



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

NILZA TATIANE DAS GRAÇAS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO
RETICULADAS COVALENTEMENTE COM PROANTOCIANIDINAS OU ÁLCOOL
POLIVINÍLICO PARA A BIOADSORÇÃO DE ÍONS OURO PRESENTES EM MEIO
AQUOSO**

Campinas-SP

2019

NILZA TATIANE DAS GRAÇAS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO
RETICULADAS COVALENTEMENTE COM PROANTOCIANIDINAS OU ÁLCOOL
POLIVINÍLICO PARA A BIOADSORÇÃO DE ÍONS OURO PRESENTES EM MEIO
AQUOSO**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Meuris Gurgel Carlos da Silva

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA NILZA TATIANE
DAS GRAÇAS SANTOS E ORIENTADA
PELA PROFA. DRA. MELISSA GURGEL
ADEODATO VIEIRA.

Campinas-SP

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

Sa59d Santos, Nilza Tatiane das Graças, 1991-
Desenvolvimento de partículas de sericina e alginato reticuladas covalentemente com proantocianidinas ou álcool polivinílico para a bioadsorção de íons ouro presentes em meio aquoso / Nilza Tatiane das Graças Santos. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Melissa Gurgel Adeodato Vieira.
Coorientador: Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Metais nobres. 3. Proteínas. 4. Alginato. 5. Reticulação. 6. Ouro. I. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato, 1979-. II. Silva, Meuris Gurgel Carlos da, 1955-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of sericin and alginate particles chemically crosslinked by proanthocyanidins or polyvinyl alcohol for gold biosorption from aqueous media

Palavras-chave em inglês:

Adsorption
Precious metals
Proteins
Alginate
Crosslinking
Gold

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Melissa Gurgel Adeodato Vieira [Orientador]
Marcus Bruno Soares Forte
Mariana Conceição da Costa

Data de defesa: 21-02-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por Nilza Tatiane das Graças Santos e aprovada em 21 de Fevereiro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira

FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Marcus Bruno Soares Forte

FEA/UNICAMP

Prof. Dra. Mariana Conceição da Costa

FEQ/UNICAMP

*A ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Dedico este trabalho a todos aqueles que de alguma forma participaram dessa jornada e torceram e torcem pelo meu sucesso. Em especial, a minha mãe Maria por sempre sonhar junto comigo e por fazer de tudo para que todos os meus sonhos se realizem.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pelo dom da vida, por sempre me amparar nos momentos difíceis e por me proporcionar muitas alegrias e realizações diariamente. Agradeço à minha família por sempre acreditar em mim e me incentivar a buscar os meus objetivos. Todas as minhas vitórias pertencem a vocês também. Em especial, gostaria de agradecer a minha mãe, Maria, que sonha junto comigo e que faz de tudo para que todos os meus sonhos se realizem. Sem você nada disso seria possível.

Ao meu namorado Tiago, pelo incentivo diário, paciência, compreensão e apoio durante esta jornada. Sua presença constante foi primordial para esta conquista.

À minha orientadora prof^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira e minha co-orientadora Prof^a Meuris Gurgel Carlos da Silva, pelo aceite de orientação e pela infraestrutura cedida para execução deste projeto.

A todos aqueles que fazem parte do LEA/LEPA, em especial aos amigos Camila, Talles, Iêda, Júlia, Welennilton, Thiago, Maria Fernanda, Geovani, Raíssa, Manu e Caroline. Agradeço pelos conselhos, pelas orientações e pelo companheirismo.

Às moradoras da minha república, Séforah e Maria Alexandra. Seforah agradeço pelo companheirismo, amizade e conselhos. Agradeço à Maria Alexandra pelo companheirismo, conselhos, suporte e motivação e por sua contribuição para o meu projeto de pesquisa.

Ao pessoal do laboratório LEF e à Beatriz pela amizade e conselhos. Em especial à Fernanda por estar sempre presente, pelas risadas, conselhos e companheirismo.

Não poderia me esquecer de agradecer a minha ex-orientadora de iniciação científica Patrícia da Luz Mesquita, por ser um exemplo de profissionalismo e por me incentivar a seguir nesta área acadêmica.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química - Unicamp pela contribuição para a realização deste trabalho.

Aos alunos de Iniciação Científica e PIBIC –EM que colaboraram com os trabalhos do grupo de pesquisa do LEA/LEPA, em especial à Luíza, pelo esforço e dedicação.

Agradeço à equipe do LRAC, que me auxiliou nas análises e à empresa de fiação BRATAC pela doação dos casulos utilizados nesse estudo.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa, e à Fapesp (Proc. 2016/05007-1 e 2017/18236-1) pelo suporte financeiro. A presente Dissertação foi também realizada com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

E a todos aqueles que, embora não mencionados, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Diante de um cenário de alta demanda, baixa disponibilidade e alto valor econômico dos metais preciosos, a recuperação destes compostos de efluentes é de grande interesse econômico e ambiental. O desenvolvimento de adsorventes alternativos é promissor para esta finalidade. Portanto, neste projeto foram desenvolvidos dois novos bioadsorventes, de baixa solubilidade em meio aquoso, para bioadsorção de íons metálicos nobres: partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com proantocianidinas (SAPAS3) ou partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com álcool polivinílico (SAPVA1). Dentre as proporções avaliadas, o processo de reticulação química da blenda de sericina (2,5% m/V) e alginato (2,0% m/V) com proantocianidinas (PAS) (2,5% m/V) ou álcool polivinílico (PVA) (0,5% m/V) proporcionou a obtenção de partículas com baixa solubilidade em meio aquoso ($3,56 \pm 0,21\%$ para as SAPAS3 e $3,74 \pm 0,05\%$ para a SAPVA1). Estas partículas apresentaram alta afinidade pelos íons metálicos nobres ouro (99,6 % para as SAPAS3 e 96,2 % para as SAPVA1), paládio (88,3% para SAPAS3 e 95,6% para SAPVA1) e platina (67,9 % para SAPAS3 e 70,6 % para SAPVA1) e baixa afinidade pelo íon metálico prata (6,6 % para SAPAS3 e 12,9 % para SAPVA1). A cinética, o equilíbrio e a fluidodinâmica de bioadsorção de ouro por SAPAS3 (sistema SAPAS3/Ouro) foi avaliada. O ajuste de modelos cinéticos mostrou que este processo segue uma cinética de pseudoprimeira ordem e é governado pela difusão externa. O estudo de equilíbrio mostrou que a capacidade máxima de adsorção de ouro foi de 1,0211 mmol/g a 30 °C. Os dados de equilíbrio foram bem descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich (10 °C) e pelo modelo de Dubinin-Raduskevich (25 e 30 °C). As grandezas termodinâmicas mostraram que houve um aumento da variação de entropia ($\Delta S = +302,67$ J/mol.K) e que o processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 é de natureza endotérmica ($\Delta H = +78,20$ kJ/mol) e espontânea ($\Delta G = -7,28; -13,04$ e $-12,78$ kJ/mol para as temperaturas de 10, 25 e 30 °C, respectivamente). Dentre os eluentes testados para dessorção de ouro, a solução de tiouréia (0,5 M)/ácido clorídrico (2 M) foi a que resultou em maior percentual de recuperação ($84,389 \pm 2,103$ %). Com relação à capacidade útil e a porcentagem de remoção de ouro até o ponto de ruptura, observou-se que maiores valores para estes parâmetros ($q_u = 0,106$ mmol/g e REM_b (%) = 98,394 %) foram obtidos para a condição em que foi empregada a menor vazão e a menor concentração inicial de ouro ($Q=0,40$ mL/min e $C=0,27$ mmol/L). O modelo matemático de Yan e colaboradores foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de todas as curvas de ruptura. O teste de dessorção em sistema contínuo resultou em uma recuperação de ouro de 24,98 e 63,13 % após o primeiro e segundo ciclo de dessorção, respectivamente. Os espectros de FTIR sugeriram o envolvimento dos grupos funcionais hidroxila e amida I no processo de bioadsorção de ouro e o mecanismo proposto envolve as seguintes etapas: interação eletrostática de atração entre o íon $AuCl_4^-$ e a superfície das SAPAS3 carregada positivamente e redução no estado de oxidação do íon de ouro de Au(III) para Au(0). A presença de ouro metálico na superfície das SAPAS3 após a bioadsorção foi confirmada pelas técnicas de difração de raios X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

Palavras-chave: bioadsorção; metais nobres; sericina; alginato; reticulação química.

ABSTRACT

In a scenario of high demand, low availability and high economic value, the recovery of precious metals from wastewater is economically and environmentally attractive. The development of novel alternative biosorbents is promising for this purpose. Therefore, two low water soluble biosorbents were successfully developed in this study for precious metal removal from aqueous media: sericin and alginate particles chemically crosslinked by proanthocyanidins (SAPAS3) and sericin, alginate particles chemically crosslinked by polyvinyl alcohol (SAPVA1). Among the evaluated proportions, sericin (2.5% m / V) and alginate (2.0% m / V) blend chemically crosslinked with proanthocyanidins (PAS) (2.5% m / V) or polyvinyl alcohol (PVA) 5% m / V) provided particles with the lowest water solubility ($3.56 \pm 0.21\%$ for SAPAS3 and $3.74 \pm 0.05\%$ for SAPVA1). These particles presented high affinity for gold (99.6% for SAPAS3 and 96.2% for SAPVA1), palladium (88.3% for SAPAS3 and 95.6% for SAPVA1) and platinum ions (67.9% for SAPAS3 and 70.6% for SAPVA1) and low affinity for silver metal (6.6% for SAPAS3 and 12.9% for SAPVA1). Kinetics, equilibrium and fluid dynamics of gold biosorption by SAPAS3 (SAPAS3/Gold system) was evaluated. Kinetic models adjustment to experimental data showed that this process follows a pseudo first order kinetics and is governed by external diffusion. The equilibrium study showed that the maximum adsorption capacity for gold was 1.0211 mmol/g at 30 °C. Equilibrium data were well described by Langmuir and Freundlich models (10 °C) and by Dubinin-Raduskevich model (25 and 30 °C). The estimation of thermodynamic parameters showed that there was an increase in the entropy change ($\Delta S = +302.67 \text{ J/mol.K}$) and that gold biosorption process is endothermic ($\Delta H = +78.20 \text{ kJ/mol}$) and spontaneous ($\Delta G = -7.28, -13.04$ and -12.78 kJ/mol for 10, 25 and 30 °C, respectively). Among all eluents tested, the solution of thiourea (0.5 M)/hydrochloric acid (2 M) resulted in higher gold recovery percentage ($84.389 \pm 2.103\%$). Regarding the useful capacity and the gold removal percentage until the breakthrough point, higher values for these parameters ($q_u = 0.106 \text{ mmol/g}$ and $REM_b (\%) = 98.394\%$) were obtained for the condition employing the lowest flow rate and the lowest gold initial concentration ($Q = 0.40 \text{ mL/min}$ and $C = 0.27 \text{ mmol/L}$). Yan model best described all breakthrough curves. The desorption of gold with thiourea (0.5M)/hydrochloric acid (2 M) in continuous operation resulted in a recovery of 24.98 and 63.13 % for the first and second desorption cycle, respectively. FTIR spectra suggested the involvement of hydroxyl and amide I functional groups in gold biosorption process and the proposed mechanism involves the following steps: electrostatic attraction interaction between the AuCl_4^- ion and the positively charged surface of SAPAS3 followed by gold reduction from Au(III) to Au(0). The presence of metallic gold on SAPAS3 surface after biosorption was confirmed by both the X-ray diffraction technique and X-ray photoelectron spectroscopy.

Keywords: biosorption; precious metals; sericin; alginate; chemical crosslinking.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Esquema do processo de adsorção (Traduzida de WORCH, 2012).	42
Figure 2.2- Etapas envolvidas no processo de adsorção (Adaptada de TAN <i>et al.</i> , 2017).	46
Figura 2.3- Isotermas de adsorção (Adaptada de MCCABE <i>et al.</i> , 2000).	53
Figura 2.4- Classificação das isotermas de adsorção (THOMMES <i>et al.</i> , 2015).	54
Figura 2.5- Influência da temperatura no processo de adsorção (Traduzida de HILL, 1977).	61
Figura 2.6- Curva de ruptura com representação do desenvolvimento da ZTM durante o processo de adsorção em Leito Fixo (Adaptado de THOMAS e CRITTENDEN, 1998).	63
Figura 2.7- Ciclo de vida do bicho da seda (SILVA <i>et al.</i> , 2016a).	73
Figura 2.8- Micrografia SEM do filamento de seda identificando os dois filamentos de fibroína revestidos e unidos pela sericina.	75
Figura 2.9- Estrutura de um alginato composto de dois ácidos α -L-gulurônico e dois β -D-manurônico (AUGST <i>et al.</i> , 2006).	80
Figura 2.10- Estrutura “egg-box” de gelificação do alginato por íons cálcio (SILVA <i>et al.</i> , 2017a).	82
Figura 2.11- Processo de reticulação química (a) reticulante incorporado na ligação (B) reticulante não incorporado na ligação (Adaptado de REDDY <i>et al.</i> , 2015).	84
Figura 2.12- Estrutura básica e a numeração utilizada para flavonóides (BRAVO, 1998).	86
Figura 3.1- Casulos (a) na forma recebida e (b) após limpeza, lavagem e secagem.	93
Figure 3.2- Esqema simplificado do processo de gotejamento (SILVA, 2016).	95
Figura 3.3- Esquema simplificado de um processo de adsorção em batelada.	100
Figura 3.4- Esquema do sistema dinâmico de leito fixo.	103
Figura 4.1- Aspecto visual das partículas bioadsorventes desenvolvidas.	112
Figura 4.2- Diagrama de especiação metálica da prata.	116
Figura 4.3- Porcentagem de remoção de ouro, paládio, platina e prata por partículas de SAPAS3, SAPVA1 e AC (concentração inicial da solução metálica 0.94 ± 0.08 mmol/L, T = 25 °C, e pH = 2.5–3.0).	118
Figura 4.4- Cinéticas de bioadsorção de AuCl_4^- em SAPAS3.	121
Figura 4.5- Cinética de adsorção de AuCl_4^- em AC.	121

Figura 4.6 -Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema SAPAS3/Ouro na concentração de 0,37 mmol/L.	123
Figura 4.7- Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema SAPAS3/Ouro na concentração de 0,95 mmol/L.	124
Figura 4.8- Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema SAPAS3/Ouro na concentração de 1,39 mmol/L.	125
Figura 4.9- Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema AC/Ouro na concentração de 0,93 mmol/L.	126
Figura 4.10- Isotermas de adsorção de ouro em SAPAS3 a (a) 10 °C, (b) 25 °C e (c) 30 °C.	131
Figura 4.11- Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich as isotermas de bioadsorção de ouro em SAPAS3 a (a) 10 °C, (b) 25 °C e (c) 30 °C.	132
Figura 4.12- Influência da temperatura no processo de adsorção (Adaptada de HILL, 1977). ..	138
Figura 4.13- Isosteres de adsorção utilizados no cálculo do calor isostérico de adsorção de ouro em SAPAS3.....	141
Figura 4.14- Projeto simplificado batelada para o sistema SAPAS3/Ouro.....	142
Figura 4.15- Curvas de ruptura obtidas em três vazões diferentes (0,40; 0,68 e 1,00 mL/min) e com concentração de ouro na alimentação fixa em $0,270 \pm 0,003$ mmol/L.....	145
Figura 4.16- Curvas de ruptura obtidas em três concentrações diferentes (0,27; 0,44 e 0,63 mmol/L) e com vazão de alimentação de ouro fixa em 0,40 mL/min.....	148
Figura 4.17- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 1,00 mL/min e concentração de $0,270 \pm 0,003$ mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.	151

Figura 4.18- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,68 mL/min e concentração de 0,270 ± 0,003 mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.	151
Figura 4.19- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,40 mL/min e concentração de 0,270 ± 0,003 mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25°C.	152
Figura 4.20- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,40 mL/min e concentração de 0,44 mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.	152
Figura 4.21- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,40 mL/min e concentração de 0,63 mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.	153
Figura 4.22- Curvas de ruptura para os ciclos de bioadsorção de ouro.	158
Figura 4.23- Ajuste do modelo de Yan <i>et al.</i> 2001 a curva de ruptura do ciclo de bioadsorção de ouro.	159
Figura 4.24- Curvas de dessorção de ouro utilizando a solução de tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) como eluente.	160
Figura 4.25- Micrografias das SAPAS3 antes da bioadsorção de íons de ouro com ampliações na superfície de (a) 150 vezes, (b) 1500 vezes; ampliações na fratura de (c) 150 vezes e (d) 1500 vezes.	162
Figura 4.26- Micrografias das SAPAS3 após a bioadsorção de íons de ouro com ampliações na superfície de (a) 150 vezes, (b) 1500 vezes; ampliações na fratura de (c) 150 vezes e (d) 1500 vezes.	163
Figura 4.27- Espectroscopia de raios X por energia dispersiva das (a) SAPAS3 e (b) SAPAS3/Ouro.	165
Figura 4.28- Mapeamento do elemento ouro na superfície das SAPAS3/Ouro por espectroscopia de raios X por energia dispersiva com uma ampliação de 1500 vezes.	166
Figura 4.29- Incremento de intrusão de mercúrio versus diâmetro dos poros para as (a) SAPAS3 e (b) SAPAS3/Ouro.	169
Figura 4.30- Potencial de carga zero das SAPAS3.	170
Figura 4.31- Espectros de difração de raios-X para as SAPAS3 e para as SAPAS3/Ouro.	171

Figura 4.32- Análise termogravimétrica das SAPAS3 na condição de aquecimento da temperatura ambiente até 550°C na taxa de 5°C/min.....	172
Figura 4.33- Análise termogravimétrica das SAPAS3/Ouro na condição de aquecimento da temperatura ambiente até 550°C na taxa de 5°C/min.....	173
Figura 4.34- Análise termogravimétrica das PAS na condição de aquecimento da temperatura ambiente até 550°C na taxa de 5°C/min.....	173
Figura 4.35- Espectros FTIR das SA, SAPAS3 e SAPAS3/Ouro.....	175
Figura 4.36-Espectro de XPS das SAPAS3.	178
Figure 4.37- Espectro de XPS das SAPAS3/Ouro.	179

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Bioadsorventes investigados na remoção de Ag^{1+} , Au^{3+} , Pd^{2+} e Pt^{4+}	41
Tabela 2.2- Descrição da forma de obtenção e principais aplicações dos adsorventes comerciais (GEANKOPLIS, 2003).	44
Tabela 2.3- Eluentes reportados na literatura para dessorção de metais nobres.....	71
Tabela 2.4- Aminoácidos constituintes da sericina (Adaptado de WU <i>et al.</i> , 2007).....	77
Tabela 3.1- Composição das blendas.	94
Tabela 3.2- Eluentes utilizados no processo de dessorção de ouro da superfície das SAPAS3..	101
Tabela 4.1- Composição das partículas bioadsorventes.	112
Tabela 4.2- Teste de solubilidade das partículas em água.....	113
Tabela 4.3- Estudo de Afinidade metálica das partículas e do AC pelos íons metálicos nobres.	117
Tabela 4.4- Tempo de equilíbrio (t_e), capacidade adsortiva do bioadsorvente/adsorvente no equilíbrio (q_e) e porcentagem de remoção (% R) para cada estudo cinético.	122
Tabela 4.5- Parâmetros do ajuste dos modelos cinéticos e dos modelos de difusão para a bioadsorção/adsorção de ouro.	127
Tabela 4.6- Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich aos dados de equilíbrio de bioadsorção de ouro em SAPAS3.....	133
Tabela 4.7- Capacidade máxima de bioadsorção de ouro obtidas pelo ajuste do modelo de Langmuir para diversos bioadsorventes.	136
Tabela 4.8- Parâmetros termodinâmicos do processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3.....	137
Tabela 4.9- Grandezas Termodinâmicas estimadas para a bioadsorção de ouro.	140
Tabela 4.10- Valores de calor isostérico de adsorção de ouro em SAPAS3.....	141
Tabela 4.11- Porcentagem de recuperação de ouro da superfície das SAPAS3 utilizando-se treze eluentes diferentes.	143
Tabela 4.12- Parâmetros de eficiência das SAPAS3 na remoção de ouro no estudo de variação da vazão para a concentração de alimentação fixa em $0,270 \pm 0,003$ mmol/L.....	146
Tabela 4.13- Parâmetros de eficiência das SAPAS3 na remoção de ouro no estudo de variação da concentração de ouro na alimentação para a vazão de entrada fixa em 0,40 mL/min.	149
Tabela 4.14- Parâmetros obtidos do ajuste de modelos matemáticos as curvas de ruptura.	154

Tabela 4.15- Condições operacionais e capacidade adsortiva máxima reportados na literatura para a bioadsorção de ouro em sistema de leito fixo.....	156
Tabela 4.16- Parâmetros obtidos para as curvas de ruptura dos ciclos de bioadsorção de ouro.	158
Tabela 4.17- Parâmetros obtidos do ajuste do modelo de Yan <i>et al.</i> 2001 à curva de ruptura do ciclo de bioadsorção.	160
Tabela 4.18- Parâmetros obtidos para a dessorção de ouro em sistema dinâmico.	161
Tabela 4.19- Percentual mássico elementar das SAPAS3 e das SAPAS3/Ouro.....	165
Tabela 4.20- Densidade real, densidade aparente e porosidade das SAPAS3 e SAPAS3/Ouro.	168
Tabela 4.21- Grupos funcionais identificados na superfície das SA, SAPAS3 e SAPAS3/Ouro.	177
Tabela 4.22-Interações envolvidas no processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3.....	180

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LEPA	Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
DEQ	Departamento de Engenharia Química
UEM	Universidade Estadual de Maringá
TG	Análise termogravimétrica
DTA	Análise Térmica Diferencial
DTG	Derivada da curva termo-gravimétrica
FTIR	Espectroscopia na Região do Infravermelho
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LRAC	Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PAS	Proantocianidinas
PVA	Álcool polivinílico
PEG	Éter polietilenoglicol diglicídico
SAPAS	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com proantocianidinas
SAPVA	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com álcool polivinílico
SAPEG	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com éter polietilenoglicol diglicídico
A	Partícula de alginate
SA	Partícula de sericina e alginato
SAPAS1	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 0,5% m/V de PAS
SAPAS2	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 1,5% m/V de PAS
SAPAS3	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 2,5% m/V de PAS
SAPAS4	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 3,5% m/V de PAS
SAPVA1	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 0,5% m/V de PVA
SAPVA2	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 1,5% m/V de PVA
SAPVA3	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 2,5% m/V de PVA

SAPVA4	Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com 3,5% m/V de PVA
MEDUSA	<i>Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms</i>
HYDRA	<i>Hydrochemical Equilibrium – Constant Database</i>
AC	Carvão ativado
PI	Ponto isoelétrico
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
PCZ	Ponto de carga zero
SAPAS/Ouro	Sistema composto pelo adsorvato ouro e pelo bioadsorvente SAPAS
AC/Ouro	Sistema composto pelo adsorvato ouro e pelo bioadsorvente SAPAS3
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
ZTM	Zona de transferência de massa
EL	Energia de ligação
EMTR	Modelo de resistência à transferência de massa em filme externo
IPD	Modelo de difusão intrapartículas

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Significado	Unidade
q_e	Quantidade de soluto adsorvida no sólido no equilíbrio	mmol/g
q_t	Quantidade de soluto adsorvida no sólido no tempo t	mmol/g
t	Tempo	min ou h
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem	1/min
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem	g/mmol.min
K_d	Coefficiente de difusão intrapartícula	mmol/g.min ^{0,5}
C	Constante relacionada à resistência à difusão	
F	Fração de soluto adsorvida em qualquer tempo	
B_t	Função matemática da fração de soluto adsorvida em qualquer tempo	
D_i	Coefficiente efetivo de difusão intrapartícula	cm ² /min
R_b	Raio do bioadsorvente	cm
r	Número de modelos	
α	Coefficiente angular obtido do gráfico de B_t versus t	
K_{TM}	Coefficiente de transferência de massa no filme externo	m/s
a	Área superficial específica do adsorvente	m ² /m ³
$C(t)$	Concentração de soluto na fase fluida no tempo t	mmol/L
$C_P(t)$	Concentração do soluto na interface líquido-partícula de bioadsorvente	mmol/L
V	Volume da solução	L
m	Massa de adsorvente	g
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção do adsorvente	mmol/g
K_L	Constante da isoterma de Langmuir	L/mmol

C_e	Concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio	mmol/L
R_L	Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio	
C_o	Concentração inicial da fase fluida	mmol/L
K_f	Coeficiente de adsorção	
n	Fator de heterogeneidade da isoterma de Freundlich	
N	Número de dados experimentais	
i	Número inteiro positivo conhecido como ordem de reflexão	
q_m	Quantidade máxima teórica de adsorvato adsorvida na fase sólida para a formação de uma monocamada	mmol/g
E	Energia média de adsorção	kJ/mol
k	Constante relacionada à energia média de adsorção	mol ² /J ²
ε	Potencial de Polanyi	J/mmol
R	Constante universal dos gases ideais	J/mol.K
T	Temperatura	K
K	Constante de equilíbrio termodinâmico	
ΔH	Variação da entalpia	kJ/mol
ΔS	Variação da entropia	kJ/mol.K
ΔG	Variação da energia de Gibbs	kJ/mol
E_a	Energia de ativação	kJ/mol
t_b	Tempo de ruptura	h
t_e	Tempo de exaustão	h
$C_{Z=L}$	Concentração de metal efluente a coluna no tempo t	mmol/L
H_L	Altura do leito	cm
q_u	Quantidade de metal adsorvida até o ponto de ruptura	mmol/g
q_t	Quantidade de metal adsorvida até o ponto de exaustão	mmol/g

REM_b	Porcentagem de remoção de metal até o ponto de ruptura	%
REM_e	Porcentagem de remoção de metal até o ponto de exaustão	%
H_{ZTM}	Altura da zona de transferência de massa	cm
Q	Vazão da solução metálica	mL/min ou L/h
C_t	Concentração de adsorvato na saída do leito no tempo t	mmol/L
k_v	Constante de velocidade de adsorção	L/mmol.min
z	Altura do leito	cm
v	Velocidade da solução de metal	cm/min
N_0	Concentração de saturação calculada por Bohart-Adams	mmol/L
ε_L	Porosidade do bioadsorvente	
K_{TH}	Constante cinética de Thomas	L/mmol.h
q_{TH}	Capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de Thomas	mmol/g
K_{YN}	Constante de Yoon-Nelson	1/min
τ	Tempo necessário para que o bioadsorvente atinja 50% de sua saturação	min
A_C	Constante de Clark	
r_C	Coeficiente de transferência de massa do modelo de Clark	1/min
q_Y	Capacidade máxima de bioadsorção	mmol/g
α_Y	Constante do modelo de Yan	
$\%E$	Porcentagem de recuperação ou de eluição	%
S_D	Solubilidade das partículas secas	%
$m_{seca\ inicial}$	Massa inicial das partículas secas	g
$m_{seca\ final}$	Massa final das partículas	g
$\%R$	Porcentagem de remoção	%

<i>%Recuperação</i>	Porcentagem de recuperação	%
q_D	Quantidade de ouro dessorvida	mmol/g
C_D	Concentração de ouro no eluente após a dessorção	mmol/L
V_D	Volume de eluente	L
q_{EL}	Quantidade de ouro eluída	mmol/g
C_{EL}	Concentração de ouro no eluente	mmol/L
R^2	Coefficiente de correlação linear	
<i>%D</i>	Desvio médio relativo	
AIC_c	Critério de Akaike corrigido	
q_{exp}	Quantidade de adsorvato removida experimentalmente	mmol/g
q_{pred}	Quantidade de adsorvato removida predita pelo modelo	mmol/g
\bar{q}	Média dos valores observados de quantidade adsorvida	mmol/g
p	Número de parâmetros do modelo + 1	
w_i	Pesos de Akaike	
D	Diâmetro interno da coluna de leito fixo	cm
AIC_i	Critério de Akaike corrigido do ajuste do modelo	
AIC_{min}	Menor valor de critério de Akaike corrigido dentre os modelos avaliados	
ρ_{real}	Densidade real	g/cm ³
$\rho_{aparente}$	Densidade aparente	g/cm ³
λ	Comprimento de onda dos raios X	nm
d	Comprimento de onda dos raios X	nm
θ	Ângulo no qual ocorre a difração	
t_e	Tempo de equilíbrio	min ou h
ΔH_{st}	Calor isostérico de adsorção	kJ/mmol
v_L	Velocidade linear em coluna de leito fixo	cm/min

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	25
1.1. MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA	25
1.2. OBJETIVOS	30
1.2.1. Objetivo Geral	30
1.2.2. Objetivos Específicos	31
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	33
2.1. PROBLEMÁTICA ECONÔMICA E AMBIENTAL	33
2.1.1. Metal Ouro	35
2.1.2. Metal Prata	36
2.1.3. Metal Platina	36
2.1.4. Metal Paládio	37
2.2. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	37
2.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO	41
2.3.1. Considerações Gerais	41
2.3.2. Adsorventes	43
2.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO	45
2.4.1. Estudo da Cinética de Adsorção	46
2.4.2. Isotermas de Adsorção	52
2.4.3. Termodinâmica de Adsorção	59
2.4.4 Calor Isostérico de Adsorção	61
2.5. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO	62
2.6.1. Considerações gerais	69

2.6.2. Regeneração Química	70
2.7. BIOADSORVENTE – PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO	72
2.7.1. Bicho da Seda	72
2.7.2. Proteínas da Seda	74
2.7.3. Métodos de Extração da Sericina	78
2.7.4. Alginato	79
2.7.5. Partículas de Sericina e Alginato	82
2.7.6. Proposta de agentes reticulantes da sericina	85
2.8. CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	88
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	90
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	90
3.2. PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DO BIOADSORVENTE	92
3.2.1. Preparo dos casulos	92
3.2.2. Extração da sericina dos casulos	93
3.2.3. Separação da sericina por congelamento e descongelamento	93
3.2.4. Preparação da blenda	94
3.2.5. Preparação das partículas	95
3.3. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DAS PARTÍCULAS EM ÁGUA	95
3.4. PREPARAÇÃO DO ADSORVATO.....	96
3.4.1. Preparação das soluções sintéticas de metais	96
3.4.2. Especificação metálica	96
3.5. ESTUDOS DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO.....	97
3.5.1. Estudo de afinidade metálica	97
3.5.2. Estudo da cinética de adsorção	98
3.5.3. Estudo de equilíbrio de adsorção	99

3.5.4. Projeto simplificado em batelada.....	99
3.5.5. Estudo de dessorção em sistema estático.....	100
3.6. ESTUDO DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO.....	102
3.6.1. Bioadsorção em sistema dinâmico	102
3.6.2. Dessorção em sistema dinâmico	104
3.7. AVALIAÇÃO DO AJUSTE DE MODELOS.....	104
3.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	105
3.8.1. Estrutura morfológica de superfície e composição química	106
3.8.2. Área específica e volume de poros	106
3.8.3. Estrutura porosa, densidade e diâmetro médio.....	107
3.8.4. Potencial de carga zero (pH_{ZPC}).....	108
3.8.5. Cristalinidade	108
3.8.6. Análise termogravimétrica.....	109
3.8.7. Identificação de grupos funcionais	109
3.8.8 Identificação das interações na superfície das partículas.....	110
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	111
4.1. OBTENÇÃO DOS BIOADSORVENTES.....	111
4.2. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DAS PARTÍCULAS EM ÁGUA	113
4.3. ESTUDO DE ESPECIAÇÃO METÁLICA	115
4.4. ESTUDOS DE BIOADSORÇÃO/ADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO.....	116
4.4.1. Estudo de afinidade metálica	116
4.4.2. Estudo da cinética de bioadsorção/adsorção	120
4.4.3. Estudo de equilíbrio de bioadsorção	130
4.4.4. Obtenção das grandezas termodinâmicas.....	137
4.4.5. Estimativa do calor isostérico de adsorção	140

4.4.6. Projeto simplificado em batelada	142
4.4.7. Estudo de dessorção para seleção do eluente	143
4.5. ESTUDOS DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO.....	145
4.5.1. Efeito da vazão	145
4.5.2. Efeito da concentração inicial	148
4.5.3. Ajuste de modelos matemáticos as curvas de ruptura	150
4.5.4. Dessorção em sistema dinâmico	157
4.6. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE.....	161
4.6.1. Estrutura morfológica de superfície e composição química	162
4.6.2. Área específica e volume dos poros	167
4.6.3. Diâmetro médio	168
4.6.4 Estrutura porosa e densidade	168
4.6.5. Potencial de carga zero (pH_{ZPC})	169
4.6.6. Cristalinidade	171
4.6.7. Análise termogravimétrica	172
4.6.8. Identificação dos grupos funcionais	174
4.6.9. Identificação das interações envolvidas no processo adsorptivo	177
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	183
5.1. CONCLUSÕES	183
5.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	185
CAPÍTULO 6: PRODUÇÃO DE TRABALHOS CIENTÍFICOS	186
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	187

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. MOTIVAÇÃO E RELEVÂNCIA

Os metais preciosos ouro, prata, paládio e platina são conhecidos pelo seu alto valor econômico e por sua aplicabilidade como catalisadores nas indústrias químicas, na manufatura de componentes elétricos e eletrônicos, na medicina e nas joalherias. O uso extensivo destes metais nas indústrias químicas é devido às propriedades físicas e químicas peculiares destes materiais (RAMESH *et al.*, 2008; WON *et al.*, 2010), tais como ductibilidade, resistência química, resistência à corrosão e resistência mecânica.

Devido aos avanços tecnológicos, a demanda por metais preciosos tem aumentado significativamente, principalmente na manufatura de componentes elétricos e eletrônicos. Contudo, estes metais são escassos na natureza, e, portanto, seu uso é limitado (DAS, 2010). De fato, Cayumil *et al.* (2016) relataram que a concentração de prata, ouro e paládio nos minérios é inferior a 10g/tonelada de minério. Além da baixa disponibilidade, a extração destes metais de minérios causa vários impactos ambientais como o uso extensivo da terra, energia e água; emissão de gases de efeito estufa como SO₂ e CO₂ e geração de grandes volumes de resíduos sólidos e efluentes líquidos (CAYUMIL *et al.*, 2016).

Efluentes contendo metais preciosos em concentrações diluídas são gerados em grandes volumes em atividades industriais como mineração, processamento de metais e minerais, manufatura de componentes eletrônicos e reciclagem de lixo eletrônico (CHEN *et al.*, 2011; ABDELBASIR *et al.*, 2018). Considerando a escassez, o alto valor econômico e a alta demanda industrial, a recuperação destes metais de efluentes aquosos é de interesse econômico e ambiental. Economicamente, a recuperação de metais nobres traz ganhos financeiros ao se reutilizar recursos já extraídos em um novo ciclo de produção (DAS, 2010). Ambientalmente, a recuperação destes metais minimiza os impactos relacionados ao uso extensivo da terra (mudança na paisagem, escavação de grandes volumes de terra e poluição acústica devido ao uso de equipamentos), reduz os gastos com água e energia, diminui os impactos ambientais advindos da emissão de grandes volumes de efluentes gasosos contendo gases de efeito estufa e também reduz a quantidade de resíduos sólidos e líquidos gerados. Além disso, a recuperação de íons metálicos como a prata pode evitar os danos ocasionados ao meio ambiente e à saúde humana, os quais são

bastante conhecidos e discutidos na literatura (ROSENMAN *et al.*, 1987; DRAKE e HAZELWOOD, 2005).

Em escala industrial, técnicas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas são muito utilizadas para a recuperação de metais preciosos. Apesar de efetivas na remoção destes metais, estas técnicas apresentam desvantagens como o alto custo, longo tempo necessário para promover a separação, mão de obra intensiva necessária e a geração de resíduos secundários (WON *et al.*, 2010). Diante disso, nos últimos anos técnicas alternativas como troca iônica, extração líquido-líquido, separação por membranas e precipitação química tem sido investigadas para a remoção de metais preciosos (MACK *et al.*, 2007, RAMESH *et al.*, 2008; DAS, 2010). Estas técnicas também apresentam desvantagens que muitas vezes inviabilizam sua implementação em escala industrial. Contudo, o processo de bioadsorção para a recuperação de metais preciosos tem despertado o interesse de muitos pesquisadores por esta ser uma técnica de baixo custo operacional, alta eficiência para a remoção de compostos presentes em efluentes diluídos, facilidade de operação (BHATNAGAR *et al.*, 2010; HASHEMI *et al.*, 2013) e possibilidade de utilizar bioadsorventes que são resíduos de outras atividades (KUYUCAK, 1990).

A adsorção é uma operação unitária que consiste na transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (MCCABE *et al.*, 2000). Os constituintes da fase fluida são denominados adsorvatos enquanto que a fase sólida é conhecida como adsorvente (METCALF e EDDY, 2003) ou bioadsorvente. De acordo com Fomina e Gadd (2014), a denominação bioadsorvente é utilizada para se referir a materiais adsorventes que são provenientes de material biológico como microorganismos vivos ou mortos e seus componentes, algas, vegetais, resíduos industriais, resíduos agrícolas e resíduos naturais.

A escolha do material bioadsorvente é fundamental quando se deseja estudar a remoção de um determinado componente através do processo de adsorção, uma vez que esta escolha influencia diretamente na viabilidade econômica e na eficiência do processo. No decorrer dos últimos anos, diversos bioadsorventes têm sido propostos para a remoção de metais preciosos presentes em efluentes aquosos. Alguns exemplos reportados na literatura são: resíduo da extração do alginato para recuperação de Au^{3+} (ROMERO-GONZÁLES *et al.*, 2003), quitosana modificada quimicamente para recuperação de Au^{3+} e Ag^+ (DONIA *et al.*, 2007), resina de quitosana para recuperação de Pt^{4+} , Pd^{2+} e Au^{3+} (FUJIWARA *et al.*, 2007), palha de cevada e casca de arroz para recuperação de Pt^{4+} , Pd^{2+} e Au^{3+} (CHAND *et al.*, 2009), alga marrom para

recuperação de Au^{3+} (MATA *et al.*, 2009) e semente da uva para recuperação de Pt^{4+} , Pd^{2+} e Au^{3+} (INOUE *et al.*, 2015). Outro bioadsorvente promissor para a remoção de íons metálicos presentes em efluentes, por apresentar alta afinidade por vários íons metálicos, são as partículas de sericina e alginato (SILVA *et al.*, 2016; SILVA *et al.*, 2017).

A sericina, presente no casulo do bicho da seda (*Bombyx mori*), é uma proteína natural, macromolecular e globular com distribuição de peso molecular variando entre 10 a 300 kDa. Esta proteína representa cerca de 15-35% do peso do casulo (CAO e ZHANG, 2016) e a mesma envolve os filamentos estruturais da fibra de fibroína em sucessivas camadas (MATSUMOTO *et al.*, 2007), garantindo a união das fibras e consequente coesão na formação do casulo (ZHANG, 2002). A fibroína, parte nobre do casulo para a indústria têxtil, representa cerca de 60 a 80% do peso do casulo (CAO e ZHANG, 2016). Com relação a sua estrutura secundária, a sericina é majoritariamente composta da estrutura bobina aleatória (randômica) e minoritariamente composta da estrutura folha- β (PADAMWAR e PAWAR, 2004). Dependendo da quantidade e do tipo de estrutura secundária predominante, a solubilidade da sericina em meio aquoso é afetada. A presença da estrutura folha- β está associada à sericina menos solúvel em água.

Na indústria têxtil, durante o processamento dos fios da seda, grande parte da sericina separada da fibroína é descartada juntamente aos efluentes gerados no processo (GULRAJANI *et al.*, 2008; ARANWIT *et al.*, 2012). Porém, o descarte inadequado desta proteína nos recursos hídricos pode acarretar sérios danos ambientais devido ao aumento da demanda química e bioquímica de oxigênio necessária para a degradação deste efluente (GULRAJANI *et al.*, 2009).

Apesar de ser descartada como efluente do processamento da seda, a sericina apresenta características interessantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade, atividade antibacteriana, resistência à oxidação e à radiação ultravioleta, efeitos anticarcinogênicos, capacidade de absorver e liberar umidade facilmente e efeitos coagulantes. Tais características têm levado vários pesquisadores a investigar possíveis aplicações para este produto. A recuperação e a reciclagem da sericina além de trazer benefícios ambientais, sociais e econômicos também agrega valor a este resíduo (ZHANG, 2002; ARANWIT *et al.*, 2012).

O uso da sericina como bioadsorvente de metais preciosos pode ser uma aplicação interessante. Contudo, a alta solubilidade da sericina em água e suas fracas propriedades estruturais dificultam esta aplicação. Tais limitações podem ser solucionadas a partir da combinação da sericina com outras macromoléculas. De fato, a presença de grupos fortemente

polares tais como hidroxil, carboxil e amino grupos na cadeia lateral da sericina (ZHANG, 2002; CAO e ZHANG, 2016) permitem que a mesma seja reticulada, copolimerizada ou combinada com outras macromoléculas, por exemplo, polímeros artificiais, objetivando a formação de materiais com propriedades melhoradas. A combinação da sericina com o alginato é uma possibilidade atrativa que foi proposta pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA/FEQ/UNICAMP) juntamente com o Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA/FEQ/UNICAMP) visando aplicações biomédicas e também na remoção de metais de efluentes aquosos.

O alginato ou ácido algínico, um polissacarídeo natural linear sem ramificações formado pelos monômeros β -D-manurônico e ácido α -L-gulurônico (AUGST *et al.*, 2006), é abundante na parede celular das algas marrons (ALNAIEF *et al.*, 2011). De acordo com Sutherland (1991), o alginato é o principal polissacarídeo presente na parede celular das algas marrons e o mesmo representa cerca de 10-40% do peso seco dessas algas.

O alginato apresenta características interessantes que o torna atrativo nos campos da medicina (CUADROS *et al.*, 2015), da indústria de alimentos e da indústria farmacêutica (ALNAIEF *et al.*, 2011). Dentre estas características pode-se citar a biodegradabilidade, a alta biocompatibilidade, a não toxicidade (KAKLAMANI *et al.*, 2014), a abundância (ALNAIEF *et al.*, 2011), a habilidade de formar géis na presença de cátions multivalentes e as propriedades de viscosificação e estabilização (DRAGET e TAYLOR, 2011). A afinidade do alginato por cátions torna este material promissor como bioadsorvente de íons metálicos. Diante disso, o alginato pode ser combinado com a sericina visando à obtenção de um bioadsorvente alternativo mais promissor, menos solúvel em meio aquoso e com maior rigidez.

Nos últimos anos, a maioria dos estudos ainda incipientes, envolvendo a blenda de sericina e alginato objetivaram aplicações biomédicas como a incorporação de fármacos em partículas de sericina e alginato, visando um aumento na eficácia terapêutica e a liberação do fármaco mais prolongada (KHANDAI *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2015; VIDART *et al.*, 2016). Recentemente, o uso de partículas de sericina e alginato começou a ser investigado como bioadsorvente para a remoção de íons metálicos presentes em efluentes. De fato, partículas de sericina e alginato apresentaram desempenho satisfatório na remoção de Cd^{2+} (LIMA *et al.* 2017), Cr^{3+} e Cr^{6+} (ANDRADE *et al.*, 2016a; ANDRADE *et al.*, 2018) e também alta afinidade por Cu^{2+} e Zn^{2+} (SILVA *et al.*, 2016b). Contudo, ao realizar um teste de solubilidade das partículas de

sericina e alginato em meio aquoso, Silva *et al.* (2016b) observaram que as partículas apresentaram uma solubilidade considerável ($7,3 \pm 0,1\%$). Conseqüentemente, uma quantidade significativa deste material bioadsorvente é perdida durante o processo de bioadsorção, o que inviabiliza a sua aplicação em escala industrial. Diante deste cenário, a busca por alternativas que minimizem a solubilidade das partículas de sericina e alginato em meio aquoso sem comprometer a sua capacidade adsorptiva é necessário para que este material seja utilizado eficientemente.

A adição de agentes reticulantes à blenda de sericina e alginato pode ocasionar a conversão da estrutura secundária da sericina de bobina aleatória para folhas- β , o que minimiza a solubilidade e também melhora as características físicas e mecânicas das partículas. O agente reticulante é responsável por promover a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polipeptídeos causando uma modificação na conformação da cadeia da sericina (TURBIANI, 2011). Apesar dos benefícios da reticulação química e da adição de outros polímeros, ainda é escasso na literatura estudos reportando o uso dessas técnicas visando à minimização da solubilidade das partículas de sericina e alginato. Proantocianidinas (PAS), compostos polifenólicos encontrados em abundância no extrato da semente da uva, são conhecidos como agentes reticulantes naturais. Já o álcool polivinílico (PVA) é um polímero sintético frequentemente utilizado na produção de filmes com baixa absorção de água.

As PAS foram adicionadas à blenda de quitosana e gelatina visando a produção de um filme para aplicação na engenharia de tecidos (KIM *et al.*, 2005) e à gelatina de nanofibras visando à obtenção de uma gelatina para aplicações biomédicas (HUANG *et al.*, 2012). Ambos os autores reportaram que os materiais obtidos apresentaram maior estabilidade em água e maior estabilidade mecânica quando comparado com o material produzido na ausência deste agente reticulante. O PVA tem sido frequentemente utilizado na produção de filmes com baixa absorção de água.

Silva *et al.* (2017) investigaram o potencial de bioadsorção dos metais tóxicos (Cu, Cd, Ni, Pb e Cr) e dos metais nobres (Au, Pt, Pd e Ag) em partículas formadas a partir da adição do agente reticulante éter polietilenoglicol diglicídico (PEG) à blenda de sericina e alginato. Os testes de afinidade mostraram que a adição de PEG não comprometeu a capacidade adsorptiva das partículas, e sim, resultou em um pequeno aumento das mesmas, quando comparado com as partículas de sericina e alginato somente. Apesar deste estudo de Silva *et al.* (2017), ainda é

escasso na literatura a adição de agentes reticulantes à blenda de sericina e alginato para aplicação na remoção de íons metálicos.

Diante do exposto, este trabalho propõe o desenvolvimento de dois novos bioadsorventes à base de sericina e alginato, com baixa solubilidade em meio aquoso, para aplicação na bioadsorção de íons metálicos nobres: partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com proantocianidinas (SAPAS) e partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com PVA (SAPVA). Este estudo envolveu a avaliação da cinética, equilíbrio, termodinâmica e fluidodinâmica de bioadsorção do sistema SAPAS/Ouro em sistema estático e em sistema dinâmico, teste de dessorção em banho para avaliar a capacidade de dessorção de diversos agentes eluentes e teste de dessorção em sistema dinâmico com o eluente mais eficaz visando à recuperação do metal e regeneração do material bioadsorvente.

Este projeto de pesquisa faz parte do escopo de uma linha de pesquisa que vem sendo desenvolvida no Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA/FEQ/UNICAMP) e no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA/FEQ/UNICAMP) e com parceria entre pesquisadores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá (DEQ/UEM) do Paraná e está inserido na temática dos projetos financiados pelo CNPq - Chamada Universal MCTI/CNPq N° 14/2013 (Proc. 470615/2013-3), projeto *INCT MIDAS Environmental Technologies for wastes and renewable materials valorization* aprovado na Chamada INCT - MCTI/CNPq/CAPES/FAPs n° 16/2014 e os projetos FAPESP de auxílio regular (2016/05007-1 e 2017/18236-1).

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com proantocianidinas (PAS) ou álcool polivinílico (PVA), e com baixa solubilidade em meio aquoso, para bioadsorção e recuperação de íons nobres presentes em efluentes.

1.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho envolveram o desenvolvimento das seguintes etapas:

- Preparo das partículas de formato esférico a partir da blenda de sericina e alginato com diferentes concentrações do agente reticulante proantocianidinas (PAS) ou álcool polivinílico (PVA);
- Avaliação da solubilidade das partículas em água para determinação da partícula mais adequada (menos solúvel), para ser utilizada como bioadsorvente;
- Estudo da especiação metálica (Programa Hydra/Medusa e Programa Vminteq e dados da literatura) para a determinação das condições experimentais que devem ser aplicadas a todos os testes de afinidade;
- Estudo de afinidade das partículas selecionadas pelo teste de solubilidade (SAPAS3 e SAPVA1) com os metais nobres ouro, prata, paládio e platina;
- Estudo cinético (três concentrações diferentes) e estudo de equilíbrio (em três temperaturas diferentes) da partícula mais promissora com o metal nobre de maior afinidade (SAPAS3/Ouro);
- Avaliação da dessorção em sistema estático para determinação do potencial de diversos eluentes para recuperar o metal nobre e regenerar o material bioadsorvente;
- Estudo de bioadsorção em sistema dinâmico da partícula mais promissora com o metal nobre de maior afinidade (SAPAS3/Ouro), para avaliação do efeito da vazão e da concentração inicial na curva de ruptura e consequente determinação dos parâmetros de eficiência do processo;
- Estudo de dessorção em sistema dinâmico da partícula mais promissora com o metal nobre de maior afinidade (SAPAS3/Ouro) com o eluente mais eficaz selecionado no teste de dessorção em sistema estático, a fim de se avaliar o potencial de recuperação do metal nobre e a capacidade de regeneração do material bioadsorvente;
- Modelagem matemática dos dados obtidos experimentalmente nos estudos em sistema estático (cinética e equilíbrio) e nos estudos em sistema dinâmico (curvas de ruptura), a fim de descrever o mecanismo e a natureza do processo;
- Estimativa das grandezas termodinâmicas do processo;

- Caracterização das partículas utilizadas como bioadsorvente pré e pós-processo de biadsorção, a fim de compreender e elucidar os mecanismos e os grupos funcionais envolvidos no processo.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos principais assuntos relacionados ao processo de bioadsorção dos íons metálicos nobres ouro, prata, paládio e platina em solução aquosa utilizando partículas formadas a partir da blenda de sericina e alginato na ausência e na presença do agente reticulante PAS ou PVA. Os tópicos abordados envolvem: a problemática econômica e ambiental; os processos de remoção de íons metálicos, incluindo a bioadsorção; o processo de adsorção; a avaliação do processo de adsorção em sistema estático e em sistema dinâmico; processo de dessorção; bioadsorventes, incluindo as partículas de sericina e alginato e proposta de agentes reticulantes da sericina.

2.1. PROBLEMÁTICA ECONÔMICA E AMBIENTAL

Os metais preciosos, também conhecidos como metais nobres, são elementos químicos metálicos de ocorrência natural. Nesta classificação estão inclusos os metais ouro, prata, paládio e platina (WON *et al.*, 2014). Estes metais apresentam propriedades físicas e químicas que os tornam essenciais em diversas aplicações industriais como catalisadores nas indústrias químicas, na manufatura de componentes elétricos e eletrônicos, na medicina e nas joalherias (RAMESH *et al.*, 2008; WON *et al.*, 2010).

Devido aos avanços tecnológicos e às diversas aplicações industriais, a demanda por metais preciosos tem aumentado significativamente, principalmente na manufatura de componentes elétricos e eletrônicos. Esta aplicação representa cerca de 70% do consumo primário destes metais nobres. Segundo estimativas, cerca de 7.554 toneladas de prata, 327 toneladas de ouro, 44 toneladas de paládio e 7 toneladas de platina são consumidos por ano na manufatura de eletrônicos (USGS, 2010; REUTER *et al.*, 2013). Contudo, se comparado com outros metais, os metais nobres são escassos na natureza, e, portanto, seu uso é limitado (DAS, 2010).

O alto valor econômico dos metais preciosos é consequência da sua elevada demanda, baixa disponibilidade e altos custos de obtenção. De fato, USGS (2010) e Reuter *et al.* (2013) reportaram que no ano de 2010 o custo destes metais foi de \$18,9 bilhões. Além disso, a baixa concentração de metais nobres nos minérios resulta na necessidade de escavação de grandes

volumes de terra e várias etapas subsequentes de tratamento e concentração (CAYUMIL *et al.*, 2016). Diante disso, a recuperação de metais preciosos de produtos usados e também de efluentes industriais é de grande interesse econômico nos processos industriais e tem sido o foco de muitos pesquisadores (MA *et al.*, 2006; FUJIWARA *et al.*, 2007; YURTSEVER e SENGIL 2012; MORCALI *et al.*, 2015; VENCES-ALVAREZ *et al.*, 2017; FREITAS *et al.*, 2018).

Efluentes contendo quantidades consideráveis de metais preciosos são gerados em atividades industriais incluindo o processamento de minérios e metais, a produção de materiais semicondutores, a manufatura de dispositivos eletrônicos e a reciclagem de resíduo eletrônico (CHEN *et al.*, 2011). Takahashi *et al.* (2008) relataram que durante o processo de refino de metais preciosos são gerados efluentes contendo vários metais inclusive os metais Au, Pt, Pd e Ag em concentrações tão altas quanto as suas concentrações em minérios (aproximadamente 10 mg/L). Além destes efluentes, concentrações consideráveis de metais nobres têm sido encontradas no lodo de esgoto municipal (WESTERHOFF *et al.*, 2015), o que sugere a presença destes metais nos esgotos municipais. Industrialmente, técnicas hidrometalúrgicas e pirometalúrgicas são utilizadas na recuperação dos metais preciosos. Contudo, estes métodos apresentam desvantagens como o alto custo, o tempo necessário para promover a separação, a mão de obra intensa necessária e a geração de resíduos secundários (WON *et al.*, 2010).

Os metais preciosos utilizados na manufatura de componentes elétricos e eletrônicos são obtidos principalmente através da mineração. A extração destes metais de minérios causa vários impactos ambientais como o uso extensivo da terra, energia e água; emissão de gases de efeito estufa como SO₂ e CO₂ e geração de grandes volumes de resíduos sólidos e efluentes líquidos. De fato, para cada tonelada de ouro obtida por mineração são emitidas cerca de 17.000 toneladas de CO₂, enquanto que a obtenção de paládio e platina está associada a uma emissão de 10.000 e 14.000 toneladas de CO₂, respectivamente (CAYUMIL *et al.*, 2016).

Apesar de todos os danos ambientais provenientes da extração de metais preciosos, pouco se conhece sobre os danos que os metais ouro, paládio e platina podem causar ao ambiente e à saúde humana quando presentes em altas concentrações nos recursos hídricos. Devido a isso, para estes três metais não há padrão de lançamento de efluentes legislado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Em contrapartida, os danos que o íon monovalente de prata causa ao ambiente e à saúde humana são bem conhecidos e reportados na literatura.

De acordo com a Legislação Federal (CONAMA, Resolução nº 430, 2011), o padrão de lançamento de efluentes do metal prata na sua forma iônica (Ag^+) nos corpos receptores é de 0,1 mg/L. A exposição a este metal em concentrações superiores às concentrações permitidas pela legislação causa danos ao meio ambiente e à saúde humana. De fato, além de se bioacumular no tecido cerebral e nos músculos, a exposição à prata, nitrato de prata e outros compostos contendo prata, pode causar sintomas como aumento da pressão sanguínea, diarreia, irritações gástricas e insuficiência respiratória. Em casos de exposição prolongada à prata, doenças como agria e argirose podem ser desenvolvidas (DRAKE e HAZELWOOD, 2005). Adicionalmente, a prata pode ser altamente tóxica à biota mesmo quando presente no ambiente em concentrações baixas (CLEMENTE, 2010).

Assim, a recuperação de metais preciosos de efluentes aquosos além de ser atrativa do ponto de vista econômico também é interessante ambientalmente, uma vez que a recuperação destes metais minimiza impactos relacionados ao uso extensivo da terra, reduz os gastos com água e energia, diminui os impactos ambientais advindos da emissão de grandes volumes de efluentes gasosos contendo gases de efeito estufa e também reduz a quantidade de resíduos sólidos e líquidos gerados. E, ainda, a recuperação da prata pode evitar os danos ocasionados ao meio ambiente e à saúde humana.

2.1.1. Metal Ouro

O ouro, representado pelo símbolo Au, é o terceiro elemento da família 1B, possui número atômico igual a 79 e massa atômica igual a 196,97. Este metal possui 6 estados de oxidação (+1, +2, +3, +4, +5 e +7), porém, os estados de oxidação +1 e +3 são os mais comumente encontrados. Ademais, o ouro é tipicamente encontrado na natureza na forma de minério e o mesmo se encontra entre os 10 elementos menos abundantes na crosta terrestre com uma concentração de 0,004 mg/kg. Devido à sua escassez, beleza e resistência à corrosão este material apresenta alto valor comercial (CLEMENTE, 2010).

O ouro é conhecido por sua maleabilidade, maciez, alta ductibilidade, reflexibilidade, condutividade térmica e elétrica e também por sua coloração brilhosa. Além disso, este metal é quimicamente inerte a maioria das substâncias que ocorrem naturalmente. Ademais, suas

propriedades físicas e químicas tornaram este metal essencial em diversas áreas tais como: odontologia, medicina, nanotecnologia e indústrias eletroeletrônicas (CLEMENTE, 2010).

Apesar de ser considerado relativamente não prejudicial à saúde humana, o ouro pode induzir dermatites quando em contato com a pele. Com relação ao meio ambiente, pouco se conhece a respeito do impacto ambiental de altas concentrações de ouro (CLEMENTE, 2010).

2.1.2. Metal Prata

A prata, metal de transição representada pelo símbolo Ag, é o segundo elemento da família 1B da tabela periódica, possui número atômico 47 e massa atômica de 107,87. Este metal, um dos primeiros metais conhecidos e valorizados pelo homem, é encontrado na natureza na forma de minérios. Adicionalmente, a prata é o metal mais reativo entre os metais nobres e pode ser encontrada em três estados de oxidação (Ag^{+1} , Ag^{+2} e Ag^{+3}), sendo que o íon prata monovalente é a única forma ambientalmente significativa, ou seja que causa danos severos ao meio ambiente e aos seres humanos. Com relação à produção mundial de prata, cerca de 80-85% da prata é recuperada de sulfureto e de minérios de sulfureto oxidado e 15-20% da prata é produzida principalmente a partir de minérios. De acordo com estimativas, a produção de prata em 2008 foi de 20.900 toneladas (CLEMENTE, 2010).

A excelente maleabilidade, ductibilidade, condutividade térmica e elétrica, resistência à oxidação, ação antimicrobiana e brilho da prata são características que tornam este metal muito importante para a humanidade (JINTAKOSOL e NITAYAPHAT, 2016). Algumas das suas principais aplicações são na produção de amálgamas dentárias, espelho de vidro prateado, baterias, rolamentos de manga em motores de aeronaves militares de alto desempenho, catalisadores para a produção de formaldeído e oxidação de etileno em escala industrial (CLEMENTE, 2010), equipamentos eletrônicos, jóias e materiais revestidos (JINTAKOSOL e NITAYAPHAT, 2016).

2.1.3. Metal Platina

A platina (Pt), metal de transição pertencente a família 8B da tabela periódica, de número atômico 78 e massa atômica de 195,084, é normalmente encontrada combinada com outros metais como irídio, ósmio ou níquel (BESSARABOV, 2012). Este elemento quando combinado

com outros compostos apresenta os estados de oxidação +2 ou +4 e na sua forma natural a platina é uma mistura dos isótopos platina 190 (0,0127%), platina 192 (0,78%), platina 194 (32,9%), platina 195 (33,8%), platina 196 (25,3%) e platina 198 (7,21%) (ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2015). Com relação ao seu fornecimento, cerca de 80% da demanda mundial por este metal é suprida pela África do Sul (BESSARABOV, 2012).

A platina apresenta como características maciez, ductibilidade, alto ponto de fusão e resistência à corrosão, a compostos químicos e resistência elétrica. Com relação a sua aplicação, a platina é utilizada como catalisador na indústria química, conversor catalítico na indústria automobilística, componentes elétricos na indústria de eletro eletrônica, manufatura de equipamentos de laboratório, joalherias e na indústria médica (eletrodos, odontologia e como componente de algumas drogas anticâncer) (BESSARABOV, 2012).

2.1.4. Metal Paládio

O paládio (Pd), metal de transição pertencente à família 8B da tabela periódica, de número atômico 46 e massa atômica de 106,420, pode ser encontrado em minérios combinado com os metais ródio, rutênio, platina, ósmio, irídio, níquel e cobre (COTTON, 1997).

Similarmente à platina, o paládio apresenta como características maleabilidade, alto ponto de fusão e resistência à corrosão (EVANS, 1990). Ademais, o paládio tem vasta aplicação nos circuitos elétricos, na indústria eletroeletrônica, e nas ligas dentárias. Este metal é muito utilizado como catalisador nas indústrias química e automobilística (COTTON, 1997).

2.2. PROCESSOS DE REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Diversos métodos podem ser utilizados para remover metais preciosos presentes em efluentes líquidos. Métodos convencionais incluem troca iônica, extração líquido-líquido, separação por membranas e precipitação química (MACK *et al.*, 2007; RAMESH *et al.*, 2008; DAS, 2010). Estas técnicas apresentam desvantagens que muitas vezes inviabilizam sua implementação em escala industrial para a remoção de metais presentes em baixas concentrações. Tais desvantagens juntamente com a necessidade de métodos mais econômicos e eficazes para a recuperação de metais preciosos a partir de águas residuárias tem despertado o interesse de

muitos pesquisadores na busca por processos de tratamentos alternativos (MACK *et al.*, 2007). A bioadsorção é uma dessas alternativas. Volesky (2001) enfatiza que a bioadsorção é considerada uma das tecnologias mais promissoras que podem ser utilizadas para a recuperação de metais preciosos e para a remoção de metais tóxicos ou poluentes.

- **Troca iônica**

Na operação unitária de troca iônica, as espécies iônicas presentes em uma resina (de origem natural ou sintética) são substituídas por íons presentes na solução, os quais possuem uma maior afinidade pela resina (METCALF e EDDY, 2003). Assim, os íons presentes na solução são capturados pela resina enquanto que os íons presentes na resina são transferidos para a solução. A resina é denominada resina aniônica ou catiônica quando as espécies iônicas trocadas são ânions ou cátions, respectivamente (HUBICKI *et al.*, 2015). Na recuperação de metais preciosos, o uso de diversas resinas de troca iônica foi reportado na literatura (MAKISHIMA *et al.*, 2001; JAYASINGHE *et al.*, 2005; HUBICKI *et al.*, 2008; PILSNIAK-RABIEGA e TROCHIMCZUK, 2014). Apesar de ser efetivo na remoção de metais, o alto custo deste processo torna-o inviável no tratamento de água ou efluentes em baixas concentrações em escala industrial (WANG e CHEN, 2006).

- **Extração com solvente**

Na extração com solvente, os metais são transferidos do efluente para uma fase líquida conhecida como solvente. Para que a transferência ocorra, os metais devem possuir uma maior afinidade pelo solvente do que pelo efluente. As vantagens deste processo são a alta eficiência de separação e o reduzido tempo necessário para que a separação ocorra. Em contrapartida, devido às suas características químicas e físicas semelhantes, a dificuldade em separar e purificar somente um entre vários dos metais preciosos possivelmente presentes em uma mistura multicomposta é a principal limitação do processo (WEI *et al.*, 2016).

- **Precipitação química**

A precipitação química é uma operação unitária na qual o efluente a ser tratado é colocado em contato, sob agitação e por determinado tempo, com um agente químico, o qual promove uma mudança no estado físico dos sólidos dissolvidos e suspensos (METCALF e

EDDY, 2003), ou seja, o agente químico faz com que os íons metálicos que se encontram dissolvidos no efluente, passem a ser insolúveis no mesmo, formando uma fase sólida (WANG *et al.*, 2005). Em seguida, a fase sólida é separada da fase líquida através de uma etapa de separação física como, por exemplo, sedimentação e/ou filtração (ONCEL *et al.*, 2013). Para baixas concentrações de metal em um meio aquoso (de 1 a 100 mg/L) este método não é efetivo. Além disso, são geradas grandes quantidades de resíduos de difícil tratamento (WANG e CHEN, 2006). Metcalf e Eddy (2003) relatam que o manuseio e a disposição dos resíduos gerados no processo de precipitação química é uma das principais dificuldades de operação do processo.

- **Separação por membranas**

Os processos de separação por membranas são classificados de acordo com a força motriz utilizada durante o processo de separação. Osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração utilizam o gradiente de pressão como força motriz enquanto a eletrodialise utiliza a diferença de potencial elétrico como força motriz. Os processos nos quais a pressão é a força motriz são diferenciados pelo tamanho dos poros da membrana, que resulta em uma seletividade por tamanho de partícula para cada processo e a pressão que deve ser aplicada para promover a separação (NATH, 2017). No funcionamento prático da osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração, a mistura é forçada a passar através de um conjunto de membranas instalado no interior de uma câmara devido ao gradiente de pressão. Parte da corrente de alimentação passa pela membrana (formando o permeado) e a outra parte da corrente de alimentação fica retida na parte superior da membrana (formando o concentrado) (NATH, 2017).

Na eletrodialise membranas carregadas positivamente (catiônica) e negativamente (aniônica) são instaladas de forma alternada entre os eletrodos do anodo e catodo. Uma diferença de potencial é estabelecida entre o anodo e o catodo e durante a passagem da solução iônica pelas membranas os cátions da solução são atraídos para as membranas carregadas negativamente, enquanto os ânions da solução são atraídos pelas membranas carregadas positivamente de forma que são formadas duas correntes, uma corrente de permeado (pobre em íons) e uma corrente de concentrado salino (rica em íons) (BAKER *et al.* 1991). Apesar de produzir um permeado de alta qualidade, o alto custo das membranas e a necessidade de limpeza ou troca das mesmas tornam o processo inviável em escala industrial (WANG e CHEN, 2006).

- **Bioadsorção**

Bioadsorção é um termo que se refere ao processo de adsorção onde o adsorvente utilizado, neste caso denominado bioadsorvente, é proveniente de material biológico incluindo microrganismos vivos ou mortos e seus componentes, algas, vegetais, resíduos industriais, resíduos agrícolas e resíduos naturais (VOLESKY, 1990; FOMINA e GADD, 2014). Nos últimos anos, diversos bioadsorventes têm sido propostos e investigados na remoção de metais nobres presentes em efluentes aquosos. Alguns exemplos reportados na literatura são: resíduo da extração do alginato para recuperação de Au^{3+} (ROMERO-GONZÁLES *et al.*, 2003), quitosana modificada quimicamente para recuperação de Au^{3+} e Ag^+ (DONIA *et al.*, 2007), resina de quitosana para recuperação de Pt^{4+} , Pd^{2+} e Au^{3+} (FUJIWARA *et al.*, 2007), palha de cevada e casca de arroz para recuperação de Pt^{4+} , Pd^{2+} e Au^{3+} (CHAND *et al.*, 2009), alga marrom para recuperação de Au^{3+} (MATA *et al.*, 2009) e semente da uva para recuperação de Pt^{4+} , Pb^{2+} e Au^{3+} (INOUE *et al.*, 2015). As principais vantagens do processo de bioadsorção são o seu baixo custo, alta eficiência, facilidade de operação e pequena demanda de área (BHATNAGAR *et al.*, 2010; HASHEMI, 2013; ISMAIL *et al.*, 2013; LUPUL *et al.*, 2015). Além disso, este processo é considerado como uma das técnicas mais eficientes na remoção de metais presentes em efluentes em baixas concentrações, o que o torna vantajoso principalmente quando se deseja atender os padrões de lançamento exigidos pela legislação ambiental. A Tabela 2.1 representa diversos tipos de bioadsorventes utilizados para a remoção dos íons metálicos Ag^{1+} , Au^{3+} , Pd^{2+} e Pt^{4+} e a capacidade máxima de bioadsorção.

Tabela 2.1- Bioadsorventes investigados na remoção de Ag^{1+} , Au^{3+} , Pd^{2+} e Pt^{4+} .

Metal	Bioadsorvente	Q_{max} (mg/g)	Referências
Ag^{+}	Resina de quitosana quimicamente modificada	226,5	DONIA <i>et al.</i> , 2007
	<i>Aspergillus niger</i>	97,1	AKTHAR <i>et al.</i> , 1995
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	41,7	SIMMONS e SINGLETON, 1996
Au^{3+}	Sericina em pó	196,9	CHEN <i>et al.</i> , 2011
	Quitosana em pó	590,9	CHEN <i>et al.</i> , 2011
	Partículas de alginato de cálcio	290,0	TORRES <i>et al.</i> , 2005
Pd^{2+}	Partículas de quitosana reticulada com glutaraldeído	180,0	RUIZ <i>et al.</i> , 2000
	<i>Bacillus licheniformis</i>	224,8	LIU <i>et al.</i> , 2000
	Resina de quitosana reticulada com glicina modificada	120,4	RAMESH <i>et al.</i> , 2008
Pt^{4+}	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> (imobilizada)	44,0	XIE <i>et al.</i> , 2003
	Partículas de quitosana reticulada com glutaraldeído	304,1	GUIBAL <i>et al.</i> , 2000
	<i>D. fructosivorans</i>	32,3	VARGAS <i>et al.</i> , 2004

Além dos bioadsorventes citados anteriormente, outro material que tem sido investigado e tem se mostrado promissor para a remoção de íons metálicos nobres de efluentes são as partículas de sericina e alginato. No estudo de afinidade metálica de partículas de sericina e alginato realizado por Silva *et al.* (2017b), os autores obtiveram um percentual de remoção de aproximadamente 99% e 88% para os íons metálicos nobres ouro e paládio, respectivamente. Uma descrição mais detalhada sobre este bioadsorvente se encontra na Seção 2.7.

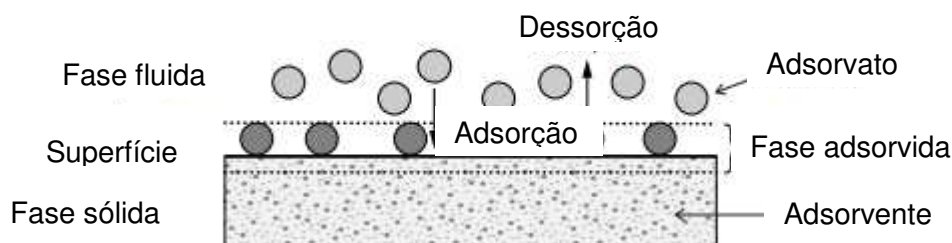
2.3. PROCESSO DE ADSORÇÃO

2.3.1. Considerações Gerais

A adsorção é uma operação unitária que consiste na transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida (gasosa ou líquida) para a superfície de uma fase sólida (MCCABE *et al.*, 2000), conforme ilustrado na Figura 2.1. Em outras palavras, o fenômeno da adsorção consiste em usar a capacidade adsortiva de um material sólido para remover

determinadas substâncias de uma fase fluida (REYNOLDS e RICHARDS, 1996) resultando na acumulação ou concentração das substâncias removidas na superfície interfacial ou fronteira das fases (KADIRVELU e GOEL, 2007). Os componentes que são transferidos para a fase sólida são denominados adsorvatos enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é conhecida como adsorvente (METCALF e EDDY, 2003). Já a dessorção consiste na remoção das moléculas de adsorvato da superfície do adsorvente (METCALF e EDDY, 2003), o que pode ser feito através de alterações nas propriedades da fase líquida como, por exemplo, da concentração, temperatura e pH.

Figura 2.1- Esquema do processo de adsorção (Traduzida de WORCH, 2012).



A adsorção pode ser classificada como física ou química dependendo da natureza das forças que unem o adsorvato ao adsorvente. Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, não há transferência de elétrons entre as fases, e, portanto, a natureza química do adsorvato não é modificada. As forças envolvidas são do tipo de Van der Waals (força de interação fraca) e devido a isso, o processo é normalmente rápido e reversível. Neste tipo de adsorção, as forças de atração entre o adsorvato e o adsorvente são maiores que as forças atrativas entre o adsorvato e as moléculas do fluido. Além disso, a adsorção física é dita ser inespecífica e não localizada, uma vez que ela ocorre em toda a superfície do adsorvente. Outras características importantes da fisissorção é que ela pode ocorrer em monocamadas ou multicamadas e frequentemente ocorre em baixas temperaturas (RUTHVEN, 1984; REYNOLDS e RICHARDS, 1996). Termodinamicamente, o calor envolvido na fisissorção está normalmente situado abaixo de 40 kJ/mol (KARA *et al.*, 2003), ou seja, da ordem de uma condensação/vaporização.

Já na adsorção química, também conhecida como quimissorção, ocorre uma reação química entre o adsorvente e o adsorvato proveniente da troca ou compartilhamento de elétrons

entre eles e esta reação é normalmente irreversível (REYNOLDS e RICHARDS, 1996). O tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente é bem mais forte que na fisissorção uma vez que novas ligações químicas são formadas. A quimissorção é altamente específica, ou seja, nem todos os adsorventes possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Assim, somente as moléculas capazes de se ligar nos sítios ativos do adsorvente serão adsorvidas quimicamente. Diferentemente da fisissorção, a quimissorção é localizada uma vez sua ocorrência é somente nos sítios ativos, ademais, a mesma pode ocorrer em amplas faixas de temperatura. Além disso, a quimissorção ocorre somente em monocamadas (RUTHVEN, 1984; REYNOLDS e RICHARDS, 1996). Neste tipo de adsorção, o calor de adsorção está entre 80 a 400 kJ/mol (MALEKI *et al.*, 2015).

O processo de adsorção pode ser realizado tanto em sistemas em batelada quanto em sistemas contínuos. Os sistemas em batelada são limitados ao tratamento de pequenos volumes enquanto os sistemas contínuos são preferíveis e frequentemente mais econômicos e eficazes em processos em larga escala. (AKSU e GÖNEN, 2006). No estudo da adsorção, é interessante previamente a realização dos testes em contínuo, realizar ensaios em batelada uma vez que a partir destes pode-se avaliar o efeito de parâmetros como o pH, temperatura, tempo de contato e concentração inicial com um consumo menor de reagentes comparativamente aos ensaios em contínuo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.3.2. Adsorventes

A escolha do material adsorvente é fundamental quando se deseja estudar a remoção de um determinado componente através do processo de adsorção. Tal escolha influencia diretamente na viabilidade econômica e na eficiência do processo. É desejável que o adsorvente sólido possua grande área superficial interna, alta seletividade, alta capacidade adsortiva, disponibilidade a um baixo custo e alta resistência mecânica. Além disso, o material adsorvente deve ser facilmente regenerado e o mesmo não deve perder sua capacidade adsortiva rapidamente após ciclos contínuos de regeneração (DO, 1998; RICHARDSON *et al.*, 2002).

O carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, as zeólitas e os polímeros sintéticos são os principais adsorventes comerciais utilizados industrialmente (DO, 1998; METCALF e EDDY,

2003; RUTHVEN, 1984). A descrição da forma de obtenção e as principais aplicações destes adsorventes estão resumidas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Descrição da forma de obtenção e principais aplicações dos adsorventes comerciais.

Adsorvente	Produção	Principais aplicações	Referências
Carvão ativado	Decomposição térmica de madeira, cascas de vegetais, carvão, dentre outros.	Adsorção de compostos orgânicos e metais	GEANKOPLIS, 2003; GUPTA <i>et al.</i> , 2011; TADDA <i>et al.</i> , 2016
Sílica gel	Tratamento ácido de solução de silicato de sódio com posterior etapa de secagem.	Desidratação de gases e líquidos e fracionamento de hidrocarbonetos.	SISCAR <i>et al.</i> , 1996; GEANKOPLIS, 2003; HUANG <i>et al.</i> , 2018
Alumina ativada	Aquecimento de óxido de alumínio hidratado.	Desidratação de gases e líquidos.	SISCAR <i>et al.</i> , 1996; GEANKOPLIS, 2003;
Zeólitas	Cristalização de alumino-silicatos.	Secagem de fluidos, separação de hidrocarbonetos e misturas, dentre outras aplicações.	SISCAR <i>et al.</i> , 1996; GEANKOPLIS, 2003;
Polímeros sintéticos ou resinas	Polimerização de dois monômeros tais como estireno e divinilbenzeno ou ésteres acrílicos.	Adsorção de compostos orgânicos apolares ou polares de solução aquosa.	GEANKOPLIS, 2003;

Com relação ao tamanho dos poros, um material adsorvente sólido pode ser classificado como microporoso, mesoporoso, macroporoso ou nanoporoso. De acordo com a IUPAC (1982), diâmetros dos poros menores que 2 nm caracterizam materiais microporosos, diâmetros dos poros entre 2 e 50 nm são típicos de materiais com estrutura mesoporosa e diâmetro dos poros maiores que 50 nm são encontrados em materiais macroporosos (SING *et al.*, 1985). Adicionalmente, em 2015 a IUPAC definiu que materiais nanoporosos possuem diâmetros dos poros que incluem as três categorias citadas anteriormente, porém com um limite superior de até ~100 nm (THOMMES *et al.*, 2015).

O carvão ativado convencional tem sido o adsorvente mais utilizado na remoção de contaminantes orgânicos e metais de efluentes por apresentar grande capacidade de adsorção. Este adsorvente é normalmente obtido a partir da queima de matérias-primas de origem vegetal em ambiente com baixo teor de oxigênio, e, portanto, as suas características podem variar muito dependendo da fonte vegetal e das condições utilizadas no processo de queima. Este carvão é constituído majoritariamente de carbono, e é conhecido pela sua alta porosidade, sua grande superfície intraparticular e também por suas várias aplicações bem como na separação de dióxido de enxofre dos gases de chaminés, catalisador, desodorante dentre outras. Uma vez ativado, ele dispõe de uma porosidade interna semelhante a uma rede de túneis que se dividem em canais menores, e assim sucessivamente. Além disso, este carvão possui estrutura tipicamente microporosa (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997).

Apesar de os adsorventes comerciais citados apresentarem alta capacidade adsorvente, o seu uso tem sido desestimulado por apresentarem algumas limitações, como por exemplo, o alto custo de obtenção, a dificuldade de regeneração e a redução significativa da capacidade adsorvente após ciclos contínuos de regeneração. Portanto, recentemente, em substituição aos adsorventes comerciais, uma diversidade de bioadsorventes abundantes e de baixo custo tem sido proposta e investigada para o tratamento de efluentes (FERREIRA *et al.*, 2015). Algas (ROMERO-GONZÁLES *et al.*, 2003; MATA *et al.*, 2009), quitosana (DONIA *et al.*, 2007; FUJIWARA *et al.*, 2007), casca de arroz (CHAND *et al.*, 2009) e semente da uva (INOUE *et al.*, 2015) são alguns exemplos de bioadsorventes investigados na remoção de metais preciosos de efluentes. Outro material bioadsorvente que tem sido investigado nos últimos anos e tem se mostrado promissor para a remoção de íons metálicos de efluentes são as partículas de sericina e alginato, que serão descritas na Seção 2.7.

2.4. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO

A avaliação preliminar de um processo de adsorção, assunto abordado nesta seção, pode ser realizada através dos testes em sistema estático. A partir destes ensaios é possível obter informações acerca da cinética, do equilíbrio e da termodinâmica de adsorção, com um consumo menor de reagentes comparativamente aos ensaios em sistema dinâmico. Os resultados obtidos

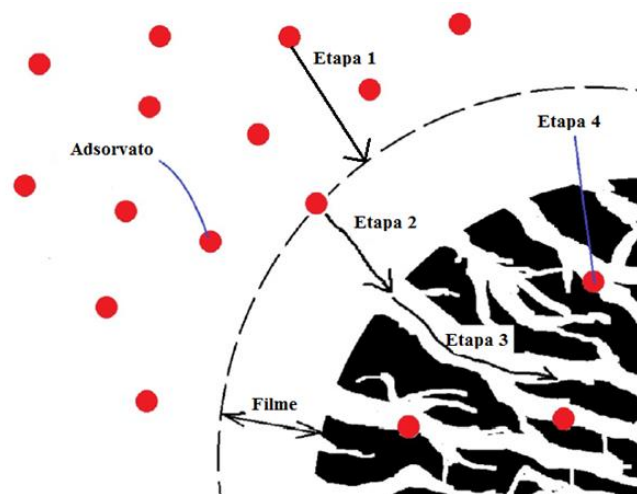
em meio estático auxiliam na utilização dos sistemas dinâmicos e na compreensão dos mecanismos envolvidos no processo.

2.4.1. Estudo da Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção fornece informações importantes no que se refere à eficiência e a viabilidade econômica do processo (GHANIZADEH & ASGARI, 2011) e também sobre o comportamento adsorvente-adsorvato. Expressa como a taxa de remoção do adsorvato em relação ao tempo, a cinética de adsorção fornece informações importantes acerca do possível mecanismo de adsorção envolvido no processo. Temperatura, pH, concentração inicial de adsorvato na fase fluida e tamanho e área superficial das partículas de adsorvente são fatores que influenciam diretamente na cinética de um processo de adsorção (MASEL, 1996).

O processo de adsorção ocorre em quatro etapas consecutivas (METCALF e EDDY, 2003; WORCH, 2012), conforme ilustrado na Figura 2.2.

Figure 2.2- Etapas envolvidas no processo de adsorção (Adaptada de TAN *et al.*, 2017).



Etapa 1- Transporte das moléculas do adsorvato contidas no meio fluido para a fronteira do filme de líquido estagnado que envolve o adsorvente. Este transporte ocorre por advecção como resultado do movimento do fluido.

Etapa 2- Difusão no filme ou difusão externa: as moléculas de adsorvato são transportadas através do filme de líquido estagnado até a entrada dos poros do adsorvente por difusão. A ocorrência da difusão se dá devido ao gradiente de concentração e a mesma ocorre no sentido da maior concentração para a menor concentração.

Etapa 3- Difusão intrapartícula ou difusão interna: transporte do adsorvato através do poro por difusão molecular e/ou por difusão ao longo da superfície do adsorvente.

Etapa 4- Adsorção: as moléculas de adsorvato interagem com os sítios de adsorção resultando na ligação química e/ou física dos mesmos aos sítios de adsorção. A etapa de adsorção pode ocorrer tanto na superfície externa do adsorvente quanto na superfície interna do adsorvente (poros).

Cada uma das etapas do processo de adsorção oferece resistência à transferência de massa das moléculas de adsorvato presentes no fluido para os sítios de adsorção presentes na superfície interna do adsorvente (RICHARDSON *et al.*, 2002; METCALF e EDDY, 2003). A taxa de adsorção total é determinada pela soma das resistências oferecidas por todas as etapas do processo adsorptivo (AMANULLAH *et al.*, 2000) e esta determina o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido (WORCH, 2012).

Diante disso, a aplicação de modelos cinéticos como pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, modelo de Boyd e modelo de transferência de massa no filme externo a dados obtidos experimentalmente nos estudos cinéticos, são essenciais para a determinação da etapa limitante, portanto controladora do processo e conseqüentemente auxiliam no entendimento do mecanismo envolvido no processo.

A partir do conhecimento da etapa limitante do processo, é possível reduzir ou eliminar a resistência oferecida por esta etapa e conseqüentemente aumentar a taxa de adsorção. Nos casos em que a difusão externa é a etapa limitante, pode-se aumentar a velocidade de agitação, o que implica na redução da espessura do filme e facilita o transporte do adsorvato através do filme, conseqüentemente, reduzindo a resistência ao transporte do adsorvato através do filme. Já nos casos em que a difusão intrapartícula é a etapa controladora, pode-se reduzir a granulometria do material adsorvente, o que facilita a difusão do adsorvato através do poro e conseqüentemente reduz a resistência à difusão interna (FROMENT, 1975).

- **Modelo de pseudoprimeira ordem**

O modelo de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren (1898), foi um dos primeiros modelos cinéticos sugeridos para a adsorção de um soluto em fase líquida na superfície de uma fase sólida. Lagergren (1898) ao investigar o processo de adsorção de ácido oxálico e ácido malônico em carvão, baseado nas curvas de q_t versus t obtidas, observou que a adsorção ocorreu muito rapidamente nos primeiros minutos, depois variou vagarosamente até o atingimento do equilíbrio, o qual ocorreu em poucas horas. Para descrever este comportamento, as Equações 2.1 e 2.2 foram propostas. Este modelo tem sido amplamente utilizado na descrição de diversos processos de adsorção de poluentes de efluentes (QIU *et al.*, 2009) e o mesmo baseia-se na capacidade adsortiva dos sólidos.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.1)$$

Em que:

q_e e q_t são as quantidades de soluto adsorvidas no sólido no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mmol/g); t é o tempo (min) e k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (1/min).

Integrando-se a Equação 2.1 e aplicando-se as condições de contorno ($q_t = 0$ mmol/g em $t = 0$ min e $q_t = q_e$ em $t = t$) resulta na Equação 2.2.

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (2.2)$$

A constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (k_1) é relatada como sendo função das condições empregadas no processo adsortivo, tais como concentração inicial da fase fluida, temperatura, pH e tamanho da partícula de adsorvente. De acordo com Tan e Hameed (2017) espera-se que o valor da constante k_1 diminua com o aumento da concentração inicial na fase fluida, uma vez que $1/k_1$ é o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido e, logo, um tempo maior é necessário para que o mesmo seja atingido (menor valor de k_1) ao se aumentar a concentração inicial da fase fluida. Além disso, espera-se que o valor de k_1 aumente com a redução do tamanho da partícula de adsorvente.

- **Modelo de pseudossegunda ordem**

O modelo de pseudossegunda ordem, assim como o modelo de pseudoprimeira ordem, baseia-se na capacidade adsorptiva dos sólidos. A Equação 2.3 representa este modelo (HO e MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Em que:

q_e e q_t são as quantidades de soluto adsorvidas no sólido no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mmol/g); t é o tempo (min) e k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem (g/mmol.min).

Integrando-se a Equação 2.3 e aplicando-se as condições de contorno ($q_t = 0$ mmol/g em $t = 0$ min e $q_t = q_t$ em $t = t$) resulta na Equação 2.4.

$$\frac{q_t}{q_e} = \frac{k_2 \cdot q_e \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (2.4)$$

- **Modelo de difusão intrapartícula**

O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) descreve bem o mecanismo do processo de adsorção quando a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade do processo. Nestes casos, os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem não podem ser aplicados. A Equação 2.5 representa este modelo.

$$q_t = K_d \cdot t^{0,5} + C \quad (2.5)$$

Em que:

q_t é a quantidade de soluto adsorvida no adsorvente no tempo t (mmol/g); t é o tempo (min); K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula (mmol/g.min^{0,5}) e C é uma constante relacionada à resistência à difusão.

Para este modelo, ao se plotar o gráfico de q_t versus $t^{0.5}$, uma reta é obtida se a difusão intrapartícula estiver envolvida no processo de adsorção. Nos casos em que a reta passar pela origem, pode-se dizer que a difusão intrapartícula é a única etapa limitante do processo, e caso contrário, outro mecanismo pode estar envolvido no processo (MAGDY e ALTAHER, 2018). Os valores dos parâmetros K_d e C podem ser obtidos através do coeficiente angular e do coeficiente linear da reta, respectivamente. A partir da constante C , é possível ter uma idéia sobre a espessura da camada limite sendo que quanto maior o seu valor, mais espessa é a camada limite. Vale ressaltar que a curva obtida pode ser composta de vários segmentos de reta. Cada um desses segmentos representa uma etapa diferente do processo de adsorção (CHEN *et al.*, 2003).

De acordo com Weber e Morris (1963) se o primeiro segmento de reta, referente aos estágios iniciais do processo de adsorção, apresentar coeficiente linear igual a zero o processo de adsorção é controlado pela difusão no poro. Em contrapartida, um coeficiente linear diferente de zero indica que a difusão no filme controla o processo.

- **Modelo de Boyd**

O modelo de Boyd, representado pelas Equações 2.6 a 2.8 é muito utilizado com o objetivo de determinar se a etapa lenta do processo de adsorção é a difusão intrapartícula ou a difusão externa (BOYD *et al.*, 1947).

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-B_t) \quad (2.6)$$

Se $F < 0,85$:

$$B_t = \pi \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\pi}{3} F} \right)^2 \quad (2.7)$$

Se $F > 0,85$

$$B_t = -0,4977 \cdot -\ln(1 - F) \quad (2.8)$$

Em que:

q_t e q_e são as quantidade de soluto adsorvida no adsorvente no tempo t e no equilíbrio, respectivamente (mmol/g); F corresponde a fração de soluto adsorvido em qualquer tempo e B_t é uma função matemática de F .

Ao se plotar o gráfico de B_t versus t é possível determinar a etapa limitante do processo de adsorção. A difusão intrapartícula é considerada a etapa lenta do processo quando é obtida uma reta que passa pela origem. Em contrapartida, se for obtida uma reta e a mesma não passar pela origem é um indicativo de que a difusão externa (BOYD *et al.*, 1947) ou uma combinação da difusão externa com a difusão intrapartícula (YAO e CHEN, 2017) controla o processo.

O coeficiente efetivo de difusão intrapartícula D_i (cm^2/min) pode ser estimado a partir da Equação 2.9 (Gupta *et al.*, 2003)

$$\alpha = \frac{\pi^2 D_i}{R_b^2} \quad (2.9)$$

Em que:

R_b é o raio do bioadsorvente (cm) e α é o coeficiente angular obtido do gráfico de B_t versus t .

- **Modelo de transferência de massa no filme externo**

O modelo de transferência de massa no filme externo considera que a etapa limitante do processo é a transferência de massa do soluto através do filme externo formado sobre a superfície da partícula do adsorvente. Este modelo assume as seguintes hipóteses (PURANIK *et al.*, 1999):

- ✓ As partículas de adsorvente apresentam formato esférico e superfície uniforme;
- ✓ A concentração do soluto na fase fluida é homogênea;
- ✓ A difusão intrapartícula é negligenciada;
- ✓ O equilíbrio entre o soluto na interface e o soluto presente na partícula de adsorvente é rapidamente estabelecido;
- ✓ Volume constante;
- ✓ O processo de bioadsorção é isotérmico e pode ser descrito pela isoterma de Langmuir ou Freundlich.

A taxa de transferência de massa no filme externo ($\frac{dC}{dt}$), representada pela Equação 2.10, é proporcional a força motriz da adsorção na superfície da partícula. Assumindo a condição de equilíbrio na interface entre a fase fluida e a partícula de adsorvente, a Equação 2.10 se torna a Equação 2.11 (PURANIK *et al.*, 1999).

$$\frac{dC}{dt} = -K_{TM} \cdot a \cdot [C(t) - C_P(t)] \quad (2.10)$$

$$\frac{dC_P}{dt} = \frac{K_{TM} \cdot a \cdot V}{m \cdot q_{max} \cdot k_L} [1 + k_L C_P(t)]^2 [C(t) - C_P(t)] \quad (2.11)$$

Em que:

K_{TM} é o coeficiente de transferência de massa no filme externo (m/s); a é a área superficial específica do adsorvente (m^2/m^3); $C(t)$ é a concentração de soluto na fase fluida no tempo t (mmol/L); $C_P(t)$ é a concentração do soluto na interface líquido-partícula de bioadsorvente (mmol/L); V é o volume da solução (L); m é a massa de adsorvente (g); q_{max} é a capacidade de adsorção máxima do adsorvente (mmol/g) e k_L é a constante da isoterma de Langmuir (L/mmol).

2.4.2. Isotermas de Adsorção

Informações sobre o equilíbrio são essenciais para o estudo e o entendimento de um processo de adsorção. Tais informações podem ser obtidas através da construção de isotermas, as quais fornecem uma relação de equilíbrio entre a concentração de adsorvato na fase fluida (C_e) e a sua concentração na fase sólida (q_e).

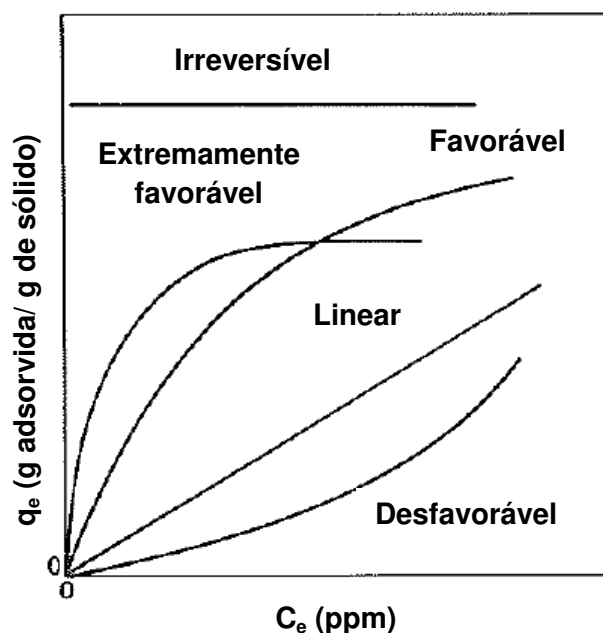
As isotermas de adsorção podem ser construídas colocando-se o adsorvato em contato com o adsorvente sob agitação e em diferentes razões sólido-líquido por um tempo suficientemente longo para que o equilíbrio seja atingido (REYNOLDS e RICHARDS, 1996).

A capacidade que um adsorvente tem de adsorver um determinado adsorvato pode ser avaliada através da interação de três propriedades: a concentração de adsorvato na fase fluida, a concentração de adsorvato na fase sólida e a temperatura do sistema. Fixando-se uma dessas propriedades, as outras duas podem ser correlacionadas. Assim, quando a temperatura é fixada, pode-se relacionar graficamente a concentração de adsorvato na fase fluida com a sua concentração na fase sólida através das isotermas de adsorção (RICHARDSON *et al.*, 2002).

Dependendo da relação existente entre a concentração de adsorvato nas fases fluida e sólida, as isotermas de adsorção podem ser classificadas em cinco tipos diferentes: isoterma linear, isoterma favorável, isoterma extremamente favorável, isoterma desfavorável e isoterma irreversível (MCCABE *et al.*, 2000). Estes tipos de isotermas estão ilustradas na Figura 2.3.

A isoterma linear mostra que a quantidade de adsorvato adsorvida é proporcional a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. As isotermas favorável e extremamente favorável indicam que uma alta quantidade de adsorvato é adsorvida para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Já a isoterma desfavorável mostra que a adsorção não é favorável uma vez que mesmo em altas concentrações de adsorvato na fase fluida quantidades insatisfatórias de adsorvato são adsorvidas. Este tipo de isoterma é raro, porém sua compreensão pode ajudar a entender o processo de regeneração. Enquanto isso, a isoterma irreversível indica que a quantidade de adsorvato adsorvida independe da concentração de equilíbrio do mesmo na fase fluida (MCCABE *et al.*, 2000).

Figura 2.3- Isotermas de adsorção (Adaptada de MCCABE *et al.*, 2000).



No ano de 2015 uma nova classificação das isotermas de fisissorção foi proposta no relatório técnico da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). Nesta reclassificação, as isotermas foram divididas em 8 tipos, conforme ilustrado na Figura 2.4.

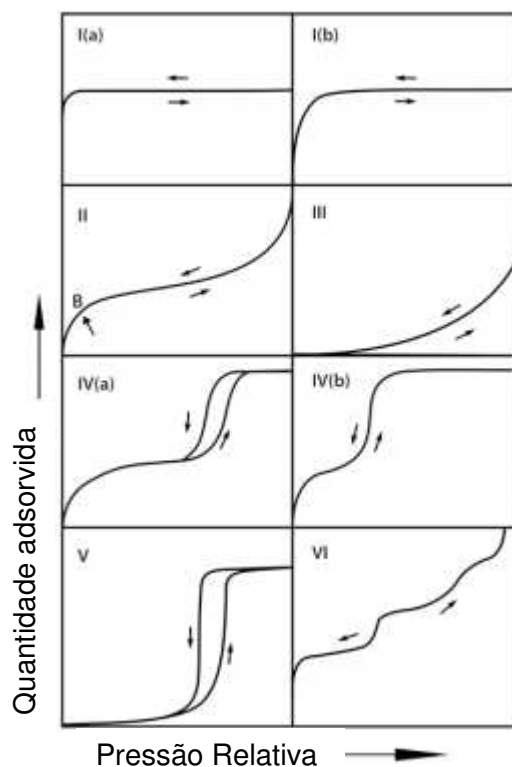
As isotermas reversíveis do Tipo I são tipicamente observadas em materiais adsorventes microporosos com superfície externa relativamente pequena. Caso o adsorvente apresente principalmente microporos estreitos (largura ~ 1 nm) uma isoterma Tipo I (a) é obtida. Em contrapartida, se o material adsorvente apresentar microporos mais largos e possivelmente

mesoporos estreitos (largura $\sim 2,5$ nm) uma isoterma do Tipo I (b) é observada (THOMMES *et al.*, 2015).

A isoterma reversível do Tipo II é característica de materiais adsorventes não porosos ou macroporosos e diferentemente da isoterma do Tipo I, não apresentam um limite de adsorção. A presença do ponto de inflexão B indica que a adsorção ocorre inicialmente em monocamada seguida por adsorção em multicamadas (THOMMES *et al.*, 2015).

Assim como a isoterma do Tipo II, a isoterma do Tipo III é típica de materiais adsorventes não porosos ou macroporos. Porém, não há formação de uma monocamada uma vez que o ponto de inflexão B não está presente. Adicionalmente, as interações entre o adsorvato e o adsorvente são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas se aglomeram em torno dos sítios mais favoráveis na superfície do adsorvente (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 2.4- Classificação das isotermas de fisissorção (THOMMES *et al.*, 2015).



As isotermas do Tipo IV são específicas de materiais adsorventes mesoporosos onde a adsorção inicial em monocamada e multicamada na parede dos poros é seguida de condensação. A presença de um patamar de saturação de comprimento variável é típica deste tipo de isoterma.

A isoterma do Tipo IV (a) indica a ocorrência de condensação capilar acompanhada de histerese. A histerese é um fenômeno que ocorre quando o tamanho do poro excede um valor crítico de largura, o qual depende do sistema de adsorção e da temperatura. Logo, na histerese observa-se que há uma diferença das pressões de saturação na condensação e na evaporação no interior dos poros, ou seja, quando há ocorrência de histerese as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem. Já a isoterma do Tipo IV (b), completamente reversível, é obtida para adsorventes que apresentam mesoporos de menor largura ou quando os mesoporos apresentam formato cônico ou cilíndrico com extremidades fechadas (THOMMES *et al.*, 2015)..

A isoterma do Tipo V indica uma interação fraca entre o adsorvente e o adsorvato e a também a ocorrência de histerese. Além disso, esse tipo de isoterma é frequentemente observado na adsorção de água em adsorventes microporosos e mesoporosos hidrofóbicos. Finalmente, a isoterma do Tipo VI indica a ocorrência de adsorção camada por camada em superfícies não porosas e altamente uniformes (THOMMES *et al.*, 2015).

Existem vários modelos teóricos ou empíricos que foram desenvolvidos para representar as isotermas obtidas em um processo de adsorção (EL-NAAS *et al.*, 2010), porém, os modelos mais conhecidos e utilizados na descrição do comportamento do processo de adsorção de um soluto em fase aquosa são os modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

- **Modelo de Isoterma de Langmuir**

O modelo de Langmuir (1918) foi desenvolvido teoricamente para a adsorção de gases considerando-se um sistema de adsorção altamente idealizado, no qual as seguintes hipóteses foram assumidas (REYNOLDS e RICHARDS, 1996; RICHARDSON *et al.*, 2002; METCALF e EDDY, 2003):

- ✓ O processo de adsorção é reversível;
- ✓ A adsorção ocorre em sítios discretos e em monocamada;
- ✓ O número de sítios de adsorção disponíveis na superfície do material é fixo e todos possuem a mesma energia independentemente das espécies e quantidade adsorvida;
- ✓ Cada sítio de adsorção disponível pode acomodar apenas uma molécula;
- ✓ Moléculas adsorvidas não migram para outro sítio disponível na superfície;
- ✓ As moléculas adsorvidas não interagem entre si;

- ✓ A taxa na qual a adsorção procede é proporcional ao número de sítios vazios disponíveis na superfície e a concentração de adsorvato na fase fluida;
- ✓ A velocidade de dessorção depende somente da quantidade de moléculas adsorvidas;
- ✓ Na condição de equilíbrio dinâmico, a taxa de adsorção de moléculas na superfície é igual à taxa de dessorção de moléculas da superfície.

A hipótese de adsorção em monocamada é a maior fonte de erros do modelo de Langmuir para a descrição de sistemas de adsorção onde o processo se dá por fisissorção, uma vez que ela pode ocorrer tanto em monocamada quanto em multicamadas. Já a hipótese de os sítios ativos possuírem a mesma energia independentemente das espécies e quantidade adsorvida é a maior idealização do modelo para a descrição de sistemas de adsorção onde o processo se dá por quimissorção, uma vez que neste caso pode haver interações entre as moléculas que compõem o filme adsorvido. O modelo de Langmuir é descrito pela Equação 2.12.

$$q_e = \frac{k_L \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + (k_L \cdot C_e)} \quad (2.12)$$

Em que:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mmol/g); $q_{máx}$ é a constante de Langmuir que expressa a quantidade máxima de adsorvato adsorvida para uma cobertura total dos sítios disponíveis na formação da monocamada (mmol/g); k_L é uma constante denominada coeficiente de adsorção de Langmuir que relaciona a taxa de adsorção com a taxa de dessorção (L/mmol); C_e é a concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mmol/L) (RUTHVEN, 1984).

A característica essencial da isoterma de Langmuir para um determinado sistema pode ser obtida através da constante adimensional conhecida como fator de separação ou parâmetro de equilíbrio (R_L) dado pela Equação 2.13 (HALL *et al.*, 1966).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L \cdot C_o} \quad (2.13)$$

Em que:

C_o é a maior concentração inicial da fase fluida utilizada na construção da isoterma (mmol/L) e k_L é a constante de Langmuir (L/mmol).

O valor de R_L indica o tipo de isoterma obtido para o sistema. Assim, para $R_L > 1$ a adsorção não é favorável, $R_L = 1$ a adsorção é linear, $0 < R_L < 1$ a adsorção é favorável e $R_L = 0$ a adsorção é irreversível (HALL *et al.*, 1966).

- **Modelo de Isoterma de Freundlich**

A isoterma de Freundlich é um modelo empírico que foi desenvolvido inicialmente para a adsorção de gases e atualmente este modelo tem sido amplamente utilizado na descrição do processo de adsorção em soluções aquosas. Este modelo, proposto por Freundlich (1906), é uma forma limitada da isoterma de Langmuir e só é aplicável em faixas de pressão moderada e concentração limitada. Além disso, este modelo não prevê a saturação dos sítios, de tal forma que ele somente deve ser aplicado na faixa de concentração em que os parâmetros foram ajustados (SCHIMMEL, 2008). As seguintes hipóteses são assumidas (RUDZINSKI *et al.*, 1996; DO, 1998):

- ✓ A superfície do sólido é energeticamente heterogênea, de tal forma que sítios que possuem a mesma energia de adsorção (energia de interação entre o adsorvato e o adsorvente) são agrupados na mesma área da superfície do sólido;
- ✓ Pode-se interpretar a superfície do sólido como sendo dividida em várias áreas, cada uma com diferente energia de adsorção e que não interagem entre si;
- ✓ Em cada área da superfície do sólido, cada molécula de adsorvato se adsorve somente em um sítio de adsorção.

A Equação 2.14 representa o modelo de Freundlich.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.14)$$

Em que:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mmol/g); C_e é a concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mmol/L); K_f é o coeficiente de adsorção [(mg/g).(L/mg)^{1/n}] e n é o fator de heterogeneidade.

O parâmetro K_f caracteriza a força da adsorção e quanto maior o seu valor maior a capacidade adsorptiva do sólido. A unidade de K_f depende das unidades dos parâmetros q_e , C_e e n e portanto, caso necessário, tabelas de conversão de unidades se encontram disponíveis. Já o valor do fator de heterogeneidade influencia diretamente na curvatura da isoterma obtida, sendo que para valores de $1/n < 1$ uma isoterma favorável é obtida, para $1/n = 1$ obtém-se uma isoterma linear e para $1/n > 1$ obtém-se uma isoterma desfavorável (TREYBAL, 1980).

- **Modelo de Isotherma de Dubinin-Radushkevich**

O modelo de isoterma de Dubinin-Radushkevich, proposto por Dubinin (1960), é uma adaptação empírica da teoria do potencial de adsorção de Polanyi que foi desenvolvida para descrever quantitativamente a adsorção de gases e vapores em adsorventes microporosos. Este modelo considera que o mecanismo de adsorção nos microporos ocorre através do preenchimento dos poros invés de cobertura da superfície do poro camada por camada (HUTSON e YANG, 1997). Além disso, o modelo de Dubinin-Radushkevich não considera a superfície do adsorvente como sendo homogênea. A Equação 2.15 representa este modelo (DANG *et al.*, 2009).

$$q_e = q_m \cdot \exp(-k \cdot \varepsilon^2) \quad (2.15)$$

Em que:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mmol/g); q_m é a quantidade máxima teórica de adsorvato adsorvida na fase sólida para a formação de uma monocamada (mmol/g); k é uma constante relacionada à energia média de adsorção (E) (mol^2/J^2) e ε é o potencial de Polanyi (J/mmol).

O potencial de Polanyi pode ser calculado pela Equação 2.16 (DANG *et al.*, 2009).

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (2.16)$$

Em que:

R é a constante universal dos gases ideais (J/mol.K); T é a temperatura (K) e C_e é a concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mmol/L).

A energia média de adsorção, calculada pela Equação 2.17, é um parâmetro que indica se o processo de adsorção ocorre por fisissorção ou quimissorção (DANG *et al.*, 2009). De acordo com Riemann e Walton (1970) valores de energia média de adsorção inferiores a 8 kJ/mol

caracterizam o fenômeno de fisissorção enquanto valores acima de 8 kJ/mol para este parâmetro sugere a ocorrência de quimissorção.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot k}} \quad (2.17)$$

2.4.3. Termodinâmica de Adsorção

O estudo das grandezas termodinâmicas como a variação da entalpia (ΔH), variação da entropia (ΔS) e variação da energia de Gibbs (ΔG) é importante para o entendimento de um processo de adsorção. Esses parâmetros podem ser determinados por meio de estudos de equilíbrio em pelo menos três temperaturas diferentes. A partir da estimativa dessas grandezas é possível determinar se o processo ocorre de forma espontânea ou não espontânea, se o processo é endotérmico ou exotérmico e se o adsorvente possui alta ou baixa afinidade pelo adsorvato (SRIVASTAVA *et al.*, 1989). Ademais, a análise dos valores obtidos pode indicar a ocorrência do processo de adsorção por quimissorção ou fisissorção (RUTHVEN, 1984), além de prover informações acerca da heterogeneidade do adsorvente.

A variação da energia de Gibbs pode ser calculada pela Equação 2.18. O processo é dito espontâneo quando $\Delta G < 0$ e não espontâneo quando $\Delta G > 0$ (SRIVASTAVA *et al.*, 1989; LIU, 2009). De acordo com Mansouriieh *et al.*, 2016, valores negativos de ΔG , indicam que o adsorvato tende a permanecer na fase sólida ao invés de permanecer na fase fluida, ou seja, o adsorvato apresenta alta afinidade pelo adsorvente.

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (2.18)$$

Em que:

K é a constante de equilíbrio termodinâmico; R é a constante universal dos gases ideais (J/mol.K) e T é a temperatura (K).

A constante de equilíbrio termodinâmico (K) pode ser obtida a partir do coeficiente angular obtido da aplicação da Lei de Henry (Equação 2.19) a cada estudo de equilíbrio nas faixas de concentrações baixas.

$$q_e = K \cdot C_e \quad (2.19)$$

Em que:

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mmol/g); C_e é a concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio (mol/L).

As três grandezas termodinâmicas (ΔG , ΔH e ΔS) são correlacionadas pela Equação 2.20 (LIU, 2009).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.20)$$

A combinação das Equações 2.18 e 2.20 resulta na Equação 2.21. Além disso, a energia de ativação (E_a , kJ/mol) pode ser calculada pela Equação 2.22.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (2.21)$$

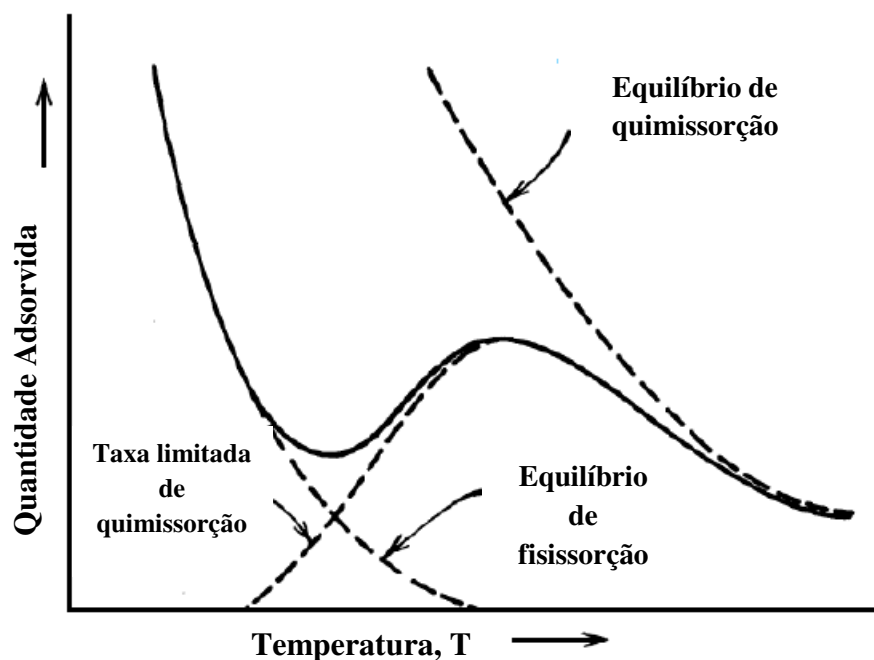
$$E_a = \Delta H + RT \quad (2.22)$$

A variação de entalpia e a variação de entropia podem ser obtidas a partir dos coeficientes angular e linear do gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$ para cada estudo de equilíbrio, respectivamente (LIU, 2009). Valores negativos de ΔH são característicos de processos exotérmicos enquanto valores positivos para essa grandeza caracterizam processos endotérmicos (SRIVASTAVA *et al.*, 1989; NI *et al.*, 2007). Além disso, valores de entalpia entre 2,1 e 20,9 kJ/mol indicam fisissorção enquanto valores de entalpia entre 80 a 200 kJ/mol indicam a ocorrência de quimissorção (LIU, 2009). Já a variação de entropia está relacionada ao grau de aleatoriedade das moléculas na interface sólido-líquido, sendo que valores negativos para este parâmetro indicam uma diminuição da desordem enquanto valores positivos indicam um aumento da desordem (NI *et al.*, 2007).

Processos exotérmicos são favorecidos pela diminuição de temperatura enquanto que os processos endotérmicos são favorecidos pelo aumento de temperatura. Essa influência da

temperatura no processo de adsorção está relacionada à energia induzida no processo e ao tipo de interação entre o adsorvato e o adsorvente (interação física ou química) (ROUQUEROL *et al.*, 2013; RUTHVEN, 1984). Normalmente, interações físicas entre o adsorvente e o adsorvato são predominantes em temperaturas baixas. Contudo, em algumas faixas de temperatura, interações de natureza química passam a ser predominantes, o que torna o processo endotérmico até certa temperatura, ou seja, o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção até determinado ponto (ROUQUEROL *et al.*, 2013; HILL, 1977). A Figura 2.5, ilustra a influência da temperatura na quantidade de adsorvato adsorvida quando interações físicas ou químicas estão presentes.

Figura 2.5- Influência da temperatura no processo de adsorção (Traduzida de HILL, 1977).



2.4.4 Calor Isostérico de Adsorção

O calor isostérico de adsorção para uma cobertura de superfície fixa (q_e em mg/g), obtido a partir de dados de equilíbrio, pode ser calculado a partir da Equação de Clausius–Clapeyron, representada pela Equação 2.23 (YOUNG e CROWELL, 1962).

$$\Delta H_{st} = R \frac{d \ln C_e}{d \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.23)$$

Em que:

ΔH_{st} é o calor isostérico de adsorção para uma cobertura de superfície fixa (J/mol); C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio (mmol/L); R é a constante universal dos gases ideais (J/mol.K); T é a temperatura (K).

Integrando-se a Equação 2.23, obtém-se a Equação 2.24.

$$\ln C_e = \frac{\Delta H_{st}}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \text{constante} \quad (2.24)$$

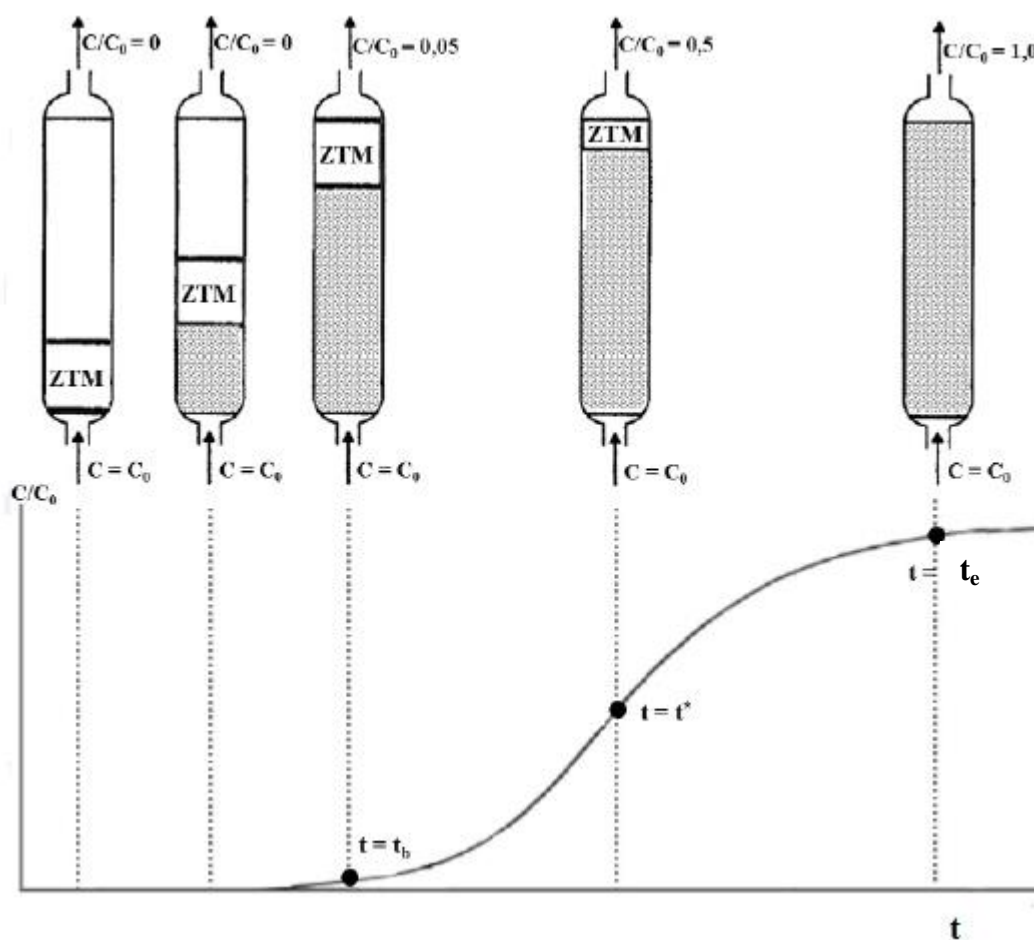
Para calcular o calor isostérico de adsorção, primeiramente plota-se o gráfico de $\ln C_e$ versus $1/T$ para valores fixos de q_e . Em seguida, multiplica-se a constante universal dos gases ideais pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln C_e$ versus $1/T$. Nos casos em que o valor do calor isostérico de adsorção varia com o valor da quantidade adsorvida (q_e), tem-se um bioadsorvente com superfície energeticamente heterogênea. Em contrapartida, nos casos em que o valor do calor isostérico de adsorção não varia com o valor da quantidade adsorvida (q_e), tem-se um bioadsorvente com superfície energeticamente homogênea (ERBIL, 2006).

2.5. AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

O processo de adsorção em sistema dinâmico, também conhecido como processo de adsorção em coluna de leito fixo, é preferível e frequentemente mais econômico e eficaz em processos em escala industrial, comparativamente com os processos de adsorção em sistema estático (AKSU e GÖNEN, 2006). Contudo, o dimensionamento e o projeto dos aparatos de uma coluna de adsorção, tanto em escala piloto quanto em escala industrial, requerem variáveis de entrada cuja estimativa computacional pode ser imprecisa e muito lenta. Tais variáveis podem ser obtidas a partir de ensaios de adsorção em sistema dinâmico em escala de bancada (MCCABE *et al.*, 2000; METCALF&EDDY *et al.*, 2003; REYNOLDS e RICHARDS, 1996).

No processo de adsorção em sistema dinâmico, a solução de adsorvato flui ascendentemente ou descendentemente através do leito fixo de adsorvente contido no interior de uma coluna de adsorção. Neste processo, as concentrações de adsorvato na fase fluida e na fase sólida variam com o tempo e com a posição no leito (MCCABE *et al.*, 2000). As curvas de ruptura, também denominadas *breakthrough*, são utilizadas para representar o processo de adsorção em leito fixo. A Figura 2.6 ilustra o movimento da zona de transferência de massa (ZTM) e o perfil de concentração na saída do leito em função do tempo para uma curva de ruptura típica.

Figura 2.6- Curva de ruptura com representação do desenvolvimento da ZTM durante o processo de adsorção em Leito Fixo (Adaptado de THOMAS e CRITTENDEN, 1998).



Inicialmente, a concentração de adsorvato efluente à coluna é baixa, uma vez que o adsorvente possui sítios ativos disponíveis para adsorver os compostos. Em uma curva de ruptura

ideal, assume-se que a remoção de adsorvato é completa nos primeiros estágios da operação. Normalmente, o ponto de ruptura (representado pelo ponto onde a concentração é C_b e o tempo é t_b), é escolhido como sendo o ponto em que a concentração de adsorvato que deixa a coluna é de 1% a 5% da concentração inicial (GEANKOPOLIS, 2003), porém este ponto também pode ser determinado com base na concentração máxima permitida pela legislação para descarte de determinado efluente. O tempo para atingir o “breakpoint” ou ponto de ruptura normalmente diminui com a diminuição do comprimento do leito, um aumento do tamanho da partícula do adsorvente, um aumento da vazão através do leito e um aumento da concentração inicial de contaminante (BRETSCHEIDER e KURFURST, 1987).

Após o atingimento do ponto de ruptura, a concentração de adsorvato efluente à coluna aumenta gradativamente à medida que mais adsorvato fica adsorvido, até que o adsorvente atinja seu ponto de saturação ou ponto de exaustão. Esta região compreendida entre o ponto de ruptura e o ponto de exaustão é denominada zona de transferência de massa (ZTM) e é onde a maior parte da transferência de massa ocorre dentro da coluna. O desenvolvimento da ZTM ocorre da seção da coluna já saturada até a seção não saturada, ou seja, o deslocamento da mesma se dá na direção do fluxo até que o leito esteja totalmente saturado. A concentração de adsorvato, a temperatura, a vazão e as taxa de transferência de massa na coluna influenciam na velocidade de movimento da ZTM (MCCABE *et al.*, 2000). Além disso, a isoterma de adsorção, a vazão, a taxa de transferência de massa e a difusão nos poros conferem uma largura e um formato específico para a zona de transferência de massa (GEANKOPOLIS, 2003). A coluna é considerada operacional até que a ZTM atinge o final da coluna.

Para um sistema ideal a ZTM seria linear. Contudo, em um sistema real é necessário um tempo para que a ZTM se estabeleça, o que resulta em uma curva de formato sigmoide. Isso se deve à resistência à transferência de massa existente, devido ao filme líquido situado nas vizinhanças da partícula, a vazão do líquido, a temperatura, etc. Quanto mais aberto é o formato da curva, maior é a resistência à transferência de massa. Por outro lado, uma menor resistência à transferência de massa ocorre quando a curva apresenta formato mais fechado (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Quanto menor esta região, mais próximo da idealidade o sistema se encontra e maior é o tempo de serviço da coluna.

No ponto de exaustão, uma concentração em torno de 95% da concentração inicial (C_0) é utilizada como parâmetro para determinar o ponto de exaustão (C_e) (MCCABE *et al.*, 2000). A

partir do ponto de exaustão nenhum adsorvato é adsorvido pelo adsorvente e a coluna torna-se não operacional.

A partir de um balanço de massa na coluna, considerando os dados obtidos a partir das curvas de ruptura experimentais, é possível calcular a quantidade de metal adsorvida até o ponto de ruptura (q_u) e até o ponto de exaustão (q_t) conforme as Equações 25 e 26, respectivamente. A obtenção destes parâmetros torna possível o cálculo da porcentagem de remoção de metal até o ponto de ruptura (REM_b (%)) e até o ponto de exaustão (REM_e (%)) e a altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM}), conforme Equações 2.27, 2.28 e 2.29, respectivamente.

$$q_u = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (2.25)$$

$$q_t = \frac{C_0 \cdot Q}{m} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C_{Z=L}}{C_0}\right) dt \quad (2.26)$$

$$REM_b(\%) = \left(\frac{q_u m}{C_0 Q t_b}\right) \quad (2.27)$$

$$REM_e(\%) = \left(\frac{q_t m}{C_0 Q t_e}\right) \quad (2.28)$$

$$H_{ZTM} = \left(1 - \frac{q_u}{q_t}\right) H_L \quad (2.29)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial da solução metálica (mmol/L); Q é a vazão da solução metálica (mL/min); m é a massa de bioadsorvente (g); t_b é o tempo de ruptura (min); t_e é o tempo de exaustão (min); $C_{Z=L}$ é a concentração de metal efluente a coluna no tempo t (mmol/L) e H_L é a altura do leito (cm).

Modelos matemáticos tais como Bohart-Adams (1920), Thomas (1944), Yoon-Nelson (1984), Clark (1987) e Yan *et al.* (2001) têm sido frequentemente utilizados para descrever processos de bio/adsorção em sistema dinâmico.

- **Modelo de Bohart e Adams**

O modelo de Bohart e Adams foi proposto inicialmente para descrever a adsorção do gás cloro em carvão ativado em sistema de leito fixo (BOHART and ADAMS, 1920). Contudo, este modelo tem sido frequentemente utilizado na literatura para descrever o processo de adsorção de líquidos. O modelo de Bohart e Adams, representado pela Equação 2.30, considera que a taxa de adsorção é proporcional à capacidade adsortiva do material adsorvente e a concentração de adsorvato na fase fluida (BOHART and ADAMS, 1920).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{e^{k_v C_0 \left(t - \frac{z}{v}\right)}}{e^{k_v C_0 \left(t - \frac{z}{v}\right)} + e^{\frac{k_v N_0 z}{v} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right)} - 1} \quad (2.30)$$

Em que:

C_t é a concentração de adsorvato na saída do leito no tempo t (mmol/L); C_0 é a concentração inicial da solução (mmol/L); k_v é a constante de velocidade de adsorção (L/mmol.min); z é a altura do leito (cm); v é a velocidade da solução de metal (cm/min); N_0 é a concentração de saturação calculada por Bohart-Adams (mmol/L); t é o tempo de operação (min) e ε_L é a porosidade do bioadsorvente.

- **Modelo de Thomas**

O modelo de Thomas foi inicialmente proposto por Thomas (1944) para descrever processos adsortivos nos quais há ocorrência de troca iônica. Este modelo, frequentemente utilizado para estimar a capacidade adsortiva máxima de um material adsorvente e prever o comportamento de uma curva de ruptura (XU *et al.*, 2013), consiste de uma série de equações diferenciais que podem ser simplificadas para aplicação a diversos sistemas de adsorção.

Assumindo-se as hipóteses listadas a seguir, o modelo de Thomas assume a forma da Equação 2.31 (EL-NASS *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2013; THOMAS, 1944).

- ✓ O processo adsorptivo, além de ser reversível, assume cinética de pseudosegunda ordem;
- ✓ O processo adsorptivo segue o modelo de Langmuir;
- ✓ As resistências à difusão interna e à difusão externa são desprezíveis;
- ✓ A dispersão axial e radial na coluna de adsorção é negligível;
- ✓ As propriedades físicas do adsorvato e do adsorvente são contantes.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{\frac{K_{TH}}{Q}(q_{TM} \cdot m - C_0 \cdot Q \cdot t)}} \quad (2.31)$$

Em que:

C_t é a concentração de adsorvato na saída do leito no tempo t (mmol/L); C_0 é a concentração inicial da solução (mmol/L); q_{TH} é a capacidade máxima de adsorção predita pelo modelo de Thomas (mmol/g); K_{TH} é a constante cinética de Thomas (L/mmol.h); Q é a vazão volumétrica (L/h); m é a massa de adsorvente (g) e t é o tempo de operação da coluna (h).

- **Modelo de Yoon e Nelson**

O modelo de Yoon e Nelson, proposto por Yoon e Nelson (1984), assume que a redução na probabilidade de uma molécula de adsorvato ser adsorvida é proporcional à probabilidade de uma molécula de adsorvato ser adsorvida e à probabilidade de saturação do adsorvente. Comparativamente a outros modelos utilizados na modelagem de curvas de ruptura, o modelo de Yoon e Nelson é mais simples por não requerer informações detalhadas dos parâmetros da coluna e também por não exigir o conhecimento das propriedades físicas do adsorvato e do adsorvente (HAMDAOUI *et al.*, 2006). Além disso, é possível determinar o tempo necessário para que o adsorvente atinja 50% de sua saturação. A Equação 2.32 representa o modelo de Yoon e Nelson para um sistema de adsorção monocomposto.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{[K_{YN}(\tau - t)]}} \quad (2.32)$$

Em que:

C_t é a concentração de adsorvato na saída do leito no tempo t (mmol/L); C_0 é a concentração inicial da solução (mmol/L); K_{YN} é a constante de Yoon e Nelson (1/min); τ é o tempo necessário para que o bioadsorvente atinja 50% de sua saturação (min); t é o tempo (min).

- **Modelo de Clark**

O modelo de Clark, representado pela Equação 2.33, foi desenvolvido para descrever a cinética de bioadsorção de metais em sistemas contínuos considerando o conceito de transferência de massa e o modelo de isoterma de Freundlich (CLARK, 1987). Por considerar o fator de heterogeneidade, este modelo se adequa bem a curvas de ruptura de sistemas descritos pelo modelo de isoterma de Freundlich (XU *et al.*, 2013; HAMDAR, 2006).

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{[1 + A_C e^{-r_C t}]^{\frac{1}{n-1}}} \quad (2.33)$$

Em que:

C_t é a concentração de adsorvato na saída do leito no tempo t (mmol/L); C_0 é a concentração inicial da solução (mmol/L); A_C é a constante de Clark; r_C é o coeficiente de transferência de massa (1/min); t é tempo (min) e n é o parâmetro obtido do ajuste do modelo de Freundlich.

- **Modelo de Yan e colaboradores**

O modelo de Yan e colaboradores, também conhecido como modified-dose response, foi proposto por Yan *et al.*, 2001 com o intuito de minimizar os erros advindos da aplicação do modelo de Thomas, principalmente em baixos ou longos períodos de tempo das curvas de ruptura. Este modelo é representado pelas Equações 2.34 e 2.35.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b}\right)^{\alpha_Y}} \quad (2.34)$$

$$b = \frac{q_Y m}{C_0} \quad (2.35)$$

Em que:

C_t é a concentração de adsorvato na saída do leito no tempo t (mmol/L); C_0 é a concentração inicial da solução (mmol/L); Q é a vazão volumétrica (L/h); t é o tempo de operação da coluna de adsorção (h); m é a massa de adsorvente; q_Y é a capacidade máxima de bioadsorção (mmol/g) e α_Y é a constante do modelo de Yan.

2.6. PROCESSO DE DESSORÇÃO

Ao se investigar um processo de adsorção visando à recuperação de um material de alto valor agregado presente em efluentes, é importante avaliar a regenerabilidade do material adsorvente utilizado no processo adsorativo. Nestes casos, a recuperação do material adsorvido é crucial e, portanto, é desejável que o adsorvente apresente alta capacidade de regeneração. Este tópico tem como objetivo principal apresentar as considerações gerais acerca do processo de dessorção assim como descrever as principais técnicas utilizadas para regeneração de materiais adsorventes, focando principalmente na regeneração química que foi utilizada neste trabalho.

2.6.1. Considerações gerais

O processo de dessorção consiste na remoção das moléculas de adsorvato adsorvidas na superfície do material adsorvente (METCALF e EDDY, 2003). Este processo, também conhecido como processo de regeneração, tem como objetivo principal restaurar a capacidade adsorativa do material adsorvente saturado para posterior reuso, e caso seja interessante, recuperar o material adsorvido na superfície do adsorvente quando este apresenta alto valor agregado (SUZUKI, 1990).

A regeneração do material adsorvente pode ser realizada por regeneração física ou química. No primeiro, a temperatura é utilizada para promover a remoção do adsorvato da superfície do adsorvente. Já no segundo, são utilizados solventes que apresentam alta afinidade

pelo adsorvato (PUTRO *et al.*, 2017). De acordo com Suzuki (1990), a dessorção pode ser realizada por um dos cinco métodos descritos a seguir (SUZUKI, 1990):

- Dessorção utilizando uma corrente inerte ou uma corrente de baixa pressão;
- Dessorção a altas temperaturas, empregado quando as isothermas de adsorção são favoráveis ao processo de dessorção;
- Dessorção utilizando reagente químico;
- Dessorção por extração do adsorvato em solventes potentes;
- Dessorção por decomposição térmica ou por decomposição bioquímica.

Os dois primeiros métodos são geralmente utilizados para regenerar adsorventes utilizados na adsorção de gases, contudo, dependendo das relações de equilíbrio, o segundo método pode ser utilizado para regenerar adsorventes utilizados na adsorção em fase líquida. A dessorção utilizando reagente químico e a dessorção por extração são aplicáveis na regeneração de adsorventes saturados em meio líquido e são conhecidos por sua efetividade na recuperação do adsorvato. Já a dessorção por decomposição térmica ou por decomposição química é mais utilizada nos casos em que as moléculas de adsorvato adsorvida são provenientes de uma mistura multicomponente em que as espécies presentes são desconhecidas e passíveis de oxidação (SUZUKI, 1990). Como neste projeto visa-se recuperar os metais preciosos adsorvidos na superfície das partículas de bioadsorvente, o método de dessorção utilizando reagentes químicos será empregado.

2.6.2. Regeneração Química

A escolha da solução utilizada no processo de dessorção química, também conhecida como eluente, influencia diretamente na eficiência do processo. Das (2010) relata que a escolha adequada do eluente depende do tipo de material bioadsorvente utilizado e do mecanismo envolvido no processo adsorvativo. Além disso, o eluente deve apresentar algumas características como: estar disponível a um baixo custo, ser efetivo na remoção do adsorvato da superfície do bioadsorvente, não apresentar potencial poluidor, não danificar a estrutura do material bioadsorvente (OZDES *et al.*, 2006 e DAS, 2010).

Diversos eluentes têm sido propostos na literatura para recuperação de íons metálicos nobres. A Tabela 2.3 mostra alguns destes eluentes e a porcentagem de recuperação (% E) para os metais ouro, paládio, platina e prata.

Tabela 2.3- Eluentes reportados na literatura para dessorção de metais nobres.

Bioadsorvente	Metal	Eluente	% E	Referência
Resina de quitosana reticulada modificada com l-lysine	Au(III)	HCl (5M)	65,87	FUJIWARA <i>et al.</i> , 2007
		HCl (2M)	62,21	
		HCl (1M)	53,72	
		Tiouréia-HCl (0,5M-2M)	95,16	
		Tiouréia-HCl (0,7M-2M)	99,82	
		Tiouréia-HCl (1M-2M)	99,86	
		KCN-NaOH (0,5M-0,5M)	75,26	
	Au(III)	KCN-NaOH (1M-0,5M)	88,93	
	KCN-NaOH (1,5M-0,5M)	90,12		
Membrana da casca do ovo	Au(III)	NaCN (0,1M)	92,00	ISHIKAWA <i>et al.</i> , 2002
Membrana de bayberry tanino com fibra de colágeno imobilizado	Pt(IV)	HCl (1,0 M)	50,4	MA <i>et al.</i> , 2006
	Pt(IV)	EDTA (0,1 M)	61,1	
	Pt(IV)	Tiouréia-HCl (0,1M-1,0 M)	90,7	
	Pd(II)	HCl (1,0 M)	52,1	
	Pd(II)	EDTA (0,1 M)	54,5	
	Pd(II)	Tiouréia-HCl (0,1M-1,0 M)	58,4	
Argila verde-lodo	Ag(I)	HNO ₃ (0,1M)	89,18	FREITAS <i>et al.</i> , 2018
Resina de tanino valonia	Ag(I)	Tiouréia-HCl (5%-5,0 M)	99,6	YURTSEVER e SENGIL (2012)

2.7. BIOADSORVENTE – PARTÍCULAS DE SERICINA E ALGINATO

2.7.1. Bicho da Seda

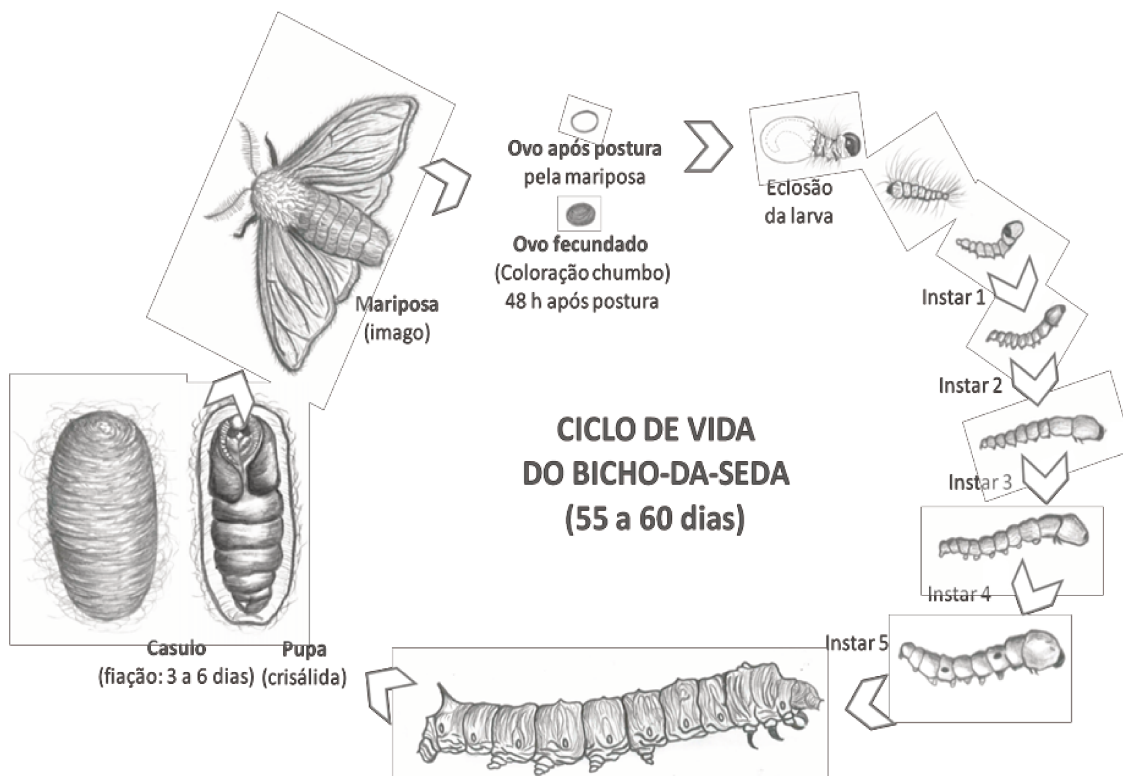
A sericultura é uma atividade que envolve o cultivo de folhas de amoreira, a fonte primária de alimentação do bicho da seda e a criação do bicho da seda, responsável pela fiação dos casulos. Os casulos produzidos são coletados e processados visando principalmente a obtenção de fibras utilizadas na produção de fios de seda na indústria têxtil (SILVA *et al.*, 2016a).

As sedas são definidas como polímeros proteicos sintetizados por algumas larvas lepidópteras como o bicho da seda, aranhas, escorpiões, ácaros e moscas. A composição, a estrutura e as propriedades da seda dependem da fonte produtora (ALTMAN *et al.*, 2003). As principais características deste material, que o torna atrativo, são a sua força mecânica, sua resistência e as condições ambientais benéficas sob as quais o material é sintetizado (CHEN *et al.*, 2012). Dentre as diversas fontes produtoras da seda, o bicho da seda *Bombyx mori* e as aranhas *Nephila clavipes* e *Araneus diadematus* são os mais conhecidos (ALTMAN *et al.*, 2003). Comercialmente, a principal matéria prima utilizada na confecção de seda nas indústrias têxteis é proveniente dos casulos do bicho da seda *Bombyx mori* (CHEN *et al.*, 2012).

O ciclo de vida da espécie *Bombyx mori*, cultivada pelo homem por mais de 5.000 anos (CHEN *et al.*, 2012), consiste de quatro fases metamórficas diferentes designadas como ovo, larva, pupa e mariposa (MATSUMOTO *et al.*, 2007), conforme ilustrado na Figura 2.7. Cada uma dessas fases apresenta variações abruptas em termos de fisiologia, morfologia e necessidades alimentícias (NASKAR *et al.*, 2014). O tempo de duração total do ciclo de vida varia de 55 a 60 dias (MATSUMOTO *et al.*, 2007) dependendo das condições adotadas durante o desenvolvimento da espécie (HARIZANIS, 2007).

O ciclo se inicia com a deposição dos ovos pela mariposa fêmea. De acordo com estimativas, cada mariposa fêmea é capaz de depositar cerca de 200 a 800 ovos (NASKAR *et al.*, 2014). Os ovos depositados possuem formato arredondado, são pequenos e inicialmente possuem coloração amarela. Com o passar do tempo eles adquirem coloração escura e antes da eclosão os ovos adquirem cor clara (ROSSITER 1881).

Figura 2.7- Ciclo de vida do bicho da seda (SILVA *et al.*, 2016a).



As larvas originadas apresentam inicialmente coloração preta ou cinza escuro e quando elas estão completamente desenvolvidas a coloração branca é observada. O tempo necessário para o desenvolvimento completo das larvas (de instar 1 até instar 5) varia de 30 a 40 dias dependendo da espécie, da quantidade e qualidade da alimentação, da temperatura entre outros (NASKAR *et al.*, 2014). Neste período, as larvas necessitam de grandes quantidades de alimento e elas trocam de pele quatro vezes (ROSSITER, 1881). Após este período, as larvas estão preparadas para iniciar o processo de fiação do casulo.

Durante o processo de fiação do casulo, a sericina e a fibroína são sintetizadas pelas células epiteliais presentes nas duas glândulas grandes situadas ao longo da parte lateral da *Bombyx mori*. Cada glândula possui uma parte anterior (2 cm de comprimento e composta de 250 células secretoras), uma parte intermediária (7 cm de comprimento e composta de 300 células secretoras) e uma parte posterior (15 cm de comprimento e composta de 500 células secretoras). A sericina, secretada na parte inferior e na parte intermediária das glândulas, e a fibroína, secretada na parte posterior da glândula são armazenadas no lúmen das glândulas e em seguida

expelidas na forma de seda líquida. A seda líquida ao entrar em contato com o ar transforma-se em fios da seda. As larvas constroem o casulo ao redor de si mesmas e este processo de fiação do casulo tem duração de 2 a 5 dias dependendo da estação do ano (NASKAR *et al.*, 2014).

Os casulos são resistentes, possuem formato esférico, oval, elipsoidal, cônica, pontiaguda ou fusiforme, tem cerca de 30-35 mm, podem apresentar coloração branca, amarelo brilhante, amarelo claro ou tom esverdeado, são compostos de um fio de seda contínuo e tem a função de proteger a pupa contra o ataque de animais, pássaros, insetos, bactérias e também proteger contra as condições ambientais adversas (HOLANDA *et al.*, 2004; NASKAR *et al.*, 2014). Além disso, o comprimento dos fios de seda nos casulos normalmente varia de 800 a 1500 metros (HOLANDA *et al.*, 2004). Cerca de três dias depois de finalizado o processo de fiação, a larva troca de pele e hiberna dentro do casulo transformando-se em pupa. A pupa permanece hibernada por um período de 15 a 20 dias e logo em seguida transforma-se em mariposa. Para deixar o casulo a mariposa libera um suco alcalino produzido em seu estômago que tem a capacidade de amolecer o casulo, o que facilita o rompimento do mesmo e a saída da mariposa. Na fase adulta, as mariposas depositam ovos algumas semanas após a copulação, dando início a uma nova geração (NASKAR *et al.*, 2014).

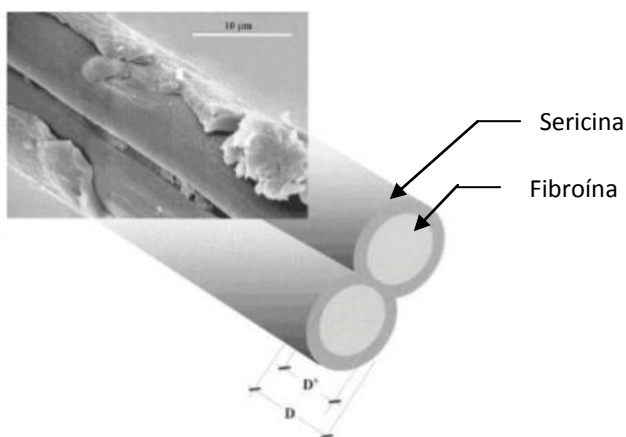
O casulo verde produzido pelo bicho da seda é composto pela casca, pela pupa e seu despojo. Previamente ao seu uso como matéria prima na indústria da seda, o casulo verde é submetido a uma etapa de secagem cujos objetivos são matar a pupa e reduzir a umidade do casulo. A morte da pupa interrompe a sua transformação em mariposa e conseqüentemente evita a perda do casulo devido ao rompimento do fio de seda ocasionado quando a mariposa deixa o casulo. Já a redução na umidade excessiva do casulo evita a sua deterioração e/ou decomposição pela ação de microrganismos (HOLANDA *et al.*, 2004). O casulo é composto quimicamente das proteínas fibroína e sericina, as quais serão descritas na Seção 2.7.2.

2.7.2. Proteínas da Seda

Como citado anteriormente, a casca do casulo do bicho da seda *Bombyx mori* é constituída principalmente de duas proteínas: a sericina e a fibroína. Cada fio de seda tem diâmetro de 10 a 25 μm e consiste de dois filamentos estruturais de fibroína revestidos por uma família de proteínas de sericina (MATSUMOTO *et al.*, 2007), conforme ilustrado na Figura 2.8.

De acordo com a literatura, o casulo é composto de 60 a 80% de fibroína, 15 a 35% de sericina e 1-5% de cera, pigmentos, açúcares e outras impurezas (CAO e ZHANG, 2016).

Figura 2.8- Micrografia SEM do filamento de seda identificando os dois filamentos de fibroína revestidos e unidos pela sericina.



A representação esquemática da Figura 2.8 do filamento mostra seu diâmetro aparente, D, e o diâmetro do núcleo de fibroína, D*. (Adaptado de PÉREZ-RIGUEIRO *et al.*, 2001).

- **Fibroína**

A fibroína (obtida após o processo de degomagem) é uma proteína natural fibrosa que tem sido utilizada na indústria têxtil e em diversas aplicações em biomateriais. Devido às suas propriedades únicas, como absorção de água, afinidade por tinturas, tolerância térmica, brilho e propriedades isolantes, a fibroína tem vasta aplicação nos setores têxteis, médicos e industriais (ARANWIT *et al.*, 2012). Ademais, a aplicação de fibroína no setor biomédico tem aumentado a cada dia devido à sua excelente biocompatibilidade, taxa de degradação controlável e propriedades mecânicas (ZHANG *et al.*, 2013a). Além disso, a fibroína é também uma matéria-prima para a produção de tecidos de alto valor agregado, paraquedas, materiais de revestimento de pneus, vasos sanguíneos artificiais e suturas cirúrgicas (ARANWIT *et al.*, 2012).

Com relação à composição química, a fibroína secretada no lúmen da glândula posterior da *Bombyx mori* é constituída primariamente de três aminoácidos: glicina (44,5%), alanina (29,3%) e serina (12,1%). As altas porcentagens de glicina e alanina conferem à fibroína um caráter hidrofóbico (LOTZ e CESARI, 1979).

- **Sericina**

Na indústria têxtil, durante o processamento dos fios da seda a sericina é separada da fibroína através da técnica de degomagem. Grande parte da sericina separada é descartada juntamente aos efluentes gerados no processo (GULRAJANI *et al.*, 2008; ARANWIT *et al.*, 2012), porém, o descarte inadequado de sericina nos recursos hídricos pode acarretar sérios danos ambientais devido ao aumento da demanda química e bioquímica de oxigênio necessária para a degradação deste efluente (GULRAJANI *et al.*, 2009). De acordo com Oh *et al.* (2011) estima-se que de 600.000 toneladas de casulos produzidos anualmente, 150.000 toneladas de sericina poderiam ser recuperadas.

A sericina é uma proteína natural, macromolecular e globular com distribuição de massa molar variando entre 10 a 300 kDa (ZHANG, 2002). Esta proteína, além de envolver a fibroína em sucessivas camadas também promove a união das fibras da seda, resultando na formação do casulo (GULRAJANI *et al.*, 2008). A sericina é constituída de 18 tipos diferentes de aminoácidos, sendo que a maioria deles possui grupos fortemente polares na cadeia lateral como hidroxil, carboxil e amino grupos (ZHANG, 2002; CAO e ZHANG, 2016). Aranwit *et al.* (2012) relatam que 70% dos aminoácidos que constituem esta proteína são polares e que a alta hidrofiliçidade e a sensibilidade a modificações químicas da sericina se deve principalmente a alta porcentagem dos aminoácidos serina e ácido aspártico. Wu *et al.* (2007) caracterizaram a sericina em pó extraída do efluente da indústria têxtil através da técnica de precipitação em álcool etílico e listaram a composição da sericina conforme representado na Tabela 2.4.

A Tabela 2.4 mostra que a sericina é constituída primariamente de três aminoácidos: serina (27,3%), ácido aspártico (18,8%) e glicina (10,7%). A serina possui grupos hidroxil de natureza fortemente polar e esta possivelmente relacionada às propriedades físico-químicas e funcionais da sericina (WU *et al.*, 2007).

A presença de grupos fortemente polares na cadeia lateral dos resíduos de aminoácidos que compõem a sericina permite que a mesma seja reticulada, copolimerizada ou combinada com outras macromoléculas, por exemplo, polímeros artificiais, objetivando obter materiais com propriedades melhoradas. Adicionalmente, esta proteína é utilizada como reagente ou como revestimento em fibras naturais ou artificiais, tecidos e materiais poliméricos. É importante ressaltar que os materiais modificados com sericina e os compósitos de sericina são úteis como

biomateriais degradáveis, materiais biomédicos, polímeros, membranas funcionais, fibras e tecidos (ZHANG, 2002).

Tabela 2.4- Aminoácidos constituintes da sericina (Adaptado de WU *et al.*, 2007).

Aminoácido	Porcentagem (%)
Serina	27,3
Ácido aspártico	18,8
Glicina	10,7
Treonina	7,5
Ácido Glutâmico	7,2
Arginina	4,9
Tirosina	4,6
Alanina	4,3
Valina	3,8
Lisina	2,1
Histidina	1,7
Leucina	1,7
Fenilalanina	1,6
Isoleucina	1,3
Prolina	1,2
Metionina	0,5
Cisteína	0,3
Triptofano	0,4
Hidrofílico	70%
Hidrofóbico	30%
Aromático	6,6%

Apesar de ser descartada como efluente do processamento da seda, a sericina apresenta características interessantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade, atividade antibacteriana, resistência à oxidação e a radiação ultravioleta, efeitos anticarcinogênicos, capacidade de absorver e liberar umidade facilmente e efeitos coagulantes (ZHANG, 2002; ARANWIT *et al.*, 2012). Estas características têm conduzido vários pesquisadores a investigar possíveis aplicações para este subproduto uma vez que além de trazer benefícios ambientais, sociais e econômicos, a recuperação e a reciclagem da sericina podem originar um produto de alto valor agregado (ZHANG, 2002; ARANWIT *et al.*, 2012).

2.7.3. Métodos de Extração da Sericina

O processo de extração da sericina contida nos casulos do bicho da seda, conhecido como degomagem, pode ser realizado diretamente da glândula do bicho da seda (ZHANG, 2002), por vias químicas (extração em sabão, meio básico, meio ácido ou em dimetil ureia), por enzimas ou por vias físicas (extração em água quente) (GULRAJANI, 1992; ARANWIT *et al.*, 2012).

A extração da sericina diretamente da glândula do bicho da seda é inviabilizada em escala industrial devido a sua baixa produtividade (ZHANG, 2002). Na degomagem por vias químicas, a sericina, altamente hidrossolúvel, é extraída em água quente na presença de sabão, meio básico, meio ácido ou dimetilureia, os quais tem a função de tornar o processo de separação mais eficiente pelo aumento da solubilidade da sericina. A extração em meio ácido ou em meio básico é desfavorável diante das condições severas de operação, uma vez que estes compostos possuem uma toxicidade considerável (LAMOOLPHACK *et al.*, 2008) e também devido a degradação da sericina (GULRAJANI, 1992; RANGI e JAJPURA, 2015). A extração em dimetilureia com 2-mercaptoetanol minimiza a degradação da sericina (TAKASU *et al.*, 2002), porém, a posterior etapa de purificação limita esta técnica. A extração em sabão ou em detergentes é a mais utilizada industrialmente, pois esta técnica além de ser simples comparada aos outros métodos de extração, não degrada a fibroína, parte nobre do casulo para a indústria têxtil. Apesar de ser a mais utilizada, a presença do sabão dificulta aplicações futuras da sericina, uma vez que uma nova operação unitária é necessária para remover o sabão do efluente previamente ao uso da sericina (ARAMWIT *et al.*, 2012).

A extração de sericina utilizando enzimas tem como vantagem a economia de água, energia e produtos químicos. Contudo, o uso desta técnica nos processos industriais é limitado pelo alto custo das enzimas (LAMOOLPHACK *et al.*, 2008) e também pela necessidade de etapas de pré-tratamento com solução alcalina que podem degradar a sericina (GULRAJANI, 1992). Já a extração por processos físicos consiste na solubilização da sericina em água quente ou em água quente sob pressão (ARAMWIT *et al.*, 2012). Este método é o mais amplamente utilizado quando se deseja recuperar a sericina uma vez que além de simples, neste processo um efluente sem impurezas é obtido. Logo, a sericina pode ser diretamente utilizada, não necessitando de etapas de purificação (OH *et al.*, 2011). Em contrapartida, a viabilidade desta técnica é comprometida pelo tempo de processamento longo, pelo possível dano causado as

fibras de fibroína (ARAMWIT *et al.*, 2012) e também pela degradação da sericina (OH *et al.*, 2011). Oh *et al.* (2011) relatam que a distribuição de massa molar da sericina extraída em água quente varia de 17 a 250kDa. Porém, esta faixa de massa molar é alta o suficiente para favorecer o seu uso como polímero natural.

Tomadon (2011) e Silva (2016) investigaram a extração da sericina em chapa de aquecimento, em micro-ondas e em autoclave em diferentes tempos de processamento. Os resultados evidenciaram que dentre as condições testadas, a extração em autoclave (pressão manométrica de $1 \text{ kgf.cm}^{-2} = 120^{\circ}\text{C}$ por 40 minutos) foi a mais favorável, ou seja, a que obteve maior eficiência. Portanto, a extração da sericina em autoclave foi o método empregado neste trabalho.

Dependendo do método de extração, da temperatura, do pH e do tempo de processamento, sericina com faixas de tamanho molecular diferentes são obtidas (ZHANG, 2002). Adicionalmente, o método de extração influencia diretamente na quantidade de cada aminoácido presente na sericina extraída. Na extração em água quente e na extração em meio ácido, uma massa molar variando de 35 a 150 kDa é obtida enquanto a sericina extraída em solução alcalina apresenta uma massa molar variando de 15 a 75 kDa. Já a extração em uréia fornece sericina com massa molar indo de 10 até valores superiores a 225 kDa. É importante ressaltar que a sericina de baixa massa molar, normalmente inferior a 20 kDa, é solúvel em água fria e pode ser recuperada nos primeiros estágios do processamento da seda enquanto a sericina de alta massa molar é solúvel em água quente e pode ser recuperada nos últimos estágios de processamento da seda ou através da técnica de degomagem (ARANWIT *et al.*, 2012).

A aplicabilidade da sericina depende do seu tamanho molecular. A sericina de baixa massa molar (≤ 20 kDa) tem vasta aplicação em cosméticos como produtos para pele e cabelos, produtos de saúde e medicamentos. Em contrapartida, a sericina de alta massa molar é mais utilizada na confecção de biomateriais médicos, biomateriais degradáveis, polímeros compostos, biomembranas funcionais, hidrogéis e fibras e tecidos funcionais (ZHANG, 2002).

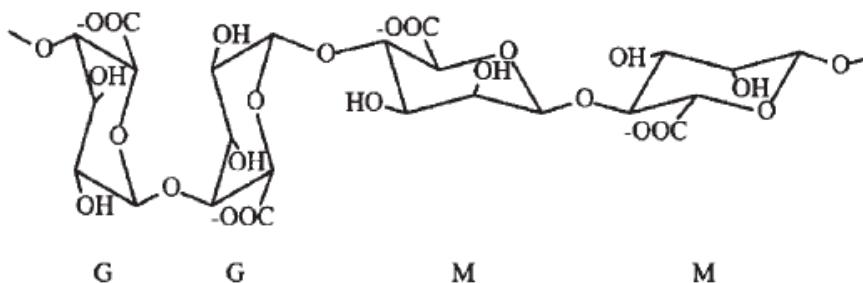
2.7.4. Alginato

O alginato, também conhecido como ácido algínico, é um polissacarídeo natural abundante na parede celular das algas marrons (ALNAIEF *et al.*, 2011) das espécies *Ascophyllum*

nodosum, *Laminaria hyperborea* e *Macrocystis pyrifera*, as quais são encontradas nas áreas frias e temperadas das águas costeiras (SUTHERLAND, 1991; GOMBOTZ *et al.*, 1998). Este polissacarídeo pode ser extraído das espécies *Laminaria japônica*, *Eclonia máxima*, *Lesonia negrescens*, *Sargassum* (GOMBOTZ *et al.*, 1998) e também de bactérias (DAEMI e BARAKANI, 2012). De acordo com Sutherland (1991), o alginato é o principal polissacarídeo presente e o mesmo representa cerca de 10-40% do peso seco das algas marrons. Apesar da produção de alginato a partir da fermentação microbiana ser tecnicamente possível, sua produção a partir de algas é a única forma utilizada comercialmente (DRAGET e TAYLOR, 2011).

O alginato é um copolímero linear sem ramificações formado por dois tipos de monômeros: o β -D-manurônico (M) e o ácido α -L-gulurônico (G). Estes monômeros são ligados covalentemente possibilitando a formação de diferentes sequências ou blocos. Os blocos podem ser formados por monômeros iguais ou alternados (MMMMM, GGGGGG, ou GMGMGM) (AUGST *et al.*, 2006). A quantidade de cada monômero presente e a sequência dependem da espécie de alga e do tecido do qual o alginato é extraído e do período do ano no qual as algas são capturadas (DRAGET e TAYLOR, 2011). Draget e Taylor (2011) relataram que alginatos extraídos de tecidos especiais da alga *Laminaria hyperborea* possuem uma alta quantidade de ácido α -L-gulurônico enquanto que alginatos extraídos de bactérias podem apresentar até 100% de β -D-manurônico. Vale ressaltar que uma alta quantidade de α -L-gulurônico confere ao alginato alta rigidez. Em contrapartida, alginatos contendo grandes quantidades de β -D-manurônico são mais flexíveis (SUTHERLAND, 1991). A Figura 2.9 ilustra a estrutura de um alginato composto de dois ácidos α -L-gulurônico e dois β -D-manurônico (M).

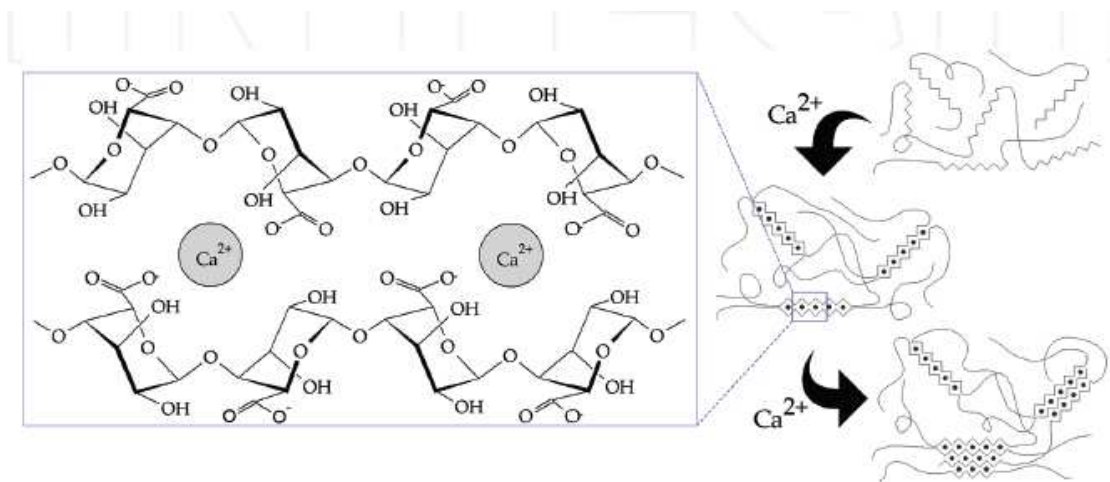
Figura 2.9- Estrutura de um alginato composto de dois ácidos α -L-gulurônico e dois β -D-manurônico (AUGST *et al.*, 2006).



O alginato apresenta características interessantes que o torna atrativo nos campos da medicina (CUADROS *et al.*, 2015), da indústria de alimentos e da indústria farmacêutica (ALNAIEF *et al.*, 2011). Dentre estas características pode-se citar a biodegradabilidade, a alta biocompatibilidade, a não toxicidade (KAKLAMANI *et al.*, 2014), a abundância (ALNAIEF *et al.*, 2011), a habilidade de formar géis na presença de cátions multivalentes, as propriedades de viscosificação e estabilização (DRAGET e TAYLOR, 2011).

O alginato é capaz de se ligar seletivamente a íons metálicos alcalinos e quanto maior a quantidade de ácido gulurônico presente em sua estrutura maior é a sua seletividade por estes íons metálicos (SUTHERLAND, 1991). Esta propriedade torna este material promissor como bioadsorvente de íons metálicos. Bertagnolli *et al.* (2014) reportaram uma boa afinidade do resíduo da extração do alginato pelos íons metálicos tóxicos Cr^{6+} e Cr^{3+} e Kleinubing *et al.* (2013) reportaram uma boa afinidade do alginato extraído da alga marina *Sargassum Filipendula* pelos íons metálicos tóxicos Pb^{2+} e Cu^{2+} . Cardoso *et al.* (2017) ao investigarem o potencial de bioadsorção de íons metálicos tóxicos em dois resíduos da extração do alginato obtiveram percentuais de remoção dos íons metálicos Cd^{2+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} promissores. Contudo, para ser utilizado como bioadsorvente no tratamento de efluentes, o alginato precisa estar na forma de partículas insolúveis. Partículas de alginato podem ser obtidas a partir do processo de gelificação iônica, que consiste em gotejar uma solução de alginato de sódio em uma solução contendo cátions bivalentes como Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+} . Neste processo, a gelificação e a reticulação das cadeias dos polímeros ocorre devido a troca dos íons sódio presentes na estrutura do ácido gulurônico pelos íons bivalentes presentes na solução, o que resulta no empilhamento dos blocos de ácido gulurônico e consequente formação da estrutura “egg-box” (GOMBOTZ *et al.*, 1998) ilustrada na Figura 2.10.

Figura 2.10- Estrutura “egg-box” de gelificação do alginato por íons cálcio (SILVA *et al.*, 2017a).



Apesar do seu potencial uso na bioadsorção de íons metálicos, a capacidade de gelificação do alginato possibilita a sua combinação com outras macromoléculas com propriedades adsorptivas interessantes para a obtenção de bioadsorventes com propriedades melhoradas. Diante disso, o alginato pode ser combinado com a sericina visando à obtenção de um bioadsorvente alternativo mais promissor, menos solúvel e com maior rigidez.

2.7.5. Partículas de Sericina e Alginato

Nos últimos anos, a maioria dos poucos estudos envolvendo a blenda de sericina e alginato objetivaram aplicações biomédicas como a incorporação de fármacos em partículas de sericina e alginato, visando a um aumento na eficácia terapêutica e uma liberação de fármaco prolongada (KHANDAI *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2015a; SILVA *et al.*, 2015b; VIDART *et al.*, 2016; VIDART *et al.*, 2017; VIDART *et al.*, 2018; FREITAS *et al.*, 2018a; FREITAS *et al.*, 2018b). Recentemente, o uso de partículas de sericina e alginato começou a ser investigado como bioadsorvente para a remoção de íons metálicos presente em efluentes.

Lima *et al.* (2015) estudaram o processo de bioadsorção para a remoção de íons metálicos presentes em águas residuárias em partículas de sericina e alginato. As partículas foram produzidas por gotejamento em solução de CaCl_2 seguida de reticulação térmica a 100°C . Os resultados mostraram uma maior afinidade da partícula pelo íon Cd^{2+} (ordem de afinidade: Cd^{2+}

> Cr^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Ag^+) com uma porcentagem de remoção de 85,2%. Adicionalmente, em um estudo posterior, Lima *et al.* (2017) relataram que o processo de bioadsorção do íon Cd^{2+} é de natureza espontânea e exotérmica.

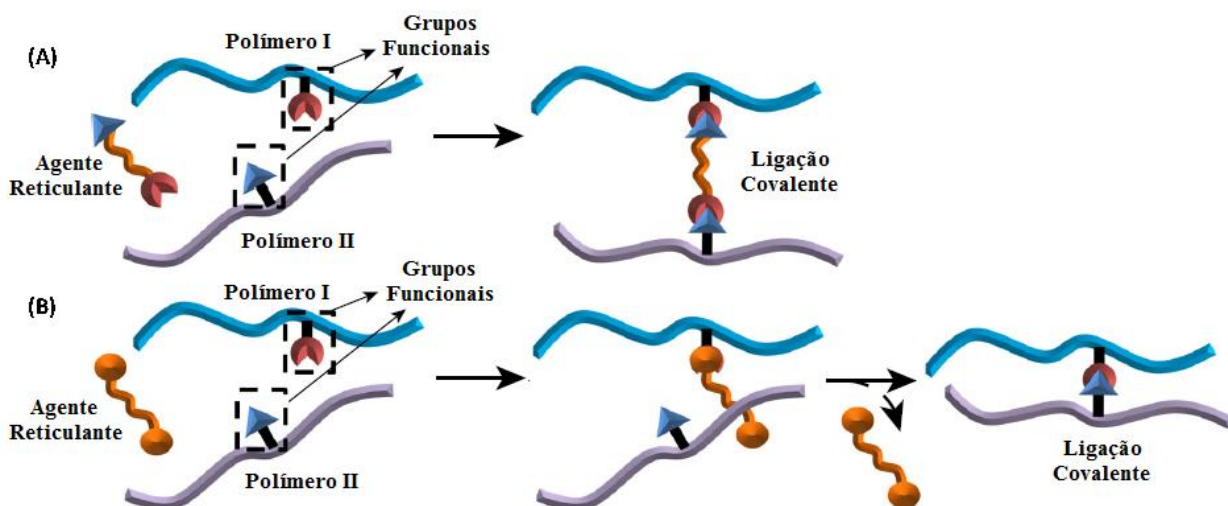
Andrade *et al.* (2016a) e Andrade *et al.* (2018) avaliaram o processo de bioadsorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) em partículas de sericina e alginato. Os resultados mostraram que a capacidade máxima de bioadsorção pelo modelo de Langmuir foi de 0,1015 e 0,1676 para o íon Cr(III) nas temperaturas de 40 e 60 °C, respectivamente. Já para o íon Cr(VI), a capacidade máxima de bioadsorção foi de 0,4570 e 0,7557 mmol.g^{-1} nas temperaturas de 40 e 55 °C, respectivamente. Ambos os resultados, juntamente com os parâmetros termodinâmicos, indicaram que a bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) ocorre espontaneamente e de forma exotérmica. Os autores concluíram que as partículas de sericina e alginato são promissoras para a remoção eficaz de íons Cr(VI) de soluções aquosas.

Silva *et al.* (2016b) investigaram o processo de bioadsorção dos íons metálicos Cu^{2+} e Zn^{2+} em partículas de sericina e alginato sintetizadas por gotejamento em solução aquosa de CaCl_2 e subsequentemente reticulada termicamente a 100°C. Os percentuais de remoção obtidos foram de 75% para o íon Cu^{2+} e 65% para o íon Zn^{2+} . Em um trabalho posterior, Silva *et al.* (2017b) investigaram o potencial de bioadsorção dos metais tóxicos (Cu, Cd, Ni, Pb e Cr) e dos metais nobres (Au, Pt, Pd e Ag) em partículas formadas pela blenda de sericina/alginato. Para os metais nobres ouro, paládio, platina e prata foram obtidos percentuais de remoção de 99,38; 88,63; 66,35 e 61,31 % respectivamente. Já para os metais tóxicos foram obtidos percentuais de remoção de 79,95; 72,11; 74,41 e 74,38 % para os íons metálicos chumbo, cádmio, cromo e cobre, respectivamente.

Apesar destes resultados promissores para a bioadsorção de íons metálicos presentes em meio aquoso, o uso das partículas de sericina e alginato em processos contínuos em escala industrial é inviável devido à solubilidade significativa destas partículas em meio aquoso, a qual resulta na perda de uma quantidade considerável de bioadsorvente durante o processo. Diante disso, a busca por alternativas que minimizem a solubilidade das partículas de sericina e alginato sem comprometer a capacidade adsorptiva das mesmas permite o seu uso em processos contínuos. A reticulação química (ilustrada na Figura 2.11) é promissora para esta finalidade, uma vez que neste processo há a formação de ligações entre as cadeias de sericina e alginato e como resultado pode ocorrer uma conversão da estrutura secundária da sericina de bobina aleatória para folhas β .

Esta conversão na estrutura secundária da sericina está associada à sericina menos solúvel em meio aquoso (TURBIANE, 2011). Conforme ilustrado na Figura 2.11, observa-se que no processo de reticulação química, o agente reticulante pode ou não ser incorporado na ligação entre as cadeias poliméricas.

Figura 2.11-Processo de reticulação química (a) reticulante incorporado na ligação (B) reticulante não incorporado na ligação (Adaptado de REDDY *et al.*, 2015).



Com o intuito de minimizar a solubilidade das partículas de sericina e alginato, Silva *et al.* (2017b) utilizaram o processo de reticulação química da blenda com PEG. A porcentagem de solubilidade obtida foi de $4,28 \pm 0,15$ % (SILVA, 2016), ou seja, uma redução de 3% na solubilidade das partículas após a reticulação química. Adicionalmente, os autores avaliaram a capacidade adsortiva destas partículas (sericina e alginato reticuladas com PEG) por metais nobres e tóxicos. Os percentuais de remoção obtidos foram: ouro (99,7%), paládio (88,92%), platina (71,59%) e prata (63,36%) e os metais tóxicos cobre (73,09%), cádmio (79,63 %), chumbo (82,76 %), cromo (73,67 %), níquel (23,71 %) e zinco (27,84 %). Os resultados obtidos mostram que o processo de reticulação química com PEG além de ter minimizado a solubilidade das partículas, também não comprometeu a capacidade adsortiva das mesmas.

Apesar deste estudo de Silva *et al.* (2017b), ainda é escasso na literatura a adição de agentes reticulantes à blenda de sericina e alginato visando uma melhora nas propriedades físico-

químicas do material para aplicação na remoção de íons metálicos, principalmente na recuperação de íons metálicos nobres de efluentes aquosos. Diante disso, este trabalho propõe o desenvolvimento de partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com PAS ou com PVA, de baixa solubilidade em meio aquoso, para bioadsorção de íons metálicos nobres tais como ouro, paládio, platina e prata de efluentes aquosos. Os resultados obtidos a partir do uso destes dois agentes reticulantes foram comparados com os resultados obtidos por Silva *et al.* (2017b) através da reticulação química com PEG.

2.7.6. Proposta de agentes reticulantes da sericina

Neste estudo, a blenda de sericina e alginato foi reticulada quimicamente com os agentes reticulantes PAS, PVA e PEG a fim de se obter partículas adsorventes com propriedades físico-químicas superiores. Estes agentes reticulantes são promissores e têm sido muito utilizados na literatura com a finalidade de minimizar a solubilidade de diversos materiais poliméricos. Além disso, o uso destes agentes reticulantes é vantajoso, pois estes materiais não são tóxicos. Os próximos parágrafos descrevem a natureza, a estrutura química e as aplicações destes agentes reticulantes.

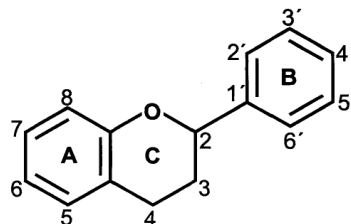
- **Proantocianidinas extraídas da semente da uva**

As proantocianidinas, também conhecidas como procianidinas, são compostos polifenólicos pertencentes à categoria de taninos condensados do grupo de flavonóides (FINE, 2000) que podem ser encontrados em frutos, vegetais, nozes, sementes, flores e cascas (FANG *et al.*, 2012). Os taninos possuem estruturas altamente hidroxiladas que quando combinados com carboidratos e proteínas formam complexos insolúveis (FINE, 2000), característica essencial para bioadsorventes utilizados na remoção de compostos em meio aquosos.

Com relação a sua estrutura, as proantocianidinas são polímeros de alta massa molar formados pela unidade monomérica flavan-3-ol ((-)-epicatequina e (+)-catequina). Dependendo da posição e do tipo de ligação entre as cadeias monoméricas, as proantocianidinas podem ser classificadas em A, B (dímero) ou C (trimero). As proantocianidinas dos tipos B e C apresentam ligação entre o carbono 4 do heterociclo da cadeia superior e o carbono 6 (anel B) ou 8 (anel A) da cadeia inferior. As proantocianidinas do tipo A, apresentam a ligação entre o carbono 4 do

heterociclo da cadeia superior e o carbono 6 (anel B) ou 8 (anel A) da cadeia inferior e também uma ligação do tipo éster (SANTOS-BUELGA e SCALBERT, 2000). A Figura 2.12 ilustra a estrutura básica e a numeração utilizada para flavonóides.

Figura 2.12- Estrutura básica e a numeração utilizada para flavonóides (BRAVO, 1998).



As proantocianidinas são agentes reticulantes naturais (FANG *et al.*, 2012) que apresentam excelente capacidade de reticulação, a qual depende da fonte da qual elas são obtidas (PAULOSE e FAWZY, 2017). Nas sementes e nas cascas das uvas, as proantocianidinas são os compostos fenólicos mais abundantes (LEE *et al.*, 2012). Hatzidimitriou *et al.* (2007) reportaram que na semente da uva estão concentrados cerca de 60-70% dos compostos fenólicos presentes em diferentes partes da fruta.

Devido as suas propriedades biológicas como atividade antioxidante, capacidade de eliminação de radicais livres, ação antibactericida, antiviral, anticarcinogênica, anti-inflamatória, antialérgica e capacidade de vasodilatação, as proantocianidinas têm sido muito investigadas (FINE, 2000).

Kim *et al.* (2005) avaliaram o uso das proantocianidinas como agente reticulantes na blenda de quitosana/gelatina/proantocianidinas. Os resultados mostraram que na presença deste agente reticulante, o filme produzido apresentou mais estabilidade em meio aquoso e também apresentou mais estabilidade mecânica e térmica quando comparado com o filme de quitosana/gelatina. Adicionalmente, Huang *et al.* (2012) investigaram o uso das proantocianidinas como agente reticulante na produção de uma gelatina de nanofibras para aplicação no transporte de fármacos. Os autores relataram que a gelatina de nanofibras obtida é promissora, uma vez que a presença do agente reticulante resultou em uma gelatina mais estável no meio aquoso e também promoveu o transporte de fármaco a taxa de liberação constante.

- **Álcool polivinílico**

O álcool polivinílico, também conhecido como PVA, é um polímero sintético produzido pela primeira vez em 1924 por Herrman e Haehnel através da hidrólise do poli(acetato de vinila) (ARANHA e LUCAS, 2001). Esta reação de hidrólise não é completa, logo, copolímeros de PVA e poli(acetato de vinila) são obtidos. Contudo, vale ressaltar que comercialmente, é possível obter PVA com alto grau de hidrólise (acima de 98,5%). Adicionalmente, as propriedades químicas, a solubilidade e a cristalização do PVA dependem diretamente do seu grau de hidrólise (HASSAN e PEPPAS, 2000).

Devido as suas propriedades de não toxicidade, biocompatibilidade, alta hidrofiliabilidade, capacidade de formar filmes/fibras e resistência química e mecânica, o PVA tem sido utilizado em diversas aplicações industriais. Nas indústrias químicas e médicas, este composto tem sido largamente comercializado e estudado para a obtenção de fibras, filmes, revestimento, cosméticos e produtos farmacêuticos (KIM *et al.*, 2008).

Jamnongkan e Singcharoen (2016) investigaram a remoção do íon metálico tóxico (Cu^{2+}) de efluente aquoso em hidrogel formado a partir da blenda de PVA e quitosana reticulada com glutaraldeído. Os resultados mostraram que todas as blendas avaliadas apresentaram capacidade adsorptiva aceitável e também que as blendas contendo maior porcentagem de quitosana apresentaram menor absorção de água. Jahan *et al.* (2016) avaliaram a resistência mecânica das blendas de quitosana/PVA reticulada e não reticulada por KNO_3 . Os resultados indicaram que a blenda de quitosana/PVA reticulada por KNO_3 apresentou mais resistência mecânica que a blenda não reticulada.

O PVA além de apresentar propriedades interessantes, possui em sua estrutura grupos hidroxilas que favorecem o processo de reticulação química.

- **Éter polietilenoglicol diglicídico**

O éter polietilenoglicol diglicídico (PEG) é um polímero de cadeia linear ou ramificada disponível em uma ampla variedade de massa molar (HARRIS *et al.*, 1992). Este composto é anfifílico e possui como característica peculiar a solubilidade em água e também na maioria dos solventes orgânicos (CAPANEMA *et al.*, 2017). O PEG não é tóxico, forma complexos com cátions metálicos e possui a capacidade de se ligar a outras moléculas sem mudar suas

propriedades significativamente. Contudo, ao se ligar a outras moléculas sua solubilidade pode ser afetada (HARRIS *et al.*, 1992). As características do PEG tornam-no atrativo em diversas aplicações biomédicas, no carreamento de fármacos e na engenharia de tecidos (CAPANEMA *et al.*, 2017). Recentemente, vários estudos tem reportado o uso do PEG como agente reticulante para melhorar as características físicas e mecânicas de filmes e hidrogéis.

Kono (2014) reticulou a carboximetilcelulose de sódio com o PEG visando uma melhora nas propriedades do hidrogel formado. Os resultados mostraram que o hidrogel apresentou propriedades mecânicas superiores e também um potencial uso deste material como carreador de medicamentos a base de proteínas.

Wei *et al.* (2014) investigaram a reticulação da fibroína presente no fio da seda com PEG objetivando a formação de um gel com baixa solubilidade em água. Os autores reportaram que o PEG, além de induzir a formação do gel também promoveu uma mudança na conformação da proteína de tal forma que as estruturas α -hélice (randômica) foram transformadas em folhas- β . Esta conversão das estruturas da proteína resultou no aumento da cristalinidade e também na redução da solubilidade do gel em água. Em conclusão os autores relataram que o gel formado possui características importantes para aplicação em biomateriais.

Silva *et al.* (2017b) avaliaram o potencial de bioadsorção dos metais tóxicos (Cu, Cd, Ni, Pb e Cr) e dos metais nobres (Au, Pt, Pd e Ag) em partículas formadas pelas blendas de sericina/alginato e sericina/alginato/PEG. Em seus estudos de afinidade metálica, as partículas de sericina/alginato/PEG apresentaram maior capacidade adsorviva quando comparadas com as partículas de sericina/alginato para todos os metais investigados.

2.8. CONSIDERAÇÕES SOBRE A REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi abordada a importância da recuperação de metais nobres de efluentes aquosos. O alto valor econômico, a baixa disponibilidade e os danos ambientais provenientes da extração destes metais justificam a sua recuperação de efluentes mesmo em concentrações baixas. Dentre várias técnicas, a bioadsorção se destaca para esta aplicação por apresentar baixo custo, pela alta eficiência de remoção de compostos presentes em meio aquoso em concentrações diluídas e pela possibilidade de regeneração do bioadsorvente e recuperação dos metais através do processo de dessorção. Diante de uma grande variedade de bioadsorventes que podem ser

utilizados na bioadsorção de metais nobres, as partículas de sericina e alginato são promissoras por serem produzidas a partir de um resíduo da indústria têxtil e também pela alta afinidade destes bioadsorventes pelos metais nobres. Contudo, a alta solubilidade dessas partículas em meio aquoso resulta em perda de bioadsorvente durante o processo. A adição de agentes reticulantes tais como PAS, PVA ou PEG à blenda de sericina e alginato é uma alternativa que foi proposta neste estudo para minimizar a solubilidade das partículas sem comprometer a capacidade adsortiva das mesmas.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta uma descrição detalhada dos materiais, reagentes e equipamentos utilizados nos experimentos, do procedimento experimental adotado no desenvolvimento do trabalho e das técnicas que foram utilizadas na caracterização do bioadsorvente.

3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os materiais utilizados na execução dos experimentos foram:

- Casulos do bicho da seda (*Bombyx mori*) fornecido pela empresa de fiação da seda BRATAC (Londrina – PR);
- Alginato de sódio comercial, Sigma-Aldrich (Reino Unido);
- Água ultrapura, sistema Mili-Q Academic, v.1.03, Milipore Merck;
- Éter polietilenoglicol diglicídico, Sigma-Aldrich (Japão);
- Álcool polivinílico, Sigma-Aldrich (EUA);
- Proacinin (95% de proantocianidinas da semente da uva), Galena – Química e Farmacêutica Ltda (Brasil);
- Nitrato de prata (AgNO_3 , 99% de pureza) como fonte de íons metálicos de prata, Dinâmica (Brasil);
- Ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 49% de pureza) como fonte de íons metálicos de ouro, Sigma-Aldrich (EUA);
- Cloreto de paládio II (PdCl_2 , 60% de pureza) como fonte de paládio, Dinâmica (Brasil);
- Ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 40% de pureza) como fonte de íons metálicos de platina, Anidrol (Brasil);
- Nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, pureza de 99%), Dinâmica (Brasil);
- Ácido nítrico (HNO_3 , 65% de pureza), Synth (Brasil);
- Ácido clorídrico (HCl , 37% de pureza), Dinâmica (Brasil);
- Álcool metílico (CH_3OH , 99,8% de pureza), Êxodo Científica (Brasil);
- Álcool etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 99,5% de pureza), Dinâmica (Brasil);
- Cloreto de sódio (NaCl , 99,9% de pureza), Vetec (Brasil);
- Hidróxido de sódio (NaOH , 98% de pureza), Dinâmica (Brasil);

- Solução padrão de ouro 1000 ppm, Merck (Alemanha);
- Solução padrão de prata 1000 ppm, Merck (Alemanha);
- Solução padrão de paládio 1000 ppm, Merck (Alemanha);
- Solução padrão de platina 1000 ppm, Merck (Alemanha);
- Tiouréia (NH_2CSNH_2 , 99,0 % de pureza), Dinâmica (Brasil);
- EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99,0 % de pureza), Dinâmica (Brasil);
- Cloreto de cálcio (CaCl_2 , 96 % de pureza), Anidrol (Brasil);
- Fosfato de sódio monobásico ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98 % de pureza), Dinâmica (Brasil);
- Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99,5 % de pureza), Dinâmica (Brasil);
- Acetona (CH_3COCH_3 , 99,5 % de pureza), Dinâmica (Brasil);
- Acetato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$, 98 % de pureza), Dinâmica (Brasil);
- Hidróxido de amônio (NH_4OH , 24 % de pureza), Dinâmica (Brasil);

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do projeto foram:

- Analisador termogravimétrico, Shimadzu/ DTG-60 (Japão);
- Espectrofotômetro de Infravermelho, Thermo Scientific (Estados Unidos da América);
- BET Analisador de área superficial e volume de poro, Quantachrome (Alemanha);
- Picnômetro a gás hélio, Micromeritics (Japão);
- Porosímetro de Mercúrio, Micromeritics (Japão);
- Difrátômetro de raios X, Analytical X Ray / X'Pert-MPD (Holanda);
- Agitador magnético, Tecnal (Brasil);
- Balança Analítica, Ohaus (Estados Unidos);
- Centrífuga, Centurion Scientific (Reino Unido);
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica, Shimadzu (Japão);
- Microscópio Eletrônico de Varredura, LEO Electron Microscopy (Inglaterra);
- pHmetro, Oakton (Brasil);
- Autoclave Vertical, Logen Scientific (Nigéria);
- Dispensor Ultra Turrax®, IKA (China);
- Estufa, Famen (Brasil);

- Bomba peristáltica, Masterflex (EUA);
- Pipeta volumétrica Nichipet EX, Nichiryo (EUA);
- Jar-test, Milan (Brasil);
- Agitador mecânico, Fisatom (Brasil);
- Incubated Shaker, Lab Companion Jeio Tech (Coréia);
- Pipeta volumétrica, Nichipet, Nichiryo;
- Coletor de frações automático, FC 203B Fraction Collector, Gilson;
- Dessecador;
- Microscópio ótico (Leica-Q500IW);
- Zeta Analyser, Anton Paar (Áustria).

3.2. PREPARAÇÃO E OBTENÇÃO DO BIOADSORVENTE

A metodologia utilizada na etapa de preparo e obtenção do bioadsorvente foi baseada no procedimento descrito por Tomadon (2011) e Silva (2016) com modificações na etapa de adição de agente reticulante à blenda de sericina e alginato.

3.2.1. Preparo dos casulos

Os casulos recebidos foram manualmente limpos (pinça), para a remoção de impurezas e sujeiras, e cortados em pedaços de aproximadamente 1 cm². Em seguida, os casulos foram lavados abundantemente com água deionizada, secos em estufa a 50 °C por 12 h e depois mantidos em dessecador até que a temperatura ambiente fosse atingida. Finalmente, os casulos foram pesados em balança analítica para posterior extração da sericina.

Figura 3.1- Casulos (a) na forma recebida e (b) após limpeza, lavagem e secagem.



3.2.2. Extração da sericina dos casulos

O processo de degomagem por via física foi utilizado para extração da sericina. Nesta etapa, os casulos foram transferidos para o interior de um erlenmeyer na proporção de 40 g de casulos por litro de água ultrapura. O erlenmeyer contendo os casulos e água ultrapura foi autoclavado (1 kgf/cm^2 , $\sim 120 \text{ }^\circ\text{C}$) por 40 min. Em seguida, a solução obtida foi filtrada enquanto ainda quente para remoção das fibras de fibroína (parte nobre do casulo para a indústria têxtil) e o filtrado foi acondicionado em embalagem fechada (temperatura ambiente por 12h), para estabilização do gel formado em solução.

3.2.3. Separação da sericina por congelamento e descongelamento

A solução de sericina na forma de gel foi acondicionada em congelador convencional por 24 h ($-4 \text{ }^\circ\text{C}$) e, em seguida, descongelada em temperatura ambiente. Após o descongelamento, a solução de sericina foi filtrada para remoção de proteínas insolubilizadas (peptídeos de alta massa molar). Subsequentemente, a solução de sericina de alta massa molar foi aquecida em autoclave (1 kgf/cm^2 , 10 min) para ressolubilização da proteína e a sua concentração foi medida pelo método das massas conforme metodologia descrita por Tao *et al.*, 2005. Após determinada a concentração, esta foi ajustada para 25 g/L por diluição com água deionizada.

3.2.4. Preparação da blenda

- **Blenda de sericina e alginato**

Inicialmente, alginato de sódio (2,0% m/V ou 20 g/L) foi adicionado à solução de sericina (2,5% m/V ou 25 g/L). A mistura foi agitada por um dispersor IKA Ultra-turrax (IKA ® – T18, Alemanha) com rotação de 6000 rpm por 15 min, ou até a dissolução completa do alginato.

- **Blenda de sericina e alginato reticulada quimicamente**

Neste estudo, além da blenda entre sericina e alginato descrita anteriormente, foram avaliadas as blendas de sericina e alginato reticulada por PAS, sericina e alginato reticulada por PVA e sericina e alginato reticulada por PEG. Para as blendas reticuladas, após a formação da blenda entre sericina e alginato, o agente reticulante PVA ou PAS foi adicionado nas proporções de 5 g/L (0,5 %m/V), 15 g/L (1,5 % m/V), 25 g/L (2,5 % m/V) e 35g/L (3,5% m/V). Já o agente reticulante PEG foi avaliado na condição ótima (5 g/L ou 0,5 %m/V) encontrada por Silva *et al.* (2017b). Após a adição do agente reticulante, a blenda foi agitada por um agitador mecânico a 50 rpm por 1 h. A Tabela 3.1 sumariza a composição de todas as blendas avaliadas neste estudo.

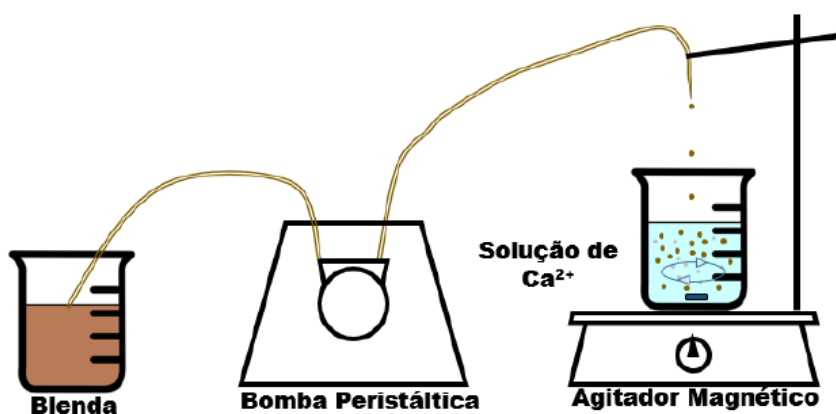
Tabela 3.1- Composição das blendas.

Nomenclatura	Composição da Blenda (m/V)		
	Sericina	Alginato	PVA, PAS ou PEG
A	-	2,0 %	-
SA	2,5 %	2,0 %	-
SAPEG	2,5 %	2,0 %	0,5 % PEG
SAPAS1	2,5 %	2,0 %	0,5 % PAS
SAPAS2	2,5 %	2,0 %	1,5 % PAS
SAPAS3	2,5 %	2,0 %	2,5 % PAS
SAPAS4	2,5 %	2,0 %	3,5 % PAS
SAPVA1	2,5 %	2,0 %	0,5 % PVA
SAPVA2	2,5 %	2,0 %	1,5 % PVA
SAPVA3	2,5 %	2,0 %	2,5 % PVA
SAPVA4	2,5 %	2,0 %	3,5 % PVA

3.2.5. Preparação das partículas

A formação das partículas foi realizada pelo método de gelificação iônica, conforme ilustrado na Figura 3.2. Para isso, as blendas preparadas conforme o Item 3.2.4 foram gotejadas em solução de nitrato de cálcio (4,1 % de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) mantida sob agitação em agitador magnético. Nesta etapa, a troca dos íons sódio presentes na estrutura do alginato pelos íons Ca^{2+} , favoreceu a formação das partículas em gel. Subsequentemente, as partículas produzidas foram mantidas em contato com solução de nitrato de cálcio (4,1 % de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), sob agitação em Jar-Test (80 rpm por 24h) para garantir a completa difusão dos íons cálcio nos interstício da partícula. A solução de nitrato de cálcio foi utilizada neste trabalho, invés da solução de cloreto de cálcio, com o intuito de evitar a presença de resquícios de íons cloro na superfície das partículas que poderiam resultar na precipitação do metal prata (avaliado no estudo de afinidade metálica). Após o período de reticulação iônica, as partículas foram lavadas abundantemente com água deionizada e novamente colocadas sob agitação em água deionizada em Jar-Test (80 rpm) por 30 min. As partículas foram então reticuladas termicamente através do processo de secagem em estufa a 40 °C por 24h seguida de secagem em estufa a 100 °C por 24h.

Figure 3.2- Esqema simplificado do processo de gotejamento (SILVA, 2016).



3.3. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DAS PARTÍCULAS EM ÁGUA

A metodologia descrita por Silva *et al.* (2016b), baseada no princípio da diluição infinita, foi utilizada para determinar a solubilidade das partículas em meio aquoso. Para isso, uma

pequena quantidade de partículas foi colocada em contato com uma grande quantidade de água, de modo a evitar a saturação da solução pelo material dissolvido.

Inicialmente, 0,5 g de cada partícula foi colocada em contato com 100 mL de água ultrapura Mili-Q em Erlenmeyers de 125 mL por 24h sob as condições de agitação e temperatura de 200 rpm e 25 °C, respectivamente. Após este período, as partículas foram transferidas para placas de petri, previamente pesadas a massa constante, e mantidas em estufa por um período de 24h a temperatura de 100 °C ~ 105 °C, de forma a garantir a secagem completa das partículas. Logo em seguida, as placas de petri foram retiradas da estufa e mantidas em dessecador até que elas atingissem a temperatura ambiente, e novamente a massa foi medida. A solubilidade das partículas secas (S_D) em água foi calculada a partir da Equação 3.1.

$$S_D = \frac{m_{seca\ inicial} - m_{seca\ final}}{m_{seca\ inicial}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Em que,

$m_{seca\ inicial}$ é a massa inicial das partículas secas (g), $m_{seca\ final}$ é a massa final das partículas (g).

3.4. PREPARAÇÃO DO ADSORVATO

3.4.1. Preparação das soluções sintéticas de metais

Os sais de metais nitrato de prata [AgNO_3], ácido cloroáurico trihidratado [$\text{H}(\text{AuCl}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], cloreto de paládio II [PdCl_2] e ácido cloroplatínico hexahidratado [$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] foram utilizados como fonte dos íons Ag^+ , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} e PtCl_6^{2-} , respectivamente. As soluções foram preparadas através da dissolução dos sais de metal em água deionizada.

3.4.2. Especiação metálica

O diagrama de especiação metálica para a prata foi obtido através do *software* MEDUSA (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*) e da ferramenta HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium – Constant Database*) (PUIGDOMENECH, 2004). A partir deste

diagrama, que mostra as espécies químicas presentes na solução aquosa em função do pH, é possível determinar a faixa de pH mais adequada para realização dos ensaios de bioadsorção para o íon metálico. Para os metais ouro, paládio e platina os valores de pH utilizados nos experimentos foram determinados através da literatura, uma vez que a base de dados do *software* HYDRA /MEDUSA não é precisa para estes metais nobres.

A faixa de pH mais adequada é aquela na qual o metal presente na solução aquosa se encontra somente na sua forma iônica e não na forma de precipitado sólido, logo, pode-se garantir que a remoção dos metais ocorreu somente devido ao fenômeno de bioadsorção.

3.5. ESTUDOS DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO

3.5.1. Estudo de afinidade metálica

No estudo de afinidade metálica 0,5 g de cada bioadsorvente foi colocada em contato com 50 mL de solução metálica monocomponente 1 mmol/L (Ag^+ , AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} e PtCl_6^{2-}), em Erlenmeyers de 125 mL, sob agitação (180 rpm, 25 °C) por 24h em um *Shaker* (Incubadora Shaker, SI 600r, Lab Companion Jeio Tech, Coreia). Durante todo o período, o pH dos experimentos foi ajustado com solução de ácido nítrico e mantido na faixa entre 2,5 -3,0. Após 24h, período necessário para que o equilíbrio fosse atingido (observado pela mudança de coloração das soluções metálicas), amostras da fase fluida foram retiradas, centrifugadas (4000 rpm, 10 min) e a concentração de metal ainda remanescente na fase fluida foi medida por espectrofotometria de absorção atômica. A porcentagem de remoção (%R) e a quantidade do íon metálico adsorvida no equilíbrio (q_e) foram determinadas pelas Equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$\% R = \left[\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right] \cdot 100 \quad (3.2)$$

$$q_e = \frac{V}{m} [C_0 - C_e] \quad (3.3)$$

Em que:

C_o é a concentração inicial do íon metálico na solução (mmol/L) e C_e é a concentração do íon metálico na fase fluida no tempo de equilíbrio (mmol/L); V é o volume da solução e m é a massa de bioadsorvente (g).

Devido a alta afinidade das SAPAS3 pelo íon metálico AuCl_4^- , este sistema foi selecionado para as etapas posteriores de avaliação do processo de bioadsorção em sistema estático e em sistema dinâmico.

3.5.2. Estudo da cinética de adsorção

A avaliação da cinética de adsorção foi realizada em meio estático para o sistema SAPAS3/Ouro, uma vez que este foi o que apresentou a maior porcentagem de remoção nos ensaios de afinidade metálica. Neste estudo, cerca de 6 g de partículas foram colocadas em contato com 600 mL de solução de ouro. As concentrações da solução metálica avaliadas foram de 0,37, 0,95 e 1,39 mmol/L. O sistema foi mantido em banho e sob agitação magnética constante. Durante todo o experimento, o pH foi controlado e caso necessário ajustado com solução de ácido nítrico (pH entre 2,5-3,0). Amostras de 2 mL foram coletadas em tempos predeterminados, centrifugadas (4000 rpm, 10 min) e diluídas para a faixa de leitura do Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Shimadzu, 7000 AA, Japan). A porcentagem de remoção (%R) foi determinada pela Equação 3.2 e a quantidade do íon metálico adsorvida no bioadsorvente em cada tempo (q_t) foi determinada pela Equação 3.4.

$$q_t = \frac{V}{m} [C_o - C(t)] \quad (3.4)$$

Em que:

C_o é a concentração inicial do íon metálico na solução (mmol/L); $C(t)$ é a concentração do íon metálico na solução no instante t (mmol/L); V é o volume da solução e m é a massa de bioadsorvente (g).

Informações sobre o mecanismo de bioadsorção foram obtidas a partir do ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, modelo de difusão intrapartícula, modelo de Boyd e modelo de resistência à transferência de massa em filme externo aos dados obtidos experimentalmente. Os ajustes foram realizados nos programas *Origin 8.0* e *Maple 17*.

3.5.3. Estudo de equilíbrio de adsorção

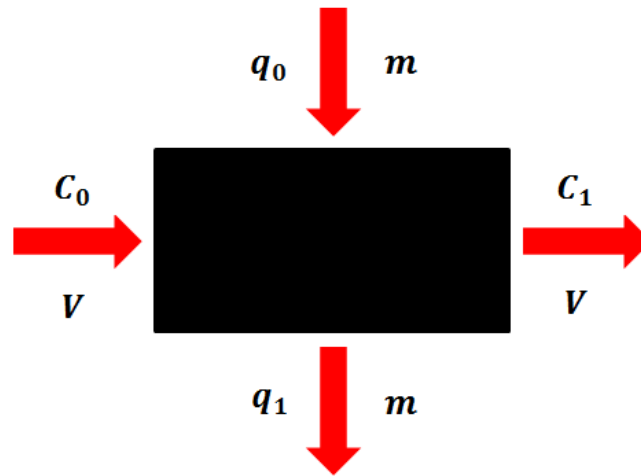
No estudo de equilíbrio de adsorção, 0,4 g de partículas foi colocada em contato com 40 mL de solução de ouro com diferentes concentrações iniciais (de 0,009 a 11 mmol/L) em Erlenmeyers de 125 mL. O sistema foi mantido sob agitação constante de 200 rpm por 24h em uma Incubadora Shaker e as temperaturas avaliadas foram de 10 °C, 25 °C e 30 °C. O pH foi ajustado com ácido nítrico e mantido entre 2,5-3,0. Para determinação da concentração do íon metálico na fase fluida, as amostras foram centrifugadas (4000 rpm, 10 min) e diluídas para leitura no Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Shimadzu, 7000 AA, Japan). A porcentagem de remoção (%*R*) e a quantidade de íon metálico adsorvido no equilíbrio (*q_e*) foram obtidas pelas Equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

Os modelos de isothermas de Freundlich, Langmuir e Dubinin-Radushkevich foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente através do *software* Origin 8.0. Adicionalmente, os parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) foram calculados a partir da equação de van't Hoff (Equação 2.21), sendo que a constante de equilíbrio termodinâmica (*K*) foi obtida a partir da Lei de Henry (Equação 2.19), considerando a solução adsorbato como um sistema de diluição infinita.

3.5.4. Projeto simplificado em batelada

A estimativa da quantidade de adsorvente necessária para se atingir uma determinada porcentagem de remoção pode ser realizada através do projeto simplificado batelada. Este projeto consiste em realizar um balanço de massa no sistema. O esquema simplificado representado na Figura 3.3 ilustra as entradas e saídas do processo, sendo que inicialmente o sistema é alimentado com um volume (*V*) de solução de ouro com concentração inicial (*C₀*) e uma massa de adsorvente (*m*) com uma quantidade inicial de ouro adsorvida (*q₀*). O processo de adsorção ocorre e finalmente tem-se como saída uma solução com o mesmo volume de entrada (*V*) e concentração de ouro (*C₁*) e também uma massa de adsorvente igual a massa de entrada (*m*) com uma quantidade de ouro adsorvida (*q₁*).

Figura 3.3- Esquema simplificado de um processo de adsorção em batelada.



O balanço de massa da Figura 3.3 pode ser representado pela Equação 3.5.

$$V(C_0 - C_1) = m(q_1 - q_0) \quad (3.5)$$

Considerando que inicialmente não há metal adsorvido no adsorvente ($q_0 = 0$) e que no final do processo a concentração de metal na fase fluida e na fase sólida são equivalentes a concentração de equilíbrio ($C_1 = C_e$) e a quantidade de metal adsorvida no sólido no equilíbrio ($q_1 = q_e$), respectivamente, a Equação 3.5 torna-se a Equação 3.6.

$$V(C_0 - C_e) = m q_e \quad (3.6)$$

A estimativa da quantidade de adsorvente necessária para o tratamento de diferentes volumes de efluentes (1 a 1000L) com concentração de ouro de 1 mmol/L e porcentagens de remoção de 30, 60 e 90% foi realizada a partir da Equação 3.6, considerando o modelo de equilíbrio que melhor se ajustou aos dados experimentais do sistema SAPAS3/Ouro na temperatura de 25°C.

3.5.5. Estudo de dessorção em sistema estático

O estudo de dessorção em sistema estático foi realizado com o intuito de avaliar a capacidade de regeneração das SAPAS3 e também selecionar o eluente mais eficaz na dessorção de ouro da superfície das SAPAS3. Os eluentes testados foram: ácido nítrico, ácido clorídrico,

ácido cítrico, cloreto de cálcio, tiouréia, EDTA, fosfato de sódio monobásico, cloreto de sódio, tiouréia com ácido clorídrico, EDTA com ácido clorídrico, metanol, etanol e acetona, definidos a partir de estudos reportados na literatura. A Tabela 3.2 mostra todos eluentes e concentrações avaliadas.

Tabela 3.2- Eluentes utilizados no processo de dessorção de ouro da superfície das SAPAS3.

Eluente	Concentração
Ácido nítrico	0,1 mol/L
	5,0 mol/L
Ácido clorídrico	0,1 mol/L
	5,0 mol/L
Ácido cítrico	0,1 mol/L
Cloreto de cálcio	0,1 mol/L
Tiouréia	0,1 mol/L
EDTA	0,1 mol/L
Fosfato de sódio monobásico	0,1 mol/L
Cloreto de sódio	0,1 mol/L
Tiouréia/Ácido clorídrico	0,5/2,0 mol/L
	0,7/2,0 mol/L
	1,0/2,0 mol/L
EDTA/Ácido clorídrico	0,1/1,0 mol/L
Metanol	10 % v/v
Etanol	10 % v/v
Acetona	10% v/v

Previamente ao estudo de dessorção, as SAPAS3 foram saturadas com ouro na concentração inicial de 1,39 mmol/L, conforme descrito na Seção 3.5.2. Em seguida, as partículas foram lavadas com água deionizada (para remover qualquer resquício de ouro que poderia estar aderido na superfície das partículas) e secas em estufa a 100 °C por 24h.

No estudo de dessorção, 0,5 g de SAPAS3 (saturada e seca) foi colocada em contato com 50 mL de eluente em Erlenmeyer de 125 mL, sob agitação constante de 200 rpm por 7h (tempo necessário para o atingimento do equilíbrio) em uma Incubadora Shaker na temperatura de 25 °C. O teste foi realizado em duplicata. Após o teste, amostras da fase fluida foram coletadas,

centrifugadas (4000 rpm, 10 min) e a concentração de ouro foi determinada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Shimadzu, 7000 AA, Japan). A porcentagem de recuperação (*%Recuperação*) de ouro foi calculada a partir das Equações 3.7 e 3.8 (GUO *et al.*, 2018).

$$q_D = \frac{C_D V_D}{m} \quad (3.7)$$

$$\%Recuperação = \frac{q_D}{q_e} \cdot 100 \quad (3.8)$$

Em que:

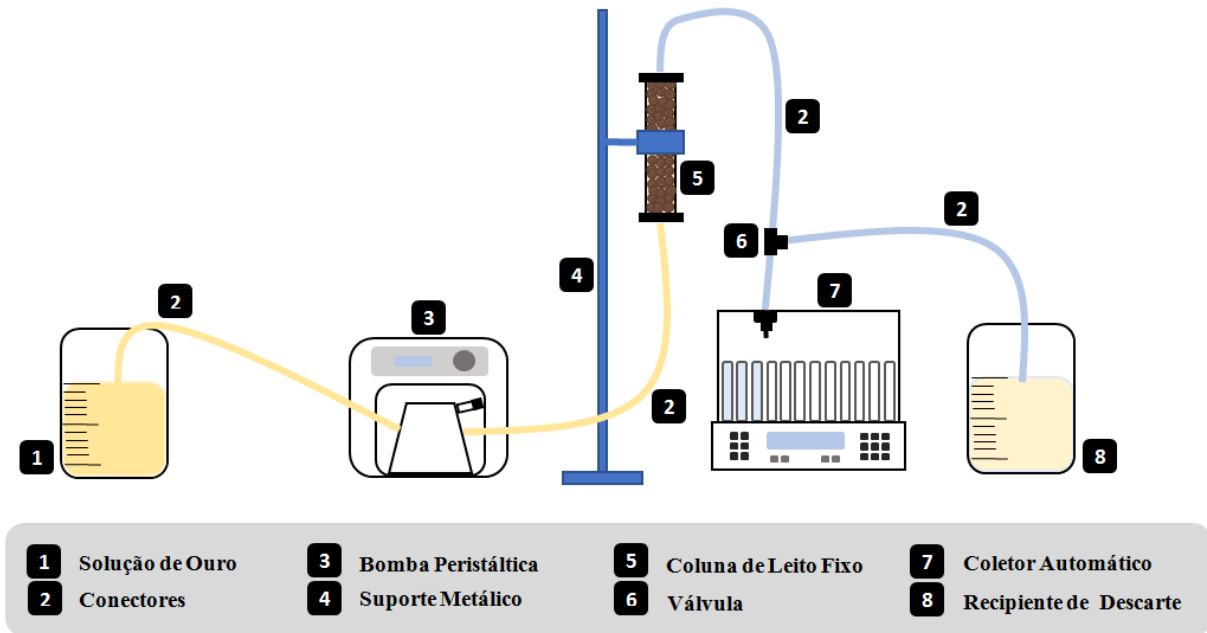
q_D é a quantidade de ouro desorvida (mmol/g); C_D é a concentração de ouro no eluente após a desorção (mmol/L); V_D é o volume de eluente (mL); q_e é a quantidade do íon metálico adsorvida no bioadsorvente no estudo cinético (mmol/g); e m é a massa de bioadsorvente (g).

3.6. ESTUDO DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

3.6.1. Bioadsorção em sistema dinâmico

Os testes de bioadsorção em sistema dinâmico foram realizados em temperatura ambiente (25 °C) em uma coluna de leito fixo de vidro com altura de 10 cm e diâmetro interno de 1 cm. A coluna foi preenchida com 6,7126 g de SAPAS3 (massa necessária para uma altura de leito de 10 cm). Em seguida, a solução de ouro (pH entre 2,5-3,0) foi bombeada em fluxo ascendente através do leito fixo e amostras foram coletadas em tempos predeterminados na saída do leito por um coletor de frações programáveis. A concentração de ouro na fase fluida foi determinada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Shimadzu, 7000 AA, Japan). A Figura 3.4 ilustra o esquema do sistema dinâmico de leito fixo utilizado neste trabalho.

Figura 3.4- Esquema do sistema dinâmico de leito fixo.



Neste estudo, o efeito da vazão e o efeito da concentração inicial no formato da curva de ruptura foram avaliados. Para avaliar o efeito da vazão, três ensaios foram realizados nas vazões de 0,4, 0,68 e 1,0 mL/min e concentração da solução de ouro fixa de $0,270 \pm 0,003$ mmol/L. A partir dos resultados experimentais obtidos, os parâmetros que descrevem a curva de ruptura tais como porcentagem de remoção útil (Equação 2.27) e comprimento da zona de transferência de massa (Equação 2.29) foram calculados a fim de se determinar a condição ótima de vazão na faixa investigada. Após a determinação da vazão ótima (0,4 mL/min, neste estudo), mais dois ensaios foram realizados nas concentrações de ouro de 0,45 e 0,63 mmol/L e na vazão fixa de 0,4 mL/min com o intuito de investigar o efeito da concentração.

Parâmetros que descrevem a curva de ruptura tais como porcentagem de remoção útil ($\%Rem_b$), porcentagem de remoção total ($\%Rem_e$), quantidade de metal retido no leito até o ponto de ruptura (q_u), quantidade de metal retida no leito até a saturação (q_t) e altura da ZTM (H_{ZTM}) foram calculados para cada condição experimental investigada. Além disso, os modelos matemáticos de Thomas (1944), Bohart e Adams (1920), Clark (1987), Yoon-Nelson (1984) e Yan *et al.* (2001) foram ajustados aos dados experimentais através do programa Origin 8.0.

3.6.2. Dessorção em sistema dinâmico

O teste de dessorção em sistema dinâmico foi realizado em temperatura ambiente (25 °C). Previamente ao teste de dessorção, as SAPAS3 foram saturadas como descrito na Secção 3.6.1 na condição de concentração de 0,63 mmol/L e vazão de 0,4 mL/min. Em seguida, o eluente tiouréia/ácido clorídrico (0,5/2,0 mol/L) foi bombeado em fluxo ascendente através do leito e amostras foram coletadas em tempos predeterminados na saída do leito por um coletor de frações programáveis. A concentração de ouro na fase fluida foi determinada em Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Shimadzu, 7000 AA, Japan). A quantidade de ouro eluída (q_{EL}) e a porcentagem de eluição (% E) foram calculadas através das Equações 3.9 e 3.10, respectivamente.

$$q_{EL} = \frac{Q}{m} \int_0^t C_{EL} dt \quad (3.9)$$

$$\% E = \frac{q_{EL}}{q_t} 100 \quad (3.10)$$

Em que:

q_{EL} é a quantidade de ouro eluída (mmol/g); Q é a vazão (L/h); m é a massa de SAPAS3 (g); C_{EL} é a concentração de ouro no eluente (mmol/L), t é o tempo (min) e q_t é a quantidade total de metal removida calculada pela Equação 2.26.

3.7. AVALIAÇÃO DO AJUSTE DE MODELOS

A avaliação do ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais obtidos nos estudos em sistema estático e em sistema dinâmico foi realizada através dos seguintes parâmetros: coeficiente de correlação linear (R^2) (Equação 3.11), desvio médio relativo (%D) (Equação 3.12) e critério de Akaike corrigido (AIC_c) (Equação 3.13).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (q_{exp} - q_{pred})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{exp} - \bar{q})^2} \quad (3.11)$$

$$\%D = \left(\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{pred}}{q_{exp}} \right| \right) \cdot 100\% \quad (3.12)$$

$$AIC_c = N \cdot \ln \left(\sum_{i=1}^N \frac{(q_{exp} - q_{pred})^2}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (3.13)$$

Em que:

N é o número de dados experimentais; q_{exp} é a quantidade de adsorvato removida experimentalmente (mmol/g); q_{pred} é a quantidade de adsorvato removida predita pelo modelo (mmol/g); \bar{q} é a média dos valores observados (mmol/g) e p é o número de parâmetros do modelo + 1.

De acordo com o critério de Akaike corrigido (BONATE, 2009), o modelo que apresenta menor valor de AIC_c é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. Contudo, muitas vezes mais de um modelo parece se ajustar bem aos dados experimentais. Nestes casos, o cálculo dos pesos de Akaike (w_i), dado pela Equação 3.14, ajuda a determinar se algum dos modelos é mais apropriado para representar os dados experimentais (BONATE, 2009).

$$w_i = \frac{\exp \left(-\frac{1}{2} (AIC_i - AIC_{min}) \right)}{\sum_{i=1}^r \exp \left(-\frac{1}{2} (AIC_i - AIC_{min}) \right)} \quad (3.14)$$

Em que:

r é o número de modelos; AIC_i é o critério de Akaike corrigido do ajuste do modelo e AIC_{min} é o menor valor de critério de Akaike corrigido dentre os modelos avaliados.

3.8. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

As partículas de SAPAS3 foram caracterizadas antes e após o processo de bioadsorção do íon metálico ouro. As técnicas de caracterização realizadas foram: análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva, microscopia ótica,

fisissorção de nitrogênio, picnometria a gás hélio, porosimetria de mercúrio, potencial zeta, difração de raios X, análise termogravimétrica e identificação de grupos funcionais. Para estas técnicas de caracterização, a amostra de partículas contendo ouro bioadsorvido foi obtida a partir do estudo cinético descrito no Tópico 3.5.2 na maior concentração avaliada (1,39 mmol/L). Adicionalmente, a análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi realizada para as SAPAS3 e SAPAS3/Ouro, sendo que esta última foi saturada com ouro em sistema de leito fixo (concentração inicial de ouro 0,27 mmol/L, vazão de 0,68 mL/min).

3.8.1. Estrutura morfológica de superfície e composição química

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para avaliar a morfologia da superfície das partículas. Inicialmente, as partículas foram recobertas com ouro usando o equipamento Sputter Coater EMITECH (K450, Reino Unido) e durante a análise um feixe de elétrons foi incidido sobre toda a superfície da amostra de bioadsorvente e imagens de alta qualidade e alta resolução foram geradas. As análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura LEO Electron Microscopy (LEO 440i, mod. 6070, Cambridge- England) nas seguintes condições: corrente de 50 pA, voltagem de 10 kV e ampliações de 150 e 1500 vezes na superfície e na fratura das partículas. Além da morfologia da superfície, um mapeamento de elementos químicos presentes na superfície das partículas após o processo de bioadsorção foi gerado pelo espectrofotômetro de raios X por energia dispersiva que se encontra acoplado ao MEV. Para esta análise, a amostra não foi recoberta com ouro uma vez que o intuito era mapear o ouro bioadsorvido nas SAPAS3. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LRAC/FEC/UNICAMP).

3.8.2. Área específica e volume de poros

A área específica e o volume dos poros do bioadsorvente foram obtidos através da técnica de fisissorção de nitrogênio. Inicialmente a amostra foi tratada termicamente sob vácuo (90 °C por 48 h) para eliminação da umidade possivelmente presente no material. Em seguida, a amostra foi submetida ao processo de fisissorção de nitrogênio e isotermas de adsorção e dessorção foram

geradas. A comparação do formato destas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio com as isotermas de adsorção e dessorção reportadas por Thommes *et al.* (2015) no relatório técnico da IUPAC fornece informações acerca do tamanho dos poros presentes no material (microporo, mesoporo ou macroporo). As análises foram realizadas no equipamento Quantachrome, modelo NOVA1200e pertencente ao Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.8.3. Estrutura porosa, densidade e diâmetro médio

A técnica de picnometria a gás hélio foi utilizada para determinar a densidade real das partículas de bioadsorvente, ou seja, não considerando os poros e nem os espaçamentos intrapartícula. Nesta análise, gás hélio é injetado em uma câmara contendo o material adsorvente (câmara da amostra) e em outra câmara vazia (câmara de expansão) e o volume real do sólido é calculado através do princípio do deslocamento de fluido (ROUQUEROL *et al.*, 1994). A partir deste volume fornecido pelo equipamento e conhecendo-se a massa da amostra, pode-se calcular a densidade real do material através da razão entre a massa e o volume. As análises foram realizadas em temperatura média de 26 °C e taxa de equilíbrio de 0,05 psig/min no Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp no equipamento Accupyc II 1340 (Gas Pycnometer, marca Micromeritics, Japan).

A técnica de porosimetria de mercúrio foi utilizada para mensurar a densidade aparente (considerando os espaçamentos intrapartícula) e a distribuição dos tamanhos de poros das partículas de bioadsorvente. Esta distribuição é obtida pela relação entre o tamanho dos poros do bioadsorvente e o volume de Hg penetrado na amostra conforme a pressão aplicada ao sistema aumenta. As análises foram realizadas em condições de baixa pressão (0,5 a 60000 psia) e alta pressão (59990 a 15 psia) no AutoPore IV (Mercury Porosimeter, marca Micromeritics) pertencente ao Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

A partir da densidade real (ρ_{rea}) e da densidade aparente ($\rho_{aparente}$) do material bioadsorvente foi possível calcular a porosidade do material (ε_L), conforme a Equação 3.15 (GAD, 2008).

$$\varepsilon_L = \left(1 - \frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}}\right) \cdot 100 \quad (3.15)$$

A técnica de microscopia ótica foi utilizada para determinação do diâmetro médio das SAPAS3 e das SAPAS3/Ouro. Nesta análise, várias imagens das partículas com ampliação de 10 vezes são tiradas. A partir destas imagens e com o auxílio do *software* ImageJ é possível determinar o diâmetro médio de um conjunto de partículas. As análises foram realizadas no microscópio ótico (Leica-Q500IW) pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LRAC/FEC/UNICAMP).

3.8.4. Potencial de carga zero (pH_{ZPC})

A distribuição de cargas na superfície das SAPAS3 em função do pH foi obtida através da análise de carga superficial. A partir dos dados obtidos é possível determinar o pH no qual o somatório das cargas superficiais se iguala a 0 mV (pH_{ZPC}). Nesta análise, o material bioadsorvente é compactado em uma célula de vidro cilíndrica e soluções de eletrólitos permeiam pelo material. Durante a análise, dois eletrodos medem a variação da carga em função do fluxo de solução de eletrólito. A solução eletrolítica utilizada foi acetato de amônio (1 mmol/L) e as soluções titulantes foram ácido nítrico (0,5 mol/L) e hidróxido de amônio (0,5 mol/L). A análise foi realizada no Zeta Analyser (Anton Paar, Áustria) pertencente ao Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.8.5. Cristalinidade

A cristalinidade das SAPAS3 foi avaliada a partir do difratograma gerado pela técnica de difração de raios X. As análises foram realizadas no LRAC da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp nas condições de: faixa de varredura 5-90°, passo de 0,02°, velocidade 0,02°/s, voltagem 40 kV e corrente de 40 mA. Nesta análise, uma radiação monocromática é incidida

sobre a amostra em vários ângulos diferentes com o intuito de verificar os ângulos nos quais a difração ocorre (PADILHA, 1997). A difração ocorre quando a Lei de Bragg, representada pela Equação 3.16, é satisfeita. Caso esta lei não seja satisfeita têm-se a ocorrência de interferência destrutiva.

$$i \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.16)$$

Em que,

i é um número inteiro positivo conhecido como ordem de reflexão; λ é o comprimento de onda dos raios X (nm); d é o espaçamento entre o conjunto dos planos cristalinos (nm) e θ é o ângulo no qual ocorre a difração.

Como cada substância cristalina possui um padrão de difração de raios X específico, os difratogramas obtidos para a amostra são comparados com difratogramas de referência, o que permite avaliar de forma qualitativa quais os compostos cristalinos estão presentes na amostra (SKOOG *et al.*, 2007).

3.8.6. Análise termogravimétrica

O comportamento, a estabilidade térmica e a perda de água das partículas foram avaliadas pela análise termogravimétrica em atmosfera de nitrogênio e vazão de 50 mL/min. Além disso, esta técnica permite obter informações relacionadas à decomposição do material. Durante a análise, o equipamento (DTG-60 da Shimadzu) foi programado para aquecer a amostra da temperatura ambiente até 550 °C na razão de 5 °C/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental e Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais (LEA/LEPA), da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.8.7. Identificação de grupos funcionais

A identificação dos grupos funcionais e informações acerca das ligações químicas presentes nas partículas de bioadsorvente antes e após o processo de bioadsorção de ouro foram obtidas através da técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP (LRAC/FEC/UNICAMP) em

um Espectrofotômetro de Infravermelho da Thermo Scientific (Nicolet 6700, USA) no modo transmitância- Método KBr, utilizando uma faixa de 4000-400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} , scan de 32.

3.8.8 Identificação das interações na superfície das partículas

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foi utilizada neste estudo com o intuito de identificar os tipos de interações envolvidas no processo adsorptivo e também determinar o estado de oxidação do metal adsorvido na superfície do bioadsorvente. Nesta análise, a amostra é colocada em uma câmara de alto vácuo, e uma radiação monocromática de raios-X é incidida sobre a amostra. A energia total do fóton é então transferida para os elétrons ligados e os mesmos escapam com uma determinada energia cinética. Esta energia cinética é identificada e a partir dela é possível identificar os elementos que constituem a amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies do Instituto de Física Gleb Wataghin (GFS/IFGW/UNICAMP) em um analisador esférico VSW HA-100 com uma radiação Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta todos os resultados e discussões acerca do que foi proposto no tópico de objetivos deste trabalho: desenvolvimento dos materiais bioadsorventes, determinação da solubilidade das partículas em água, estudo de especiação metálica, estudo de afinidade das partículas pelos metais nobres, estudo de bioadsorção em sistema estático e em sistema dinâmico, estudo de dessorção e caracterização do bioadsorvente antes e após o processo de bioadsorção para o sistema mais promissor.

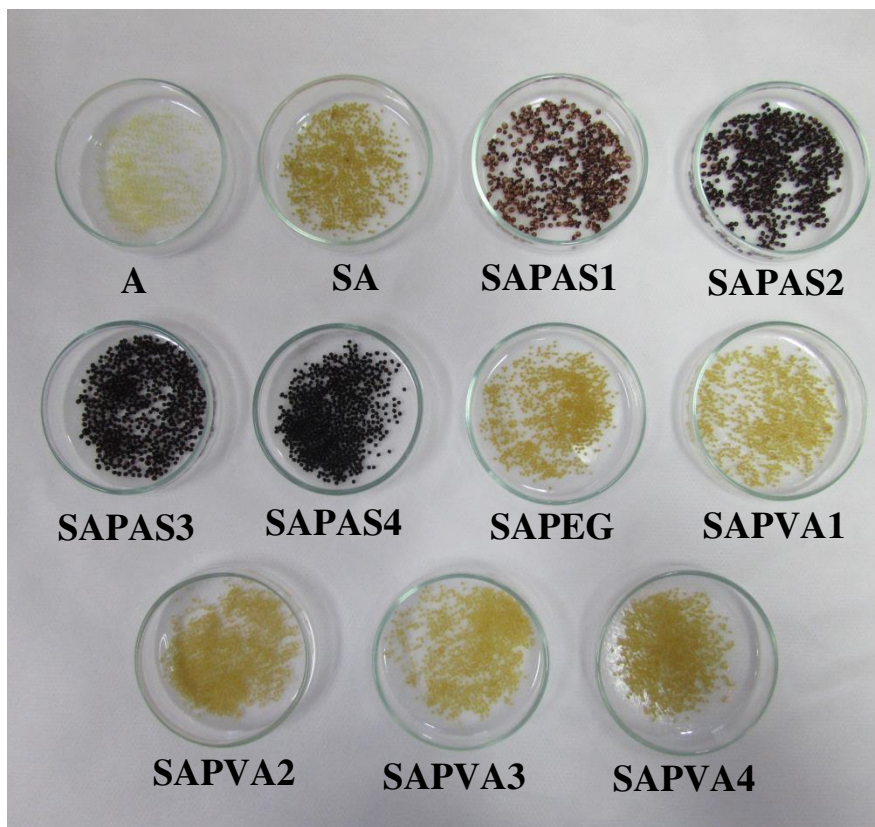
4.1. OBTENÇÃO DOS BIOADSORVENTES

As partículas de bioadsorventes foram desenvolvidas a partir da blenda de sericina (2,5% m/V) e alginato (2,0% m/V) avaliando-se diferentes proporções dos agentes reticulantes PAS e PVA (0 a 3,5% m/V). Partículas de sericina e alginato reticuladas com PEG (SAPEG) e partículas compostas somente de alginato (A) também foram produzidas com o intuito de investigar o efeito da adição de diferentes agentes reticulantes em diversas proporções na solubilidade do material. A composição das partículas bioadsorventes desenvolvidas neste trabalho está descrita na Tabela 4.1 e o aspecto visual de cada partícula está ilustrado na Figura 4.1. A coloração escura das partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com proantocianidinas é devido à presença do agente reticulante na blenda proveniente do extrato da semente da uva, cuja coloração é roxo escuro.

Tabela 4.1- Composição das partículas bioadsorventes.

Nomenclatura	Composição da Blenda (m/V)		
	Sericina	Alginato	PVA, PAs or PEG
A	-	2,0 %	-
SA	2,5 %	2,0 %	-
SAPEG	2,5 %	2,0 %	0,5 % PEG
SAPAS1	2,5 %	2,0 %	0,5 % PAS
SAPAS2	2,5 %	2,0 %	1,5 % PAS
SAPAS3	2,5 %	2,0 %	2,5 % PAS
SAPAS4	2,5 %	2,0 %	3,5 % PAS
SAPVA1	2,5 %	2,0 %	0.5 % PVA
SAPVA2	2,5 %	2,0 %	1.5 % PVA
SAPVA3	2,5 %	2,0 %	2.5 % PVA
SAPVA4	2,5 %	2,0 %	3.5 % PVA

Figura 4.1- Aspecto visual das partículas bioadsorventes desenvolvidas.



4.2. DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DAS PARTÍCULAS EM ÁGUA

A escolha de um material bioadsorvente apropriado influencia diretamente na eficiência e viabilidade econômica do processo. Dentre muitas características, uma baixa solubilidade no meio de bioadsorção é um requerimento básico deste processo. Em outras palavras, o bioadsorvente deve apresentar baixa solubilidade na fase fluida. Diante disso, as partículas de bioadsorvente produzidas foram submetidas ao teste de solubilidade em água conforme descrito no Item 3.3. O teste foi realizado em triplicata e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2. Com o intuito de analisar estatisticamente os dados obtidos, a comparação das médias de porcentagem de solubilidade foi realizada pelo Teste de Tukey em um nível de confiança de 95% no programa *Statistica 7*. A partir deste teste é possível determinar se as médias são estatisticamente iguais ou diferentes. Na Tabela 4.2, letras iguais indicam que as médias são estatisticamente iguais enquanto que letras diferentes indicam que as médias são estatisticamente diferentes.

Tabela 4.2- Teste de solubilidade das partículas em água.

Partícula	Solubilidade (%)
A	7,36 ± 0,48 ^A
SA	4,69 ± 0,19 ^B
SAPEG	3,31 ± 0,21 ^C
SAPAS1	5,16 ± 0,36 ^B
SAPAS2	4,62 ± 0,24 ^B
SAPAS3	3,56 ± 0,21 ^C
SAPAS4	3,75 ± 0,14 ^C
SAPVA1	3,74 ± 0,05 ^C
SAPVA2	3,11 ± 0,04 ^C
SAPVA3	5,22 ± 0,02 ^B
SAPVA4	4,79 ± 0,10 ^B

A partir da Tabela 4.2, é possível observar que, estatisticamente, a combinação da sericina com o alginato na presença ou na ausência de qualquer porcentagem de agente reticulante resultou na formação de partículas com menor solubilidade em meio aquoso quando comparado

com as partículas de alginato somente (redução de 29 a 57% na porcentagem de solubilidade). Além disso, as partículas de SA produzidas neste estudo apresentaram uma porcentagem de solubilidade ($4,69 \pm 0,19$ %) menor que o valor ($7,3 \pm 0,1$ %) reportado por Silva *et al.*, 2016b. Isto está possivelmente relacionado à solução de gotejamento utilizada na produção das partículas: nitrato de cálcio (neste estudo) e cloreto de cálcio (no estudo de Silva *et al.*, 2016b).

Analisando-se cada agente reticulante isoladamente, verifica-se que a adição do agente reticulante PAS a blenda de sericina e alginato resultou em partículas menos solúveis em meio aquoso nas maiores concentrações avaliadas (2,5 % m/V e 3,5 % m/V) enquanto que para baixas concentrações deste agente reticulante porcentagens de solubilidade maiores foram obtidas. Este resultado indica que a adição deste agente reticulante na concentração de 2,5 % m/V é suficiente para se atingir uma baixa solubilidade. O contrário foi observado para o agente reticulante PVA. Baixas concentrações de PVA (0,5 % m/V e 1,5% m/V) resultaram em partículas com menor solubilidade em meio aquoso, ou seja, o aumento da concentração deste agente reticulante promove um aumento na solubilidade das partículas. Logo, a adição de PVA na concentração de 0,5 % m/V é suficiente para que uma baixa solubilidade seja obtida.

A partir do Teste de Tukey, pode-se afirmar que as menores porcentagens de solubilidade foram obtidas para as partículas de SAPAS3, SAPAS4, SAPVA1, SAPVA2 e SAPEG e que os valores obtidos para estas condições são estatisticamente iguais. Ou seja, a mesma porcentagem de solubilidade é obtida ao se utilizar os seguintes agentes reticulantes nas seguintes proporções: PAS (2,5 % m/V ou 3,5% m/V), PVA (0,5 % m/V ou 1,5% m/V) ou PEG (0,5% m/V). Estes resultados indicam a ocorrência de uma mudança na estrutura secundária da sericina após a adição destas proporções de PAS, PVA ou PEG à blenda de sericina e alginato. Tal mudança na estrutura secundária é provavelmente proveniente do processo de reticulação, neste caso reticulação química. O processo de reticulação pode ser definido como a formação de ligações cruzadas (redes tridimensionais) entre cadeias poliméricas (AZEREDO e WALDRON, 2016). Esta técnica é frequentemente utilizada para melhorar as propriedades mecânicas e a estabilidade em meio aquoso de materiais poliméricos tais como proteínas e polissacarídeos ou a combinação destes dois materiais (BALAGUER *et al.*, 2011; AZEREDO e WALDRON, 2016). A ocorrência do processo de formação de ligações cruzadas é dependente da especificidade dos grupos reativos presentes na estrutura do agente reticulante pelos grupos funcionais presentes na estrutura das cadeias poliméricas. No caso da sericina, os grupos fortemente polares que estão presentes em

suas cadeias laterais (grupos amino, hidroxil e carboxil) (ZHANG, 2002) são centros nucleofílicos para a formação das ligações cruzadas enquanto que os grupos carboxil (AZEREDO e WALDRON, 2016) são os principais centros nucleofílicos da estrutura do alginato.

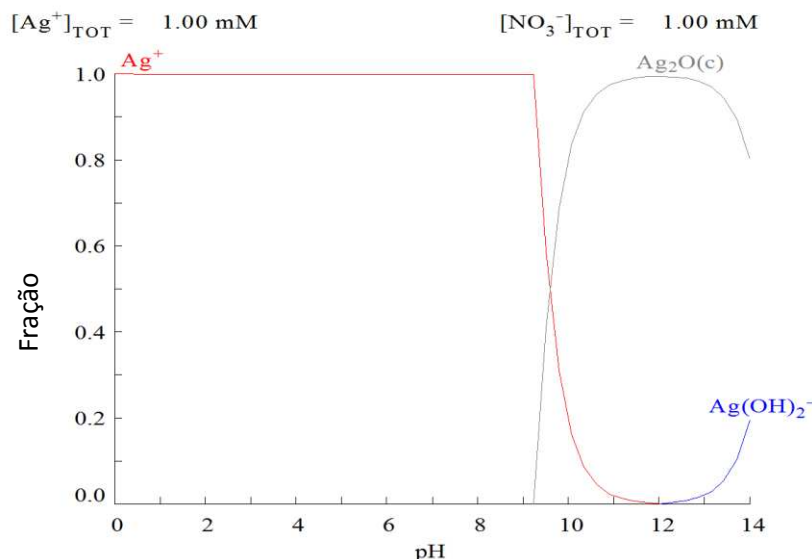
A sericina é constituída principalmente da estrutura bobina aleatória (randômica) e de uma pequena quantidade de estruturas folhas β (PADAMWAR e PAWAR, 2004). A estrutura de bobina aleatória (randômica) pode facilmente ser convertida em estruturas folhas β através da absorção de umidade e também de estiramento mecânico. Dependendo da quantidade e do tipo de estrutura secundária das moléculas de sericina predominantemente presentes, a sua solubilidade é afetada. Por apresentar uma estrutura secundária mais organizada (GIMENES *et al.*, 2007), a predominância de estruturas folhas β está associada a materiais com alta estabilidade em meio aquoso (PADAMWAR e PAWAR, 2004). Portanto, a alta estabilidade em meio aquoso obtida para as partículas de SAPAS3, SAPAS4, SAPVA1, e SAPVA2 está provavelmente relacionada à transformação das estruturas de bobina aleatória em estruturas folhas β devido à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas promovidas pelos agentes reticulantes PAS e PVA. Turbiani *et al.*, 2011 obtiveram filmes de sericina com baixa solubilidade em meio aquoso após a sua reticulação química com dimetilureia. Aramwit *et al.*, 2010, obtiveram estruturas de sericina-PVA com alta estabilidade em meio aquoso após reticulação química com genipin.

Estudos de afinidade das partículas de SAPEG com os íons metálicos nobres ouro, prata, paládio e platina já foram realizados por Silva *et al.* (2017b). Diante disso, as partículas de SAPAS3 e SAPVA1 foram submetidas ao teste de afinidade com os íons metálicos nobres ouro, prata, paládio e platina e os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos por Silva *et al.* (2017b) na Seção 4.4.1.

4.3. ESTUDO DE ESPECIAÇÃO METÁLICA

O diagrama de especiação metálica para a prata, ilustrado na Figura 4.2, foi obtido através do *software* MEDUSA (*Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms*) e da ferramenta HYDRA (*Hydrochemical Equilibrium – Constant Database*) (PUIGDOMENECH, 2004).

Figura 4.2- Diagrama de especiação metálica da prata.



O diagrama da Figura 4.2 mostra que em pH inferior a 9,0, a prata se encontra em sua forma iônica solúvel (Ag^+) e acima deste valor ocorre a precipitação deste metal (formação de Ag_2O). Para os metais ouro, paládio e platina não foi possível obter diagramas de especiação metálica no *software* HYDRA/MEDUSA, uma vez que a base de dados para estes metais não é precisa. Diante disso, uma busca na literatura foi realizada para determinar uma faixa de pH que além de garantir que todos os metais nobres (ouro, prata, paládio e platina) se encontrem em sua forma iônica solúvel também represente a realidade de efluentes industriais reais.

A faixa de pH adotada foi de 2,5 - 3,0, uma vez que nesta faixa é possível garantir que a prata, o ouro, o paládio e a platina se encontram em sua forma iônica solúvel (TSEZOS *et al.*, 1996; OGATA e NAKANO, 2005), o que garante que qualquer remoção dos metais tenha ocorrido exclusivamente por bioadsorção.

4.4. ESTUDOS DE BIOADSORÇÃO/ADSORÇÃO EM SISTEMA ESTÁTICO

4.4.1. Estudo de afinidade metálica

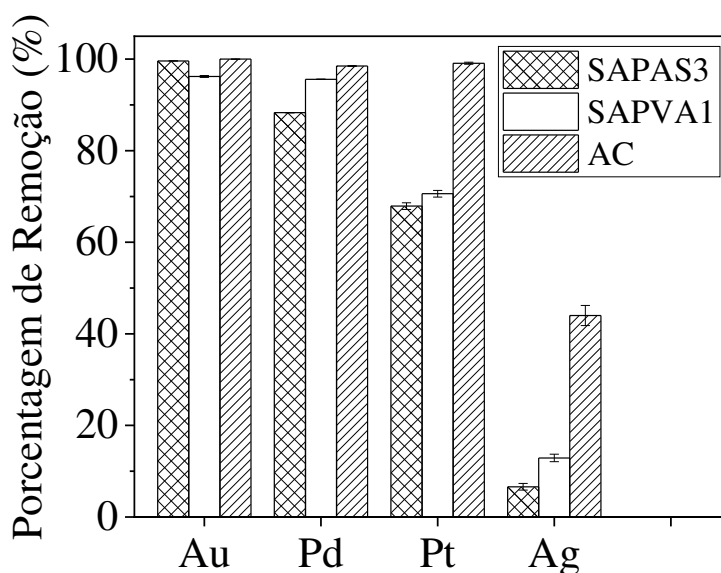
A eficiência de um processo de bioadsorção é ditada pela afinidade entre o adsorvato e o bioadsorvente. No caso dos metais nobres, dentre muitos fatores, esta afinidade tem sido reportada na literatura como sendo fortemente dependente da forma iônica em que o metal se

encontra nas condições experimentais e dos grupos funcionais presentes na superfície do bioadsorvente (WON *et al.*, 2014). As porcentagens de remoção e a capacidade adsorptiva das partículas de SAPAS3 (composta de 2,5% m/V de PAS), SAPVA1 (composta de 0,5% m/V de PVA) e carvão ativado (AC) pelos íons metálicos ouro, prata, paládio e platina estão representadas na Tabela 4.3 e na Figura 4.3.

Tabela 4.3- Estudo de Afinidade metálica das partículas e do AC pelos íons metálicos nobres.

Partículas	Metal	% R	q_e (mmol/g)
SAPAS3		99,628 ± 0,018	0,1017 ± 0,0001
SAPVA1	AuCl ₄ ⁻	96,199 ± 0,208	0,0982 ± 0,0003
AC		99,967 ± 0,014	0,1005 ± 0,0000
SAPAS3		6,643 ± 0,728	0,0065 ± 0,0007
SAPVA1	Ag ¹⁺	12,900 ± 0,811	0,0126 ± 0,0008
AC		44,033 ± 2,199	0,0435 ± 0,0022
SAPAS3		67,876 ± 0,730	0,0604 ± 0,0007
SAPVA1	PtCl ₆ ²⁻	70,627 ± 0,736	0,0628 ± 0,0007
AC		98,452 ± 0,086	0,0879 ± 0,0000
SAPAS3		88,295 ± 0,038	0,0860 ± 0,0001
SAPVA1	PdCl ₄ ²⁻	95,567 ± 0,050	0,0930 ± 0,0000
AC		99,050 ± 0,223	0,0772 ± 0,0002

Figura 4.3- Porcentagem de remoção de ouro, paládio, platina e prata por partículas de SAPAS3, SAPVA1 e AC (concentração inicial da solução metálica 0.94 ± 0.08 mmol/L, $T = 25$ °C, e $pH = 2.5-3.0$).



A partir da Figura 4.3 e da Tabela 4.3 é possível observar que as SAPAS3 e as SAPVA1 apresentaram a seguinte ordem de afinidade pelos metais nobres: ouro > paládio > platina > prata. É interessante notar que altas porcentagens de remoção foram obtidas para ambos os bioadsorventes propostos neste estudo pelos íons metálicos ouro (99,6 % para as SAPAS3 e 96,2 % para as SAPVA1) e paládio (88,3% para SAPAS3 e 95,6% para SAPVA1). Além disso, estas porcentagens de remoção foram próximas dos valores obtidos pelo carvão ativado (100 % para o ouro e 98,5 % para o paládio) nas mesmas condições experimentais.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado industrialmente para a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos (BHATNAGAR *et al.*, 2013) e metais (LAKHERWAL, 2014) de efluentes devido a sua alta capacidade adsortiva. Contudo, o seu alto custo de aquisição aliado a sua difícil regeneração encorajam a busca por adsorventes alternativos que apresentem uma alta eficiência de remoção e um baixo custo. O fato de as partículas de SAPAS3 e SAPVA1 terem apresentado um desempenho comparável ao do carvão ativado para a remoção de ouro e paládio torna estes bioadsorventes uma alternativa promissora para substituir o AC.

Com relação à platina, porcentagens de remoção satisfatórias foram obtidas para ambas as partículas desenvolvidas (cerca de 70 %). Em contrapartida, SAPAS3 e SAPVA1, assim como o

AC, apresentaram pouca afinidade pelo íon metálico prata. A compreensão do mecanismo envolvido no processo de bioadsorção ajuda a entender o resultado de afinidade obtido pelos bioadsorventes aqui propostos.

De acordo com a literatura, considerando os sais de metais preciosos utilizados neste estudo ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ouro, paládio e platina estão predominantemente na forma aniônica do complexo cloro-metal (AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} e PtCl_6^{2-}) sob a condição ácida empregada (2,5 – 3,0) (CHAND *et al.*, 2009; WON *et al.*, 2014), enquanto o nitrato de prata existe principalmente em forma catiônica (Ag^+). A classificação de Pearson (PEARSON, 1968) para ácidos e bases duros ou moles ou intermediários, é frequentemente utilizada para entender e explicar a afinidade de íons metálicos por diferentes tipos de bioadsorventes. Contudo, esta classificação não é apropriada para as formas aniônicas dos complexos cloro-metálicos dos metais nobres.

Interações eletrostáticas ou interações eletrostáticas seguidas de redução são os dois possíveis mecanismos frequentemente reportados na literatura para a bioadsorção de íons metálicos nobres na forma aniônica (OGATA e NAKANO, 2005; TORRES *et al.*, 2005; MATA *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2017). Nestes casos, a carga presente na superfície do material bioadsorvente nas condições experimentais, influencia diretamente na ocorrência ou não ocorrência do processo de bioadsorção.

O ponto isoelétrico (PI) da sericina é próximo de 3,5 (CHEN *et al.*, 2011) devido a sua composição ser majoritariamente resíduos de aminoácidos. Isto quer dizer que em pH menor que 3,5 os grupos funcionais da sericina se encontram na forma protonada, ou seja, com carga positiva na superfície, enquanto que em pH acima de 3,5 ocorre uma desprotonação dos grupos funcionais da superfície da sericina, resultando em cargas negativas na superfície (CHEN *et al.*, 2012). Já para o alginato, um PI de 3,0 tem sido reportado na literatura (TORRES *et al.*, 2005). Andrade *et al.*, 2018 reportaram um PI próximo de 3,0 para partículas de sericina e alginato. Como ambos os bioadsorventes desenvolvidos neste estudo são compostos principalmente de sericina e alginato, é muito provável que eles apresentem PI próximo dos valores reportados para as partículas de sericina e alginato. Assim, sob as condições experimentais ácidas empregadas, as superfícies das SAPAS3 e SAPVA1 estão provavelmente carregadas positivamente. De fato, a análise de PCZ indicou um PI de 5,0 para as SAPAS3, conforme descrito no Tópico 4.6.5. Este resultado sugere que os grupos hidroxila e amida presentes na superfície das SAPAS3, como

indicados pelo FTIR (Figura 4.35), se encontram na forma protonada quando em ambientes muito ácidos (CHEN *et al.*, 2011).

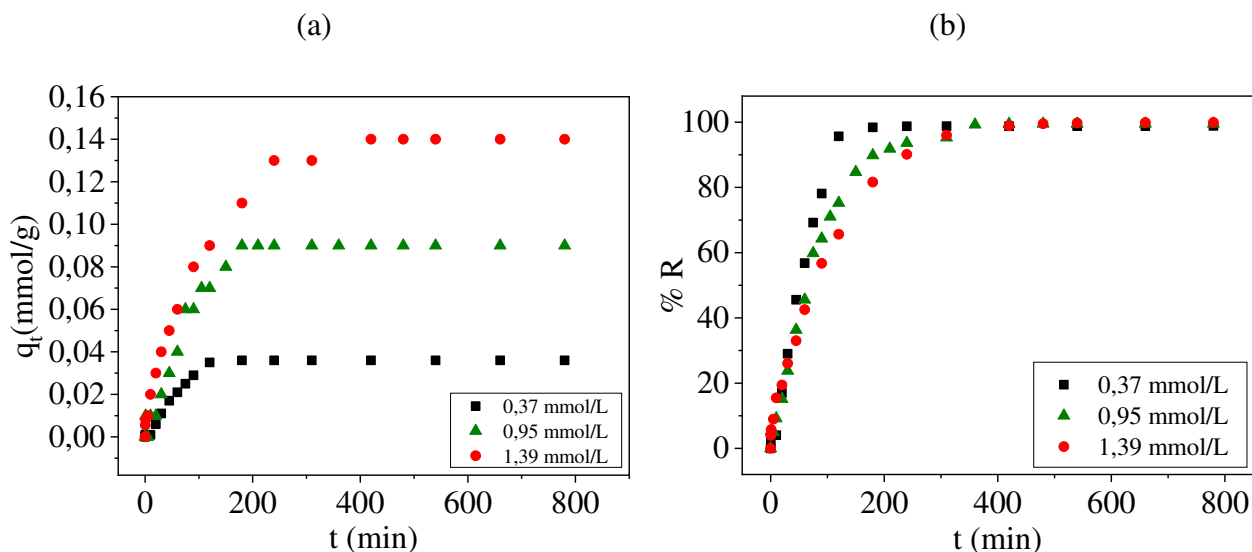
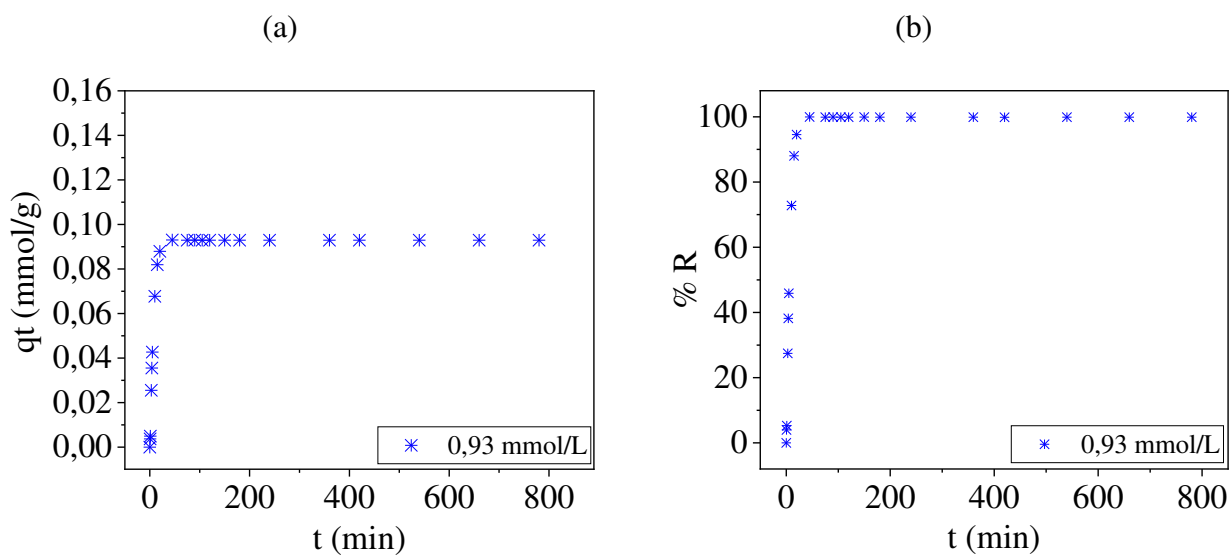
Diante do exposto, a alta afinidade das SAPAS3 e das SAPVA1 pelos íons metálicos de ouro, paládio e platina pode ser atribuída à interação eletrostática de atração entre os metais na forma aniônica e a carga superficial do bioadsorvente. Em contrapartida, a baixa afinidade das SAPAS3 e das SAPVA1 pela prata se deve à interação eletrostática de repulsão entre a carga positiva da superfície dos bioadsorventes e a prata na sua forma catiônica.

Como observado na Figura 4.3 e na Tabela 4.3, os valores de porcentagens de remoção de ouro e paládio por ambas as partículas foram muito próximos. Isto pode ser justificado pelas configurações eletrônicas (d^8) e geometria quadrado planar similares destes metais (TSEZOS *et al.*, 1996). Contudo, a maior afinidade das SAPAS3, SAPVA1 e AC por ouro, comparativamente com a afinidade por paládio, é provavelmente devido ao maior potencial de redução do ouro de Au^{3+} para ouro elementar Au^0 (PARAJULI *et al.*, 2009).

Uma vez que o sistema SAPAS3/Ouro foi o que apresentou maior potencial de remoção (99,6 %), a cinética, o equilíbrio, a fluidodinâmica de bioadsorção deste sistema foi avaliada, conforme descrito nas próximas seções.

4.4.2. Estudo da cinética de bioadsorção/adsorção

A bioadsorção de $AuCl_4^-$ em partículas de SAPAS3 foi avaliada em banho finito por 780 minutos para três concentrações de $AuCl_4^-$ diferentes (0,37, 0,95 e 1,39 mmol / L). A fim de se comparar o desempenho das SAPAS3 com o do AC, uma cinética de adsorção na concentração de 0,93 mmol/L foi realizada para o sistema AC/Ouro. O pH dos experimentos foi controlado e mantido entre 2,5-3,0 e a temperatura foi fixada em 25 °C. O perfil de concentração de $AuCl_4^-$ na fase sólida por grama de bioadsorvente/adsorvente em função do tempo e a porcentagem de remoção do metal em função do tempo para as SAPAS3 e para o AC estão representados nas Figuras 4.4 e 4.5, respectivamente.

Figura 4.4- Cinéticas de bioadsorção de AuCl_4^- em SAPAS3.Figura 4.5- Cinética de adsorção de AuCl_4^- em AC.

Analisando-se a Figura 4.4, observa-se que para o sistema SAPAS3/Ouro o tempo necessário para o atingimento do equilíbrio foi de 180 min para a menor concentração inicial (0,37 mmol/L), 360 min para a concentração inicial intermediária (0,95 mmol/L) e 420 min para a maior concentração inicial investigada (1,39 mmol/L). Já para o sistema AC/Ouro (Figura 4.5), a condição de equilíbrio foi atingida em 45 min. Adicionalmente, a partir da inclinação das

curvas cinéticas, observa-se que inicialmente a taxa de bioadsorção/adsorção é alta (devido ao alto gradiente de concentração de adsorvato entre as fases fluida e sólida) e a mesma diminui conforme se aproxima da condição de equilíbrio, uma vez que há uma redução da força motriz conforme a bioadsorção/adsorção ocorre. O tempo de equilíbrio (t_e), a capacidade adsortiva do bioadsorvente/adsorvente no equilíbrio (q_e) e a porcentagem de remoção (% R) para cada concentração inicial de ouro (C_0) avaliada estão representados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4- Tempo de equilíbrio (t_e), capacidade adsortiva do bioadsorvente/adsorvente no equilíbrio (q_e) e porcentagem de remoção (% R) para cada estudo cinético.

	$C_0(\text{mmol/L})$	$t_e(\text{min})$	$q_e(\text{mmol/g})$	$q_e(\text{mg/g})$	% R
SAPAS3	0,37	180	0,036	7,146	98,74
	0,95	360	0,094	18,621	99,47
	1,39	420	0,139	27,330	99,59
AC	0,93	45	0,093	18,310	99,90

A partir da Tabela 4.4, nota-se que para o sistema SAPAS3/Ouro a capacidade adsortiva do bioadsorvente, assim como o tempo de equilíbrio, aumentou de 0,04 mmol/g para 0,14 mmol/g com o aumento da concentração inicial da fase fluida. Este comportamento indica que apesar do aumento da força motriz do processo (gradiente de concentração de adsorvato entre a fase fluida e a fase sólida), a saturação do bioadsorvente ainda não foi alcançada ao se empregar estes valores de concentrações iniciais, ou seja, a quantidade de adsorvato na fase fluida ainda é menor que a quantidade de sítios ativos disponíveis na superfície do bioadsorvente. Caso a concentração da fase fluida aumente de tal forma que a quantidade de adsorvato seja superior a quantidade de sítios ativos disponíveis, espera-se que ocorra a saturação dos sítios ativos e o valor da capacidade adsortiva no equilíbrio mantenha-se constante (OZER *et al.*, 2005).

Com o intuito de avaliar o desempenho das SAPAS3 e do AC na bioadsorção/adsorção de ouro e também identificar o principal mecanismo envolvido no processo, os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, difusão intrapartícula, Boyd e transferência de massa em filme externo foram ajustados aos dados obtidos experimentalmente através dos estudos cinéticos. As Figuras 4.6 a 4.8 mostram os ajustes dos modelos cinéticos e dos modelos

de transferência de massa para o sistema SAPAS3/Ouro, enquanto a Figura 4.9 mostra o ajuste destes mesmos modelos para o sistema AC/Ouro. Adicionalmente, os parâmetros obtidos para cada modelo, o coeficiente de correlação linear (R^2), o desvio médio relativo (% D) e o critério de Akaike corrigido (AIC_c) estão dispostos na Tabela 4.5.

Figura 4.6 -Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema SAPAS3/Ouro na concentração de 0,37 mmol/L.

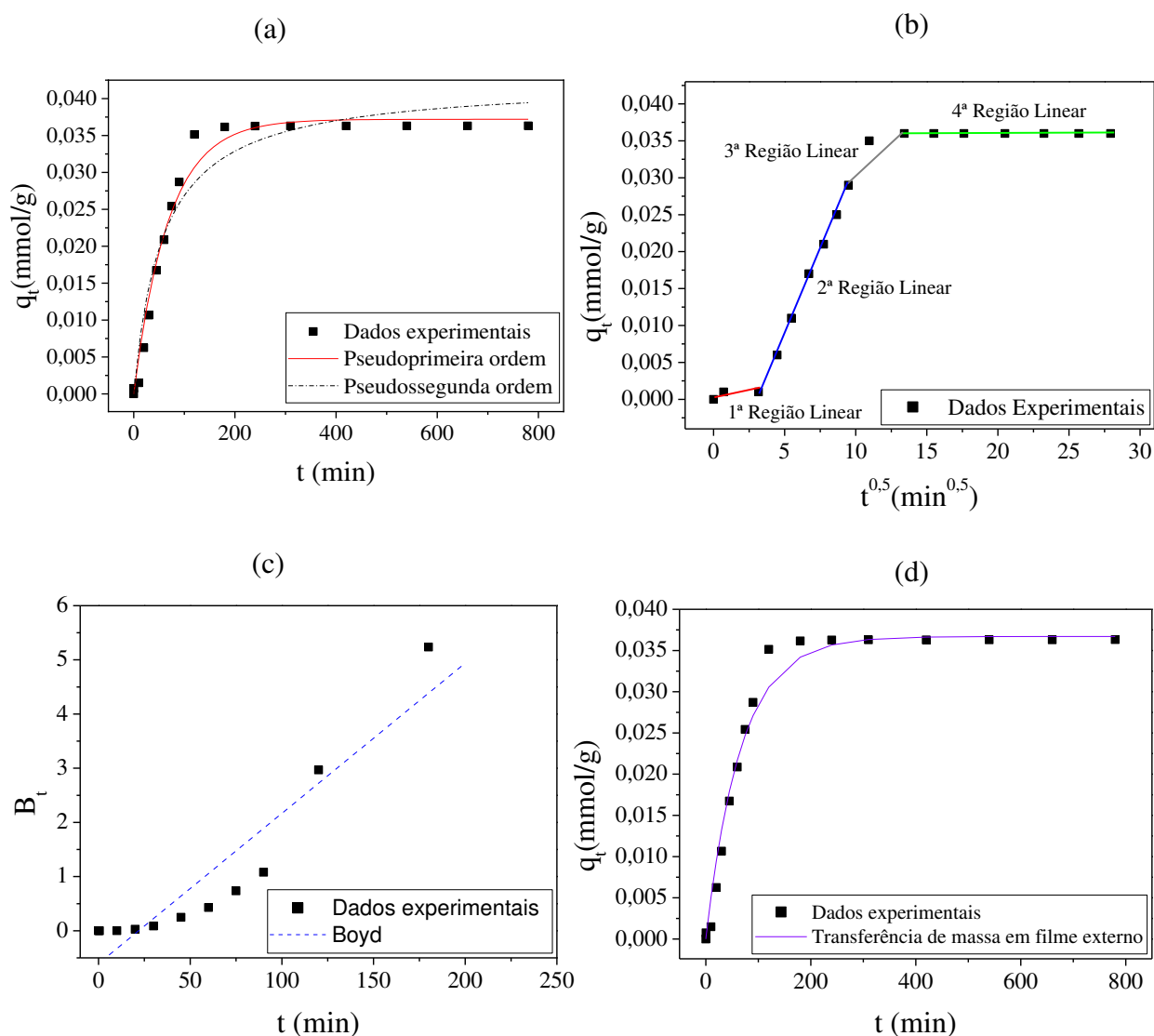


Figura 4.7- Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema SAPAS3/Ouro na concentração de 0,95 mmol/L.

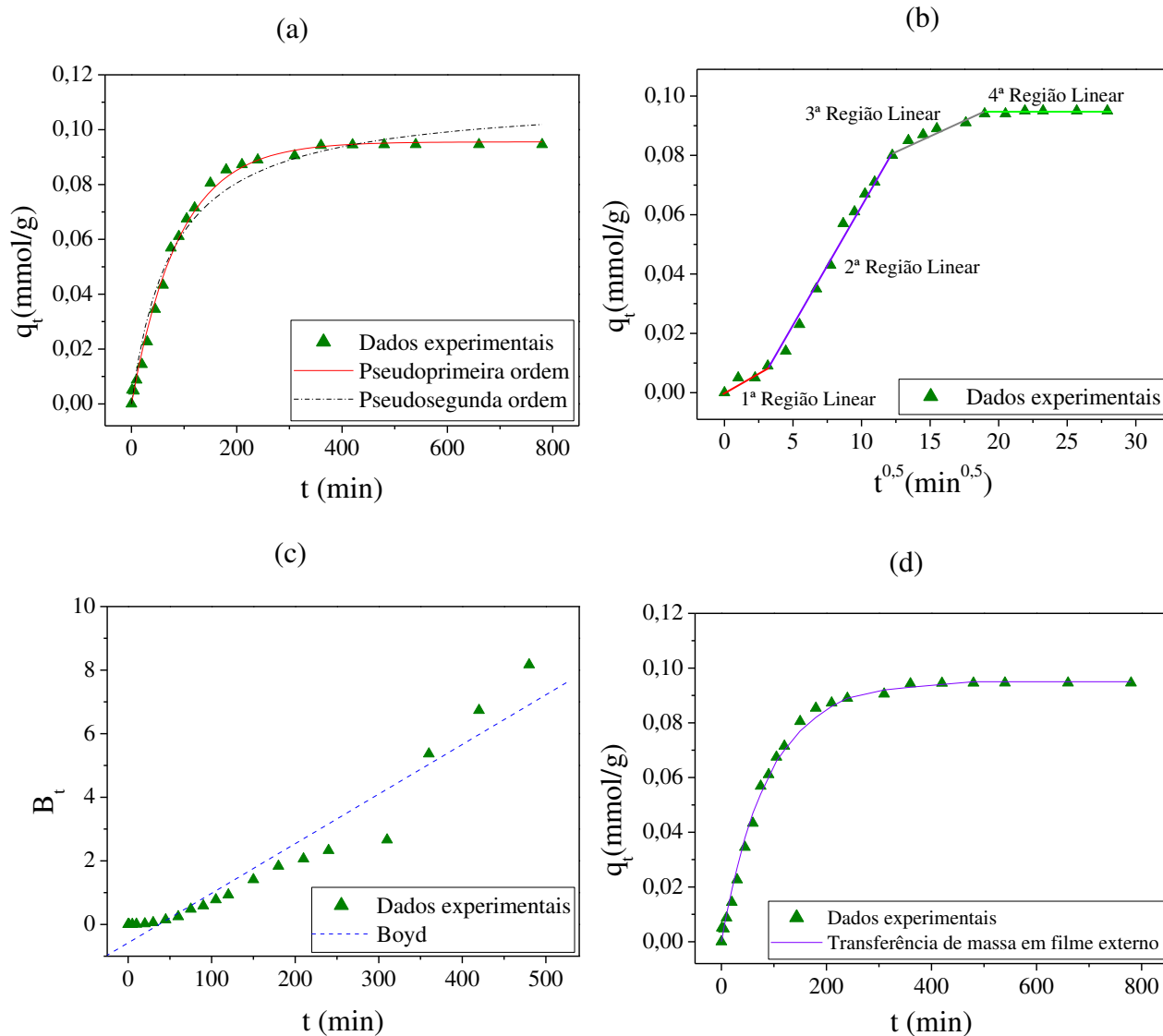


Figura 4.8- Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema SAPAS3/Ouro na concentração de 1,39 mmol/L.

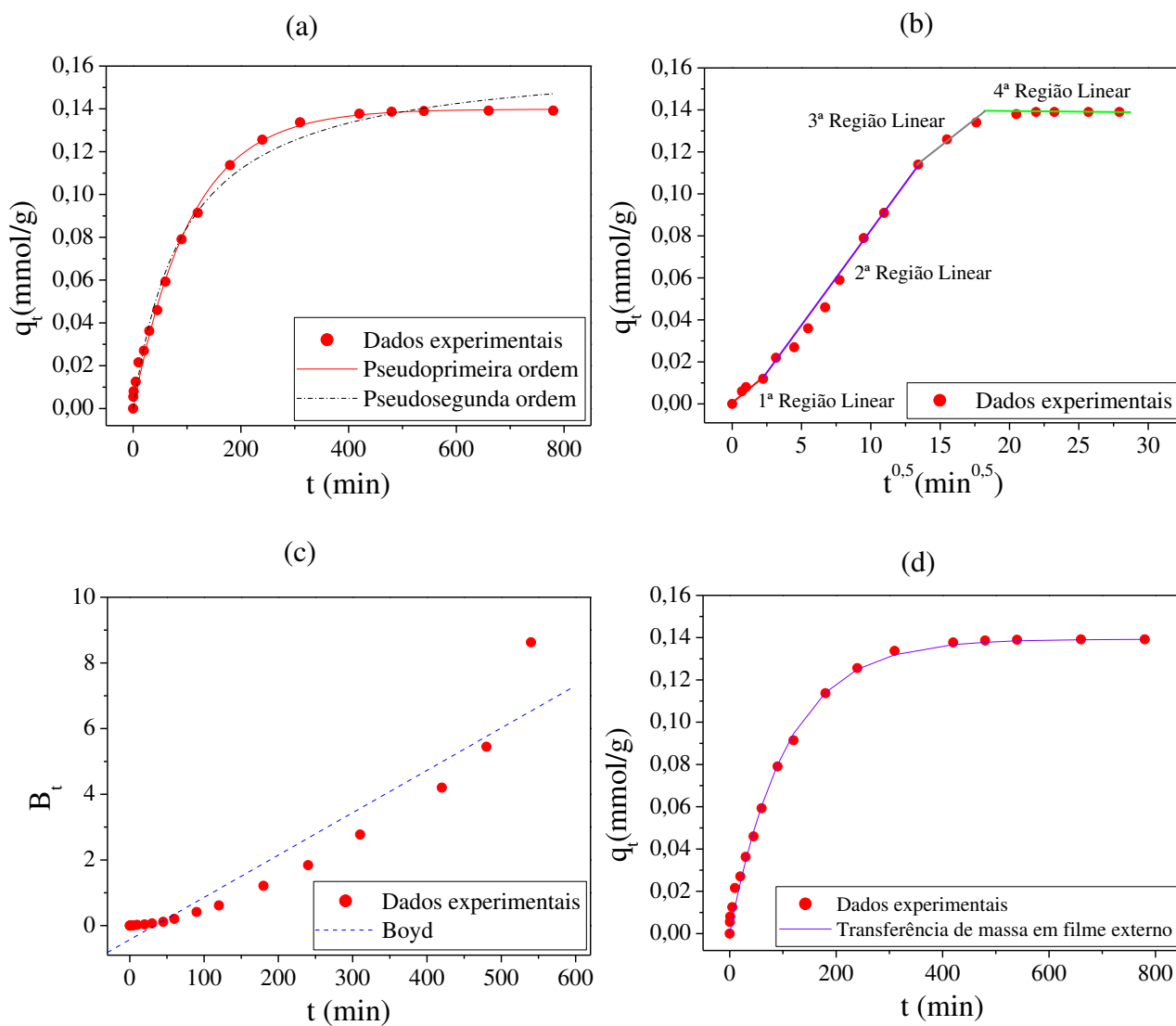


Figura 4.9- Ajuste dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem (a), difusão intrapartícula (b), Boyd (c) e resistência à transferência de massa em filme externo (d) aos dados obtidos experimentalmente para a curva cinética do sistema AC/Ouro na concentração de 0,93 mmol/L.

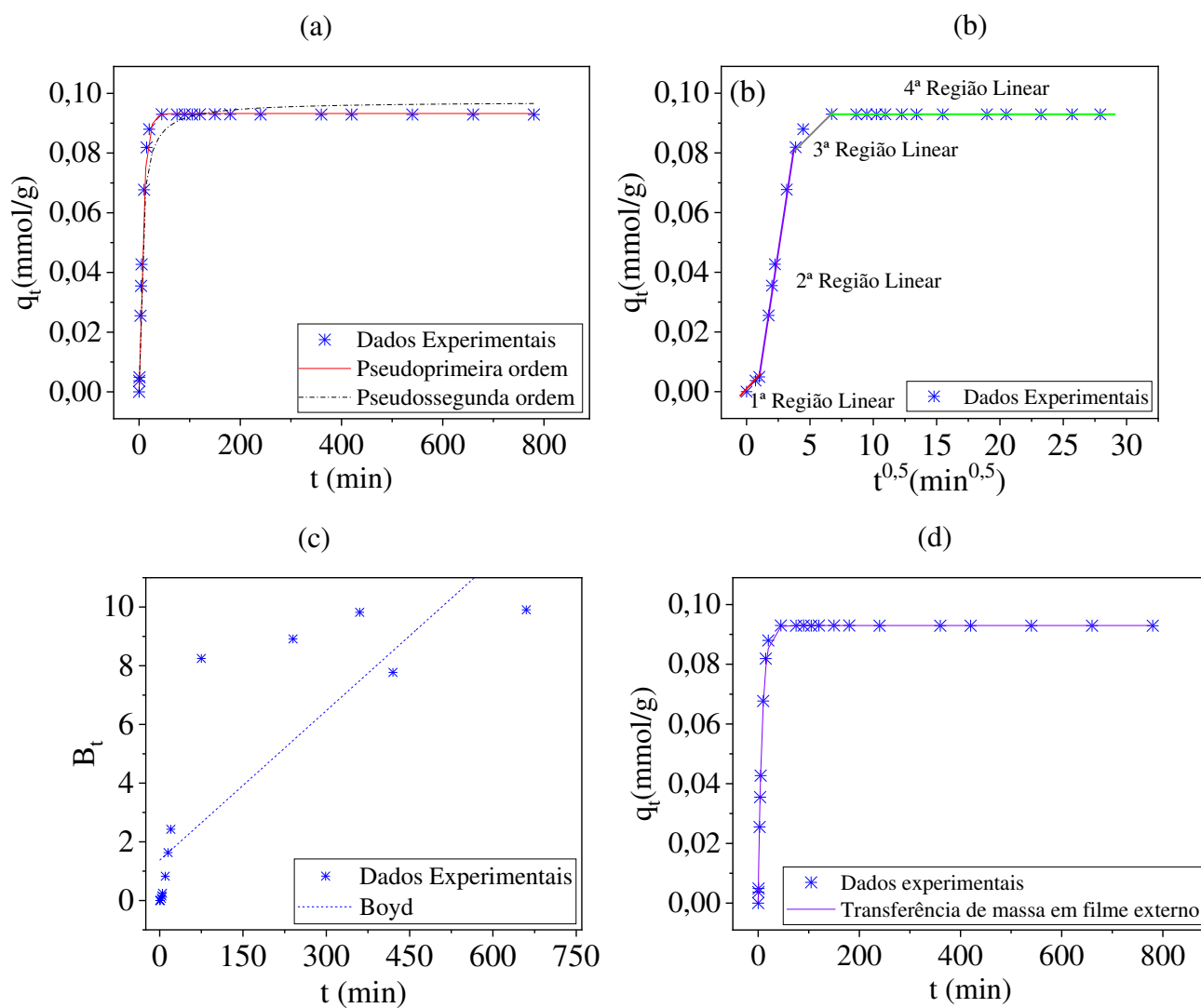


Tabela 4.5- Parâmetros do ajuste dos modelos cinéticos e dos modelos de difusão para a bioadsorção/adsorção de ouro.

Modelos	Parâmetros	Concentração Inicial			
		SAPAS3/Ouro			AC/Ouro
		0,37 mmol/L	0,95 mmol/L	1,39 mmol/L	0,93 mmol/L
Experimental	q_e (mmol/g)	0,036	0,094	0,139	0,093
Pseudoprimeira Ordem	q_e (mmol/g)	0,037	0,096	0,140	0,093
	k_1 (1/min)	0,015	0,011	0,009	0,124
	R^2	0,9824	0,9958	0,9960	0,9971
	% D	24,86	8,56	15,42	8,73
	AIC_c	-205,70	-273,29	-208,39	-270,45
Pseudossegun da Ordem	q_e (mmol/g)	0,042	0,112	0,165	0,097
	k_2 (g/mmol.min)	0,409	0,114	0,064	1,863
	R^2	0,9528	0,9808	0,9919	0,9 747
	% D	33,73	15,35	15,49	20,28
	AIC_c	-188,95	-238,34	-195,09	-222,98
IPD	K_D (mmol/g.min ^{0.5})	0,0016	0,0019	0,0048	0,0035
	C	0,0148	0,0591	0,0507	0,0702
	R^2	0,8597	0,9686	0,9928	0,8672
	% D	4,81	1,23	0,80	1,73
Boyd	D_i (cm ² /min)	$1,459 \times 10^{-5}$	$0,822 \times 10^{-5}$	$0,679 \times 10^{-5}$	$0,881 \times 10^{-5}$
	R^2	0,9365	0,9636	0,9571	0,7074
EMTR	K_{TM} (1/min)	0,0149	0,0112	0,0094	0,1244
	R^2	0,9927	0,9980	0,9989	0,9990
	% D	24,94	8,63	15,44	9,1455

A partir da Tabela 4.5 e das Figuras 4.6 (a), 4.7 (a), 4.8 (a) e 4.9 (a), é notório que ambos os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegun da ordem se ajustaram de forma satisfatória aos dados obtidos experimentalmente para todas as concentrações avaliadas. Contudo, os coeficientes de correlação linear obtidos pelo ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem foram um pouco superiores aos valores obtidos pelo ajuste do modelo de pseudossegun da ordem. Além disso, os desvios médios relativos e o critério de Akaike corrigido do ajuste do modelo de pseudoprimeira ordem foram menores, comparativamente com os valores obtidos pelo modelo de pseudossegun da ordem. Com relação à capacidade adsorptiva do bioadsorvente/adsorvente no

equilíbrio, observa-se que o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que previu valores mais próximos dos valores experimentais para todas as concentrações avaliadas. Logo, pode-se concluir que o modelo de pseudoprimeira ordem é o que descreve melhor o processo de adsorção de ouro em SAPAS3 e em AC. Este modelo também foi utilizado para descrever a cinética de adsorção de ouro em lignina (ADHIKARI *et al.*, 2013) e em carvões ativados (VENCES-ALVAREZ *et al.*, 2017).

O modelo de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagergren (1898) para descrever o comportamento de uma curva de adsorção de qt versus t , onde nos primeiros minutos o processo adsorptivo ocorre rapidamente, e em seguida, este processo varia vagarosamente e assintoticamente até que o equilíbrio seja atingido. Com relação a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (k_1), é visível que para o sistema SAPAS3/Ouro o seu valor reduziu de $0,015 \text{ min}^{-1}$ para $0,009 \text{ min}^{-1}$ com o aumento da concentração inicial, indicando que em menores concentrações o equilíbrio foi atingido mais rapidamente. Este comportamento era esperado, uma vez que $1/k_1$ é o tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido e, logo, um tempo maior é necessário para que o mesmo seja atingido (menor valor de k_1) ao se aumentar a concentração inicial da fase fluida (TAN e HAMMED, 2017). Em contrapartida, o maior valor da constante k_1 para o sistema AC/Ouro ($0,124 \text{ min}^{-1}$), quando comparado com o valor de k_1 para o sistema SAPAS3/Ouro ($0,011 \text{ min}^{-1}$), indica a ocorrência de uma cinética mais rápida para este sistema. De fato, a inclinação mais íngreme da curva cinética do sistema AC/Ouro corrobora com essa afirmação.

A análise das etapas envolvidas no processo de bioadsorção/adsorção de ouro em SAPAS3 e em AC foi realizada a partir do gráfico de q_t versus $t^{0,5}$. Nas Figuras 4.6 (b), 4.7 (b), 4.8 (b) e 4.9 (b), a multilinearidade indica que mais de uma etapa está envolvida no processo, de tal forma que cada região linear representa uma etapa do processo de bioadsorção. Destas figuras, nota-se que quatro etapas estão envolvidas no processo de bioadsorção/adsorção de ouro em SAPAS3 e em AC. Na primeira etapa, ocorre o transporte dos íons AuCl_4^- contidos no meio fluido para a fronteira do filme de líquido estagnado que envolve o bioadsorvente/adsorvente. Na segunda etapa, ocorre o transporte dos íons AuCl_4^- através do filme de líquido estagnado que envolve as partículas de bioadsorvente/adsorvente. Na terceira etapa, os íons AuCl_4^- difundem nos poros do bioadsorvente/adsorvente e na última etapa as moléculas de adsorvato interagem com os sítios de bioadsorção/adsorção resultando na ligação química e/ou física dos mesmos aos

sítios ativos do material. Cada etapa descrita anteriormente oferece resistência à ocorrência do processo. Contudo, a partir do conhecimento da etapa limitante, é possível reduzir ou eliminar a resistência oferecida por esta etapa e conseqüentemente aumentar a taxa de bioadsorção/adsorção. O ajuste dos modelos de difusão intrapartículas, Boyd e resistência à transferência de massa em filme externo aos dados cinéticos experimentais auxilia na determinação da (s) etapa (s) controladora (s) do processo.

O modelo de difusão intrapartícula foi ajustado aos dados experimentais da terceira região linear (segmento de coloração cinza) das Figuras 4.6 (b), 4.7 (b), 4.8 (b) e 4.9 (b). A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.5, observa-se que este modelo se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais, o que pode ser afirmado devido aos bons coeficientes de correlação linear e aos baixos desvios médios relativos obtidos para ambos os sistemas avaliados. Além disso, a constante C obtida através do ajuste deste modelo está relacionada com a espessura da camada limite, sendo que quanto maior o seu valor maior é a espessura da camada limite e, portanto, maior é a resistência à transferência de massa no filme externo (KHEZAMI e CAPART, 2005). No caso do sistema SAPAS3/Ouro, o valor da constante C para as duas maiores concentrações (0,95 e 1,39 mmol/L) foram superiores ao valor encontrado para a menor concentração avaliada (0,37 mmol/L). Este resultado indica que nas maiores concentrações a espessura da camada limite é maior, justificando os maiores tempos necessários para o atingimento do equilíbrio e conseqüentemente menores valores da constante da taxa de bioadsorção obtidas pelo modelo de pseudoprimeira ordem.

O modelo de difusão intrapartículas considera que se uma reta passando através da origem for obtida através do gráfico de q_t versus $t^{0,5}$ a difusão intrapartícula é a única etapa limitante do processo, e caso contrário, outro mecanismo pode estar envolvido no processo. Contudo, observa-se pelas Figuras 4.6 (b), 4.7 (b), 4.8 (b) e 4.9 (b) que apesar de serem lineares, as retas do ajuste do modelo não passaram pela origem, o que indica que outro mecanismo pode estar envolvido no processo.

Nos casos em que o ajuste do modelo de difusão intrapartícula indica a influência de outro mecanismo no processo, o ajuste do modelo de Boyd aos dados experimentais ajuda a determinar a etapa mais lenta do processo de bioadsorção/adsorção (difusão externa ou difusão intrapartícula). Para o sistema SAPAS3/Ouro, este ajuste resultou em bons coeficientes de correlação linear para todas as concentrações de ouro avaliadas e as retas obtidas a partir do

gráfico de B_t versus t não passaram pela origem para nenhuma das concentrações, o que indica que a difusão externa ou a combinação da resistência externa com a difusão intrapartícula governa o processo (YAO e CHEN, 2017). Em contrapartida, o ajuste do modelo de Boyd não se mostrou satisfatório para a adsorção de ouro em AC ($R^2 = 0,7074$).

De acordo com Singh *et al.*, 2005, coeficientes de difusão efetiva (obtidos pelo ajuste do modelo de Boyd) da ordem de 10^{-10} a 10^{-11} de magnitude indicam que a difusão intrapartícula é a etapa limitante do processo. Na bioadsorção/adsorção de AuCl_4^- , observa-se que os coeficientes de difusão efetiva são da ordem de magnitude de 10^{-5} , valor 5 a 6 ordens de magnitude maior que o reportado. Logo, este é um indicativo de que a difusão intrapartícula apesar de influenciar o processo, não é a etapa limitante de nenhum dos sistemas investigados. Além disso, para o sistema SAPAS3/Ouro é visível que o valor do coeficiente de difusão efetiva diminuiu com o aumento da concentração inicial da fase fluida, passando de $1,459 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ na concentração de 0,37 mmol/L para $0,679 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ na concentração de 1,39 mmol/L. Este comportamento indica que o aumento da concentração de íons em solução dificulta o transporte dos mesmos para os sítios ativos de bioadsorção.

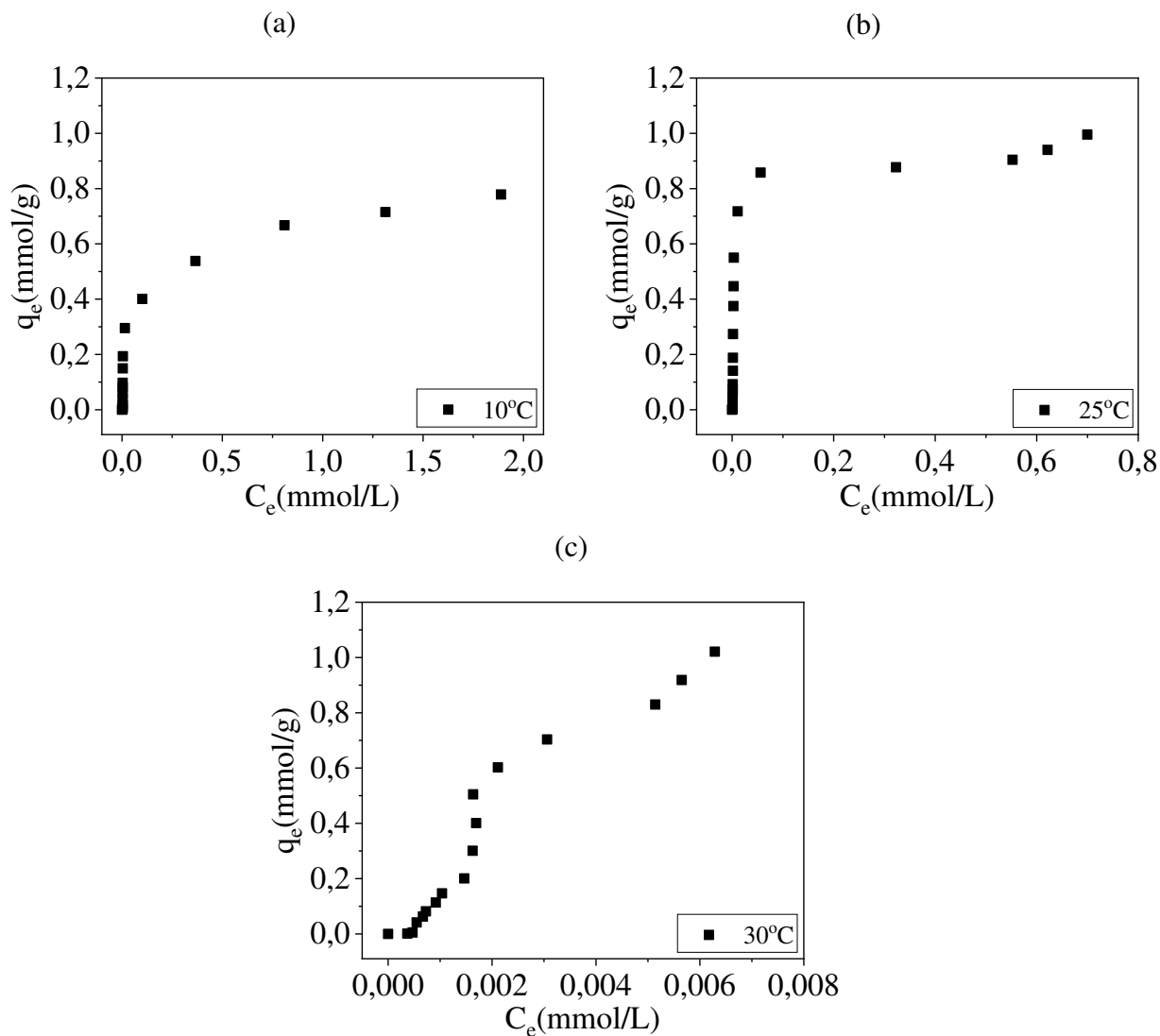
O modelo de resistência à transferência de massa em filme externo assume que a etapa limitante do processo é a difusão externa. Dentre todos os modelos de difusão, este foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para ambos os sistemas avaliados, o que pode ser observado pelos altos valores de correlação linear e baixos desvios médios relativos obtidos. Logo, a resistência externa é a etapa limitante e, portanto, governa o processo de bioadsorção/adsorção de AuCl_4^- em SAPAS3 e em AC. De acordo com Froment (1975), a resistência à difusão externa pode ser minimizada a partir do aumento da velocidade de agitação, o que implica na redução da espessura do filme e facilita o transporte do adsorvato através do filme.

4.4.3. Estudo de equilíbrio de bioadsorção

A relação entre a capacidade de adsorção das SAPAS3 no equilíbrio e a concentração de equilíbrio de ouro na fase fluida foi investigada a partir de três isotermas de adsorção nas temperaturas de 10, 25 e 30 °C, conforme ilustrado na Figura 4.10. O pH dos experimentos foi

controlado e mantido entre 2,5-3,0 e a concentração inicial de ouro na fase fluida foi variada de 0,009 a 11 mmol/L.

Figura 4.10- Isotermas de adsorção de ouro em SAPAS3 a (a) 10 °C, (b) 25 °C e (c) 30 °C.



A partir da Figura 4.10, nota-se que as isotermas apresentaram um comportamento extremamente favorável para as temperaturas de 10 e 25 °C e favorável tendendo a linear para a temperatura de 30 °C. Este comportamento indica que uma alta quantidade de ouro é adsorvida para uma baixa concentração de equilíbrio na fase fluida para todas as temperaturas avaliadas. Além disso, é notório que a capacidade máxima de adsorção das SAPAS3 aumentou com o

aumento da temperatura e o valor máximo atingido foi de 1,0211 mmol/g a 30 °C. Este comportamento é típico de processos endotérmicos e sugere que interações químicas estejam presentes no processo de bioadsorção de ouro por SAPAS3.

Os modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich foram ajustados aos dados experimentais (Figura 4.11) e os valores obtidos para os parâmetros de cada modelo assim como o coeficiente de correlação linear (R^2), porcentagem de desvio médio relativo (%D), critério de Akaike corrigido (AIC_c) e pesos de Akaike (w_i) estão dispostos na Tabela 4.6.

Figura 4.11- Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich as isotermas de bioadsorção de ouro em SAPAS3 a (a) 10 °C, (b) 25 °C e (c) 30 °C.

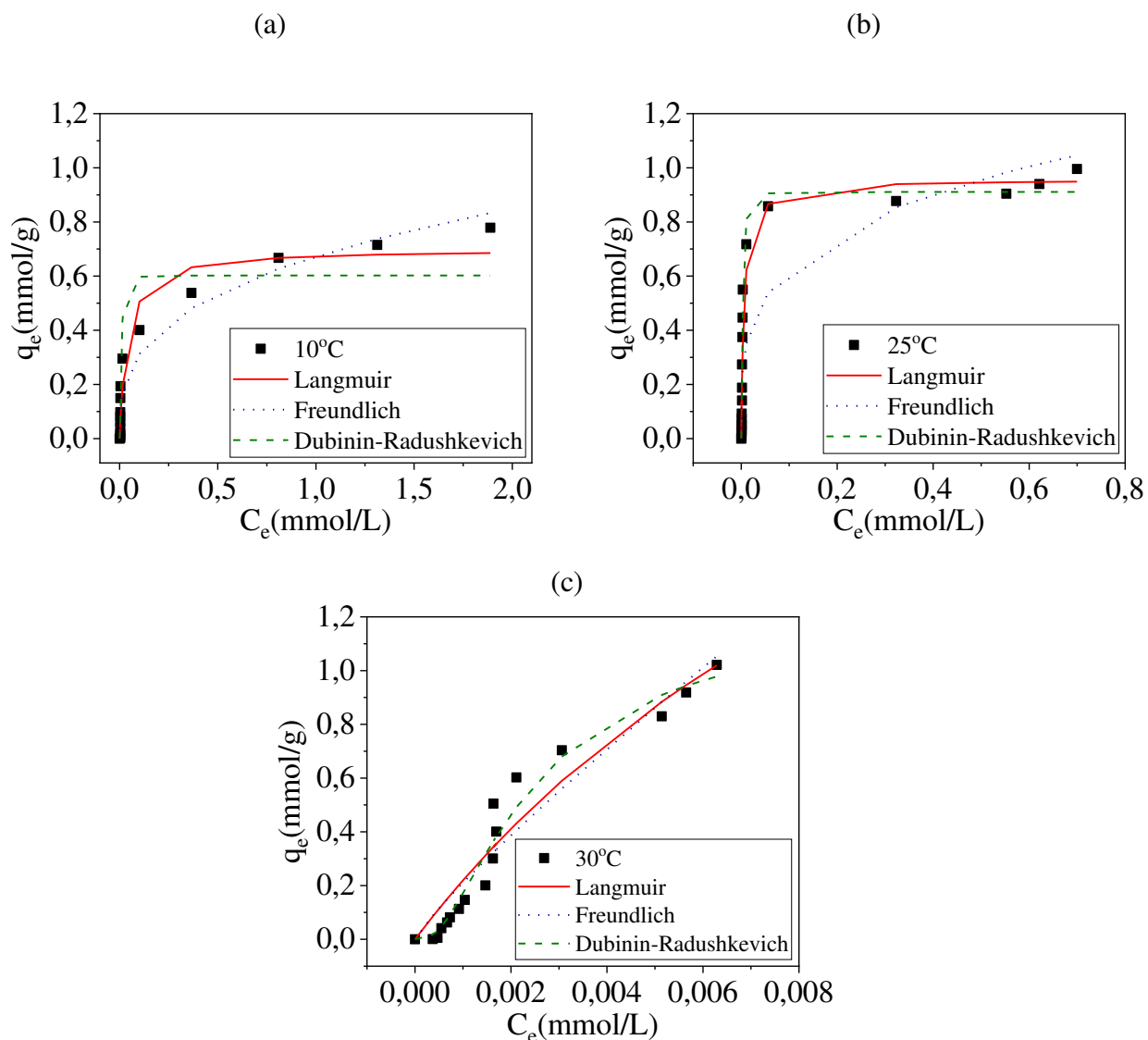


Tabela 4.6- Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Raduskevich aos dados de equilíbrio de bioadsorção de ouro em SAPAS3.

Modelos	Parâmetros	Temperatura		
		10 °C	25 °C	30 °C
Experimental	q_{\max} (mmol/g)	0,7787	0,9956	1,0211
	K_f [(mmol/g).(L/mmol) ^{1/n}]	0,6738	1,1486	89,3443
Freundlich	1/n	0,3346	0,2623	0,8760
	R ²	0,9231	0,7826	0,9114
	% D	1003,48	1185,28	745,02
	AICc	-82,64	-75,78	-71,30
	w _i	0,261	0,000	0,000
	q_{\max} (mmol/g)	0,6992	0,9565	3,2919
Langmuir	K _L (L/mmol)	25,8878	171,8870	71,3701
	R _L	0,0040	0,0005	0,0014
	R ²	0,9396	0,9390	0,9280
	% D	564,71	615,19	721,00
	AICc	-84,71	-104,11	-73,66
	w _i	0,735	0,000	0,001
	qm (mmol/g)	0,6024	0,9109	1,2063
Dubinin-Raduskevich	k (mol ² /kJ ²)	0,013	0,003	0,002
	E (kJ/mol)	6,2257	13,5034	15,6658
	R ²	0,8814	0,9839	0,9659
	% D	401,43	107,95	145,64
	AICc	-74,10	-135,63	-87,52
	w _i	0,004	1,000	0,999

A partir da Figura 4.11 e da Tabela 4.6 nota-se que considerando somente o coeficiente de correlação linear, todos os modelos parecem se ajustar de forma satisfatória aos dados experimentais. Neste caso, uma avaliação dos parâmetros de %D, AIC_c e w_i ajuda a determinar o modelo que melhor representa os dados experimentais.

Para as temperaturas de 25 e 30 °C, o modelo de Dubinin-Raduskevich se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais, uma vez que altos valores de R^2 e baixos valores de %D e AIC_c foram obtidos para estas duas temperaturas. Já para a temperatura de 10 °C, os modelos de Langmuir e Freundlich se ajustaram de forma satisfatória aos dados experimentais, uma vez que valores próximos de R^2 e AIC_c foram obtidos para o ajuste destes dois modelos. Considerando-se os pesos de Akaike, nota-se que uma razão de evidência de 2,82 (obtido a partir da divisão do w_i do modelo de Langmuir pelo w_i do modelo de Freundlich) foi obtida para a temperatura de 10 °C. Este resultado sugere que o ajuste do modelo de Langmuir é 2,82 vezes mais representativo que o modelo de Freundlich para a temperatura de 10 °C. Contudo, este valor de razão de evidência não é muito expressivo, e, portanto, o modelo de Langmuir é tão satisfatório quanto o modelo de Freundlich na descrição do processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 na temperatura de 10 °C.

O modelo de Freundlich considera que a superfície do bioadsorvente é energeticamente heterogênea (RUDZINSKI *et al.*, 1996; DO, 1998), enquanto que o modelo de Langmuir considera que a adsorção ocorre em monocamada devido à distribuição homogênea de sítios ativos de mesma energia na superfície do bioadsorvente (REYNOLDS e RICHARDS, 1996; RICHARDSON *et al.*, 2002; METCALF e EDDY, 2003). Adicionalmente, o fator de separação (R_L) calculado a partir do modelo de Langmuir ajuda a determinar se o processo de bioadsorção é ou não favorável. Neste estudo, os valores de (R_L) para todas as temperaturas está na faixa entre 0 e 1, o que indica que as isotermas de bioadsorção de ouro em SAPAS3 são favoráveis (HALL *et al.*, 1966). Este modelo matemático também foi o modelo que melhor se ajustou as isotermas de adsorção de ouro em sílica em gel quimicamente modificada (LIU *et al.*, 2013), Lewatit TP 214 e casca de arroz (MORCALI *et al.*, 2015), resina de 3-amino- 1,2- propanodial suportada em poliestireno (CHANGMEI *et al.*, 2011) e nanopartículas de magnetita revestidas (RAZAK *et al.*, 2018).

O modelo de Dubinin-Raduskevich, contrariamente ao modelo de Langmuir, considera que a superfície do adsorvente é heterogênea. Diante disto, o ajuste satisfatório dos modelos de

Langmuir e Freundlich a isoterma de 10 °C e o bom ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich as isotermas de 25 e 30 °C indica que a superfície das SAPAS3 é predominantemente energeticamente heterogênea. Andrade (2016) também reportou este mesmo resultado para as partículas de sericina e alginato ao investigar o processo de bioadsorção de Cr(III) e Cr(IV). Adicionalmente, valores de energia livre obtidos a partir do modelo de Dubinin-Raduskevich indicam se o processo ocorre por fisiossorção ou por quimiossorção. De acordo com Riemann e Walton (1970), valores de energia livre menores que 8 kJ/mol indicam a ocorrência de fisiossorção enquanto valores superiores a 8 kJ/mol sugerem a ocorrência de quimiossorção. Para o estudo de equilíbrio realizado a 10 °C, o valor obtido para este parâmetro foi inferior a 8 kJ/mol, enquanto que valores de energia livre superiores a 8 kJ/mol foram obtidos para as isotermas construídas nas temperaturas de 25 e 30 °C. Este resultado indica que apesar de interações físicas poderem estar presentes no processo de bioadsorção de ouro por SAPAS3, há uma predominância de interações de natureza química no processo. De fato, muitas vezes o processo de adsorção resulta de uma combinação entre interações químicas e físicas (RUTHVEN, 1984).

Na Tabela 4.7 estão dispostos valores de capacidade máxima de adsorção de ouro obtidos por vários autores empregando-se diversos bioadsorventes. De forma geral, os valores de capacidade máxima obtidos neste estudo para todas as temperaturas avaliadas são maiores que os valores reportados na literatura, o que torna as SAPAS3 promissoras para a bioadsorção de ouro de meio aquoso.

Tabela 4.7- Capacidade máxima de bioadsorção de ouro obtidas pelo ajuste de modelo de isotermas para diversos bioadsorventes.

Adsorvente	T (°C)	pH	q _{max} (mmol/g)	Referência
Partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com proantocianidinas	10	2,5-3,0	0,70	Este Trabalho
	25	2,5-3,0	0,91	
	30	2,5-3,0	1,21	
Cinzas da casca de arroz	30	-	0,76	CHAND <i>et al.</i> , 2009
Resíduo da extração do alginato	-	3,0	0,40	ROMERO-GONZÁLES <i>et al.</i> , 2003
Casca de arroz ativada	25	6,1	0,47	MORCALI <i>et al.</i> , 2015
	35	6,1	0,80	
Lewatit TP 214	25	6,1	0,55	MORCALI <i>et al.</i> , 2015
	35	6,1	0,72	
<i>Sargassum sp.</i>	25-30	2,0	0,17	SATHISHKUMAR <i>et al.</i> , 2010
<i>Fucus vesiculosus</i>	23	7,0	0,35	MATA <i>et al.</i> , 2009
<i>Sargassum fluitans</i>		2,0	0,0032	NIU e VOLESKY, 1999
Alfalfa	30	5,0	0,18	GAMEZ <i>et al.</i> , 2003
Resina de quitosana reticulada	30	-	0,36	FUJIWARA <i>et al.</i> , 2007
<i>Cladosporium cladosporioides</i> Strain 1		4,0	0,48	PETHKAR <i>et al.</i> , 2001
<i>C. cladosporioides</i> Strain 2		4,0	0,53	PETHKAR <i>et al.</i> , 2001
Sericina em pó	-	2,5	1,00	CHEN <i>et al.</i> , 2011
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -SH	30	5,0	0,43	ZHANG <i>et al.</i> , 2013b
RDPs	25	0,5 M HCl	0,40	AL-SAIDI (2016)
Espuma de Poliuretano	25	3-4	0,09	EL-SHAHAWI <i>et al.</i> , 2011
Quitosana	-	-	0,16	WAN <i>et al.</i> , 1999
Fibra de algodão tiol	30	0,5	0,32	YU <i>et al.</i> , 2002
Conchas de caranguejo	30	3.4	0,17	NIU e VOLESKY (2003)
<i>Azolla Filiculoides</i>	-	-	0,50	UMALI <i>et al.</i> , 2006
Mn ₂ O ₃	-	6,0	0,35	KOYANAKA <i>et al.</i> , 2005
Nanopartículas magnéticas de ferrite de cobalto	30	-	0,61	KRAUS <i>et al.</i> , 2009
Cinzas de madeira	30	-	0,03	AWORN <i>et al.</i> , 2005

4.4.4. Obtenção das grandezas termodinâmicas

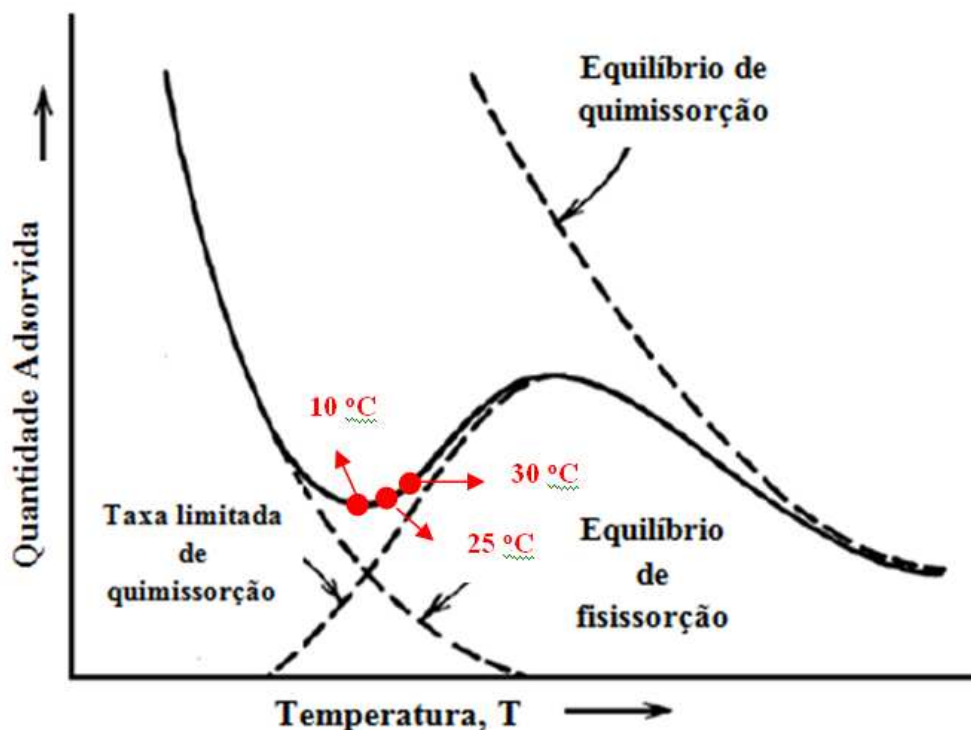
Os parâmetros termodinâmicos do processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 foram calculados a partir do gráfico de $\ln(K)$ versus $1/T$. A lei de Henry, aplicável em uma região de diluição infinita, foi utilizada para calcular o valor da constante K para cada estudo de equilíbrio. Os valores obtidos para a variação de entalpia (ΔH), variação de entropia (ΔS), variação da energia de Gibbs (ΔG) e energia de ativação estão dispostos na Tabela 4.8.

Tabela 4.8- Parâmetros termodinâmicos do processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3.

T (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)	TΔS (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
10			- 7,28	85,70	80,55
25	+ 78,20	+ 302,67	- 13,04	90,24	80,68
30			- 12,78	91,75	80,72

De acordo com a Tabela 4.8, observa-se que o processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 é de natureza endotérmica, uma vez que o valor de ΔH (+78,20 kJ/mol) obtido foi positivo. Isto indica que o processo é favorecido em temperaturas mais altas, ou seja, uma maior quantidade de íons metálicos de ouro é bioadsorvida em temperaturas mais elevadas, conforme ilustrado na Figura 4.12. De fato, os valores de q_{\max} obtidos experimentalmente (Tabela 4.6) mostram que houve um aumento da quantidade de ouro adsorvido por grama de bioadsorvente (de 0,7787 para 1,0211 mmol/g) ao se aumentar a temperatura de 10 para 30 °C. Além disso, o aumento da energia de ativação com o aumento da temperatura sugere que o processo é endotérmico.

Figura 4.12- Influência da temperatura no processo de adsorção (Adaptada de HILL, 1977).



A partir da Figura 4.12, nota-se que a faixa de temperatura avaliada para o processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 encontra-se em uma região de transição de mecanismos físicos para mecanismos químicos. Logo, ambos os mecanismos podem estar ocorrendo simultaneamente. Contudo, o favorecimento do processo pelo aumento de temperatura indica que a quimissorção é o mecanismo predominante. Adicionalmente, o fato de o valor da variação de entalpia estar entre 20 kJ/mol e 80 kJ/mol, porém mais próximo de 80 kJ/mol, confirma que apesar de interações químicas e físicas estarem presentes no processo (LIU, 2009; SAHA e CHOWDHURY, 2011), há uma predominância da quimissorção.

Com relação à variação de entropia, um valor positivo ($\Delta S = + 302,67 \text{ J/mol.K}$) foi obtido para o processo. Valores positivos de entropia indicam a ocorrência de um aumento da desordem das moléculas na interface sólido/fluido (NI *et al.*, 2007) e também ocorrência de mudanças estruturais do adsorvato e do adsorvente (SAHA e CHOWDHURY, 2011). Uma vez que a adsorção e dessorção de moléculas de adsorvato da superfície do adsorvente ocorrem ao mesmo tempo em um processo adsortivo, o aumento da aleatoriedade das moléculas na interface

sólido/fluido é frequentemente relacionado a processos dissociativos nos quais a energia absorvida durante a quebra de ligações entre o adsorvato e o adsorvente é maior que a energia liberada durante a formação de ligações entre o adsorvato e o adsorvente (SAHA e CHOWDHURY, 2011). Logo, o valor positivo da variação de entropia do processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 é um indicativo de que este íon metálico apresenta uma alta afinidade pelo adsorvente, pois o requerimento de energia para a formação das ligações do adsorvato com o adsorvente é menor que o valor requerido para quebra destas ligações.

A partir da Tabela 4.8, nota-se que valores negativos foram obtidos para a energia de Gibbs em todas as temperaturas avaliadas, o que indica que o processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 ocorre espontaneamente na faixa de temperatura investigada. Além disso, o decréscimo no valor de ΔG com o aumento da temperatura sugere que o processo é mais favorável em temperaturas mais elevadas. De acordo com Mansouriieh *et al.*, 2016, valores negativos de ΔG , indicam que o adsorvato tende a permanecer na fase sólida invés de permanecer na fase fluida, ou seja, o adsorvato apresenta alta afinidade pelo adsorvente.

O processo de adsorção pode ser governado por mudanças entrópicas ou entálpicas. No caso da bioadsorção de ouro por SAPAS3, nota-se que houve um pequeno aumento no valor de $T\Delta S$ com o aumento da temperatura, e para todos os casos avaliados $|\Delta H| < |T\Delta S|$, o que sugere que este processo é governado por mudanças entrópicas (DONIA *et al.*, 2006). Termodinamicamente, um processo adsorptivo governado por mudanças entrópicas somente ocorre de forma espontânea se $|\Delta H| < |T\Delta S|$, pois neste caso, ΔG será negativo (MORCALI *et al.*, 2015). Logo, os resultados de ΔG obtidos estão de acordo com o esperado. Liu *et al.* (2013), Changmei *et al.* (2011) e Morcali *et al.* (2015) também reportaram resultados similares de ΔG (-), ΔH (+) e ΔS (+) para a bioadsorção de ouro em sílica de gel modificada quimicamente, resina de 3- amino-1,2-propanodiol suportada em poliestireno e cinza da casca de arroz, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 4.9.

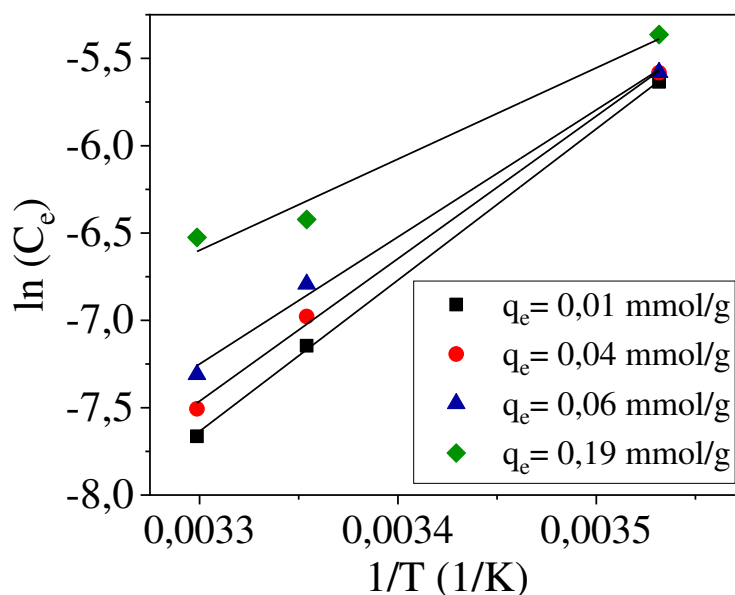
Tabela 4.9- Grandezas Termodinâmicas estimadas para a bioadsorção de ouro.

Bioadsorvente	T(°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (kJ/mol)	Autores
SAPAS3	10			- 7,28	Este Trabalho
	25	+ 78,20	+ 302,67	- 13,04	
	30			- 12,78	
Sílica em gel modificada quimicamente	5			- 17,53	LIU <i>et al.</i> (2013)
	15	+ 9,17	+ 96,24	- 18,61	
	25			- 19,51	
	35			- 20,43	
Resina de 3- amino-1,2- propanodiol suportada em poliestireno	25			- 7,14	CHANGMEI <i>et al.</i> (2011)
	35	+ 31,90	+ 130,57	- 8,45	
	45			- 9,76	
Cinza da casca de arroz	25			- 0,37	MORCALI <i>et al.</i> (2015)
	35	+ 84,14	+ 0,28	- 3,29	
	45			- 6,04	

4.4.5. Estimativa do calor isostérico de adsorção

A Figura 4.13 mostra os isosteres utilizados no cálculo do calor isostérico de adsorção de ouro em SAPAS3, para valores de quantidade adsorvida (q_e) fixos em 0,01; 0,04; 0,06 e 0,19 mmol/g.

Figura 4.13- Isosteres de adsorção utilizados no cálculo do calor isostérico de adsorção de ouro em SAPAS3.



Para cada valor de q_e da Figura 4.13, ajustou-se uma reta e o coeficiente angular obtido para cada reta foi utilizado no cálculo do calor isostérico de adsorção, conforme descrito na Seção 2.4.4. A Tabela 4.10 mostra o calor isostérico obtido para cada q_e e o coeficiente de correlação linear do ajuste da reta.

Tabela 4.10- Valores de calor isostérico de adsorção de ouro em SAPAS3.

q_e (mmol/g)	ΔH_{st} (kJ/mol)	R^2
0,01	71,978	0,9996
0,04	67,846	0,9984
0,06	60,494	0,9956
0,19	43,421	0,9779

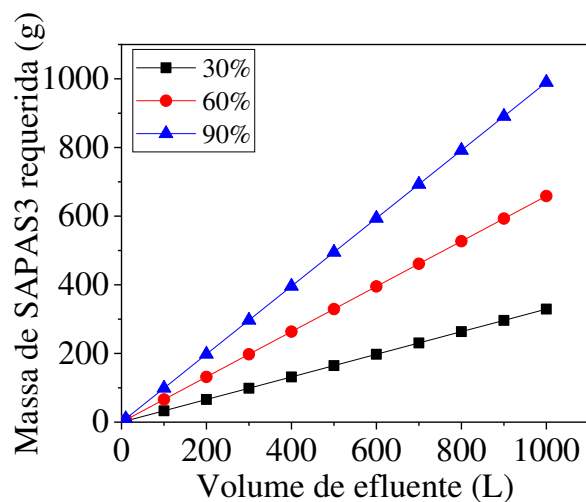
A partir da Figura 4.13, nota-se que houve uma variação da inclinação da reta ao se variar o valor da cobertura de superfície, o que resultou na variação do calor isostérico de adsorção. De fato, o valor de ΔH_{st} reduziu de 71,978 para 43,421 kJ/mol ao se aumentar a quantidade adsorvida de 0,01 para 0,19 mg/g. Esta variação indica que as SAPAS3 apresentam superfície

energeticamente heterogênea, ou seja, os sítios ativos presentes na superfície das SAPAS3 apresentam energias diferentes.

4.4.6. Projeto simplificado em batelada

O projeto simplificado batelada para o sistema SAPAS3/Ouro foi realizado com o intuito de estimar a massa de partículas necessária para alcançar percentuais de remoção de ouro de 30, 60 e 90% em volumes de efluentes variando de 10 a 1000 L, para uma concentração inicial de ouro de 1 mmol/L, conforme ilustrado na Figura 4.14. Como a isoterma de Dubinin-Raduskevich foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio realizado a temperatura ambiente (25 °C), o valor de q_e da Equação 3.6 foi substituído pela Equação de Dubinin-Raduskevich.

Figura 4.14- Projeto simplificado batelada para o sistema SAPAS3/Ouro.



Analisando-se a Figura 4.14, nota-se que há uma relação linear entre o volume de efluente e a massa de adsorvente requerida. Este comportamento era esperado, uma vez que quanto maior o volume de efluente a ser processado, maior a quantidade de adsorvente requerida para se atingir determinado percentual de remoção. Além disso, é notório que quanto maior o percentual de remoção desejado, maior a massa de adsorvente necessária para se atingir esta exigência. Para a remoção de 90% dos íons metálicos de ouro presentes em 1000 L de efluente na concentração de ouro de 1 mmol/L é preciso cerca de 0,989 kg de SAPAS3. O fato de as partículas de sericina e

alginate serem produzidas a partir de um resíduo da manufatura da seda, a sericina, torna o seu uso vantajoso quando comparado com o carvão ativado convencional que apresenta um custo elevado.

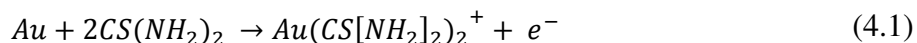
4.4.7. Estudo de dessorção para seleção do eluente

O estudo de dessorção em sistema estático foi realizado com o intuito de selecionar o eluente mais eficaz na eluição de ouro da superfície das SAPAS3 para ser empregado no teste de dessorção em sistema dinâmico. A capacidade de eluição de treze diferentes eluentes foi investigada, sendo que para alguns eluentes tais como ácido nítrico, ácido clorídrico e tiouréia/ácido clorídrico, que são os eluentes mais reportados na literatura para a dessorção de ouro, variou-se a concentração para avaliar o seu efeito no processo de dessorção. Os ensaios foram realizados em duplicata e os resultados estão dispostos na Tabela 4.11.

Tabela 4.11- Porcentagem de recuperação de ouro da superfície das SAPAS3 utilizando-se treze eluentes diferentes.

Eluente	Concentração	% Recuperação
Ácido nítrico	0,1 mol/L	0,123 ± 0,002
	5,0 mol/L	0,867 ± 0,003
Ácido clorídrico	0,1 mol/L	0,132 ± 0,002
	5,0 mol/L	0,245 ± 0,002
Ácido cítrico	0,1 mol/L	0,210 ± 0,002
Cloreto de cálcio	0,1 mol/L	0,138 ± 0,003
Tiouréia	0,1 mol/L	3,042 ± 0,131
EDTA	0,1 mol/L	0,606 ± 0,015
Fosfato de sódio monobásico	0,1 mol/L	0,150 ± 0,002
Cloreto de sódio	0,1 mol/L	0,214 ± 0,005
Tiouréia/Ácido clorídrico	0,5/2,0 mol/L	84,389 ± 2,103
	0,7/2,0 mol/L	79,600 ± 1,425
	1,0/2,0 mol/L	78,096 ± 1,200
EDTA/Ácido clorídrico	0,1/1,0 mol/L	0,218 ± 0,002
Metanol	10 % v/v	0,214 ± 0,001
Etanol	10 % v/v	0,205 ± 0,003
Acetona	10% v/v	0,181 ± 0,002

A partir da Tabela 4.11, nota-se que dentre os treze eluentes testados, o único eluente capaz de dessorver ouro da superfície das SAPAS3 foi a solução de tiouréia/ácido clorídrico. Para este eluente a proporção de tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) foi a que resultou em maior recuperação de ouro ($84,389 \pm 2,103 \%$). Além disso, é visível que a solução contendo somente tiouréia não foi capaz de dessorver o ouro de forma eficaz enquanto altas porcentagens de eluição foram obtidas para soluções contendo tiouréia em meio ácido. Em meio ácido, a tiouréia dissolve o ouro metálico através da formação de um complexo catiônico termodinamicamente estável (GREENE *et al.*, 1986; YANNOPOLOUS, 1991), o qual se decompõe rapidamente em meio básico. A Equação 4.1 representa a formação do complexo catiônico entre o ouro e a tiouréia (SYED, 2012).



Para as soluções de cloreto de sódio, fosfato de sódio monobásico e EDTA, notou-se que parte das partículas de SAPAS3 se dissolveu no meio. Para as duas primeiras, a troca dos íons sódio presente na solução pelos íons de cálcio presentes na estrutura das SAPAS3 pode ter ocasionado na solubilização das partículas.

Nos últimos anos diversos eluentes têm sido propostos na literatura para recuperação de ouro (ISHIKAWA *et al.*, 2002; FUJIWARA *et al.*, 2007; JU *et al.*, 2016), porém, interações fortes de natureza química entre o íon metálico de ouro com o bioadsorvente muitas vezes torna difícil a sua eluição. De acordo com Syed (2012), cianetos, tiouréia e tiosulfatos são os eluentes mais realísticos para esta aplicação por formarem espécies altamente estáveis com o ouro, e, portanto, resultarem em uma alta eficiência de recuperação. Dentre estes três eluentes, somente a tiouréia foi avaliada neste estudo, pois esta é a que apresenta menor toxicidade. Além disso, o uso da tiouréia é vantajoso quando metais tóxicos tais como chumbo, cobre e zinco estão presentes, uma vez que a recuperação seletiva do ouro é possível neste cenário devido a sua baixa afinidade por estes metais tóxicos.

Diante dos resultados apresentados na Tabela 4.11, a solução de tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) foi selecionada para os testes de dessorção em sistema dinâmico (Seção 4.5.4).

4.5. ESTUDOS DE BIOADSORÇÃO EM SISTEMA DINÂMICO

4.5.1. Efeito da vazão

A avaliação da influência da vazão de alimentação na curva de ruptura foi realizada através de três ensaios nas vazões de 0,40; 0,68 e 1,00 mL/min, fixando-se a concentração inicial da solução de alimentação em $0,270 \pm 0,003$ mmol/L, o pH da solução de alimentação entre 2,5-3,0, a altura do leito em $10 \pm 0,4$ cm, a temperatura em 25 °C e a massa de adsorvente no leito em 6,713 g. As curvas de ruptura obtidas estão representadas na Figura 4.15 e os parâmetros de eficiência tais como a altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM}), a capacidade útil (q_u), a capacidade total (q_t) e porcentagens de remoção útil ($Rem_b(\%)$) e total ($Rem_e(\%)$) de ouro para cada ensaio estão apresentadas na Tabelas 4.12.

Figura 4.15- Curvas de ruptura obtidas em três vazões diferentes (0,40; 0,68 e 1,00 mL/min) e com concentração de ouro na alimentação fixa em $0,270 \pm 0,003$ mmol/L.

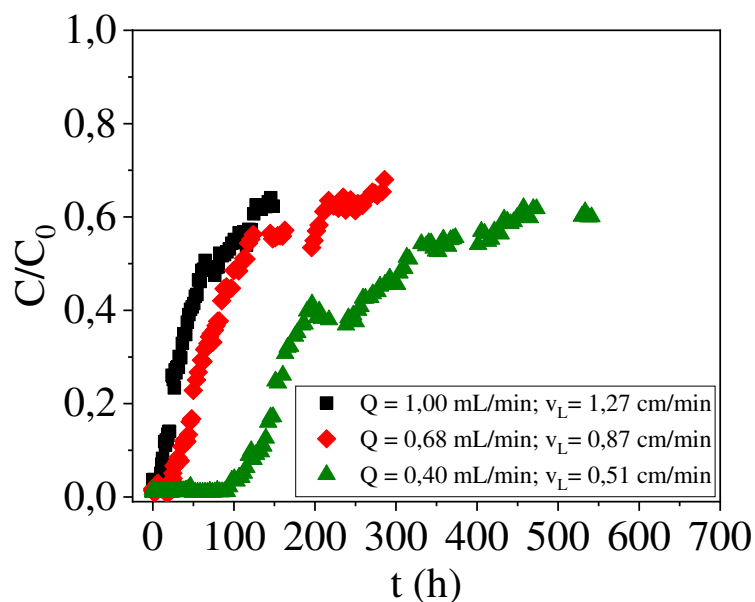


Tabela 4.12- Parâmetros de eficiência das SAPAS3 na remoção de ouro no estudo de variação da vazão para a concentração de alimentação fixa em $0,270 \pm 0,003$ mmol/L.

Parâmetros	Vazão volumétrica da solução de ouro (mL/min)		
	0,40	0,68	1,00
q_u (mmol/g)	0,106	0,039	0,023
q_t (mmol/g)	0,294	0,210	0,184
REM _b (%)	98,394	98,384	96,787
REM _e (%)	68,058	60,344	59,897
H _{ZTM} (cm)	6,641	8,401	8,733
t _b (h)	112,33	24,53	10,00
t _e (h)	449,33	216,87	127,50

A partir da Figura 4.15, observa-se que as curvas de ruptura se tornaram mais inclinadas ao se aumentar a vazão de alimentação devido a redução da resistência à transferência de massa (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Além disso, é interessante notar que as curvas de ruptura apresentaram mais de um ponto de exaustão e o platô máximo alcançado para todas as curvas foi em $C/C_0 \sim 0,6$, diferentemente das curvas de ruptura frequentemente reportadas na literatura que apresentam um formato sigmóide com somente um ponto de exaustão em C/C_0 variando de 0,9 a 1. De fato, as curvas de ruptura obtidas neste trabalho parecem ser formadas por mais de uma curva de ruptura.

Para todas as curvas de ruptura da Figura 4.15, nota-se que inicialmente as SAPAS3 tiveram uma capacidade de remoção de 100% ($C/C_0 = 0$), e com o passar do tempo, o bioadsorvente foi se saturando até que o primeiro ponto de exaustão foi alcançado. Neste ponto, é visível que a relação C/C_0 permaneceu contante por um período de tempo, e logo em seguida, C/C_0 começou a subir novamente até que outro platô fosse atingido. Este foi o comportamento observado para as curvas obtidas nas condições de $Q = 1,00$ mL/min (platôs em $C/C_0 = 0,50$ e $C/C_0 = 0,62$) e $0,68$ mL/min (platôs em $C/C_0 = 0,55$ e $C/C_0 = 0,63$). Já para a curva obtida para $Q = 0,40$ mL/min, nota-se que foram obtidos três platôs invés de dois ($C/C_0 = 0,38$, $C/C_0 = 0,55$ e $C/C_0 = 0,60$). Este comportamento indica a ocorrência de adsorção em multicamadas na qual cada camada de adsorvato formada torna-se um novo sítio adsorativo. Possivelmente a primeira camada

de ouro foi quimiosorvida, seguida de camadas fisiosorvidas. De fato, foi possível observar o espessamento da camada de ouro metálico em torno das SAPAS3 durante os ensaios. Para todas as curvas, períodos muito longos seriam necessários para o atingimento da relação $C/C_0 = 1$, mas testes muito longos são proibitivos devido ao alto custo do metal. Mesquita *et al.*, (2017) também reportaram este mesmo comportamento para as curvas de rupturas obtidas para a remoção de compostos orgânicos refratários em carvão de ossos bovinos.

Analisando-se a Figura 4.15 e a Tabela 4.12 é visível que o tempo necessário para o atingimento do ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,05$), assim como o tempo requerido para o atingimento do ponto da relação $C/C_0 \sim 0,60$, aumentou com a redução da vazão de alimentação. Este comportamento era esperado, uma vez que ao se reduzir a vazão, o tempo de residência da solução no interior da coluna de leito fixo aumenta (BERTONI *et al.*, 2015), e, portanto, favorece o contato entre o íons de ouro e as SAPAS3. De fato, a Tabela 4.12 mostra que os tempos de ruptura encontrados para as vazões de 0,40; 0,68 e 1,00 mL/min foram de 112,33; 24,53 e 10 h, respectivamente enquanto que os tempos para o atingimento da relação $C/C_0 \sim 0,60$ para estas mesmas vazões foram de 449,33; 216,87 e 127,50 h, respectivamente. Tais valores mostram que o sistema SAPAS3/Ouro é muito sensível a variação de vazão.

Com relação às capacidades útil e total e as porcentagens de remoção até o ponto de ruptura e até o ponto onde $C/C_0 \sim 0,60$, observa-se que maiores valores para estes parâmetros ($q_u = 0,106$ mmol/g, $q_t = 0,294$ mmol/g, $REM_b (\%) = 98,394 \%$ e $REM_e (\%) = 68,058 \%$) foram obtidos para a menor vazão avaliada (0,40 mL/min). Já para a altura da zona de transferência de massa, nota-se que houve um decréscimo em seu valor com a redução da vazão, sendo que o valor mínimo obtido foi de 6,641 cm para a menor vazão investigada, o que sugere que esta condição de vazão se aproxima mais da idealidade.

Os resultados reportados na Tabela 4.12 indicam que dentre as condições operacionais avaliadas, a vazão de 0,40 mL/min foi a que apresentou a melhor eficiência de remoção de ouro, uma vez que esta condição apresentou o tempo mais longo para atingir o ponto de ruptura, a maior porcentagem de remoção de ouro e a menor ZTM. Logo, a vazão de 0,40 mL/min foi selecionada para investigação da influência da concentração na eficiência de remoção de ouro, conforme descrito na seção a seguir.

4.5.2. Efeito da concentração inicial

A avaliação da influência da concentração de alimentação na curva de ruptura foi realizada através de três ensaios nas concentrações de 0,27; 0,44 e 0,63 mmol/L, fixando-se a vazão de entrada da solução de alimentação em 0,40 mL/min, o pH da solução de alimentação entre 2,5-3,0, a altura do leito em $10 \pm 0,4$ cm, a temperatura em $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e a massa de adsorvente no leito em 6,713 g. As curvas de ruptura obtidas estão representadas na Figura 4.16 e os parâmetros de eficiência tais como a altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM}), a capacidade útil (q_u), a capacidade total (q_t) e porcentagens de remoção útil ($Rem_b(\%)$) e total ($Rem_e(\%)$) de ouro para cada ensaio estão apresentadas na Tabelas 4.13.

Figura 4.16- Curvas de ruptura obtidas em três concentrações diferentes (0,27; 0,44 e 0,63 mmol/L) e com vazão de alimentação de ouro fixa em 0,40 mL/min ($v_L = 0,51$ cm/min).

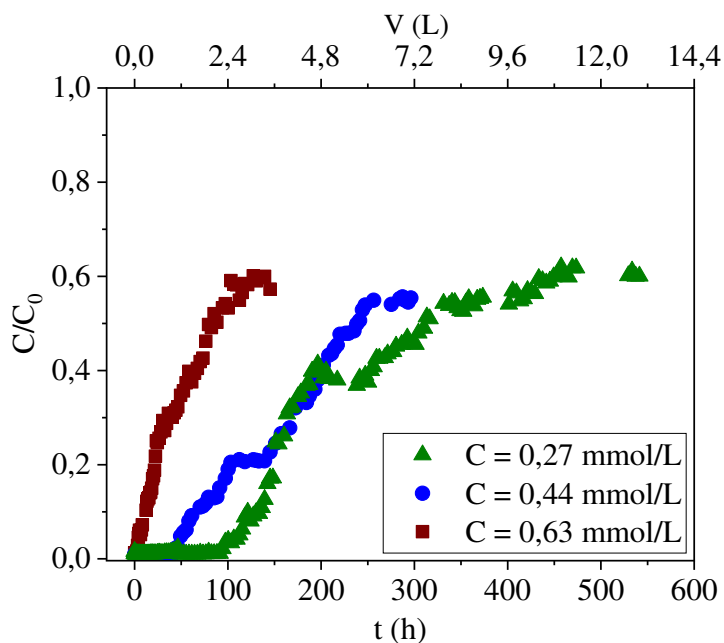


Tabela 4.13- Parâmetros de eficiência das SAPAS3 na remoção de ouro no estudo de variação da concentração de ouro na alimentação para a vazão de entrada fixa em 0,40 mL/min.

Parâmetros	Concentração inicial da solução de ouro (mmol/L)		
	0,27	0,44	0,63
q_u (mmol/g)	0,106	0,077	0,010
q_t (mmol/g)	0,294	0,303	0,155
REM _b (%)	98,394	98,297	93,537
REM _e (%)	68,058	78,055	66,205
H _{ZTM} (cm)	6,641	7,756	9,736
t_b (h)	112,33	49,33	4,67
t_e (h)	449,33	244,33	103,33

As curvas de ruptura da Figura 4.16 também apresentaram mais de um ponto de exaustão e o platô máximo alcançado para todas as curvas foi em $C/C_0 \sim 0,6$, de tal forma que aparentemente as curvas de rupturas são formadas de mais de uma curva de ruptura. Inicialmente, nota-se que as SAPAS3 tiveram uma capacidade de remoção de 100% ($C/C_0 = 0$), e com o passar do tempo, o bioadsorvente foi se saturando até que o primeiro ponto de exaustão foi alcançado. Neste ponto, é visível que a relação C/C_0 permaneceu constante por um período de tempo, e logo em seguida, C/C_0 começou a subir novamente até que outro platô fosse atingido. Este foi o comportamento observado para as curvas obtidas nas condições de $C_0 = 0,63$ mmol/L (platôs em $C/C_0 = 0,30$ e $C/C_0 = 0,60$) e $C_0 = 0,44$ mmol/L (platôs em $C/C_0 = 0,20$ e $C/C_0 = 0,54$). Já para a curva obtida para $C_0 = 0,27$ mmol/L, nota-se que foram obtidos três platôs invés de dois ($C/C_0 = 0,38$, $C/C_0 = 0,55$ e $C/C_0 = 0,60$). Este comportamento indica a ocorrência de adsorção em multicamadas na qual cada camada de adsorvato formada torna-se um novo sítio adsorptivo, conforme reportado na seção anterior. Para todas as curvas, períodos muito longos seriam necessários para o atingimento da relação $C/C_0 = 1$, mas testes muito longos são proibitivos devido ao alto custo do metal.

A partir da Figura 4.16, observa-se que as curvas de ruptura se tornaram mais inclinadas ao se aumentar a concentração da solução de alimentação. Este comportamento indica que em concentrações mais altas a taxa de adsorção foi maior, e, portanto, o equilíbrio foi atingido mais

rapidamente (HAYATI *et al.*, 2018). De fato, a Tabela 4.13 mostra que o tempo necessário para o atingimento do ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,05$) reduziu de 112,33 para 4,67 h enquanto o tempo necessário para o atingimento da relação $C/C_0 \sim 0,60$ reduziu de 449,33 para 103,33 ao se aumentar a concentração da solução de alimentação de 0,27 para 0,63 mmol/L. Como o gradiente de concentração entre a fase sólida e a fase líquida é a força motriz para ocorrência da transferência de massa durante o processo de bioadsorção (HAYATI *et al.*, 2018), um aumento deste gradiente resulta em um aumento da força motriz do processo e conseqüentemente da taxa de adsorção, levando a ocupação mais rápida dos sítios ativos do bioadsorvente.

Com relação às capacidades útil e total e as porcentagens de remoção até o ponto de ruptura e até o atingimento da relação $C/C_0 \sim 0,60$, observa-se que maiores valores para estes parâmetros ($q_u = 0,106$ mmol/g, $q_t = 0,294$ mmol/g, $REM_b (\%) = 98,394 \%$ e $REM_c (\%) = 68,058 \%$) foram obtidos para a menor concentração avaliada (0,27 mmol/L). Já para a altura da zona de transferência de massa, nota-se que houve um decréscimo em seu valor com a redução da concentração, sendo que o valor mínimo obtido foi de 6,641 cm para a menor concentração investigada, o que sugere que esta condição de vazão se aproxima mais da idealidade.

4.5.3. Ajuste de modelos matemáticos as curvas de ruptura

Conhecer o perfil de concentração *versus* tempo e a capacidade adsortiva máxima do bioadsorvente é fundamental para o dimensionamento correto de um sistema de leito fixo. Estas informações podem ser obtidas a partir do ajuste de modelos matemáticos as curvas de ruptura experimentais. Neste estudo, os modelos matemáticos de Yoon e Nelson (1984), Thomas (1944), Clark (1987), Bohart e Adams (1920) e Yan e colaboradores (2001) foram ajustados às curvas de ruptura experimentais. As Figuras 4.17 a 4.21 representam os gráficos com os ajustes e a Tabela 4.14 mostra os valores de parâmetros obtidos para cada modelo matemático juntamente com os coeficientes de correlação linear, desvio relativo médio e critério de Akaike corrigido.

Figura 4.17- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 1,00 mL/min e concentração de $0,270 \pm 0,003$ mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.

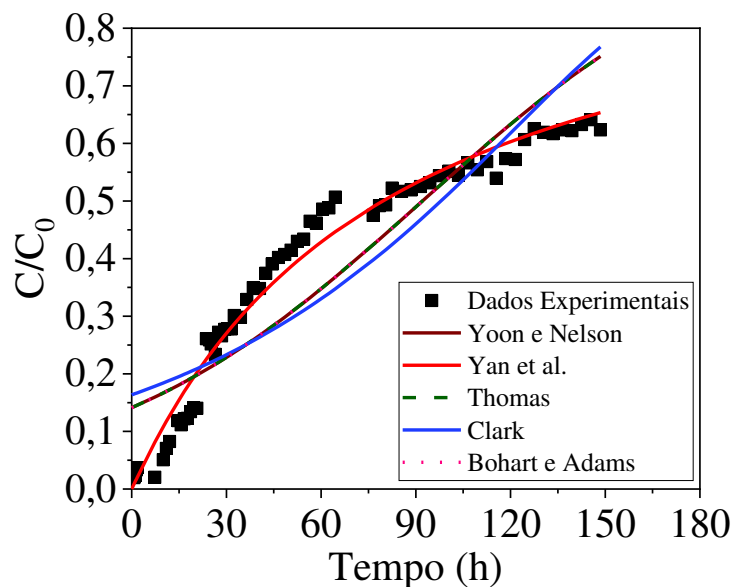


Figura 4.18- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,68 mL/min e concentração de $0,270 \pm 0,003$ mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.

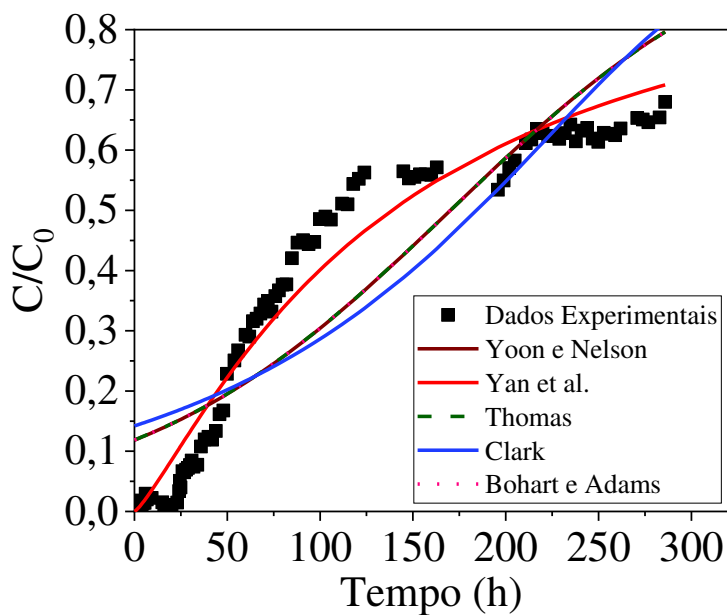


Figura 4.19- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,40 mL/min e concentração de $0,270 \pm 0,003$ mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25°C.

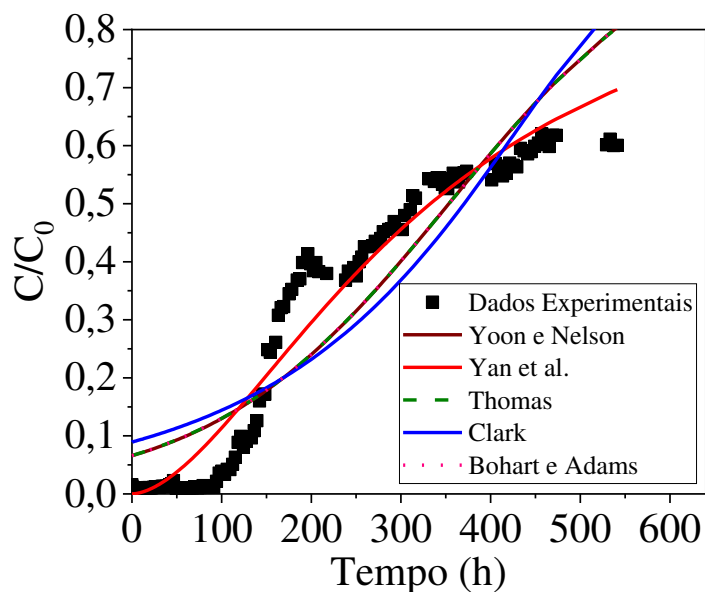


Figura 4.20- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,40 mL/min e concentração de 0,44 mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.

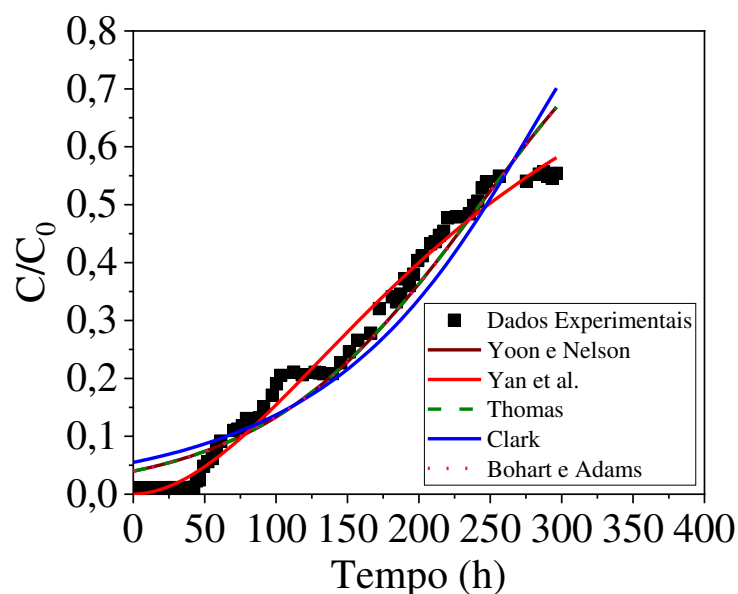


Figura 4.21- Ajuste dos modelos de Yoon Nelson, Thomas, Clark, Bohart e Adams e Yan e colaboradores a curva de ruptura realizada na vazão de 0,40 mL/min e concentração de 0,63 mmol/L, pH entre 2-3 e temperatura de 25 °C.

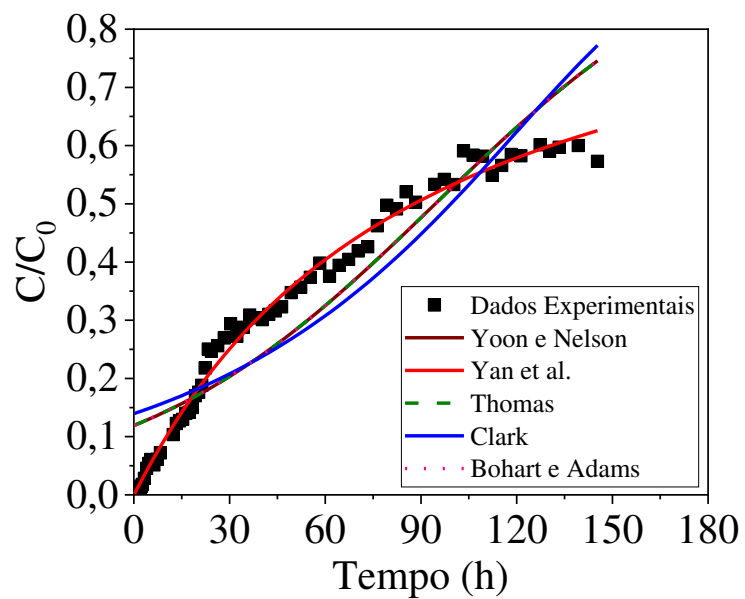


Tabela 4.14- Parâmetros obtidos do ajuste de modelos matemáticos as curvas de ruptura.

Modelo	Parâmetro	Vazão (mL/min)				
		1,00	0,68	0,40	0,40	0,40
		Concentração (mmol/L)				
		0,27	0,27	0,27	0,44	0,63
Experimental		0,184	0,210	0,264	0,303	0,155
Yoon e Nelson	K_{YN} (1/h)	0,0196	0,0118	0,0075	0,0131	0,0212
	τ (h)	92,1232	170,1440	353,4510	242,8130	94,5254
	R^2	0,8384	0,8192	0,8730	0,9558	0,8751
	% D	112,87	379,66	531,12	182,16	162,41
	AIC _c	-380,06	-483,78	-753,03	-618,92	-366,08
Yan e colaboradores	q_{γ} (mmol/g)	0,1920	0,2225	0,3196	0,3948	0,1990
	α_{γ}	1,0175	1,2264	1,7087	1,8680	1,0195
	R^2	0,9811	0,9661	0,9612	0,9908	0,9916
	% D	26,31	94,36	172,52	40,99	11,81
	AIC _c	-549,52	-668,02	-935,85	-772,26	-557,55
Thomas	K_{TH} (L/mmol.h)	0,0726	0,0446	0,0279	0,0295	0,0334
	q_{TH} (mmol/g)	0,2222	0,2731	0,3394	0,3856	0,2141
	R^2	0,8384	0,8192	0,8730	0,9558	0,8751
	% D	112,93	380,35	533,41	181,84	162,48
	AIC _c	-380,06	-483,79	-753,03	-618,92	-366,08
Clark	A_c	161,828	240,841	890,792	3489,030	253,674
	r_c (1/h)	0,0336	0,0200	0,0135	0,0257	0,0376
	R^2	0,7897	0,7668	0,8182	0,9193	0,8273
	% D	132,26	449,33	687,51	252,91	192,39
	AIC _c	-362,56	-458,97	-701,00	-563,06	-346,44
Bohart e Adams	k_v (L/mmol.h)	0,0726	0,0446	0,0279	0,0295	0,0334
	N_o (mmol/L)	106,2939	128,1170	153,6226	172,3336	101,1149
	R^2	0,8384	0,8192	0,8730	0,9559	0,8751
	% D	112,91	380,26	533,42	181,65	162,47
	AIC _c	-380,06	-483,78	-753,03	-618,92	-366,08

Analisando-se as Figuras 4.17 a 4.21, nota-se que dentre todos os modelos avaliados, o modelo de Yan e colaboradores foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para todas as condições avaliadas. De fato, o bom ajuste modelo de Yan pode ser confirmado pelos altos valores de coeficiente de correlação linear, baixos valores de desvio médio relativo e menores valores de critério de Akaike corrigido obtidos para este modelo, conforme apresentado na Tabela 4.14. Além disso, a proximidade entre os valores de capacidade adsorptiva experimentais e capacidade adsorptiva predita pelo modelo de Yan é outro indicativo do seu ajuste satisfatório. O

modelo de Yan *et al.* foi desenvolvido com o intuito de minimizar os erros advindos da aplicação do modelo de Thomas principalmente em baixos ou longos períodos de tempo das curvas de ruptura (Yan *et al.*, 2011).

O ajuste do modelo de Thomas aos dados experimentais não foi satisfatório, pois baixos valores de R^2 e altos valores de %D e AIC_c foram obtidos para todas as condições testadas. Este modelo se ajusta bem a sistemas de adsorção cuja cinética além de seguir o modelo de pseudossegunda ordem, não é governada pela difusão intrapartícula nem pela difusão externa e cuja isoterma segue o modelo de Langmuir (EL-NASS *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2013; THOMAS, 1944). Para o sistema SAPAS3/Ouro, apesar de o modelo de Langmuir ter se ajustado de forma satisfatória aos dados de equilíbrio experimentais, a cinética de adsorção foi melhor representada pelo modelo de pseudoprimeira ordem e o ajuste de modelos cinéticos mostrou que a difusão externa é a etapa limitante do processo. Estes resultados indicam que o modelo de Thomas não poderia ser preditivo para o sistema SAPAS3/Ouro, como observado neste estudo. A partir das Figuras 4.17 a 4.21, nota-se que houve uma sobreposição dos modelos de Thomas, Yoon e Nelson e Bohart e Adams. A sobreposição dos dois primeiros modelos era esperada, uma vez que ambos os modelos são matematicamente equivalentes (CALERO *et al.*, 2009; CANTELI, 2013). O que difere o modelo de Thomas do modelo de Yoon e Nelson é o significado físico de seus parâmetros e o número de dados que precisam ser conhecidos para o ajuste de cada modelo. Para ajustar o modelo de Yoon e Nelson é necessário conhecer somente o perfil de concentração *versus* tempo. Em contrapartida, para o modelo de Thomas, além do perfil de concentração *versus* tempo, a massa de adsorvente, a vazão e a concentração inicial da fase fluida devem ser conhecidas. Já a sobreposição do modelo de Bohart e Adams com os modelos de Thomas e Yoon e Nelson foi coincidência.

O modelo de Clark se ajusta bem a dados experimentais de sistemas de adsorção cuja isoterma é descrita pelo modelo de Freundlich (XU *et al.*, 2013; HAMDAOUI, 2006). O fato de a isoterma de Freundlich não ter se ajustado bem aos dados de equilíbrio do sistema SAPAS3/Ouro, justifica o ajuste inadequado deste modelo a todas as curvas de ruptura experimentais avaliadas.

Outra justificativa para o ajuste insatisfatório dos modelos de Yoon e Nelson, Thomas, Clark e Bohart e Adams aos dados experimentais, é o fato de as curvas de ruptura experimentais não terem atingido o platô de $C/C_0 = 1$, uma vez que para estes modelos matemáticos, a relação

C/C_0 tende a 1 quando o tempo tende a infinito. Já o modelo de Yan *et al.*, 2001 prevê a saturação do bioadsorvente em relações de C/C_0 inferiores a 1, que foi o caso neste estudo. Com o intuito de comparar os resultados obtidos neste estudo para a bioadsorção de ouro em sistema de leito fixo, uma busca na literatura foi realizada. Contudo, apesar de haver uma quantidade significativa de trabalhos reportando a bioadsorção de ouro em sistema estático, são escassos os trabalhos publicados reportando a sua bioadsorção sistema dinâmico. Dentre estes poucos estudos, a maioria avaliou o processo em condições operacionais diferentes das avaliadas neste estudo e nenhum deles ajustou modelos de leito fixo aos dados experimentais (ERTAN e GULFEN, 2009; LI *et al.*, 2015; VENCES-ALVAREZ *et al.*, 2017). As condições operacionais empregadas assim como a capacidade adsorptiva máxima reportados na literatura para a bioadsorção de ouro em outros bioadsorventes estão resumidas na Tabela 4.15.

Tabela 4.15- Condições operacionais e capacidade adsorptiva máxima reportados na literatura para a bioadsorção de ouro em sistema de leito fixo.

Adsorvente	D (cm)	m (g)	Q (mL/min)	C_0 (mmol/L)	q_{max} (mmol/g)	Referência
SAPAS3	1	6,713	1	0,27	0,184	Este Trabalho
			0,68	0,27	0,210	
			0,4	0,27	0,264	
			0,4	0,44	0,303	
			0,4	0,63	0,155	
Resina de uréia e formaldeído	0,8	1	0,74	1,01	0,088	ERTAN e GULFEN, 2009
Resina de tiouréia e formaldeído	0,8	1	0,74	1,01	0,151	ERTAN e GULFEN, 2009
Carvão Ativado	1	1	0,15	$5,08 \times 10^{-5}$	1,269	VENCES-ALVAREZ <i>et al.</i> , 2017
Resina de fluoreto de polivinilideno	1,8	-	1,00	0,01	0,087	LI <i>et al.</i> , 2015
			0,20	0,01	0,087	
			2,00	0,01	0,087	

Comparando-se os resultados dispostos na Tabela 4.15, é visível que as capacidades adsorptivas máximas obtidas neste estudo para todas as condições avaliadas foram superiores as obtidas na maioria dos estudos reportados na literatura até o presente momento, o que torna as SAPAS3 promissoras para aplicação na bioadsorção de ouro em sistemas reais de operação contínua. Vences-Alvarez *et al.* (2017) obtiveram uma capacidade adsorptiva máxima cerca de seis vezes superior a obtida neste trabalho ao empregar o carvão ativado (adsorvente mais comumente usado para adsorção de metais de efluentes) como adsorvente. Contudo, a vazão e a concentração da solução metálica utilizada por estes autores foram muito inferiores aos valores empregados neste estudo, o que favoreceu o processo de adsorção neste caso. Este resultado reafirma o bom desempenho das SAPAS3 para a bioadsorção de ouro em sistema dinâmico.

4.5.4. Dessorção em sistema dinâmico

Os ciclos de bioadsorção e dessorção para o sistema SAPAS3/Ouro foram realizados em sistema contínuo com o intuito de avaliar o potencial de recuperação de ouro. A bioadsorção de ouro para os dois ciclos foi realizada nas seguintes condições: vazão de 0,4 mL/min, concentração inicial de 0,44 mmol/L, altura do leito de $10 \pm 0,4$ cm, pH entre 2,5-3,0 e temperatura de 25 °C. Após cada ciclo de bioadsorção, a dessorção foi realizada passando-se solução de tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) através do leito por 15 h na vazão de 0,4 mL/min. A Figura 4.22 mostra as curvas de ruptura obtidas e a Tabela 4.16 mostra os parâmetros de eficiência de remoção de ouro para cada um dos dois ciclos obtidos.

Figura 4.22- Curvas de ruptura para os ciclos de bioadsorção de ouro.

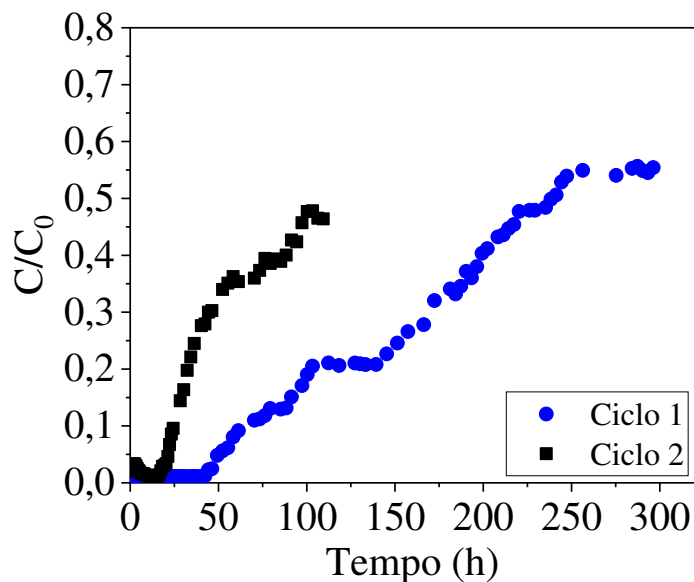


Tabela 4.16- Parâmetros obtidos para as curvas de ruptura dos ciclos de bioadsorção de ouro.

Parâmetros	Ciclos de bioadsorção	
	Ciclo 1	Ciclo 2
q_u (mmol/g)	0,077	0,036
q_t (mmol/g)	0,303	0,127
REM_b (%)	98,297	100,000
REM_e (%)	78,055	73,107
H_{ZTM} (cm)	7,756	7,438
t_b (h)	49,33	21,33
t_e (h)	244,33	103,33

Para a curva de ruptura da Figura 4.22, observou-se que inicialmente as SAPAS3 foram capazes de adsorver 100% do ouro alimentado no sistema ($C/C_0 = 0$), e com o passar do tempo, o bioadsorvente foi se saturando até que o primeiro ponto de exaustão foi alcançado em $C/C_0 = 0,20$ para o ciclo 1 e $C/C_0 = 0,35$ para o ciclo 2. Neste ponto, é visível que a relação C/C_0 permaneceu constante por um período de tempo, e logo em seguida, C/C_0 começou a subir novamente até que outro platô foi atingido em $C/C_0 = 0,54$ para o ciclo 1 e $C/C_0 = 0,45$ para o ciclo 2. Outro platô foi observado para o ciclo 2 em $C/C_0 = 0,65$. Para um período muito longo,

provavelmente a relação $C/C_0 = 1$ seria atingida para ambos os ciclos. De acordo com a Tabela 4.16, o tempo necessário para o atingimento do ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,05$) reduziu de 49,33 h para 21,33 h do ciclo 1 para o ciclo 2 e o tempo requerido para o atingimento do último platô diminuiu de 244,33 h para 103,33 h do ciclo 1 para o ciclo 2. Além disso, nota-se que houve uma redução acima de 50% da capacidade útil e da capacidade total do bioadsorvente do ciclo 1 para o ciclo 2. Com relação ao comprimento da ZTM, observa-se que houve uma redução de seu valor do ciclo 1 para o ciclo 2, o que reflete a redução da resistência da transferência de massa. O modelo matemático de Yan e colaboradores foi ajustado as curvas de ruptura da Figura 4.22. O gráfico com os ajuste está ilustrado na Figura 4.23 e os valores obtidos para os parâmetros do modelo estão dispostos na Tabela 4.17.

Figura 4.23- Ajuste do modelo de Yan *et al.* 2001 a curva de ruptura do ciclo de bioadsorção de ouro.

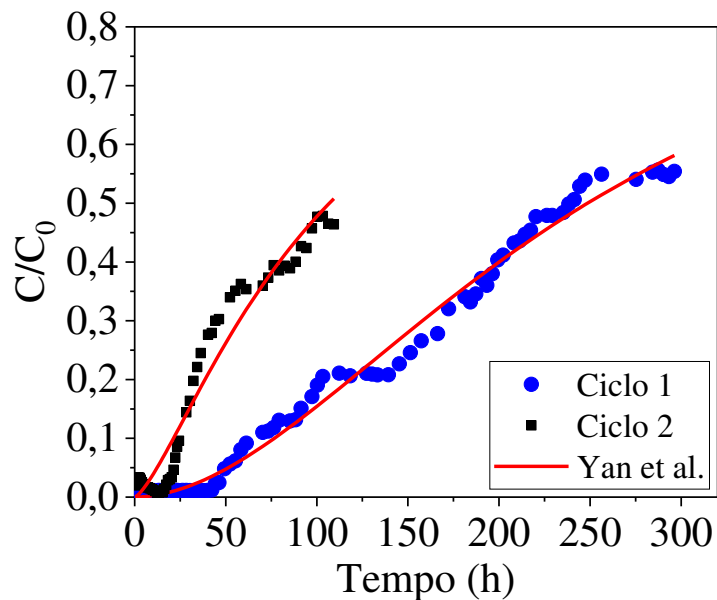


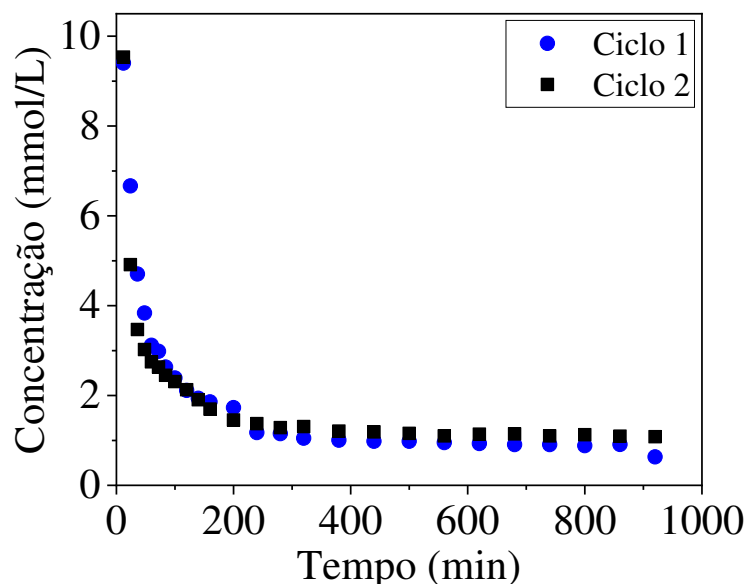
Tabela 4.17- Parâmetros obtidos do ajuste do modelo de Yan *et al.* 2001 à curva de ruptura do ciclo de bioadsorção.

Modelo	Parâmetros	Ciclo 1	Ciclo 2
Yan <i>et al.</i>	q_{γ} (mmol/g)	0,3948	0,1794
	α_{γ}	1,8680	1,3620
	R^2	0,9908	0,9516
	% D	40,99	106,45
	AIC_c	-772,26	-386,42

A partir da Figura 4.23 e da Tabela 4.17, nota-se que o modelo de Yan e colaboradores se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais pelas mesmas justificativas descritas no Tópico 4.5.3 deste trabalho.

Ciclos de dessorção empregando solução de tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) como eluente foram realizados visando a recuperação do ouro adsorvido nas SAPAS3 e também a regeneração do bioadsorvente. A curva de dessorção obtida está representada na Figura 4.24.

Figura 4.24- Curvas de dessorção de ouro utilizando a solução de tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) como eluente.



As curvas de dessorção da Figura 4.24 apresentaram um decaimento exponencial, sendo que nos primeiros instantes do processo de dessorção, uma grande quantidade de ouro foi verificada na solução de eluente, indicando uma alta remoção nos primeiros instantes do

processo. Com o passar do tempo, a concentração de ouro na solução eluente foi diminuindo até que um patamar constante foi atingido (concentração de ouro de aproximadamente 1 mmol/L), o que pode ser devido à redução da força motriz do processo (gradiente de concentração neste caso). Este mesmo comportamento foi reportado por Ertan e Gulfen (2009) em seu estudo de dessorção de ouro adsorvido em resina de tiouréia e formaldeído e em resina de uréia e formaldeído empregando tiouréia (0,5M) /ácido clorídrico (0,5M). A quantidade de ouro dessorvida e a porcentagem de recuperação obtida estão dispostas na Tabela 4.18.

Tabela 4.18- Parâmetros obtidos para a dessorção de ouro em sistema dinâmico.

Parâmetros	Ciclo de bioadsorção	
	Ciclo 1	Ciclo 2
q_{EL} (mmol/g)	0,076	0,080
%E	24,98	63,13

A partir da Tabela 4.18, nota-se que valores muito próximos foram obtidos para a quantidade de ouro eluída para os dois ciclos, o que indica que não há uma perda da capacidade adsorviva das SAPAS3 do ciclo 1 para o ciclo 2. Contudo, a porcentagem de recuperação de ouro obtida no ciclo 1 (24,98 %) foi menor que a do ciclo 2 (63,13 %). Este fato pode ser justificado pela menor quantidade de ouro adsorvida no ciclo 2 (q_t), utilizada no cálculo da %E. Li *et al.* (2015) obtiveram uma recuperação de 98% de ouro adsorvido em resina de fluoreto de polivinilideno empregando uma solução de tiouréia (0,1M)/ácido clorídrico (1 M). A porcentagem de recuperação obtida neste estudo foi consideravelmente inferior ao valor obtido por Li *et al.* (2015), o que sugere que interações químicas estão predominantemente presentes entre as SAPAS3 e o ouro.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO BIOADSORVENTE

SAPAS3 foram caracterizadas antes e após o processo de bioadsorção de ouro. A obtenção das partículas saturadas com ouro foi realizada conforme descrito no Tópico 3.5.2 na maior concentração de ouro avaliada no estudo da cinética de bioadsorção (1,39 mmol/L).

4.6.1. Estrutura morfológica de superfície e composição química

As micrografias das SAPAS3 antes e após o processo de bioadsorção de íons de ouro (SAPAS3/Ouro) foram obtidas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, conforme ilustrado nas Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente.

Figura 4.25- Micrografias das SAPAS3 antes da bioadsorção de íons de ouro com ampliações na superfície de (a) 150 vezes, (b) 1500 vezes; ampliações na fratura de (c) 150 vezes e (d) 1500 vezes.

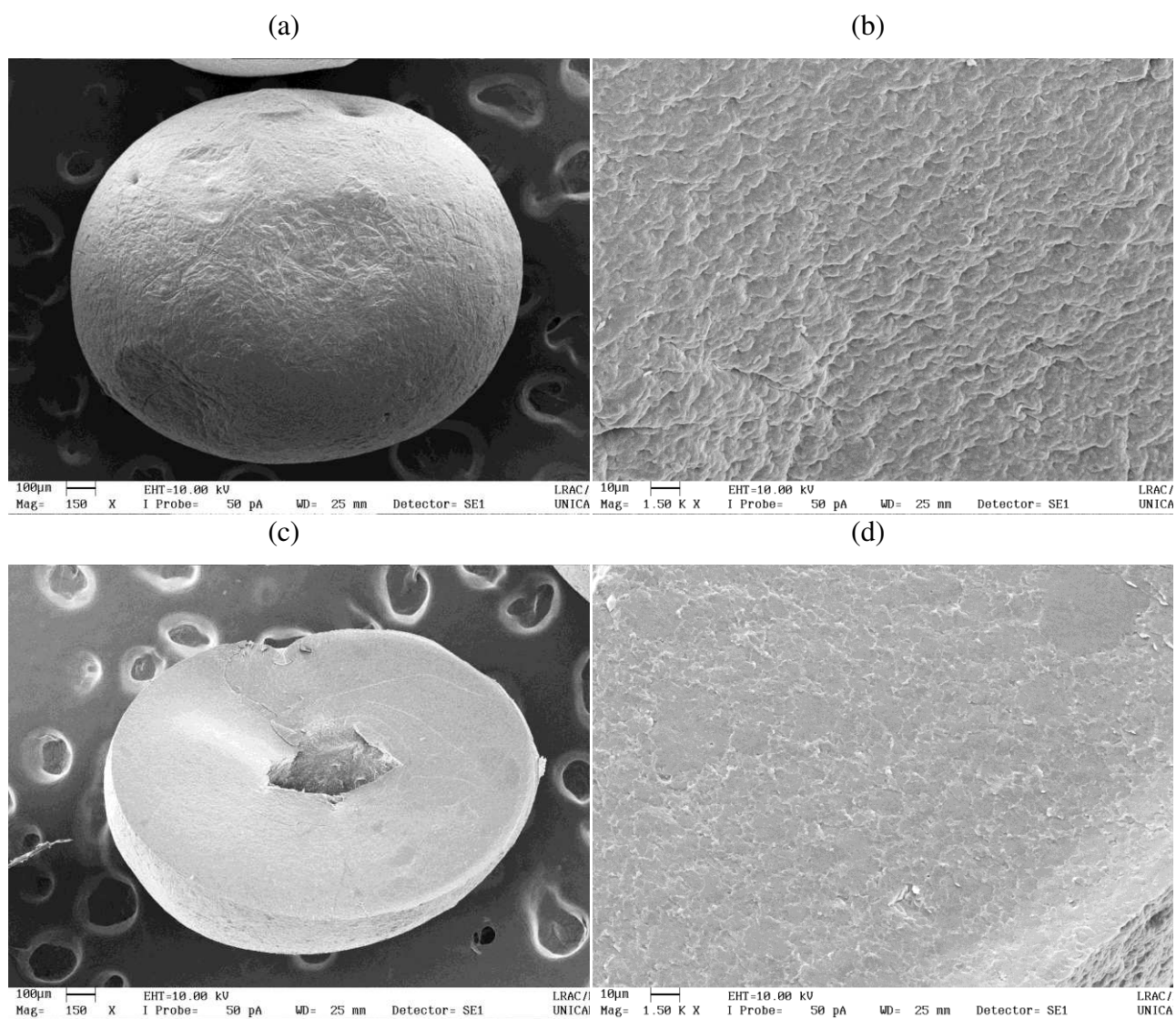
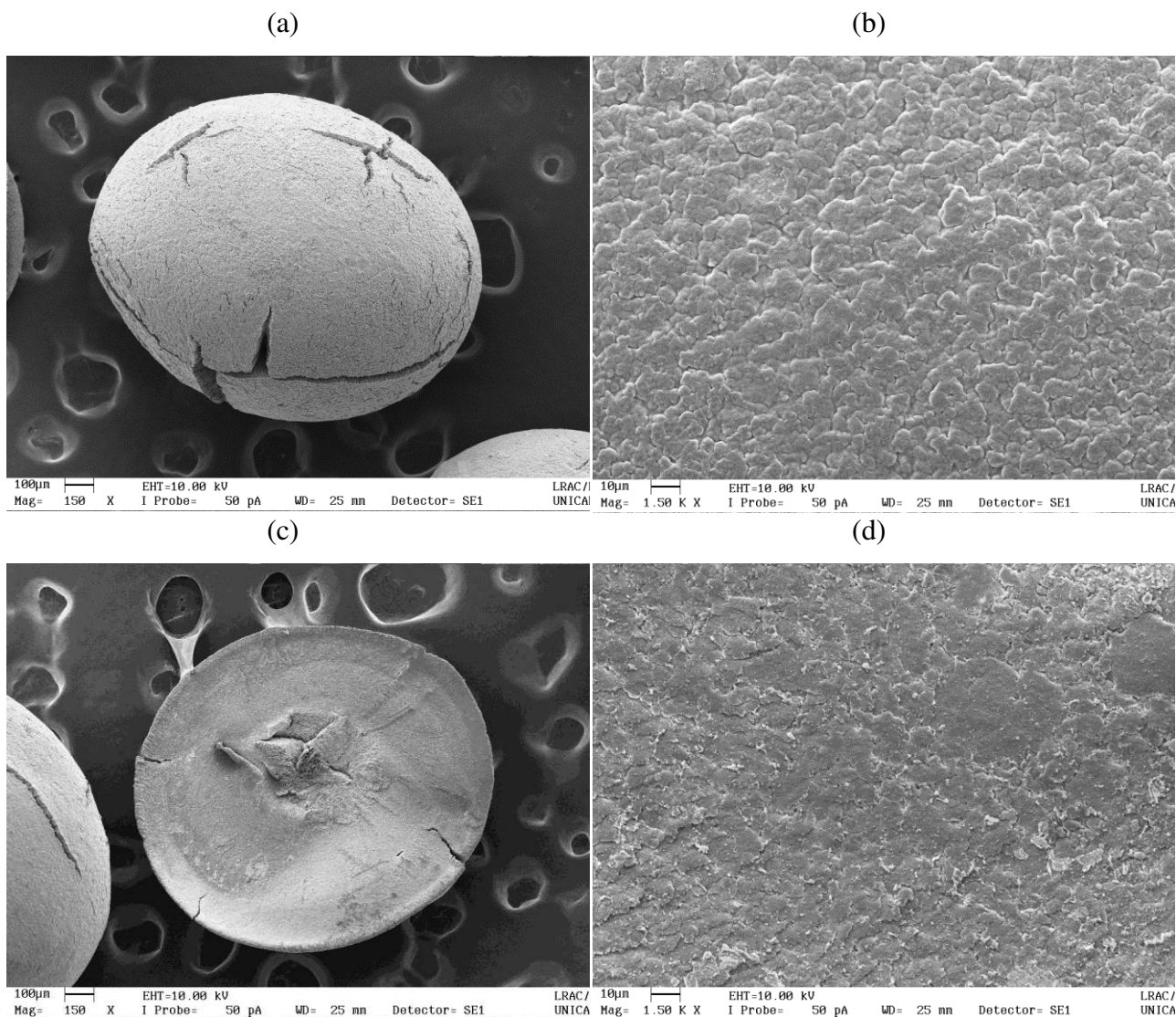


Figura 4.26- Micrografias das SAPAS3 após a bioadsorção de íons de ouro com ampliações na superfície de (a) 150 vezes, (b) 1500 vezes; ampliações na fratura de (c) 150 vezes e (d) 1500 vezes.



A Figura 4.25 (a) mostra que o processo de produção das SAPAS3 resultou em um material bioadsorvente de formato aproximadamente esférico e pouco poroso. Após o processo de bioadsorção de íons de ouro não houve uma mudança significativa no formato das partículas, contudo, algumas rachaduras se formaram em sua superfície, conforme atesta a Figura 4.26 (a).

A partir da micrografia da superfície da partícula com ampliação de 1500 vezes (Figura 4.25 (b)), é possível observar que as partículas apresentaram homogeneidade em sua composição.

Silva *et al.* (2016b) reportaram uma composição homogênea para as partículas produzidas a partir da blenda entre sericina e alginato sem reticulação química. Logo, a adição do agente reticulante PAS à blenda de sericina e alginato não modificou a homogeneidade das partículas produzidas. Após a bioadsorção de íons de ouro, nota-se pela Figura 4.26 (b) que apesar de as partículas terem mantido uma composição homogênea, houve um aumento na rugosidade da superfície.

As micrografias representadas na Figura 4.25 (c) e (d) e na Figura 4.26 (c) e (d) permitem avaliar a morfologia no interior das partículas antes e após o processo de bioadsorção. Nota-se a presença de orifícios no interior das partículas que ainda não foram submetidas ao processo de bioadsorção. Estes orifícios podem ter sido provenientes do corte transversal ou da incorporação de ar durante a etapa de preparo da blenda reportada na Seção 3.2.4. De fato, Lima (2015) e Andrade (2016) também observaram a presença de orifícios no interior das partículas de sericina e alginato sem reticulação química.

As micrografias com ampliação de 1500 vezes no interior das partículas (Figuras 4.25 (d) e 4.26 (d)) antes e após a bioadsorção de ouro, respectivamente mostram um aumento da rugosidade das partículas após o processo bioadsortivo. A baixa porosidade do material bioadsorvente verificada a partir da análise das Figuras 4.25 (b) e (d) e 4.26 (b) e (d) corroboram com os resultados de área superficial e porosidade reportados nas Seções 4.6.2 e 4.6.4, respectivamente. De fato, baixos valores de porosidade (1,9635% e 6,6701% para as partículas antes e após o processo bioadsortivo) e baixos valores de área específica ($< 0,009 \text{ m}^2/\text{g}$ para ambas as partículas) foram verificados através da análise dos dados reportados nas Seções 4.6.4 e 4.6.2, respectivamente.

Com o intuito de identificar os elementos químicos presentes na superfície das SAPAS3 e das SAPAS3/Ouro, a técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) foi realizada juntamente com a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Os espectros obtidos para as partículas antes e após a bioadsorção de ouro estão representados na Figura 4.27 e os percentuais mássicos dos elementos (média da leitura de quatro amostras) identificados estão dispostos na Tabela 4.19.

Figura 4.27- Espectroscopia de raios X por energia dispersiva das (a) SAPAS3 e (b) SAPAS3/Ouro.

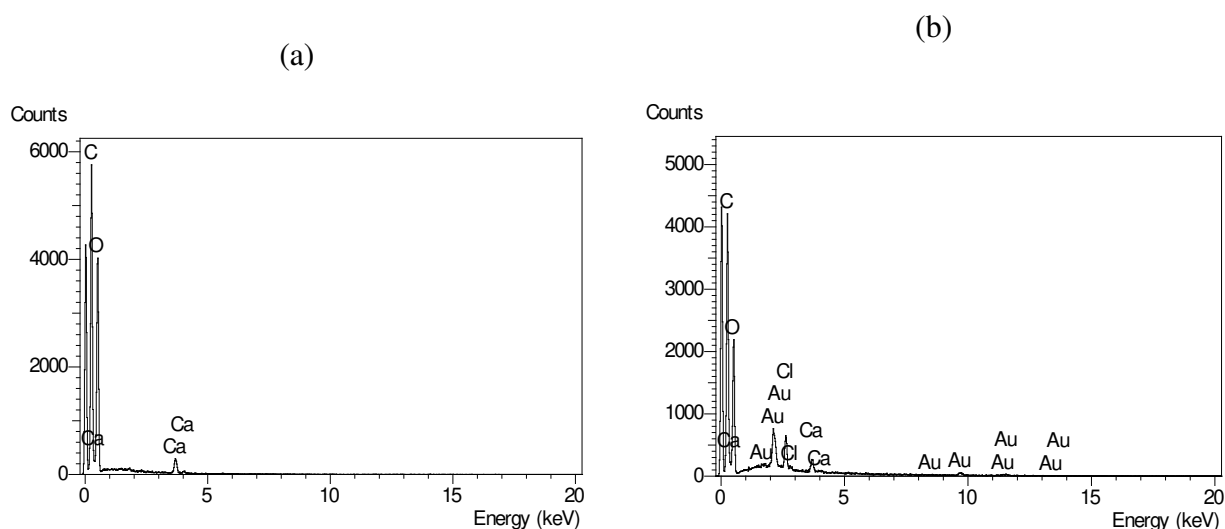


Tabela 4.19- Percentual mássico elementar das SAPAS3 e das SAPAS3/Ouro.

	Percentual Mássico Elementar (%)	
	SAPAS3	SAPAS3/Ouro
Ca	0,770	1,000
Cl	-	1,795
Au	-	5,062

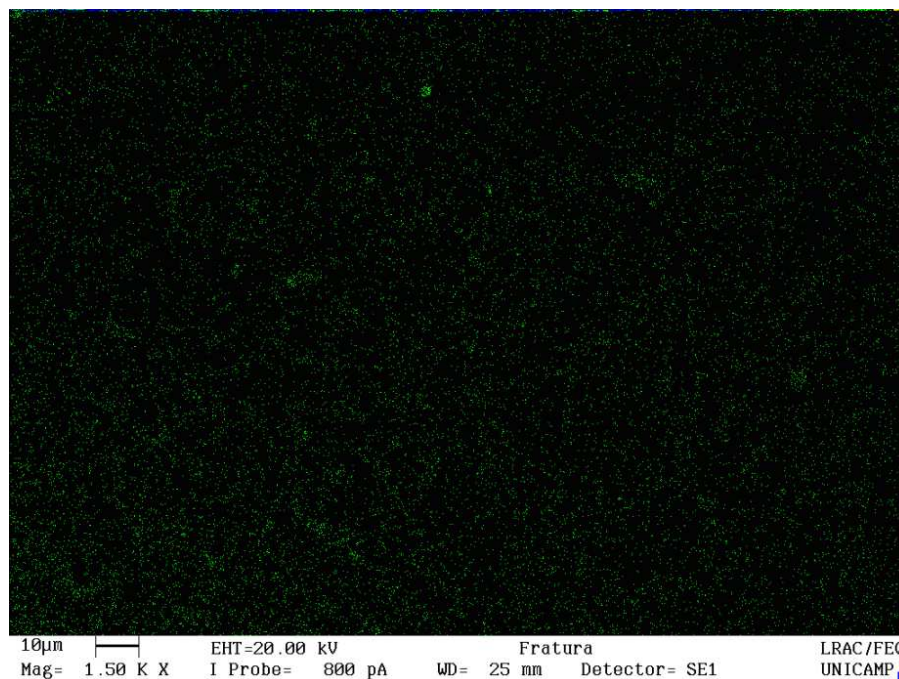
A Figura 4.27 (a) e a Tabela 4.19 mostram que além de carbono e oxigênio, as partículas produzidas possuem em sua composição o elemento cálcio em um percentual mássico elementar de 0,770 %. Este resultado era esperado uma vez no processo de obtenção das partículas a troca dos íons sódio presentes na estrutura do alginato pelos íons cálcio presentes na solução de gotejamento é o que promove a formação das partículas.

Após o processo de bioadsorção de ouro, o percentual mássico elementar na superfície das partículas foi de 1,000 % de cálcio, 1,795 % de cloro e 5,062 % de ouro. O fato de o percentual mássico elementar do elemento cálcio na superfície da partícula não ter diminuído após o processo bioadsortivo sugere que o processo não é governado por troca iônica dos íons

ouro pelos íons cálcio. A presença de íons de ouro na superfície das SAPAS3/Ouro indica que houve, de fato, a bioadsorção. Como o sal de ouro utilizado como fonte de íons AuCl_4^- possui em sua estrutura o elemento cloro, a presença de cloro na superfície SAPAS3/Ouro se justifica e sugere que na primeira etapa do processo bioadsorptivo ocorre a complexação do íon metálico AuCl_4^- , conforme descrito na Equação 4.2. A maior porcentagem de ouro em relação à porcentagem de cloro indica que após a complexação dos íons de AuCl_4^- , a interação destes íons com os grupos funcionais do bioadsorvente resultou na redução do estado de oxidação do ouro de Au(III) para Au(0), e, conseqüentemente na liberação de íons cloro, conforme descrito na Equação 4.2.

Com o intuito de identificar os locais com maiores probabilidades de bioadsorção de ouro na superfície das partículas, a técnica de mapeamento por espectroscopia de raios X por energia dispersiva foi empregada. O resultado obtido com uma ampliação de 1500 vezes na superfície do bioadsorvente, representado na Figura 4.28, mostra que o processo de bioadsorção resultou em uma distribuição homogênea de ouro na superfície das SAPAS3.

Figura 4.28- Mapeamento do elemento ouro na superfície das SAPAS3/Ouro por espectroscopia de raios X por energia dispersiva com uma ampliação de 1500 vezes.



4.6.2. Área específica e volume dos poros

A área específica das partículas SAPAS3 e das SAPAS3/Ouro foi obtida através da técnica de fisissorção de nitrogênio. Os resultados obtidos para as partículas antes e após o processo de bioadsorção de ouro foram menores que $0,009 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, abaixo do limite de detecção do equipamento, o que impossibilitou a sua determinação exata.

Lima *et al.*, (2015) reportaram uma área superficial de $3,702 \text{ m}^2/\text{g}$ para as partículas de sericina e alginato *in natura* e $3,243 \text{ m}^2/\text{g}$ para as partículas de sericina e alginato contaminadas com Cd^{+2} . Silva (2016) reportou uma área superficial de $3,043 \text{ m}^2/\text{g}$ para as partículas de sericina e alginato reticuladas com PEG antes do processo de bioadsorção e $< 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ para as partículas reticuladas contaminadas com Ag^+ . Comparando-se as partículas de sericina e alginato *in natura* e as partículas reticuladas com PEG citadas, nota-se que a reticulação química com PEG reduziu, mesmo que pouco, a área específica das partículas. O valor abaixo do limite de detecção encontrado para SAPAS3 antes do processo adsorptivo indicam que a reticulação promoveu uma redução na área superficial das partículas comparativamente com as partículas de sericina e alginato somente. Contudo, esta baixa área superficial das partículas produzidas juntamente com o grande potencial de bioadsorção de ouro indicam que este processo ocorre majoritariamente na superfície do material bioadsorvente invés de ocorrer no interior do mesmo. De fato, a análise cinética do processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3, reportado na Seção 4.4.2, mostrou que a apesar da difusão intrapartícula influenciar o processo de bioadsorção de ouro, a difusão externa é a etapa limitante do processo.

O formato das isotermas de fisissorção de nitrogênio fornecem informações importantes acerca do tamanho dos poros do material bioadsorvente (microporo, mesoporo ou macroporo). Andrade *et al.* (2016b) reportaram uma isoterma de fisissorção de nitrogênio do Tipo II para as partículas de sericina e alginato, o que está relacionado a materiais com estrutura tipicamente não porosa ou macroporosa. Porém, valores negativos de volume de poros foram obtidos para a maioria dos pontos das isotermas de fisissorção de nitrogênio das SAPAS3 antes e após o processo de bioadsorção. Este comportamento pode ser indicativo de baixa afinidade das partículas por nitrogênio gasoso, o que impossibilitou a obtenção das isotermas. Diante disso, não foi possível determinar o tamanho dos poros presentes no bioadsorvente proposto a partir desta análise.

4.6.3. Diâmetro médio

O diâmetro médio das partículas de bioadsorvente é muito importante para aplicações industriais em colunas de leito fixo. O uso de bioadsorventes muito finos em colunas de leito fixo pode resultar em fluidização e/ou empacotamento do leito durante a operação contínua. A fluidização do leito pode favorecer processos adsorptivos que ocorrem predominantemente na superfície do material bioadsorvente, porém pode desfavorecer processos adsorptivos que ocorrem predominantemente no interior dos poros do bioadsorvente. Já o empacotamento do leito resulta em um gasto energético elevado com o bombeamento do fluido devido ao aumento da perda de carga. Em contrapartida, partículas bioadsorventes com diâmetros elevados podem resultar em um aumento de volume de vazios no leito, resultando em caminhos preferenciais a serem percorridos pelo fluido, o que pode impactar de forma negativa o processo de bioadsorção.

Imagens capturadas pela técnica de microscopia ótica na ampliação de 10x foram analisadas através do *software* ImageJ para determinação do diâmetro médio de uma amostra de 500 partículas. Os diâmetros médios obtidos para as SAPAS3 e SAPAS3/Ouro foram de $1,438 \pm 0,180$ e $1,418 \pm 0,164$ mm, respectivamente. Este valor obtido para as SAPAS3 é adequado para aplicação em processos contínuos. De fato, nos testes em sistema dinâmico observou-se que não houve nem fluidização, nem perda de carga no leito devido ao empacotamento do leito.

4.6.4 Estrutura porosa e densidade

A Tabela 4.20 mostra os valores de densidade real, densidade aparente e porosidade obtidos para as SAPAS3 e as SAPAS3/Ouro através das técnicas de picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio, respectivamente.

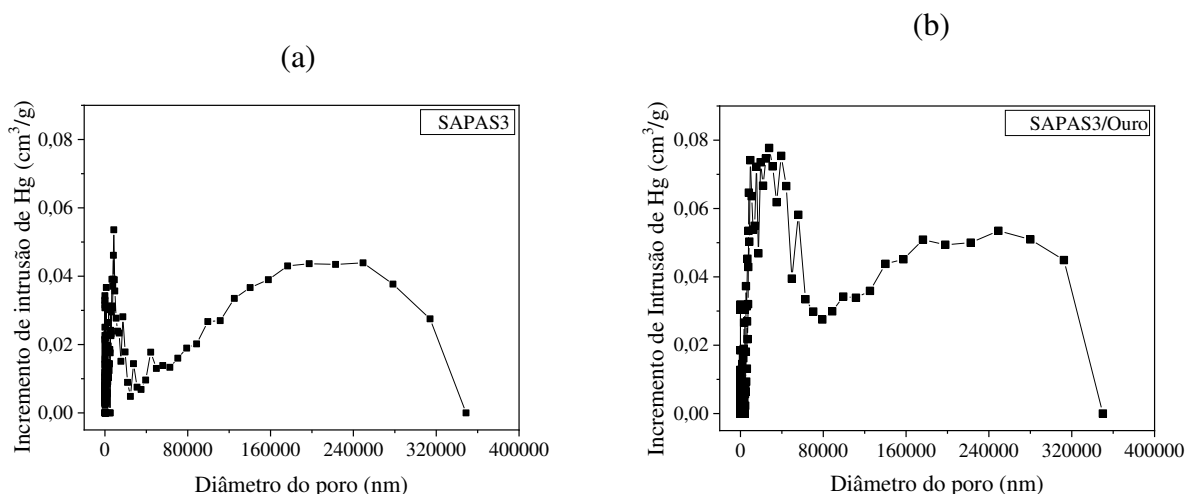
Tabela 4.20- Densidade real, densidade aparente e porosidade das SAPAS3 e SAPAS3/Ouro.

	SAPAS3	SAPAS3/Ouro
Densidade real (g/cm^3)	$1,5381 \pm 0,007$	$1,6067 \pm 0,004$
Densidade aparente (g/cm^3)	1,5079	1,4995
Porosidade (%)	1,9635	6,6701

A partir da Tabela 4.20, nota-se que a densidade real das partículas aumentou de $1,5381 \pm 0,007$ para $1,6067 \pm 0,004 \text{ g/cm}^3$ após a bioadsorção de ouro. Este aumento pode ser devido à presença de ouro em sua forma elementar (com alta massa molar) na superfície das partículas após o processo de bioadsorção.

O cálculo da porosidade das partículas antes e após bioadsorção de ouro foi realizado através da Equação 3.15. A partir dos resultados, observa-se que as SAPAS3 e as SAPAS3/Ouro apresentaram uma baixa porosidade. Adicionalmente, a distribuição de tamanho de poros para as SAPAS3 antes e após o processo de bioadsorção de ouro foi obtida através da técnica de porosimetria de mercúrio, conforme Figura 4.29.

Figura 4.29- Incremento de intrusão de mercúrio versus diâmetro dos poros para as (a) SAPAS3 e (b) SAPAS3/Ouro.



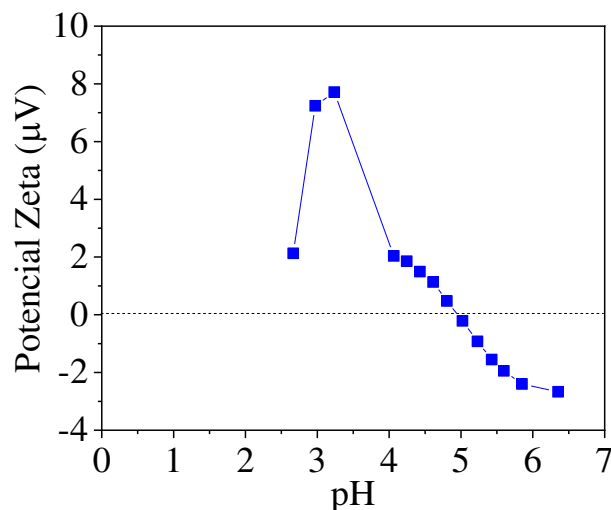
Analisando-se a Figura 4.29, nota-se a predominância de poros com diâmetros superiores a 50 nm, o que indica que as SAPAS3 são macroporosas (SING *et al.*, 1985).

4.6.5. Potencial de carga zero (pH_{ZPC})

O conhecimento da carga superficial ou ponto isoelétrico de um material bioadsorvente é essencial, principalmente quando se trabalha com adsorvatos na forma iônica, onde a atração ou repulsão entre as cargas do bioadsorvente e do adsorvato ditam a ocorrência do processo. A partir do conhecimento do PCZ de um bioadsorvente, torna-se possível favorecer o processo de

bioadsorção através de modificações nas condições experimentais. A Figura 4.30 representa o PCZ das SAPAS3.

Figura 4.30- Potencial de carga zero das SAPAS3.



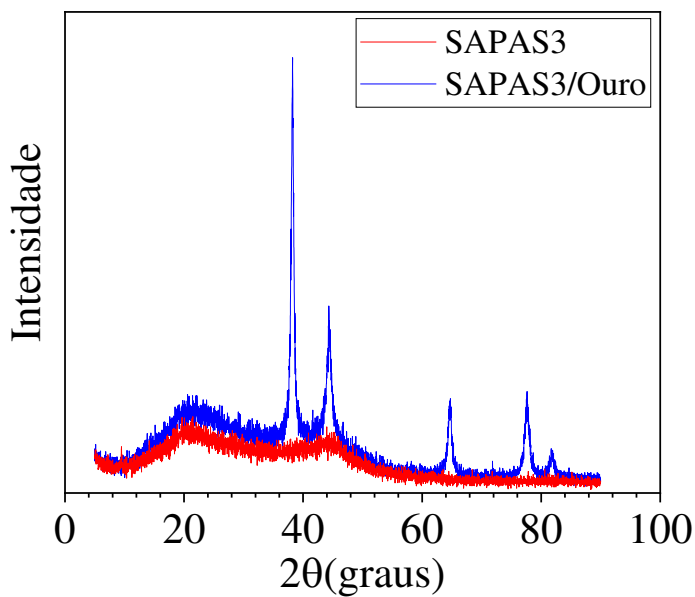
De acordo com a Figura 4.30, o PCZ das SAPAS3 é em torno de 5,0, ou seja, em pH inferior a 5,0, a superfície das partículas se encontra positivamente carregada devido à protonação dos grupos funcionais presentes em sua superfície. Em contrapartida, em pH superior a 5,0, ocorre uma desprotonação dos grupos funcionais da superfície das partículas, e, portanto, a sua superfície torna-se negativamente carregada. Chen *et al.* (2011) reportaram um PCZ de 3,5 para as partículas de sericina, Torres *et al.* (2005) encontraram um PCZ de 3,0 para partículas de alginato e Andrade *et al.*, 2018 reportaram um PCZ de 3,0 para as partículas de sericina e alginato.

Considerando-se o valor de PCZ encontrado neste estudo para as SAPAS3, pode-se afirmar que nas condições ácidas ($2,5 \leq \text{pH} \leq 3,0$) empregadas nos ensaios de bioadsorção, a superfície das SAPAS3 se encontram carregadas positivamente, o que favorece a bioadsorção dos íons metálicos AuCl_4^- , PdCl_4^{2-} e PtCl_6^{2-} por interação eletrostática de atração e desfavorece a bioadsorção do íon de Ag^+ devido à interação eletrostática de repulsão entre o adsorvato e o bioadsorvente, conforme reportado no estudo de afinidade da Seção 4.4.1.

4.6.6. Cristalinidade

A Figura 4.31 mostra os difratogramas obtidos para as SAPAS3 e para as SAPAS3/Ouro.

Figura 4.31- Espectros de difração de raios-X para as SAPAS3 e para as SAPAS3/Ouro.



A partir da Figura 4.31, nota-se que os difratogramas das SAPAS3 e SAPAS3/Ouro se diferiram bastante, o que sugere a ocorrência de alterações na estrutura cristalina das partículas após o processo de bioadsorção do ouro. Em ambos os difratogramas, observa-se um pico característico da estrutura folhas- β da sericina em torno de $2\theta = 19,2^\circ$ (NAGURA *et al.*, 2001; ANDRADE *et al.*, 2018; VIDART *et al.*, 2018). A presença de estruturas folhas β está associada a materiais com alta estabilidade em meio aquoso (PADAMWAR e PAWAR, 2004). Para as SAPAS3 há também um pico de baixa intensidade em $2\theta = 43^\circ$. Este mesmo pico também foi observado por Miyake *et al.* (2003) no difratograma de um filme de sericina de alta massa molar. Apesar destes dois picos encontrados para as SAPAS3, pode-se inferir que estas partículas apresentam predominantemente estrutura amorfa com algumas regiões cristalinas.

Após a bioadsorção de ouro, verifica-se o surgimento de picos em $2\theta = 38,1; 44,4; 64,6; 77,5, 81,6$ que são característicos do elemento ouro em sua forma metálica, ou seja, com estado de oxidação nulo (OGATA e NAKANO, 2005). A presença de ouro metálico na superfície das SAPAS3 após a bioadsorção de ouro sugere que a interação entre os grupos funcionais presentes

na superfície das partículas com os íons de ouro (AuCl_4^-) promoveu uma redução no estado de oxidação dos íons de ouro de Au(III) para Au(0), conforme descrito pela Equação 4.2.

4.6.7. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica das SAPAS3 antes e após o processo de bioadsorção de ouro foi realizada com o intuito de obter informações acerca da estabilidade térmica deste material bioadsorvente. Além disso, a análise termogravimétrica das PAS também foi realizada. Nesta análise, as amostras foram aquecidas de 28 °C até 550 °C na taxa de 5 °C/min. As curvas de TG, DTG (análise termogravimétrica) e DTA (análise termodiferencial) para as SAPAS3, SAPAS3/Ouro e PAS estão representadas nas Figuras 4.32, 4.33 e 4.34, respectivamente. As curvas de TG mostram a perda de massa do material em função do aumento de temperatura. As curvas de DTG são originadas a partir da derivada da curva de perda de massa versus tempo e, portanto, representam a taxa de perda de massa em função do aumento de temperatura. A partir da curva de DTG é possível identificar as temperaturas nas quais a amostra tem uma perda de massa significativa. Já as curvas de DTA, que representam a análise diferencial da variação de temperatura, fornecem informações importantes acerca da natureza das transformações (endotérmica ou exotérmica) que ocorrem na amostra durante o seu aquecimento.

Figura 4.32- Análise termogravimétrica das SAPAS3 na condição de aquecimento da temperatura ambiente até 550°C na taxa de 5°C/min.

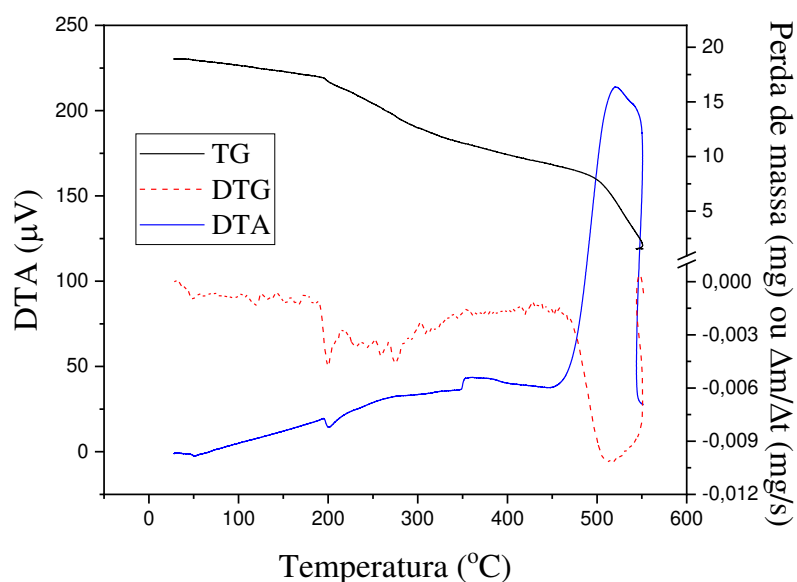


Figura 4.33- Análise termogravimétrica das SAPAS3/Ouro na condição de aquecimento da temperatura ambiente até 550°C na taxa de 5°C/min.

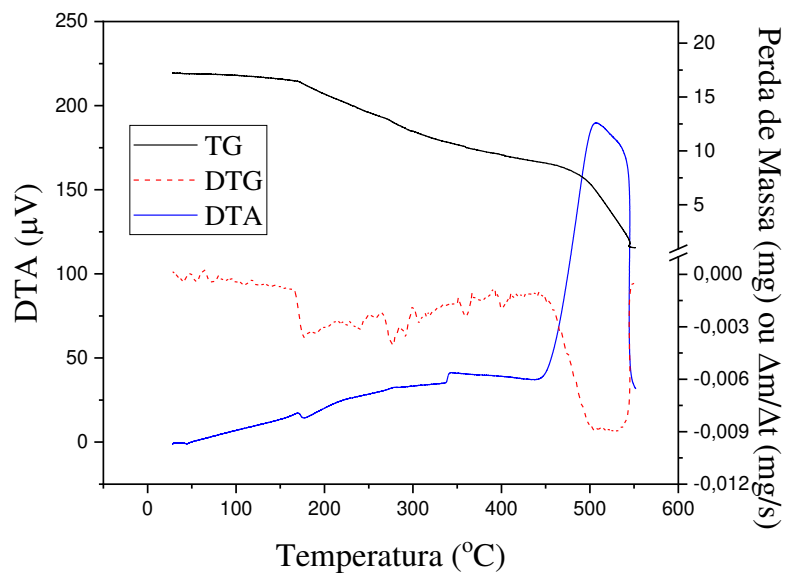
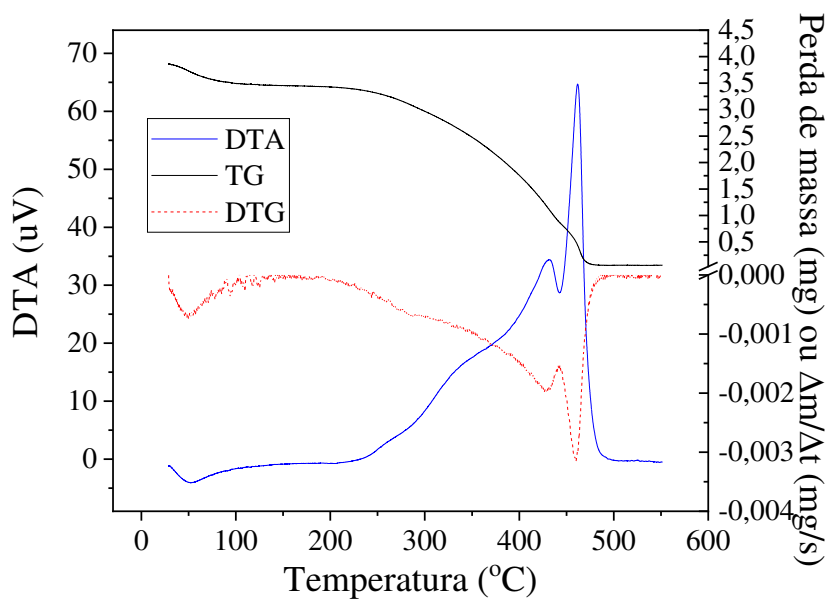


Figura 4.34- Análise termogravimétrica das PAS na condição de aquecimento da temperatura ambiente até 550°C na taxa de 5°C/min.



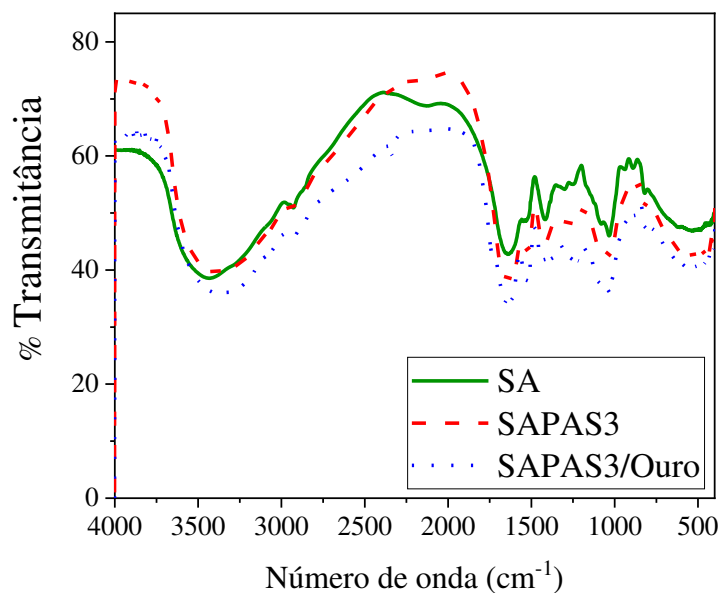
Analisando-se as Figuras 4.32 e 4.33, é notório que as SAPAS3 apresentaram comportamento térmico semelhante antes e após o processo de bioadsorção de ouro. Para as curvas de TG destas partículas, observam-se quatro regiões distintas: 28 a 200 °C, 200 a 350 °C, 350 a 450 °C e 450 a 550 °C. Já para as PAS notam-se duas regiões distintas: 28 a 200 °C e 200 a 550 °C. A perda de massa entre 28 e 200 °C para as SAPAS3, SAPAS3/Ouro e PAS é atribuída à evaporação de água. Esta perda é de natureza endotérmica conforme atesta os pequenos picos voltados para baixo nas curvas de DTA para esta faixa de temperatura. Para a faixa de temperatura entre 200 e 350 °C, a perda de massa acentuada está provavelmente relacionada à degradação dos grupos das cadeias laterais dos resíduos de aminoácidos e à clivagem de ligações peptídicas da sericina (Zhang *et al.*, 2012). Além disso, nesta faixa de temperatura inicia-se a degradação das proantocianidinas, conforme ilustrado na análise termogravimétrica das PAS (Figura 4.33). A perda de massa entre 350 e 450 °C pode ser atribuída à continuação da degradação das SAPAS3 e PAS. Na temperatura de 430 °C, observa-se uma degradação significativa das proantocianidinas de natureza exotérmica. Já para a quarta região (de 450 a 550 °C) nota-se uma perda brusca de massa e de carácter exotérmico (pico de DTA voltado para cima) que pode estar relacionada à degradação das SAPAS3 e à evaporação das PAS. De fato, ao final da análise, observou-se que as partículas que inicialmente possuíam coloração roxeada (devido à PAS) tornaram-se acizentadas, indicando a volatilização das PAS.

Ao final da análise, a perda percentual de massa foi de 91,76 % para as SAPAS3, 94,08 % para as SAPAS3/Ouro e 98,43 % para as PAS. A maior perda de massa observada para as SAPAS3/Ouro, comparativamente com as SAPAS3, está possivelmente relacionada com o fato de a presença de ouro elementar facilitar a oxidação de materiais orgânicos (WANG e RO, 2006; CORTI *et al.*, 2005). Estes resultados mostram que a incineração é um processo promissor para a recuperação do ouro, uma vez que o metal apresenta alto valor agregado e o bioadsorvente apresenta baixo custo por ser produzido a partir de um resíduo da indústria têxtil.

4.6.8. Identificação dos grupos funcionais

A identificação dos grupos funcionais presentes na superfície das SAPAS3 e das SAPAS3/Ouro foi realizada através da técnica de FTIR. Os espectros representados na Figura 4.35 foram obtidos na faixa de 4000-400 cm^{-1} .

Figura 4.35- Espectros FTIR das SA, SAPAS3 e SAPAS3/Ouro.



Analisando-se a Figura 4.35, observa-se que os espectros das SA, SAPAS3 e SAPAS3/Ouro são muito semelhantes. Nestes espectros, quatro grupos funcionais importantes são evidenciados através dos picos. De acordo com Barth (2007), as bandas de amida A, I, II e III são frequentemente encontradas em espectros de proteínas. A banda amida A está normalmente situada entre $3310\text{-}3270\text{ cm}^{-1}$ e está relacionada à vibração de alongamento da ligação N-H do grupo amida. Contudo, os picos encontrados neste trabalho próximo a esta banda foram de 3400 cm^{-1} , 3404 cm^{-1} e 3373 cm^{-1} para as SA, SAPAS3 e SAPAS3/Ouro, respectivamente. Estes valores superiores ao valor máximo estipulado pela literatura para caracterizar a absorção amida A, indicam que ocorreu uma sobreposição da absorção de energia de vibração do alongamento N-H dos grupos amida pela absorção de energia de vibração do alongamento O-H dos álcoois. De fato, Vogel *et al.*, 2009 reportaram que um pico largo e intenso situado na banda entre $3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ é característica do estiramento do grupo funcional hidroxila dos álcoois. Este mesmo comportamento de sobreposição também foi reportado por Teramoto e Miyazawa (2005) e Gulrajani *et al.* (2007) na análise de FTIR de um filme de sericina e da sericina em pó, respectivamente.

As bandas $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, $1504\text{-}1582\text{ cm}^{-1}$, e $1200\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se referem aos grupos funcionais amida I, amida II e amida III, respectivamente (MARTÍNEZ *et al.*, 2017). De acordo

com a literatura, o pico de $\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ da amida I está relacionado a vibração do estiramento da ligação dupla C=O (70-85 %) e a vibração do estiramento da ligação simples C—N (10-20 %) do grupo amida I. O pico de $\sim 1519\text{ cm}^{-1}$ da amida II representa a vibração da flexão N—H e a vibração do estiramento C—N. O pico de $\sim 1232\text{ cm}^{-1}$ da amida III está relacionado a vibração do estiramento C—N acoplado com a vibração de flexão N—H (TERAMOTO e MIYAZAWA, 2005). A presença dos grupos funcionais amida I, II e III também foi reportado por Teramoto e Miyazawa (2005), Silva *et al.* (2016b) e Martínez *et al.* (2017) para filme de sericina, partículas de sericina e alginato e sericina extraída de casulos e de fios de seda, respectivamente.

A vibração da amida I é a mais frequentemente utilizada para análise da estrutura secundária da cadeia de proteína, uma vez que a vibração deste grupo é dificilmente afetada pela natureza das cadeias laterais e depende da estrutura secundária do esqueleto do polipeptídeo. Contudo, a vibração da amida II também pode ser utilizada para analisar a estrutura secundária da cadeia de proteína (BARTH, 2007). A sericina é constituída principalmente de bobina aleatória (randômica) e de uma pequena quantidade de estruturas folhas β . Dependendo da estrutura das moléculas de sericina presentes, a sua solubilidade é afetada, sendo que quanto maior a quantidade de moléculas de sericina apresentarem estrutura folhas β , menor é a solubilidade da sericina em meio aquoso (PADAMWAR e PAWAR, 2004). Diante disso, a redução na solubilidade das partículas após a adição de 2,5 % m/V do agente reticulante PAS a blenda, reportada na Seção 4.2, pode estar relacionada com a transformação das estruturas de bobina aleatória em estruturas folhas β . De fato, a maior intensidade de absorção do grupo de amida I e do grupo amida II observada através da Figura 4.35 pela SAPAS3 comparativamente a SA, pode estar relacionada com o aumento da quantidade de estruturas folhas β após reticulação química. A Tabela 4.21 mostra os picos encontrados para cada partícula e os respectivos grupos funcionais.

Os mesmos grupos atribuídos às SAPAS3 também foram identificados nos espectros das SAPAS3/Ouro, como mostrado na Figura 4.35. No entanto, houve um deslocamento nos picos correspondentes a hidroxila (de 3404 a 3373 cm^{-1}) e amida I (de 1635 a 1650 cm^{-1}), o que sugere um envolvimento desses grupos no processo de adsorção de ouro. Possivelmente, C—OH e —NH₂ (do grupo da amida I) tornaram-se grupos protonados sob a condição de meio ácido empregada no processo de bioadsorção, atuando de forma atrativa ao íon AuCl₄⁻. Após a ligação destes íons aos grupos funcionais das SAPAS3, a redução no estado de oxidação do íon de ouro

de Au(III) para ouro elementar, ou seja, Au(0) pode ter ocorrido devido a oxidação do grupo hidroxil a grupo carbonil, conforme a Equação 4.2 (OGATA e NAKANO, 2005; MATA *et al.*, 2009). De fato, a presença de ouro metálico na superfície das SAPAS3 após o processo de bioadsorção foi confirmada pela técnica de difração de raios X (Seção 4.6.6). Além disso, ouro foi visualmente observado na superfície das SAPAS3 após bioadsorção acompanhado de uma mudança na cor das partículas de castanho intenso a castanho claro.



Tabela 4.21- Grupos funcionais identificados na superfície das SA, SAPAS3 e SAPAS3/Ouro.

Grupos Funcionais	Posição dos Picos (cm ⁻¹)		
	SA	SAPAS3	SAPAS3/Ouro
Estiramento O-H	3400	3404	3373
Amida I	1650	1635	1650
Amida II	1560	1523	1519
Amida III	1285	1285	1286

4.6.9. Identificação das interações envolvidas no processo adsorptivo

Com o intuito de entender melhor as interações entre o íon metálico de ouro e a superfície do bioadsorvente, SAPAS3 e SAPAS3/Ouro foram analisadas através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). A partícula SAPAS3/Ouro foi saturada em leito contínuo nas seguintes condições de operação: concentração inicial da solução de ouro fixa em 0,27 mmol/L, pH da solução de alimentação mantido entre 2,5-3,0, vazão de alimentação de 0,68 mL/min e temperatura de 25°C. As Figuras 4.36 e 4.37 representam os espectros obtidos para as SAPAS3 e SAPAS3/Ouro, respectivamente. Para as SAPAS3 é interessante notar que seis picos foram identificados, os quais são correspondentes a: C 1s, Ca 2p, O 1s, Fe 2p, N 1s e Si 2p. Dentre estes, os picos de carbono, oxigênio e nitrogênio foram os que apresentaram maiores intensidades, indicando que as SAPAS3 são majoritariamente compostas por estes elementos. Este resultado era esperado, uma vez que as partículas além de serem constituídas de polímeros, apresentam em sua estrutura a predominância de grupos hidroxilas e

amida, conforme indicado pela análise de FTIR (Seção 4.6.8). Após a bioadsorção do íon metálico ouro, os picos de C 1s, O 1s, Fe 2p e N 1s permaneceram, picos de Si 2p e Ca 2p desapareceram e o pico correspondente a Au 4f apareceu.

Figura 4.36-Espectro de XPS das SAPAS3.

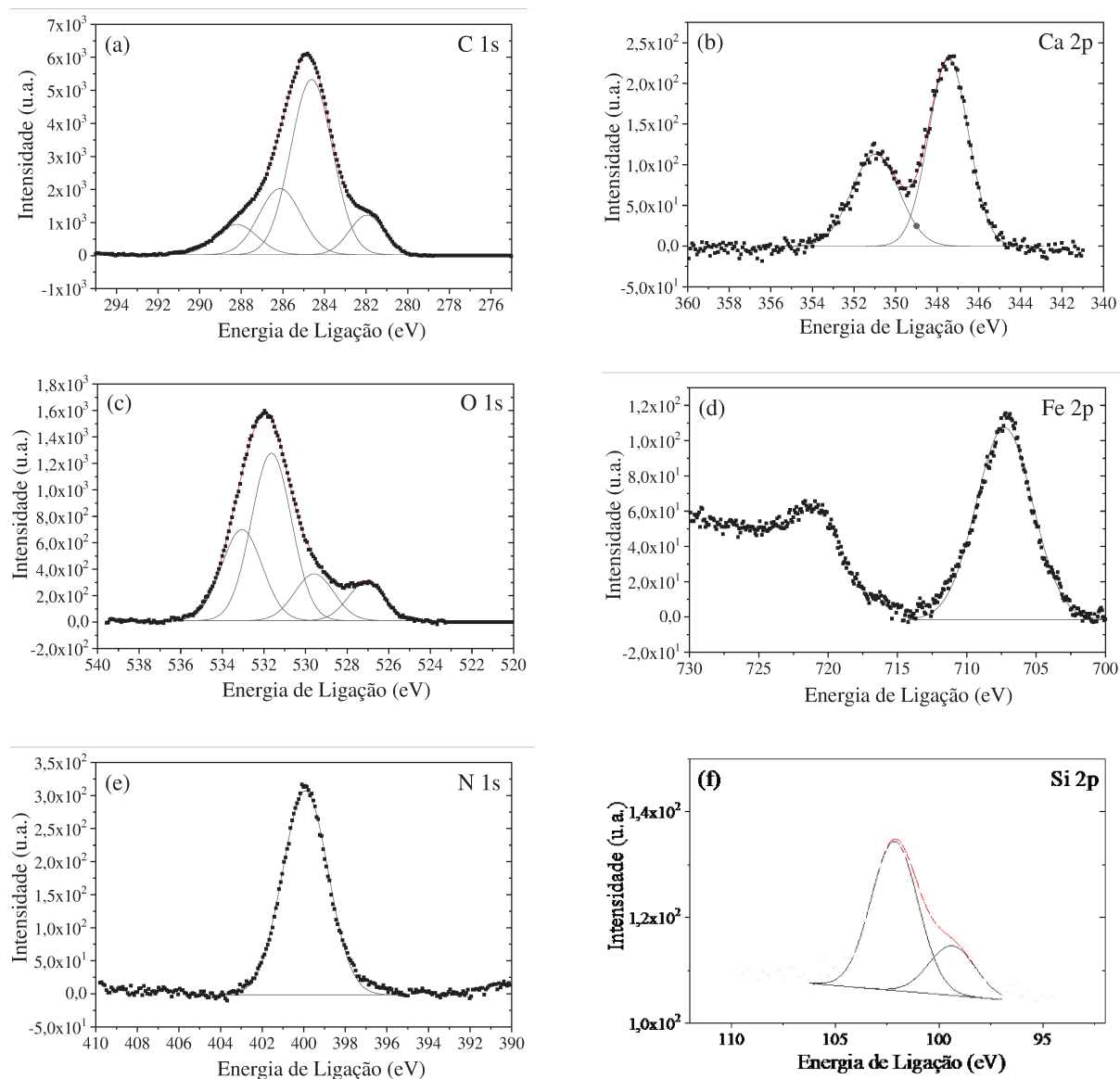
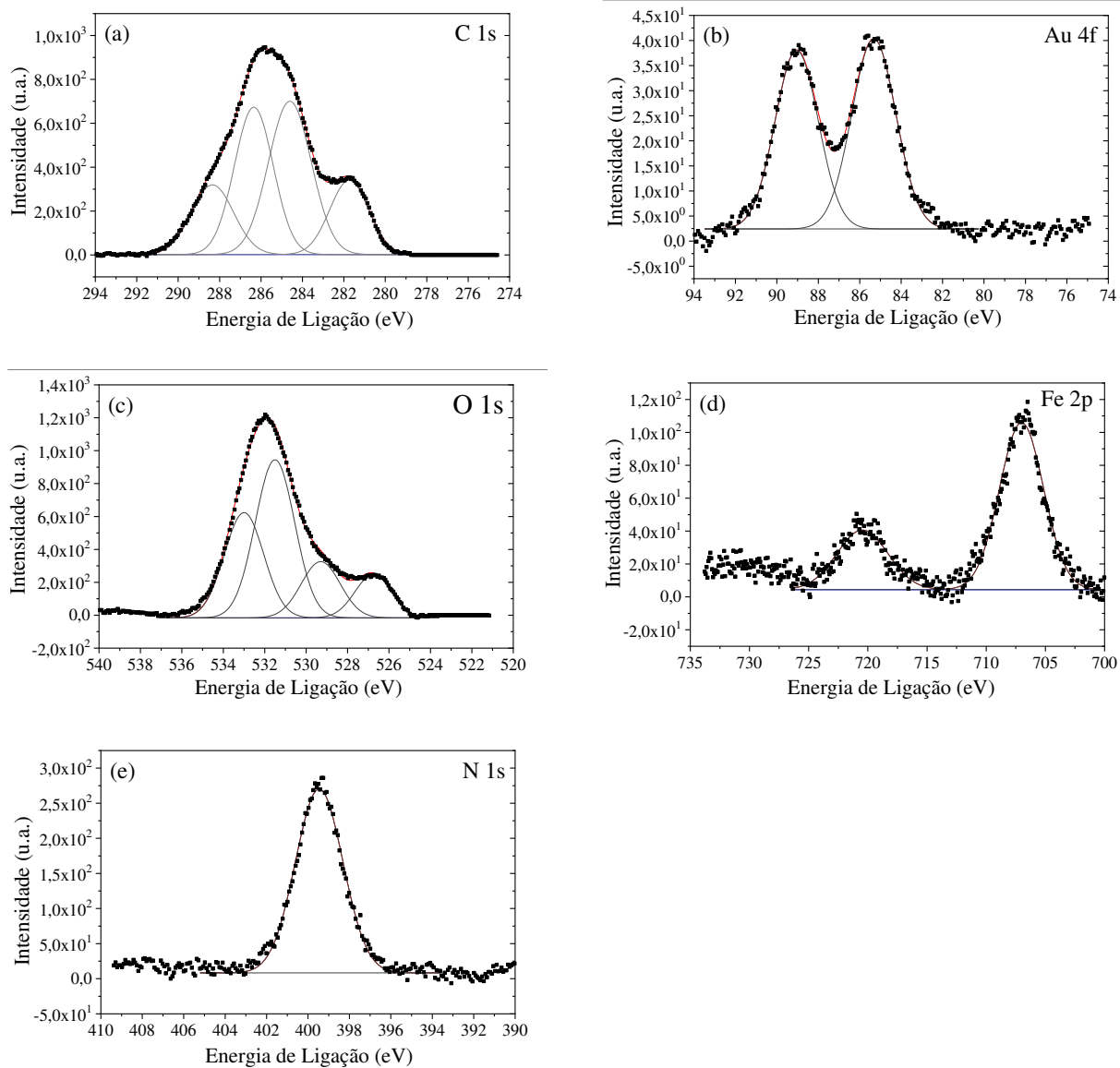


Figure 4.37- Espectro de XPS das SAPAS3/Ouro.



As energias de ligação (EL) identificadas para os espectros das Figuras 4.36 e 4.37, assim como os tipos de interações relacionadas a estas energias estão descritos na Tabela 4.22.

Tabela 4.22-Interações envolvidas no processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3.

Elementos	Energia de Ligação (eV)		Tipo de Interação
	SAPAS3	SAPAS3/Ouro	
C 1s	281,96	281,74	Carboneto
	284,62	284,61	C – C/C –H
	286,14	286,35	C –N/C –O (álcoois)
	288,23	288,34	C –N
O 1s	527,09	527,09	-
	529,58	529,58	Fe ₂ O ₃
	531,64	531,64	M –OH
	533,06	533,06	Nitratos
N 1s	399,92	399,46	–NH ₂
Ca 2p	347,45	-	CaCO ₃
	350,97	-	
Fe 2p	707,28	707,01	Fe ₂ O ₃
		720,46	
Si 2p	102,13	-	SiO ₂
	99,37	-	
Au 4f	-	85,32	Au ⁰

A deconvolução do espectro de C 1s, representada nas Figuras 4.36 (a) e 4.37 (a), resultou em quatro picos. O primeiro pico localizado em 281,96 eV para as SAPAS3 e 281,74 eV para as SAPAS3/Ouro está associado à presença de carboneto (SiC por exemplo) (MOULDER *et al.*, 1992), o qual não é comumente encontrado nas matérias-primas utilizadas na produção das partículas. O segundo pico com EL em ~ 284,6 eV é referente as interações C–C e/ou C–H. Este pico é normalmente utilizado como padrão para a calibração do espectrofotômetro (DUPONT e GUILLON, 2003; BRUNDLE e BAKER, 1980). O terceiro pico com EL próxima de 286 eV está

associado a interações C–N e/ou C–O enquanto o quarto pico com EL em ~288 eV é atribuído a interação C–N (MOULDER *et al.*, 1992). Estes picos se referem aos grupos funcionais amida e hidroxila que estão presentes na superfície das partículas, conforme indicado pelo espectro de FTIR da Seção 4.6.8.

Com relação ao espectro de O 1s das Figuras 4.36 (c) e 4.37 (c), percebe-se que a deconvolução do mesmo resultou em quatro picos com as mesmas energias de ligação (527,09, 529,58, 531,64 e 533,06 eV) tanto para as SAPAS3 quanto para as SAPAS3/Ouro. Os picos localizados em 527,09 eV e 529,58 eV se referem a interação Metal–Óxido (possivelmente o Fe_2O_3) enquanto o pico com EL em 531,64 eV é atribuído a interação entre metal e hidróxido (MOULDER *et al.*, 1992). O pico com EL em 533,06 eV sugere a presença de nitratos nas partículas (MOULDER *et al.*, 1992).

A deconvolução do espectro de N 1s para as partículas, antes e após a bioadsorção de ouro, resultou em somente um pico localizado em 399,92 eV para as SAPAS3 e 399,46 eV para as SAPAS3/Ouro. Este pico é reportado na literatura como sendo referente ao grupo $-\text{NH}_2$ (CHEN *et al.*, 2013 e WON *et al.*, 2011).

Para a deconvolução do espectro de Fe 2p, nota-se que a presença de um pico para as SAPAS3 (situado em 707,28 eV) e dois picos para as SAPAS3/Ouro (707,01 e 720,46 eV), o que sugere a presença de Fe_2O_3 (MOULDER *et al.*, 1992) na composição das partículas, provavelmente proveniente das proantocianidinas ou de alguma contaminação durante o processo de produção das partículas (ex: etapa de reticulação química ou iônica utilizando agitadores mecânicos com pás de aço).

A presença de dióxido de silício e carbonato de cálcio na superfície das SAPAS3 foi identificada através da deconvolução dos espectros de Si 2p (picos com EL em 102,13 e 99,37 eV) e Ca 2p (picos com EL em 347,45 e 350,97 eV) (MOULDER *et al.*, 1992). O fato de haver dióxido de silício nas SAPAS3 pode ser atribuído a presença de resquícios de diatomáceas, organismos unicelulares cuja carapaça contém SiO_2 , no alginato comercial utilizado na produção das partículas (BERTAGNOLLI *et al.*, 2014b). Contudo, conforme relatado anteriormente, estes picos referentes a Si 2p e Ca 2p desapareceram após o processo bioadsortivo. No primeiro caso, provavelmente a troca iônica dos íons cálcio pelos íons de ouro, mesmo não sendo o mecanismo predominante, contribuiu para o processo bioadsortivo. No segundo caso, o dióxido de silício provavelmente foi liberado na fase fluida durante o processo adsortivo.

O pico de Au 4f que surgiu após o processo bioadsortivo comprova que ouro está presente na superfície das partículas. A deconvolução deste espectro revelou a existência de dois picos referentes aos orbitais Au 4f_{7/2} (85,32 eV) e Au 4f_{5/2} (89,04), ambos característicos do elemento ouro metálico (Au⁰) (CHOUDHARY *et al.*, 2018; ODIO *et al.*, 2014).

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

Esta dissertação de mestrado teve como objetivo geral desenvolver partículas de sericina e alginato reticuladas quimicamente com proantocianidinas (PAS) ou álcool polivinílico (PVA), e de baixa solubilidade em meio aquoso, para bioadsorção e recuperação de íons metálicos nobres de efluentes. O processo de reticulação química da blenda de sericina e alginato com PAS (2,5% m/V) ou PVA (0,5% m/V) proporcionou a obtenção de partículas com baixa porcentagem de solubilidade em meio aquoso ($3,56 \pm 0,21\%$ para as SAPAS3 e $3,74 \pm 0,05\%$ para a SAPVA1). Estas partículas apresentaram alta afinidade pelos íons metálicos nobres ouro (99,6 % para as SAPAS3 e 96,2 % para as SAPVA1), paládio (88,3% para SAPAS3 e 95,6% para SAPVA1) e platina (67,9 % para SAPAS3 e 70,6 % para SAPVA1). Além disso, estas porcentagens de remoção para o ouro e o paládio foram próximas dos valores obtidos para o carvão ativado (100 % para o ouro e 98,5 % para o paládio) nas mesmas condições experimentais, indicando que as SAPAS3 e as SAPVA1 são promissoras para substituir o carvão ativado.

Uma vez que o sistema SAPAS3/Ouro foi o que apresentou maior potencial de remoção (99,6 %), a cinética, o equilíbrio e a fluidodinâmica de bioadsorção deste sistema foi avaliada. Para o estudo cinético, o tempo para o atingimento do equilíbrio aumentou de 180 a 420 min ao se aumentar a concentração inicial da solução de ouro de 0,37 a 1,39 mmol/L. Já para o sistema AC/Ouro (0,93 mmol/L), o equilíbrio foi atingido em 45 min. O ajuste de modelos cinéticos mostrou que ambos os sistemas (SAPAS3/Ouro e AC/Ouro) seguem uma cinética de pseudoprimeira ordem e são governados pela difusão externa. O estudo de equilíbrio para o sistema SAPAS3/Ouro mostrou que a capacidade máxima de adsorção das SAPAS3 aumentou com o aumento da temperatura e o valor máximo atingido foi de 1,0211 mmol/g a 30 °C, o que sugeriu que o processo de bioadsorção é endotérmico. O ajuste de modelos de isothermas aos dados experimentais sugeriu que a superfície das SAPAS3 é predominantemente energeticamente heterogênea e que interações químicas e físicas estão envolvidas no processo de bioadsorção. As grandezas termodinâmicas mostraram que houve um aumento na desordem das moléculas na interface sólido-líquido ($\Delta S = +302,67 \text{ J/mol.K}$) e que o processo de bioadsorção de ouro em SAPAS3 é de natureza endotérmica ($\Delta H = +78,20 \text{ kJ/mol}$) e espontânea ($\Delta G = -7,28; -13,04$ e $-12,78 \text{ kJ/mol}$ para as temperaturas de 10, 25 e 30°C, respectivamente).

Dentre os treze eluentes testados em sistema batelada, o único eluente eficaz na dessorção do ouro foi a solução de tiouréia/ácido clorídrico. Para este eluente a proporção de tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) foi a que resultou em maior recuperação de ouro ($84,389 \pm 2,103$ %).

O efeito da vazão e da concentração inicial de ouro na eficiência do processo foi investigado a partir de ensaios dinâmicos. A partir das curvas de ruptura notou-se que o tempo necessário para o atingimento do ponto de ruptura ($C/C_0 = 0,05$), assim como o tempo requerido para o atingimento do ponto de exaustão ($C/C_0 \sim 0,60$), aumentou com a redução da vazão de alimentação e com a redução da concentração inicial da solução de ouro. Já a altura da zona de transferência de massa diminuiu com a redução da vazão e com a redução da concentração inicial. Com relação à capacidade útil e a porcentagem de remoção de ouro até o ponto de ruptura, observou-se que maiores valores para estes parâmetros ($q_u = 0,106$ mmol/g e REM_b (%) = 98,394 %) foram obtidos para a condição em que foi empregado a menor vazão e concentração inicial de solução de ouro ($Q=0,40$ mL/min e $C=0,27$ mmol/L). O modelo matemático de Yan e colaboradores foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de todas as curvas de ruptura e as capacidades adsorptivas máximas obtidas neste estudo para todas as condições avaliadas foram superiores as obtidas na maioria dos estudos reportados na literatura até o presente momento, o que torna as SAPAS3 promissoras para aplicação na bioadsorção de ouro em sistemas reais de operação contínua. Além disso, o teste de dessorção em sistema contínuo com o eluente tiouréia (0,5M)/ácido clorídrico (2M) permitiu a recuperação 24,98 % do ouro bioadsorvido após o primeiro ciclo e 63,13 % após o segundo ciclo.

As SAPAS3 apresentaram formato esférico com diâmetro médio de $1,438 \pm 0,180$ mm, densidade real de $1,5381 \pm 0,007$ g/cm³, densidade aparente de $1,5079$ g/cm³, área superficial inferior a $0,009$ m²/g e porosidade de 1,9635%. Após o processo de bioadsorção de ouro, as SAPAS3 apresentaram diâmetro médio de $1,418 \pm 0,164$ mm, densidade real de $1,6067 \pm 0,004$ g/cm³, densidade aparente de $1,4995$ g/cm³, área superficial inferior a $0,009$ m²/g e porosidade de 6,6701%. Com relação à composição, as SAPAS3 apresentaram homogeneidade em sua composição. Além disso, a análise termogravimétrica das SAPAS3 mostrou que o bioadsorvente proposto apresenta uma resistência térmica adequada para aplicação em processos adsorptivos e que a incineração é uma alternativa promissora para a recuperação do ouro elementar após o processo adsorptivo.

Os espectros de FTIR revelaram a presença de quatro grupos funcionais na superfície das SAPAS3: hidroxila, amida I, amida II e amida III. Os deslocamentos nos picos correspondentes a hidroxila e amida I sugeriram o envolvimento desses grupos no processo de bioadsorção de ouro. O mecanismo proposto para a bioadsorção deste metal em SAPAS3 envolve as seguintes etapas: interação eletrostática de atração entre o íon AuCl_4^- e a superfície das SAPAS3 carregada positivamente e redução no estado de oxidação do íon de ouro de Au(III) para ouro elementar devido à oxidação do grupo hidroxil presente na superfície das partículas a grupo carbonil. As técnicas DRX e XPS confirmaram a presença de ouro metálico na superfície das SAPAS3 após o processo de bioadsorção de ouro.

A partir dos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que o uso das SAPAS3 como bioadsorvente é promissor, uma vez que uma nova aplicação rentável está sendo proposta para um subproduto gerado em grandes quantidades no processamento da seda. Esta aplicação na recuperação de íons metálicos nobres de efluentes reais, além de beneficiar toda a cadeia sericultora, também resulta em vários benefícios econômicos e ambientais.

5.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o processo de bioadsorção de metais nobres em sistema binário e ternário, utilizando os dois bioadsorventes propostos neste trabalho;
- Avaliar o processo de bioadsorção de metais nobres em um efluente real, utilizando os dois bioadsorventes propostos neste trabalho;
- Avaliar o efeito de outras concentrações da solução eluente composta de tiouréia e ácido clorídrico na eficiência de recuperação de ouro em sistema dinâmico;
- Avaliar o uso do processo de incineração para a recuperação de ouro após o processo de bioadsorção;
- Avaliar a viabilidade econômica da utilização dos bioadsorventes propostos em escala industrial.

CAPÍTULO 6: PRODUÇÃO DE TRABALHOS CIENTÍFICOS

CERTIFICADO DE ADIÇÃO DE INVENÇÃO

SANTOS, N. T. G.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Partículas adsorventes reticuladas quimicamente com agentes reticulantes selecionados dentre proantocianidinas (PAs) e álcool polivinílico (PVA), processo de reticulação e uso na recuperação seletiva de metais nobres. 2018, Brasil. Patente: Privilégio de Invenção. Número de registro: BR1320180775285. Instituição de registro: INPI-Instituto Nacional de Propriedade Industrial. Depósito: 29/12/2018. Instituição financiadora: FAPESP.

ARTIGO PUBLICADO EM PERIÓDICO

SANTOS, N. T. G.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Development of novel sericin and alginate-based biosorbents for precious metal removal from wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*. v. X, p. 1-15, 2018.

ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM CONGRESSO

SANTOS, N. T.G.; SILVA, T. L.; SILVA, M.G. C.; VIEIRA, M. G. A. Desenvolvimento de partículas de blenda de sericina/alginate/proantocianidinas e sericina/alginate/álcool polivinílico para bioadsorção de ouro. In: XII Encontro Brasileiro sobre Adsorção – XII EBA, 2018.

RESUMO PUBLICADO EM CONGRESSO

MORAES, L. F.; SILVA, M. G. C.; SANTOS, N. T. G.; VIEIRA, M. G. A. Obtenção e caracterização de bioadsorventes a partir de blendas de sericina e alginate visando sua aplicação na área ambiental. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNICAMP, 2018.

SANTOS, N. T. G.; MORAES, L. F.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A. Bioadsorção de íons metálicos nobres em partículas de sericina e alginate reticuladas quimicamente com proantocianidinas. In VII Encontro de Pesquisa da FEQ – VII EPFEQ, 2018.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELBASIR, S. M.; HASSAN, S. S. M.; KAMEL, A. H.; EL-NASR, R. S. Status of electronic waste recycling techniques: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 17, p. 16533-16547, 2018.
- ADHIKARI, B. B.; GURUNG, M.; ALAM, S.; TOLNAI, B.; INOUE, K. Kraft mill lignin—a potential source of bio-adsorbents for gold recovery from acidic chloride solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 231, p. 190–197, 2013.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium(VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. *Separation and Purification Technology*, v. 49, p. 205-216, 2006.
- ALNAIEF, M.; ALZAITOUN, M. A.; GARCÍA-GONZÁLEZ, C. A.; SMIRNOVA, I. Preparation of biodegradable nanoporous microspherical aerogel based on alginate. *Carbohydrate Polymers*, v. 84, p. 1011-1018, 2011.
- AL-SAIDI, H. M. The fast recovery of gold(III) ions from aqueous solutions using raw date pits: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 20, p. 615-624, 2016.
- ALTMAN, G. H.; DIAZ, F.; JAKUBA, C.; CALABRO, T.; HORAN, R.L.; CHEN, J.; LU, H.; RICHMOND, J.; KAPLAN, D.L. Silk-based biomaterials. *Biomaterials*, v. 24, p. 401-416, 2003.
- AMANULLAH, M.; VISWANATHAN, S.; FAROOQ, S. Equilibrium, kinetics, and column dynamics of methyl ethyl ketone biodegradation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 3387–3396, 2000.
- ANDRADE, J. R. *Remoção de cromo trivalente e hexavalente empregando partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2016.
- ANDRADE, J. R.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L. Equilibrium and Thermodynamic Studies on Adsorption of Trivalent Chromium by Sericin-Alginate Particles Prepared from Bombyx Mori Cocoons. *Chemical Engineering Transactions*, v. 52, p. 169-174, 2016a.
- ANDRADE, J. A.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A. Caracterização de partículas de sericina-alginato pré e pós-processo de adsorção de cromo trivalente. In: XXI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA., 2016b, Fortaleza. Anais eletrônicos...Disponível em: <<https://proceedings.galoa.com.br/cobeq/cobeq-2016/trabalhos>>. Acesso em: 02 mai.n 2018.

- ANDRADE, J. R.; GURGEL, M.; GIMENES, M. L. Bioadsorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous solutions by sericin-alginate particles produced from *Bombyx mori* cocoons. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-16, 2018.
- AKTHAR, M. N.; SASTRY, K. S.; MOHAN, P. M. Biosorption of silver ions by processed *Aspergillus niger* biomass. *Biotechnology Letters*, v. 17, n. 5, p. 551–556, 1995.
- ARANHA, I. B.; LUCAS, E. F. Poli(álcool vínlico) modificado com cadeias hidrocarbônicas: avaliação do balanço hidrófilo/lipófilo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n.4, p. 174-181, 2001.
- ARAMWIT, P.; SIRITIENTONG, T.; KANOKPANONT, S.; SRICHANA, T. Formulation and characterization of silk sericin-PVA scaffold crosslinked with genipin. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 47, p. 668-675, 2010.
- ARAMWIT, P.; SIRITIENTONG, T.; SRICHANA, T. Potential applications of silk sericin, a natural protein from textile industry by-products. *Waste Management & Research*, v. 30, n. 3, p. 217-224, 2012.
- AUGST, A. D.; KONG, H. J.; MOONEY, D. J. Alginate hydrogels as biomaterials. *Macromolecular Bioscience*, v. 6, p. 623-633, 2006.
- AWORN, A.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W. Recovery of gold from slag by wood shaving fly ash. *Journal of Colloid Interface Science*, v. 287, p. 394–400, 2005.
- AZEREDO, H. M. C.; WALDRON, K. W. Crosslinking in polysaccharide and protein films and coatings for food contact—a review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 52, p. 109-122, 2016.
- BAKER, R. W.; CUSSLER, E. L.; EYKAMP, W.; KOROS, W. J.; RILEY, R.L.; STRATHMANN, H. *Membrane Separation Systems*. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1991. 449p.
- BALAGUER, M. P; GÓMEZ-ESTACA, J.; GAVARA, R.; HERNANDEZ-MUNOZ, P. Functional properties of bioplastics made from wheat gliadins modified with cinnamaldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, p. 6689-6695, 2011.
- BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, v. 1767, p. 1073–1101, 2007.
- BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. Chromium biosorption using the residue of alginate extraction from *Sargassum filipendula*. *Chemical Engineering Journal*, v. 237, p. 362-371, 2014.
- BERTAGNOLLI, C.; UHART, A.; DUPIN, J. C.; SILVA, M. G. C.; GUIBAL, E. DESBRIERES, J. Biosorption of chromium by alginate extraction products from

Sargassum filipendula: investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *Bioresource Technology*, v. 164, p. 264–269, 2014.

- BERTONI, F. A.; MEDEOT, A. C.; GONZÁLEZ, J. C.; SALA, L.F.; BELLÚ, S. E.(2015). Application of Green Seaweed Biomass for MOV₁ Sorption from Contaminated Waters: Kinetic, Thermodynamic and Continuous Sorption Studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 446, p. 122-132.
- BESSARABOV, D. Platinum. In: Drioli, E. e Lidiotta, G. (editors). *Encyclopedia of Membranes*. Berlin: Springer, 2016. 1580 p.
- BHATNAGAR, A., MINOCHA, A.K., SILLANPAA, M. Adsorptive removal of cobalto from aqueous solution by utilizing lemon peel as biosorbent. *Biochemical Engineering Journal*, v. 48, p. 181-186, 2010.
- BHATNAGAR, A.; HOGLAND, W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 219, p. 499-511, 2013.
- BOYD, G. E.; ADAMSON, A. W.; MYERS JR, L. S. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II Kinetics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, p. 2836-2848, 1947.
- BRAVO, L. Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance. *Nutrition Reviews*, v. 56, p. 317-333, 1998.
- BRETSCHNEIDER; BORIS; KURFURST; JIRI. *Air Pollution control technology*. United State: Elseiver, 1987. 296 p.
- BRUNDLE, C. R.; BAKER, A. D. *Electron Spectroscopy: Theory and Technical Applications*, fourth ed. Academic Press, New York, 1980.
- CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, v. 171, n. 1–3, p. 886–893, 2009.
- CANTELI, A. M. D. *Recuperação do Aroma de Café, Benzaldeído, em Coluna de Adsorção Utilizando Carvão Ativado*. Curitiba - PR: Universidade Federal do Paraná, 2013.
- CAO, T. T.; ZHANG, Y. Q. Processing and characterization of silk sericin from *Bombyx mori* and its application in biomaterials and biomedicines. *Materials Science and Engineering: C*, v. 61, p. 940-952, 2016.
- CAPANEMA, N. S. V.; MANSUR, A. A. P.; JESUS, A. C.; CARVALHO, S. M.; OLIVEIRA, L. C.; MANSUR, H. S. Superabsorbent crosslinked carboxymethyl cellulose-PEG

- hydrogels for potential wound dressing applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, In Press, 2017.
- CAYUMIL, R.; KHANNA, R.; RAJARAO, R.; MUKHERJEE, P. S.; SAHAJWALLA, V. Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*, v. 57, p. 121-130, 2016.
- CHAND, R.; WATERI, T.; INOUE, K.; KAWAKITA, H.; LUITEL, H. N.; PARAJULI, D.; TORIKAI, T.; YADA, M. Selective adsorption of precious metals from hydrochloric acid solutions using porous carbon prepared from barley straw and rice husk. *Minerals Engineering*, v. 22, p. 1277–1282, 2009.
- CHANGMEI, S.; GUANGHUA, Z.; CHUNHUA, W.; RONGJUN, Q.; YING, Z.; QUANYUN, G. A resin with high adsorption selectivity for Au (III): Preparation, characterization and adsorption properties. *Chemical Engineering Journal*, v. 172, p. 713-720, 2011.
- CHEN, J. P., WU, S., CHONG, K-H., Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon*, v. 41, p. 1979-1986, 2003.
- CHEN, X.; LAM, K. F.; MAK, S. F.; YEUNG, K. L. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 902-910, 2011.
- CHEN, F.; PORTER, D.; VOLLRATH, F. Structure and physical properties of silkworm cocoons. *Journal of the Royal Society Interface*, v. 9, p. 2299-2308, 2012.
- CHEN, P.; XIAO, T. Y.; QIAN, Y. H.; LI, S. S.; YU, S. H. A nitrogen-doped graphene/carbon nanotube nanocomposite with synergistically enhanced electrochemical activity. *Advanced Materials*, v. 25, p. 3192–3196, 2013.
- CHOUDHARY, B. C.; PAUL, D.; BORSE, A. U.; GAROLE, D. J. Surface functionalized biomass for adsorption and recovery of gold from electronic scrap and refinery wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 195, p. 260-270, 2018.
- CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. *Environmental Science and Technology*, v. 21, n. 6, p. 573–580, 1987
- CLEMENTE, R. Silver. In: Alloway, B. J (editor). *Heavy metals in soil*. United Kingdom: Springer, 2010. p. 535-542.
- CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente) - Resolução nº. 430: dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. 9 p., 2011.
- CORTI, C. W.; HOLLIDAY, R. J.; THOMPSON, D. T. Commercial aspects of gold catalysis. *Applied Catalysis A: General*. v. 291, p. 253-261, 2005.

- COTTON, S. A. Palladium and Platinum . In: Cotton, S. A. (editor) *Chemistry of Precious Metals*. London: Blackie Academic and Professional, 1997. p. 173-272.
- CUADROS, T. R.; ERICES, A. A.; AGUILERA, J. M. Porous matrix of calcium alginate/gelatin with enhanced properties as scaffold for cell culture. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 46, p. 331-342, 2015.
- DAEMI, H.; BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica*, v. 19, n. 6, 2012.
- DANG, V. B. H.; DOAN, H. D.; DANG-VU, T.; LOHI, A. Equilibrium and kinetics of biosorption of Cadmium (II) and Copper (II) ions by wheat straw. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 1, p. 211-219, 2009.
- DAS, N. Recovery of precious metals through biosorption – A review. *Hydrometallurgy*, v. 103, p. 180-189, 2010.
- DO, D. D. *Adsorption analysis: equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press, 1998. 892 p.
- DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; EL-BORAEY, H. A.; MABROUK, D. H. Adsorption of Ag(I) on glycidyl methacrylate/N,N-methylene bis-acrylamide chelating resins with embedded iron oxide. *Separation Purification Technology*, v. 48, n. 3, p. 281–287, 2006.
- DONIA, A. M.; ATIA, A. A.; ELWAKEEL, K. Z. Recovery of gold (III) and silver (I) on a chemically modified chitosan with magnetic properties. *Hydrometallurgy*, v. 87, p. 197–206, 2007.
- DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*, v. 25, p. 251-256, 2011.
- DRAKE, P. L., & HAZELWOOD, K. J., Exposure-related health effects of silver and silver compounds: A review. *Annals of Occupational Hygiene*, v. 49, n. 7, p. 575–585, 2005.
- DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical Reviews*, v. 60, n. 265, p. 235-241, 1960.
- DUPONT, L.; GUILLON, E. Removal of hexavalent chromium with a lignocellulosic substrate extracted from wheat bran. *Environmental Science Technology*, v. 37, p. 4235–4241, 2003.
- EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; ALHAIJA, M. A. Reduction of COD in refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, v. 173, p. 750-757, 2010.

- EL-NAAS, M. H.; ALHAIJA, M. A.; AL-ZUHAIR, S. Evaluation of an activated carbon packed bed for the adsorption of phenols from petroleum refinery wastewater. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, p. 7511-7520, 2017.
- EL-SHAHAWI, M. S.; BASHAMMAKH, A. S.; AL-SIBAAI, A. A.; ORIEF, M. I.; AL-SHAREEF, F. M. Solid phase preconcentration and determination of trace concentrations of total gold(I) and/or (III) in sea and wastewater by ion pairing impregnated polyurethane foam packed column prior flame atomic absorption spectrometry. *International Journal of Mineral Processing*, v. 100, p. 110–115, 2011.
- ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. Platinum (Pt). Encyclopaedia Britannica Inc, 2015. Disponível em <https://www.britannica.com/science/platinum>. Acesso em 12 nov. 2017.
- ERBIL, H. Y. *Surface chemistry of solid and liquid interfaces*. Oxford, Malden, MA: Blackwell Pub., 2006.
- ERTAN, E.; GULFEN, M. Separation of gold(III) ions from copper(II) and zinc(II) ions using thiourea-formaldehyde or urea-formaldehyde chelating resins. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 111, p. 2798-2805, 2009.
- EVANS, G. Precious Metals: Platinum and Palladium. In: Evans, G. (editor). *ICCH Commodities yearbook 1990*. Basingstoke: Macmillan Publishers Ltd, 1990. p. 123-131.
- FANG, M.; LIU, R.; XIAO, Y.; LI, F.; WANG, D.; HOU, R.; CHEN, J. Biomodification to dentin by a natural crosslinker improved the resin–dentin bonds. *Journal of Dentistry*, v. 40, p. 458-466, 2012.
- FERREIRA, P. P. L.; BRAGA, R. M.; TEODORO, N. M. A.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Adsorção de Cu^{2+} e Cr^{3+} em efluentes líquidos utilizando a cinza do bagaço da cana-de-açúcar. *Cerâmica*, v. 61, p. 435-441, 2015.
- FINE, A. M. Oligomeric proanthocyanidin complexes: history, structure, and phytopharmaceutical applications. *Alternative Medicine Review*, v. 5, n. 2, p. 144-151, 2000.
- FOMINA, M.; GADD, G. M. Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, v. 60, p. 3-14, 2014.
- FREITAS, E. D.; ALMEIDA, H. J.; NETO, A. F. A.; VIEIRA, M. G. A. Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. *Journal of Cleaner Production*, v. 171, p. 613-621, 2018.
- FREITAS, E. D. ; VIDART, J. M. M. ; SILVA, E. A. ; SILVA, M. G. C. ; VIEIRA, M.G.A. Development of mucoadhesive sericin/alginate particles loaded with ibuprofen for sustained drug delivery. *Particuology*, v. 41, p. 65-73, 2018a.

- FREITAS, E. D. ; ROSA, P. C. P. ; SILVA, M. G. C. ; VIEIRA, M. G. A. . Development of sericin/alginate beads of ketoprofen using experimental design: Formulation and in vitro dissolution evaluation. *Powder Technology*, v. 335, p. 315-326, 2018b.
- FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, v. 57, p. 385–470, 1906.
- FROMENT, G. F. Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis. *AIChE Journal*, v. 21, n. 6, p. 1041–1057, 1975.
- FUJIWARA, K.; RAMESH, A.; MAKI, T.; HASEGAWA, H.; UEDA, K. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions on l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 39–50, 2007.
- GAD, S. *Pharmaceutical manufacturing handbook: Production and Processes*. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2008.
- GAMEZ, G.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; TIEMANN, K. J.; PARSONS, J.; DOKKEN, K. Recovery of gold (III) from multi-elemental solutions by alfalfa biomass. *Advances in Environmental Research*, v. 7, n. 2, p. 563–571, 2003.
- GAO, X.; ZHANG, Y.; ZHAO, Y. Biosorption and reduction of Au (III) to gold nanoparticles by thiourea modified alginate. *Carbohydrate Polymer*, v. 159, p. 108–115, 2017.
- GEANKOPLIS, C. J. *Transport Processes and Separation Process Principles*. 4 th ed. Prentice Hall, 2003.
- GHANIZADEH, GH.; ASGARI, G. Adsorption kinetics and isotherm of methylene blue and its removal from aqueous solution using bone charcoal. *Reaction kinetics and Catalysis Letters*, v. 102, p. 127–142, 2011.
- GILL, E.S.; KLUGE, J.A.; ROCKWOOD, D.N.; RAJKHOWA, R.; WANG, L.; WANG, X.; KAPLAN, D. L. Mechanical improvements to reinforced porous silk scaffolds. *Journal of Biomedical Materials Research*, v. 99A, n. 1, p. 16-28, 2011.
- GIMENES, M. L.; LIU, L.; FENG, X. Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science*, v. 295, p. 71-79, 2007.
- GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 31, p. 267-285, 1998.
- GREENE, B.; HOSEA, M.; MCPHERSON, R.; HENZI, M.; ALEXANDER, M. D.; ARNALL, D.W. Interaction of Gold (I) and Gold (III) complexes with algal biomass. *Environmental Science Technology*, v. 20, p. 627–632, 1986.

- GUELF, L. R.; SCHEER, A. P. Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- GUIBAL, E.; VINCENT, T.; MENDOZA, R.N. Synthesis and characterization of a thiourea derivative of chitosan for platinum recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 75, p. 119–134, 2000.
- GULRAJANI, M. L. Degumming of silk. *Coloration Technology*, v. 22, n. 1, p. 79-89, 1992.
- GULRAJANI, M. L.; BRAHMA, K. P.; KUMAR, P. S.; PURWAR, R. Application of silk sericin to polyester fabric. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 109, p. 314-321, 2008.
- GULRAJANI, M. L.; PURWAR, R.; PRASAD, R. K.; JOSHI, M. Studies on structural and functional properties of sericin recovered from silk degumming liquor by membrane technology. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, p. 2796-2804, 2009.
- GUO, L.; XU, Y.; ZHUO, M.; LIU, L.; XU, Q.; WANG, L.; SHI, C.; YE, B.; FAN, X.; CHEN, W. Highly efficient removal of Gd(III) using hybrid hydrosols of carbon nanotubes/graphene oxide in dialysis bags and synergistic enhancement effect. *Chemical Engineering Journal*, v. 348, p. 535-545, 2018.
- GUPTA, V. K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye–Acid Blue 113. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, p. 891–901, 2011.
- HALL, K. R.; EAGLETON, L. C.; ACRIVOS, A.; VERMEULEN, T. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant- pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966.
- HAMDAOUI, O. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 138, p. 293-303, 2006.
- HARIZANIS, P. C., *Manual of sericulture silkworm rearing mulberry cultivation*. Agricultural University Of Athens, Laboratory Of Sericulture & Apiculture, 2007.
- HARRIS, J. M. *Poly(ethylene glycol) chemistry: biotechnical and biomedical applications*. 1st ed. New York: Springer Science+Business Media, 1992. 385 p.
- HASHEMI, S., REZAEI, A., NIKODEL, M., GANJIDOST, H., MOUSAVI, S.M. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of sodium dodecyl sulfate from aqueous solution using bone char. *Reaction Kinetics and Catalysis Letter*, v. 109, p.443-446, 2013.
- HASSAN, C. M.; PEPPAS, N. A. Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing/thawing methods. *Advances in Polymer Science*, v. 153, p. 37-65, 2000.

- HATZIDIMITRIOU, E.; NENADIS, N.; TSIMIDOU, M. Z. Changes in the catechin and epicatechin content of grape seeds on storage under different water activity (a_w) conditions. *Food Chemistry*, v. 105, p. 1504-1511, 2007.
- HAYATI, B.; MALEKI, A.; NAJAFI, F.; GHARIBI, F.; MCKAY, G.; GUPTA, V. K.; PUTTAIAH, S. H.; MARZBAN, N. Heavy metal adsorption using PAMAM/CNT nanocomposite from aqueous solution in batch and continuous fixed bed systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 346, p. 258-270, 2018.
- HILLS JR., C. G. An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. Madison, Wisconsin: John Wiley & Sons, Inc., 1977.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.
- HOLANDA, P. R. H.; MATA, S. F.; LIMA, A. G. B. Propriedades físicas e secagem de casulos do bicho-da-seda em leito fixo: uma investigação teórica e experimental. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 6, p. 101-114, 2004.
- HORSFALL, M. J.; SPIFF, A. I.; ABIA, A. A. Studies on the influence of mercaptoacetic acid (MAA) modification of cassava (*Manihot Sculenta* Cranz) waste biomass on the adsorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solution. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 25, n. 7, p. 969-976, 2004.
- HUANG, Y.; BAILEY, K.; WANG, S.; FENG, X. Silk fibroin films for potential applications in controlled release. *Reactive and Functional Polymers*, v. 116, p. 57-68, 2017.
- HUANG, W.; XU, J.; TANG, B.; WANG, H.; TAN, X.; LV, A. Adsorption performance of hydrophobically modified silica gel for the vapors of n-hexane and water. *Adsorption Science & Technology*, v. 36, n. 3-4, p. 888-903, 2018.
- HUBICKI, Z.; WOLOWICZ, A.; LESZCZYNSKA, M. Studies of removal of palladium(II) ions from chloride solutions on weakly and strongly basic anion exchangers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 159, p. 280-286, 2008.
- HUBICKI, A.; WAWRZKIEWICZ, M.; WÓJCIK, G.; KOŁODYNSKA, D.; WOLOWICZ, A. Ion exchange method for removal and separation of noble metal ions. In: Kilislioglu, A. (editor). *Ion exchange – studies and applications*. InTech, 2015, p. 3-35.
- HUTSON, N. D.; YANG, R. T. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption*, v. 3, p. 189-195, 1997.
- INOUE, M.; NAKANO, T.; YAMASAKI, A. Fabrication of precious metals recovery materials using grape seed-waste. *Sustainable Materials and Technologies*, v. 3, p. 14-16, 2015.

- ISMAIL, M. H. S., ZHANG X. T., LAZIM M. F. M. (2013). Removal of boron and arsenic from petrochemical wastewater by using aquatic booster as adsorbent. *Polish Journal of Environmental Studies.*, v. 22, n. 2, p. 403-408, 2013.
- ISHIKAWA, S. I.; SUYAMA, K.; ARIHARA, K.; ITOH, M. Uptake and recovery of gold ions from electroplating wastes using eggshell membrane. *Bioresource Technology*, v. 81, p. 201–206, 2002.
- JAHAN, F.; MATHAD, R. D.; FARHEEN, S. Effect of mechanical strength on chitosan-pva blend through ionic crosslinking for food packaging application. *Materials Today: Proceedings 3*, p. 3689-3696, 2016.
- JAMNONGKAN, T.; SINGCHAROEN, K. Towards novel adsorbents: the ratio of PVA/chitosan blended hydrogels on the copper (II) ion adsorption. *Energy Procedia*, v. 89, p. 299-306, 2016.
- JAYASINGHE, N. S.; LUCIEN, F. P.; TRAN, T. Ion-exchange equilibria for $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{Cl}^-$ and $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- / \text{SCN}^-$ on purolite A500 in mixed solvents at 303 K. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 7496-7504, 2005.
- JINTAKOSOL, T.; NITAYAPHAT, W. Adsorption of silver (i) from aqueous solution using chitosan/montmorillonite composite beads. *Materials Research*, v. 19, n. 5, p. 1114-1121, 2016.
- KADIRVELU, L.; GOEL, J. Eco-friendly Technologies for removal of hazardous heavy metal from water and industrial wastewater. In: Lewinsky, A. A. (editor). *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*. New York: Nova Science Publishers, 2007. p. 127-148.
- KAKLAMANI, G.; CHENELER, D.; GROVER, L. M.; ADAMS, M. J.; BOWEN, J. Mechanical properties of alginate hydrogels manufactured using external gelation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 36, p. 135-142, 2014.
- KARA, M.; YUZER, H.; SABAH, E.; CELIK, M. S. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, v. 37, p. 224-232, 2003.
- KHANDAI, M.; CHAKRABORTY, S.; SHARMA, A.; PATTNAIK, S.; DINDA, S. C.; SEN, K. K. Preparation and evaluation of algino-sericin mucoadhesive: An approach for sustained drug delivery. *Journal of Advanced Pharmaceutical Research*, v. 1, p. 48-60, 2010.
- KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials B*, v. 123, p. 223-231, 2005.
- KIM, S.; NIMNI, M. E.; YANG, Z.; HAN, B. Chitosan/gelatin-based films crosslinked by proanthocyanidin. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, p. 442-450, 2005.

- KIM, J. O.; PARK, J. K.; KIM, J. H.; JIN, S. G.; YONG, C. S.; LI, D. X.; CHOI, J. Y.; WOO, J. S.; YOO, B. K.; LYOO, W. S.; KIM, J. A.; CHOI, H. G. Development of polyvinyl alcohol–sodium alginate gel-matrix-based wound dressing system containing nitrofurazone. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 359, p. 79-86, 2008.
- KLEINUBING, S. J.; GAIA, F.; BERTAGNOLLI, C.; SILVA, M. G. C. Extraction of alginate biopolymer present in marine alga *Sargassum filipendula* and bioadsorption of metallic ions. *Materials Research*, v. 16, n. 2, p. 481-488, 2013.
- KONO, H. Characterization and properties of carboxymethyl cellulose hydrogels crosslinked by polyethylene glycol. *Carbohydrate Polymers*, v. 106, p. 84-93, 2014.
- KOYANAKA, H.; TAKEUCHI, K.; LOONG, C. K. Gold recovery from parts-per-trillion level aqueous solutions by a nanostructured Mn_2O_3 adsorbent. *Separation Purification Technology*, v. 43, p. 9–15, 2005.
- KRAUS, A.; JAINAE, K.; UNOB, F.; SUKPIROM, N. Synthesis of MPTS-modified cobalt ferrite nanoparticles and their adsorption properties in relation to Au(III). *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 338, p. 359–365, 2009.
- KUYUCAK, N. Feasibility of biosorbents application. In: Volesky, B (Ed.), *Biosorption of heavy metals*. Boca Raton: CRC Press, 1990, p. 371–378.
- LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. *Handlingar*, Band 24 (4), p. 1-39, 1898.
- LAKHERWAL, D. Adsorption of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Research and Development*, v. 4, p. 2249-3131, 2014.
- LAMOOLPHAK, W.; DE-EKNAMKUL, W.; SHOTIPRUK, A. Hydrothermal production and characterization of protein and amino acids from silk waste. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 7678-7685, 2008.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*. v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- LEE, T.; KWON, H. S.; BANG, B. R.; LEE, Y. S.; PARK, M. Y.; MOON, K. A.; KIM, T. B.; LEE, K. Y.; MOON, H. B.; CHO, Y. S. Grape seed proanthocyanidin extract attenuates allergic inflammation in murine models of asthma. *Journal of Clinical Immunology*, v. 32, p. 1292-1304, 2012.
- LI, H.; WANG, X.; CAO, L.; ZHANG, X.; YANG, C. Gold-recovery PVDF membrane functionalized with thiosemicarbazide. *Chemical Engineering Journal*, v. 280, p. 399-408, 2015.

- LIMA, J. O. *Aplicação da blenda de sericina-alginato na produção de partículas para adsorção de íons metálicos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP. 2015.
- LIMA, J. O.; RAGASSI, M. F.; VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. Afinidade metálica e estudo cinético da adsorção de íons de cádmio em partículas de sericina/alginato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 37., 2015, São Carlos. *Anais eletrônicos...* São Carlos: UFSCar, 2015. Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-list/enemp-2015-257/list#articles>>. Acesso em: 14 set. 2017.
- LIMA, J. O.; RAGASSI, M. F.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Equilibrium study of cadmium ions adsorption on sericin/alginate particles. *Chemical Engineering Transaction*, v. 56, p. 1891-1896, 2017.
- LIU, Y. Y.; FU, J. K.; LI, R.; XIULI, Z.; ZHIYU, H. Studies on biosorption of Pd²⁺ by bacteria. *Acta Microbiologica Sinica*, v. 40, p. 535-539, 2000.
- LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 54, p-1981-1985, 2009.
- LIU, W.; YIN, P.; LIU, X.; DONG, X.; ZHANG, J.; XU, Q. Thermodynamics, kinetics, and isotherms studies for gold(III) adsorption using silica functionalized by diethylenetriaminemethylenephosphonic acid. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 91, p. 2748-2758, 2013.
- LOTZ, B.; CESARI, F. C. The chemical structure and the crystalline structures of *Bombyx mori* silk fibroin. *Biochimie*, v. 61, p. 205-214, 1979.
- LUPUL, I.; YPERMAN, J.; CARLEER, R.; GRYGLEWICZ, G. Adsorption of atrazine on hemp stem-based activated carbons with different surface chemistry. *Adsorption*, v. 21, p. 489-498. 2015.
- MA, H. W.; LIAN, X. P.; LIU, X.; SHI, B. Recovery of platinum(IV) and palladium (II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution. *Journal of Membrane Science*, v. 278, p. 373-380, 2006.
- MACK, C.; WILHELMI, B.; DUNCAN, J. R.; BURGESS, J. E. Biosorption of precious metals. *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 264-271, 2007.
- MAGDY, Y. H.; ALTAHER, H. Kinetic analysis of the adsorption of dyes from high strength wastewater on cement kiln dust. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 834-841, 2018.
- MAKISHIMA, A.; NAKANISHI, M.; NANAMURA, E. A group separation method for ruthenium, palladium, rhenium, osmium, iridium, and platinum using their

- bromocomplexes and an anion exchange resin. *Analytical Chemistry*, v. 73, p. 5240-5246, 2001.
- MALEKI, A.; HAYATI, B.; NAGHIZADEH, M.; JOO, S. W. Adsorption of hexavalent chromium by metal organic framework from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 28, p. 211-216, 2015.
- MANSOURIIEH, N.; SOHRABI, M. R.; KROSRABI, M. Adsorption kinetics and thermodynamics of organophosphorus profenofos pesticide onto Fe/Ni bimetallic nanoparticles. *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 5, p. 1393-1401, 2016.
- MARTÍNEZ, D. C. C.; ZULUAGA, C. L.; RESTREPO-OSORIO, A.; ÁLVAREZ-LÓPEZ, C. Characterization of sericin obtained from cocoons and silk yarns. *Procedia Engineering*, v. 200, p. 377-383, 2017.
- MASEL, R. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. New York: Wiley Series in Chemical Engineering, 1996.
- MATA, Y. N.; TORRES, E.; BLÁZQUEZ, M. L.; BALLESTER, A.; GONZÁLEZ, F.; MUNOZ, J. A. Gold (III) biosorption and bioreduction with the brown alga *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, p. 612-618, 2009.
- MATSUMOTO, A.; KIM, H. J.; TSAI, I. Y.; WANG, X.; CEBE, P.; KAPLAN, D. L. Silk. In: Lewin, M. (editor). *Handbook of Fiber Chemistry*. New York: CRC Press, 2007, p. 383-404.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 6th ed. USA: Mc Graw Hill, 2000. 1132 p.
- MESQUITA, P. L.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T. G.; ROCHA, S. D. Fixed-bed study for boné char adsorptive removal of refractory organics from electro dialysis concentrate produced by petroleum refinery. *Environmental Technology*, v.39, n. 12, p. 1544-1556, 2018.
- METCALF & EDDY. *Wastewater Engineering Treatment and reuse*. 4th ed. USA: McGraw Hill, 2003, 1819 p.
- MIYAKE, H.; WAKISAKA, H.; YAMASHITA, Y.; NAGURA, M. Moisture characteristic and structure of high molecular weight sericin film. *Polymer Journal*, v. 35, p. 683-687, 2003.
- MORCALI, M. H.; ZEYTUNCU, B.; OZLEM, E.; AKTAS, S. Studies of gold adsorption from chloride media. *Materials Research*, v. 18, n. 3, p. 660-667, 2015.
- MOULDER, J. F; STICKLE, W. F; SOBOL, P. E; BOMBEN, K. D. *Handbook of X ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Perkin-Elmer Cooperation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992.

- NAGURA, M.; OHNISHI, R.; GITOH, Y.; OHKOSHI, Y. Structures and physical properties of cross-linked sericin membranes. *Journal of Insect Biotechnology and Sericology*, v. 70, p. 149–153, 2001.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA A. C. A.; VIDAL C. B.; MELO D.Q.; RAULINO G. S. C. *Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 251p.
- NASKAR, D.; BARUA, R. R.; GHOSH, A.K.; KUNDU, S.C. Introduction to silk biomaterials. In: Kundu, S. (editor). *Silk biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine*. Tradução. Amsterdam: Woodhead Publishing, p. 3-40, 2014.
- NATH, K. *Membrane Separation Processes*. 2nd ed. Gujarat: PHI Learning Private Limited, 2017. 342p.
- NI, Z. M.; XIA, S. J.; WANG, L. G.; XING, F. F.; PAN, G. X. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: adsorption property and kinetic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, p. 284-291, 2007.
- NIU, H.; VOLESKY, B. Characteristics of gold biosorption from cyanide solution. *Journal of Chemical technology and Biotechnology*, v. 74, p. 778–784, 1999.
- NIU, H.; VOLESKY, B. Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crabshells. *Hydrometallurgy*, v. 71, p. 209–215, 2003.
- ODIO, O. F.; LARTUNDO-ROJAS, L.; SANTIAGO-JACINTO, P.; MARTÍNEZ, R.; REGUERA, E. Sorption of gold by naked and thiol-capped magnetite nanoparticles: An XPS approach. *Journal of Physical Chemistry*, v. C 118 p. 2776–2791, 2014.
- OGATA, T.; NAKANO, Y. Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research*, v. 39, p. 4281-4286, 2005.
- OH, H.; LEE, J. Y.; KIM, M. K.; UM, I. C.; LEE, K. H. Refining hot-water extracted silk sericin by ethanol-induced precipitation. *International Journal of Biobiological Macromolecules*, v. 48, p. 32-37, 2011.
- OLIVEIRA, M. F. *Avaliação da argila verde-lodo calcinada como adsorvente na remoção de cafeína*. 2018. UNICAMP, Campinas, 2018.
- ONCEL, M. S.; MUHCU, A.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 1, p. 989-995, 2013.
- OZDES, D.; GUNDOGDU, A.; KEMER, B.; DURAN, C.; SENTURK, H.B.; SOYLAK, M. Removal of Pb(II) ions from aqueous solution by a waste mud from copper mine industry:

- equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2-3, p. 1480–1487, 2006.
- OZER, A.; AKKAYA, G.; TURABI, M. The biosorption of Acid Red 337 and Acid Blue 324 on *Enteromorpha prolifera*: the application of nonlinear regression analysis to dye biosorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 112, p. 181-190, 2005.
- PADAMWAR, M.N.; PAWAR, A.P. Silk sericin and its application: a review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, v. 63, p. 323-329, 2004.
- PADILLA, A. P.; TAVANI, E. L. Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis. *Desalination*, v. 126, p. 219-226, 1999.
- PARAJULI, D.; HIROTA, K.; INOUE, K. Trimethylamine-modified lignophenol for the recovery of precious metals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 10163-10168, 2009.
- PAULOSE, N. E.; FAWZY, A. S.; Effect of grape seed extract on the bond strength and durability of resin-dentin interface. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 31, n. 23, p. 2525-2541, 2017.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB. Part 1: fundamental principles. *Journal Chemical Education*, v. 45, n. 9, p.581-587, 1968.
- PÉREZ-RIGUEIRO, J.; ELICES, M.; VINEY, C. Tensile properties of silkworm silk obtained by forced silking. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 82, p. 1928–1935, 2001.
- PETHKAR, A. V.; KULKARNI, S. K.; PAKNIKAR, K. M. Comparative studies on metal biosorption by two strains of *Cladosporium cladosporoides*. *Bioresource Technology*, v.80, p. 211–215, 2001.
- PILSNAK-RABIEGA, M.; TROCHIMCZUK, A. W. Selective recovery of gold on functionalized resins. *Hydrometallurgy*, v. 146, p. 111-118, 2014.
- PUIGDOMENECH, I. *Chemical Equilibrium Diagrams*. Sweden: Inorganic Chemistry Royal Institute of Technology (KTH), 2004.
- PURANIK, P. R.; MODAK, J. M.; PAKNIKAR, K. M. A comparative study of the mass transfer kinetics of metal biosorption by microbial biomass. *Hydrometallurgy*, v. 52, p. 182 – 197, 1999.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B. C.; ZHANG, Q. J.; ZHANG, W. M.; ZHANG, Q. X. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.
- RAMESH, A.; HASEGAWA, H.; SUGIMOTO, W.; MAKI, T.; UEDA, K. Adsorption of gold (III), platinum (IV) and palladium (II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3801-3809, 2008.

- RANGI, A.; JAJPURA, L. The biopolymer sericin: extraction and applications. *Journal of Textile Science & Engineering*, v. 5, n. 1, p. 1-5, 2015.
- RAZAK, N. F. A.; SHAMSUDDIN, M.; LEE, S. L. Adsorption kinetics and thermodynamics studies of gold(III) ions using thioctic acid functionalized silica coated magnetite nanoparticles. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 130, p. 18-28, 2018.
- REDDY, N.; REDDY, R.; JIANG, Q. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. *Trends in Biotechnology*, v.33, n. 6, 2015.
- REUTER, M.; HUDSON, C.; HAGELÜKEN, C.; HEISKANEN, K.; MESKERS, C.; VAN SCHAİK, A.; VAN ACKER, K. *Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure*. United Nations Environment Programme, 2013.
- REYNOLDS, T.D.; RICHARDS, P.A. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. 2nd ed. Boston: PWS Publishing, 1996. 798 p.
- RIBEIRO, M. V. *Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público*. 2011. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG. 2001.
- RICHARDSON, J. F.; HARKER, J. H.; BACKHURST, J. R. Adsorption. In: _____. *Chemical Engineering Series*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002, p. 970-1052.
- RIEMANN, W.; WALTON, H.F. *Ion Exchange in Analytical Chemistry*. Ney York: Pergamon Press Oxford, 1970.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications. In: Marsh, H., Heintz, E.A., Rodriguez-Reinoso, F. (eds.). *Introduction to Carbon Technologies*, 1997.
- ROMERO-GONZÁLEZ, M. E.; WILLIAMS, C. J.; GARDINER, P. H. E.; GURMAN, S. J.; HABESH, S. Spectroscopic studies of the biosorption of gold(III) by dealginated seaweed waste. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 18, p. 4163–4169, 2003.
- ROSENMAN, K. D.; SEIXAS, N.; JACOBS, I. Potential nephrotoxic effects of exposure to silver. *British Journal of Industrial Medicine*, v. 44, p. 267-272, 1987.
- ROSSITER, C. H. *Silk and the silk worm: a complete book of instruction on silk culture*. Philadelphia: Nellie Lincoln Rossiter, 1881.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

- ROUQUEROL, J.; ROUQUEROL, F.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G.; SING, K. S. W. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Elsevier Science, 2013.
- RUDZINSKI, W.; NIESZPOREK, K. A new molecular probe method to study surface topography of carbonaceous solid surfaces. *Langmuir*, v. 12. p. 170-182, 1996.
- RUIZ, M.; SASTRE, A. M.; GUIBAL, E. Palladium sorption on glutaraldehyde crosslinked chitosan. *Reactive and Functional Polymers*, v. 45, p. 155-73, 2000.
- RUTHVEN, D. M. Principals of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight Into Adsorption Thermodynamics. *INTECH Open Access Publisher*, 2011.
- SANTOS-BUELGA, C.; SCALBERT, A. Proanthocyanidins and tannin-like compounds – nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 80, p. 1094-1117, 2000.
- SATHISHKUMAR, M.; MAHADEVAN, A.; VIJAYARAGHAVAN, K.; PAVAGADHI, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Green recovery of gold through biosorption, biocrystallization, and pyro-crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 7129-7135, 2010.
- SCHIMMEL, D. *Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial*. 2008. 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo-PR. 2008.
- SILVA, J. C. *Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada á produção de petróleo*. 2010. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ. 2010.
- SILVA, T. L.; VIDART, J. M. M.; JR, A. C. S.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Evaluation of incorporation of diclofenac sodium in dried sericin-alginate particles prepared by ionic gelation technique. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 829-834, 2015a.
- SILVA, T. L.; SILVA JUNIOR, A. C.; VIDART, J. M. M.; VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C. Evaluation of Drug Delivery of Diclofenac Sodium in Simulated Gastric and Enteric Systems by Mucoadhesive Sericin-Alginate Particles. *Chemical Engineering Transactions*, v. 43, p. 823-828, 2015b.

- SILVA, T. L. *Desenvolvimento e avaliação de partículas à base de blendas entre sericina e alginato para aplicação ambiental*. 2016. 193 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas –SP. 2016.
- SILVA, T. L.; VIEIRA, M. G. A.; NETO, A. F. A.; SILVA, M. G. C. Aproveitamento de resíduo da sericultura para obtenção de biomateriais: usos tecnológicos da sericina. In: Mei, L. H. I. (org). *Bioplásticos Biodegradáveis & Biobased: Definições, fontes e aplicações*. Campinas: Editora Campinas, 2016a, p. 129-168.
- SILVA, T. L.; JUNIOR, A. C. S.; VIEIRA, M. G. A.; GIMENES, M. L. Biosorption study of copper and zinc by particles produced from silk sericin e alginate blend: evaluation of blend proportion and thermal cross-linking process in particles production. *Journal of Cleaner Production*, v. 137, p. 1470-1478, 2016b.
- SILVA, T. L.; VIDART, J. M. M.; SILVA, M. G. C.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A. Alginate and sericin: environmental and pharmaceutical applications. In: Shalaby, E. A. (editor). *Biological Activities and Application of Marine Polysaccharides*, 2017a, p. 57-85.
- SILVA, T. L.; MEINERZ, V. H.; VIDART, J. M. M.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Metallic affinity of toxic and noble metals by particles produced from sericin, alginate and poly-(ethylene glycol). *Chemical Engineering Transaction*, v. 56, p. 1903-1908, 2017b.
- SIMMONS, P.; SINGLETON, I. A method to increase silver biosorption by an industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology and biotechnology*, v. 45, p. 278–285, 1996.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (IUPAC Recommendations 1984). *Pure & Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SINGH, K. K.; RASTOGI, R.; HASAN, S. H. Removal of Cr(VI) from wastewater using rice bran. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 290, p. 61–68, 2005.
- SISCAR, S.; RAO, M. B.; GOLDEN, T. C. Drying of gases and liquids by activated alumina. *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents: Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 99, 1996.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. 6th ed. Canada: Thomson, 2007.
- SRIVASTAVA, S. K, TYAGA, R., PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. *Water Research*, v. 23, p. 1161-1165, 1989.

- SUTHERLAND, I. W. Alginates, in: D. Byrom (Ed.), *Biomaterials; Novel Materials from Biological Sources*, Stockton, New York, 1991, pp. 309–331.
- SUZUKI, M., *Adsorption Engineering*. Tokyo: Elsevier Science, 1990. 306p.
- SYED, S. Recovery of gold from secondary sources - a review. *Hydrometallurgy*, v. 115-116, p. 30-51, 2012.
- TADDA, M. A.; AHSAN, A.; SHITU, A.; ELSERGANY, M.; ARUNKUMAR, T.; JOSE, B.; RAZZAQUE, M. A.; DAUD, N. N. N. A review on activated carbon: process, application and prospects. *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*, v. 2, n. 1, p. 7-13, 2016.
- TAKAHASHI, K.; UMEDA, H.; SASAKI, A.; DODBIBA, G.; FUJITA, T. Recovery of precious metal ions from wastewater generated during the refining process of scrap materials. *Environmental Resources Engineering*, v. 55, p. 169-177, 2008.
- TAKASU, Y.; YAMADA, H.; TSUBOUCHI, K. Isolation of Three Main Sericin Components from the Cocoon of the Silkworm, *Bombyx mori*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, v. 66, n. 12, p. 2715-2718, 2002.
- TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 74, p. 25–48, 2017.
- TAO, W.; LI, M.; XIE, R. Preparation and structure of porous silk sericin materials. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 290, n. 3, p. 188–194, 2005.
- TERAMOTO, H.; MIYAZAWA, M. Molecular orientation behavior of silk sericin film as revealed by ATR infrared spectroscopy. *Biomacromolecules*, v. 6, p. 2049–2057, 2005.
- THOMAS, H. C. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 2, p. 1664–1666, 1944.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, P. J.; RODRIGUES-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure & Applied Chemistry*, v. 87(9-10), p. 1051–1069, 2015.
- TOMADON, J. *Obtenção da proteína sericina, com alta massa molar, a partir de casulos Bombyx mori*. 2011. 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PA. 2011.
- TORRES, E.; MATA, Y. N.; BLÁSQUEZ, M. L.; MUNOZ, J. A.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A. Gold and silver uptake and nanoprecipitation on calcium alginate beads. *Langmuir*, v. 21, p. 7951–7958, 2005.

- TREYBAL, R. E. *Mass-Transfer Operations*. 3rd ed. ed. [s.l.] McGraw-Hill Book Company, 1980.
- TSEZOS, M.; REMOUDAKI, E.; ANGELATOU, V. A study of the effects of competing ions on the biosorption of metals. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 38, p. 19-29, 1996.
- TURBIANI, F. R. B., *Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de sericina e PVA reticulados com dimetiluréia*. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR. 2011.
- TURBIANI, F. R. B.; TOMADON, J. J.; SEIXAS, F. L.; GIMENES, M. L. Properties and structure of sericin films: Effect of the crosslinking degree. *Chemical Engineering Transactions*, v. 24, p. 1489–1494, 2011.
- UMALI, L. J.; DUNCAN, J. R.; BURGESS, J. E. Performance of dead *Azolla filiculoides* biomass in biosorption of Au from wastewater. *Biotechnology Letters*, v. 28, p. 45–50, 2006.
- USGS, 2010. Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/>. Acesso em: 20 ago. 2017.
- VARGAS, I.; MACASKIE, L. E.; GUIBAL, E. Biosorption of palladium and platinum by sulfate-reducing bacteria. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 79, p. 49-56, 2004.
- VENCES-ALVAREZ, E.; RAZO-FLORES, E.; LÁZARO, I.; BRIONES-GALLARDO, R.; VELASCO-MARTÍNEZ, G.; RANGEL-MENDEZ, R. Gold recovery from very dilute solutions from a mine in closing process: adsorption desorption onto carbon materials. *Journal of Molecular Liquids*, v. 240, p.549–555, 2017.
- VIDART, J. M. M.; NAKASHIMA, M.; SILVA, T. L.; ROSA, P. C. P.; GIMENES, M. L.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Sericin and alginate blend as matrix for incorporation of diclofenac sodium. *Chemical Engineering Transactions*, v. 52, p. 343-348, 2016.
- VIDART, J. M. M.; FREITAS, E. D.; NAKASHIMA, M.; SANTOS, R. D. J.; ROSA, P. C. P.; GIMENES, M. L.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M.G.A. Evaluation of Incorporation Efficiency of Drugs in Sericin/Alginate Particles. *Chemical Engineering Transactions*, v. 57, p. 1429-1434, 2017.
- VIDART, J. M. M.; SILVA, T. L.; ROSA, P. C. P.; VIEIRA, M.G. A.; SILVA, M. G. C. Development of sericin/alginate particles by ionic gelation technique for the controlled release of diclofenac sodium. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 135, p. 45919, 2018.

- VOGEL, A. I.; FURNISS, B. S.; VOGEL, A. I. *Vogel's Textbook of practical organic chemistry*, London, Longman Scientific & Technical, 1371p, 1989.
- VOLESKY, B. *Biosorption of Heavy Metals*, Boston, USA, CRC Press Inc, 396p, 1990.
- VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v. 59, p. 203-216, 2001.
- WAN, W. S.; NGAH, K.; LIANG, H. Adsorption of gold(III) ions onto chitosan and N-carboxymethyl chitosan: equilibrium studies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 38, p. 1411–1414, 1999.
- WANG, C. T.; RO, S. H. Surface nature of nanoparticle gold/iron oxide aerogel catalysts. *Journal of non-crystalline solids*. v. 352, p.35-43, 2006.
- WANG, L. K.; HUNG, Y. T.; SHAMMAS, N. K. *Handbook of Environmental Engineering: Physicochemical Treatment Processes*. vol 3. Totowa: The Humana Press Inc, 2005. 730 p.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnology Advances*, v. 24, p. 427-451, 2006.
- WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31-60, 1963.
- WEI, Y.; SUN, D.; YI, H.; ZHAO, H.; WANG, J. Preparation and characterization of PEG-DE crosslinked silk fibroin film. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, p. 1083-1089, 2014.
- WEI, W.; CHO, C. W.; KIM, S.; SONG, M. H.; BEDIKO, J. K.; YUN, Y. S. Selective recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from aqueous solutions by Liquid-liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336. *Journal of Molecular Liquids*, v. 216, p. 18-24, 2016.
- WESTERHOFF, P.; LEE, S.; YANG, Y.; GORDON, G. W.; HRISTOVSKI, K.; HALDEN, R. U.; HERCKES, P. Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation of Metals in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide. *Environmental Science & Technology*, v. 49, p. 9479-9488, 2015.
- WON, S. W.; MAO, J.; KWAK, I. S.; SATHISHKUMAR, M.; YUN, Y. S. Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 1135-1140, 2010.
- WON, S. W.; PARK, J.; MAO, J.; YUN, Y. S. Utilization of PEI-modified *Corynebacterium glutamicum* biomass for the recovery of Pd(II) in hydrochloric solution. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 3888–3893, 2011.

- WON, S. W.; KOTTE, P.; WEI, W.; LIM, A.; YUN, Y. S. Biosorbents for recovery of precious metals. *Bioresource Technology*, v. 160, p. 203-212, 2014.
- WORCH, E. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012. 332p.
- WU, J.; WANG, Z.; XU, S. Preparation and characterization of sericin powder extracted from silk industry wastewater. *Food Chemistry*, v. 103, n. 4, p. 1255-1262, 2007.
- XIAOHUI, J.; KENSUKE, I.; SHIN-ICHI, M.; HIROAKI, M.; KAZUMI, I.; SHIN-ICHIRO, F.; HITOMI, S.; TOMOHIKO, K.; AYUMI, M. Effective and selective recovery of gold and palladium ions from metal wastewater using a sulfothermophilic red alga, *Galdieria sulphuraria*. *Bioresource Technology*, v. 211, p. 759-764, 2016.
- XIE, D. D.; LIU, Y. Y.; WU, C. L.; CHEN, P.; FU, J. K. Studies of properties on the immobilized *Saccharomyces cerevisiae* waste biomass adsorbing Pt^{4+} . *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, v. 42, p. 800–804, 2003.
- XU, Z.; CAI, J. G.; PAN, B. C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, v. 14, n. 13, p. 155-176, 2013.
- YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T.; CHEN, M. A New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. *Adsorption Science & Technology*, v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001.
- YANNOPOULOS, J.C. *The Extractive Metallurgy of Gold*. Van Nostrand Reinhol, USA.
- YAO, C.; CHEN, T. A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. *Chemical Engineering Research and Design*. v. 119, p. 87-92, 2017.
- YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. *American Industrial Hygiene Association Journal*, v. 45, n. 8, p. 509–516, 1984.
- YOUNG, D. M.; CROWELL, A.D. *Physical Adsorption of Gases*, Butterworths, London, 1962, p. 426.
- YU, M., SUN, D., TIAN, W., WANG, G., SHEN, W., XU, N. Systematic studies on adsorption of trace elements Pt, Pd, Au, Se, Te, As, Hg, Sb on thiol cotton fiber. *Analytica Chimica Acta*, v. 456, p. 147– 155, 2002.
- YURTSEVER, M.; SENGIL, I. A. Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia tannin resin. *Transactions of nonferrous metals society of China*, v. 22, p. 2846-2854, 2012.

- ZHANG, Y. Q. Applications of natural silk protein sericin in biomaterials. *Biotechnology Advances*, v. 20, p. 91-100, 2002.
- ZHANG, X.; KHAN, M. M. R.; YAMAMOTO, T.; TSUKADA, M. Fabrication of silk sericin nanofibers from a silk sericin-hope cocoon with electrospinning method. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 50, p. 337-347, 2012.
- ZHANG, J.; KAUR, J.; RAJKHOWA, R.; LI, J. L.; LIU, X. Y.; WANG, X. G. Mechanical properties and structure of silkworm cocoons: a comparative study of *Bombyx mori*, *Antheraea assamensis*, *Antheraea pernyi* and *Antheraea mylitta* silkworm cocoons. *Materials Science and Engineering*, v. 33, p. 3206-3213, 2013a.
- ZHANG, Y.; XU, Q.; ZHANG, S.; LIU, J.; ZHOU, J.; XU, H.; XIAO, H.; LI, J. Preparation of thiol-modified Fe₃O₄@SiO₂nanoparticles and their application for gold recovery from dilute solution. *Separation Purification Technology*, v. 16, p. 391–397, 2013b.