

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALAN DOS SANTOS DA SILVA

**FASES FUNCIONALIZADAS À BASE DE SÍLICA: AVALIAÇÃO NA ADSORÇÃO
SELETIVA DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO**

Porto Alegre

2017

ALAN DOS SANTOS DA SILVA

**FASES FUNCIONALIZADAS À BASE DE SÍLICA: AVALIAÇÃO NA ADSORÇÃO
SELETIVA DE ESPÉCIES DE MERCÚRIO**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Co-orientador: Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Porto Alegre

2017

Agradeço a todos que de qualquer forma contribuíram à minha formação. Ao meu orientador e meu co-orientador, por todo o apoio e ensinamento. Aos colegas, por fazerem do trabalho algo não tão trabalhoso. Aos amigos conhecidos nos laboratórios, representados aqui pelo Adão Bergamo, pelos inúmeros conselhos, debates, ensinamento e momentos de descontração. Aos amigos que não compreendem nada do que falo, muito menos do que faço, mas mesmo assim dispõem de todo carinho e alegria. Aos meus pais e às minhas irmãs por todo o amor envolvido neste processo.

Existem inúmeras pessoas a quem tenho enorme gratidão, mas por questão de espaço, destaco aqui algumas... Minha mãe, Rosane Fátima dos Santos, que sempre esteve disposta a me ajudar com todo seu amor e carinho, fazendo com que quaisquer problemas e dúvidas sumissem em meio a risadas, conversas e muita energia boa. Minha companheira, Giulia Rossi, que vivenciou toda esta caminhada, fazendo o possível para que aproveitássemos o percurso com muito amor e alegria. Cristiane Rossi, que além de ser quem me proporcionou a realização do vestibular, sempre foi como uma segunda mãe, me auxiliando com muito carinho. Diogo por toda a amizade, pelos momentos de descontração, conselhos e pela total liberdade à pesquisa. João Henrique por todo o carinho, paciência e credibilidade depositados neste trabalho, mas principalmente pela amizade que se formou, por trazer de volta a vontade de viver ciência e ser ciência.

RESUMO

Adsorventes à base de sílica funcionalizada com organossilanos dotados de nitrogênio (N₁, N₂ e N₃), enxofre (S) e ureia (U) foram preparadas, a fim de investigar suas potencialidades e limitações à adsorção de mercúrio. Os adsorventes investigados foram sintetizados por três rotas baseados em processo sol-gel, a saber: processo sol-gel catalisado por ácido ou por base e a rota *two-steps*, na qual uma etapa de hidrólise (catalisada por ácido) é seguida por uma etapa de condensação (catalisada por bases). Técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção-Dessorção de N₂ possibilitaram identificar variações morfológicas e texturais entre os adsorventes, de acordo com a rota sintética empregada, sendo característico daqueles preparados por rota básica apresentarem maior diâmetro de poro (82,89 a 210,5 Å), quando comparado aos preparados pelas demais rotas (26,80 e 29,87 Å). Os adsorventes preparados por rota básica apresentaram maior capacidade de pré-concentração do poluente (0,44 a 1,998 µg_{mercúrio}/mg_{adsorvente}). Dentre os adsorventes sintetizados por rota básica, aqueles com maior capacidade de adsorção de Hg (N₂ e N₃) apresentam os maiores volume e diâmetro de poro. No entanto, o adsorvente S, que possui capacidade de adsorção semelhante àquela dos adsorventes N₂ e N₃, apresentaram volume e diâmetro de poro muito inferiores. Desta forma, estes foram submetidos a novos testes de adsorção de Hg inorgânico e orgânico, a fim de estudar o comportamento dos mesmos frente a estas espécies. Os três adsorventes, N₂, N₃ e S apresentaram elevada capacidade de remoção de Hg²⁺ (>90%), demonstrando alta capacidade para remoção da forma inorgânica do poluente. De acordo com os resultados dos testes de adsorção em mistura Hg(NO₃)₂/MeHgCl, N₂ e N₃ apresentam potencial seletividade à espécie MeHg⁺ (>99 % e ~80 %, respectivamente), ratificada pela diminuição da capacidade de remoção de Hg⁺² (< 6 %). O adsorvente S demonstrou adsorção não-seletiva de mercúrio, evidenciado pela alta eficiência na remoção de ambas as espécies de mercúrio (> 95 %).

Palavras-chave: sílica funcionalizadas, adsorventes, adsorção, mercúrio, organomercúrio.

ABSTRACT

Hybrid silica containing nitrogen (N₁, N₂ and N₃), sulfur (S) and urea were prepared to investigate the potentialities and limitation of them for mercury adsorption. The investigated sorbents were synthesized by three routes based in sol-gel process, to know: acid, basic-catalyzed and two-steps route, in which an accelerated hydrolysis step (acid catalyzed) is followed by an accelerated condensation (basic catalyzed) step. Scanning Electron Microscopy, Nitrogen Sorption-Desorption and SAXS techniques made possible to identify morphological and textural variations depending of synthetic route applied, being characteristic those prepared by basic route shows higher pore diameter (82.89 to 210.5 Å) and roughness ($3 < P_M < 4$) than those prepared by the other routes (26.80 and 29.87 Å; $1 < P_M < 3$). The sorbents synthesized through basic-catalyzed route revealed higher polluting preconcentration capacity (0.44 to 1.998 $\mu\text{g}_{\text{mercúrio}}/\text{mg}_{\text{adsorvente}}$). Of the sorbents synthesized by basic route, those with higher mercury adsorption capacity (N₂ e N₃) shows the higher pore volume and diameter. On the other hand, the sorbent S has similar adsorption capacity to N₂ and N₃, but presents pore volume and diameter too lower. Thus, these undergone new trials of inorganic and organic mercury adsorption, in order to study their behaviors towards these species. The three sorbents, N₂, N₃ e S presented high capacity to uptake Hg⁺² (> 90%), demonstrating high capacity to uptake the polluting inorganic form. According to adsorption tests results employing the mixture Hg(NO₃)₂/MeHgCl, N₂ and N₃ present potential to selective adsorption of MeHg⁺ specie (> 99 % and ~ 80 %, respectively), ratified by Hg⁺² uptake capacity decrease (< 6 %). The sorbent S demonstrated mercury non-selective adsorption, evidenced through high uptake efficiency for the both species (> 95%).

Keywords: hybrid, silica, sorbents, adsorption, mercury, organ mercury.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA_1 - Número de publicações envolvendo as palavras chaves “adsorption” or “sorbent” and “Mercury” or “Hg”	8
FIGURA 2 - Ilustração dos adsorventes e suas respectivas funcionalizações	16
FIGURA 3 - Fotomicrografias obtidas por MEV dos adsorventes com APTES	12
FIGURA 4 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ dos adsorventes preparados.....	120
FIGURA 5 - Curvas experimentais de SAXS e respectivos ajustes por aproximação unificada	12
FIGURA 6 - Dendrograma: agrupamentos entre os adsorventes preparados	124
FIGURA 7 – Gráfico de barras ilustrando a adsorção de diferentes espécies de mercúrio.....	27

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3 OBJETIVOS	12
3.1 Objetivo geral	12
3.2 Objetivos específicos	12
4 DESENVOLVIMENTO.....	13
4.1 Materiais e reagentes	13
4.2 Síntese dos adsorventes	13
4.3 Caracterização dos adsorventes	14
4.4 Experimentos de adsorção	15
4.5 Ensaio para análise de especiação química de mercúrio	16
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	17
5.1 Testes de adsorção de mercúrio.....	17
5.2 Caracterização morfológica e textural dos adsorventes	18
5.3 Análise de especiação química de mercúrio.....	25
6 CONCLUSÕES.....	28
REFERÊNCIAS	29

1 INTRODUÇÃO

Controle, monitoramento e remediação são assuntos constantemente revisitados ao tratarmos de materiais com alto potencial poluente. Dentre os inúmeros poluentes existentes, deposita-se grande preocupação sobre o mercúrio, devido aos diversos e elevados danos causados pelo poluente. Mercúrio é encontrado em várias formas, incluindo mercúrio elementar, compostos inorgânicos e orgânicos de mercúrio. Mercúrio é um poluente com fontes naturais, tais como erosão de solos formados por rochas contendo elevados teores de mercúrio, erupções vulcânicas e outras atividades geotérmicas. No entanto, fontes antropogênicas têm feito com que os níveis de mercúrio no ambiente aumentem consideravelmente. Arelado a isto, características como bioacumulação e biomagnificação, fazem do mercúrio um poluente extremamente danoso, capaz de contaminar o ar, solos, recursos hídricos e, conseqüentemente, os seres vivos presentes no meio-ambiente.

Cada vez mais, organizações em todo o mundo promovem, em conjunto, avaliações periódicas a fim de propiciar o mapeamento do poluente, através da identificação de fontes promotoras da liberação de mercúrio ao ambiente, além de determinar os danos causados pelo mesmo à população, a médio e longo prazo. Além disso, a mobilização da comunidade científica tem proporcionado maior entendimento sobre o comportamento do poluente nos distintos ambientes nos quais se encontra, possibilitando a implementação de projetos com o intuito de minimizar a liberação de mercúrio ao ambiente, assim como remover o poluente já presente. Frente a estes aspectos, aliados aos efeitos críticos associados ao mercúrio, há a necessidade de processos e/ou materiais capazes de remover o poluente do meio-ambiente, promovendo a remediação do mesmo.

Diante do contexto previamente estabelecido, o escopo do presente trabalho centra-se na avaliação da viabilidade de desenvolvimento de adsorventes alternativos, produzidos por processos sol-gel, para a pré-concentração de espécies de mercúrio a partir de matrizes aquosas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A relevância e atualidade da temática envolvendo a pesquisa de adsorventes destinados à adsorção de mercúrio em matrizes ambientais pode ser avaliada com base na da Figura 1, que apresenta a incidência de publicações envolvendo essa temática nos últimos 10 anos.

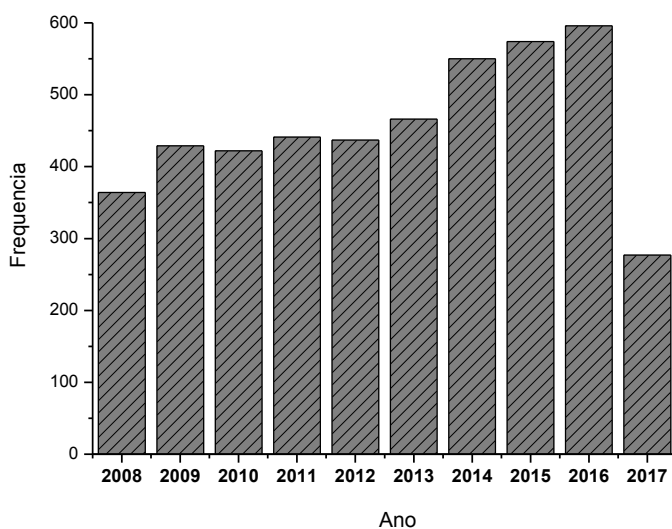


Figura 1. Número de publicações envolvendo as palavras chaves “adsorption” or “sorbent” and “Mercury” or “Hg”. Pesquisa realizada na plataforma Scopus (<https://www.scopus.com/search/form.uri?zone=TopNavBar&origin=searchbasic>). Acessado em 19/06/2017.

De acordo com a Figura 1, observa-se um interesse crescente no número de publicações envolvendo as temáticas de adsorventes e mercúrio nos últimos 10 anos, sendo que nos seis primeiros meses de 2017, contabiliza-se já 277 artigos. A Tabela 1 ilustra alguns artigos envolvendo materiais para adsorção de mercúrio (e derivados).

Tabela 1. Compilado de produções científicas desenvolvidas com intuito de investigar a adsorção de mercúrio (e derivados) em amostras ambientais.

Material	Aplicação	Referência
Terra de diatomáceas (DIATOMITO) funcionalizada com MPTMS e pristina	Remoção de Hg da água.	(YU et al., 2011)
Sílica mesoporosa funcionalizada com MPTMS	Avaliação de microesferas na adsorção de Hg.	(BIBBY; MERCIER, 2002)
Adsorventes carbonáceos e não-carbonáceos impregnados com enxofre elementar	Estudo de capacidade de adsorção $Hg^0/HgCl_2$ em simulação combustão de carvão em torre.	(HSI et al., 2002)
Sílica diatomácea funcionalizada com MPTMS, APTES, AEAPTMS	Estudo da eficiência de grupos -NH e -SH à adsorção de Hg(II).	(YU; ADDAI-MENSAH; LOSIC, 2012)
Nanopartículas de sílica modificadas com APTES e DETAS	Estudos de modificações estruturais geradas pela adição de organosilanos nitrogenados.	(JUNG; MOON; LEE, 2012)
Sílica-gel e sílica-gel modificada com MTPM e BTESPT	-	(JOHARI; SAMAN; MAT, 2014c)
Sílica modificada com TPMP	Remoção de metais pesados em amostras aquosas.	(DAIKOPOULOS et al., 2014)
Sílica-gel impregnadas com enxofre elementar e dissulfeto de carbono	-	(SAMAN; JOHARI; MAT, 2014)

Material	Aplicação	Referência
Sílica-gel funcionalizada com AEAPTMS, APTMS e GOPTMS	-	(CHOI et al., 2016)
Vermiculita modificada com cisteína, cisteamina e MPTMS	Capacidade de troca catiônica da vermiculita.	(DO NASCIMENTO; DE SOUZA COSTA; MASINI, 2016)
Zeolitas a partir de cinzas, obtidas em diversos países	Efluentes de diversas origens.	(KOSHY; SINGH, 2016)
Sílica-gel impregnadas com enxofre elementar e dissulfeto de carbono	-	(JOHARI; SAMAN; MAT, 2014b)
Sílica-gel modificada com tiosemicarbazida	-	(KONSHINA et al., 2016)
Óxido de ferro funcionalizado com APTES	Uso de microondas para otimizar processo de adsorção.	(MAHMOUD et al., 2016)
Sílica-gel e sílica-gel modificada com MTPMS e BTESPT	-	(JOHARI; SAMAN; MAT, 2014a)
Nanotubos de carbono funcionalizados com ferro e tiosemicarbazida	Remoção de Hg em amostras aquosas.	(HOMAYOON; FAGHIHIAN; TORKI, 2017)
Sílica-gel modificada com derivados de ditiocarbamato	Remoção de Hg em amostras aquosas.	(KHOR et al., 2017)
Nanopartículas magnéticas funcionalizadas com enxofre	Remoção de Hg em amostras aquosas	(OVEISI et al., 2017)
Microesferas magnéticas funcionalizadas com enxofre	Remoção seletiva de Hg e Pb em amostras aquosas.	(KE et al., 2017)

Material	Aplicação	Referência
Nanocomposto de bentonita	Remoção seletiva de Hg e Pb em amostras aquosas.	(PUTRO et al., 2017)
Bacterias gram-negativas	Remoção de metais pesados em amostras aquosas.	(GIOVANELLA et al., 2017)
Nanotubos de carbono funcionalizados	Remoção de Hg em amostras aquosas.	(ALOMAR et al., 2017)
Carvão ativado modificado	-	
Óxidos de cobre e manganês suportados em alumina	Remoção de Hg em sistemas simulados de combustão de carvão	(ZHAO et al., 2017)
Silicas mono- e bifuncionalizadas	Amostras reais	(LOURENÇO et al., 2017)
Ferroxiita de manganês(IV)	-	(KOKKINOS et al., 2017)
Materiais lignocelulósicos	Remoção de Hg em aquífero poluído	(ARIAS ARIAS et al., 2017)

MPTMS = 3-Mercaptopropil)trimetoxisilano; AEAPTMS = [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxisilano; APTMS = (3-Aminopropil)trimetoxysilane; GOPTMS = (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano; BTESPT = (bis(trietoxisililpropyl)tetrasulfeto); APTES = 3-Aminopropil)trietoxisilano; TPMP = 3-(trihidroxisilil)propilmetilfosfonato; DETAS = 3-trimetoxisililpropil)dietilenotriamina

De acordo com a literatura, diversos métodos, como por exemplo, modificação de argilas e demais minérios, aplicação de macroproteínas, nanocompostos magnéticos, microorganismo, etc., foram empregados a fim de proporcionar sistemas capazes de remover o poluente. Dentre os materiais à base de sílica, verifica-se a funcionalização química de sílicas comerciais por reações de impregnação e de *grafting* (reação química entre grupos do composto químico e os grupos silanol da superfície da sílica). Ao nosso conhecimento, ainda não foi relatado o desenvolvimento de fases híbridas dotadas de grupos funcionais –NH, –SH e –NH–C=O–NH₂, produzidas pelo processo sol-gel por rotas sintéticas distintas, com potencial aplicação à pré-concentração seletiva entre espécies de mercúrio. O processo sol-gel configura-se como uma abordagem versátil de síntese que compreende várias rotas (dependentes dos reagentes de partida ou dos catalisadores empregados, dos processos de secagem, etc). Desta forma, surgiram-nos alguns questionamentos: a rota sintética sol-gel influencia na capacidade de adsorção de mercúrio? É possível promover adsorção seletiva entre espécies de mercúrio em função dos grupos funcionais introduzidos na superfície da sílica?

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Investigar as potencialidades e limitações do processo sol-gel no desenvolvimento de adsorventes híbridos seletivos para pré-concentração de espécies de mercúrio em amostras aquosas.

3.2 Objetivos específicos

Estudar o efeito da rota sol-gel aplicada às características morfológicas, estruturais e texturais dos adsorventes gerados;

Correlacionar as características texturais e estruturais com a capacidade de adsorção das espécies de Hg;

Avaliar a aplicabilidade dos adsorventes sintetizados à remoção seletiva de mercúrio inorgânico (Hg⁺²) e orgânico (MeHg⁺).

4 EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e reagentes

Tetraetilortosilicato (TEOS, 99%) e os organoalcoxisilanos (3-Aminopropil)trietoxissilano (APTES, 99%), [3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoxissilano (AEAPTMS $\geq 80\%$), N¹-(3-Trimetoxissililpropil)dietilenotriamina (TMSPDETA), (3-Mercaptopropil)trimetoxissilano (MPTMS, $\geq 95\%$) e 1-[3-(Trimetoxissilil)propil]ureia (TMSPU, 97%) foram adquiridos de Sigma-Aldrich. Ácido clorídrico (HCl) 37 % e borohidreto de sódio (NaBH₄) foram adquiridos de Merck. Hidróxido de amônio (NH₄OH, 26%) obtido de Vetec. Soluções padrão de mercúrio (II) foram adquiridas de Sigma-Aldrich e Merck, sendo aplicadas às calibrações dos equipamentos e a testes de adsorção, respectivamente. O padrão de MeHgCl foi adquirido como sal, com a empresa Sigma-Aldrich.

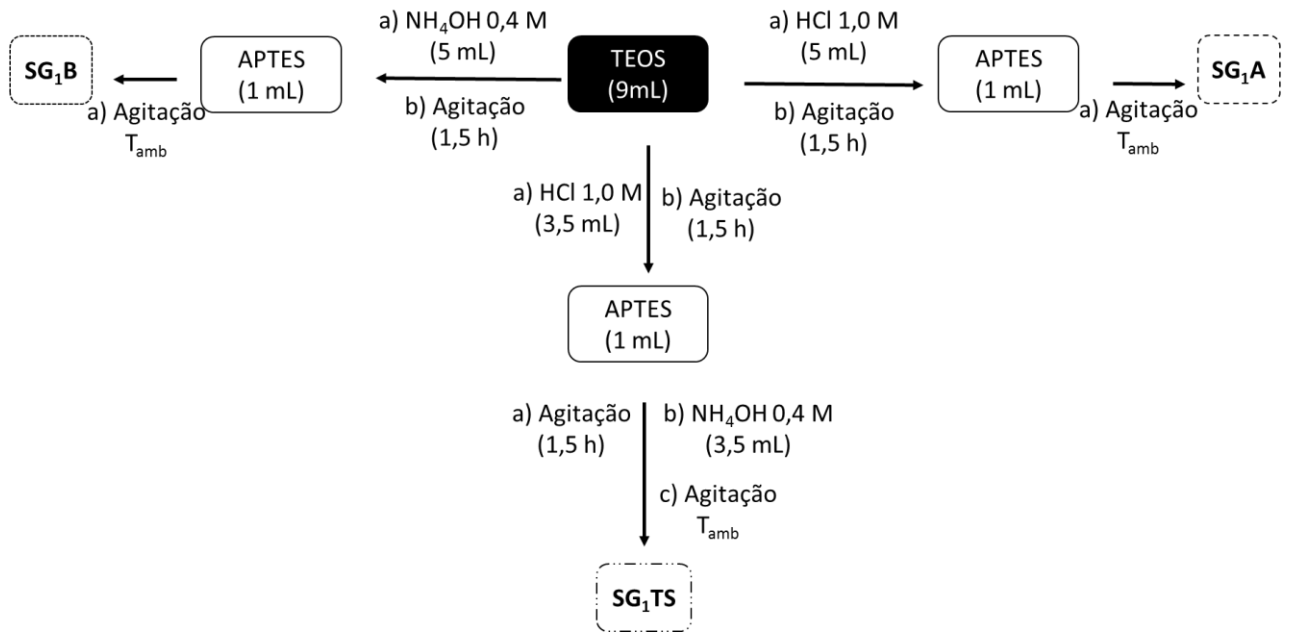
4.2 Síntese dos adsorventes

Os adsorventes investigados foram sintetizados por três rotas baseados em processo sol-gel, a saber: processo sol-gel catalisado por ácido ou por base e a rota *two-steps*, na qual uma etapa de hidrólise (catalisada por ácido) é seguida por uma etapa de condensação (catalisada por base).

Em uma preparação típica, na rota catalisada por base (SG₁B), 9 mL de TEOS foram colocados em um béquer, seguido da adição de 5 mL de solução de NH₄OH (0,4 mol.L⁻¹) sob agitação. Após 1h30min de agitação, 1 mL de APTES foi adicionado gota-a-gota. Manteve-se a solução sob agitação, a temperatura ambiente, até a gelificação. Uma vez completo o processo de gelificação, o produto foi submetido a aquecimento a 60°C, durante 6 h. Após, o adsorvente SG₁B seco foi moído, a fim de obter-se o mesmo sob forma de pó. A rota catalisada por ácido (SG₁A) é similar àquela catalisada por base, porém nessa adicionaram-se 5 mL de HCl (1,0 mol.L⁻¹) ao invés de solução básica. Na rota *two-steps* (SG₁TS), 9 mL de TEOS foram colocados em um béquer, seguido pela adição 3,5 mL de HCl 1,0 mol.L⁻¹, sob agitação. Após 1h30min, 1 mL de APTES foi adicionado gota-a-gota e a solução agitada por mais 1h30min. Então, 3,5 mL de NH₄OH 0,4 mol.L⁻¹ foram adicionados. Manteve-se a solução sob agitação, a temperatura ambiente, até a gelificação. Uma vez completo o processo de gelificação, o produto foi submetido a aquecimento a 60 °C, durante 6 h. Após, o adsorvente SG₁TS seco foi moído, a fim de se obter o mesmo em forma de pó.

Os organoalcoxisilanos empregados foram AEAPTMS TMSPDETA, MPTMS e TMSPU para produzir os adsorventes SG₂B, SG₃B, SG₅B e SG_UB, respectivamente.

O Esquema 1, a seguir, ilustra os procedimentos adotados para cada uma das rotas de síntese dos adsorventes investigados.



Esquema 1. Ilustração das diferentes rotas sintéticas aplicadas à obtenção dos adsorventes em estudo.

O termo T_{amb} indica a condição de temperatura ambiente.

4.3 Caracterização dos adsorventes

Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram medidas em um TriStar II 3020 (Micromeritics). As amostras foram pré-tratadas a 120°C por 24 h sob vácuo. As medidas foram realizadas a -196°C , para pressões relativas de $0,01 < P/P_{atm} < 0,25$. Área específica foi calculada pelo método Brunauer–Emmet–Teller (BET) e o diâmetro médio de poro e sua distribuição foram determinadas pelo método Barrett–Joyner–Halenda (BJH) para isoterma de dessorção.

As análises de microscopia foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura, acoplado com o espectrômetro de energia dispersiva de raios X JEOL, modelo JSM 5800 operando em 20 kV no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face colada em um porta-amostra de alumínio (*stubs*), seguido de posterior metalização com ouro.

Os experimentos de SAXS foram realizados na linha D11A no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), usando um comprimento de onda $\lambda = 1,488$ nm. O

feixe de raios X foi selecionado por um monocromador de silício e colimado por um conjunto de fendas. Amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton® e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo porta-amostras de aço inoxidável. Todas as medidas foram executadas a temperatura ambiente e pó de behenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para a distância detector-amostra, inclinação e posição do feixe direto. A transmissão e correções da radiação de fundo e para as fitas Kapton® foram realizadas na imagem 2D antes do processamento seguinte dos dados. A análise dos dados de SAXS foi efetuada utilizando a rotina de avaliação Irena (IIAVSKY e JEMIAN, 2009) implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA) (KLINE, 2006). O ajuste unificado de múltiplos níveis foi utilizado para descrever um ou dois níveis de organização estrutural evidentes nos dados de espalhamentos (BEAUCAGE, 1995; BEAUCAGE, 1996). Neste método, o espalhamento resultante de cada nível é a soma de uma forma de Guinier exponencial e uma cauda descrita pela Lei das Potências estruturalmente limitada. A equação geral representando qualquer número de níveis pode ser escrita como:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right) \left[\frac{(\text{erf}(qR_{gi} / \sqrt{6}))^3}{q} \right]^{P_i} \quad (2)$$

Onde:

n = número de níveis estruturais observados

G_i = pré-fator de Guinier

R_{gi} = raio de giro

B_i = pré-fator específico para o espalhamento correspondente a Lei das Potências, o qual é especificado como decaimento exponencial P .

4.4 Experimentos de adsorção.

Em um experimento padrão de adsorção, cerca de 50 mg dos adsorventes foram introduzidos em vials de polipropileno de 15 mL, contendo 10 mL de soluções aquosas de Hg(II), cuja concentração inicial era igual a 10 mg.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 1 h em *shaker*. Concluída esta etapa, a mistura foi centrifugada durante 5 minutos a 2000 rpm, a fim de garantir que todo sólido permanecesse sedimentado. Então, o sobrenadante foi alocado em

outro vial com a finalidade de que a concentração de mercúrio residual fosse determinada por Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Vapor Frio (CV AAS) por meio do equipamento Flow Injection Mercury System (FIMS/FIAS 400 – PerkinElmer). Neste sistema, a fonte de radiação empregada é uma lâmpada de vapor de mercúrio. O comprimento de onda foi ajustado para 253,65 nm. Durante as determinações de mercúrio, utilizou-se soluções de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e NaBH₄ 0,1 % (m/v), como solução carreadora e solução redutora, respectivamente. Argônio (Ar) foi empregado como gás de arraste, sob fluxo de 60 mL.min⁻¹. Todas as determinações foram efetuadas em absorbância integrada (área do pico).

Após testes de adsorção exploratórios, a fim de verificar possíveis variações nas eficiências apresentadas pelos adsorventes, associadas a aspectos estruturais, texturais e morfológicos, decorrentes de cada rota aplicada, adsorventes dotados de organosilanos contendo funções –NH, –SH e –NH-C=O (Figura 2) foram sintetizados pela rota catalisada por base, de acordo com o Esquema 1.

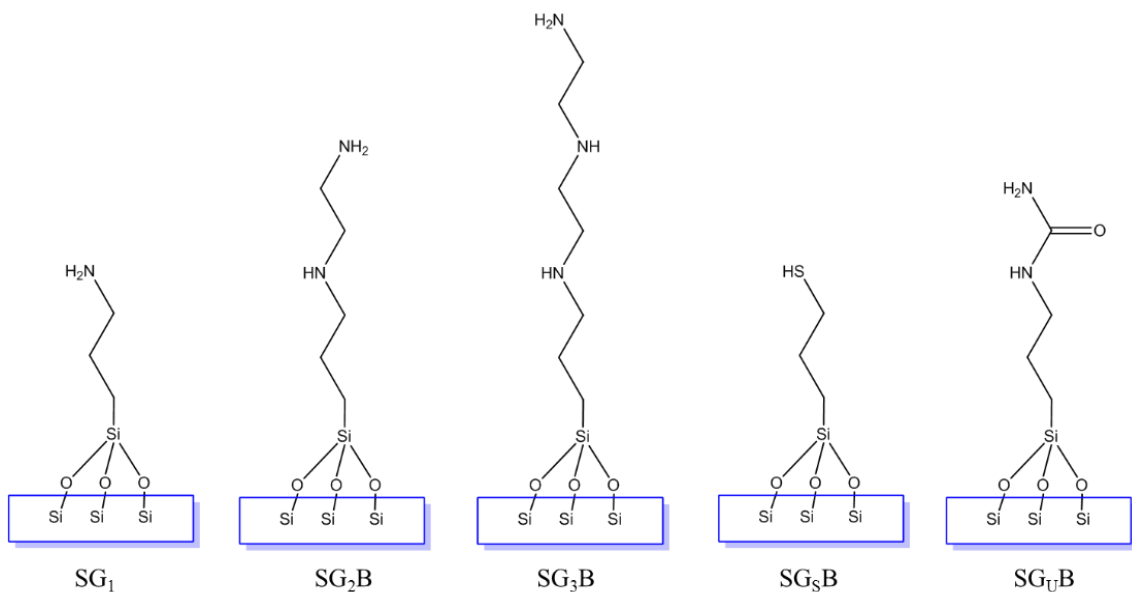


Figura 2. Ilustração dos adsorventes e suas respectivas funcionalizações.

4.5 Ensaio para análise de especiação química de mercúrio

Em um experimento padrão de adsorção, cerca de 25 mg de cada adsorvente sintetizado foram adicionados, separadamente, a dois vials de polipropileno de 15 mL: um contendo 10 mL de soluções aquosas de Hg(NO₃)₂, cuja concentração inicial era igual a 500 µg.L⁻¹, enquanto o outro continha 10 mL de uma solução mista de Hg(NO₃)₂ 500 µg.L⁻¹ e MeHgCl 500 µg.L⁻¹.

Ambos os casos passaram pelos mesmos procedimentos. A mistura foi agitada durante 1 h em shaker. Concluída esta etapa, a mistura foi centrifugada durante 5 minutos a 2000 rpm, a fim de garantir que todo sólido permanecesse sedimentado. Então, o sobrenadante foi alocado em outro vial com a finalidade de que a concentração de mercúrio residual fosse determinada por CV AAS. As determinações das concentrações de mercúrio residual foram executadas por meio do equipamento AAnalyst 200 equipado com Sistema de Injeção em Fluxo (FIAS 100) (PerkinElmer). Neste sistema, a fonte de radiação empregada é uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) de mercúrio. O comprimento de onda foi ajustado para 253,7 nm. Durante as determinações de mercúrio inorgânico ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), utilizaram-se soluções de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e NaBH₄ 0,1 % (m/v), como solução carreadora e solução redutora, respectivamente. A célula de quartzo foi aquecida por forno eletrotérmico a 100 °C. Durante as determinações de mercúrio orgânico (MeHgCl), utilizaram-se soluções de HCl 1,0 mol.L⁻¹ e NaBH₄ 0,75 % (m/v), como solução carreadora e solução redutora, respectivamente. A célula de quartzo foi aquecida por forno eletrotérmico a 650 °C (KAERCHER et al., 2005). Argônio (Ar) foi empregado como gás de arraste, sob fluxo de 60 mL.min⁻¹. Todas as determinações foram efetuadas em absorvância integrada (área do pico).

Após execução dos testes exploratórios de adsorção de mercúrio, selecionaram-se os adsorventes que, em primeira abordagem, demonstraram maior eficiência ao processo em questão. Estes foram submetidos aos procedimentos descritos acima.

Os teores de mercúrio orgânico (MeHg⁺) adsorvido foram calculados através da Equação 1:

$$\%Hg^{ORGÂNICO} = \frac{1}{5} \cdot [10 \cdot (\%Hg^{TOTAL}) - 5 \cdot (\%Hg^{INORGÂNICO})] \quad (1)$$

5 RESULTADOS E DISSCUSSÃO

5.1 Testes de adsorção de mercúrio (II)

Experimentos de adsorção de caráter exploratório foram desenvolvidos conforme descrito na Sessão 2.4.

A Tabela 2, a seguir, apresenta os percentuais de mercúrio adsorvido durante experimento inicial de adsorção.

Tabela 2. Percentuais de mercúrio removido em meio aquoso, através da aplicação dos adsorventes sintetizados.

Adsorvente	Mercúrio adsorvido [%]	Mercúrio adsorvido [$\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$]	Desvio padrão
SG ₁ A	0,00	0,000	-
SG ₁ TS	0,00	0,000	-
SG ₁ B	82,74	1,551	0,161
SG ₂ B	92,02	1,765	0,018
SG ₃ B	99,04	1,998	0,058
SG ₅ B	99,74	1,915	0,062
SG _U B	21,55	0,440	-

Condições: 50 mg de adsorvente; 10 mL de solução $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Agitação mecânica durante 1h a temperatura ambiente.

De acordo com os resultados obtidos durante os testes de adsorção (Tabela 2), a capacidade de adsorção demonstra dependência à rota sintética aplicada à síntese dos adsorventes. Adsorventes sintetizados pelas rotas ácida (SG₁A) e *two-steps* (SG₁TS), apresentam capacidade inexpressiva para adsorção de mercúrio, enquanto aqueles sintetizados por rota básica apresentam elevada capacidade de adsorção. Entre os adsorventes sintetizados por rota básica, evidenciam-se variações nas capacidades de adsorção de mercúrio (21,5 a 99,7 %), demonstrando influência dos grupamentos funcionais presentes na estrutura: adsorventes nitrogenados (SG₁B, SG₂B e SG₃B) e sulfurado (SG₅B), apresentam capacidades de adsorção de mercúrio expressivamente superiores ao que apresenta amida em sua estrutura (SG_UB). Os adsorventes foram submetidos a análises de caracterizações estruturais e morfológicas a fim de possibilitar o estudo dos aspectos anteriormente abordados.

5.2 Caracterizações morfológica e textural dos adsorventes.

A Figura 3 apresenta as imagens por MEV dos materiais em estudo.

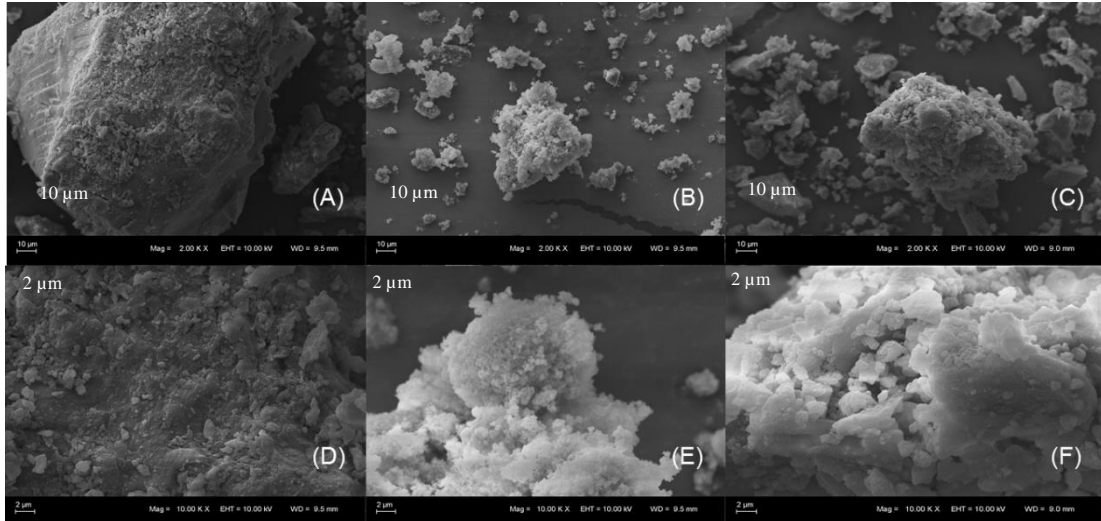


Figura 3. Fotomicrografias obtidas por MEV dos adsorventes com APTES, sintetizados pelas rotas ácida (A e D), básica (B e E) e *two steps* (C e F), em ampliações de 2kx e 10kx, respectivamente.

Através das imagens por MEV dos adsorventes sintetizados (Figura 3), observam-se diferentes organizações e morfologias entre os materiais, de acordo com a rota sintética empregada. O adsorvente SG₁B, sintetizado por rota catalisada por base, apresenta aglomerados, enquanto os adsorventes sintetizados pelas demais rotas apresentam morfologia de placas.

A Figura 4 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 dos adsorventes investigados.

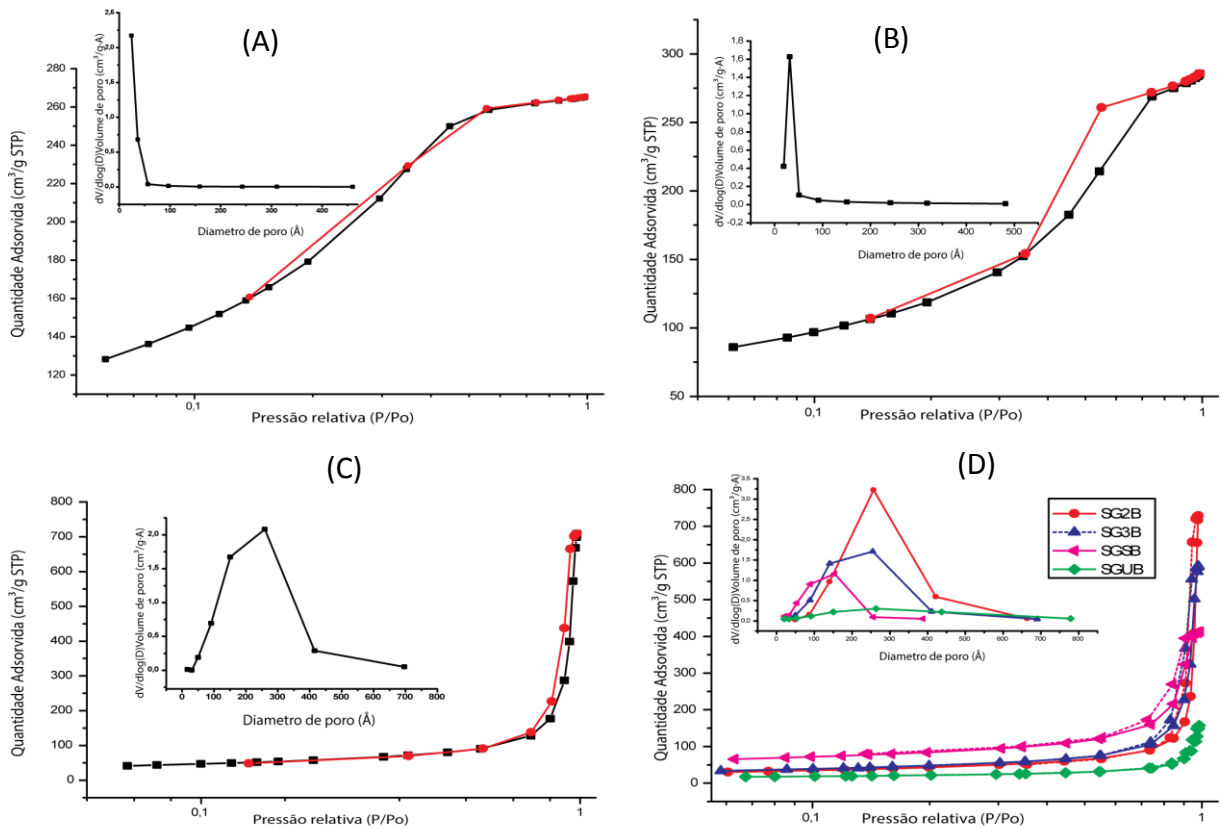


Figura 4 (A) Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para SG_1A . Detalhe: distribuição de tamanho de poro por modelo BJH. Igualmente, (B) e (C) para os adsorventes SG_1TS e SG_1B , respectivamente. (D) Comparação entre as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 para os demais adsorventes, sintetizados por rota catalisada por base.

Através da Figura 4 é possível evidenciar distintos perfis de isotermas, além de volumes e diâmetros de poro distintos de acordo com a rota aplicada à síntese do adsorvente SG_1 . De acordo com a literatura (PIEROTTI; ROUQUEROL, 1985; THOMMES; CYCHOSZ, 2014) e classificação oficial da IUPAC (THOMMES et al., 2015), as isotermas dos adsorventes SG_1A (Figura 4A), SG_1TS (Figura 4B) e SG_1B (Figura 4C), são classificadas como tipo Ib, tipo V e tipo IVa, respectivamente. O perfil da isoterma apresentado pelo adsorvente SG_1A (tipo Ib) é comumente associado a materiais com faixas de distribuição de tamanho de poros maiores, desde microporos mais largos a mesoporos mais estreitos. O adsorvente SG_1TS apresenta isoterma tipo V com ciclo de histerese H2. Este perfil de isoterma é comumente atribuído a fracas interações adsorvente-adsorbato, enquanto histereses tipo H2 são associadas a estruturas de poros mais complexas, com formas e tamanhos não definidas. Estas características dificultam a interpretação. Explicações para diferenças entre os processos de condensação e evaporação, podem ser atribuídos a fenômenos como bloqueio de poros/percolação nas regiões

estreitas dos poros, denominadas “necks” ou evaporação induzida por cavitação em regiões mais largas dos poros. Tais atribuições fazem com que os poros deste tipo sejam frequentemente denominados como poros “ink bottle” (PIEROTTI; ROUQUEROL, 1985). Ao adsorvente SG₁B associa-se a isoterma do tipo IVa, característica de materiais mesoporosos, nos quais a condensação capilar e a evaporação capilar na dessorção são acompanhadas por ciclo de histerese. Este ciclo, classificado como tipo H1, corresponde à presença de aglomerados de partículas esféricas com distribuição homogênea de tamanho de poro (RAHMAN et al., 2008). Conforme evidenciado através da Figura 4D, os demais adsorventes sintetizados apresentam isotermas de adsorção/dessorção com formas similares à isoterma associada ao SG₁B

A Tabela 3 apresenta parâmetros das isotermas de adsorção/dessorção de N₂, obtidos pelos modelos Brunauer–Emmet–Teller (BET) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938) e Barrett–Joyner–Halenda (BJH) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951)

Tabela 3. Área específica (S_{BET}), volume específico de poro ($V_{p_{BJH}}$) e diâmetro de poro ($D_{p_{BJH}}$), determinados por análise de adsorção/dessorção de nitrogênio.

Adsorvente	S_{BET} [m ² /g]	$V_{p_{BJH}}$ [cm ³ /g]	$D_{p_{BJH}}$ [Å]
SG ₁ A	675,3	0,5188	26,80
SG ₁ TS	446,2	0,4711	29,87
SG ₁ B	217,9	1,098	150,9
SG ₂ B	162,0	1,129	210,5
SG ₃ B	180,8	0,9172	153,1
SG _S B	305,1	0,6449	82,89
SG _U B	78,48	0,2470	121,4

Dados experimentais de adsorção/dessorção de nitrogênio (Tabela 3) demonstram que as características texturais dos materiais sintetizados são significativamente afetadas pela rota sintética. Adsorventes SG₁A e SG₁TS apresentam elevada área específica, S_{BET} (675,3 e 446,2 m².g⁻¹). Os demais adsorventes, sintetizados por rota básica, apresentam, em geral, maior $D_{p_{BJH}}$ (210,5 a 82,89 Å). Entre os adsorventes sintetizados por rota básica, evidenciam-se variações nos valores de S_{BET} , $V_{p_{BJH}}$ e $D_{p_{BJH}}$, de acordo com os grupos funcionais presentes, tornando possível inferir sobre a interferência dos grupamentos à textura dos materiais: os adsorventes (nitrogenados) SG₁B, SG₂B e SG₃B apresentam texturas semelhantes entre si, porém distintas

àquelas apresentadas por SG_SB e SG_UB, sendo que estes apresentam texturas distintas entre si e demais adsorventes.

Para cada adsorvente sintetizados, a organização das partículas em múltiplos níveis, o raio de giro (R_g), estado de organização dos fractais das partículas (P) e a forma destas partículas foram investigados através de aproximações por ajuste unificado, aplicado às regiões de Guinier e da Lei das Potências. A Figura 6 apresenta as curvas experimentais de SAXS e seus melhores ajustes (linhas sólidas).

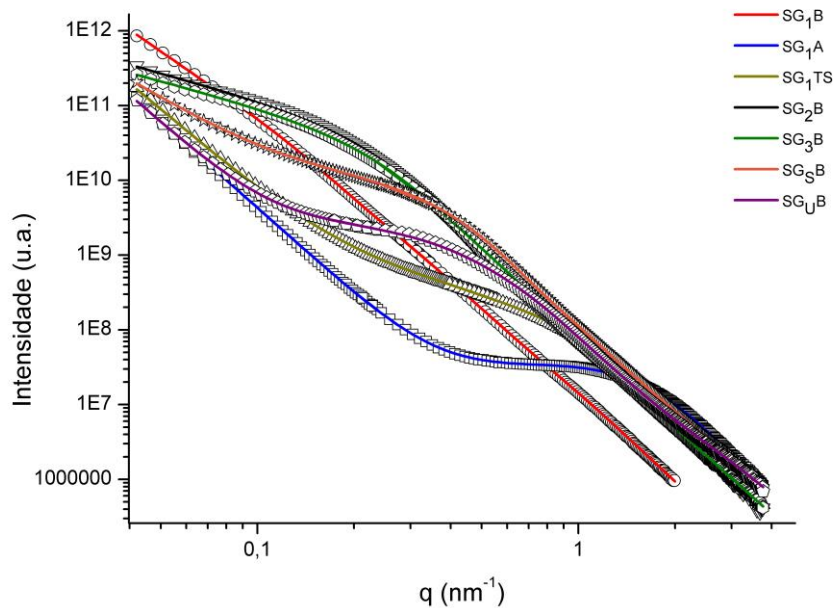


Figura 5. Curvas experimentais de SAXS e os respectivos ajustes estabelecidos por aproximação unificada.

De acordo com a Figura 5, os dados de SAXS expõem que as amostras estão arranjadas em múltiplos níveis, de forma polidispersas. Utilizando o modelo de Beaucage (BEAUCAGE, 1995) é possível estabelecer os múltiplos níveis estruturais das partículas através da Eq. 2 (Sessão 4.3) para ajustar os dados de cada região estrutural. Os resultados das aproximações unificadas aplicadas às curvas de SAXS estão representadas pela Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros determinados a partir de aproximação unificada às curvas de SAXS.

Amostra	Região alto-q		Região médio-q			Região baixo-q
	R _{gA} ^a	R _{pA} ^b	P _M ^c	R _{gM}	R _{pM}	P _B
SG _{1A}	1,0	1,3	1,5	2	3	3,8
SG _{1TS}	2,1	2,7	2,5	12	16	3,5
SG _{1B}	4,6	6,0	3,4	18	23	2,9
SG _{2B}	1,8	2,3	3,8	8	10	1,2
SG _{3B}	0,9	1,2	3,7	5	7	2,6
SG _{5B}	0,7	0,9	3,5	5	7	2,6
SG _{UB}	1,2	1,5	4,0	4	6	3,8

^a R_g é o raio de giro das partículas em cada região: R_{gA} na região de alto-q e R_{gM} na região de médio-q. ^b R_p é o raio da partícula. ^c P é o expoente de decaimento da Lei das Potências, cujo valor é definido como P_A = 4 para região de alto-q.

Os adsorventes sintetizados por rotas ácida (SG_{1A}) e *two-steps* (SG_{1TS}) apresentam estruturas organizacionais de fractais de massa, de acordo com os resultados da Lei das Potências ($1 < P_M < 3$). No entanto, os adsorventes sintetizados pela rota básica (SG_{1B}, SG_{2B}, SG_{3B} e SG_{5B}) apresentam estruturas organizacionais de fractais de superfícies ($3 < P_M \leq 4$), com exceção do material SG_{UB} ($P_M = 4$) que apresenta superfície perfeitamente lisa. De acordo com os dados experimentais expostos nas Tabelas 2 e 4, evidencia-se que os adsorventes que apresentaram capacidade para pré-concentração de mercúrio (SG_{1B}, SG_{2B}, SG_{3B}, SG_{5B} e SG_{UB}) apresentam maiores valores de P_M, enquanto aqueles com arranjo de fractais de massa, ou seja, menores valores de P_M não demonstraram capacidade para o fim almejado. Dentre os adsorventes capazes de adsorver mercúrio, evidenciam-se resultados expressivamente mais significativos (80 a 99 % de mercúrio removido) àqueles organizados como fractais de superfícies frente ao que apresenta superfície lisa (21 % de mercúrio removido). Assim, pode-se inferir que a rugosidade, característica de fractais de superfícies devido à ausência de homogeneidade superficial dos aglomerados, possui influência sobre a capacidade do adsorvente em pré-concentrar o poluente. Além disso, demonstra-se que sistemas com organização estrutural dispersa, como fractais de massa, dificultam a retenção de mercúrio.

Através dos dados experimentais expressos nas Tabelas 2, 3 e 4, pode-se inferir sobre aspectos importantes à eficiência no processo de adsorção de mercúrio. Análise conjunta dos dados citados, possibilita determinar que, sob as condições experimentais utilizadas, o diâmetro médio de poro (Dp_{BJH}) e a rugosidade (P_M) do adsorvente possuem significativa influência sobre a capacidade de adsorção de mercúrio.

A existência de grupos entre os adsorventes de acordo com suas características texturais, assim como de acordo com os desempenhos apresentados durante testes iniciais de adsorção de mercúrio, foi evidenciada através de Análise Hierárquica de Clusters, conforme ilustrado na Figura 6.

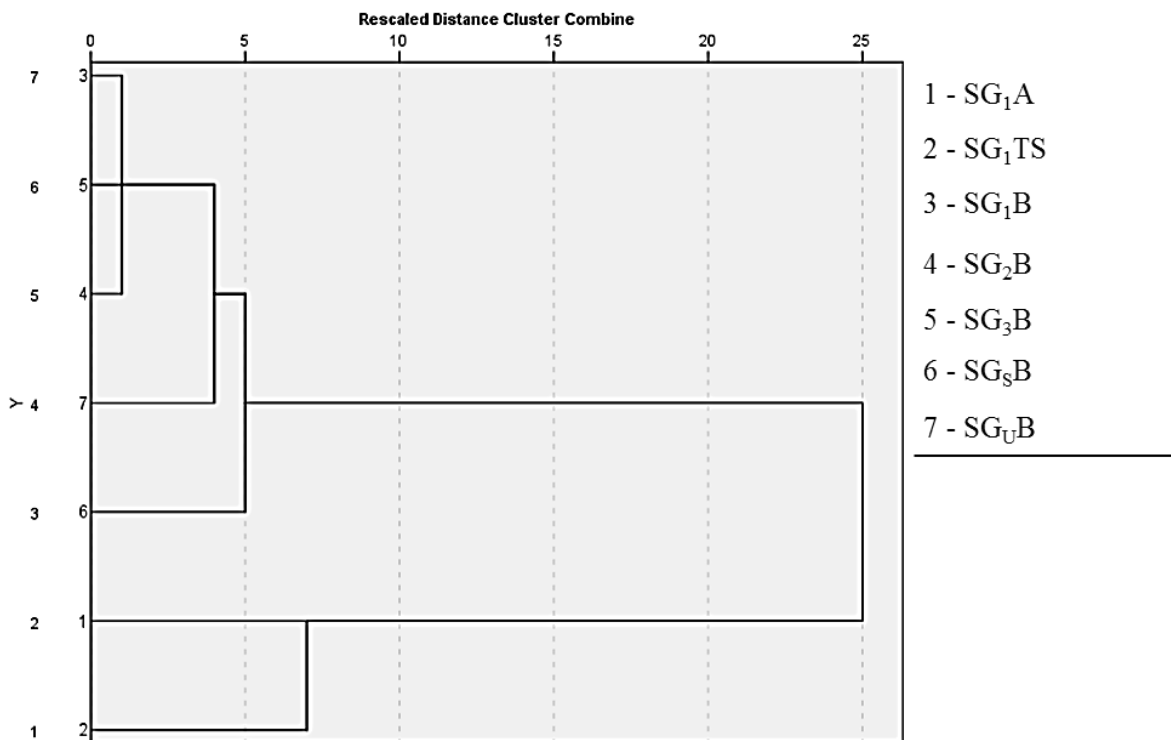


Figura 6. Proximidades e distanciamentos entre os adsorventes preparados, de acordo com características texturais e eficiência de adsorção de mercúrio.

O dendrograma (Figura 6) reitera a existência de dois grupos principais: os adsorventes preparados por rota básica e aqueles preparados pelas demais rotas. O agrupamento de SG₁B, SG₂B e SG₃B está relacionado às semelhanças dos parâmetros texturais Vp_{BJH} e Dp_{BJH} (Tabela 3), assim como às capacidades de adsorção de mercúrio (Tabela 2), além do fator estrutural, uma vez que todos apresentam organossilanos com funções -NH. Por outro lado, o agrupamento de SG₁A e SG₁TS parece estar associado às elevadas áreas específicas (S_{BET}) (Tabela 3) e às capacidades de adsorção de mercúrio apresentadas pelos mesmos. O adsorvente SG₅B demonstra menor semelhança com os demais preparados por rota básica. Esta segregação pode

ser associada à distinção de suas características texturais, quando comparadas às dos demais adsorventes.

Frente aos aspectos abordados, selecionaram-se dentre os adsorventes gerados por rota básica, aqueles com maiores valores de diâmetro médio de poro. SG₂B e SG₃B (210,5 e 153,1 Å) foram submetidos a novos testes de adsorção, a fim de verificar a aplicabilidade dos mesmos à remoção de espécies orgânica e inorgânica de mercúrio. Evidenciada a eficiência do adsorvente SG₅B à remoção de mercúrio (Tabela 2), o mesmo foi incluído aos novos testes, a fim de verificar sua aplicabilidade aos fins almejados.

5.3. Análise de especiação química de mercúrio

Os experimentos para análise de especiação química foram desenvolvidos conforme Sessão 4.5. A Tabela 5, a seguir, apresenta os resultados obtidos durante a execução do estudo análise de especiação química de mercúrio.

Tabela 5. Percentuais e concentrações de mercúrio adsorvido, determinados em soluções contendo apenas mercúrio inorgânico e em mistura de mercúrio inorgânico e orgânico.

		Adsorvente	Mercúrio adsorvido [%]	Teor médio [µg/mg]	Desvio padrão
Hg INORGÂNICO	Hg(NO ₃) ₂ 0,5 mg.L ⁻¹	SG2B	98,04	0,11	0,004
		SG3B	98,22	0,10	0,001
		SGSB	98,65	0,095	0,010
Hg INORGÂNICO	Hg(NO ₃) ₂ 0,5 mg.L ⁻¹ MeHgCl 0,5 mg.L ⁻¹	SG2B	5,35	0,005	0,008
		SG3B	0,00	0,00	0,000
		SGSB	98,76	0,11	0,001
Hg TOTAL	Hg(NO ₃) ₂ 0,5 mg.L ⁻¹ MeHgCl 0,5 mg.L ⁻¹	SG2B	54,23	0,11	0,000
		SG3B	36,49	0,07	0,001
		SGSB	99,46	0,22	0,003

Condições: 25 mg de adsorvente; 5 mL de solução de Hg(NO₃)₂ 500 µg.L⁻¹ e 5 mL da mistura Hg(NO₃)₂ 500 µg.L⁻¹ e MeHgCl 500 µg.L⁻¹. Agitação mecânica durante 1h a temperatura ambiente

De acordo com a Tabela 5, os adsorventes SG₂B, SG₃B e SG_SB apresentam alto potencial para remoção de mercúrio, ratificando as constatações feitas através de testes exploratórios (Tabela 2), corroborando com as análises sobre as similaridades texturais (Tabela 3). Os dados apresentados na Tabela 5 demonstram que adsorventes SG₂B e SG₃B apresentam comportamento semelhantes frente à remoção de mercúrio inorgânico (98,04 e 98,22 %),

quando esta é a única espécie do poluente, presente no meio. No entanto, SG₂B e SG₃B apresentam diferentes comportamentos na presença de diferentes espécies de mercúrio (Hg²⁺ e MeHg⁺). Evidencia-se que, quando submetidos à mistura de mercúrio inorgânico (Hg(NO₃)₂) e orgânico (MeHgCl), SG₂B e SG₃B têm suas capacidades de remoção de Hg⁺² expressivamente diminuídas, variando de 98,04 % e 98,22 %, para valores inferiores a 6,0 %. Frente a estes resultados, infere-se que há significativa preferência à adsorção da espécie orgânica do analito. Quanto ao adsorvente SG₅B, o percentual de Hg⁺² adsorvido, quando não há outras espécies no ambiente experimental, é congruente aqueles obtidos com adsorventes nitrogenados (98,65 %), reiterando o que fora constatado durante experimentos iniciais (Tabela 2). Todavia, SG₅B não demonstra diminuição na capacidade de adsorção de Hg⁺², quando submetido à mistura de mercúrio inorgânico (Hg(NO₃)₂) e orgânico (MeHgCl), promovendo adsorção de 98,76 % do analito.

A Figura 7 ilustra as variações nas capacidades de adsorção de Hg⁺², conforme as espécies presentes no meio, além dos percentuais de MeHg⁺ removido pelos adsorventes sintetizados.

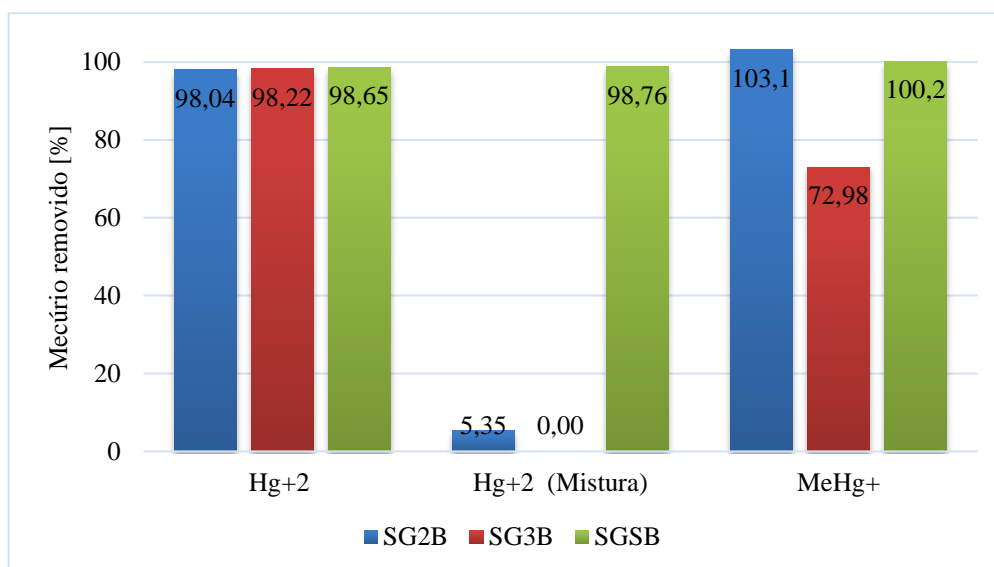


Figura 7. Dados experimentais para adsorção de Hg⁺² em soluções de Hg(NO₃)₂ e mistura (1:1) Hg(NO₃)₂ e MeHgCl, além de resultados referentes à adsorção de MeHg⁺.

A eficiência dos adsorventes nitrogenados à captura de mercúrio pode ser associada à formação de complexos amino-cloro-Hg mais estáveis quando comparados às espécies Hg(OH)⁺ e Hg(OH)₂, formadas em pH > 5 (YU; ADDAI-MENSAH; LOSIC, 2012). A preferência pela espécie MeHg⁺, apresentada pelos adsorventes SG₂B e SG₃B pode ser

relacionada ao aumento da hidrofobicidade das funções –NH, devido ao aumento das cadeias carbônicas (Figura 2), promovendo maior interação com a espécie orgânica, em meio aquoso. O adsorvente SG₅B apresenta elevada capacidade de remoção de mercúrio, porém sem apresentar seletividade entre as espécies. Este comportamento é associado à forte interação S-Hg, devido ao caráter altamente tiofílico do mercúrio (SHI; MA, 2008).

6 CONCLUSÕES

Materiais híbridos à base de sílica modificada com funções –NH e –SH apresentaram eficiência à adsorção de mercúrio (II). Através dos adsorventes funcionalizados com APTES (SG₁A, SG₁B e SG₁TS), evidenciou-se a influência da rota empregada no preparo do material, sobre características texturais e capacidade de adsorção de mercúrio. Análises texturais possibilitaram a associação de características com diâmetro de poro e rugosidade à capacidade de adsorção de mercúrio. Os adsorventes SG₂B, SG₃B e SG₅B demonstraram potencial para remoção de mercúrio inorgânico e orgânico, sendo que SG₂B e SG₃B apresentaram maior afinidade pela espécie orgânica, expondo a capacidade dos mesmos em promover adsorção seletiva entre espécies de mercúrio de naturezas distintas. Desta forma, tornam-se plausíveis estudos que visem à otimização dos materiais elaborados, a fim de aplicá-los em processos de especiação de mercúrio.

REFERÊNCIAS

- ALOMAR, M. K. et al. Novel deep eutectic solvent-functionalized carbon nanotubes adsorbent for mercury removal from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 497, p. 413–421, jul. 2017.
- ARIAS ARIAS, F. E. et al. Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions. **Chemosphere**, v. 180, p. 11–23, ago. 2017.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.
- BEAUCAGE, G. Approximations leading to a unified exponential/power-law approach to small-angle scattering. **Journal of Applied Crystallography**, v. 28, n. 6, p. 717–728, 1995.
- BIBBY, A.; MERCIER, L. Mercury(II) Ion Adsorption Behavior in Thiol-Functionalized Mesoporous Silica Microspheres. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 4, p. 1591–1597, abr. 2002.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.
- CHOI, J. M. et al. Chemically functionalized silica gel with alkynyl terminated monolayers as an efficient new material for removal of mercury ions from water. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 376–382, mar. 2016.
- DAIKOPOULOS, C. et al. A functionalized phosphonate-rich organosilica layered hybrid material (PSLM) fabricated through a mild process for heavy metal uptake. **Journal of Hazardous Materials**, v. 270, p. 118–126, abr. 2014.
- DO NASCIMENTO, F. H.; DE SOUZA COSTA, D. M.; MASINI, J. C. Evaluation of thiol-modified vermiculite for removal of Hg(II) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 227–235, maio 2016.
- GIOVANELLA, P. et al. Metal resistance mechanisms in Gram-negative bacteria and their potential to remove Hg in the presence of other metals. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 140, p. 162–169, jun. 2017.
- HOMAYOON, F.; FAGHIHIAN, H.; TORKI, F. Application of a novel magnetic carbon nanotube adsorbent for removal of mercury from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 12, p. 11764–11778, abr. 2017.
- HSI, H.-C. et al. Mercury adsorption properties of sulfur-impregnated adsorbents. **Journal of environmental engineering**, v. 128, n. 11, p. 1080–1089, 2002.
- JOHARI, K.; SAMAN, N.; MAT, H. Synthesis and Characterization of Novel Sulfur-Functionalized Silica Gels as Mercury Adsorbents. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 23, n. 3, p. 809–818, mar. 2014a.

JOHARI, K.; SAMAN, N.; MAT, H. Adsorption enhancement of elemental mercury onto sulphur-functionalized silica gel adsorbents. **Environmental Technology**, v. 35, n. 5, p. 629–636, 4 mar. 2014b.

JOHARI, K.; SAMAN, N.; MAT, H. A comparative evaluation of mercury(II) adsorption equilibrium and kinetics onto silica gel and sulfur-functionalised silica gels adsorbents. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 92, n. 6, p. 1048–1058, jun. 2014c.

JUNG, H.-S.; MOON, D.-S.; LEE, J.-K. Quantitative Analysis and Efficient Surface Modification of Silica Nanoparticles. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–8, 2012.

KAERCHER, L. E. et al. Determination of inorganic and total mercury by vapor generation atomic absorption spectrometry using different temperatures of the measurement cell. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 705–710, jun. 2005.

KE, F. et al. Highly selective removal of Hg²⁺ and Pb²⁺ by thiol-functionalized Fe₃O₄@metal-organic framework core-shell magnetic microspheres. **Applied Surface Science**, v. 413, p. 266–274, ago. 2017.

KHOR, S. W. et al. Application of chalcone-based dithiocarbamate derivative incorporated sol-gel for the removal of Hg (II) ion from water. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 82, n. 3, p. 834–845, jun. 2017.

KOKKINOS, E. et al. Study of elemental mercury removal from flue gases using Tetravalent manganese Feroxyhyte. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 152–158, maio 2017.

KONSHINA, D. N. et al. Synthesis of novel silica-gel-supported thiosemicarbazide and its properties for solid phase extraction of mercury. **Separation Science and Technology**, v. 51, n. 7, p. 1103–1111, 2 maio 2016.

KOSHY, N.; SINGH, D. N. Fly ash zeolites for water treatment applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 2, p. 1460–1472, jun. 2016.

LOURENÇO, M. A. O. et al. Simple, mono and bifunctional periodic mesoporous organosilicas for removal of priority hazardous substances from water: The case of mercury(II). **Chemical Engineering Journal**, v. 322, p. 263–274, ago. 2017.

MAHMOUD, M. E. et al. Microwave-enforced sorption of heavy metals from aqueous solutions on the surface of magnetic iron oxide-functionalized-3-aminopropyltriethoxysilane. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 200–206, jun. 2016.

OVEISI, F. et al. Effective removal of mercury from aqueous solution using thiol-functionalized magnetic nanoparticles. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 7, p. 130–138, maio 2017.

PIEROTTI, R.; ROUQUEROL, J. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

PUTRO, J. N. et al. Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 246, p. 166–177, jul. 2017.

SAMAN, N.; JOHARI, K.; MAT, H. Synthesis and characterization of sulfur-functionalized silica materials towards developing adsorbents for mercury removal from aqueous solutions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 194, p. 38–45, ago. 2014.

SHI, W.; MA, H. Rhodamine B thiolactone: a simple chemosensor for Hg²⁺ in aqueous media. **Chemical Communications**, n. 16, p. 1856, 2008.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, 1 jan. 2015.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption**, v. 20, n. 2–3, p. 233–250, fev. 2014.

YU, Y. et al. Performance of organosilane functionalized diatomaceous earth microparticles in removal of mercury from water. **Chemeca 2011: Engineering a Better World: Sydney Hilton Hotel, NSW, Australia, 18-21 September 2011**, p. 2187, 2011.

YU, Y.; ADDAI-MENSAH, J.; LOSIC, D. Functionalized diatom silica microparticles for removal of mercury ions. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 13, n. 1, p. 015008, fev. 2012.

ZHAO, L. et al. Study on the preparation of bimetallic oxide sorbent for mercury removal. **Fuel**, v. 197, p. 20–27, jun. 2017.