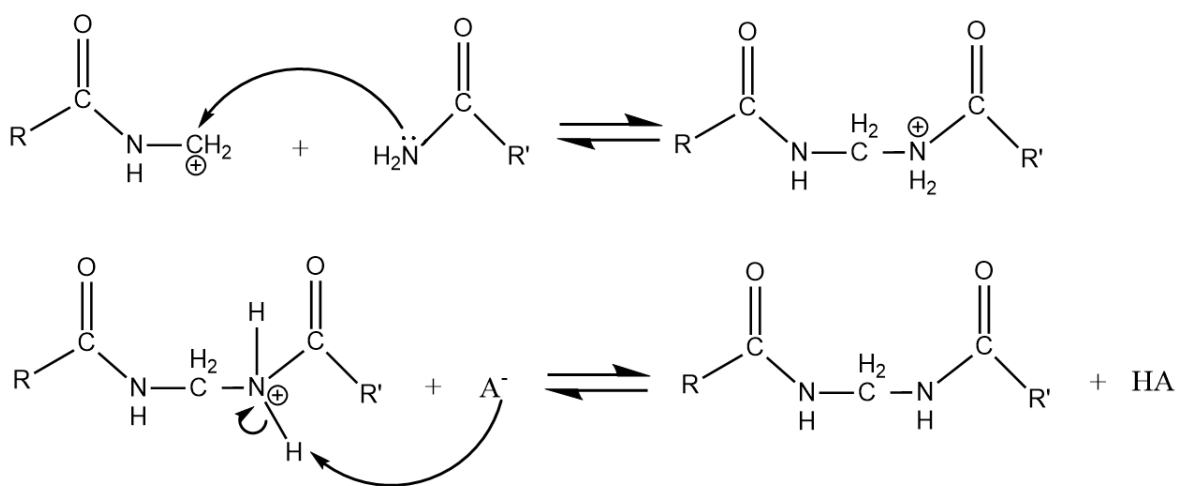
Fonte: Elaborada pela autora.

Desta forma obtém-se a hidroximetilação da ureia tanto em meio ácido como em meio alcalino. A etapa seguinte na formação de oligômeros UF consiste na condensação dos compostos hidroximetilados. A chave para a condensação destes compostos é sua habilidade em aceitar um próton e formar novos carbocátions (MEYER, 1979, PARK, *et al.*, 2003, TOLLENS, 1884) (Esquema 10).

Esquema 10: Mecanismo de formação de novos carbocátions.

Fonte: Elaborada pela autora.

Dependendo das proporções entre formol e ureia, e dependendo da concentração de ácido, formam-se os diferentes tipos de carbocátion, resultando em diferentes produtos. Os novos carbocátions reagem com nitrogênios da ureia, formando pontes metileno (Esquema 11).

Esquema 11: Mecanismo de formação de pontes metileno.

Fonte: Elaborada pela autora.

1.5. Adesivos

O uso de adesivos pelo homem têm registros de mais de dois mil anos antes de Cristo. Estudos dizem que os egípcios foram um dos primeiros povos a usarem adesivos. Eles empregavam a goma arábica retirada de essências florestais e, resinas de algumas árvores, bem como do ovo e da borracha. Uma cola feita com pasta de farinha foi usada para confeccionar os primeiros papiros compostos por lâminas finas, justapostas e coladas (CAMPOS e LAHR, 2004).

Até o início do século XX ocorreu pouca evolução no estudo dos adesivos. Até a primeira guerra mundial, o predomínio acontecia por parte dos adesivos à base de proteínas animais. Após a Primeira Guerra começaram a surgir novos tipos de adesivos com características de serem empregados à temperatura ambiente e com certa resistência à água. Esses adesivos são empregados até hoje em vários países, na colagem de peças estruturais de madeira para uso interno (CAMPOS e LAHR, 2004).

Após a Segunda Guerra Mundial, novos adesivos foram desenvolvidos, podendo destacar o resorcinol-formaldeído, com custo maior que os adesivos a base de ureia-formol e fenol-formol, porém com cura à temperatura ambiente e maior resistência à água. Também surgiram os primeiros adesivos poliuretanos e as emulsões de acetato de polivinila começaram a substituir adesivos à base de proteína animal. Segundo Mantilla Carrasco (1984), foi o estudo de química das macromoléculas com melhores características quanto ao seu desempenho como adesivo, que possibilitou grande expansão das indústrias de adesivos à base de resinas vinílicas, poliéster, poliuretanas, entre outras e as aplicações de colagem com várias finalidades. Butterfield *et al.* (1992) comentam que, durante a redução da espessura de um colchão de fibras, estas se orientam, preferencialmente, no sentido horizontal ao plano do painel, resultando em uma considerável pressão das fibras, umas sobre as outras, provocando amplo contato entre as paredes destas fibras e a resina. Com o surgimento dos adesivos sintéticos foi notório que estes impulsionaram a indústria de painéis à base de madeira. A partir de 1930, a disponibilidade de resinas líquidas, à base de uréia-formaldeído e fenol-formaldeído, permitiu a fabricação de painéis de melhores qualidades. Os principais adesivos empregados na fabricação de painéis à base de madeira são os adesivos sintéticos,

destacando-se o fenol-formaldeído, o resorcinol-formaldeído, a uréia-formaldeído e a melamina-formaldeído. Estas quatro resinas compõem, aproximadamente, 90% de todas as resinas adesivas em painéis de madeira, sendo todas elas derivadas de combustíveis fósseis. O fenol e o resorcinol são derivados do benzeno, a melamina e o formaldeído são todos derivados do petróleo. Os adesivos sintéticos geralmente são classificados de acordo com sua termoestabilidade (KOCH *et al* 1987). Um adesivo termo-estável pode ser definido como aquele que possui capacidade de se solidificar através de reações químicas ativadas por calor ou catalisadores, resultando em uma colagem resistente a umidade e calor. Um adesivo termo-plástico é aquele capaz de ser, repentinamente, amolecido por aquecimento e endurecido por resfriamento. A classe dos adesivos termoestáveis é representada, principalmente, pelas resinas de origem fenólica.

1.6. Processo de produção da resina UF

As resinas UF são as mais importantes entre as chamadas amino resinas termoendurecíveis. A produção das resinas UF é baseada nas múltiplas reações possíveis de ocorrer entre os seus principais monómeros constituintes, a ureia e o formaldeído. Usando diferentes condições de preparação e reação, obtém-se um número variado de monômeros e de estruturas condensadas, nomeadamente moléculas oligoméricas ou poliméricas, lineares ou ramificadas.

A existência de ureia que não reagiu é benéfica, por exemplo, para se conseguir uma melhor estabilidade durante o armazenamento. Já a presença de formaldeído livre tem aspectos positivos e negativos. Por um lado, é importante para induzir a reação de cura, por outro lado, este se liberta durante o processo de prensagem dos painéis bem como ao longo do seu tempo de vida, sendo prejudicial para a saúde.

1.7. Desmineralização da água

Pode-se obter a desmineralização de água empregando-se sistemas de desmineralização tanto por Troca Iônica (TI) como pela tecnologia de osmose reversa (OR). Há alguns critérios que influenciam na decisão de qual a tecnologia escolher, são eles: local de instalação, qualidade da água tratada requerida e da bruta disponível para desmineralização, os quais influenciam diretamente no pré-tratamento de maior ou menor complexidade. Para águas de baixo teor de sais dissolvidos (TSD), o processo de resinas de troca iônica é mais econômico em comparação ao de osmose reversa. Águas com alto TSD devem ser preferencialmente desmineralizadas empregando-se processos de OR, pois a maior frequência de regenerações implica em maior consumo de produtos químicos (ALMEIDA, 2013).

Os sistemas de troca iônica requerem produtos químicos agressivos, porém de baixo custo como NaOH para regeneração das resinas aniônicas ou HCl ou H₂SO₄ para as catiônicas. Outro ponto negativo é que o efluente, gerado do processo de regeneração das resinas, requer uma etapa adicional de neutralização antes que possa ser descartado. Por outro lado, sistema de OR exige pequenas quantidades de antincrustantes especiais e/ou produtos químicos para limpeza das membranas, que é feita, normalmente, em intervalos de 60 a 90 dias.

As resinas de TI produzem uma maior qualidade de água desmineralizada em comparação com OR, pois normalmente rejeita até 95-98% dos minerais. Com tecnologias mais modernas, remove-se até 99% dos sais. É possível e comum adicionar um equipamento para polimento (um segundo sistema de OR ou leito misto de resinas de troca iônica) tanto após a TI como depois da OR, fazendo com que ambos os processos produzam água desmineralizada de alta qualidade (baixo teor de sais dissolvidos) (ALMEIDA, 2013).

Atualmente a produção de água desmineralizada é de grande valia para a indústria, uma vez que a mesma é utilizada em larga escala principalmente para produção de vapor. A água desmineralizada é a mais adequada para ser utilizada nos processos químicos industriais, pois todos os sais minerais são removidos. Na desmineralização de água há uma remoção total dos cátions e ânions presentes na

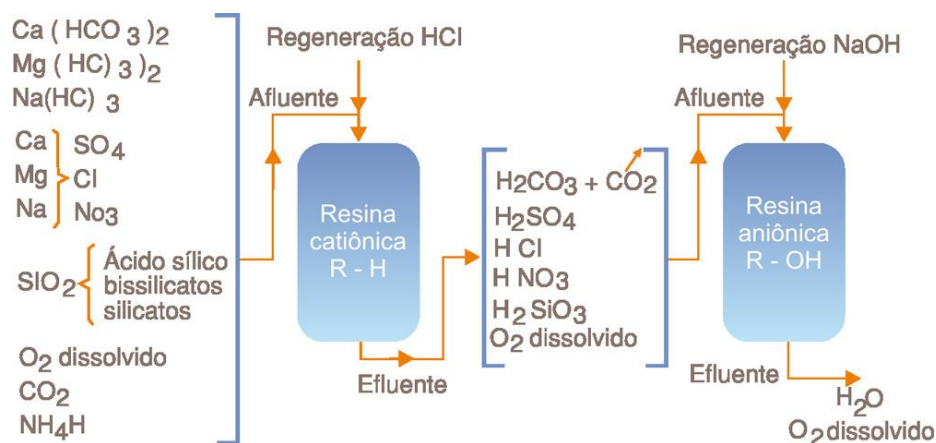
água bruta. Estes cátions e ânions são removidos numa coluna contendo misturas de resinas catiônica e aniônicas.

O processo de desmineralização de água por resinas de troca iônica é o sistema mais simples e econômico, utilizado para purificação de água, e esta tecnologia tem sido a preferida no Brasil, devido à baixa salinidade média das águas brasileiras, pela facilidade operacional, baixo custo operacional e alta taxa de recuperação de água. O sistema consiste na passagem da água por um leito de resina, que por processos químicos realiza a troca de íons resultando na remoção de elementos não interessantes ao processo.

As resinas são capazes de operar em uma única coluna (trocador de leito misto) ou em colunas separadas (trocador de cátions e trocador de ânions). No método de desmineralização por colunas separadas há na primeira coluna uma remoção total dos cátions presentes da água bruta. Esta coluna contém resina catiônica fortemente ácida em ciclo hidrogênio, onde os cátions existentes na água bruta são substituídos pelo cátion H^+ .

Após a substituição, a água passa a conter apenas o cátion H^+ . Em seguida, uma água decationizada (ácida), passa para a segunda coluna. Esta irá conter uma resina aniônica trabalhando no ciclo hidróxido (OH^-) que removerá todos os ânions existentes, sílica e gás carbônico dissolvido, substituindo-os pelo ânion hidroxila que, em combinação com o cátion H^+ , formará uma molécula de água (H_2O) como está representada na Figura 4. Deste modo, elimina-se grande parte dos sais presentes na água, tornando-a equivalente à água destilada, eliminando assim os problemas de incrustações, cristalizações e corrosões.

Figura 4: Sistema de trocador de cátions e trocador de ânions.



Fonte: Google imagens.

1.8. Tratamentos de águas residuárias

O tratamento de água consiste na remoção de partículas suspensas e coloidais, matéria orgânica, micro-organismos e outras substâncias, aos menores custos de implantação, operação e manutenção, gerando o menor impacto ambiental às áreas circunvizinhadas. As tecnologias de tratamento disponíveis visam a conciliar estes objetivos e abarcam um conjunto de processos e operações físico-químicos (LIBÂNIO, 2010).

A ETAR (Estação de Tratamento de Águas Residuais) tem como principal função receber e tratar as águas residuais, de forma a serem devolvidas ao meio ambiente, em condições ambientalmente seguras. A ETAR pode integrar quatro fases de tratamento:

- 1. Tratamento Preliminar** - Numa primeira fase, as águas residuais, produzidas pela população através do uso doméstico ou pelas indústrias, chegam à ETAR onde são filtrados e separados os resíduos de maior dimensão.
- 2. Tratamento Primário** - A seguir, as águas residuais passam pela Decantação Primária, onde as partículas sólidas em suspensão são eliminadas por ação da gravidade.
- 3. Tratamento Secundário** - As águas residuais sofrem um Tratamento Biológico, com bactérias que digerem a matéria orgânica existente. A seguir, passam pela

Decantação Secundária, que permite o depósito das lamas resultantes da ação das bactérias.

4. Tratamento Terciário - Nesta etapa do tratamento, as águas residuais são submetidas a uma desinfecção e remoção de nutrientes. Removem-se as bactérias, os sólidos em suspensão, os nutrientes em excesso e os compostos tóxicos específicos, tornando-as mais puras. Depois de passar por este tratamento, a água pode ser usada na agricultura, na rega de campos de golfe, na rega de espaços verdes, na lavagem de pavimentos e ruas, entre outras utilizações possíveis.

5. Descarga Final da Água - Finalmente, a água é devolvida à natureza em condições ambientalmente seguras.

No Brasil grandes avanços em pesquisa e desenvolvimento de processos e técnicas de tratamento de águas residuais têm sido direcionados tanto para sistemas de grande porte e de maior complexidade, quanto de pequeno porte, baixo custo e simplicidade operacional, tais como: tanques sépticos, lagoas de estabilização, reatores anaeróbios, disposição nos solos e leitos cultivados. Estes, no Brasil, são sistemas que ainda são pouco estudados, ao menos na exploração de todo o seu potencial (MAZZOLA, 2005).

Existem processos de tratamento que removem ou reduzem determinados constituintes da água bruta, e as principais condições a serem utilizadas para a escolha do processo dependem da natureza da água bruta e da qualidade desejada para a água tratada, sendo que, a seleção final do processo deve ser baseada na segurança deste, na facilidade de construção, na existência de equipamentos adequados, facilidade de operação e manutenção e custos de operação e manutenção (VECCHIA, 2012).

1.9. Elementos traços

O termo “elemento traço” tem sido usado para definir metais catiônicos e aniônicos que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, usualmente menor que 1 mg kg^{-1} , (PIERZYNSKI; *et al* 1994; SPARKS, 1995), embora alumínio (Al), ferro (Fe) e titânio (Ti), os quais ocorrem em altas concentrações na litosfera, principalmente em regiões tropicais, também são tratados como elemento traço por alguns autores (McBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Recentemente a expressão elemento traço vem sendo preferido em relação ao termo

“metal pesado”, que nunca foi definido por um órgão oficial ou instituição internacional. Duffus (2002) faz abordagem sobre o uso do termo “metal pesado”, descrevendo as controvérsias no uso da expressão “metal pesado” causada, por exemplo, pela utilização da densidade ou da relação de toxicidade dos elementos.

De acordo com o autor, há grandes divergências no significado de “metal pesado”, sendo o termo inócuo, vago e confuso. Os elementos traço podem estar na forma solúvel, fixada pelos minerais no solo, precipitada com outros componentes, na biomassa e complexada com a matéria orgânica (BERTON, 2000).

Uma vez presente no solo, no ar ou na água, seja por ocorrência natural ou por ação antrópica, o metal pesado pode adentrar a cadeia alimentar e, ao atingir concentrações elevadas nas plantas, animais e seres humanos, pode causar problemas de toxicidade, diminuindo a produtividade no caso de plantas e animais e vindo a causar doenças nos humanos, que podem culminar com a morte. Os metais pesados ou elementos traços mais característicos são: cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), manganês (Mn), mercúrio (Hg) e zinco (Zn).

A agricultura constitui uma das mais importantes fontes não pontuais de poluição por metais em corpos d'água. As principais fontes liberadoras são os fertilizantes (Cd, Cr, Pb, Zn), os pesticidas (Cu, Pb, Mn, Zn), os preservativos de madeira (Cu, Cr) e dejetos de produção intensiva de bovinos, suínos e aves (Cu, As, e Zn) (COSTA, 2007; KAY, 1973; PEDROZO e LIMA, 2001; SANTOS *et al.*, 2002). Além disso, os metais lançados no solo, a partir desta atividade são carregados para os rios pelo escoamento de águas superficiais provenientes das chuvas, persistindo no meio aquático por apresentar forma livre, ou iônica, o que facilita sua acumulação nos tecidos principalmente dos peixes (QUEIROZ, 2006; VINODHINI e NARAYANAN, 2008).

As fontes antropológicas de elementos traço para o solo são: restos de mineração, insumos agrícolas, lodo de esgoto, queima de combustível fóssil, indústrias metalúrgicas, eletrônicas, manufaturados, indústrias químicas, depósitos de resíduos e esportes de caça e pesca. No entanto, alguns elementos traço contidos no solo podem ser oriundos da rocha que lhe deu origem (ADRIANO, 1986 e ALLOWAY, 1995). O acúmulo de elementos traço nos solos agrícolas é

frequentemente causado pelo uso repetitivo e em excesso de fertilizantes, fungicidas, pesticidas e resíduos orgânicos (GIMENO-GARCIA; *et al.*; 1996; MARCHIORI JUNIOR. 2003).

Os elementos considerados como importantes poluentes ambientais são: arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), níquel (Ni), chumbo (Pb), antimônio (Sb) e zinco (Zn) (TILLER, 1989), sendo o Cd, Cu, Zn e Pb os mais perigosos, pela suas toxicidades e potencial de bioacumulação (CHANG *et al.*; 1984).

No referente trabalho foram estudados os metais bivalentes de cobre (Cu), chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e zinco (Zn).

1.10. Cádmio

Está presente na crosta terrestre em uma concentração que pode variar de 0,15 a 0,20 ppm. Seu principal mineral é a greenockita (CdS). É um elemento que pode ser usado em: fungicidas, baterias, tratamento da borracha, produção de pigmentos, em indústrias de galvanoplastia dando brilho e resistência à corrosão a objetos (MOORE e RAMAMOORTHY, 1984).

O cádmio é um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano. O órgão alvo primário nas exposições ao cádmio a longo prazo é o rim. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem principalmente distúrbios gastro-intestinais, após a ingestão do agente químico. A inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar.

O cádmio existente na atmosfera é precipitado e depositado no solo agrícola na relação aproximada de 3 g/hectares/ano. Rejeitos não-ferrosos e artigos que contêm cádmio contribuem significativamente para a poluição ambiental. Outras formas de contaminação do solo são através dos resíduos da fabricação de cimento, da queima de combustíveis fósseis e lixo urbano e de sedimentos de esgotos. Na agricultura, uma fonte direta de contaminação pelo cádmio é a utilização de fertilizantes fosfatados. Sabe-se que a captação de cádmio pelas plantas é maior

quanto menor o pH do solo. Nesse aspecto, as chuvas ácidas representam um fator determinante no aumento da concentração do metal nos produtos agrícolas.

A água é outra fonte de contaminação e deve ser considerada não somente pelo seu consumo como água potável, mas também pelo seu uso na fabricação de bebidas e no preparo de alimentos. Sabe-se que a água potável possui baixos teores de cádmio (cerca de 1 g/L), o que é representativo para cada localidade.

1.11. Chumbo

O chumbo é um elemento tóxico e ocorre como contaminante ambiental devido seu largo emprego industrial. É utilizado há mais de 4.000 anos sob várias formas, principalmente por ser uma fonte de prata. Antigamente, as minas de prata eram de galena (minério de chumbo), um metal dúctil, maleável, de cor prateada ou cinza-azulada, resistente à corrosão. Os principais usos estão relacionados às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições.

O chumbo afeta a estrutura protéica de várias formas. Pode romper as pontes salinas pela formação de ligações iônicas com grupos carregados negativamente. Pode também se ligar com grupos sulfidrílicos, um processo que pode resultar em profundas alterações das estruturas e funções protéicas. Por exemplo, o chumbo liga-se aos grupos sulfidrílicos de duas enzimas da via sintética da hemoglobina causando anemia severa (na anemia o número de eritrócitos ou da concentração de hemoglobina no sangue estão abaixo dos valores de referência).

O chumbo pode ser incorporado ao cristal na fabricação de copos, jarras e outros utensílios, favorecendo o seu brilho e durabilidade. Assim, pode ser incorporado aos alimentos durante o processo de industrialização ou no preparo doméstico. Compostos de chumbo são absorvidos por via respiratória e cutânea. Os complexos de chumbos tetraetila e tetrametila também são absorvidos através da pele por serem lipossolúveis. O sistema nervoso, a medula óssea e os rins são considerados órgãos críticos para o chumbo, que interfere nos processos genéticos

ou cromossômicos e produz alterações na estabilidade da cromatina em cobaias, inibindo reparo de DNA e agindo como promotor do câncer.

A toxicidade do chumbo gera desde efeitos clínicos até efeitos sutis, ou bioquímicos. Estes últimos envolvem vários sistemas de órgãos e atividades bioquímicas. Nas crianças, os efeitos críticos atingem o sistema nervoso, enquanto que nos adultos com exposição ocupacional excessiva, ou mesmo accidental, os cuidados são com a neuropatia periférica e a nefropatia crônica. Em situações raras, os efeitos sobre a síntese da heme proporcionam indicadores de exposição ao chumbo na ausência de consequências quimicamente perceptíveis. Também os sistemas gastrointestinal e reprodutivo são alvo da intoxicação pelo chumbo (GOYER,1991).

1.12. Cobre

Pesquisadores afirmam que a mineração do cobre tenha se iniciado há cerca de 5.000 anos. Houve um tempo que o metal foi considerado raro e teve seu custo bastante elevado, depois que este começou a ser encontrado com frequência seu custo diminuiu, até o momento em que se descobriu a sua extrema propriedade de conduzir calor e energia elétrica seu uso tornar-se industrial, o valor aumentou consideravelmente, mas nada comparado ao ouro ou prata, apesar de ser considerado um metal nobre (RUSSEL 1994; VOGEL, 1981 e MAHAN, 2003).

Em contato com ar atmosférico por tempo prolongado o cobre sofre oxidação formando em sua superfície uma película tóxica oriunda de uma mistura de óxidos, hidróxidos e carbonatos, de cor verde comumente chamada de azinhavre. A utilização do cobre é bastante ampla sendo difundida em vários segmentos industriais.

- Condutores elétricos: cabos de alta e baixa tensão, conectores, contatos elétricos em geral, fabricação de motores.
- Equipamentos: aquecedores solares, condutores de calor, tubulações de água.

- Ligas Metálicas: cobre e estanho formam o bronze, cobre e zinco formam o latão e por fim cobre e ouro formam o ouro 18 quilates.

O cobre, além de ser um metal pesado (ou elemento traço) (BAIRD, 1999), atende aos critérios de essencialidade para plantas e microrganismos, sendo classificado como micronutriente. A concentração média deste metal no solo é de $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ com variações na faixa de 6 a $80 \mu\text{g.g}^{-1}$, (McBRIDE, 1994) porém, pode ser acrescido ao meio por resíduos urbanos e industriais, pesticidas e fertilizantes, entre outros (TAVARES e CARVALHO, 1992). Em grandes concentrações, pode proporcionar efeitos tóxicos ao tecido vegetal e causar a deficiência de outros nutrientes essenciais através de interações antagônicas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1992).

O cobre é um nutriente essencial para o organismo, sendo necessária a ingestão de 1 a 3 miligramas ao dia para a manutenção de uma dieta saudável. Sua falta pode causar doenças como a anemia profunda e problemas cardiovasculares. É possível ingerir o cobre por meio de uma grande variedade de alimentos frescos e pela água potável, sendo 2 miligramas de cobre por litro de água a quantidade recomendada pela Organização Mundial da Saúde. Em geral, a toxicidade do cobre é altamente influenciada por características físicas e químicas da água, como dureza, alcalinidade, pH, temperatura e concentração de oxigênio dissolvido (HOWARTH e SPRAGUE, 1978). Além disso, o cobre é utilizado em instalações hidráulicas, como residenciais, hospitalares e escolares, sendo recomendado para a condução de água fria, quente e sistemas de aquecimento solar.

Com relação à essencialidade dos metais para os organismos, eles podem ser classificados em essenciais e não essenciais. Os essenciais são aqueles que possuem função biológica conhecida e são constituintes obrigatórios do metabolismo dos organismos, participando de processos envolvendo compostos enzimáticos, fazendo parte do sistema aceptor/doador de elétrons. Estes elementos são geralmente encontrados na natureza em pequenas concentrações, da ordem de partes por bilhão (ppb) a partes por milhão (ppm), e são conhecidos também como elementos traço. Mesmo elementos com função biológica conhecida, quando em grandes concentrações, podem apresentar toxicidade aos organismos vegetais e animais (LACERDA *et al.*, 1989)

O cobre é essencial para a vida, enquanto que em excesso é tóxico. Tem grande importância na saúde, sendo um elemento essencial para a atividade de diversas enzimas biológicas. Também é predominantemente encontrado no núcleo e nas mitocôndrias de células vivas. Contatos com o cobre podem ocorrer na agricultura em decorrência do uso de fungicidas e algicidas e nas indústrias de produção de cobre, de fabricação de fungicidas e na fundição de metais (BANU *et al.*, 2004).

1.13. Mercúrio

O mercúrio ocorre no meio ambiente associado a outros elementos. O mais comum é o enxofre, com quem forma o minério cinabre (HgS), composto de cor vermelha ou preta, cujas maiores reservas encontram-se na Espanha (Almaden) e na Itália (CANELA, 1995). Nas minas de Almaden, registros mostram que o início de exploração de mercúrio deu-se há pelo menos dois mil anos, enquanto que na China, o uso de cinabre como pigmento em tinta vermelha aponta para o início da aplicação de mercúrio há três mil anos (CLARKSON, 1994). O mercúrio metálico é obtido por aquecimento do cinabre seguido de condensação. Outras fontes naturais de mercúrio são: erupções vulcânicas, evaporação natural e minas de mercúrio, as quais são responsáveis por emissões de mercúrio.

A progressiva utilização do mercúrio para fins industriais e o emprego de compostos mercuriais durante décadas na agricultura resultaram no aumento significativo da contaminação ambiental, especialmente da água e dos alimentos. Uma das razões que contribuem para o agravamento dessa contaminação é a característica singular do Ciclo do Mercúrio no meio ambiente. A biotransformação por bactérias do mercúrio inorgânico a metil mercúrio é o processo responsável pelos elevados níveis do metal no ambiente.

Nos processos de extração, o mercúrio é liberado no ambiente principalmente a partir do sulfeto de mercúrio. O mercúrio e seus compostos são encontrados na produção de cloro e soda caustica (eletrólise), em equipamentos elétricos e eletrônicos (baterias, retificadores, relés, interruptores etc), aparelhos de controle (termômetros, barômetros, esfigmomanômetros), tintas (pigmentos), amálgamas dentárias, fungicidas (preservação de madeira, papel, plásticos etc), lâmpadas de

mercúrio, laboratórios químicos, preparações farmacêuticas, detonadores, óleos lubrificantes, catalisadores e na extração de ouro.

O trato respiratório é a via mais importante de introdução do mercúrio. Esse metal demonstra afinidade por tecidos como células da pele, cabelo, glândulas sudoríparas, glândulas salivares, tireoide, trato gastro-intestinal, fígado, pulmões, pâncreas, rins, testículos, próstata e cérebro. A exposição a elevadas concentrações desse metal pode provocar febre, calafrios, dispneia e cefaleia, durante algumas horas. Sintomas adicionais envolvem diarreia, câibras abdominais e diminuição da visão. Casos severos progridem para edema pulmonar, dispneia e cianose. As complicações incluem enfisema, pneumomediastino e morte.

Pode ser destacado também o envolvimento da cavidade oral (gengivite, salivação e estomatite), tremor e alterações psicológicas. A síndrome é caracterizada pelo eretismo (insônia, perda de apetite, perda da memória, timidez excessiva, instabilidade emocional).

1.14. Zinco

Como um componente estrutural e/ou funcional de várias metaloenzimas e metaloproteínas, o zinco participa de muitas reações do metabolismo celular, incluindo processos fisiológicos, tais como função imune, defesa antioxidante, crescimento e desenvolvimento (SZCKUREK, BJORNSSON e TAYLOR, 2001).

Os alimentos diferem no seu conteúdo de Zn, variando de 0,002 mg/100 g de clara de ovo, 1 mg/100 g de frango até 75 mg/100 g de ostras. Mariscos, ostras, carnes vermelhas, fígado, miúdos e ovos são consideradas as melhores fontes de zinco. Nozes e leguminosas são fontes relativamente boas de zinco.

Partindo do princípio que a simples presença do nutriente na dieta não garante sua utilização pelo organismo, deve ser abordado alguns fatores que podem afetar a biodisponibilidade do zinco na dieta. As boas fontes de zinco não contém constituintes químicos que inibem a absorção do zinco, e, além disto, a presença de alguns aminoácidos, como cisteína e histidina melhoram a sua solubilidade. Existem fatores intraluminais facilitadores da absorção de zinco como: aminoácidos (histidina

e metionina), fosfatos, ácidos orgânicos e algumas prostaglandinas. A quantidade de proteína da refeição tem efeito positivo na absorção do zinco, porém proteínas específicas como a caseína tem efeito inibitório na absorção

É um nutriente essencial exigido pelas plantas, importante na constituição de várias enzimas que são responsáveis pela condução de muitas reações metabólicas, em todas as culturas. O íon Zn^{2+} é requerido pelas plantas em pequenas quantidades, sendo que sua concentração para diversas espécies varia de 20 a 120 $mg\ kg^{-1}$ na terra seca e sua faixa de toxidez para plantas está entre 100 a 400 $mg\ kg^{-1}$ na terra seca. Muitas das metaloenzimas envolvidas na síntese e processamento de DNA, RNA, síntese e metabolismo de proteínas contêm Zn como elemento estrutural. Ele é conhecido como co-fator de cerca de 200 enzimas sendo o único que participa em todas as classes de enzimas. Quando encontrado em altas concentrações este íon causa um bloqueio dos elementos do xilema e inibe a fotossíntese pela inibição do transporte de elétrons e da capacidade da carboxilase (MARSCHNER, 1995).

O Zn é necessário em quantidades muito pequenas, embora sua deficiência comprometa seriamente a produtividade das culturas. O Zn entra no solo, principalmente, por meio de fertilizantes, pesticidas, esterco, rejeitos e produtos galvanizados (ALLOWAY, 1990).

1.15. Poluição por metais potencialmente tóxicos

Acredita-se que os metais talvez sejam os agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Há aproximadamente 2.000 anos a.C., grandes quantidades de chumbo eram obtidas de minérios, como subproduto da fusão da prata e isso provavelmente tenha sido o início da utilização desse metal pelo homem.

Atualmente como fazem parte de diversos processos industriais, os metais tóxicos têm gerado grandes preocupações para as organizações ambientais. A utilização desses metais em processos de produção de celulose e de tecidos, fabricação de tintas e solventes, geram resíduos que contêm em sua composição

concentrações de chumbo, cádmio, cobre e mercúrio. Caso as indústrias não realizem o devido tratamento adequado de seu esgoto, esses metais são lançados em rios, que acabam por desaguar no mar, contaminando-o. E não são apenas os locais próximos a indústrias ou incineradores que estão suscetíveis à contaminação. Regiões distantes também podem ser afetadas devido à movimentação das massas de ar.

Como têm a característica de se acumular no organismo, esses metais podem causar sérios problemas de saúde, tais como disfunções do sistema nervoso e aumento da incidência de câncer, em animais marinhos e também no homem. Assim faz se necessário o tratamento adequado do esgoto antes do seu despejo em rios.

A presença de metais muitas vezes está associada à localização geográfica, seja na água ou no solo, e pode ser controlada, limitando o uso de produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com metais pesados. Todas as formas de vida são afetadas pela presença de metais dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos.

Os metais são classificados em:

- **elementos essenciais:**
sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio;
- **micro-contaminantes ambientais:**
arsênico, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungstênio;
- **elementos essenciais e simultaneamente micro-contaminantes:**
cromo, zinco, ferro, cobalto, manganês e níquel.

1.16. Adsorção

Adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido fluido na qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em soluções líquidas ou gasosas, o que permite separá-las dos demais componentes dessas soluções (GOMIDE, 1987).

Como vantagens sobre outras operações de separação, a adsorção apresenta um baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outros (SCHEER, 2002). A adsorção também é uma das principais etapas na catálise heterogênea, pois é através da formação de novas estruturas, resultantes da adsorção das moléculas do meio sobre o catalisador, que ocorrem as modificações nos mecanismos de reação que levam a reações de menores energias de ativação (GUELF, 2007).

Existem dois tipos de adsorção: física e química.

Adsorção Física: também conhecida como fisissorção. Neste tipo de adsorção a interação entre as moléculas do meio e do sólido é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Waals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. Normalmente, a adsorção física ocorre a baixas temperaturas, rapidamente e é reversível (RUTHVEN, 1984). É uma adsorção do tipo exotérmica, o que pode ser provado pela termodinâmica. A molécula no meio possui movimentos de rotação, translação e vibração, porém, quando ela é adsorvida, ela acaba ficando “presa” no sólido, fazendo com que o movimento de translação dela seja limitado ao movimento da molécula sobre o sólido e também perde liberdade de rotação, diminuindo assim o grau de desorganização de meio.

Esta medida é dada pela entropia, e, com isso, podemos dizer que:

$$\Delta S < 0$$

Segundo a termodinâmica, para um processo ser espontâneo, é necessário que a diferença entre a energia livre de Gibbs do estado final e a do estado energia seja negativa, ou seja:

$$\Delta G < 0$$

A energia livre é definida da seguinte forma:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Para que a inequação $\Delta G < 0$ seja verdadeira, é preciso que a variação da entalpia seja negativa:

$$\Delta H < 0$$

Com isso, provamos termodinamicamente que o processo é exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Adsorção química: quimissorção ou adsorção ativa ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e a do sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica. Ocorre uma ligação química entre a molécula do meio e a do sólido, o que altera a estrutura eletrônica da molécula quimissorvida, tornando-a extremamente reativa (FOGLER, 2002). Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas, porém é necessário que a reação seja conduzida numa faixa de temperatura na qual a quimissorção dos reagentes é apreciável (FOGLER, 2002). Este tipo de adsorção pode ser irreversível. As entalpias são na ordem das entalpias de reação e podem ser até endotérmicas, quando ocorre a dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia (SCHEER, 2002).

1.17. Adsorventes catiônicos

Os adsorventes podem ser substâncias naturais ou sintéticas, geralmente com estrutura monocristalina. O material adsorvente é considerado bom se reunir uma série de características, tais como seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo aglomeração, inércia química, densidade e área superficial (NÓBREGA, 2001).

Nos últimos anos, muitos trabalhos tem sido realizados com o objetivo de encontrar adsorventes que sejam consideravelmente eficientes na remoção de corantes de águas residuais e que atendam favoravelmente ao meio ambiente. Estes adsorventes tem muitas vantagens sobre os adsorventes disponíveis

comercialmente, tais como baixo custo, alta disponibilidade, elevadas propriedades de adsorção, não toxicidade e grande potência de troca iônica (KARAOGLU *et al.*, 2010)

O fenômeno de adsorção é caracterizado pela habilidade de sólidos porosos reterem, através de interações físicas ou químicas, as moléculas de um componente de uma mistura, separando assim os componentes dessa mistura. A adsorção é frequentemente usada na remoção de contaminantes que estão em baixa concentração na solução de líquidos ou gases, sendo muito empregada em remoção de poluentes, recuperação de solventes ou de produtos de alto valor agregado.

1.18. Ácido *p*-aminobenzóico

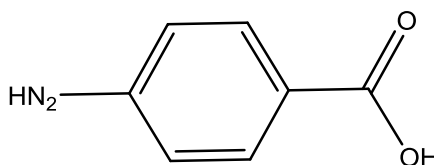
O APABZ (ácido *p*-aminobenzóico), também conhecido como ácido 4-aminobenzóico, é um precursor para a síntese de ácido fólico (também conhecido como vitamina B9 ou folacina). Como um co-fator enzimático, ácido fólico está envolvido em numerosas reações biológicas básicas, incluindo a biossíntese de nucleotídeos, reparo de DNA e metilação do DNA. Crianças e adultos requerem ácido fólico abundante para produzir hemácias saudáveis e evitar anemia (WEINSTEIN, *et al.*; 2003). Como a fonte primária de ácido fólico (SCOTT, REBEILLE e FLETCHER 2000), estão as plantas que sintetizam o intermediário APABZ em cloroplastos via APABZ-sintase e em seguida, usam o APABZ para a síntese de ácido fólico em mitocôndrias (BASSET *et al.*; 2004; HANSON e GREGORY 2002 e BASSET *et al.*; 2005). Curiosamente, o ácido salicílico (AS), um análogo de APABZ, é bem conhecido por sua vasta gama de funções, de alívio da dor humana para plantar defesas do sistema (DELANEY 1994). Devido às semelhanças estruturais entre APABZ e AS, é muito possível que APABZ também possa desempenhar um papel de mediador da planta termotolerância.

É usado para aplicação tópica em protetor solar com uma concentração de 5%. Este ácido e seus derivados absorvem efetivamente a luz UVB, mas absorve pouca ou nenhuma radiação UVA. Protetores solares de ácido *p*-aminobenzóico são usados para prevenir queimaduras solares difíceis de serem prevenidas por fármacos relacionados ou outras reações de fotosensibilidade associadas com a luz UVA. A combinação com uma benzofenona pode adicionar a proteção contra estas

desordens de fotosensibilidade (MARTINDALE, 1989). Este ácido, se administrado oralmente, é absorvido no trato gastrointestinal e é metabolizado no fígado e eliminado pela urina na forma de metabolitos (MARTINDALE, 1989).

A eficácia do APABZ em soluções alcoólicas é maior do que a de outros agentes fotoprotetores (gliceril aminobenzoato, padimate e algumas benzofenonas) com proteção durante o suor e imersão na água. O APABZ difunde para a camada córnea da pele e uma proteção significativa é mantida por 3 dias após uma simples aplicação de uma preparação a 5%. A aplicação de solução alcoólica a 5% uma vez ao dia por 30 dias não causou sintomas tóxicos cutâneos ou sistêmicos. O APABZ não tem efeito fotoprotetor quando administrado oralmente (MARTINDALE, 1989). Na Figura 5, está representada a fórmula estrutural do APABZ.

Figura 5: Fórmula estrutural do APABZ.



Fonte: Elaborada pela autora.

1.19. Ácido sulfanílico

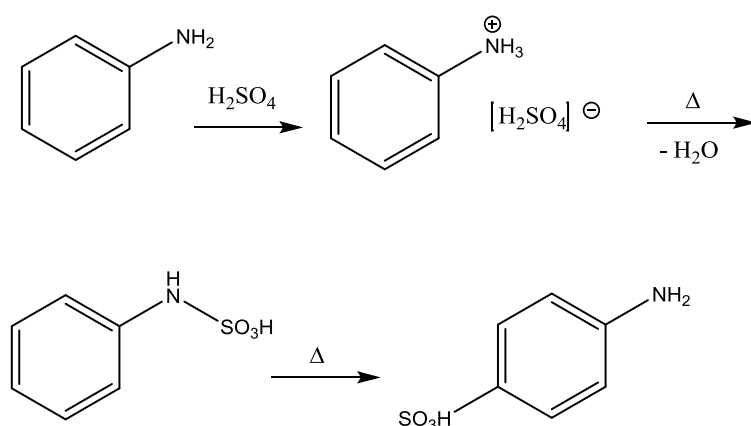
O ácido sulfanílico (ASF), ou Ácido 4-aminobenzenossulfônico possui massa molar $173,19 \text{ g.mol}^{-1}$ e fórmula molecular $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$. É sólido a temperatura ambiente e pressão atmosférica. Possui temperatura de fusão de 288°C , e é um zwitterion, ou seja, um íon dipolar, neutro, que possui cargas opostas em átomos diferentes. (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2012).

O ácido sulfanílico é um produto químico orgânico, de origem sintética, produzido a partir de anilina e do ácido sulfúrico. É empregado como intermediário químico para a produção de branqueadores óticos, corantes alimentares e de uso geral, além de ser um aditivo para concretos (plastificante). O sulfanilato de sódio e

o ácido sulfanílico 99% são especialmente empregados nos branqueadores óticos e pelas indústrias de papel. Os produtos de grau técnico são usados na produção de corantes orgânicos sintéticos e como aditivos para concretos especiais.

A síntese do ácido sulfanílico é iniciada com a reação de anilina e ácido sulfúrico concentrado, que são mantidos em um balão imerso em cuba com água fria. Ocorre a precipitação do sulfato ácido de anilina, o zwitterion. Com a adição de ácido sulfúrico fumegante e a manutenção do balão em banho de óleo a 185-190 °C, por uma hora, o ácido sulfanílico é formado. No Esquema 12, está representada a formação do ASF (FOREZI, 2011).

Esquema 12: Formação do ASF.



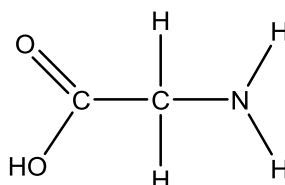
Fonte: Elaborada pela autora.

1.20. Ácido aminoacético

O ácido aminoacético, AA (ou glicina) é o mais simples dos aminoácidos, consistindo apenas em um grupo amina e um grupo carboxila ligados ao átomo de carbono e se combina com alguns tipos de compostos tóxicos, convertendo essas substâncias em compostos não tóxicos, que são excretados pela urina (TIRAPEGUI e ROGERO, 2007). É o principal neurotransmissor de inibição do tronco cerebral e medula espinhal. Também pode exibir comportamento excitatório: ao se ligar ao receptor NDMA, a glicina aumenta a sensibilidade do mesmo ao glutamato. A glicina, diferentemente dos outros neurotransmissores aminoácidos, não é sintetizada no

organismo, sendo obtida a partir da dieta. Na Figura 6, está representada a fórmula estrutural do AA.

Figura 6: Fórmula estrutural do AA.



Fonte: Elaborada pela autora.

Quando liberada na sinapse, ela se liga a um receptor que torna canais da membrana pós sináptica mais permeáveis ao Cl^- . Na medula espinhal, a glicina é liberada por interneurônios inibitórios chamados células de Renshaw, que limitam a ativação de neurônios motores e possibilitam o relaxamento muscular. A estricnina (substância utilizada para matar ratos) é um antagonista da glicina, ligando-se a seu receptor sem que o canal de cálcio seja aberto, gerando um estado de hiperexcitabilidade no neurônio. Esse estado é precisamente o que caracteriza a ação tóxica da estricnina, gerando rigidez muscular seguida de convulsões. A morte ocorre por parada respiratória ou exaustão. Os efeitos do tétano também se devem a esse neurotransmissor, cuja secreção é inibida por uma toxina produzida pela bactéria causadora da doença.

A glicina é usada no campo farmacêutico como um componente de medicamentos dermatológicos para dermatites, agentes hepáticos e antialérgicos, e em elaborações integrais de aminoácidos. Na nutrição clínica, é usado como componente para nutrição enteral e parenteral. Para alimentos processados, a glicina é usada como condimento e também como aditivo que garante melhor conservação do alimento por conta de sua ação antibacteriana. Outras aplicações incluem seu uso como matéria-prima na produção de surfactantes e herbicidas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo principal

Empregar a resina uréia-formaldeído como suporte para a síntese de novos adsorventes catiônicos para desmineralização d'água.

2.2. Objetivo específico

Sintetizar a resina ureia-formaldeído.

Preparar adsorventes catiônicos contendo os grupos funcionais:

- ❖ Ácido *p*-aminobenzóico;
- ❖ Ácido sulfanílico
- ❖ Ácido aminoacético (glicina).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Reagentes

Solução de formaldeído a 37% (m/v), hidróxido de sódio grau p.a, ácido sulfúrico concentrado, ureia, cloreto de mercúrio, nitrato de chumbo, cloreto de zinco, cloreto de cádmio, sulfato de cobre, EDTA, adquiridos da Merck (Merck S/A, São Paulo). Os grupos orgânicos ácidos: p-aminobenzoico, ácido sulfanílico e ácido aminoacético foram adquiridos da Sigma-Aldrich, (Sigma-Aldrich Brasil Ltda, São Paulo).

3.1.2. Preparação das soluções de cátions metálicos empregados na avaliação de adsorção

Foram preparadas soluções-padrão dos cátions Mercúrio II, Chumbo II, Cádmio II, Cobre II e Zinco II) dissolvendo-se em água destilada quantidades conhecidas dos sais, a fim de obter concentrações de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

3.1.3. Preparação da solução padrão de EDTA

Para a preparação da solução de EDTA a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, foi pesado exatamente 0,372 gramas do padrão primário EDTA. O mesmo foi transferido para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o menisco com água destilada.

3.1.4. Preparação das soluções de indicadores metalocrômicos empregados nas determinações volumétricas.

Para a preparação da solução 1 – (2 -piridilazo) – 2 – naftol (PAN), foram dissolvidos 0,1 grama de PAN em 100 mL de metanol.

Para a preparação da solução de negro de eriocromo, foram dissolvidos 0,5% em 100 mL de KNO_3 (m/m).

Para a preparação da solução de alaranjado de xilenol, foram dissolvidos 0,5 % em 100 mL de KNO_3 (m/m).

3.1.5. Análise de pH das soluções catiônicas (pHmetro)

O pH das soluções foi medido com o intuito de estudar a possível interferência de íons H_3O^+ na adsorção dos respectivos grupos orgânicos.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese da resina ureia-formaldeído.

A síntese foi realizada adicionando:

- 30 gramas de uréia,
- 50 mL de formol a 37%,
- 50 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A solução foi mantida sob aquecimento a 70°C e agitação mecânica por dez minutos. Após esse tempo, a solução foi resfriada em água corrente, com movimentos circulares, obtendo uma tonalidade opaca à medida que a temperatura reduzia. A solução ficou em repouso por dez minutos. Gotas de fenolftaleína foram adicionadas na solução que resultou em uma cor rosa, indicando um meio básico. Gotas de solução de ácido sulfúrico a 37% (v/v) foram adicionadas até observar a descoloração da solução. A solução foi mantida sob aquecimento por mais 10 minutos. Gotas de solução de ácido sulfúrico 37% (v/v) foram adicionadas lentamente até observar a mudança de viscosidade da mistura. A solução foi transferida para uma forma apropriada e após alguns minutos a resina encontrava-se em forma sólida. A resina foi deixada em repouso por 24 horas em estufa ajustada em 70°C (LEITE, *et al.*;2008).

3.3. Preparações dos adsorventes catiônicos contendo grupos funcionais ácidos.

3.3.1. Síntese do adsorvente contendo o ácido *p*-aminobenzóico (APABZ).

Foi transferido para um balão de 125 mL, 15 gramas da resina uréia-formaldeído, 10,022 gramas de ácido *p*-aminobenzóico (0,0731 mols) e 50 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação mecânica por 30 minutos até observar mudança na coloração. Após esse tempo, a mistura foi filtrada a quente e o produto obtido lavado duas vezes com água quente. O mesmo foi mantido em estufa a 80 °C por duas horas para secagem completa.

3.3.2. Síntese do adsorvente contendo ácido sulfanílico (ASF).

Foi transferido para um balão de 125 mL, 15 gramas da resina uréia-formaldeído, 12,660 gramas de ácido sulfanílico (0,0731 mols) e 50 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação mecânica por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura foi filtrada a quente e o produto obtido lavado duas vezes com água quente. O mesmo foi mantido em estufa a 80°C por duas horas para secagem completa.

3.3.3. Síntese do adsorvente contendo a glicina (AA).

Foi transferido para um balão de 125 mL, 15 gramas da resina uréia-formaldeído, 5,487 gramas de glicina (0,0731 mols) e 50 mL de ácido sulfúrico 0,5 mol.L⁻¹. A mistura foi mantida sob refluxo e agitação mecânica por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura foi filtrada a quente e o produto obtido lavado duas vezes com água quente. O mesmo foi mantido em estufa a 80°C por duas horas para secagem completa.

3.4. Caracterização dos adsorventes obtidos.

As caracterizações dos respectivos adsorventes foram efetuadas empregando as técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise elementar de nitrogênio, determinação da capacidade máxima de adsorção para cátions (MENEZES, *et.al.* 1996), índice de saturação dos cátions, afinidade entre os adsorventes/metais.

3.5. Espectroscopia na região do infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é a medição do comprimento de onda e intensidade da absorção de luz infravermelha de uma amostra. A espectroscopia na faixa do infravermelho permite identificar diferentes ligações químicas entre átomos pelas deformações rotacionais e vibracionais, as quais absorvem energia em determinada frequência de ressonância, de acordo com as características químicas dos átomos envolvidos. Possui energia suficiente para excitar vibrações moleculares a níveis de energia mais altos.

A espectroscopia na região do infravermelho (IV) é uma técnica muito utilizada em análise orgânica qualitativa, sendo empregada nas áreas de química de produtos naturais e sínteses orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos (ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta–visível (UV-VIS) e espectrometria de massas (EM)) constituem alguns dos principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas. São, também, de alta relevância na determinação da pureza e quantificação de substâncias orgânicas, bem como no controle e acompanhamento de reações e processos de separação (LOPES e FASCIO, 2004)

O uso dos referidos métodos físicos de análise traz uma série de vantagens, destacando-se a redução no tempo de análise, diminuição substancial nas quantidades de amostra, ampliação da capacidade de identificar ou caracterizar estruturas complexas, não destruição da amostra (exceto EM) e a possibilidade de acoplamento com métodos modernos de separação, como a cromatografia gasosa

de alta resolução (CGAR) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (LOPES e FASCIO, 2004).

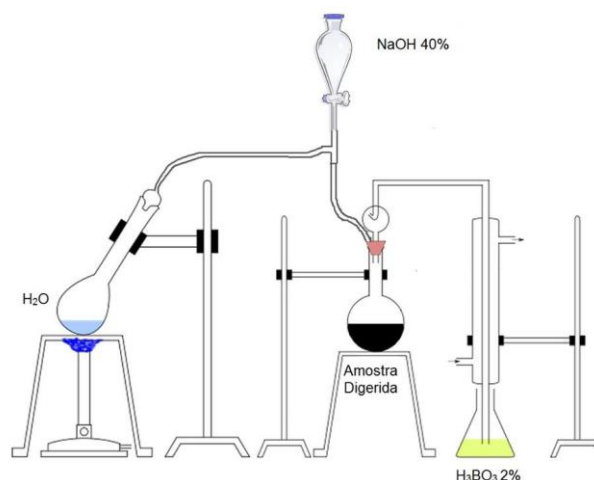
Os livros textos geralmente apresentam tabelas de correlação entre as absorções de estiramento e deformação, em número d e onda ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) e/ou comprimento de onda ($2,5 - 25 \mu\text{m}$), e os respectivos grupos funcionais ou ligações químicas correspondentes (SILVERSTEIN, *et al.*; 1991, SOLOMONS e FRYLHE, 2001, NAKANISHI e SOLOMON, 1977).

Os espectros de IV encontram-se em transmitância e foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo VERTEX 70, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , da Faculdade de Ciências de Bauru (UNESP).

3.6. Determinação do teor de nitrogênio

Foi transferido com exatidão, 0,200 gramas da amostra (resina + adsorvente) para um tubo de ensaio de vidro termoresistente. Adicionou-se no mesmo tubo 0,500 gramas de sulfato de cobre (CuSO_4), 1,000 grama de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e 5,0 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado. O tubo com a mistura foi submetido a aquecimento em um bloco digestor, aumentando-se a temperatura gradativamente em intervalos de 150°C e 1h em cada temperatura, até 450°C . Retirou-se a mistura do aquecimento quando a mesma apresentou-se incolor. Após o resfriamento da mistura, a mesma foi colocada em um sistema de destilação por arraste de vapor (Figura 7), onde reagiu com 20,0 mL de hidróxido de sódio (NaOH) 40%. Coletou-se o hidróxido de amônio formado em um erlenmeyer contendo 50,0 mL de ácido bórico (H_3BO_3) 2%, que serviu como o branco para a titulação com ácido clorídrico (HCl) 0,1M previamente padronizado. A determinação do teor de proteínas foi realizada de acordo com a metodologia descrita por AOAC (AOAC, 1997).

Figura 7: Sistema de destilação por arraste de vapor.



Fonte: Google imagens.

3.7. Análise elementar de nitrogênio

A determinação de protídios baseia-se na determinação de nitrogênio, geralmente empregando o processo de digestão Kjeldahl. A matéria orgânica é decomposta e o nitrogênio existente é finalmente transformado em amônia. Procedese então à digestão.

Digestão – Durante a decomposição todos os nitrogênios existentes na amostra foram reduzidos para a formação do sal sulfato de amônio.

Destilação – A reação com excesso de hidróxido de sódio (NaOH) levou a liberação de amônia que por sua vez reagiu com a solução de ácido bórico (H_3BO_3) levando a formação de borato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$).

Titulação – Foi determinada a quantidade de nitrogênio presente na amostra empregando-se a titulação do destilado com uma solução de ácido clorídrico (HCl) previamente padronizada.

3.8. Determinação da capacidade máxima de adsorção dos cátions metálicos na superfície dos adsorventes sintetizados em função do tempo

Os ensaios foram realizados transferindo-se 100 mg do adsorvente para um erlenmeyer de 125 mL, seguido pela adição de 25 mL da solução-padrão do cátion em estudo com concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. O sistema foi mantido sob agitação mecânica a temperatura ambiente, variando-se os tempos de 10 a 90 minutos. Após agitação no tempo determinado, aliquotas de 10 mL da suspensão foram centrifugadas por 5 minutos a 4000 rpm, seguido pela titulação com solução padrão de EDTA.

3.9. Determinação da capacidade máxima de adsorção dos cátions metálicos na superfície dos adsorventes sintetizados em função da concentração

Os ensaios foram realizados transferindo-se 100 mg do adsorvente para um erlenmeyer de 125 mL, seguido pela adição de diferentes volumes da solução-padrão do cátion em estudo. Os volumes adicionados foram de 1,25 mL, 2,5 mL, 5,0 mL, 10,0 mL, 15,0 mL, 20,0 mL e 25,0 mL. O sistema foi mantido sob agitação mecânica a temperatura ambiente por um tempo fixo de 30 minutos. Após agitação no tempo determinado, aliquotas de 10 mL da suspensão foram centrifugadas por 5 minutos a 4000 rpm, seguido pela titulação com solução padrão de EDTA.

3.10. Determinação do índice de saturação dos adsorventes

Foi transferido para um erlenmeyer de 125 mL, 5,00 mL da solução de cada metal (Cu^{+2} , Cd^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+2} e Zn^{+2}). As análises foram elaboradas adicionando-se volume de 2 mL em coluna de adsorção contendo cada uma das resinas separadamente. Posteriormente foi feita titulação com EDTA até completa saturação da amostra.

3.11. Estudo da afinidade entre adsorventes e metais

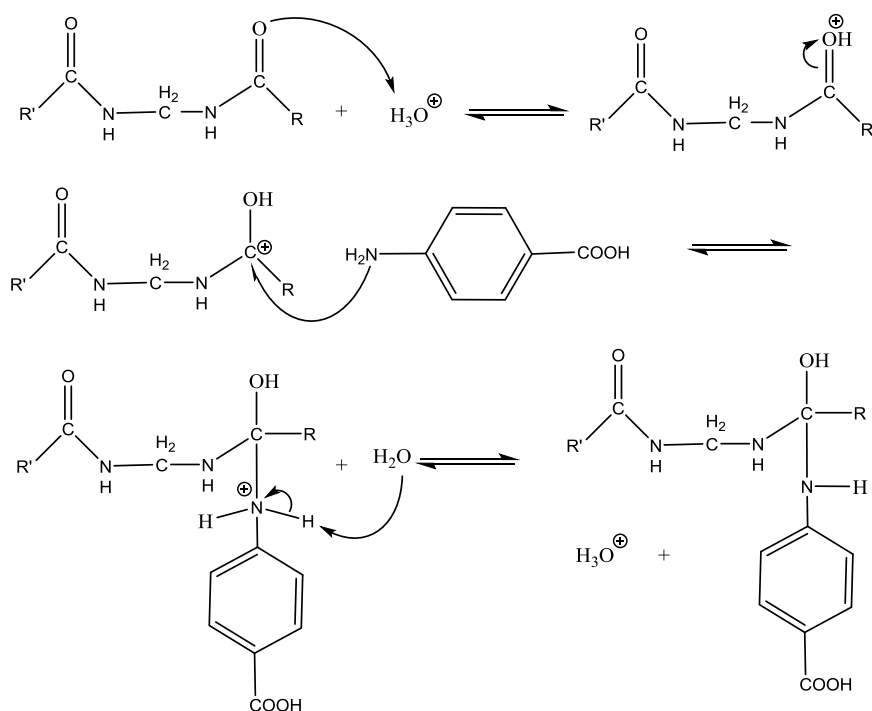
Utilizou-se 5 mL da amostra de cada metal com molaridade $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, adicionando-se em coluna de adsorção contendo cada uma das resinas separadamente, e titulou-se com EDTA para o estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier

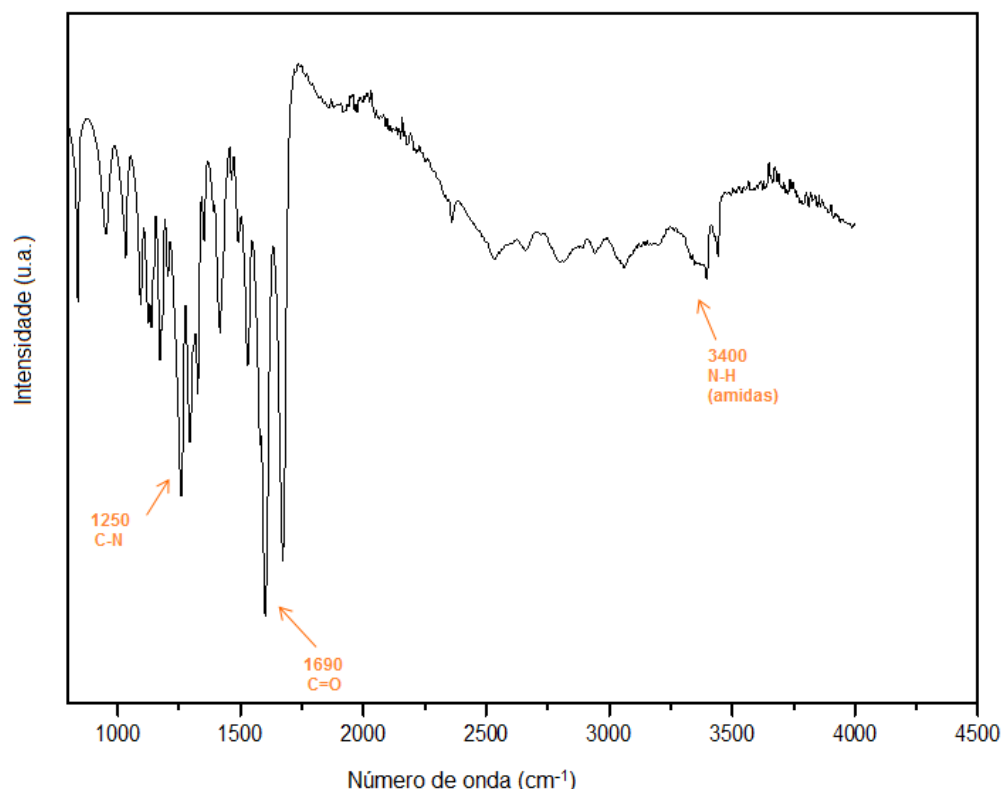
O Esquema 13 mostra o mecanismo proposto para a síntese do adsorvente contendo o ácido *p*-aminobenzóico (APABZ).

Esquema 13: Síntese da resina UF com o adsorvente APABZ.



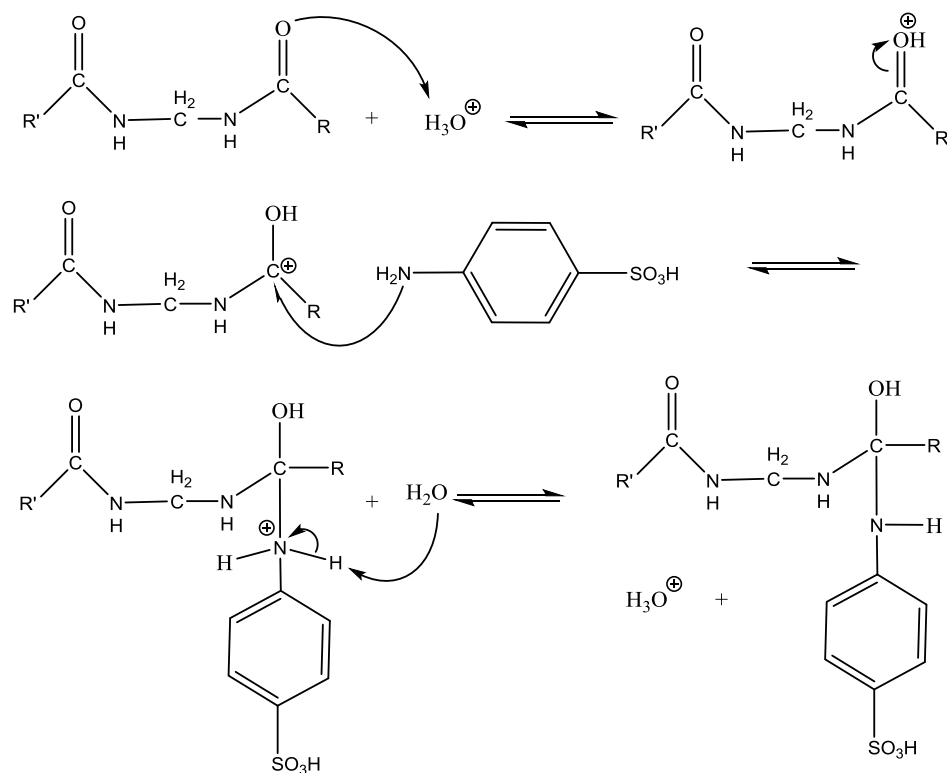
A Figura 8 mostra o espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier para o composto resina UF + APABZ.

Figura 8: Espectro na região do infravermelho para o composto resina UF + APABZ



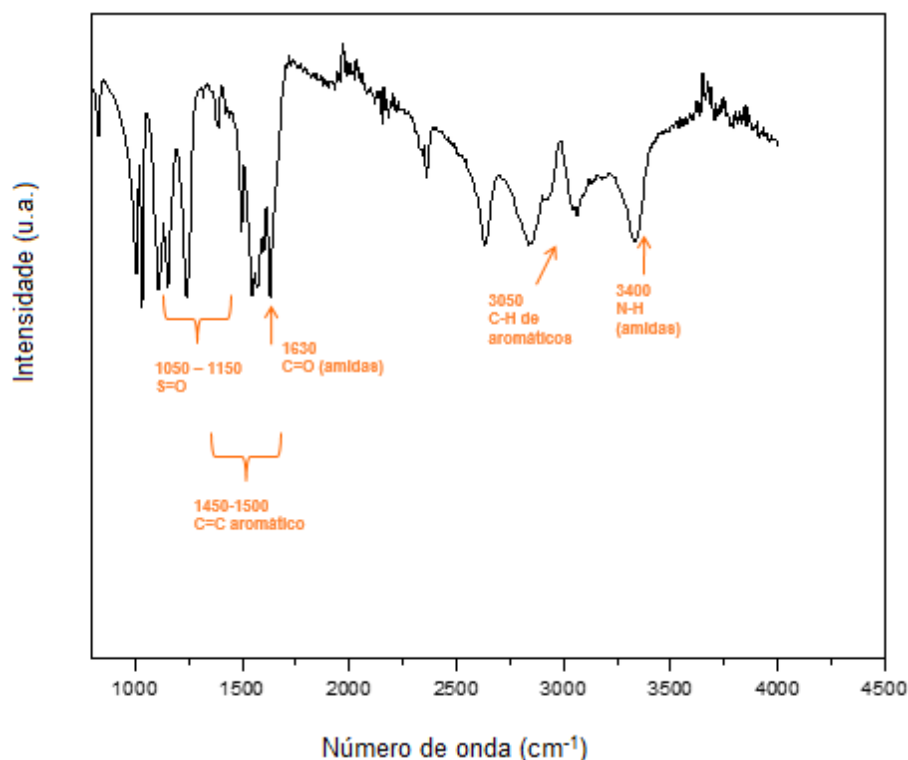
O composto apresenta bandas correspondentes às deformações axiais C–H simétrica e assimétrica, além da deformação axial de C–H terciário que ocorrem na região compreendida entre 3000-2840 cm^{-1} , sobrepostas às bandas de deformação axial das ligações C–H de aromáticos. As bandas dos principais grupos funcionais ocorrem em 1690 cm^{-1} correspondente a deformação axial C=O, entre 1250-1232 cm^{-1} que corresponde às bandas de deformação da ligação C–N. No intervalo entre 1600-1400 cm^{-1} observam-se bandas de deformações axiais C=C dos anéis aromáticos que aparecem como diversas bandas combinadas devidas também as substituições nos anéis. Em 3400 cm^{-1} observam-se bandas de deformação axiais N–H características da função amida.

O Esquema 14 mostra o mecanismo proposto para a síntese do adsorvente contendo o ácido sulfanílico (ASF).

Esquema 14: Síntese da resina UF com o adsorvente ASF.

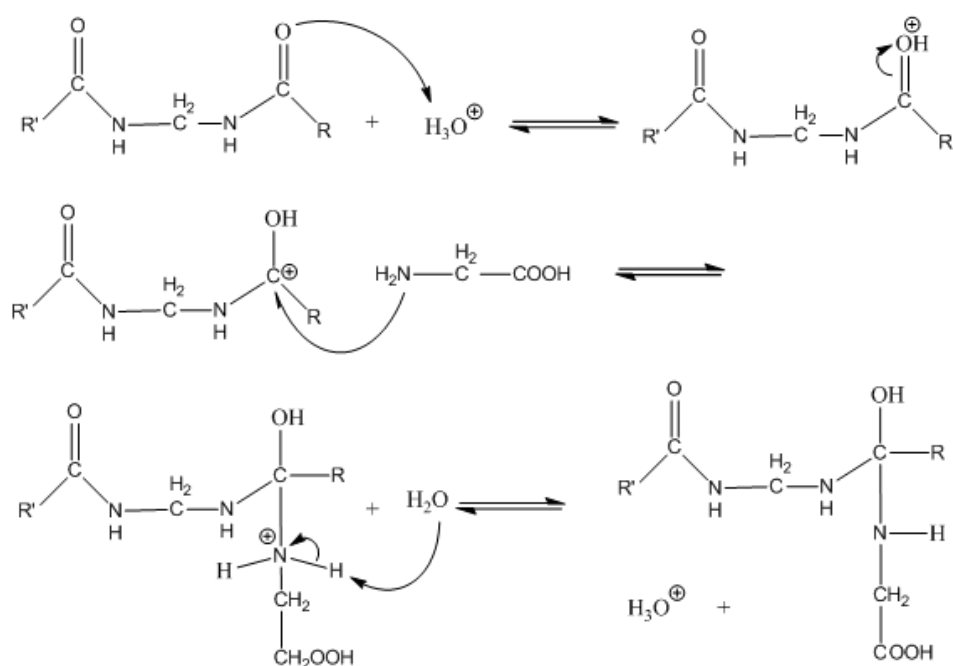
A Figura 9 mostra o espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier para o composto resina UF + ASF.

Figura 9: Espectro na região do infravermelho para o composto resina UF + ASF



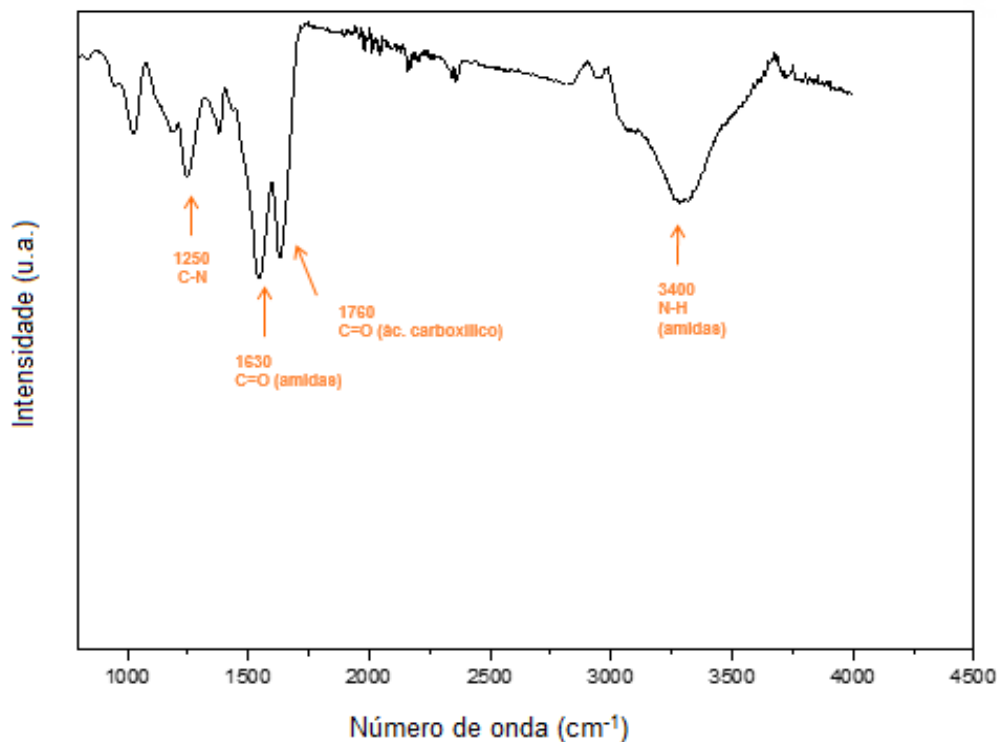
O composto apresenta bandas correspondentes às deformações axiais C–H simétrica e assimétrica, além da deformação axial de C–H terciário que ocorrem na região compreendida entre $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$, sobrepostas às bandas de deformação axial das ligações C–H de aromáticos. As bandas dos principais grupos funcionais ocorrem em $1050\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ correspondente a deformação $\text{S}=\text{O}$, $1450\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ correspondente a deformação $\text{C}=\text{C}$ de composto aromático, em 1630 cm^{-1} correspondente a deformação axial $\text{C}=\text{O}$, entre $1250\text{--}1232\text{ cm}^{-1}$ que corresponde às bandas de deformação da ligação C–N. No intervalo entre $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ observam-se bandas de deformações axiais $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos que aparecem como diversas bandas combinadas devidas também as substituições nos anéis. Em 3400 cm^{-1} observam-se bandas de deformação axiais N–H características da função amida.

O Esquema 15 mostra o mecanismo proposto para a síntese do adsorvente contendo o ácido aminoacético (AA).

Esquema 15: Síntese da resina UF com o adsorvente AA.

A Figura 10 mostra o espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier para o composto resina UF + AA

Figura 10: Espectro na região do infravermelho para o composto resina UF + AA.

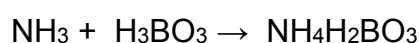
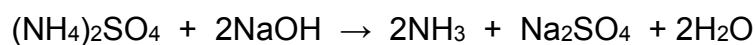


O composto apresenta bandas correspondentes às deformações axiais C–H simétrica e assimétrica, além da deformação axial de C–H terciário que ocorrem na região compreendida entre 3000-2840 cm^{-1} , sobrepostas às bandas de deformação axial das ligações C–H de aromáticos. As bandas dos principais grupos funcionais, 1450-1500 cm^{-1} correspondente a deformação C=C de composto aromático, em 1760 cm^{-1} correspondente a deformação axial C=O (ácido carboxílico), em 1630 cm^{-1} correspondente a deformação axial C=O, entre 1250-1232 cm^{-1} que corresponde às bandas de deformação da ligação C–N. No intervalo entre 1600-1400 cm^{-1} observam-se bandas de deformações axiais C=C dos anéis aromáticos que aparecem como diversas bandas combinadas devidas também as substituições nos anéis. Em 3400 cm^{-1} observam-se bandas de deformação axiais N–H características da função amida.

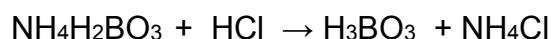
4.2. Determinação de nitrogênio

As reações que ocorreram durante a análise elementar do nitrogênio estão representadas abaixo. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

Destilação



Titulação



Na Tabela 2 estão apresentados os valores de nitrogênio determinados nos adsorventes resina UF, resina APABZ, resina ASF e resina AA.

Tabela 2: Teores de nitrogênio determinados em amostras da resina UF e resina UF com os grupos orgânicos APABZ, ASF e AA.

Adsorvente	Teor de nitrogênio % (m/m)	Mols de nitrogênio/grama do adsorvente	Mols do grupo orgânico/grama do adsorvente
UF	15,49	$1,11 \times 10^{-2}$	-----
UF + APABZ	15,60	$1,14 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-5}$
UF + ASF	21,24	$1,52 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-3}$
UF + AA	45,06	$3,22 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborada pela autora.

Observando os resultados apresentados na Tabela 2 e comparando-se os valores obtidos dos teores de nitrogênio determinados nos adsorventes resina UF, resina UF + APABZ, UF + ASF e UF + AA, pode-se inferir que as três resinas

estudadas apresentaram teores de nitrogênio superior ao encontrado na resina UF sem nenhum grupo catiônico. A resina UF + AA foi a que obteve melhor resultado para a quantidade de mols do grupo orgânico, uma vez que o teor de nitrogênio determinado nessa resina foi o mais elevado. Como a glicina é uma molécula relativamente menor se comparada com os outros adsorventes, provavelmente sofreu menor impedimento estérico, o que levou a um maior rendimento reacional.

4.3. Determinação da capacidade máxima de adsorção de cátions metálicos em função do tempo.

Para os ensaios realizados para a determinação da capacidade máxima de adsorção em função do tempo foram utilizados os metais Hg^{+2} e Pb^{+2} .

Ensaio 1: foi realizado com as três resinas, variando-se o tempo de agitação mecânica das soluções de 10 minutos a 90 minutos, utilizando-se volume fixo de solução (25 mL) contendo o cátion Hg^{+2} em 0,100 grama da resina. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 3 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Hg^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + APABZ.

Tabela 3: Adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície da resina UF + APABZ.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume de Hg^{+2} adicionado (mL)	N° mols adicionado (10^{-4})	N° mols adsorvidos (10^{-5})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-4})
1	10	25	2,5	2,5	2,5
2	20	25	2,5	2,5	2,5
3	30	25	2,5	2,5	2,5
4	40	25	2,5	2,5	2,5
5	50	25	2,5	2,5	2,5
6	60	25	2,5	2,5	2,5
7	70	25	2,5	2,5	2,5
8	80	25	2,5	2,5	2,5
9	90	25	2,5	2,5	2,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Hg^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + ASF.

Tabela 4: Adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície da resina UF + ASF.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume de Hg^{+2} adicionado (mL)	N ° mols adicionado (10^{-4})	N° mols adsorvidos (10^{-5})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-4})
1	10	25	2,5	2,5	2,5
2	20	25	2,5	2,5	2,5
3	30	25	2,5	2,5	2,5
4	40	25	2,5	2,5	2,5
5	50	25	2,5	2,5	2,5
6	60	25	2,5	2,5	2,5
7	70	25	2,5	2,5	2,5
8	80	25	2,5	2,5	2,5
9	90	25	2,5	2,5	2,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 5 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Hg^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + AA.

Tabela 5: Adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície da resina UF + AA.

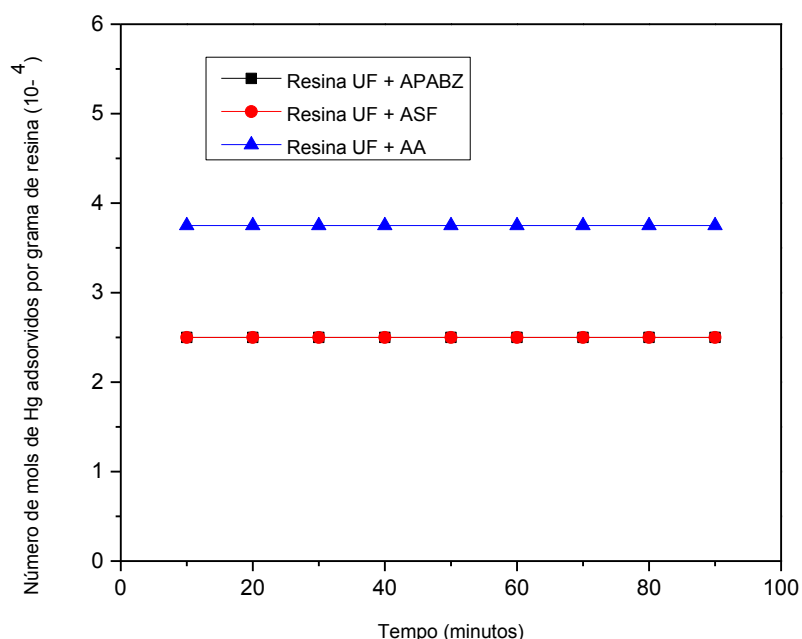
Amostra	Tempo (minutos)	Volume de Hg^{+2} adicionado (mL)	N ° mols adicionado (10^{-4})	N° mols adsorvidos (10^{-5})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-4})
1	10	25	2,5	3,75	3,75
2	20	25	2,5	3,75	3,75
3	30	25	2,5	3,75	3,75
4	40	25	2,5	3,75	3,75
5	50	25	2,5	3,75	3,75
6	60	25	2,5	3,75	3,75
7	70	25	2,5	3,75	3,75
8	80	25	2,5	3,75	3,75
9	90	25	2,5	3,75	3,75

Fonte: Elaborada pela autora.

Observando-se os resultados apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 constatou-se que a adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície dos adsorventes independe do tempo de contato do metal com a resina, uma vez que em todas as resinas o metal alcançou sua adsorção máxima nos primeiros 10 minutos mantendo-se constante em todas as amostras.

Na Figura 11 estão apresentadas a adsorção máxima de Hg^{+2} sobre a superfície das três resinas com um volume fixo de 25 mL.

Figura 11: Adsorção máxima do Hg^{+2} por grama de resina em função do tempo.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com o resultado observado na Figura 11, pode-se perceber que nas três resinas a adsorção máxima do metal Hg^{+2} na superfície ocorreu a partir de 10 minutos. Isso significa que independente do tempo de equilíbrio, não houve alteração no valor da adsorção, sendo possível realizar os ensaios com a mesma eficiência, seja em 10 ou 90 minutos. Para o Hg^{+2} a resina que obteve melhor resultado de adsorção foi a UF + AA.

Ensaio 2: foi realizado com as três resinas, variando-se o tempo de agitação magnética das soluções de 10 minutos até 90 minutos, utilizando-se volume fixo de solução contendo o cátion Pb^{+2} em 0,100 grama da resina. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Pb^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + APABZ.

Tabela 6: Adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície da resina UF + APABZ.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume de Pb^{+2} adicionado (mL)	N ° mols adicionado (10^{-4})	N° mols adsorvidos (10^{-5})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-4})
1	10	25	2,5	2,0	2,0
2	20	25	2,5	2,0	2,0
3	30	25	2,5	2,0	2,0
4	40	25	2,5	2,0	2,0
5	50	25	2,5	2,0	2,0
6	60	25	2,5	2,0	2,0
7	70	25	2,5	2,0	2,0
8	80	25	2,5	2,0	2,0
9	90	25	2,5	2,0	2,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 7 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Pb^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + ASF.

Tabela 7: Adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície da resina UF + ASF.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume de Pb^{+2} adicionado (mL)	N ° mols adicionado (10^{-4})	N° mols adsorvidos (10^{-5})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-4})
1	10	25	2,5	2,5	2,5
2	20	25	2,5	2,5	2,5
3	30	25	2,5	2,5	2,5
4	40	25	2,5	2,5	2,5
5	50	25	2,5	2,5	2,5
6	60	25	2,5	2,5	2,5
7	70	25	2,5	2,5	2,5
8	80	25	2,5	2,5	2,5
9	90	25	2,5	2,5	2,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 8 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Pb^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + AA.

Tabela 8: Adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície da resina UF + AA.

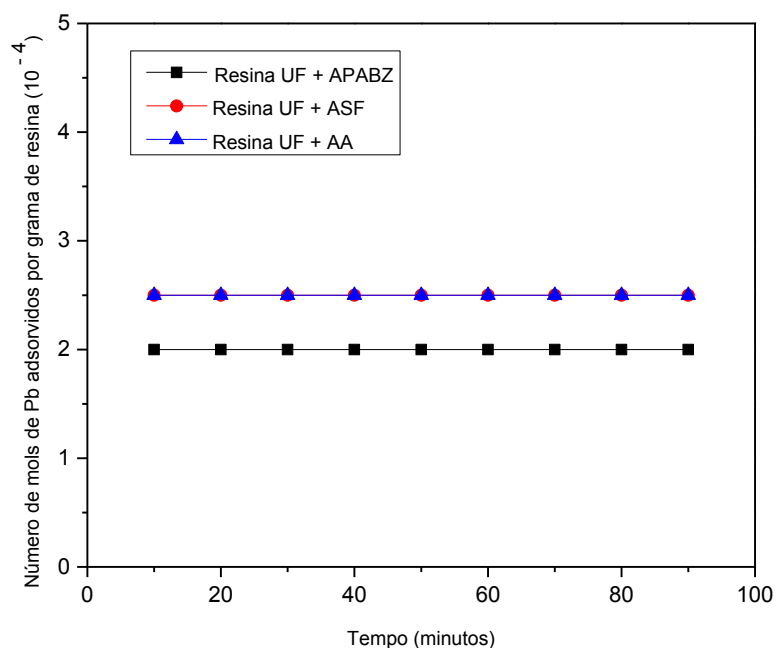
Amostra	Tempo (minutos)	Volume de Pb^{+2} adicionado (mL)	N ° mols adicionado (10^{-4})	N° mols adsorvidos (10^{-5})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-4})
1	10	25	2,5	2,5	2,5
2	20	25	2,5	2,5	2,5
3	30	25	2,5	2,5	2,5
4	40	25	2,5	2,5	2,5
5	50	25	2,5	2,5	2,5
6	60	25	2,5	2,5	2,5
7	70	25	2,5	2,5	2,5
8	80	25	2,5	2,5	2,5
9	90	25	2,5	2,5	2,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Observando-se os resultados apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8 constatou-se que a adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície dos adsorventes foi constante, independente do tempo de contato do metal com a resina, já que em todas as resinas o metal alcançou sua adsorção máxima nos primeiros 10 minutos mantendo-se constante em todas as amostras.

Na Figura 12 estão apresentadas a adsorção máxima de Pb^{+2} sobre a superfície das três resinas com um volume fixo de 25 mL.

Figura 12: Adsorção máxima do Pb^{+2} por grama de resina em função do tempo.



Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados apresentados na Figura 12, mostram que nas três resinas estudadas houve adsorção máxima do metal Pb^{+2} na superfície da mesma a partir de 10 minutos. Independente do tempo de equilíbrio, não houve alteração no valor da adsorção na superfície da resina. Isto possibilita efetuar a aplicação deste adsorvente em coluna, onde há fluxo contínuo de água a ser purificada. A resina UF + ASF e a resina UF + AA apresentaram mesmo valor de adsorção para o Pb^{+2} .

4.4. Determinação da capacidade máxima de adsorção para os cátions em função da concentração na resina UF branca.

Todos os metais estudados nesse trabalho foram avaliados quanto a capacidade de adsorver sobre a superfície da resinas ureia-formaldeído (resina branca).

Os ensaios foram realizados com 0,100 grama da resina UF, com tempo de agitação mecânica fixado em 30 minutos e utilizando-se diferentes concentrações

da soluções contendo os cátions dos metais estudados. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Hg^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina ureia-formaldeído.

Tabela 9: Determinação do número de mols de Hg^{+2} adsorvidos por grama de resina

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Hg^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	0
4	30	10,00	4	1,5
5	30	15,00	6	3,2
6	30	20,00	8	4,3
7	30	25,00	10	5,8

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Pb^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina ureia-formaldeído.

Tabela 10: Determinação do número de mols de Pb^{2+} adsorvidos por grama de resina.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Pb^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	1,2
4	30	10,00	4	2,1
5	30	15,00	6	2,9
6	30	20,00	8	4,6
7	30	25,00	10	6,2

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cd^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina ureia-formaldeído.

Tabela 11: Determinação do número de mols de Cd^{+2} adsorvidos por grama de resina.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cd^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	1,4
4	30	10,00	4	2,1
5	30	15,00	6	3,3
6	30	20,00	8	4,9
7	30	25,00	10	6,7

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 12 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cu^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina ureia-formaldeído.

Tabela 12: Determinação do número de mols de Cu^{+2} adsorvidos por grama de resina.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cu^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	1,7
4	30	10,00	4	2,4
5	30	15,00	6	3,8
6	30	20,00	8	5,1
7	30	25,00	10	6,3

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 13 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Zn^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina ureia-formaldeído.

Tabela 13: Determinação do número de mols de Zn^{+2} adsorvidos por grama de resina.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Zn^{+2} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	1,2
4	30	10,00	4	2,6
5	30	15,00	6	3,8
6	30	20,00	8	5,1
7	30	25,00	10	6,3

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 9,10,11,12 e 13 observou-se que em baixas concentrações não houve valores de adsorção significativos dos metais na superfície da resina branca UF, da mesma forma que não houve adsorção desses metais nas resinas com seus respectivos adsorventes orgânicos quando testadas com soluções de baixa concentração. Os resultados comprovam porém que em concentrações mais altas todas as resinas com seus adsorventes orgânicos mantiveram um desempenho de adsorção muito acima daquele apresentado pela resina branca UF. Sendo assim é possível concluir que a presença de adsorventes aumenta a interação da resina com as espécies metálicas em solução

4.5. Determinação da capacidade máxima de adsorção para os cátions em função da concentração.

Todos os metais estudados nesse trabalho foram avaliados quanto a capacidade de adsorver sobre a superfície das três resinas sintetizadas (APABZ, ASF e AA). Foram realizados cinco ensaios em diferentes concentrações da solução -padrão do cátion em estudo.

Ensaio 1: foi realizado com as três resinas, com tempo de agitação mecânica fixado em 30 minutos e utilizando-se diferentes concentrações da soluções contendo o cátion Hg^{+2} em 0,100 grama da resina. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 14 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Hg^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + APABZ.

Tabela 14: Determinação do número de mols de Hg^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Hg^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	0
4	30	10,00	4	5,5
5	30	15,00	6	7
6	30	20,00	8	8
7	30	25,00	10	8,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 15 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Hg^{+2} manteve-se sob agitação mecânica constante e temperatura ambiente na resina UF + ASF.

Tabela 15: Determinação do número de mols de Hg^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Hg^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	0
4	30	10,00	4	2
5	30	15,00	6	5
6	30	20,00	8	15
7	30	25,00	10	18

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 16 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Hg^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + AA.

Tabela 16: Determinação do número de mols de Hg^{2+} adsorvidos por grama de resina UF + AA.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Hg^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	0
4	30	10,00	4	5
5	30	15,00	6	12
6	30	20,00	8	25
7	30	25,00	10	27

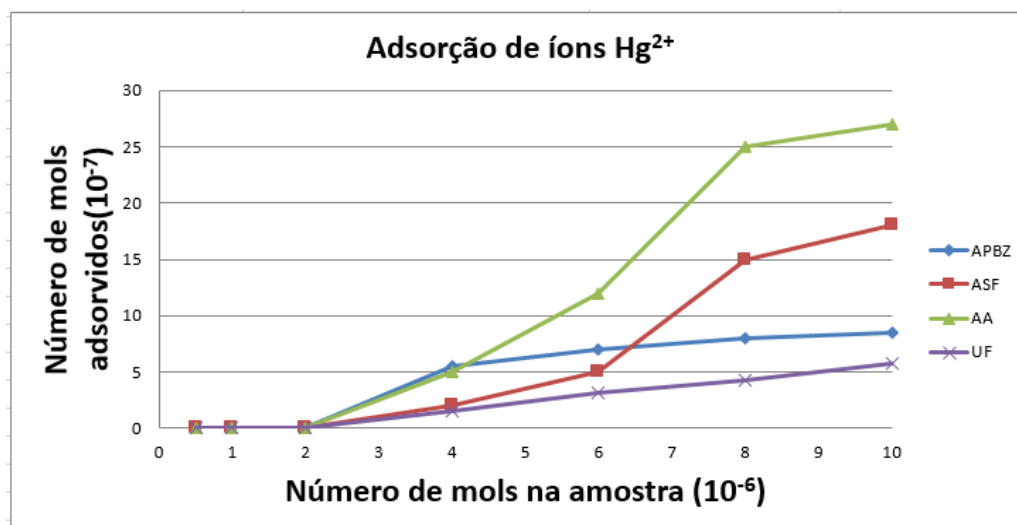
Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 14, 15 e 16, observou-se que a adsorção do cátion Hg^{2+} nas resinas é mais eficiente quando em soluções mais concentradas, já que em soluções de baixa concentração a adsorção foi praticamente zero. É possível concluir que a eficiência de adsorção depende da concentração das espécies catiônicas em solução.

O método titulométrico mostrou-se ineficiente em análises de soluções mais diluídas devida a baixa sensibilidade. A glicina foi o adsorvente mais eficaz para o metal estudado

Na Figura 13 estão apresentadas a adsorção máxima de Hg^{2+} sobre a superfície das três resinas e da resina ureia-formaldeído (branca).

Figura 13: Adsorção do número de mols de Hg^{2+} por número de mols na amostra.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados obtidos para as três resinas com o Hg^{2+} , conclui-se que o metal foi adsorvido satisfatoriamente nas resinas estudadas. Sua maior eficiência foi com a resina UF + AA que apresentou boa adsorção em soluções mais concentradas em comparação com a resina UF + APABZ. Isto pode ser explicado devido à maior quantidade de nitrogênio presente na superfície dessa resina. A resina ureia-formaldeído apresentou adsorção menor do que as resinas com os grupos orgânicos imobilizados. Pode-se concluir que a resina ureia-formaldeído possui menor quantidade de nitrogênio disponível para reagir com o metal.

Ensaio 2: foi realizado com as três resinas, com tempo de agitação mecânica fixado em 30 minutos e utilizando-se diferentes concentrações da soluções contendo o cátion Pb^{2+} em 0,100 grama da resina. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 17 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Pb^{2+} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + APABZ.

Tabela 17: Determinação do número de mols de Pb^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Pb^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	4
4	30	10,00	4	7
5	30	15,00	6	8,7
6	30	20,00	8	11
7	30	25,00	10	18

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 18 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Pb^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + ASF.

Tabela 18: Determinação do número de mols de Pb^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Pb^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	3
4	30	10,00	4	4
5	30	15,00	6	6
6	30	20,00	8	8
7	30	25,00	10	10

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 19 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Pb^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + AA.

Tabela 19: Determinação do número de mols de Pb^{2+} adsorvidos por grama de resina UF + AA.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Pb^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	7
4	30	10,00	4	9,5
5	30	15,00	6	10
6	30	20,00	8	15
7	30	25,00	10	18

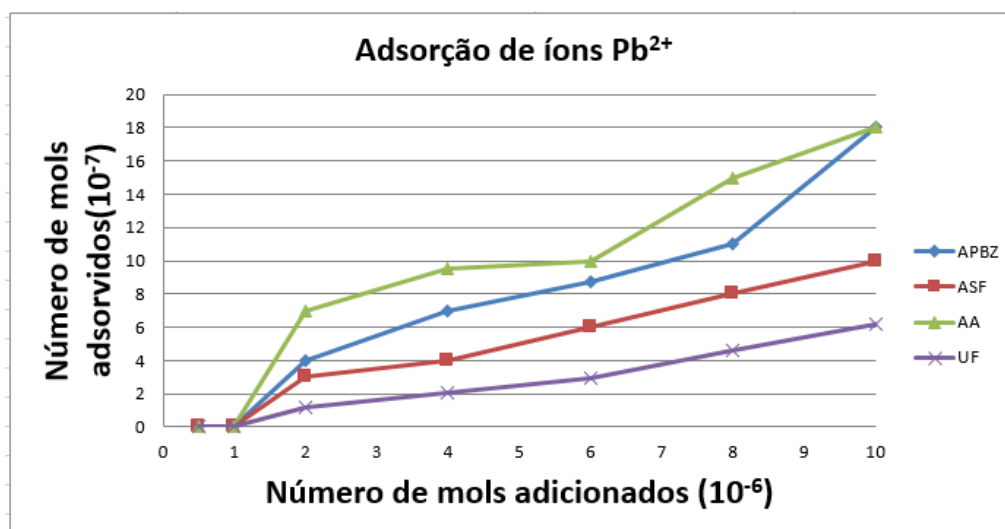
Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 17, 18 e 19, observou-se que em soluções mais concentradas a adsorção é mais eficiente, uma vez que é possível observar um comportamento crescente do número de mols adsorvidos em relação a concentração das amostras.

O método titulométrico mostrou-se ineficiente em análises de soluções mais diluídas devida a baixa sensibilidade. A glicina foi o adsorvente mais eficaz para o metal em estudo.

Na Figura 14 estão apresentadas a adsorção máxima de Pb^{2+} sobre a superfície das três resinas e da resina ureia-formaldeído (branca).

Figura 14: Adsorção do número de mols de Pb^{+2} por número de mols na amostra.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados obtidos para as três resinas com o Pb^{+2} , conclui-se que o metal foi adsorvido satisfatoriamente nas resinas estudadas. Sua maior eficiência foi com a resina UF + AA que apresentou boa adsorção em soluções mais concentradas em comparação com a resina UF + ASF. Isto pode ser explicado devido a maior quantidade de nitrogênio presente na superfície dessa resina. A resina ureia-formaldeído apresentou adsorção menor do que as resinas com os grupos orgânicos imobilizados, como já era o esperado, uma vez que a resina ureia-formaldeído possui menor quantidade de nitrogênio disponível para reagir com o metal.

Ensaio 3: foi realizado com as três resinas com tempo de agitação mecânica fixado em 30 minutos e utilizando-se diferentes concentrações da soluções contendo o cátion Cd^{+2} em 0,100 grama da resina. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 20 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cd^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + APABZ.

Tabela 20: Determinação do número de mols de Cd^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cd^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	5
4	30	10,00	4	6
5	30	15,00	6	7
6	30	20,00	8	10
7	30	25,00	10	14

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 21 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cd^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + ASF.

Tabela 21: Determinação do número de mols de Cd^{2+} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cd^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	2
4	30	10,00	4	10
5	30	15,00	6	12
6	30	20,00	8	15
7	30	25,00	10	18

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 22 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cd^{2+} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + AA.

Tabela 22: Determinação do número de mols de Cd^{2+} adsorvidos por grama de resina UF + AA.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cd^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	1,5
4	30	10,00	4	3,0
5	30	15,00	6	6,0
6	30	20,00	8	10
7	30	25,00	10	15

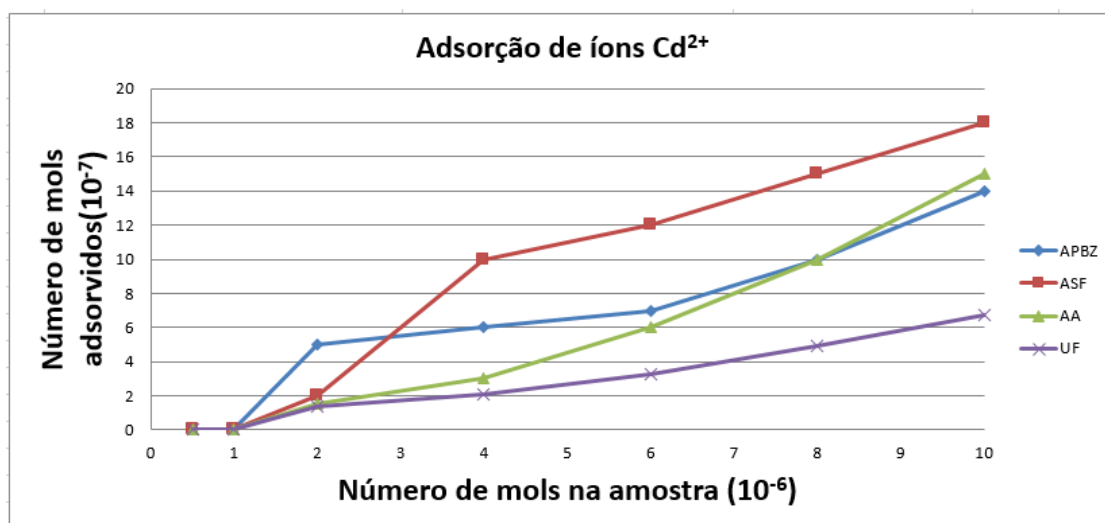
Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 20, 21 e 22, observou-se que em soluções mais concentradas a adsorção é mais eficiente, uma vez que é possível observar um comportamento crescente do número de mols adsorvidos em relação a concentração das amostras.

O método titulométrico mostrou-se ineficiente em análises de soluções mais diluídas devida a baixa sensibilidade. O ácido sulfanílico foi o adsorvente mais eficaz para o metal em estudo.

Na Figura 15 estão apresentadas a adsorção máxima de Cd^{2+} sobre a superfície das três resinas e da resina ureia-formaldeído (branca).

Figura 15: Adsorção do número de mols de Cd^{+2} por número de mols na amostra.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados obtidos para as três resinas com o Cd^{+2} , conclui-se que o metal foi adsorvido satisfatoriamente nas resinas estudadas. Sua maior eficiência foi com a resina UF + AFS que apresentou boa adsorção em comparação com a resina UF + APABZ e UF + AA. A resina ureia-formaldeído apresentou adsorção menor do que as resinas com os grupos orgânicos imobilizados, como já era o esperado, uma vez que a resina ureia-formaldeído possui menor quantidade de nitrogênio disponível para reagir com o metal.

Ensaio 4: foi realizado com as três resinas com tempo de agitação mecânica fixado em 30 minutos e utilizando-se diferentes concentrações da soluções contendo o cátion Cu^{+2} em 0,100 grama da resina. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 23 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cu^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + APABZ.

Tabela 23: Determinação do número de mols de Cu^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cu^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	5,2
4	30	10,00	4	6,7
5	30	15,00	6	8,3
6	30	20,00	8	9,8
7	30	25,00	10	12

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 24 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cu^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + ASF.

Tabela 24: Determinação do número de mols de Cu^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cu^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	4,0
4	30	10,00	4	4,7
5	30	15,00	6	6,3
6	30	20,00	8	7,8
7	30	25,00	10	8,6

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 25 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Cu^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + AA.

Tabela 25: Determinação do número de mols de Cu^{2+} adsorvidos por grama de resina UF + AA.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Cu^{2+} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	0
3	30	5,00	2	5,0
4	30	10,00	4	6,2
5	30	15,00	6	7,9
6	30	20,00	8	8,8
7	30	25,00	10	11

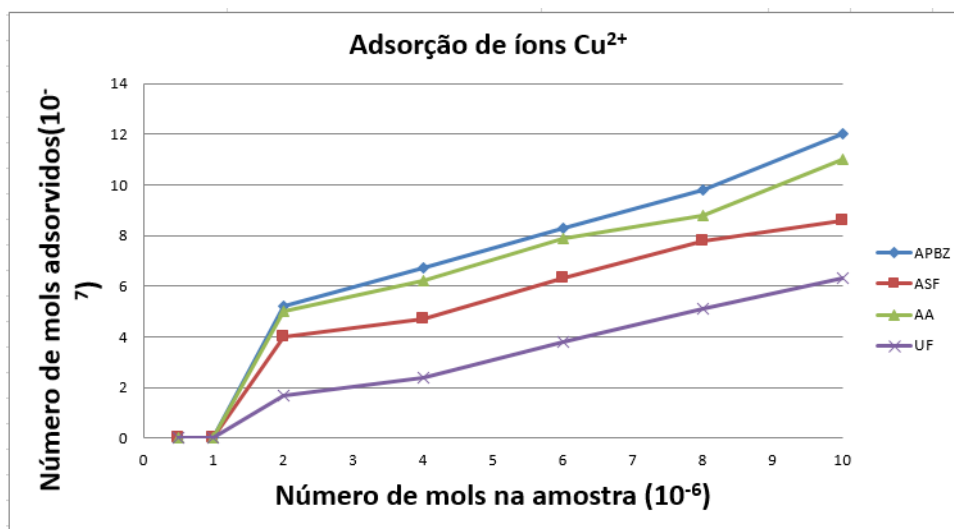
Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 23, 24 e 25, observou-se que em soluções mais concentradas a adsorção é mais eficiente, uma vez que é possível observar um comportamento crescente do número de mols adsorvidos em relação a concentração das amostras.

O método titulométrico mostrou-se ineficiente em análises de soluções mais diluídas devida a baixa sensibilidade. O ácido p-aminobenzoico foi o adsorvente mais eficaz para o metal em estudo.

Na Figura 16 estão apresentadas a adsorção máxima de Cu^{2+} sobre a superfície das três resinas e da resina ureia-formaldeído (branca).

Figura 16: Adsorção do número de mols de Cu^{+2} por número de mols na amostra.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados obtidos para as três resinas com o Cu^{+2} , conclui-se que o metal foi adsorvido satisfatoriamente nas resinas estudadas. A adsorção na superfície das resinas imobilizadas com os grupos orgânicos foi satisfatória, pois o metal se comportou de maneira semelhante nas três resinas. A resina ureia-formaldeído apresentou adsorção menor do que as resinas imobilizadas com os grupos orgânicos, como já era o esperado, uma vez que a resina ureia-formaldeído possui menor quantidade de nitrogênio disponível para reagir com o metal.

Ensaio 5: foi realizado com as três resinas com tempo de agitação mecânica fixado em 30 minutos e utilizando-se diferentes concentrações das soluções contendo o cátion Zn^{+2} em 0,100 grama da resina. Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente.

Na Tabela 26 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Zn^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + APABZ.

Tabela 26: Determinação do número de mols de Zn^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + APABZ.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Zn^{+2} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1,25	0,5	0
2	30	2,50	1	5,0
3	30	5,00	2	5,8
4	30	10,00	4	6,3
5	30	15,00	6	7,6
6	30	20,00	8	8,9
7	30	25,00	10	10

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 27 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Zn^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + ASF.

Tabela 27: Determinação do número de mols de Zn^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + ASF.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Zn^{+2} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1	0,5	0
2	30	1	1	3,2
3	30	1	2	4,1
4	30	1	4	5,3
5	30	1	6	5,8
6	30	1	8	6,2
7	30	1	10	7,1

Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 28 estão apresentados os valores obtidos após o intervalo de tempo em que o Zn^{+2} manteve-se sob agitação magnética constante e temperatura ambiente na resina UF + AA.

Tabela 28: Determinação do número de mols de Zn^{+2} adsorvidos por grama de resina UF + AA.

Amostra	Tempo (minutos)	Volume da solução contendo Zn^{+2} (mL)	N ° mols por mL da amostra (10^{-6})	N° mols adsorvidos por grama de resina (10^{-6})
1	30	1	0,5	0
2	30	1	1	4,2
3	30	1	2	4,9
4	30	1	4	5,4
5	30	1	6	6,3
6	30	1	8	7,4
7	30	1	10	8,6

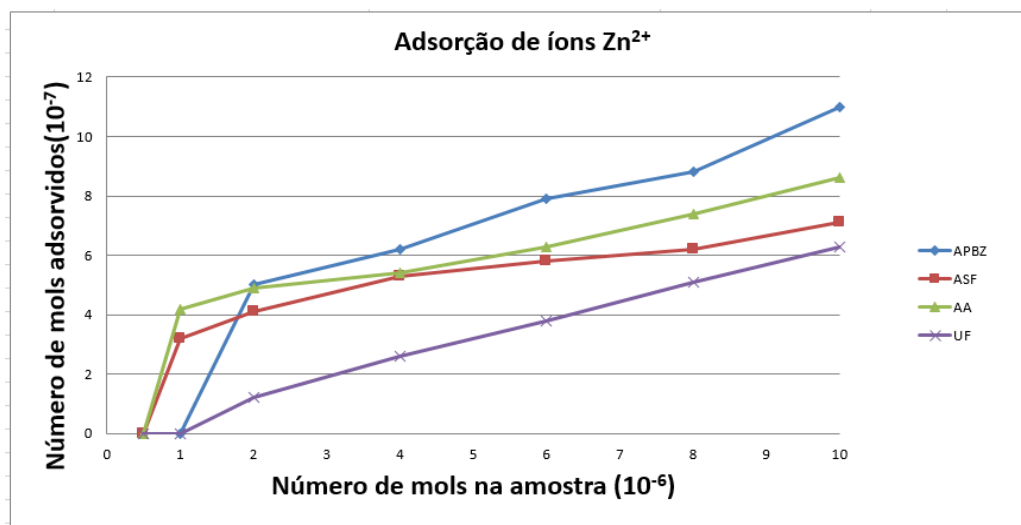
Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 26, 27 e 28, observou-se que em soluções mais concentradas a adsorção é mais eficiente, uma vez que é possível observar um comportamento crescente do número de mols adsorvidos em relação a concentração das amostras.

O método titulométrico mostrou-se ineficiente em análises de soluções mais diluídas devida a baixa sensibilidade. O ácido p-aminobenzoico foi o adsorvente mais eficaz para o metal em estudo.

Na Figura 17 estão apresentadas a adsorção máxima de Zn^{+2} sobre a superfície das três resinas e da resina ureia-formaldeído.

Figura 17: Adsorção do número de mols de Zn^{+2} por número de mols na amostra.



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados obtidos para as três resinas com o Zn^{+2} , conclui-se que o metal foi adsorvido satisfatoriamente nas resinas estudadas. A adsorção na superfície das resinas com os grupos orgânicos imobilizados foi satisfatória, pois o metal se comportou de maneira semelhante nas três resinas. A resina UF + APABZ foi a que obteve melhor interação com o zinco. A resina ureia-formaldeído apresentou adsorção menor do que as resinas com os grupos orgânicos imobilizado, como já era o esperado, uma vez que a resina ureia-formaldeído possui menor quantidade de nitrogênio disponível para reagir com o metal.

4.6. Análise de pH das soluções catiônicas

Todas as soluções foram feitas a partir de sais provenientes de ácidos fortes, portanto tornou-se necessário efetuar as análises de pH das soluções aquosas dos metais, já que os cátions ao sofrerem hidrólise acidificam o meio e podem interferir na eficiência de adsorção dos grupos orgânicos. Os resultados obtidos na determinação do pH e pKa dos metais estão representados na Tabela 29.

Tabela 29: Valores de pH e pKa das soluções.

Solução	pH	pKa
0,01 mol.L ⁻¹		
Cd ⁺²	6	16,03
Cu ⁺²	4	10,3
Pb ⁺²	4	10,3
Hg ⁺²	6	16,03
Zn ⁺²	5	12,6

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de pH e pKa não apresentaram influência de forma significativa na adsorção dos metais, pois por apresentarem altos valores de pKa pode-se dizer que não haviam grandes quantidades de íons H⁺ que pudessem interferir de forma significativa nas análises.

4.7. Determinação do índice de saturação dos adsorventes catiônicos

Os resultados obtidos na determinação da saturação dos adsorventes estão representados na Tabela 30.

Tabela 30: Saturação dos adsorventes catiônicos utilizando-se todos os metais.

Resina	Massa de adsorvente na coluna (gramas)	Volume de saturação da amostra (mL)	Saturação do adsorvente (átomos/grama)
Branca (UF)	1,000	0,37	$2,22 \times 10^{18}$
UF + APABZ	1,000	1,66	$1,00 \times 10^{19}$
UF + ASF	0,500	6,03	$7,26 \times 10^{19}$
UF + AA	0,800	2,05	$1,54 \times 10^{19}$

Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 30, pode-se afirmar que o adsorvente UF + ASF foi o que apresentou maior índice de saturação, sendo capaz de adsorver maiores quantidades de cátions em solução. Seria esperado um índice de saturação maior para a glicina, uma vez que entre todos os adsorventes foi o que obteve maior concentração de nitrogênio (m/m).

4.8. Determinação da afinidade metal/adsorvente

Os resultados obtidos na determinação da afinidade entre os metais e os adsorventes estão representados na Tabela 31.

Tabela 31: Afinidade metal/adsorvente.

Amostra (5 ml de solução 0,01 mol.L⁻¹)	Número de mols na amostra	Número de mols adsorvidos			
		APABZ	ASF	AA	Branca
Cd ²⁺	5x10 ⁻⁵	4x10 ⁻⁵	5 x10 ⁻⁵	1,5 x10 ⁻⁶	1 x10 ⁻⁵
Cu ²⁺	5x10 ⁻⁵	0	1,03 x10 ⁻⁵	0	0
Hg ²⁺	5x10 ⁻⁵	3 x10 ⁻⁵	5 x10 ⁻⁵	3,65 x10 ⁻⁵	1,85 x10 ⁻⁵
Pb ²⁺	5x10 ⁻⁵	2,5 x10 ⁻⁵	5 x10 ⁻⁵	1,12 x10 ⁻⁵	7,5 x10 ⁻⁶
Zn ²⁺	5x10 ⁻⁵	1,8x10 ⁻⁵	1,6x10 ⁻⁵	2,6x10 ⁻⁵	1,35x10 ⁻⁵

Fonte: elaborada pela autora.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 31, conclui-se que o adsorvente ASF foi o que obteve melhor afinidade com os metais estudados. O adsorvente APABZ obteve melhor afinidade com os metais Cd²⁺ e Pb²⁺ em relação a glicina, que novamente não mostrou resultados satisfatórios para essa análise.

5. CONCLUSÕES

Os testes realizados nesse trabalho mostraram que as resinas UF + APABZ, UF + ASF e UF + AA foram bons adsorventes catiônicos para os metais estudados. Em todos os testes, as resinas não apresentaram valores de adsorção para as soluções de baixa concentração dos metais, com exceção do zinco, que mesmo em baixa concentração, mostrou um resultado satisfatório. Isso pode ser explicado pelo fato da sensibilidade do método ter interferido nas análises.

Para o Cu^{+2} , por exemplo, os resultados de adsorção foram semelhantes quando realizado o ensaio com as três resinas em tempo fixo de 30 minutos de agitação magnética das soluções, temperatura ambiente e volume de 25 mL de solução contendo o cátion em 0,100 g da resina.

Os testes realizados para determinação do teor de nitrogênio, mostraram que as resinas imobilizadas com os grupos orgânicos, obtiveram valores maiores do que somente a resina branca. Com isso pode-se afirmar que a síntese das resinas UF+ APABZ, UF + ASF e UF + AA foi realizada de forma efetiva.

A resina UF + ASF foi a que apresentou maior índice de saturação. Seria esperado um índice de saturação maior para a glicina, uma vez que entre todos os adsorventes foi o que obteve maior concentração de nitrogênio (m/m).

Os valores de pH e pKa não foram fatores que interferiram na adsorção dos metais, pois de acordo com os valores de pKa calculados pode-se dizer que não haviam quantidades de íons H^+ capazes de interferir nas análises.

A adsorção máxima dos metais Hg^{+2} e Pb^{+2} estabilizou-se a partir de 10 minutos de síntese, sendo assim não é necessária uma síntese mais demorada para obter o resultado máximo de adsorção.

6. REFERÊNCIAS

ADRIANO, D. C.; **Trace Elements in the Terrestrial Environment**. New York: Springer- Verlag, p. 533, 1986.

ALLOWAY, B. J.; **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley and Sons, p. 339, 1990.

ALLOWAY, B. J.; **Heavy Metals in Soils**. London: Blackie Academic & Professional, 2 ed., p. 368, 1995.

ALLOWAY, B. J.; **Heavy Metals in Soils**. New York: John Wiley and Sons, p. 100-124. 1990.

ALMEIDA, R. T.; **Tratamento de Água**. Disponível em: <http://www.tratamentodeagua.com.br/r10/Biblioteca_Detalhe.aspx?codigo=1766>. Acesso em: 17 novembro 2014.

AOAC- Association of Official Analytical Chemistry. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemistry**. Arlington: Washington, 16 ed., v. 1-2, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14725-4: 2012 **Produtos químicos – Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente**. Parte 4: Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) – Rio de Janeiro, p. 25, 2012.

BAIRD, C.; **Environmental Chemistry**. William H. Freeman & Comapany, New York, 1999.

BANU B. S.; ISHAQ, M.; DANADEVI, K.; PADMAVATHI, P.; AHUJA, Y. R.; **DNA damage in leukocytes of mice treated with copper sulfate**. Food and Chemical Toxicology, v. 42, p. 1931-1936, 2004.

BASSET, G. J. C.; QUINLIVAN, E. P.; GREGORY, J. F.; HANSON, A. D.; **Folate synthesis and metabolism in plants and prospects for biofortification**. Crop Science, v. 45, p. 449–453, 2005.

BASSET, G. J. C.; QUINLIVAN, E. P.; RAVANEL, S.; REBEILLE, F.; NICHOLS, B. P.; **Folate synthesis in plants: The *p*-aminobenzoate branch is initiated by a bifunctional PabA-PabB protein that is targeted to plastids**. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, v. 101, p. 1496–1501, 2004.

BERTON, R. S.; **Riscos de contaminação do agroecossistema com metais pesados**. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A.; **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, p. 259-268, 2000.

BUTTERFIELD, B.; CHAPMAN, K.; CHRISTIEL, L.; DICKSON, A.; **Ultra structural characteristics of failures surfaces in medium density fiberboard FPJ**, v. 42. n. 5, p.55-60, 1992.

CAMPOS, C. I.; LAHR, F. A. R.; **Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto Utilizando Ureia-Formaldeído**. Revista Matéria, v.9, n. 1, p. 32-42, 2004.

CANELA, M. C.; **Determinação de Mercúrio a Nível de Traço: Aplicações em Amostras de Interesse**. 1995. 113 f., Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1995.

CETESB. **Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental**. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/formaldeido.pdf>. Acesso em: 12 dezembro 2014.

CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; WARNEKE, J. E.; GRGUREVIC, E.; **Sequential extraction of soil heavy metals following a sludge application.** Journal of Environmental Quality, Madison, v. 13, p. 33-38, 1984.

CLARKSON, T. W.; **In Mercury Pollution Integration and Synthesis**, Watras, C. J. and Huckabee, J. W.; Lewis Publishers, p. 631, 1994.

CONNER, A. H.; **Urea Formaldehyde Adhesive Resin.** In: SALAMONE, J. C. Polymeric Materials Encyclopedia. Boca Raton– Florida: CRC Press, v. 11, p. 8496-8501, 1996.

COSTA, J. R.; **Distribuição de metais em peixes marinhos ao longo do litoral sudeste do Brasil.** 2007. 43 f. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) – Centro de Biociências e Biotecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2007.

DELANEY, T. P.; **A central role of salicylic-acid in plant-disease resistance.** Science, v. 266, p. 1793–1793, 1994.

DESH, H. E.; DINWOODIE, J. M.; **Timber structure, properties, conversion and use.** New York: Food Products Press, p. 306, 1996.

DUFFUS, J. H.; **“Heave metals” – a meaningless term?.** Pure and Applied Chemistry, Oxford, v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

DUNKY, M.; **Analysis of Formaldehyde Condensation Resins for the Wood Based Panels Industry: Status and new challenges:** Proc. 1st European Panel Products Symposium, Llandudno, North Wales, UK, 9-11 October 1997.

DUNKY, M.; **Urea-Formaldehyde (UF) Adhesive Resins for Wood, International Journal of Adhesion & Adhesives**, p. 95-107, 1998.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas.** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 744 – 756.

FOREZI, L. S. M.; **Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos**. Revista Virtual Química, v. 3, n. 6, p. 496-503, 2011.

GIMENO-GARCIA. E.; ANDREU. V.; BOLUDA. R.; **Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils**. Environmental Pollution, Oxford, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1ª ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda., 1988 v. 4, p. 311 – 315.

GUELFI, L. R. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. Curitiba, 2007, p 1 - 44. Monografia – Universidade Federal do Paraná.

GOYER, R. A.; **Toxic effects of metals**. The Basic Science of Poisons, 4 ed., New York: Pergamon Press, p. 639–646, 1991.

HANSON, A. D.; GREGORY, J. F.; **Synthesis and turnover of folates in plants**. Current Opinion in Plant Biology, v. 5, p. 244–249, 2002.

HOWARTH, R. S.; SPRAGUE, J. B.; **Copper lethality to rainbow trout in waters of various hardness and pH**. Water Research, v. 12, p. 455-462, 1978.

HUNTINGTON, G. B.; ARCHIBEQUE, S. L.; **Practical aspects of urea and ammonia metabolism in ruminants**. Proceedings of the American Society of Animal Science, 1999.

IARC – International Agency for Research on Cancer, Working Group; **Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tertbutoxypropan-2-ol**. Monograph Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, v. 88, p. 1–478, 2006.

IARC –International Agency for Research on Cancer, World Health Organization. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Geneva. v. 29, p. 345-389. Supplement 7, p. 211-216, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.; **Trace elements in Soil and Plants**. Boca Raton: CRC Press, 3 ed., p. 331, 2001.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.; **Trace Elements in Soils and Plants**. Boca Raton: CRC Press, 1992.

KARAOGLU, M. H.; DOGAN, M.; ALKAN, M. **Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite**. Desalination, Amsterdam, v. 256, n. 3, p. 154 – 156, 2010.

KAY, K.; **Toxicology of Pesticides: Recent Advances**. Environmental Research, v. 6, p. 202-243, 1973.

KOCH, G. S.; KLAREICH, F.; EXSTRUM, B.; **Adhesives for the composite wood panel industry**. Editora Noyes Data Corporation. New Jersey. U.S.A, 1987.

LACERDA, L. D.; CARVALHO, C. E. V.; GOMES, M. P.; **Nota sobre a distribuição de Mn, Zn e Cu em siris da Baía de Sepetiba**. Revista Brasileira de Biologia, v. 49, p.847–849, 1989.

LEITE, A. A. L.; LEITE, C. A.; NOGUEIRA, V. F.; **Padronização da Técnica Utilizada no Preparo de Resina à Base de Ureia-formaldeído Para as Aulas Práticas de Química**. Anuário de Produção Acadêmica Docente. Vol. II, N°.3, Ano 2008 – Anhanguera Educacional S.A.

LESSMANN, V. E.; **Estudo da reação de cura de resinas ureia-formol por espectrometria de ressonância magnética nuclear**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

LIBÂNIO, M.; **Fundamentos da Qualidade e Tratamento da Água**. 2 ed. Campinas - SP: Editora Átomo, 2010.

LOPES, W. A.; FASCIO, M.; **Esquema Para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho**. Instituto de Química,

Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, Salvador – BA. Quim. Nova, Vol. 27, No. 4, 670-673, 2004.

MAHAN, B. M.; **Química: um curso universitário**. 4 ed, São Paulo: Edgard Blücher, 2003.

MALONEY, T. M.; **Modern Particleboard Dry-Process Fiberboard Manufacturing, Miller Freeman**. San Francisco, cap. 2, 1977.

MANO, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F.; **Química Experimental de polímeros**. 1 ed., Edgard Blucher Editora, São Paulo, 2005.

MANTILLA CARRASCO, E. V.; **Ligações estruturais de madeira por adesivos**. São Carlos, 2v. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 1984.

MARCHIORI JUNIOR, M.; **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no estado de São Paulo**. 2003, 138p. Tese (Doutorado em Ciências do Solo) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2003.

MARSCHNER, H.; **Mineral nutrition of higher plants**. San Diego: Academic Press, 2 ed., p. 902, 1995.

MARTINDALE – **The Extra Pharmacopoeia**. 29ªEd. Journal of the Royal College of General Practitioners, 1989.

MAYNARD, L. A.; LOOSLI, J. K.; HINTZ, H. F.; WARNER, R. G.; **Animal Nutrition. Trad.** FIGUEIREDO F.º. A.B.N. 3º ed. Rio de Janeiro. Freitas Bastos, p. 736, 1984.

MAZZOLA, M; ROSTON, D.; VALENTIMR, M. A. A. **Uso de leitos cultivados de fluxo vertical por batelada no pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio**

compartimentado. Rev. brasileira engenharia agrícola ambiental, Jun 2005, v. 9, n.2, p.276-283. ISSN 1415-4366.

McBRIDE, M. B.; **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, p. 406, 1994.

MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S.; **Adsorption of various ions from acetone and ethanol on silica gel modified with 2-, 3-, and 4-aminobenzoate**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 179, n. 1, p. 207-210, 1996.

MEYER, B.; **Urea-Formaldehyde Resins**, Addison-Wesley, London, 1979.

MINOPOLOU, E.; DESSIPRI, E.; CHRYSSIKOS, G. D.; GIONIS, V.; PAIPETIS, A.; PANAYIOTOU, C.; **Use of NIR for Structural Characterization of Urea-Formaldehyde Resins**. International Journal of Adhesion & Adhesives, p. 473 – 484, 2003.

MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S.; **Heavy metals in natural waters**. New York: Springer-Verlag, p. 328, 1984.

MORRISON, M. E.; MACKIE, R. I.; **Nitrogen metabolism by ruminal microorganism: current understanding and future perspectives**. Aust. J. Agric. Res., 47, 1996.

NAKANISHI, K.; SOLOMON, P. H.; **Infrared Absorption Spectroscopy**, 2nd. ed., Holden-Day Inc: Oakland, 1977.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade de gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 2001. 36 p. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001.

OGA, S.; CAMARGO, M. M. A.; BATISTUZZO, J. A. O.; **Fundamentos de Toxicologia**. 3 ed, São Paulo, Atheneu Editora, p. 677, 2008.

PARK, B. D.; KIM, Y. S.; SINGH, A. P.; LIM, K. P. **Reactivity, Chemical Structure and Molecular Mobility of Urea-Formaldehyde Adhesives Synthesized Under Different Conditions Using FTIR and Solid-States ^{13}C /MAS NMR Spectroscopy**. Journal of Applied Polymer Science, v. 88, p. 2677-2687, 2003.

PEDROZO, M. F. M.; LIMA, I. V.; **Ecotoxicologia do cobre e seus compostos**. Salvador: CRA, p. 128, 2001.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F.; **Soil and environmental quality**. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 313, 1994.

QUEIROZ, M. T. A.; **Bioacumulação de metais pesados no Rio Piracicaba, Minas Gerais, aplicando a análise por ativação Neutrônica Instrumental**. 2006. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, Coronel Fabriciano, 2006.

ROFFAEL, E.; **Die Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Holzwerkstoffen**. DRW-Verlag, Stuttgart, v. 154, p. 1982.

RUSSEL, J. B.; **Química Geral**; vol. I, 2. Edição; Makron Books, São Paulo, 1994.

RUSSEL, J. B.; O'CONNOR, J. D.; FOX, D. J.; **A net carbohydrate and protein system for evaluating cattle diets: I. Ruminal fermentation**. J. Anim. Sci., 70. 1992.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. United States of America: Wiley – Interscience Publication, 1984 p. 1 – 13, 221 – 270.

SANTOS, A.; ALONSO, E.; CALLEJÓN, M.; JIMÉNEZ, J. C.; **Distribution of Zn, Cd, Pb and Cu metals in groundwater of the guadiamar river basin**. Water, Air, and Soil Pollution, v. 134, p. 275-286, 2002.

SANTOS, G. T.; CAVALIERI, F. L. B.; MODESTO, E. C.; **Recentes Avanços em Nitrogênio não Proteico na Nutrição de Vacas Leiteiras**. Palestra publicada nos

Anais do 2º Simpósio Internacional em Bovinocultura de Leite: Novos conceitos em Nutrição. UFLA, p. 199-228, 2001.

SCHEER, A. P. Desenvolvimento **de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas**. Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP

SCOTT, J.; REBEILLE, F.; FLETCHER, J.; **Folic acid and folates: the feasibility for nutritional enhancement in plant foods**. Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 80, p. 795–824, 2000.

SILVA, F. J. C.; **Caracterização de resinas ureia-formaldeído**. 2008. 45 f. Tese de mestrado (projeto de desenvolvimento em ambiente empresarial - mestrado integrado em engenharia química) Universidade do Porto - Faculdade de Engenharia FEUP – Departamento de Engenharia Química, 2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.; **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5th. ed., John Wiley & Sons: New York, 1991.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; **Química Orgânica**, 7a. ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A: Rio de Janeiro, 2001.

SPARKS, D. L.; **Environmental soil chemistry**. San Diego. Academic Press, p. 267, 1995.

SZCKUREK, E. I.; BJORNSSON, C. S.; TAYLOR, C. G.; **Dietary zinc deficiency and repletion modulate metallothionein immunolocalization and concentration in small intestine and liver of rats**. Journal Of Nutrition, 2132, 8, p. 131, 2001.

TAFISA BRASIL S. A. **Livro Técnico – Aglomerado de partículas**. Curitiba. 1995.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M.; **Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Reconcavo Baiano**. Química Nova, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.

TILLER, K. G.; **Heavy metals in soil and their environmental significance**. Advances in Soil Science, New York, v. 9, p. 113-142, 1989.

TIRAPGUI, J.; ROGERO, M. M.; **Fisiologia da Nutrição Humana. Aspectos básicos, aplicado e funcionais**. Metabolismo de Proteínas, cap 6, p. 71, 2007.

TOLLENS, B.; **Ber Dtsch Chem Ges**, v. 17, p. 659, 1884.

USBERCO, J.; SALVADOR, E.; **Química Orgânica**, v. 3, São Paulo, 1996.

VECCHIA, P. D.; **Tratamento de água residuária oriunda do processo de lapidação e polimento de vidro**. 2012. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, Paraná, 2012.

VLACK, V. L.; **Princípios de Ciências dos Materiais**, 2ª edição, Edgard Blucher Editora, São Paulo, 2004.

VINODHINI, R.; NARAYANAN, M.; **Bioaccumulation of heavy metals in organs of fresh water fish Cyprinus carpio (Common carp)**. Institute Journal Environmental Science Technology, v. 5, n. 2, p. 179-182, 2008.

VOGEL, A. I.; **Química Analítica Qualitativa**. 5 ed, São Paulo: Mestre Jou, 1981.

WEINSTEIN, S. J.; HARTMAN, T. J.; STOLZENBERG-SOLOMON, R.; PIETINEN, P.; BARRETT, M. J.; **Null association between prostate cancer and serum folate, vitamin B-6, vitamin B-12, and homocysteine**. Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention, v.12, p. 1271–1272, 2003.