

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

JÚLIA RESENDE DE ANDRADE

**Remoção de cromo trivalente e hexavalente empregando partículas de
sericina-alginato como bioadsorvente alternativo**

Maringá
2016

JÚLIA RESENDE DE ANDRADE

Remoção de cromo trivalente e hexavalente empregando partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes

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

Maringá
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

A553r Andrade, Júlia Resende de
Remoção de cromo trivalente e hexavalente empregando partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo / Júlia Resende de Andrade. -- Maringá, 2016.
141 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes.
Coorientadora: Profa. Dra. Melissa Gurgel Adeodato Vieira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.

1. Sericina. 2. Alginato. 3. Bioadsorção. 4. Cromo. I. Gimenes, Marcelino Luiz, orient. II. Vieira, Melissa Gurgel Adeodato. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 21.ed. 668.43

ECSL-003220

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Júlia Resende de Andrade perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 05 de julho de 2016.

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Marcelino Luiz Gimenes
Orientador / Presidente



Profª Drª Melissa Gurgel Adeodato Vieira
Coorientadora



Profª Drª Fernanda Lini Seixas
Membro



Prof. Dr. Marcelo Fernandes Vieira
Membro

Dedico esta dissertação à minha família.
Aos meus pais Valério e Alessandra,
fontes de amor, inspiração e força. Às
minhas irmãs Vanessa e Isadora, amigas e
companheiras de toda a minha vida.

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação de mestrado não seria possível sem o apoio de diversas pessoas que contribuíram para sua realização e finalização.

Primeiramente, expresso minha gratidão à minha família pelo amor incondicional, pela convicção no meu sucesso, pelas palavras e gestos de carinho. Vocês são a razão de cada conquista minha.

Aos meus grandes amigos, que despertam em mim os melhores sentimentos. Em especial, agradeço à Alice, Laís, Iolanda, Marcella, Marina e Mariane pela presença constante em todos os momentos, apesar da distância e da saudade.

Ao meu orientador, Professor Marcelino Gimenes, pela chance de desenvolvimento deste projeto, confiança e conselhos encorajadores.

À Professora Melissa Vieira pela coorientação, acolhida em seu laboratório, disponibilidade e assistência durante todo o trabalho.

Ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade e pelos conhecimentos oferecidos.

Aos colegas de mestrado da UEM pelos momentos de estudo, de desafios compartilhados e de comemorações.

Às queridas amigas do Paraná: Jaque Arantes pelas doses diárias de inspiração, Isadora Pasquini por dividir comigo o afeto de sua família, e Natália Homem pelo companheirismo de sempre.

A todos dos laboratórios LEA e LEPA da Unicamp pela receptividade e pelo suporte fundamental para a realização dos experimentos deste trabalho, em especial agradeço à Jacyara Vidart, Thiago Silva e Manú Freitas.

À CAPES pela bolsa concedida e à FAPESP pelo apoio financeiro.

À empresa Bratac por ceder os casulos do bicho-da-seda utilizados.

Por fim, agradeço a Deus por iluminar minhas escolhas, guiar meu caminho e preencher minha vida com amor, serenidade e força para eu persistir na busca dos meus sonhos.

Remoção de cromo trivalente e hexavalente empregando partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo

RESUMO

A adsorção é reconhecida como método eficaz e econômico no tratamento de efluentes contendo metais tóxicos. O uso de bioadsorventes é promissor e vantajoso devido ao baixo custo e à alta disponibilidade destes materiais, incluindo as partículas de sericina-alginato. Esta dissertação visa à avaliação do processo de bioadsorção de cromo trivalente e hexavalente em partículas de sericina-alginato. Para isso, testes cinéticos foram realizados para verificação dos efeitos de concentração inicial das soluções metálicas e tempo de contato. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula, Boyd e transferência de massa em filme externo foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados indicaram a ocorrência de mecanismos distintos de remoção de Cr(III) e de Cr(VI), sendo este último relacionado ao mecanismo de adsorção acoplada à redução. Posteriormente, procedeu-se o estudo de equilíbrio de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI). As isotermas obtidas a diferentes temperaturas foram testadas pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin–Radushkevich. A capacidade máxima de bioadsorção obtida pelo ajuste do modelo de Langmuir na temperatura de 40 °C foi de aproximadamente 0,101 mmol.g⁻¹ para o Cr(III) e de 0,888 mmol.g⁻¹ para o Cr(VI). A partir da constante de equilíbrio de Langmuir, estimaram-se as grandezas termodinâmicas variação de energia de Gibbs, variação de entalpia e variação de entropia, tendo sido verificada a natureza espontânea e exotérmica dos processos de bioadsorção de íons cromo. Este trabalho também envolveu a caracterização das partículas de sericina-alginato antes e após a bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI). As seguintes técnicas foram empregadas: fisissorção de nitrogênio (método de BET), picnometria a gás hélio, porosimetria de mercúrio, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva, espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier, difração de raios X e análises térmicas. Não foram verificadas alterações significativas nas propriedades das partículas após a contaminação com íons cromo. Por fim, os resultados mostraram que as partículas de sericina-alginato constituem um material bioadsorvente promissor para a remoção eficaz de íons Cr(III) e Cr(VI) de soluções aquosas.

Palavras-chave: Sericina. Alginato. Bioadsorção. Cromo.

Uptake of trivalent and hexavalent chromium employing sericin-alginate particles as alternative bioadsorbent

ABSTRACT

Adsorption is acknowledged as an effective and economical method in the treatment of effluents containing toxic metals. The utilization of bioadsorbents is promising and advantageous, due to the low cost and high availability of these materials, including sericin-alginate particles. This work aims the evaluation of trivalent and hexavalent chromium bioadsorption onto sericin-alginate particles. To reach this goal, kinetic tests were performed to verify the effects of metal solution initial concentration and contact time. The kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich, intraparticle diffusion, Boyd and external film mass transfer were adjusted to experimental data. The results indicated distinct mechanisms involved in Cr(III) and Cr(VI) removal, being the latter related to the adsorption-coupled reduction. Thereafter, Cr(III) and Cr(VI) bioadsorption equilibrium studies were carried out. The isotherms obtained at different temperatures were tested by Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich models. Maximum bioadsorption capacity obtained from the fitting of Langmuir model at 40 °C was approximately 0.101 mmol.g⁻¹ for Cr(III) and 0.888 mmol.g⁻¹ for Cr(VI). From the Langmuir equilibrium constant, the thermodynamic parameters enthalpy change, entropy change, and Gibbs free energy change were calculated, being verified the spontaneous and exothermic nature of bioadsorption processes of chromium ions. This work also involved the sericin-alginate particles characterization before and after Cr(III) and Cr(VI) bioadsorption. The following techniques were employed: N₂ physisorption, helium pycnometry, mercury porosimetry, optical microscopy, scanning electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction and thermic analyses. No significant modifications were verified in the properties of sericin-alginate particles after contamination with chromium ions. In the end, the results showed that sericin-alginate particles constitute a promising bioadsorbent material for the effective removal of ions Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solutions.

Keywords: Sericin. Alginate. Bioadsorption. Chromium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de Frost para espécies de cromo em solução ácida.....	24
Figura 2.2 - Definição de adsorvente, adsorbato, e adsorvível.....	30
Figura 2.3 - Tipos de isothermas de fisissorção	33
Figura 2.4 - Estágios do ciclo de vida do <i>Bombyx mori</i> L.: (a) Ovos; (b) Larva; (c) Pupa; (d) Mariposa	37
Figura 2.5 - (a) Fiação do casulo em armação de papelão, denominada bosque; (b) Casulo formado; (c) Pupa no interior do casulo	38
Figura 2.6 - Micrografia SEM do filamento de seda do <i>B. Mori</i> , identificando os núcleos de fibroína unidos por sericina. A representação esquemática do filamento define seu diâmetro aparente, D, e o diâmetro do núcleo de fibroína, D*	39
Figura 2.7 - Estrutura do alginato apresentando os resíduos de ácido D-manurônico e L-gulurônico.....	43
Figura 2.8 - Representação esquemática da associação em caixa de ovo das sequências de L-guluronato do alginato reticulados por íons de cálcio	44
Figura 2.9 - Tipos de isothermas de adsorção	53
Figura 2.10 - Difração de raios X por um cristal.....	62
Figura 3.1 - Fluxograma simplificado das etapas realizadas na execução do trabalho	66
Figura 3.2 - Fluxograma de produção das partículas de sericina-alginato	67
Figura 3.3 - Ilustração do aparato utilizado na preparação das partículas: (a) Bombas peristálticas; (b) Blenda de sericina e alginato e (c) Soluções de CaCl ₂	70
Figura 3.4 - Curva de calibração relacionando concentração de Cr(VI) e absorvância por espectrofotometria de UV-Visível.....	71
Figura 4.1 - Diagramas de especiação de (a) Cr(III) e (b) Cr(VI), simulados por <i>Visual MINTEQ</i> ver. 3.1, pH variando de 1 a 10 em intervalos de 0,5; temperatura de 25 °C	76
Figura 4.2 - Efeito do tempo de contato e concentração inicial da solução de Cr(III): (a) Quantidade de Cr(III) bioadsorvida, (b) Capacidade de bioadsorção de Cr(III).....	78
Figura 4.3 - Variação da concentração de Cr(VI), Cr(III) e Cr(total) com o tempo para as concentrações iniciais de Cr(VI) de: (a) 1 mmol.L ⁻¹ , (b) 1,5 mmol.L ⁻¹ , (c) 2 mmol.L ⁻¹	80
Figura 4.4 - Adsorção acoplada à redução, na qual Cr(VI) é removido de sistema aquoso por meio de mecanismos de redução direta (I) e indireta (II).....	80
Figura 4.5 - Efeito do tempo de contato e concentração inicial da solução de Cr(VI): (a) Quantidade de Cr(total) bioadsorvida, (b) Capacidade de bioadsorção de Cr(total).....	81

Figura 4.6 - Liberação de íons Ca^{2+} durante os ensaios cinéticos com partículas de sericina-alginato para a remoção de: (a) Cr(III); (b) Cr(VI)	83
Figura 4.7 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(III) de 1 mmol.L^{-1} pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo	84
Figura 4.8 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(III) de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo	85
Figura 4.9 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(III) de 2 mmol.L^{-1} pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo	86
Figura 4.10 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(VI) de 1 mmol.L^{-1} pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo	91
Figura 4.11 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(VI) de $1,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo	92
Figura 4.12 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(VI) de 2 mmol.L^{-1} pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo	93
Figura 4.13 – Efeito da temperatura na bioadsorção em partículas de sericina-alginato dos íons: (a) Cr(III) e (b) Cr(VI), analisado como Cr(total)	97
Figura 4.14 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) às isotermas de bioadsorção de Cr(III) em partículas de sericina-alginato nas temperaturas de: (a) $20 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $30 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $60 \text{ }^\circ\text{C}$	98
Figura 4.15 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) às isotermas de bioadsorção de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato nas temperaturas de: (a) $20 \text{ }^\circ\text{C}$; (b) $30 \text{ }^\circ\text{C}$; (c) $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e (d) $55 \text{ }^\circ\text{C}$	100

Figura 4.16 – Plotagem de $\ln KL$ versus $1/T$ para estimativa dos parâmetros termodinâmicos dos processos de bioadsorção em partículas de sericina-alginato de: (a) Cr(III); (b) Cr(VI)	105
Figura 4.17 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as partículas de sericina-alginato nos estados: (a) <i>in natura</i> e (b) contaminadas com Cr(III)	108
Figura 4.18 – Perfis de incremento de intrusão de mercúrio versus diâmetro de poros para as partículas de sericina-alginato: (a) <i>in natura</i> , (b) contaminadas com Cr(III) e (c) contaminadas com Cr(VI)	110
Figura 4.19 – Micrografias das partículas de sericina-alginato <i>in natura</i> . Ampliações da superfície em (a) 150 vezes, (b) 5.000 vezes; ampliações na fratura em (c) 150 vezes, (d) 1.500 vezes	112
Figura 4.20 – Micrografias das partículas de sericina-alginato após bioadsorção de Cr(III). Ampliações da superfície em (a) 150 vezes, (b) 5.000 vezes e na fratura em (c) 150 vezes, (d) 1.500 vezes	112
Figura 4.21 – Micrografias das partículas de sericina-alginato após bioadsorção de Cr(VI). Ampliações da superfície em (a) 150 vezes, (b) 5.000 vezes e na fratura em (c) 150 vezes, (d) 1.500 vezes	113
Figura 4.22 – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva das partículas de sericina-alginato: (a) <i>in natura</i> , (b) contaminadas com Cr(III) e (c) contaminadas com Cr(VI)	114
Figura 4.23 – Mapeamento do elemento cromo por EDS sobre as superfícies das partículas de sericina-alginato: (a) contaminadas com Cr(III) com ampliação de 1.000 vezes e (b) contaminadas com Cr(VI) com ampliação de 1.500 vezes	116
Figura 4.24 – Espectros de FT-IR para as partículas de sericina-alginato <i>in natura</i> , contaminadas com Cr(III) e contaminadas com Cr(VI)	117
Figura 4.25 – Espectros de difração de raios X para as partículas de sericina-alginato <i>in natura</i> , contaminadas com Cr(III) e contaminadas com Cr(VI)	120
Figura 4.26 – Análises termogravimétricas (TG/DTG) e termodiferenciais (DTA) para as partículas de sericina-alginato: (a) <i>in natura</i> , (b) contaminadas com Cr(III) e (c) contaminadas com Cr(VI)	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Comparação entre adsorção física e adsorção química (adaptado de Ruthven, 1984).....	31
Tabela 3.1 - Detalhamento das técnicas empregadas na caracterização do bioadsorvente antes e após os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI).....	75
Tabela 4.1 - Parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais das cinéticas de bioadsorção de Cr(III) nas concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L ⁻¹	87
Tabela 4.2 - Parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais das cinéticas de bioadsorção de Cr(VI) nas concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L ⁻¹	94
Tabela 4.3 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio ajustados às isotermas experimentais de bioadsorção de Cr(III) obtidas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C.....	99
Tabela 4.4 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio ajustados às isotermas experimentais de bioadsorção de Cr(VI) obtidas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 55 °C.....	101
Tabela 4.5 – Comparação da capacidade máxima de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) em diferentes bioadsorventes.....	104
Tabela 4.6 – Grandezas termodinâmicas para a bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) em partículas de sericina-alginato.....	106
Tabela 4.7 – Áreas específicas das partículas de sericina-alginato antes e após bioadsorção de Cr(III) obtidas por fisissorção de N ₂	107
Tabela 4.8 – Propriedades das partículas de sericina-alginato obtidas por picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio.....	109
Tabela 4.9 – Diâmetro médio das partículas de sericina-alginato antes e após bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI).....	111
Tabela 4.10 – Percentuais mássicos dos elementos detectados por EDS para as partículas de sericina-alginato <i>in natura</i> e contaminadas com Cr(III) e Cr(VI).....	115
Tabela 4.11 – Principais picos de FT-IR das partículas de sericina-alginato <i>in natura</i> e contaminadas com Cr(III) e com Cr(VI).....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANA	Agência Nacional de Águas
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda biológica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
D-R	Dubinin–Radushkevich
DRX	Difração de raios X
DTA	Análise termodiferencial
DTG	Análise diferencial termogravimétrica
EC	Eletrocoagulação
ED	Eletrodiálise
EDS	Espectroscopia de raios X por energia dispersiva
FAO	<i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental
LEPA	Laboratório de Engenharia e Processos Ambientais
MEUF	Ultrafiltração auxiliada por micelas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
NF	Nanofiltração
PEUF	Ultrafiltração auxiliada por polímeros
pH _{ZPC}	pH do ponto de carga zero
RO	Osmose reversa
TG	Análise termogravimétrica
UF	Ultrafiltração
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2	Coeficiente de correlação	-
q_t	Quantidade adsorvida no instante de tempo t	mmol.g ⁻¹
t	Tempo	min
q_e	Concentração do íon metálico em equilíbrio na fase sólida	mmol.g ⁻¹
k_1	Constante cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem	min ⁻¹
Q_m	Quantidade máxima adsorvida no equilíbrio, obtida nos estudos de equilíbrio	mmol g ⁻¹
k_2	Constante cinética de adsorção de pseudossegunda ordem	g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹
α	Taxa inicial de adsorção do modelo de Elovich	mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹
β	Constante de dessorção do modelo de Elovich	g.mmol ⁻¹
k_i	Constante de difusão intrapartícula	mmol.g ⁻¹ .min ^{-0,5}
C	Parâmetro do modelo de difusão intrapartícula	mmol.g ⁻¹
F	Fração de adsorbato adsorvida em t do modelo de Boyd	-
Bt	Função matemática de F do modelo de Boyd	-
D_i	Coeficiente de difusão efetiva	cm ² .min ⁻¹
r	Raio médio da partícula de adsorvente, assumindo esfericidade	cm
C_0	Concentração inicial do adsorbato em solução	mmol.L ⁻¹
C_t	Concentração do adsorbato em solução no instante t	mmol.L ⁻¹
V	Volume de solução	L
m	Massa de adsorvente	g
C_i	Concentração do adsorbato no filme adjacente à superfície do adsorvente	mmol.L ⁻¹
K_{TM}	Coeficiente de transferência de massa da fase líquida	min ⁻¹
C_e	Concentração do íon metálico em equilíbrio na fase líquida	mmol.L ⁻¹
q_{max}	Quantidade máxima adsorvida conforme isoterma de Langmuir	mmol.g ⁻¹
K_L	Constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção	L.mmol ⁻¹
R_L	Fator de separação ou parâmetro de equilíbrio da isoterma de Langmuir	-
K_F	Constante de Freundlich, relacionada à capacidade de adsorção	(mmol.g ⁻¹). (L.mmol ⁻¹) ^{1/n}

n	Fator de heterogeneidade da isoterma de Freundlich relacionado à intensidade da adsorção	-
q_m	Capacidade de adsorção da isoterma de Dubinin–Radushkevich	mmol.g ⁻¹
K_D	Constante relacionada à energia de adsorção da isoterma de D-R	mol ² .J ⁻²
ε	Potencial de Polanyi	J.mol ⁻¹
R	Constante dos gases ideais	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	Temperatura	K
E	Energia livre média de adsorção por molécula de adsorbato	J.mol ⁻¹
ΔG^0	Varição da energia livre de Gibbs no estado padrão	kJ.mol ⁻¹
ΔH^0	Varição da entalpia no estado padrão	kJ.mol ⁻¹
ΔS^0	Varição da entropia no estado padrão	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
p/p^0	Pressão relativa	-
q_{N_2}	Quantidade de N ₂ adsorvida a certa pressão relativa	mol.g ⁻¹
n_m	Capacidade da monocamada	mol.g ⁻¹
C_{BET}	Parâmetro que indica a magnitude da energia de interação adsorvente-adsorbato na isoterma de BET	-
a_S	Área específica calculada pelo método BET	m ² .g ⁻¹
L	Constante de Avogadro	-
σ_m	Área média ocupada pela molécula de N ₂ na monocamada completa	m ²
ε_p	Porosidade do adsorvente	-
ρ_{ap}	Densidade aparente do adsorvente	g.cm ⁻³
ρ_{real}	Densidade real do adsorvente	g.cm ⁻³
ΔP	Pressão na interface	Pa
γ	Tensão superficial do mercúrio	mN.m ⁻¹
φ	Ângulo de contato do mercúrio	°
r^*	Raio do poro assumido como sendo cilíndrico	m
V_a	Volume da câmara da amostra do picnômetro	cm ³
V_e	Volume da câmara de expansão do picnômetro	cm ³
V_S	Volume do sólido sendo analisado por picnometria	cm ³
P_1	Pressão inicial elevada da câmara de expansão do picnômetro	Pa
P_2	Pressão final equalizada entre as câmaras do picnômetro	Pa
n'	Ordem de reflexão da Lei de Bragg	-

λ	Comprimento de onda dos raios X	nm
d	Espaçamento entre o conjunto de planos cristalinos	nm
θ	Ângulos para o quais ocorre difração (ângulos de Bragg)	°
D	Diâmetro médio das partículas de sericina-alginato	mm
C_S	Concentração de sericina em solução	g.L ⁻¹
m_f	Massa da placa de Petri com sericina após ficar em estufa	g
m_i	Massa da placa de Petri inicial (sem sericina)	g
V_{ser}	Volume de sericina adicionado à placa de Petri	mL
Abs	Absorbância lida no UV-Visível	-
$C_{Cr(VI)}$	Concentração de Cr(VI) em solução	mg.L ⁻¹
Q	Quantidade adsorvida no equilíbrio, obtida nos estudos de cinética	mmol g ⁻¹
DMR	Desvio médio relativo	%
N	Número de dados experimentais	-
q_{exp}	Quantidade íons adsorvida experimentalmente	mmol g ⁻¹
q_{pred}	Quantidade íons adsorvida predita pelos modelos	mmol g ⁻¹
C_f	Concentração final de adsorbato	mmol.L ⁻¹
$C_t(Ca^{2+})$	Concentração de cátions Ca ²⁺ liberados ao longo dos ensaios cinéticos	mmol.L ⁻¹

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	18
1.1	Motivação à Pesquisa.....	18
1.2	Objetivos.....	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1	Poluição da Água.....	21
2.2	Metais Tóxicos.....	21
2.3	Efluentes Contaminados com Cromo.....	23
2.3.1	Cr(III).....	24
2.3.2	Cr(VI).....	25
2.3.3	Especiação química.....	26
2.4	Métodos de Remoção de Metais Tóxicos.....	27
2.4.1	Precipitação química.....	27
2.4.2	Eletrocoagulação.....	27
2.4.3	Troca iônica.....	28
2.4.4	Filtração com membranas.....	28
2.4.5	Adsorção.....	29
2.5	Processo de Adsorção.....	30
2.5.1	Considerações gerais.....	30
2.5.2	Materiais adsorventes.....	32
2.6	Partículas de Sericina-Alginato e seu Potencial Uso como Bioadsorvente.....	36
2.6.1	Sericultura.....	36
2.6.2	Sericina.....	39
2.6.3	Alginato.....	43
2.6.4	Partículas de sericina-alginato.....	45
2.7	Avaliação do Processo de Adsorção.....	47
2.7.1	Modelos cinéticos.....	47
2.7.2	Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio.....	53
2.7.3	Estudo termodinâmico.....	57
2.8	Técnicas de Análises para Caracterização de Adsorventes.....	58
2.8.1	Fisissorção de nitrogênio.....	58
2.8.2	Porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio.....	59
2.8.3	Difração de raios X.....	61
2.8.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva.....	62
2.8.5	Microscopia ótica.....	63

2.8.6	Análises termogravimétricas e termodiferenciais	63
2.8.7	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier 64	
2.9	Considerações sobre a Revisão Bibliográfica.....	65
3	MATERIAL E MÉTODOS	66
3.1	Materiais e Equipamentos.....	66
3.1.1	Materiais.....	66
3.1.2	Equipamentos.....	67
3.2	Metodologia	67
3.2.1	Preparação das partículas de sericina-alginato.....	67
3.2.2	Preparação do adsorbato	71
3.2.3	Estudo cinético.....	72
3.2.4	Estudo do equilíbrio de bioadsorção: isothermas e grandezas termodinâmicas.....	73
3.2.5	Caracterização das partículas de sericina-alginato.....	74
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1	Especiação Química.....	76
4.2	Estudo Cinético.....	78
4.2.1	Efeito da concentração inicial e tempo de contato.....	78
4.2.2	Mecanismo de troca iônica na remoção do cromo.....	82
4.2.3	Modelagem da cinética de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI)	83
4.2.4	Considerações sobre as cinéticas de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) pelas partículas de sericina-alginato	96
4.3	Estudo do Equilíbrio de Bioadsorção	96
4.3.1	Efeito da temperatura	96
4.3.2	Modelagem das isothermas de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI).....	97
4.3.3	Comparação das capacidades de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato e em outros bioadsorventes	102
4.3.4	Obtenção das grandezas termodinâmicas	104
4.4	Caracterização do Material Bioadsorvente	107
4.4.1	Fisissorção de nitrogênio (método BET)	107
4.4.2	Picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio	109
4.4.3	Microscopia ótica (MO).....	111
4.4.4	Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS).....	111
4.4.1	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 116	
4.4.2	Difração de raios X (DRX)	120

4.4.3	Análises térmicas (TG/DTG e DTA).....	121
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	124
5.1	Conclusões	124
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	125
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Motivação à Pesquisa

Atualmente, o mundo enfrenta dificuldades relacionadas à quantidade e à qualidade das águas em decorrência da expansão industrial, do aumento populacional e da intensificação da urbanização. A poluição das águas é grande causadora de doenças e mortes no mundo e, assim, é um problema global crucial. Dentre os poluentes mais problemáticos destacam-se as espécies metálicas, cujo uso excessivo em práticas industriais e domésticas contamina as águas superficiais e o solo (TEOH et al., 2013). Apesar de alguns metais em baixas concentrações serem nutrientes necessários para manutenção da vida humana, o acúmulo destes no organismo pode atingir níveis tóxicos, causando alterações que podem prejudicar funções vitais.

O cromo, apesar de ser um micronutriente essencial, é um metal altamente tóxico e integra a lista de poluentes prioritários da Agência de Proteção Ambiental Americana (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA). De acordo com as diretrizes para água potável da Organização Mundial de Saúde (*World Health Organization* - WHO), o limite máximo permitido para cromo total é de $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ (WHO, 2011). As indústrias, especialmente as de galvanoplastia e de curtumes, lançam grandes quantidades de cromo em corpos receptores (TAN et al., 2015). Os tratamentos convencionais que vêm sendo aplicados para a remoção do cromo dos efluentes incluem: precipitação química (GUO et al., 2006); troca iônica (RENGARAJ et al., 2001); filtração por membranas (KORUS e LOSKA, 2009); eletrocoagulação (ÖLMEZ, 2009); extração por solventes (SENOL, 2004), dentre outros. Apesar da eficiência e utilidade, esses métodos são limitados pela geração de resíduo tóxico, alto custo e consumo energético elevado (TAN et al., 2015).

A adsorção é reconhecida como uma técnica eficaz e econômica no tratamento de efluentes contendo metais tóxicos e que oferece flexibilidade no projeto e operação. Além disso, caso o fenômeno seja reversível, os adsorventes podem ser posteriormente regenerados por processos de dessorção adequados (FU e WANG, 2011). Apesar de ser o material adsorvente mais popular e largamente empregado no tratamento de efluentes aquosos, o carvão ativado ainda tem seu preço elevado (BABEL e KURNIAWAN, 2003). Assim, além de carvões ativados derivados de resíduos de baixo custo (JUSOH et al. 2007), diferentes adsorventes têm sido investigados para a remoção de metais tóxicos, tais como: zeólitas naturais e sintéticas (VACA-MIER et al., 2001; EL-KAMASH, 2008); argilas (NASEEM e

TAHIR, 2001); alga marrom (DAVIS et al., 2003); fungos (KAPOOR e VIRARAGHAVAN, 1995); e lama vermelha (LÓPEZ et al., 1998).

O termo bioadsorção descreve a remoção de contaminantes pela ligação passiva a biomassa não viva (DAVIS et al., 2003). Este processo tem se mostrado altamente promissor e eficaz no tratamento de efluentes contendo metais (FU e WANG, 2011). Materiais bioadsorventes, tais como fungos, bactérias e algas, oferecem como principais vantagens o baixo custo e a alta disponibilidade. Biopolímeros macromoleculares, tais como quitosana, celulose e alginato, apresentam elevado potencial de bioadsorção de íons metálicos de soluções aquosas, devido aos seus altos teores de hidroxilas, aminas, e outros grupos funcionais ativos em suas cadeias moleculares (LIU et al., 2013).

A sericina é uma proteína macromolecular e globular que representa de 20 a 30 % da massa total do casulo do bicho-da-seda, mas que é removida no processo conhecido como degomagem durante o processamento de fios de seda. Grande parte da sericina removida é descartada junto aos efluentes, elevando os níveis de demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO) (GULRAJANI et al., 2009). Como a sericina representa uma fonte de material proteico natural, sua recuperação dos resíduos da sericultura acarretaria em benefícios ambientais e econômicos. Como atualmente o Paraná é o maior produtor nacional de casulos (PARANÁ, 2014), a alta disponibilidade de sericina no estado leva ao interesse em sua possível aplicação como bioadsorvente de metais tóxicos.

Apesar da natureza proteica da sericina, algumas de suas características limitam sua aplicação como bioadsorvente, tais como as fracas propriedades estruturais e alta solubilidade em água. Estas limitações podem ser contornadas por meio de reticulação, copolimerização e blenda com outros polímeros, possível graças à grande parte dos aminoácidos da sericina apresentarem fortes grupos polares, tais como hidroxila, carboxila e amino (DASH et al., 2009). As propriedades gelificantes do alginato, polímero natural extraído de algas marrons, fazem com que ele venha sendo extensivamente aplicado no encapsulamento de biomateriais, visando o aumento de suas capacidades de bioadsorção (FIOL et al., 2006).

A elevada disponibilidade de sericina no estado do Paraná, aliada à natureza proteica e possibilidade de polimerização deste material com o alginato, fazem com que partículas de sericina-alginato sejam vistas como um potencial bioadsorvente alternativo no tratamento de efluentes contendo íons de metais tóxicos. Recentemente, resultados promissores foram obtidos em estudos que avaliam a bioadsorção de diferentes metais usando partículas de sericina-alginato (DA SILVA et al., 2015b; LIMA et al., 2015; LIMA et al., 2016).

O foco desta dissertação está no estudo da bioadsorção de íons cromo como tecnologia alternativa para tratamento de efluentes e oferece expressiva contribuição. Primeiramente, porque a remoção de cromo é de grande interesse ambiental devido à sua ampla utilização e toxicidade. Segundo, a promitente utilização de partículas de sericina-alginato como bioadsorvente implica no reaproveitamento da sericina da indústria da seda, mitigando os impactos de seu descarte. Ademais, a investigação do processo de bioadsorção é fundamental para a compreensão dos mecanismos envolvidos na remoção dos íons cromo, que apresentam uma complexa química em solução.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta dissertação é a avaliação do processo de bioadsorção de cromo nos estados trivalente e hexavalente empregando partículas de sericina-alginato. Com esta finalidade, os seguintes objetivos específicos foram desenvolvidos:

- 1) Produção das partículas de sericina-alginato;
- 2) Estudo de especiação química do cromo, utilizando o programa *Visual MINTEQ*;
- 3) Estudo cinético da bioadsorção de cromo trivalente e hexavalente;
- 4) Estudo de equilíbrio para obtenção de isotermas de bioadsorção a diferentes temperaturas;
- 5) Determinação de grandezas termodinâmicas do processo de bioadsorção: variação de entalpia, entropia e energia de Gibbs;
- 6) Caracterização das partículas de sericina-alginato antes da bioadsorção de íons cromo;
- 7) Caracterização do complexo bioadsorvente-adsorbato após o processo de bioadsorção de cromo trivalente e hexavalente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos assuntos relacionados a esta pesquisa: problemática da poluição dos recursos hídricos por metais tóxicos; efluentes ricos em cromo; métodos de remoção de metais, incluindo a adsorção; avaliação do processo de adsorção em sistema estático; materiais adsorventes, incluindo partículas de sericina-alginato; e técnicas de análise para caracterização de adsorventes.

2.1 Poluição da Água

Segundo a Agência Nacional de Águas (2013), a demanda de água do Brasil no ano de 2010 foi de $2.373 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, registrando um aumento de 29 % se comparada à demanda de 2006. Este aumento se relaciona ao crescimento populacional, que provoca maiores demandas urbanas e industriais por água de qualidade, e que também impulsiona a demanda de irrigação, já que há a necessidade de produção de mais alimentos.

A população mundial triplicou no século XX, enquanto que o uso da água aumentou seis vezes impulsionado especialmente pela elevação da renda per capita. Estudos concordam que nas próximas décadas até dois terços da humanidade será afetada pela escassez de água (RIJSBERMAN, 2006). Segundo a Organização Mundial da Saúde (*World Health Organization - WHO*), 748 milhões de pessoas já não têm acesso à água potável de qualidade e estima-se que 1,8 bilhão de pessoas utilizem fontes de água contaminadas com fezes, causando impactos massivos à saúde da população (WHO, 2014).

Visto que a disponibilidade de água limpa é fundamental para uma série de desafios globais, como de enfermidades, pobreza, desnutrição e gestão sustentável dos recursos naturais, a adoção de uma gestão integrada da água é imperativa a fim de aumentar a sua produtividade (RIJSBERMAN, 2006). Inclui-se nessa abordagem, o controle de poluição, que é indispensável para se evitar o agravamento do quadro de deterioração da qualidade dos recursos hídricos. A poluição da água pode ser definida como qualquer alteração física, química, ou biológica na qualidade da água que tenha um impacto negativo nos organismos vivos. Dentre os tipos mais importantes de degradação da qualidade da água está a poluição por compostos inorgânicos (metais, não metais, ácidos e bases), que são tóxicos mesmo a baixas concentrações (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

2.2 Metais Tóxicos

Caracteristicamente, os metais geralmente têm massas específicas maiores que as dos não metais, sendo que aqueles com massa específica superior a $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ são denominados

“metais pesados” (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). Atualmente, o termo metal tóxico inclui os metais pesados e também metais individuais e compostos metálicos que afetam negativamente a saúde das pessoas (ESTADOS UNIDOS, 2015). A poluição do meio ambiente por elementos metálicos pode acontecer naturalmente, por exemplo, pela erosão de depósitos superficiais de minerais metálicos, bem como a partir de atividades antrópicas, tais como mineração, fundição, combustão de combustíveis fósseis e aplicações industriais de metais. Neste último caso, as indústrias de galvanoplastia e de produção de catalisadores, plásticos e lubrificantes empregam metais em suas atividades. O transporte de metais nos ecossistemas terrestre e aquático leva frequentemente à inserção destes na cadeia alimentar, que tem os seres humanos em seu topo (NORDBERG et al., 2007).

Os elementos metálicos são encontrados em todos os organismos vivos e exercem uma variedade de funções. Eles podem ser elementos estruturais, estabilizadores de estruturas biológicas, componentes de mecanismos de controle (e.g., nervos e músculos), e, em particular, são ativadores ou componentes de sistemas redox. Dessa forma, alguns metais são elementos essenciais e a deficiência destes implica em prejuízos às funções biológicas vitais (NORDBERG et al., 2007). É sabido que alguns elementos metálicos essenciais, como sódio, cálcio, magnésio e potássio, pertencem à categoria dos macronutrientes, sendo requeridos pelo corpo humano em quantidades maiores que daqueles elementos categorizados como micronutrientes. Estes últimos são necessários em quantidades diminutas, geralmente inferiores a 100 mg por dia, e incluem os metais vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, cobre, zinco e molibdênio. Apesar de seu caráter imprescindível às estruturas biológicas, os metais essenciais podem ser tóxicos em concentrações superiores àquelas necessárias para suas funções biológicas (FRAGA, 2005). No caso dos metais que não possuem funções essenciais reconhecidas, manifestações tóxicas podem ser provocadas até mesmo se assimilados em quantidades vestigiais. A toxicidade dos metais se dá devido à interferência com sistemas bioquímicos celulares, por exemplo, interações nos grupos sulfidrilas (–SH) das enzimas e competição com outros metais essenciais como cofatores de enzimas. Vários dos metais tóxicos possuem longos tempos biológicos de meia vida e, com isso, tendem a se acumular no organismo (NORDBERG et al., 2007). Mercúrio, cádmio e chumbo são os três principais metais não essenciais reconhecidos por sua toxicidade (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981).

Considerando que os elementos metálicos influenciam direta e indiretamente o funcionamento do organismo humano, podendo causar doenças agudas e crônicas, o controle do lançamento de metais tóxicos e a remoção destes das águas residuais é um dos grandes

desafios do século XXI (VOLESKY, 2001). No âmbito internacional, a WHO, juntamente com a Agência de Proteção Ambiental Americana (*United States Environmental Protection Agency* – USEPA) se destacam pela proteção da saúde humana e do meio ambiente. Nos programas regulatórios de qualidade de água da USEPA, listam-se 126 poluentes prioritários e significativos, dentre os quais se incluem 13 metais: antimônio, arsênio, berílio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, selênio, prata, tálio e zinco (ESTADOS UNIDOS, 2012). No Brasil, as condições e padrões de lançamento de efluentes são estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 357 de 2005 (BRASIL, 2005) e da Resolução nº 430 de 2011 (BRASIL, 2011).

A remoção e/ou recuperação de metais é interessante não somente pelas ameaças que representam à saúde e ao meio ambiente, mas também pelo aspecto econômico e tecnológico, já que alguns metais têm disponibilidade limitada e, por isso, é economicamente atrativo recuperá-los de efluentes industriais e outras soluções aquosas.

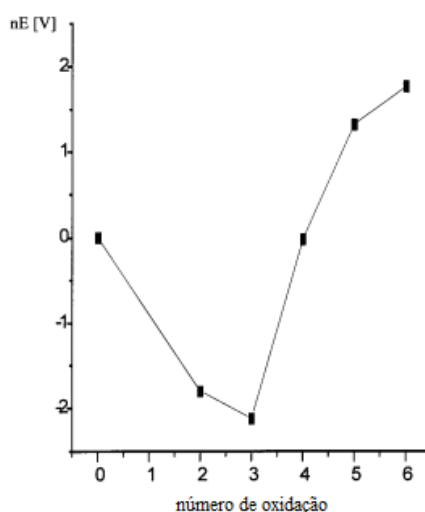
2.3 Efluentes Contaminados com Cromo

Neste trabalho será avaliado o cromo, metal que foi descoberto no ano de 1797 pelo químico francês Louis Vauquelin e que tem seu nome associado às cores brilhantes de seus compostos. A pedra preciosa esmeralda e algumas variedades de rubi devem suas colorações a traços de cromo. O cromo é o vigésimo primeiro elemento mais abundante da crosta terrestre. Apesar de serem conhecidos 40 minerais contendo cromo, o único com importância econômica é a cromita. Na natureza, a cromita apresenta composição variável, porém sua fórmula química ideal é $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ e deve conter cerca de 46 % de cromo (NRIAGU e NIEBOER, 1988). O Cazaquistão e a África do Sul concentram juntos aproximadamente 90 % dos recursos mundiais de cromo. As reservas de cromo (medidas e indicadas em Cr_2O_3) nestes países são de 230 milhões e 200 milhões de toneladas, respectivamente. A Índia concentra ainda 54 milhões de toneladas. A participação brasileira é modesta: em torno de 0,11 % das reservas e 1,87 % da oferta mundial de cromita (BRASIL, 2014).

Dentre as indústrias que usam compostos de cromo, destacam-se as de galvanoplastia, curtimento de couro, acabamento de metais, fitas magnéticas, pigmentos, proteção de madeira, fabricação de produtos químicos, equipamentos elétricos e eletrônicos, catálise e assim por diante. O descarte dos efluentes dessas indústrias leva ao aumento considerável da concentração de cromo nas águas, apesar da aplicação de tecnologias de controle a várias fontes de poluição, fazendo com que a contaminação por metais tóxicos perdure como um grave problema ambiental (MOHAN e PITMAN JR, 2006).

O cromo pode existir em diversas formas químicas com números de oxidação variando entre 0 e VI; contudo, apenas o cromo trivalente [Cr(III)] e o cromo hexavalente [Cr(VI)] são estáveis o suficiente para ocorrer no ambiente. O diagrama de Frost apresentado na Figura 2.1 expõe a estabilidade relativa dos estados oxidativos do cromo. Nota-se que o Cr(III) é o mais estável, sendo que energia considerável é necessária para convertê-lo em estados oxidativos inferiores ou superiores. Adicionalmente, o potencial redox altamente positivo do Cr(VI) em solução ácida indica que esta espécie é um oxidante forte e instável na presença de doadores de elétrons (KOTASÍ e STASICKA, 2000).

Figura 2.1 - Diagrama de Frost para espécies de cromo em solução ácida



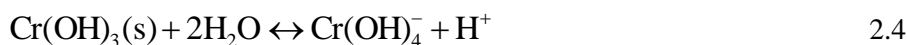
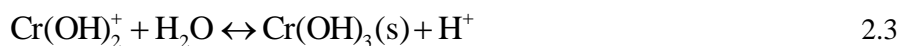
Fonte: adaptado de Shriver et al. (1994)

2.3.1 Cr(III)

O Cr(III) é um elemento traço essencial para o metabolismo dos mamíferos. Constatou-se que esta espécie é responsável por reduzir os níveis de glicose (juntamente com a insulina) e de colesterol ruim no sangue. O Cr(III) também auxilia no desenvolvimento muscular e é adicionado à suplementos alimentares (MOHAN e PITTMAN JR, 2006). Apesar disso, o Cr(III) pode causar reações alérgicas na pele e câncer no caso de exposição prolongada (EVANGELOU, 1998). No Brasil, o CONAMA estabelece o padrão de lançamento de efluentes de Cr(III) como sendo $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

Reporta-se que o Cr(III) forma diversas espécies de hidróxidos, incluindo espécies mononucleares, CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_4^- , espécies neutras, Cr(OH)_3^0 , e espécies poli nucleares, $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ e $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Entretanto, estas duas últimas espécies ocorrem em quantidades insignificantes à temperatura ambiente e baixas concentrações (SPERLING et al.,

1992). Na ausência de agentes complexantes, exceto H₂O ou OH⁻, a distribuição do Cr(III) se dá segundo as Equações 2.1 a 2.4 (KOTAŠ e STASICKA, 2000):



2.3.2 Cr(VI)

Enquanto que o Cr(III) é insolúvel e imóvel em condições ambientes, os compostos de Cr(VI) apresentam alta solubilidade e mobilidade, e por isso, são até 500 vezes mais tóxicos. As formas mais solúveis, móveis e tóxicas do Cr(VI) nos solos são os íons cromato (CrO₄²⁻) e dicromato (Cr₂O₇²⁻). A exposição aguda a Cr(VI) provoca náusea, diarreia, dermatite, hemorragia interna e problemas respiratórios. A inalação pode causar intoxicação aguda, irritação e ulceração do septo nasal e asma. A ingestão pode afetar as funções dos rins e do fígado. O contato com a pele pode resultar em envenenamento sistêmico ou queimaduras severas, e interferência com a cicatrização de cortes ou arranhões. Se não houver tratamento imediato, pode levar a ulceração e severas dermatites de contato crônicas. A exposição dos olhos a Cr(VI) pode causar danos permanentes (MOHAN e PITTMAN JR, 2006). A elevada periculosidade do Cr(VI) faz com que seu nível total nos efluentes mais rigorosamente seja regulado do que o nível de Cr(III). A legislação brasileira estabelece o padrão de lançamento do Cr(VI) como sendo de 0,1 mg.L⁻¹ (BRASIL, 2011).

O Cr(VI) apresenta-se em solução aquosa principalmente na forma das espécies: H₂CrO₄, HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ e Cr₂O₇²⁻. O H₂CrO₄ é um ácido forte e em pH superior a 1 suas formas desprotonadas prevalecem, sendo que as relações estequiométricas e de equilíbrio para estas espécies são apresentadas nas Equações 2.5 a 2.7:



Na faixa de pH das águas naturais (entre 4 e 9) espera-se encontrar os ânions HCrO₄⁻, CrO₄²⁻ e Cr₂O₇²⁻. No entanto, as espécies de Cr(VI) são prontamente reduzidas às formas trivalentes na presença de doadores de elétrons, tais como material orgânico ou espécies

inorgânicas reduzidas, que são onipresentes no meio ambiente. O impacto toxicológico do Cr(VI) se origina da formação de radicais livres durante a sua redução a Cr(III) ocorrendo no interior das células. A presença de Cr(III) em concentrações significativas pode causar efeitos adversos adicionais, devido à elevada capacidade desta espécie em coordenar vários compostos orgânicos, resultando na inibição de algumas metaloenzimas. Além disso, as propriedades tóxicas do Cr(VI) derivam da possibilidade de livre difusão através de membranas celulares e também da sua ação como agente oxidante (KOTAŚ e STASICKA, 2000)

2.3.3 Especiação química

A presença e a concentração das espécies de cromo nos efluentes dependem especialmente dos compostos de cromo que foram aplicados ao processo industrial. Além disso, a variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos presentes nestes efluentes e o pH do meio influenciam a solubilidade, sorção e reações redox das espécies de cromo. Como já explicitado, a toxicidade, mobilidade e biodisponibilidade do cromo dependem fundamentalmente do estado oxidativo em que se apresenta. Consequentemente, o conhecimento detalhado de cada espécie é essencial para avaliar adequadamente os efeitos desse metal (KOTAŚ e STASICKA, 2000).

A análise de especiação química fornece informações das concentrações individuais das várias espécies químicas de dado elemento. Os diagramas de especiação química relacionam valores de pH com as espécies químicas presentes em solução aquosa e, consequentemente, indicam as faixas de pH nas quais há formação de compostos metálicos sólidos. A precipitação do metal em estudo acarreta em interpretações equivocadas na avaliação do processo de adsorção, já que faz com que a concentração do metal em solução se reduza não por este ter sido adsorvido, mas por se encontrar precipitado no meio. Por isso, a análise prévia da especiação química de dado metal é essencial para determinação da faixa de pH que deve ser evitada nos ensaios em que se deseja ter unicamente a adsorção.

Os cálculos que envolvem o equilíbrio químico dos elementos em solução são bastante complexos. Dessa forma, recorre-se a programas computacionais disponíveis para determinação dos diagramas de especiação química com base em banco de dados termodinâmicos. Dentre estes programas, tem-se *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting* (PUIGDOMENECH, 2004), *Chemical Equilibria in Aquatic Systems - CHEAQS* (VERWEIJ, 2015) e *Visual MINTEQ* (GUSTAFSSON, 2013).

2.4 Métodos de Remoção de Metais Tóxicos

A emissão de poluentes no meio ambiente pode ser minimizada por dois métodos, nomeadamente, medidas de prevenção de poluição e tratamento de resíduos. As medidas de prevenção são adotadas na própria fonte de emissão, antes que os poluentes adentrem o complexo ecossistema. Essa abordagem envolve processos de síntese mais limpos, tecnologias mais avançadas, reciclagem de resíduos, uso de catalisadores melhores e, de forma geral, toda tecnologia que se integra aos processos gere menos resíduos. A segunda abordagem envolve o tratamento dos resíduos que foram inevitavelmente gerados. A combinação dos dois métodos garante que o lançamento de poluentes no meio ambiente seja o menor e menos perigoso possível (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006).

No caso de metais tóxicos, o controle de emissão deve ser realizado preferencialmente na fonte, já que é difícil acompanhar o destino destes compostos após serem lançados e passarem a prejudicar o ecossistema (VOLESKY, 2001). Os tratamentos de resíduos convencionais que têm sido mais empregados a fim de reduzir ou minimizar a quantidade, concentração e perigos associados ao despejo de cromo incluem os processos de precipitação química, eletrocoagulação, troca iônica e separação por membranas (ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e eletrodialise) (TAN et al., 2015). Recentemente, o processo de adsorção passou a ser investigado como alternativa a estes tratamentos convencionais.

2.4.1 Precipitação química

O método de precipitação química é tradicionalmente o mais empregado para a remoção de cromo de água e efluentes. Substâncias químicas reagem com os íons metálicos para formar precipitados insolúveis que, na forma de lama química, podem ser separados da água por sedimentação ou filtração. A lama química deve ser disposta como resíduo perigoso de acordo com a NBR 10004 (PARGA et al., 2005; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004) e este grave problema de disposição constitui a principal limitação do método de precipitação química (MOHAN e PITMAN JR, 2006). A adição de coagulantes, tais como alume, sais de ferro e polímeros orgânicos, pode favorecer a remoção de metais tóxicos pela técnica de precipitação de hidróxidos (FU e WANG, 2011).

2.4.2 Eletrocoagulação

O processo de eletrocoagulação (EC) oferece considerável potencial para a remoção de substâncias iônicas em solução e, sendo de natureza eletroquímica, não requer a adição de substâncias químicas como a coagulação exige. Na EC, a oxidação eletrolítica dos ânodos metálicos gera cátions metálicos polivalentes, que reagem com o OH^- produzido no cátodo,

formando hidróxidos insolúveis e solúveis que, respectivamente, adsorvem e reagem com os poluentes da solução (PARGA et al., 2005). Dentre as desvantagens da técnica de EC têm-se a necessidade de substituição regular dos eletrodos devido à sua dissolução, altos custos com eletricidade e a possibilidade de formação de películas de óxido impermeáveis no cátodo (MOLLAH et al., 2001).

2.4.3 Troca iônica

Resinas de troca iônica, tanto as sintéticas quanto as naturais, têm a habilidade específica de trocar seus cátions com metais presentes em efluentes. Elas têm sido largamente aplicadas para a remoção de metais, pois oferecem alta capacidade de tratamento, alta eficiência de remoção e cinética rápida. Apesar de algumas resinas naturais oferecerem baixo custo, abundância e boa capacidade de troca catiônica, atualmente o uso destas ainda é inferior ao de sintéticas, cuja eficiência na remoção de metais pesados é superior (FU e WANG, 2011). Se comparada à precipitação química, a troca iônica é vantajosa, pois recupera o valor do metal, é seletiva, produz menor volume de lama química e atende as especificações de descarte rigorosas (RENGARAJ et al., 2001). O principal limitante do processo de troca iônica ainda é seu elevado custo operacional (MOHAN e PITTMAN JR., 2006).

2.4.4 Filtração com membranas

As tecnologias de filtração com diferentes tipos de membranas apresentam elevado potencial para a remoção de metais tóxicos, pois têm alta eficiência, fácil operação e economia de espaço (FU e WANG, 2011). Entretanto, o maior problema é a formação de incrustações nas membranas, que prejudica o tratamento de efluentes.

2.4.4.1 Ultrafiltração

A ultrafiltração (UF) é uma técnica de membranas que opera a baixas pressões e que isolada não é adequada para a remoção de íons metálicos, já que o tamanho dos poros das membranas de UF são maiores que dos íons dissolvidos. Assim, foram desenvolvidas as técnicas de ultrafiltração auxiliada por micelas (MEUF), que se baseia na adição de surfactantes aos efluentes a serem tratados, e a ultrafiltração auxiliada por polímeros (PEUF), que usa polímeros solúveis em água como agentes complexantes. Após o bombeamento através da membrana de UF, o material retido deve ser tratado visando à recuperação dos íons metálicos e dos aditivos, que contribuem com grande parte dos custos operacionais da técnica (FU e WANG, 2011).

2.4.4.2 *Osmose reversa*

O processo de osmose reversa (RO) usa uma membrana semipermeável, permitindo ao fluido que está sendo purificado passar através dela submetido à pressão suficiente para superar a pressão osmótica, enquanto rejeita os contaminantes (PADILLA e TAVANI, 1999). A técnica de RO é responsável por mais de 20 % da capacidade mundial de dessalinização. Contudo, apesar da crescente popularidade da RO no tratamento de efluentes e dos estudos recentes para sua aplicação na remoção de metais pesados, os sistemas de RO ainda não foram amplamente aplicados (FU e WANG, 2011).

2.4.4.3 *Nanofiltração*

A nanofiltração (NF) é o processo intermediário entre a UF e a RO. NF é uma tecnologia promissora para a remoção de íons de metais pesados de efluentes, devido à sua alta eficiência de separação a pressões de operação relativamente baixas (FU e WANG, 2011).

2.4.4.4 *Eletrodialise*

A eletrodialise (ED) é uma técnica que usa membranas de troca iônica. Na sua operação convencional, membranas de troca catiônica e de troca aniônica são posicionadas alternadamente entre um ânodo e um cátodo. Duas soluções são utilizadas, sendo que uma é diluída enquanto a outra é concentrada pelo movimento dos íons de uma para a outra, usando como força motriz o campo elétrico imposto pelos eletrodos (LAMBERT et al., 2006).

2.4.5 **Adsorção**

Os métodos convencionais (precipitação, eletrocoagulação, troca iônica, filtração com membranas, dentre outros), apesar da ampla utilização, apresentam uma ou mais limitações, tais como baixa eficiência, custo alto de capital e/ou operacional, produção de lama tóxica ou outros resíduos secundários, dependência de reagentes, e elevado consumo energético. Além disso, estes métodos são mais eficazes na remoção de metais presentes em altas concentrações (usualmente maiores que 100 mg.L^{-1}) (MOHAN e PITTMAN JR., 2006). A fim de superar estas limitações, processos efetivos, econômicos, de fácil implementação e ecologicamente corretos têm sido investigados. A adsorção desponta como um dos métodos mais eficazes para a remoção de metais em baixas concentrações.

A eficácia da adsorção do metal cromo em carvão ativado já provou ser elevada (NATALE et al., 2015). Contudo, a generalização do uso deste material é restrita devido aos altos preços dos carvões convencionais e comerciais. Além disso, carvões ativados requerem

agentes complexantes a fim de melhorar seu desempenho na remoção de materiais inorgânicos, o que encarece ainda mais o tratamento (WU et al., 2008). Conseqüentemente, nos últimos anos tem se intensificado o interesse por adsorventes alternativos de baixo custo e com alta disponibilidade para a remoção de metais tóxicos. Dentre os adsorventes alternativos que têm sido avaliados na remoção de íons cromo incluem-se: óxidos de titânio (ZHANG e ZHANG, 2014; DEBNATH e GOSH, 2008); quitina do camarão (FABBRICINO et al., 2013); serragem (KARTHIKEYAN et al., 2005); cascas (BISHNOI et al., 2004); alga marrom (BERTAGNOLLI et al., 2014); zeólitas naturais (PANSINI et al., 1991); argilominerais (KHAN et al., 1995; DULTZ et al., 2012); cinzas de bagaço de cana (GUPTA e ALI, 2004); lama vermelha (GUPTA et al., 2001; PRADHAN et al., 1999), resíduos de pneus (ENTEZARI et al., 2005), entre outros.

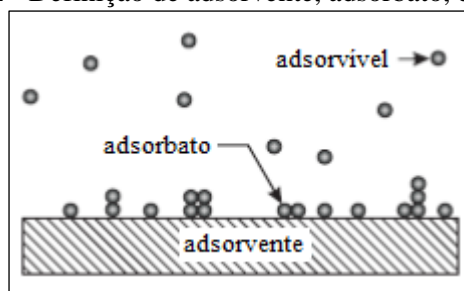
2.5 Processo de Adsorção

2.5.1 Considerações gerais

Há mais de um século reconhece-se a habilidade de alguns sólidos de remover corantes de soluções ou a utilização de carvão vegetal para retirar odores indesejados de uma corrente de ar. Apesar destes fenômenos não serem bem compreendidos até o início do século XX, eles representam o nascimento da tecnologia de adsorção, que prevalece como método de purificação e separação de gases e líquidos até hoje. De fato, a tecnologia continua evoluindo com aplicações novas e mais sofisticadas (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define a adsorção como o enriquecimento de um ou mais componentes sobre a camada interfacial de um material adsorvente. O material no estado adsorvido é chamado de adsorbato, e aquele que ainda pode ser adsorvido da fase fluida é chamado de adsorvível ou adsorptivo, conforme Figura 2.2 (SING et al., 1985).

Figura 2.2 - Definição de adsorvente, adsorbato, e adsorvível



Fonte: adaptado de Butt et al. (2003)

As moléculas gasosas ou líquidas adsorvíveis são atraídas até a superfície de adsorção devido à existência de forças atrativas não compensadas. Estas forças são balanceadas quando o fenômeno de adsorção ocorre (THOMAS e CRIITTENDEN, 1998). Enquanto o termo adsorção denota o processo no qual as moléculas adsorvíveis são transferidas e se acumulam na camada interfacial, o termo dessorção denota o processo contrário, no qual a concentração adsorvida diminui (SING et al., 1985).

Dependendo da força de interação entre as espécies que estão sendo adsorvidas e o sólido adsorvente, podem-se diferenciar dois tipos principais de adsorção: adsorção física, ou fisissorção, e adsorção química, ou quimissorção. Apesar de esta diferenciação ser conceitualmente útil, existem vários casos intermediários que não são passíveis de serem categorizados claramente (RUTHVEN, 1984). A Tabela 2.1 apresenta as características gerais que diferem a adsorção física da adsorção química:

Tabela 2.1 - Comparação entre adsorção física e adsorção química (adaptado de Ruthven, 1984)

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (menor que 2 a 3 vezes o calor latente de vaporização)	Alto calor de adsorção (maior que 2 a 3 vezes o calor latente de vaporização)
Não específica	Altamente específica
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies adsorvidas	Pode haver dissociação
Significativo somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma faixa ampla de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, mas pode haver polarização do adsorbato	Transferência de elétrons com formação de ligações entre adsorbato e adsorvente

As forças envolvidas na adsorção física são relativamente fracas, incluindo forças de van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas compreendendo polarização, dipolos, e quadrupolos. Enquanto as forças de van der Waals sempre contribuem com a adsorção, as interações eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorvente com estrutura iônica, como zeólitas (RUTHVEN, 1984). A energia liberada na adsorção de um gás é próxima ao calor de condensação deste, normalmente entre 10 e 40 kJ.mol⁻¹ (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). Como a energia da fisissorção é baixa, normalmente esse tipo de adsorção é estável apenas a temperaturas menores que 150 °C, e é rápida e reversível,

podendo o adsorbato ser removido sem alterações pela redução de pressão (INGLEZAKIS e POULOPOULOS, 2006; ADAMSON e GAST, 1997).

A quimissorção envolve a formação de ligações químicas entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente (RUTHVEN, 1984). O compartilhamento ou troca de elétrons leva a maiores energias de adsorção e maior especificidade química, distinguindo qualitativamente a adsorção química da adsorção física. Pode haver dificuldades na remoção de gases quimissorvidos e a dessorção pode ser acompanhada de alterações químicas. Devido à sua natureza, a quimissorção é limitada a uma monocamada, ao contrário da adsorção física, que pode se manifestar em multicamadas que podem se formar até mesmo sobre uma camada já quimissorvida (ADAMSON e GAST, 1997). A adsorção química pode ser lenta, já que requer que as moléculas possuam uma energia de ativação suficiente para superar a barreira energética a fim de serem adsorvidas (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). É possível para um gás ser primeiramente adsorvido fisicamente para então, mais lentamente, se envolver em alguma reação química com a superfície adsorvente. Em baixas temperaturas, a quimissorção pode chegar ao ponto de ser tão lenta que apenas a fisissorção é observada, ao passo que em altas temperaturas, a fisissorção é baixa e apenas a quimissorção ocorre (ADAMSON e GAST, 1997).

2.5.2 Materiais adsorventes

Visto que o principal requisito para uma separação ser economicamente viável é o emprego de um adsorvente com seletividade, capacidade de adsorção e vida útil suficientemente altas, a seleção do material adsorvente adequado é geralmente o primeiro passo no desenvolvimento de um processo adsortivo (RUTHVEN, 1984). Cada material possui características próprias, como porosidade, distribuição de poros e natureza de suas superfícies adsortivas. Individualmente ou em conjunto, essas características influenciam o processo de separação (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

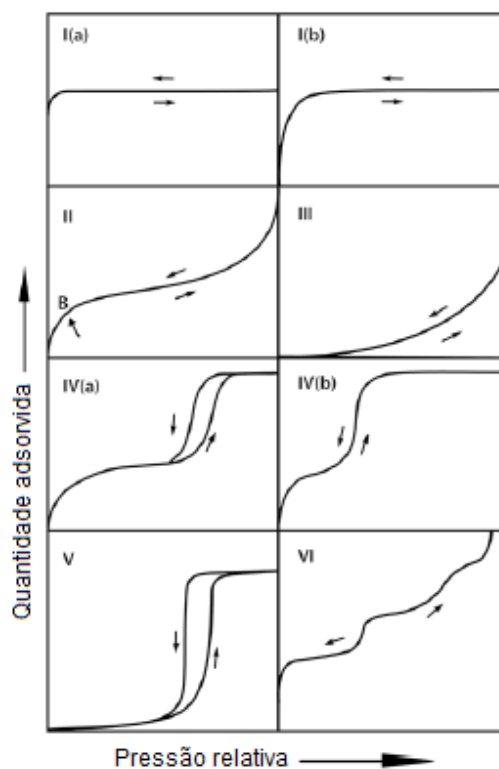
Para ser eficaz, o material adsorvente deve possuir boas propriedades mecânicas, tal como resistência ao atrito, e boas propriedades cinéticas, sendo capaz de transferir moléculas rapidamente aos sítios de adsorção. Na maioria das aplicações, o adsorvente será regenerado após o uso e é desejável que esta etapa seja conduzida de forma eficiente e sem danos às propriedades mecânicas e adsortivas (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). Adicionalmente, é interessante que o adsorvente tenha grande área específica, já que quanto maior sua área maior a sua capacidade de adsorção (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). A área interna dos adsorventes é distribuída em poros, cujos tamanhos estão relacionados à acessibilidade das

moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente. A IUPAC estabelece a seguinte classificação dos poros de acordo com seus tamanhos (THOMMES et al., 2015):

- Microporos: poros com larguras que não excedem 2 nm;
- Mesoporos: poros com larguras entre 2 e 50 nm;
- Macroporos: poros com larguras maiores que 50 nm.

A área específica e a distribuição dos poros de adsorventes são tradicionalmente determinadas pelo método de fisissorção de nitrogênio. Neste método, quantifica-se o N_2 adsorvido a diferentes pressões relativas de equilíbrio (p/p_0), sendo p_0 a pressão de saturação do adsorvível na temperatura em que as medições foram feitas. As isotermas de fisissorção são mais convenientemente apresentadas na forma gráfica com a plotagem da quantidade adsorvida versus a pressão relativa de equilíbrio. Na Figura 2.3 tem-se a classificação das isotermas de fisissorção proposta pela IUPAC (THOMMES et al., 2015):

Figura 2.3 - Tipos de isotermas de fisissorção



Fonte: adaptado de Thommes et al. (2015)

A isoterma reversível do Tipo I é tipicamente observada em adsorventes microporosos com superfície externa relativamente pequena (por exemplo, zeólitas e carvão ativado). Materiais microporosos dispendo principalmente de microporos estreitos (de largura < 1 nm) fornecem isotermas do Tipo I(a). Já o Tipo I(b) é dado por materiais com distribuição de

tamanho de poros mais ampla, incluindo microporos mais largos e mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm). A isoterma do Tipo II, que não apresenta limite de adsorção como a do Tipo I, caracteriza adsorventes não porosos ou macroporosos. Seu primeiro ponto de inflexão (B) corresponde à conclusão da cobertura da monocamada, seguida pela adsorção em multicamadas. Tal como a do Tipo II, a isoterma do Tipo III é fornecida por sólidos não porosos ou macroporosos, porém neste caso as interações adsorvente-adsorbato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas encontram-se agrupadas em torno dos sítios mais favoráveis da superfície. A isoterma do Tipo IV é característica de adsorventes mesoporosos, nos quais a adsorção inicial em mono e multicamadas é seguida pela condensação nos poros. Um aspecto típico da isoterma do Tipo IV é o platô final de saturação. Para a isoterma do Tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada de histerese, que ocorre, por exemplo, para a adsorção de nitrogênio a 77 K em poros cilíndricos de largura maior que ~ 4 nm. Têm-se isotermas do Tipo IV(b) quando as larguras dos mesoporos do sólido são inferiores ao valor crítico ou caso os mesoporos sejam cônicos ou cilíndricos com extremidades fechadas. A isoterma do Tipo V indica interações relativamente fracas entre adsorvente-adsorbato. A isoterma do Tipo VI representa uma adsorção camada por camada em superfícies altamente uniformes e não porosas (THOMMES et al., 2015).

Visando elevadas capacidades de remoção de íons cromo de efluentes, geralmente são selecionados adsorventes tradicionais, como carvão ativado (KHEZAMI e CAPART, 2005), alumina (REICH e KORETSKY, 2011) e zeólitas sintéticas (DERAVANESIYAN et al., 2015). Porém, os altos preços dos adsorventes tradicionais têm impulsionado a busca por adsorventes alternativos de baixo custo e de fácil acesso. O uso de materiais biológicos como bioadsorventes tem despertado grande interesse, com o emprego tanto de biomassa não viva, como cascas e lignina, quanto de biomassa viva, como fungos, bactérias, leveduras e algas (SRIVIDYA e MOHANTY, 2009). A utilização da bioadsorção para a remoção de metais tóxicos de soluções diluídas tem rendido resultados encorajadores (MOHAN e PITTMAN JR., 2006).

2.5.2.1 *Bioadsorventes*

Na remoção de metais por bioadsorção, os íons metálicos são captados para o interior da estrutura celular seguido de sorção sobre os sítios de ligação biomoleculares, que estão naturalmente presentes e funcionais mesmo em biomassa não viva. Sendo assim, a remoção dos íons é independente do metabolismo biológico, caracterizando a bioadsorção como uma captação passiva. Entretanto, caso a remoção dos íons envolva a passagem metabólica ativa

através da membrana celular para a célula, tem-se a captação ativa. A combinação das captações passiva e ativa é chamada de bioacumulação (MOHAN e PITTMAN JR, 2006).

O emprego da bioadsorção para a remoção de metais de efluentes é vantajoso, pois os materiais bioadsorventes ou são abundantes, ou então são resíduos de operações industriais ou agrícolas (VOLESKY, 2001). Contudo, a maioria dos estudos em bioadsorção ainda se encontra na fase teórica e experimental. Adicionalmente, o processo requer maior investigação no sentido da regeneração do bioadsorventes e recuperação dos íons metálicos. Bioadsorventes típicos são derivados de três fontes principais: biomassa não viva, como cascas; biomassa de algas; e biomassa microbiana, e.g. bactérias, fungos e leveduras (FU e WANG, 2011).

Por exemplo, Moussavi e Batikbin, (2010) utilizaram pó de cascas de pistache, resíduo agrícola amplamente disponível em seu país (Irã), para a bioadsorção de Cr(VI) de efluentes industriais e obtiveram máxima capacidade de adsorção de 116,3 mg.g⁻¹. Por sua vez, Wu et al. (2008) verificaram capacidade máxima de adsorção de Cr(III) de 17,97 mg.g⁻¹, utilizando como bioadsorvente lignina, que é largamente descartada pela indústria de papel.

No caso da biomassa de algas, esta é renovável e se prolifera abundantemente nas áreas litorâneas. Se usada como bioadsorvente oferece uma série de vantagens, incluindo alta disponibilidade, baixo custo, alta capacidade de adsorção de metais e qualidade razoavelmente regular (FU e WANG, 2011). Yun et al. (2001) investigaram a bioadsorção de Cr(III) em biomassa de alga marrom *Ecklonia* sp. protonada com o intuito de modelagem do desempenho da bioadsorção. Experimentalmente, os autores constataram que o grupo carboxílico foi o sítio de ligação dos íons cromo na faixa de pH de 1 a 5 e que, quanto maior o valor do pH, maior a remoção de Cr(III).

As células de fungos, mortas ou vivas, também apresentam notável capacidade de remoção de metais tóxicos de água/efluentes. Os processos industriais fermentativos que usam fungos podem ser fornecedores em potencial de biomassa barata visando à remoção de íons metálicos (MOHAN e PITTMAN JR., 2006). Resultados de Tunali et al. (2005) mostram que a biomassa do fungo *Neurospora crassa* pré-tratada com ácido acético pode ser usada como bioadsorvente de baixo custo, eficaz e facilmente cultivável para a remoção de espécies Cr(VI) de soluções aquosas. Os resultados indicaram que o *N. crassa* pode ser regenerado utilizando solução de NaOH a 10 mmol.L⁻¹, obtendo até 95 % de recuperação do Cr(VI), e também pode ser reutilizado cinco vezes em ciclos consecutivos de adsorção-dessorção.

A utilização de bactérias como bioadsorvente também tem sido muito estudada devido à sua onipresença, habilidade de crescimento em condições controladas e tamanho pequeno, o

que promove elevada área superficial e maior velocidade de bioadsorção (MOHAN e PITTMAN JR., 2006). Loukidou et al. (2004) investigaram a bioadsorção de cromo usando biomassa bacteriana de *Aeromonas caviae*. Os dados de equilíbrio foram mais bem ajustados pela isoterma de Langmuir e o modelo cinético de pseudossegunda ordem descreveu adequadamente a maior parte do processo de bioadsorção.

Nos últimos anos, a afinidade da proteína da seda sericina por metais tem sido estudada. Chen et al. (2011) avaliaram o emprego de sericina em pó como bioadsorvente para a remoção seletiva de ouro e obtiveram capacidade de bioadsorção de 1 mmol.g^{-1} . Kwak et al. (2013) avaliaram a remoção de Cr(VI) empregando grânulos de sericina submetidos à reticulação química com solução 2 % (V/V) de glutaraldeído dissolvido em metanol e etanol. A capacidade máxima de adsorção obtida empregando-se metanol foi de $33,76 \text{ mg.g}^{-1}$. Além disso, nos ensaios de dessorção com solução de NaOH houve recuperação de 73,19 % do Cr(VI) adsorvido. Apesar dos resultados deste estudo, é importante destacar que o uso do glutaraldeído não é indicado, pois é não ecológico e é carcinogênico por natureza (JOSHI et al., 2014).

2.6 Partículas de Sericina-Alginato e seu Potencial Uso como Bioadsorvente

A sericina é um subproduto da indústria têxtil, descartado em sua maior parte junto aos seus efluentes (LAMBONI et al., 2015). Este fato, somado à comprovada capacidade da sericina de se ligar a íons metálicos, faz desta proteína um promissor bioadsorvente de baixo custo, porém eficiente, para a remoção de metais tóxicos. Nesta seção, serão apresentadas informações fundamentais em relação à sericina e à sua blenda com o biopolímero alginato, objetivando a produção de partículas de sericina-alginato com propriedades melhoradas para serem utilizadas como bioadsorvente de íons cromo.

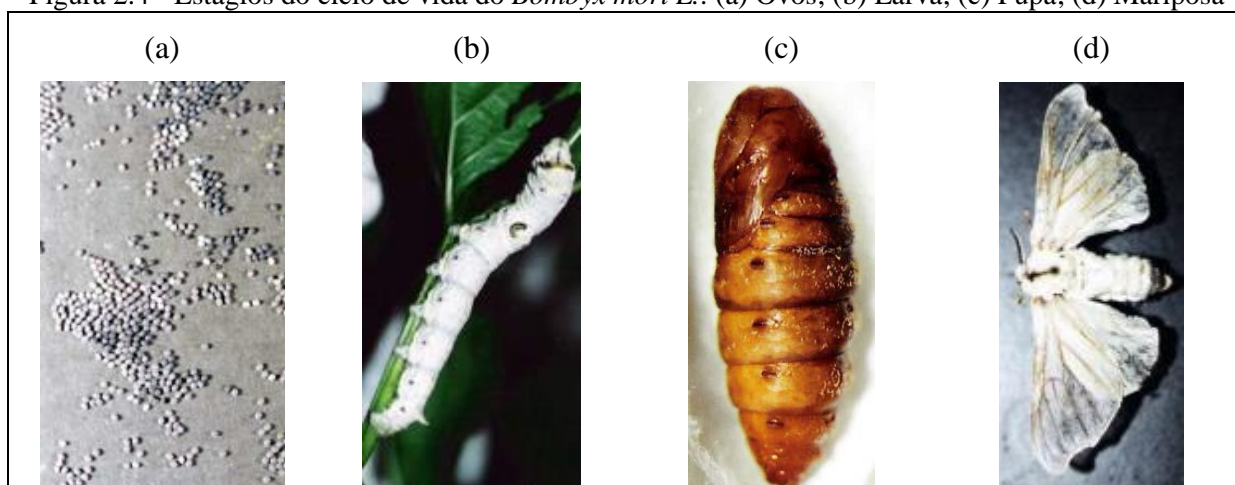
2.6.1 Sericultura

A seda é produzida por seres vivos membros da classe Aracnídea (com mais de 30.000 espécies de aranhas) e por vários vermes da ordem Lepidóptera, que inclui ácaros, borboletas e traças. A seda é sintetizada pelas células epiteliais especializadas que revestem as glândulas destes organismos (VEPARI e KAPLAN, 2007). Os casulos da espécie domesticada *Bombyx mori* L. (Lepidóptera:Bombycidae) são cultivados pelo homem para o fornecimento de fibras de seda há mais de 4.000 anos (CHEN et al., 2012). O *Bombyx mori* L. (*B. mori*) contribui com 95 % da produção total de fios de seda utilizada nas confecções de diferentes tipos de tecidos e é conhecido como bicho-da-seda da amoreira (*Morus sp.*), por se alimentar exclusivamente desta planta (BRASIL, 2013).

A sericicultura é uma atividade que abrange tanto o cultivo de amoreiras quanto a produção de casulos *B. mori*. Segundo a Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (*Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO*), a produção mundial de casulos do bicho-da-seda secos no ano de 2013 foi de aproximadamente 564 mil toneladas. Levando em conta a produção média entre 2003 e 2013, os maiores produtores mundiais de casulos do bicho-da-seda secos foram ordenadamente: China Continental, Índia, Uzbequistão e Brasil (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS, 2015). No Brasil, a sericicultura foi introduzida no ano de 1848 no Rio de Janeiro (BRANCALHÃO, 2005). Na safra 2013/2014, o Paraná produziu em torno de 2,2 toneladas de casulos verdes, representando 86,4 % do total nacional, e se manteve como o estado maior produtor brasileiro. Em menor escala, casulos verdes foram produzidos nos estados de São Paulo (9,4 %), Mato Grosso do Sul (4,1 %) e Santa Catarina (0,02 %) (PARANÁ, 2014).

O *B. mori* sofre metamorfose completa durante seu ciclo de vida, com grande variação em termos fisiológicos, morfológicos e de alimentação. A Figura 2.4 expõe os quatro estágios distintos do *B. mori*: ovo, larva, pupa e mariposa. No estágio inicial, 12 a 15 dias depois da deposição dos ovos pelas mariposas fêmeas, larvas muito pequenas eclodem. No final da fase de alimentação, que dura de 30 a 40 dias, as larvas já totalmente desenvolvidas iniciam o processo de fiação do casulo. Os órgãos de fiação de seda consistem em duas glândulas grandes, situadas lateralmente ao longo das larvas, que sintetizam a seda líquida que, quando expelida, se torna fio na presença do ar (NASKAR et al., 2014).

Figura 2.4 - Estágios do ciclo de vida do *Bombyx mori* L.: (a) Ovos; (b) Larva; (c) Pupa; (d) Mariposa

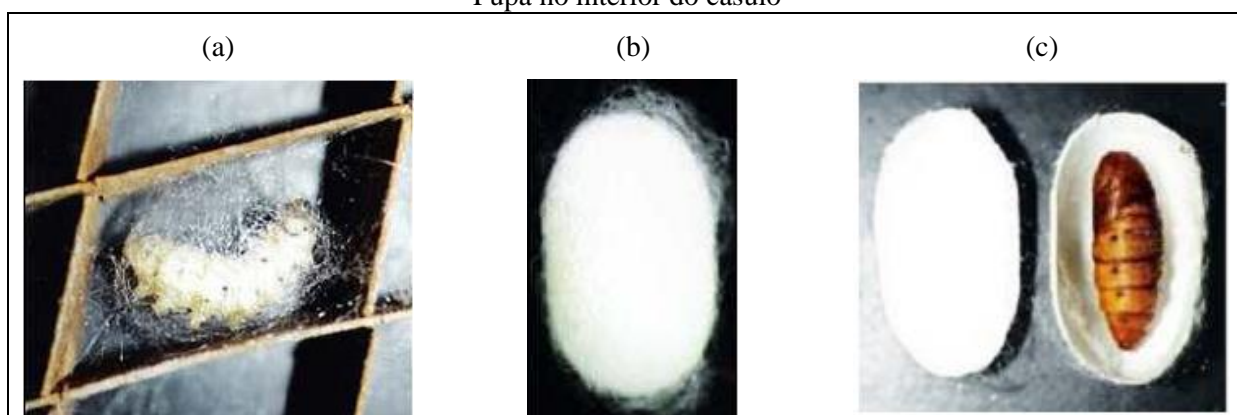


Fonte: Brancalhão (2005)

O processo de fiação do casulo leva de 2 a 4 dias e é apresentado na Figura 2.5. Inicialmente, uma forma de concha frouxa é enrolada pelo o bicho-da-seda em torno de si,

seguida por uma fiação mais consistente e compacta, com o bicho-da-seda envolvido no casulo. Após 3 dias de fiação, a larva troca de pele pela última vez e se transforma em pupa, entrando em um estágio de hibernação dentro do casulo. Os tamanhos dos casulos *B. mori* variam entre 30 e 35 mm e podem se apresentar em diferentes cores, como branco, amarelo claro, amarelo vivo, e tons esverdeados. Após 15 a 20 dias de hibernação, *B. mori* já no estágio de mariposa emerge dos casulos. Na fase adulta, as mariposas botam os ovos algumas semanas depois de copularem, dando início a uma nova geração (NASKAR et al., 2014).

Figura 2.5 - (a) Fiação do casulo em armação de papelão, denominada bosque; (b) Casulo formado; (c) Pupa no interior do casulo



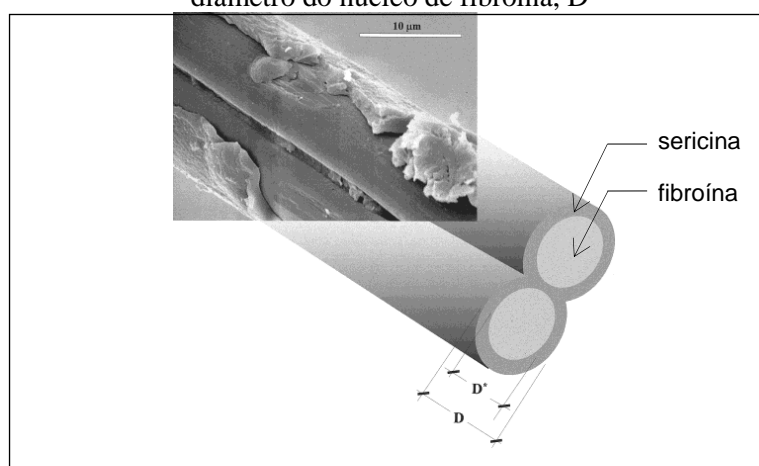
Fonte: Brancalhão (2005)

O casulo verde produzido é composto pela casca exterior onde se encontra a seda bruta e pela pupa em seu interior. Na indústria da seda, os casulos verdes são coletados e submetidos à secagem, objetivando a morte da pupa e evitando sua metamorfose em mariposa, cuja emergência provoca rompimento do fio de seda. Além disso, a secagem também elimina a umidade excessiva dos casulos (HOLANDA, 2007). O casulo do bicho-da-seda é um material compósito de multicamadas formado por filamentos duplos contínuos de seda (fibroína) unidos por uma goma de seda (sericina), conforme Figura 2.6 (ZHANG et al., 2013).

A fibroína é uma proteína fibrosa natural, hidrofóbica e cuja estrutura semicristalina age como um reforço e fornece força e rigidez para a seda. A sericina é um polímero amorfo que atua como uma cola para manter a integridade estrutural das fibras e dos casulos (CHEN et al., 2012). Como a sericina atua como uma cola dos filamentos de seda, a maior parte desta proteína deve ser removida durante a produção de seda crua. De acordo com Zhang (2002), o processamento de 400 mil toneladas de casulos secos gera em torno de 50 mil toneladas de sericina, o que representa 12,5 % da massa de casulos processada. Desta forma, considerando

que, segundo a FAO (2015), no ano de 2013 a produção mundial de casulos secos foi de 564 mil toneladas, aproximadamente 70,5 mil toneladas de sericina foram produzidas naquele ano apenas. Atualmente, a maior parte da sericina é descartada nos efluentes de processamento da seda, resultando em altos níveis de DQO e gerando contaminações ambientais. Sendo assim, a recuperação e reciclagem da sericina acarretariam benefícios econômicos e sociais significativos (ZHANG, 2002).

Figura 2.6 - Micrografia SEM do filamento de seda do *B. Mori*, identificando os núcleos de fibroína unidos por sericina. A representação esquemática do filamento define seu diâmetro aparente, D , e o diâmetro do núcleo de fibroína, D^*



Fonte: adaptado de Pérez-Rigueiro et al. (2001)

2.6.2 Sericina

2.6.2.1 Extração da sericina

As propriedades biológicas, composição e tamanho molecular da sericina dependem da forma na qual ela é obtida (DA SILVA et al., 2014a). A sericina pode ser removida ou extraída dos casulos do bicho-da-seda por vários métodos. Primeiramente, pode-se obter a sericina diretamente da glândula do bicho-da-seda; todavia, a baixa produtividade inviabiliza este procedimento em níveis comerciais. Industrialmente a sericina é removida do casulo pelo processo termoquímico convencional conhecido como “degomagem” (ZHANG, 2002).

No processo de degomagem, o casulo é submerso em água fervente, usualmente com adição de sais ou detergentes a fim de aumentar a eficiência de remoção da sericina, que é altamente solúvel em água quente (PÉREZ-RIGUEIRO, 2001). Contudo, a posterior separação destes aditivos da sericina é difícil e o sabão residual pode causar problemas em aplicações futuras da sericina. Além disso, durante o processo de extração, o tratamento agressivo pode levar à desnaturação da sericina, o que eventualmente leva a propriedades

biofísicas inferiores (DASH et al., 2009). A degradação da sericina pode ser minimizada pela extração empregando soluções de ureia com 2-mercaptoetanol (BME) (TAKASU et al., 2002). Porém, antes da sericina ser usada, é necessário o processo dispendioso e demorado de diálise para a remoção das substâncias químicas adicionadas.

Até o momento, o método de extração com água quente é o mais econômico e amplamente aceito. Este método é simples, não requer a adição de químicos, e a sericina pode ser usada diretamente após a extração sem nenhuma etapa extra de purificação. Apesar da extração em água quente causar a degradação da sericina, alterando significativamente sua distribuição de massa molar para a faixa entre 17 e 250 kDa (kilodaltons), essa distribuição ainda é alta o suficiente para a aplicação da sericina como polímero natural (OH et al. 2011).

Tomadon (2011) e da Silva et al. (2013) avaliaram a extração de sericina com água por três métodos distintos: extração em chapa de aquecimento, em micro-ondas e em autoclave. Os resultados indicaram que a extração realizada com o equipamento autoclave, nas condições de pressão manométrica de 1 kgf.cm^{-2} (120 °C) por 40 minutos, foi o método mais favorável à extração de sericina.

2.6.2.2 *Propriedades da sericina*

A sericina envolve as fibras de fibroína em camadas adesivas sucessivas e contribui com a formação do casulo, constituindo de 20-30 % de sua massa total (WU et al., 2007). A sericina é uma proteína macromolecular, natural e hidrofílica, cujo peso molecular varia entre 10 até 310 kDa. A maioria dos 18 tipos de aminoácidos que constituem a sericina possui cadeias laterais fortemente polares, como hidroxila, carboxila e grupos amino. Adicionalmente, até 70 % destes aminoácidos são hidrofílicos, o que pode explicar a alta solubilidade e capacidade de absorção de água da sericina. A sericina é especialmente rica em ácido aspártico (~19 %) e serina (~32 %), que tem elevado conteúdo de grupos hidroxila. O alto teor de serina está possivelmente relacionado às propriedades funcionais e físico-químicas da sericina (WU et al., 2007).

Sinohara e Asano (1967) avaliaram o conteúdo de carboidratos da sericina e constaram a presença de glucosamina, galactosamina, monose e galactose. Reporta-se que a sericina apresenta ponto isoelétrico em pH de aproximadamente 3,5. Desta forma, a superfície da proteína se encontra carregada positivamente em baixo pH devido à protonação dos grupos funcionais superficiais. Acima do pH de 3,5, a superfície é carregada negativamente pelos grupos amino e carboxílicos (CHEN et al., 2011).

A estrutura secundária de uma proteína é determinada pelo conjunto de ângulos diedros, que define a orientação espacial da estrutura peptídica, e a presença de ligações de hidrogênio específicas (PELTON e McLEAN, 2000). A estrutura secundária da sericina *in natura* consiste de estruturas tanto aleatória quanto folha- β , correspondentes às regiões amorfa e cristalina, respectivamente. O elevado teor de estrutura aleatória faz com que a sericina se comporte como um material amorfo e frágil no estado seco (LAMBONI et al., 2015; CHEN et al., 2011).

A cristalinidade da sericina e, por consequência sua estabilidade física, podem ser melhoradas por métodos como os de congelamento/descongelamento ou de precipitação com solventes orgânicos, que induzem a agregação da proteína e a transição de estruturas aleatórias para folhas- β menos solúveis (LAMBONI et al., 2015). Estes métodos promovem a separação, ou fracionamento, da solução de sericina em partes com peptídeos de alta massa molar e de baixa massa molar.

Por congelamento/descongelamento, ocorre a separação de fases após o descongelamento, sendo que os peptídeos de baixa massa molar se mantêm dissolvidos na fase aquosa enquanto que aqueles de maior massa molar, insolubilizados, podem ser separados por filtração (DA SILVA et al., 2013).

No método de precipitação com solventes orgânicos, a polaridade do meio é reduzida com a adição de solventes orgânicos, que possuem polaridade inferior à da água. Isso faz com que a sericina, originalmente solúvel no meio aquoso, tenha sua solubilidade reduzida. Desta forma, frações da sericina podem ser separadas na forma de precipitados (WU et al., 2007).

Oh et al. (2011) extraíram sericina empregando autoclave a 120 °C por 60 minutos e adicionaram etanol à solução quente de sericina, levando à precipitação fracionada da sericina hidrofóbica e, simultaneamente, à remoção daquela de baixa massa molar. Os autores verificaram que a sericina precipitada com etanol apresenta maior viscosidade e que os grânulos formados a partir dela têm maior resistência à compressão. Wu et al. (2007) também adicionaram etanol à solução de sericina; entretanto, conduziram a precipitação a temperatura refrigerada abaixo de 4 °C, a fim de minimizar a desnaturação da proteína em etanol. Através da técnica de dicroísmo circular, os autores observaram que a conformação randômica da sericina diminuiu após o tratamento com etanol, levando ao aparecimento de estruturas folhas- β .

Tomadon (2011) avaliou dois métodos de fracionamento: o método de precipitação utilizando os solventes orgânicos metanol, etanol e isopropanol, em três diferentes proporções volumétricas [1:1; 2:1; 3:1] (álcool:solução de sericina), e o método de

congelamento/descongelamento. O autor concluiu que esta última técnica é mais vantajosa, visto que não requer o uso de agentes químicos nem a etapa adicional para a remoção destes. De maneira semelhante, da Silva et al. (2013) avaliaram concentrar a solução de sericina por meio de aquecimento em estufa, congelamento/descongelamento e precipitação em etanol na proporção volumétrica 1:1. Os resultados mostraram que o processo de fracionamento por congelamento/descongelamento foi o que forneceu maior concentração final de sericina em solução.

2.6.2.3 Aplicações da sericina

A sericina é resistente à oxidação, antibacteriana, resistente ao UV, absorve e libera umidade facilmente e é biodegradável (TAO et al., 2005). As propriedades da sericina têm feito com que ela seja vista como uma fonte valiosa de proteína natural (WU et al., 2007). Além do emprego na área têxtil, a sericina tem aplicabilidade em produtos alimentícios (MASAHIRO et al., 2000), cosméticos (SIQIN et al., 2003) e farmacêuticos (WANG et al., 2007), bem como na manufatura de biomateriais (NAGURA et al., 2001). Os peptídeos de sericina de baixa massa molar (≤ 20 kDa) são usados especialmente para cosméticos; enquanto que os peptídeos de sericina de alta massa molar (≥ 20 kDa) são principalmente empregados como biomateriais médicos, compostos poliméricos, biomembranas funcionais, hidrogéis, entre outros (ZHANG, 2002).

O potencial de aplicação da sericina, contudo, é limitado pela sua natureza gelatinosa e a ampla faixa de pesos moleculares que fazem com que esta proteína forme filmes frágeis e estruturas tridimensionais difíceis de serem construídas (DASH et al., 2009). As fracas propriedades estruturais da sericina, somadas à sua alta solubilidade em água, impossibilitam seu emprego em processos adsorptivos em larga escala. Estas limitações são comuns à maioria bioadsorventes de baixo custo e vêm sendo contornadas por meio da encapsulação destes materiais em matrizes poliméricas.

A encapsulação em matriz polimérica, tal como poliacrilamida, polissulfonas ou alginato de cálcio, é tida como uma das alternativas mais promissoras para melhorar a eficiência de adsorção de biomateriais (FIOL et al., 2006). No caso da sericina, as cadeias laterais polares permitem sua fácil reticulação, copolimerização e mistura (blenda) com outros polímeros, formando partículas bioadsorventes com propriedades combinadas e melhoradas (DASH et al., 2009).

As resistências mecânica e química das partículas formadas pela técnica de encapsulação dependem essencialmente da matriz polimérica escolhida, sendo que o alginato

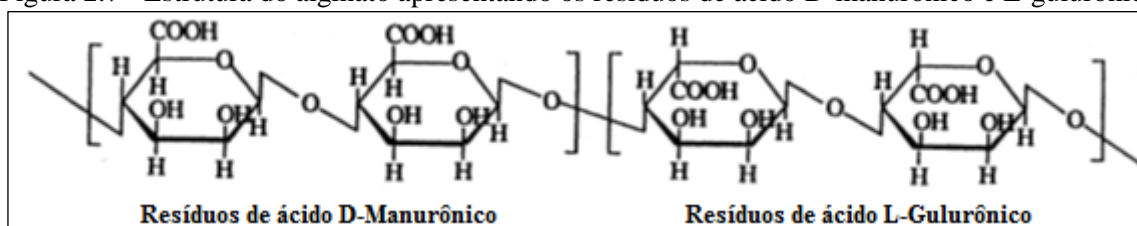
de sódio vem sendo o biopolímero mais extensivamente investigado nos estudos de bioadsorção. Este interesse dado ao alginato de sódio se deve às suas propriedades notórias, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, viscosidade e capacidade de gelificação (BAI e ABRAHAM, 2003).

2.6.3 Alginato

O ácido algínico, ou alginato, é biopolímero natural que tem sido muito aplicado na indústria de biotecnologia. Alginatos comerciais são extraídos, sobretudo, de três espécies de alga marrom: *Laminaria hyperborea*, *Ascophyllum nodosum* e *Macrocystis pyrifera*. Em todas estas algas, o alginato é principal polissacarídeo presente e chega a representar 40 % do peso seco (GOMBOTZ e WEE, 1998).

O alginato é um polissacarídeo linear não ramificado, que contém quantidades variáveis de resíduos de ácido β -D-manurônico (M) com ligações do tipo 1-4 e de ácido α -L-gulurônico (G), conforme Figura 2.7 (GOMBOTZ e WEE, 1998).

Figura 2.7 - Estrutura do alginato apresentando os resíduos de ácido D-manurônico e L-gulurônico

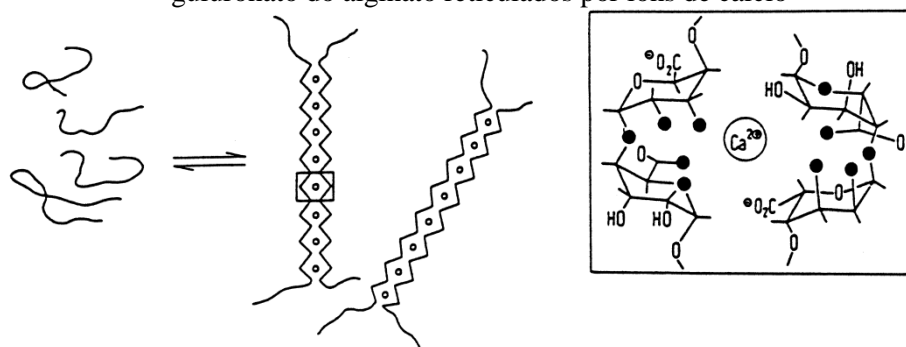


Fonte: adaptado de MacGregor e Greenwood (1980) apud Gombotz e Wee (1998)

Os resíduos podem variar em composição e sequência e são dispostos em um padrão de blocos ao longo da cadeia. A composição e a extensão da sequência e o peso molecular determinam as propriedades físicas do alginato. A variabilidade molecular é dependente do organismo e tecido do qual o alginato é extraído (GOMBOTZ e WEE, 1998).

Grânulos de alginato podem ser preparados pela extrusão de uma solução de alginato de sódio na forma de gotas em uma solução de reticulação bivalente, tal como Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+} . A formação de gel com a reticulação dos polímeros se dá principalmente pela troca de íons de sódio do ácido gulurônico com os cátions bivalentes. Neste processo, os blocos de ácido gulurônico são empilhados formando a estrutura característica de “caixa de ovo”, conforme Figura 2.8 (GOMBOTZ e WEE, 1998).

Figura 2.8 - Representação esquemática da associação em caixa de ovo das sequências de L-guluronato do alginato reticulados por íons de cálcio



Fonte: Gombotz e Wee (1998)

Além de suas propriedades gelificantes, o alginato é largamente empregado devido à sua não toxicidade, biodegradabilidade e alta biocompatibilidade (CUADROS et al., 2015). O alginato é muito usado na indústria de alimentos e de bebidas como agente espessante, agente gelificante e estabilizante coloidal (GOMBOTZ e WEE, 1998). Estudos também relatam a aplicação do alginato como dispositivo de liberação controlada de drogas (KIM e LEE, 1992) e como meio de cultura celular (CUADROS et al., 2015). Adicionalmente, o alginato em si apresenta potencial de uso como bioadsorvente de metais tóxicos, já que é reconhecida a sua capacidade de ligação com íons metálicos, sendo que a troca iônica envolve essencialmente os grupos carboxílicos da molécula de alginato (PAPAGEORGIU et al., 2006).

Papageorgiou et al. (2008) utilizaram alginato de sódio extraído da alga marrom *Laminaria digitata* de alta razão M/G e prepararam grânulos de alginato de cálcio para avaliar a remoção de Cu^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas individuais e binárias. Os autores obtiveram capacidades máximas de adsorção de Cu^{2+} e Cd^{2+} de 1,5 e 2,09 mmol.g^{-1} , respectivamente, e confirmaram que o alginato *L. digitata* é um material promissor para a remoção de metais tóxicos.

Apesar do potencial uso do alginato em si como bioadsorvente, ele é empregado principalmente como agente de imobilização, especialmente no encapsulamento de biomateriais, como já citado. Geralmente, os resíduos industriais e agrícolas com potencial para serem usados como bioadsorventes apresentam os inconvenientes de serem frágeis e não apresentarem formato uniforme (FIOL et al., 2006). A imobilização dos biomateriais em grânulos de alginato de cálcio aprimora a eficiência de bioadsorção, visto que os bioadsorventes resultantes possuem as propriedades combinadas do biopolímero e do biomaterial e pode funcionar de maneira similar a um trocador iônico ou resina quelante (SILLEROVÁ et al., 2015).

SilleroVá et al. (2015) investigaram a remoção de Cr(VI) por bioadsorção utilizando borra de cervejaria e resíduos de uva encapsulados em grânulos de alginato de cálcio. Estes autores comprovaram o aumento das eficiências de bioadsorção empregando os biomateriais encapsulados quando comparadas às eficiências obtidas quando usados *in natura*. Visando maiores porcentagens de remoção de íons Cr(VI) de solução, a encapsulação em grânulos de alginato também tem sido aplicada a consórcios bacterianos (SAMUEL et al., 2013) e fungos (PREETHA e VIRUTHAGIRI, 2007).

As propriedades gelificantes, biocompatibilidade e biodegradabilidade do alginato, sugerem o emprego deste polissacarídeo na formação de blendas com a sericina, com o intuito de melhorar suas propriedades indesejáveis (como fragilidade e alta solubilidade) e favorecer sua utilização como bioadsorvente alternativo de metais tóxicos.

2.6.4 Partículas de sericina-alginato

Na literatura, ainda são poucos os trabalhos que envolvem o encapsulamento de sericina em alginato. A maioria dos estudos recentes é voltada para aplicações biomédicas da sericina, devido às suas propriedades biológicas atraentes. Por exemplo, Wantanasiri et al. (2014) investigaram a produção de micropartículas de sericina-alginato, visando a liberação controlada de sericina com efeitos biológicos em local alvo. Os autores empregaram a técnica de pulverização eletro hidrodinâmica, para a qual soluções de sericina e alginato foram inicialmente misturadas em diferentes proporções para formação de soluções homogêneas. Aplicada uma alta voltagem, o campo elétrico forçou a extrusão desta blenda de sericina/alginato através da agulha de uma seringa, havendo a sua dispersão na forma de gotas finas em uma solução de CaCl_2 (2,5 % m/V). Sob agitação magnética constante, formaram-se as micropartículas de sericina-alginato, que então foram centrifugadas, lavadas duas vezes com água desionizada e congeladas a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ antes do processo de liofilização. Aquelas micropartículas de tamanho médio entre 264-284 μm foram armazenadas a $4\text{ }^\circ\text{C}$. Os autores reportaram que a eficiência da encapsulação de sericina em alginato por esta técnica de pulverização eletro hidrodinâmica ficou em torno de 84-89 %.

Khampieng et al. (2015) avaliaram a produção de nanopartículas de sericina-alginato por emulsificação seguida de reticulação interna com o intuito de formular géis de uso tópico para liberação estável de sericina com ação anti-inflamatória. Soluções de alginato e sericina foram misturadas em solução aquosa de carbonato de cálcio a 5 % (m/V) usando um Ultra Turrax. A solução obtida foi então vertida sobre uma mistura de óleo de parafina e Span® 80 a 1 % (V/V), e misturada para permitir a formação das nanopartículas. A reticulação destas

nanopartículas ocorreu em seguida com a adição da mistura de óleo de parafina e ácido acético glacial e agitação contínua. Por fim, as nanopartículas foram recolhidas por centrifugação e lavadas com isopropanol. Os autores concluíram que a carga de sericina utilizada na fabricação das nanopartículas afeta o tamanho destas e a liberação de sericina.

Os laboratórios de Engenharia Ambiental (LEA) e de Engenharia e Processos Ambientais (LEPA) da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (FEQ-UNICAMP) também têm pesquisado a incorporação de fármacos em partículas de sericina-alginato. A metodologia que tem sido empregada na produção das partículas consiste da extração física da sericina, seguida de fracionamento por congelamento/descolamento, reticulação iônica por gotejamento por bomba peristáltica das blendas de sericina e alginato em solução de cloreto de cálcio 3 % (m/V) sob agitação constante, e, por fim, reticulação térmica das partículas. Da Silva et al. (2015d) e Vidart et al. (2015) avaliaram a incorporação do fármaco diclofenaco de sódio em partículas de sericina-alginato. Os primeiros autores obtiveram eficiência de incorporação próxima a 90 %, e os últimos observaram melhoras morfológicas e de encapsulação quando foram empregadas as blendas de sericina ao invés de usar apenas alginato para a produção das partículas. Complementarmente, da Silva et al. (2015c) investigaram a cinética de liberação de diclofenaco de sódio incorporado nas partículas de sericina-alginato, simulando o pH do suco gástrico e do sistema entérico. Os resultados demonstraram que a incorporação nas partículas pode proteger o diclofenaco de sódio da degradação ácida e melhorar a sua liberação em meio entérico.

Recentemente, a aplicação das partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo para a remoção de metais tóxicos passou a ser investigada no LEA e no LEPA em parceria com a Universidade Estadual de Maringá, pelo grupo de pesquisa no qual o presente trabalho se insere. Da Silva et al. (2014b) investigaram a composição da blenda de sericina e alginato, variando a proporção de alginato (1 %, 2 % e 3 % m/V) adicionado à solução de sericina (2,5 % m/V), bem como o processo de reticulação iônica, realizado em solução aquosa e alcóolica de CaCl_2 a 3 % (m/V), seguido por reticulação térmica a 105 °C. O gotejamento em solução alcóolica e a reticulação térmica favoreceram a formação de partículas com menores solubilidades em água, fator fundamental para a aplicação como bioadsorvente. Posteriormente, da Silva et al. (2015b) avaliaram a aplicação desta mesma gama de partículas, porém submetidas a reticulação térmica a 40, 100, 125 e 150 °C, na bioadsorção de íons cobre e zinco. Os autores constataram que aquelas partículas de composição 2,5 % de sericina e 2 % de alginato, gotejadas em solução alcóolica de CaCl_2 , e

reticuladas a 100 °C forneceram a melhor combinação de características e capacidade de bioadsorção. Foi observada maior afinidade das partículas pelos íons Cu^{2+} do que Zn^{2+} , obtendo reduções máximas das concentrações destes íons de 78 % e 65,2 %, respectivamente.

Partículas de sericina-alginato (2,5 % de sericina e 2 % m/V de alginato) produzidas por reticulação iônica em solução aquosa de CaCl_2 e submetidas a reticulação térmica a 100 °C tiveram a afinidade metálica investigada por Lima et al. (2015). A ordem de afinidade encontrada para diferentes íons foi de: $\text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+$. A maior capacidade de bioadsorção foi obtida para o íon Cd^{2+} , cujo estudo cinético demonstrou a eficiência das partículas de sericina-alginato material na remoção de Cd^{2+} de soluções aquosas.

Os resultados promissores recém-obtidos pelo grupo de pesquisa com o emprego das partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo de metais tóxicos encorajam maiores estudos na área. Conforme teste de afinidade realizado por Lima et al. (2015), o cromo foi, depois do cádmio, o metal de maior afinidade com as partículas de sericina-alginato e sabe-se que sua remoção de efluentes industriais é de grande interesse ambiental devido à sua toxicidade. Estes fatos somados aos atrativos do emprego das partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo, já que ambos os materiais são biodegradáveis, de baixo custo e com capacidade de se ligar aos íons metálicos, fazem com que a investigação do processo de bioadsorção de cromo empregando partículas de sericina-alginato seja relevante e por isso, objetivo principal do presente trabalho.

2.7 Avaliação do Processo de Adsorção

Fundamentalmente, os processos de adsorção em geral são avaliados preliminarmente em sistema estático através da investigação da cinética de adsorção, do estudo do equilíbrio de adsorção a diferentes temperaturas e também da determinação de parâmetros termodinâmicos. Esta seção discorrerá sobre estas etapas de avaliação do processo em sistema estático e, aqui, será empregado o termo adsorção, já que os conceitos abordados se aplicam tanto a adsorventes tradicionais quanto a biomateriais que podem ser usados como bioadsorventes.

2.7.1 Modelos cinéticos

Características essenciais do processo de adsorção são determinadas a partir do estudo da sua cinética, pelo qual se avalia a velocidade com que diferentes concentrações de adsorbato em solução são adsorvidas. Geralmente, a velocidade de adsorção física sobre uma superfície é elevada, de tal maneira que faz com que taxa global de adsorção seja controlada pelas resistências à transferência de massa, ao invés da cinética de adsorção propriamente

dita. Diversos tipos de resistências à transferência de massa podem limitar a fisissorção, e a determinação de qual delas é controladora do processo depende de análises e experimentos cinéticos apropriados (RUTHVEN, 1984). Os materiais adsorventes oferecem especialmente duas resistências distintas à transferência de massa: a de difusão externa (interpartícula), na qual há transferência de massa do seio da fase fluida para a superfície externa da partícula de adsorvente; e a de difusão intrapartícula, na qual há a transferência de massa desde a superfície externa do adsorvente até o interior de sua estrutura porosa. A relevância dessas resistências à transferência de massa depende especialmente da natureza do adsorvente e do adsorbato e das condições de temperatura e pressão (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Com o intuito de investigar o mecanismo de adsorção e as possíveis etapas controladoras de sua velocidade, modelos cinéticos são empregados para testar os dados experimentais (HO e MCKAY, 1998). A avaliação da aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita, essencialmente, a partir de análise gráfica e dos coeficientes de correlação das curvas (R^2). A modelagem cinética possibilita a predição da taxa na qual a adsorção ocorre em dado sistema, que é tida como o principal fator no projeto de processos adsorptivos (HO, 2006).

No presente trabalho, a cinética de adsorção foi investigada pelos modelos de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem e de Elovich. Adicionalmente, o modelo de difusão intrapartícula, o proposto por Boyd et al. (1947) e o de transferência de massa em filme externo foram testados para identificar o mecanismo de difusão.

2.7.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem de Lagergren (1898) é o modelo mais antigo conhecido descrevendo a taxa de adsorção baseando-se na capacidade de adsorção (HO, 2006). Ele é dado pela Equação 2.8:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 2.8$$

Sendo:

q_t = quantidade de íons adsorvida no tempo t (mmol.g⁻¹);

t = tempo (min);

q_e = quantidade de íons adsorvida no equilíbrio (mmol.g⁻¹);

k_1 = constante cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹).

Após a integração da Equação 2.8 e aplicação das condições de contorno de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, obtém-se a solução apresentada pela Equação 2.9:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad 2.9$$

Apesar de ser largamente empregado no estudo cinético, o modelo de pseudoprimeira ordem muitas vezes não ajusta adequadamente os dados experimentais. Segundo Ho e McKay (1998) isso ocorre primeiro devido ao parâmetro $k_1(q_e - q_t)$ da Equação 2.8 não representar o número de sítios de adsorção disponíveis. Adicionalmente, o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio, q_e , obtido pelo ajuste do modelo, deve concordar com aquele valor Q obtido experimentalmente ao final do experimento, ou seja, na condição de equilíbrio. Havendo divergência nestes valores, é provável que o processo não seja de pseudoprimeira ordem, ainda que este modelo venha a apresentar elevados coeficientes de correlação com os dados experimentais.

2.7.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem, à semelhança do de pseudoprimeira ordem, baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida, porém admite o comportamento de forças impulsoras não lineares. A taxa de remoção de adsorbato por este modelo é dada pela Equação 2.10 (HO e MCKAY, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 2.10$$

Sendo:

k_2 = constante cinética de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Para as condições de contorno de $t = 0$ a $t = t$ e de $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, a Equação 2.10 assume a seguinte forma integrada da Equação 2.11:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad 2.11$$

Aqui, tal como para as equações de pseudoprimeira ordem, o parâmetro q_e deve coincidir com o determinado experimentalmente a fim de validar o modelo de pseudossegunda ordem.

2.7.1.3 Modelo de Elovich

A Equação de Elovich é outra equação de taxa de adsorção baseada na capacidade de adsorção. Em 1934, Zeldowitsch estabeleceu a taxa de quimissorção de monóxido de carbono sobre dióxido de manganês decrescendo exponencialmente com o aumento da quantidade de gás adsorvida. Atualmente, esta equação cinética tem sido chamada de Equação de Elovich, apresentada na Equação 2.12 (HO, 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad 2.12$$

Sendo:

α = taxa inicial de adsorção ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$);

β = constante de dessorção (g.mmol^{-1}).

Uma explicação geral para esse modelo cinético envolve uma variação da energia de quimissorção com o grau de cobertura da superfície ou ainda que os sítios ativos sejam de natureza heterogênea e, portanto, exibam diferentes energias de ativação para a quimissorção (TENG e HSIEG, 1999). A fim de simplificar a Equação de Elovich, os autores Chien e Clayton (1980) assumiram $\alpha\beta t \gg 1$ e aplicaram as condições de contorno de $q_t = 0$ em $t = 0$, e $q_t = q_t$ em $t = t$, obtendo a Equação 2.13:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad 2.13$$

As constantes α e β podem ser obtidas da inclinação e interseção do gráfico de q_t versus $\ln(t)$. Teng e Hsieg (1999) propõem que a constante α está relacionada à taxa de quimissorção, enquanto β está associada à cobertura superficial. O modelo de Elovich é comumente empregado na determinação da cinética de quimissorção de gases sobre sólidos heterogêneos (HO, 2006). Ainda assim, sua equação tem sido usada recentemente para descrever a adsorção de poluentes metálicos de soluções aquosas (CHEUNG et al., 2001; HUANG et al., 2012; INYANG et al., 2016).

2.7.1.4 Modelo de difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber e Morris (1963) sugere que a quantidade de íons metálicos adsorvida, q_t , é proporcional à raiz quadrada do tempo de contato, conforme Equação 2.14:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad 2.14$$

Sendo:

k_i = constante de difusão intrapartícula ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$);

C = interseção do gráfico com o eixo vertical (mmol.g^{-1}).

Se ocorrer a difusão intrapartícula, então se obtém uma reta ao plotar q_t versus $t^{1/2}$ e, caso este gráfico passe pela origem, a etapa limitante se deve apenas à difusão intrapartícula. Todavia, na maior parte dos casos, se observa uma multilinearidade no gráfico de q_t versus $t^{1/2}$, indicando três estágios no processo de adsorção. A primeira parte sendo a difusão externa ou a adsorção instantânea; a segunda parte sendo a adsorção gradual, na qual a difusão intrapartícula é a etapa controladora; e a parte final sendo o estágio final de equilíbrio, no qual a difusão intrapartícula começa a diminuir devido à baixa concentração de adsorvível na solução e menor disponibilidade de sítios de adsorção (BACCAR et al., 2010).

O valor de C , referente à interseção do gráfico de q_t versus $t^{1/2}$, indica a extensão do efeito da camada limite, dessa forma, quanto maior este valor, maior a contribuição da adsorção superficial na etapa limitante do processo (SARKAR et al., 2003).

2.7.1.5 Modelo de Boyd

O modelo proposto por Boyd et al. (1947) é empregado para distinguir se a taxa de adsorção é controlada pela transferência de massa externa ou interna. A fração de adsorbato retida em dado instante é dada pelas Equações 2.15 e 2.16:

$$F(t) = \frac{q_t}{q_e} \quad 2.15$$

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp(-Bt) \quad 2.16$$

Sendo:

F = fração de adsorbato adsorvida em um tempo t ;

Bt = função matemática de F ;

q_t = quantidade de adsorbato adsorvida no tempo t (mmol.g⁻¹);

q_e = quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio (mmol.g⁻¹).

A Equação 2.16 pode ser reescrita na forma da Equação 2.17:

$$Bt = -0,4977 - \ln(1 - F) \quad 2.17$$

Dessa forma, munindo-se dos dados experimentais de adsorção, calcula-se F e, conseqüentemente, Bt para cada tempo t . Ao plotar Bt versus t , pode-se identificar se o processo de adsorção é limitado pela difusão no filme ou difusão no poro. Se o ajuste dos dados tiver comportamento linear e a reta passar pela origem, o processo é controlado pela difusão intrapartícula. Porém, se os dados não passarem pela origem, a etapa limitante é a de difusão externa (SARKAR et al., 2003). Além disso, a partir do coeficiente angular do ajuste de Bt versus t , tem-se o valor de B , empregado no cálculo do coeficiente de difusão efetiva, D_i , conforme Equação 2.18:

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2} \quad 2.18$$

Sendo:

D_i = coeficiente de difusão efetiva (cm².min⁻¹);

r = raio médio da partícula de adsorvente, assumindo a esfericidade desta (cm);

2.7.1.6 Modelo de transferência de massa em filme externo

O modelo matemático de transferência de massa em filme externo é fundamentado no equilíbrio de adsorção do metal e a cinética de transferência de massa, e baseia-se nas

seguintes hipóteses: (i) as partículas são consideradas esféricas e com superfície adsorvente uniforme; (ii) a concentração de soluto no seio do fluido é homogênea devido à agitação uniforme aplicada; (iii) a difusão intrapartícula é negligenciável pois admite-se adsorção superficial; (iv) o equilíbrio é atingido rapidamente entre o soluto na interface e aquele no adsorvente; (v) o volume de líquido é tido como aquele contido no sistema estático; (vi) o processo de adsorção é isotérmico e pode ser caracterizado pelas isothermas de Langmuir ou Freundlich (PURANIK et al., 1999).

O balanço de massa do metal em solução e a taxa de variação da concentração do adsorbato em solução, considerando a adsorção na superfície do adsorvente, são expressos nas Equações 2.19 e 2.20, respectivamente:

$$q_t = \frac{[C_0 - C_t]V}{m} \quad 2.19$$

$$\frac{dC_t}{dt} = -K_{TM}[C_t - C_i] \quad 2.20$$

Sendo:

q_t = quantidade adsorvida no instante de tempo t (mmol.g⁻¹);

C_0 = concentração inicial do adsorbato em solução (mmol.L⁻¹);

C_t = concentração do adsorbato em solução no instante t (mmol.L⁻¹);

V = volume de solução (L);

m = massa de adsorvente (g);

C_i = concentração do adsorbato no filme adjacente à superfície do adsorvente (mmol.L⁻¹);

K_{TM} = coeficiente de transferência de massa da fase líquida (min⁻¹);

Combinando as Equações 2.19 e 2.20, temos:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{V}{m} K_{TM}[C_t - C_i] \quad 2.21$$

Considerando o equilíbrio na interface líquido-partícula, a diferenciação da isoterma de adsorção de Langmuir (Equação 2.22) fornece a descrição da taxa de variação da quantidade adsorvida com o tempo, conforme Equação 2.23:

$$q_t = \frac{q_{max}K_L C_i}{1 + K_L C_i} \quad 2.22$$

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{q_{max}K_L}{(1 + K_L C_i)^2} \left(\frac{dC_i}{dt} \right) \quad 2.23$$

Substituindo a Equação 2.23 na Equação 2.21, tem-se:

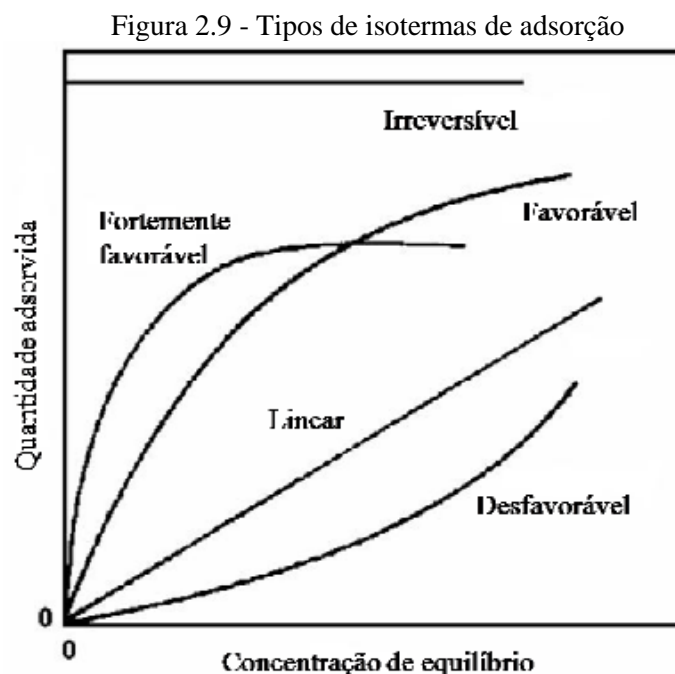
$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{V}{m} \frac{K_{TM}}{q_{max}K_L} (1 + K_L C_i)^2 (C_t - C_i) \quad 2.24$$

Desta forma, as Equações 2.20 e 2.24 representam o modelo cinético em batelada e podem ser resolvidas simultaneamente considerando as condições iniciais, em $t = 0$, como $C_t = C_0$ e $C_i = 0$.

2.7.2 Isotermas de adsorção e modelos de equilíbrio

Quando um adsorvente está em contato com fluido circundante de determinada composição, a adsorção ocorre e depois de um tempo suficientemente longo, o adsorvente e o fluido circundante atingem o equilíbrio (SUZUKI, 1990). No estado de equilíbrio, a quantidade adsorvida por grama do adsorvente é função apenas da pressão final e da temperatura. Quando a pressão do sistema é variada e a temperatura é mantida constante, a relação entre a quantidade adsorvida e a pressão é conhecida como isoterma de adsorção. Alternativamente, no lugar da pressão, podem ser usadas unidades de concentração, tal como a concentração mássica do adsorvível na fase fluida em equilíbrio (BRUNAUER, 1943). As isotermas são úteis na estimativa da quantidade de adsorvente necessária para adsorver certa quantidade de adsorbato da solução (JAIN e SHRISVASTAVA, 2008).

Os comportamentos típicos das isotermas são apresentados na Figura 2.9:



Fonte: McCabe et al. (2000)

A isoterma linear indica que a capacidade de adsorção é proporcional à concentração de equilíbrio. No caso da isoterma favorável, quantidades elevadas são adsorvidas mesmo a baixas concentrações de adsorbato na solução. A isoterma desfavorável tem o comportamento

oposto, ou seja, alta concentração de adsorbato é necessária para que a remoção seja suficiente satisfatória. A isoterma irreversível representa o limite das isotermas favoráveis e caracteriza-se por ser independente da concentração de equilíbrio, isto é, mesmo a baixas concentrações excelentes capacidades de remoção são alcançadas (McCABE et al., 2000).

As isotermas podem ser representadas por modelos matemáticos que descrevem as relações de equilíbrio entre a quantidade adsorvida no adsorvente em função da concentração do adsorbato na fase fluida. No caso da adsorção de metais pesados em solução, os modelos de Langmuir, de Freundlich e de Dubinin–Radushkevich têm se mostrado eficientes.

2.7.2.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir (1918) foi proposto originalmente para descrever a quimissorção de gases e vapores em sólidos. Apesar disso, este modelo tem sido aplicado a outros sistemas, até mesmo para adsorção binária (THOMAS e CRITTENDEN, 1998). Estudos recentes obtiveram ajustes satisfatórios dos dados de remoção de cromo pelo modelo de Langmuir (BERTAGNOLLI et al., 2014; DULTZ et al., 2012; MOUSSAVI e BATIKBIN, 2010).

O modelo de Langmuir assume as seguintes hipóteses:

- a) Adsorção em monocamada molecular;
- b) As moléculas são adsorvidas em um número finito de sítios bem localizados;
- c) Cada sítio comporta apenas uma molécula de adsorbato;
- d) Superfície uniforme de adsorção, ou seja, a energia de qualquer espécie adsorvida é a mesma em qualquer sítio da superfície;
- e) Não há interação entre as moléculas adsorvidas e os sítios vizinhos (RUTHVEN, 1984).

A Equação 2.25 representa a isoterma de Langmuir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 2.25$$

Sendo:

q_e = concentração do íon metálico na fase sólida em equilíbrio (mmol.g⁻¹);

q_{max} = quantidade máxima de metal removida pelo adsorvente (mmol.g⁻¹)

K_L = constante de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção (L.mmol⁻¹);

C_e = concentração do íon metálico em equilíbrio na fase líquida (mmol.L⁻¹).

Os parâmetros q_{max} e K_L possuem significado físico. Enquanto q_{max} representa a capacidade de adsorção máxima considerando-se a cobertura da monocamada, K_L representa a razão entre as taxas de adsorção e dessorção.

As principais características da equação de Langmuir podem ser expressas por meio da constante adimensional R_L , conhecida como fator de separação constante ou parâmetro de equilíbrio (HALL et al., 1966). Calcula-se R_L seguindo a Equação 2.26:

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad 2.26$$

Na qual, K_L é a constante de Langmuir e C_0 é a concentração inicial de adsorbato (mmol.L^{-1}).

Os valores de R_L informam o tipo de isoterma de adsorção, de forma que: equilíbrio é desfavorável se $R_L > 1$; equilíbrio linear se $R_L = 1$; equilíbrio é favorável se $0 < R_L < 1$; e adsorção irreversível se $R_L = 0$ (HALL et al., 1966).

2.7.2.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich (1906) é uma equação empírica que, quando obedecida, fornece uma expressão analítica concisa para os dados experimentais, ao invés de uma visão clara do mecanismo de adsorção. No entanto, é possível interpretar a equação de Freundlich teoricamente em termos de adsorção em uma superfície energeticamente heterogênea ou assumindo a adsorção em multicamadas (BRUNAUER, 1943). A isoterma de Freundlich não prevê um limite de adsorção, assim, a quantidade adsorvida tende ao infinito à medida que a concentração aumenta. Sendo assim, o modelo de Freundlich é aplicável apenas na faixa de concentrações intermediárias, abaixo da concentração de saturação, na qual a condensação ou cristalização ocorre e o fenômeno de adsorção não é mais significativo (SUZUKI, 1990).

A isoterma de Freundlich é a mais antiga equação proposta, sendo frequentemente referenciada como a equação “clássica”. (BRUNAUER, 1943). Contudo, uma revisão da literatura envolvendo a adsorção de cromo revela que o modelo de Freundlich ainda é largamente empregado por pesquisadores atualmente (ZHANG e ZHANG, 2014; AGARWAL et al., 2006; BISHNOI et al., 2004).

A representação matemática do modelo de Freundlich é dada pela Equação 2.27:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 2.27$$

Sendo:

q_e = concentração do íon metálico em equilíbrio na fase sólida (mmol.g^{-1});

K_F = constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção [$(\text{mmol.g}^{-1})(\text{L.mmol}^{-1})^{1/n}$];

C_e = concentração do íon metálico em equilíbrio na fase líquida (mmol.L^{-1});

n = fator de heterogeneidade relacionado à intensidade da adsorção (adimensional).

A magnitude do fator n fornece uma indicação do tipo de adsorção. De maneira geral, o valor de n na faixa entre 2 e 10 representa boa capacidade de adsorção, entre 1 e 2 moderada e menor que 1 está associada à adsorção desfavorável (TREYBAL, 1981).

2.7.2.3 Modelo de Dubinin–Radushkevich

A isoterma de Dubinin–Radushkevich (D-R), proposta por Dubinin (1960), não é baseada em um modelo definido que descreve o processo de adsorção, mas sim em considerações a respeito das energias de adsorção. Esta isoterma deriva da teoria potencial de adsorção, conhecida como teoria de Polanyi, que define o potencial de adsorção (ε) como o trabalho diferencial molar de adsorção. A isoterma de D-R assume superfície heterogênea na qual a adsorção ocorre em multicamadas (DABROWSKI, 2001).

A equação 2.28 apresenta a forma não linear da isoterma de D-R:

$$q_e = q_m \exp(-K_D \varepsilon^2) \quad 2.28$$

Em que:

q_e = concentração do íon metálico na fase sólida em equilíbrio (mmol.g⁻¹);

q_m = capacidade de adsorção (mmol.g⁻¹);

K_D = constante relacionada à energia de adsorção (mol².J⁻²);

ε = potencial de Polanyi (J.mol⁻¹).

O potencial de Polanyi é dado pela Equação 2.29:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad 2.29$$

Sendo:

R = constante dos gases ideais (J.mol⁻¹.K⁻¹);

T = temperatura (K);

C_e = concentração do soluto na fase líquida em equilíbrio (mmol.L⁻¹).

A energia livre média E (J.mol⁻¹) de adsorção por molécula de adsorbato quando este se encontra adsorvido é calculada com base no valor de K_D , conforme Equação 2.30:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_D}} \quad 2.30$$

A magnitude do valor de E obtido possibilita a distinção entre a adsorção química (troca iônica) e a adsorção física. O valor de E situado no intervalo de 8-16 kJ.mol⁻¹ é indicativo de troca iônica (HELFFERICH, 1962), enquanto que o valor de E inferior a 8 kJ.mol⁻¹, indica natureza física da adsorção.

2.7.3 Estudo termodinâmico

A termodinâmica de adsorção define a viabilidade da utilização de um material como adsorvente. A partir de testes de equilíbrio de adsorção, obtêm-se dados cruciais para o cálculo da variação da energia de Gibbs (ΔG^0) a diferentes temperaturas, além da entalpia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) do processo.

Valores negativos de ΔG^0 indicam que o processo de adsorção é espontâneo e, conseqüentemente, viável. Quanto à entropia, ΔS^0 negativo aponta uma redução no grau de desordem das moléculas adsorvidas. Valores negativos de ΔH^0 , por sua vez, representam a natureza exotérmica do processo, com a quantidade adsorvida diminuindo com o aumento da temperatura (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

A constante de equilíbrio de Langmuir (K_L) tem sido extensivamente empregada na literatura para a estimativa de ΔG^0 (WAN NGAH e FATINATHAN, 2010; JAIN e SHRIVASTAVA, 2008; ÖZCAN et al., 2005). Liu (2009) declara que o uso da constante de equilíbrio de Langmuir fornece resultados razoáveis de ΔG^0 no caso de adsorbatos neutros ou com cargas fracas, ou para soluções diluídas de um adsorbato carregado.

A dependência de K_L com a temperatura é definida pela Equação 2.31, usada para a estimativa de ΔG^0 nos estudos de adsorção:

$$\ln K_L = \frac{-\Delta G^0}{RT} \quad 2.31$$

Sendo K_L a constante de equilíbrio de Langmuir ($L \cdot mol^{-1}$), R a constante dos gases ideais ($8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) e $T(K)$ a temperatura absoluta sendo avaliada.

A variação da energia de Gibbs no estado padrão ΔG^0 é dada pela Equação 2.32:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad 2.32$$

Das Equações 2.31 e 2.32, temos que:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad 2.33$$

Tem-se a tradicional equação de van't Hoff derivando a Equação 2.33 em relação à temperatura assumindo que ΔS^0 e ΔH^0 são constantes, conforme Equação 2.34:

$$\frac{d \ln K_L}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad 2.34$$

A partir do gráfico de $\ln K_L$ versus $1/T$, determina-se os valores de ΔS^0 e de ΔH^0 na faixa de temperatura estudada, pelos coeficientes linear e angular, respectivamente (RAWAJFIH et al., 2010).

2.8 Técnicas de Análises para Caracterização de Adsorventes

A etapa de caracterização do material adsorvente é essencial para conhecer melhor as suas propriedades e sua capacidade de adsorção. Além disso, a caracterização do complexo adsorvente-metal informa como o processo de adsorção modifica a estrutura do material. Neste trabalho foram empregadas as seguintes técnicas de análise para a caracterização do adsorvente e do complexo adsorvente-metal.

2.8.1 Fisissorção de nitrogênio

Tem-se que a área específica é a característica que mais influi no comportamento adsorvente dos materiais em baixas e médias pressões relativas. A fisissorção do gás inerte nitrogênio em seu ponto de ebulição (77 K) é a técnica tradicionalmente empregada no fornecimento informações a respeito da área específica e a estrutura porosa de sólidos adsorventes (GREGG e SING, 1982). A fim de se obter a área específica, as isotermas experimentais de N₂ são ajustadas, comumente pelo modelo desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET), cuja forma linear se apresenta na Equação 2.35 (SING et al., 1985):

$$\frac{p/p^0}{q_{N_2}(1 - p/p^0)} = \frac{1}{n_m C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1) p}{n_m C_{BET} p^0} \quad 2.35$$

Em que:

p/p^0 = pressão relativa;

q_{N_2} = quantidade adsorvida a certa pressão relativa (mol.g⁻¹);

n_m = capacidade da monocamada (mol.g⁻¹);

C_{BET} = parâmetro que indica a magnitude da energia de interação adsorvente-adsorbato.

A capacidade da monocamada do sólido, n_m , é definida como a quantidade de adsorvente que pode ser acomodada em uma única camada completamente preenchida na superfície de um grama deste sólido. Segundo Rouquerol et al. (1994), devido às simplificações nas quais o modelo de BET se baseia, valores confiáveis de n_m são obtidos quando a constante C_{BET} não é menor que aproximadamente 100. Valores muito baixos de C_{BET} (< 20) estão associados com sobreposição significativa da adsorção mono e multicamada e a aplicação do método BET é duvidosa. A partir do valor de n_m determina-se a área específica do adsorvente, conforme Equação 2.36 (GREGG e SING, 1982):

$$a_S = L \cdot n_m \cdot \sigma_m \quad 2.36$$

Em que:

a_S = área específica calculada pelo método BET (m².g⁻¹);

L = constante de Avogadro;

σ_m = área média ocupada pela molécula de N_2 na monocamada completa (m^2), sendo que a 77 K assume-se o valor de σ_m igual a $16,2 \cdot 10^{-20} m^2$ (SING et al., 1985).

O formato da isoterma de fisissorção de N_2 obtida por esta técnica revela o tipo de porosidade da amostra, conforme a classificação da IUPAC de Thommes et al. (2015) apresentada na Figura 2.3 do presente trabalho.

A isoterma do tipo IV é típica de adsorventes mesoporosos, e se caracteriza pelo aumento do volume adsorvido a altas pressões relativas e pelo ciclo de histerese. O aumento do volume adsorvido a altas pressões relativas é causado pela condensação capilar nos mesoporos (STORCK et al., 1998), ou seja, forma-se uma fase líquida nos poros do sólido durante a adsorção. Durante a etapa de dessorção de N_2 , a pressão é progressivamente reduzida e ocorre a vaporização capilar da fase líquida. Normalmente, a curva de dessorção obtida não sobrepõe a de adsorção, pois os poros de determinado tamanho são preenchidos na adsorção a uma pressão diferente daquela que são esvaziados na etapa de dessorção, verificando-se o ciclo de histerese. A pressão na qual a vaporização capilar ocorre depende do tamanho do poro, da conectividade da rede porosa e do estado dos poros vizinhos. Consequentemente, acredita-se que a curva de dessorção é mais afetada pelos efeitos da rede porosa do que a curva de adsorção e, por isso, é preferida na aplicação de modelos baseados na Equação de Kelvin para avaliação da distribuição de tamanho de mesoporos. Diversos métodos foram propostos para este fim, tais como os propostos por Barret, Joyner e Halenda (BJH) (1951) e Cranston e Inkley (1957) (LIU et al., 1993). O primeiro é mais popularmente aplicado à curva de dessorção para obtenção da distribuição de tamanho de mesoporos (ROUQUEROL et al., 1999).

2.8.2 Porosimetria de mercúrio e picnometria a gás hélio

Densidade é universalmente definida como massa por unidade de volume. Pode-se definir a densidade real e a densidade aparente, a depender do volume medido das partículas contendo fissuras microscópicas, poros internos, e espaços capilares. A densidade real de uma partícula é uma propriedade fundamental e se refere à massa dividida pelo volume medido excluindo tanto poros abertos quanto fechados. No caso da densidade aparente, o volume empegado é o volume aparente, que se refere ao volume medido incluindo os espaços intrapartícula. Baseando-se nas nos tipos de densidade, pode-se definir a porosidade da partícula adsorvente, ε_p , como a porcentagem de espaços vazios do material, conforme Equação 2.37 (GAD, 2008):

$$\varepsilon_p = 100 \times \left[1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \right] \quad 2.37$$

Em que:

ρ_{ap} = densidade aparente, obtida via porosimetria de mercúrio (g.cm^{-3});

ρ_{real} = densidade real, obtida via picnometria a gás hélio (g.cm^{-3}).

A porosimetria de mercúrio é amplamente aceita como a medição padrão da densidade aparente e da distribuição de tamanho de poros na faixa de meso e macroporosidade (ROUQUEROL et al., 1994). Líquidos não umectantes, como o mercúrio, possuem ângulo de contato, φ , entre 90° e 180° , assim tendem a não entrar nos capilares e devem ser forçados hidraulicamente para preenchê-los. A técnica de porosimetria de mercúrio consiste essencialmente na medição do volume de mercúrio penetrado em um sólido evacuado conforme a pressão hidrostática aplicada no sistema aumenta (GREGG e SING, 1982).

O princípio que governa os cálculos da porosimetria de mercúrio é descrito pela Equação de Washburn (Equação 2.38), que relaciona a pressão aplicada e o tamanho dos poros:

$$\Delta P = -2\gamma \cos(\varphi) / r^* \quad 2.38$$

Em que:

ΔP = pressão na interface (Pa);

γ = tensão superficial do fluido, geralmente assumida como 484 mN.m^{-1} para mercúrio puro;

φ = ângulo de contato do fluido, tradicionalmente adota-se o valor de 140° ;

r^* = raio do poro assumido como sendo cilíndrico (m).

Experimentalmente, a técnica de porosimetria de mercúrio cobre uma ampla faixa de tamanho de poros, com limite inferior em torno de 35 \AA se estendendo até macroporos ($> 0,5 \text{ \mu m}$). Levando em conta a faixa de aplicabilidade da técnica de fisissorção de N_2 (20 \AA - 200 \AA), esta e a porosimetria de mercúrio podem ser tidas como complementares na descrição da distribuição de tamanhos de poros de sólidos (GREGG e SING, 1982). Segundo Lowell et al. (2010), na região em que as duas técnicas se sobrepõe há geralmente concordância entre os resultados obtidos por cada uma.

Picnômetros são equipamentos que medem o volume real de um sólido, mesmo que poroso, baseando-se no princípio de deslocamento de fluido (ROUQUEROL et al., 1994). A técnica de picnometria a gás emprega gases secos, inertes e de alta pureza. O gás hélio é preferido devido à sua facilidade em penetrar nos poros acessíveis do sólido (tão pequenos quanto $0,1 \text{ nm}$), bem como pelo seu comportamento de gás ideal (NEĪKOV et al., 2009).

Desta forma, o volume real do sólido é calculado pela Equação 2.39, derivada da Lei de Boyle (SMITH, 1996):

$$V_s = V_a - \frac{V_e}{(P_1/P_2 - 1)} \quad 2.39$$

Em que:

V_s = volume do sólido (cm³);

V_a = volume da câmara da amostra (cm³);

V_e = volume da câmara de expansão (cm³);

P_1 = pressão inicial elevada da câmara de expansão;

P_2 = pressão final equalizada entre as câmaras.

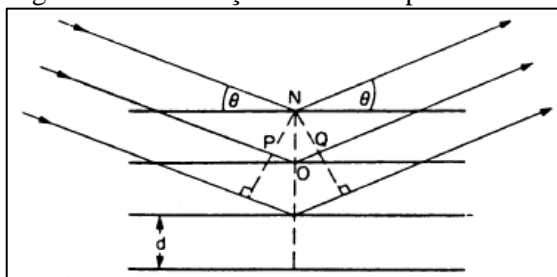
A técnica de picnometria a gás hélio baseia-se no pressuposto de que o hélio não é adsorvido à temperatura ambiente e que não penetra nas regiões inacessíveis às moléculas adsorvíveis (ROUQUEROL et al., 1999). Com isso, a densidade real, isto é, a densidade do sólido excluindo poros e espaçamentos interpartícula, pode ser calculada valendo-se do volume estimado V_s e da massa conhecida da amostra.

2.8.3 Difração de raios X

A estrutura cristalina dos materiais pode ser determinada por métodos de difração, que fornecem informações sobre a natureza e os parâmetros do retículo cristalino, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. O método mais utilizado é a difração de raios X (DRX) (PADILHA, 1997).

A incidência de um feixe de raios X com determinada frequência (ou comprimento de onda) sobre um átomo isolado faz com que seus elétrons sejam excitados e vibrem na mesma frequência, ocorrendo o espalhamento de raios X em todas as direções. Por outro lado, para átomos regularmente espaçados em um retículo cristalino, em radiação incidente com comprimento de onda da ordem deste espaçamento ocorre difração (interferência construtiva) para certos ângulos de incidência e interferência destrutiva para outros. A Figura 2.10 ilustra a incidência com ângulo θ de um feixe monocromático de raios X com comprimento de onda λ , sobre um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d (PADILHA, 1997).

Figura 2.10 - Difração de raios X por um cristal



Fonte: Padilha (1997)

A condição para que ocorra a difração é dada pela Lei de Bragg (Equação 2.40). Caso essa lei não seja satisfeita, tem-se que a interferência é destrutiva.

$$n' \lambda = 2d \sin \theta \quad 2.40$$

Em que:

n' = número inteiro positivo, chamado de ordem de reflexão;

λ = comprimento de onda dos raios X (nm);

d = espaçamento entre o conjunto de planos cristalinos (nm);

θ = ângulos para os quais ocorre difração (ângulos de Bragg).

Na técnica de DRX, a radiação incidente é monocromática e o ângulo de incidência varia de forma a determinar aqueles específicos nos quais a difração ocorre (PADILHA, 1997). Cada substância cristalina tem um padrão único de difração de raios X que é representado em um difratograma característico. A comparação de difratogramas de referência com o difratograma obtido para uma amostra, através da avaliação da posição das linhas e de suas intensidades relativas, possibilita a identificação qualitativa de compostos cristalinos presentes na amostra (SKOOG et al., 2007). A técnica de DRX exige que a amostra seja previamente triturada a um pó fino, fazendo com que os numerosos pequenos cristais sejam orientados em todas as direções possíveis a fim de satisfazer a lei de Bragg para a reflexão de todo espaçamento interplanar possível (SKOOG et al., 2007).

2.8.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) é, primordialmente, designado para o fornecimento de imagens tridimensionais. Dentre as vantagens do MEV cita-se a qualidade das imagens produzidas, com elevada resolução espacial e grande profundidade de campo. Adicionalmente, o MEV fornece análises químicas caso seja acoplado a um espectrômetro de

raios X, que permite que raios X característicos de um elemento selecionado sejam usados para produzir imagens (REED, 2005).

Na técnica de MEV, a energia, tipicamente entre 5-30 keV (10^3 elétron-volts), dos elétrons que bombardeiam a amostra é dissipada e eles são desacelerados devido às interações inelásticas com os elétrons exteriores e com a estrutura dos átomos da amostra. Por sua vez, as interações elásticas com o núcleo atômico promovem grandes deflexões, ou seja, emissão de elétrons em direções diferentes.

Os chamados elétrons secundários são aqueles originalmente residentes da amostra, mas que são emitidos da superfície com a passagem do feixe de elétrons. A detecção da emissão dos elétrons secundários produz imagens demonstrando os contrastes topográficos do material (REED, 2005).

O bombardeamento de elétrons na amostra também produz fótons de raios X, incluindo os fótons de raios X específicos para cada elemento químico. A emissão destes fótons de raios X específicos se dá pela excitação das camadas eletrônicas dos átomos que promove transições de elétrons entre os níveis internos característicos de energia atômica. Espectrômetros de raios X por energia dispersiva (EDS), acoplados ao MEV, registram os fótons de raios X específicos, permitindo o mapeamento de elementos químicos e gerando gráficos de intensidade versus a energia do fóton de raio X característico (REED, 2005).

2.8.5 Microscopia ótica

A microscopia ótica é uma técnica que, ao ampliar imagens, permite uma melhor investigação das dimensões da amostra (QUERCIOLI, 2011). A partir das imagens capturadas é possível, com o auxílio de um programa analisador de imagens, como o *ImageJ*, obter as medidas do maior diâmetro de cada uma das partículas da amostra e, conseqüentemente, verificar o diâmetro médio, D , das partículas.

2.8.6 Análises termogravimétricas e termodiferenciais

Análises térmicas são empregadas na caracterização de um sistema pela medição de mudanças nas suas propriedades físico-químicas a elevadas temperaturas como função do aumento de temperatura. Os dois principais métodos são: análise termogravimétrica e análise térmica diferencial (COATS e REDFERN, 1963).

Na análise termogravimétrica, mudanças de massa são medidas em função do aumento de temperatura. A instrumentação básica necessária a esta análise é uma balança de precisão e um forno programado para elevação linear da temperatura com o tempo. Os resultados de uma corrida termogravimétrica podem ser apresentados na forma de curva de massa versus

temperatura (termogravimétrica - TG), ou na forma de curva de taxa de perda de massa versus temperatura (diferencial termogravimétrica - DTG) (COATS e REDFERN, 1963). A DTG permite a observação de mudanças na taxa de perda de massa, que podem ser identificadas como um vale, indicando duas reações consecutivas, ou como um ombro no pico, indicando duas reações praticamente consecutivas ou como uma cauda no pico, provável indicação de uma forte adsorção de materiais voláteis na fase sólida (COATS e REDFERN, 1963).

Na análise termodiferencial (DTA), a amostra e um material inerte de referência, geralmente alumina, são aquecidos e as diferenças de temperatura entre eles são verificadas. A temperatura diferencial se mantém nula ou constante até que uma reação térmica ocorra na amostra, neste momento a temperatura diferencial aumenta até que a transição se complete e, a partir de então, diminui novamente. Desta forma, um pico é obtido na curva de temperatura diferencial versus temperatura e a direção deste pico informa se a transformação é endotérmica (decomposição, fusão, redução, transformações estruturais e magnéticas) ou exotérmica (oxidação, incluindo combustão, transformações de estrutura e a sua reconstrução) (LADBROOKE e CHAPMAN, 1969; NEUMANN et al., 2002).

2.8.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

O espectrômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) mede a intensidade da radiação do infravermelho (IR) resultante das variações de energia provocadas pela transição das moléculas de um estado vibracional ou rotacional para outro. Para análises qualitativas com identificação tanto de grupos funcionais quanto de compostos orgânicos, inorgânicos e biológicos, o FT-IR é o espectrômetro mais utilizado na região do infravermelho IR, especialmente na sua faixa média, que abrange radiação com comprimentos de onda entre 200 e 4.000 cm^{-1} (SKOOG et al., 2007).

A maioria dos FT-IRs tem sua instrumentação baseada no sistema ótico do interferômetro de Michelson, no qual as informações a respeito de todas as frequências presentes na amostra são decodificadas por transformada de Fourier, para obtenção de espectros, ou seja, absorvância ou transmitância versus comprimento de onda (SKOOG et al., 2007).

Normalmente, as amostras são previamente preparadas para formar pastilhas passíveis de serem examinado pelo FT-IR. Na preparação, uma pequena quantidade da amostra finamente triturada é misturada com pó de brometo de potássio, que atua como diluente. A mistura é pressurizada em molde especial para formação de discos transparentes. O espectro

resultante da análise de FT-IR geralmente exibe bandas em 3450 e 1640 cm^{-1} , devido à umidade absorvida (SKOOG et al., 2007).

O FT-IR oferece alto rendimento, já que possui poucos elementos óticos e nenhuma fenda para atenuar a radiação, que atinge o detector de forma muito mais intensa do que nos equipamentos dispersivos. Adicionalmente, o FT-IR possui elevada capacidade de resolução e reprodutibilidade de comprimento de onda, possibilitando análises de espectros complexos (SKOOG et al., 2007).

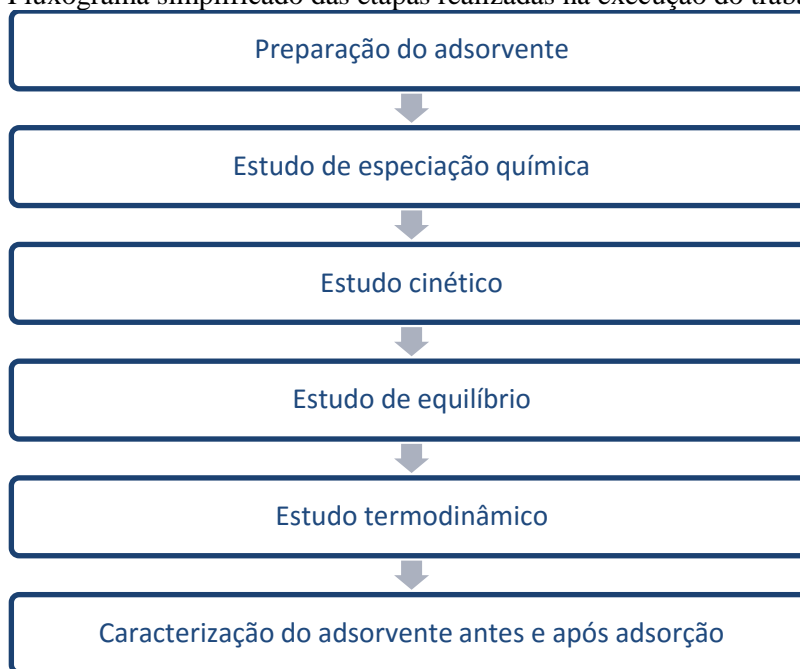
2.9 Considerações sobre a Revisão Bibliográfica

Conforme delineado nesta seção, o estudo da remoção de íons cromo pelo processo de bioadsorção é de grande relevância, visto que a poluição das águas por metais tóxicos perdura como um grave problema ambiental. O uso de partículas de sericina-alginato como bioadsorvente torna o processo ainda mais atrativo, já que as partículas derivam de matérias-primas naturais e abundantes. Desta forma, no presente trabalho, partículas de sericina-alginato preparadas terão seu emprego como bioadsorvente de Cr(III) e de Cr(VI) avaliado em sistema estático, com a determinação da cinética e do equilíbrio de bioadsorção. Modificações na estrutura das partículas com o processo serão investigadas por meio de técnicas de caracterização.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo consiste da descrição dos materiais empregados experimentalmente, bem como do detalhamento dos procedimentos realizados no desenvolvimento do presente trabalho. Estas etapas são apresentadas no fluxograma resumido da Figura 3.1.

Figura 3.1 - Fluxograma simplificado das etapas realizadas na execução do trabalho



3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Materiais

- Casulos *Bombyx Mori* cedidos gentilmente pela empresa Fiação de Seda Bratac S/A do Paraná;
- Alginato de Sódio comercial, Sigma-Aldrich, Reino Unido;
- Cloreto de Cálcio [CaCl₂], 99,23 %, Neon, Brasil;
- Nitrato de Cromo nonahidratado [Cr(NO₃)₃.9H₂O], 98,58 %, Neon, Brasil.
- Dicromato de Potássio [K₂Cr₂O₇], 100,79 %, Synth, Brasil;
- 1,5-Difenilcarbazida [C₆H₅NHNHCONHNHC₆H₅], Neon, Brasil;
- Água destilada e desionizada;
- Água Milli-Q, Millipore, Brasil;
- Ácido Nítrico [HNO₃], 65,2 %, Synth, Brasil;
- Ácido Sulfúrico [H₂SO₄], 98 %, Dinâmica, Brasil;

- Ácido orto-Fosfórico [H_3PO_4], 85,2 %, Neon, Brasil;
- Acetona [CH_3COCH_3], 99,7 %, Dinâmica, Brasil.

3.1.2 Equipamentos

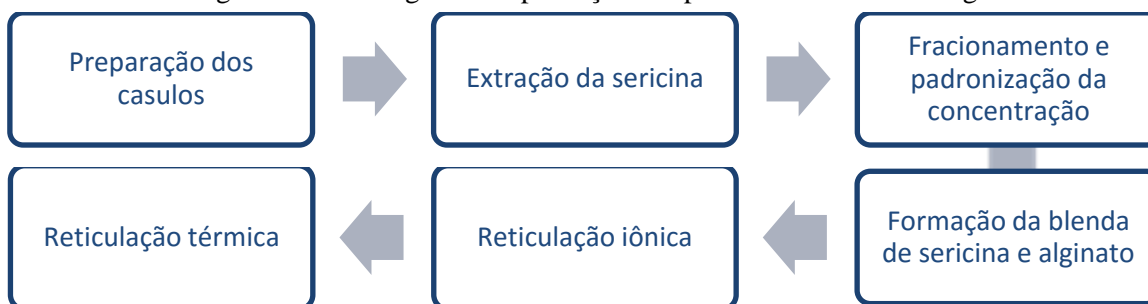
- Autoclave vertical (Phoenix Luterco, AV-18, Brasil);
- Balança analítica (RADWAG, AS 220/C/2, EUA);
- pHmetro (Gehaka, PG1800, Brasil);
- Ultra Turrax (IKA, T18 digital, Alemanha);
- Agitador Magnético (Tecnal, TE-0851, Brasil);
- Bomba peristáltica (Masterflex L/S, 7524-40, EUA);
- Jar Test Microcontrolado (Milan, JT-203, Brasil);
- Centrífuga (Centurion Scientific, CR2000, Reino Unido);
- Espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, UVmini-1240, Brasil);
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica (Shimadzu, AA-7000 Series, Japão);
- *Shaker* incubador e refrigerador (Lab Companion, SI-600R, Coréia do Sul)
- *Shaker* incubador (Tecnal, TE-4200, Brasil)

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das partículas de sericina-alginato

Conforme citado no capítulo anterior, Lima et al. (2015) procederam testes de afinidade metálica para avaliar o potencial de uso de partículas de sericina-alginato como bioadsorvente de íons metálicos. A porcentagem de remoção do metal cromo chegou a 76,2 %, inferior apenas à obtida para o metal cádmio (85,2 %). Levando em conta este alto potencial de remoção de cromo, a metodologia de Lima et al. (2015) para o preparo das partículas de sericina-alginato foi fielmente adotada no presente trabalho. As etapas de produção das partículas de sericina-alginato encontram-se esquematizadas na Figura 3.2 a seguir.

Figura 3.2 - Fluxograma de produção das partículas de sericina-alginato



3.2.1.1 Preparação dos Casulos

Casulos *B. mori* de segunda classe, ou seja, de baixa qualidade para a fiação foram cedidos pela empresa Fiação de Seda Bratac S/A. Os casulos foram limpos manualmente para remoção das impurezas e cortados em pequenos pedaços de aproximadamente 1 cm². Seguidamente, os pedaços foram lavados com água corrente, enxaguados três vezes com água desionizada e secos a 50 °C em estufa até atingir massa constante.

3.2.1.2 Extração da sericina

A sericina da seda foi extraída fisicamente com água, empregando autoclave. Este método, quando comparado à extração utilizando chapa de aquecimento ou micro-ondas, é o que fornece maior rendimento, de acordo com da Silva et al. (2013) e Tomadon (2011). Nesta etapa, os pedaços de casulos secos e água desionizada foram adicionados a um Erlenmeyer de 3 L na proporção de 40 g de casulos para cada litro de água. O Erlenmeyer foi tampado com papel filtro, a fim de evitar transbordamentos, e colocado em autoclave, onde permaneceu por 40 min após atingida a pressão de 1 kgf.cm² (120 °C). Depois do desligamento da autoclave aguardou-se o tempo de 10 min para despressurização e retirou-se o Erlemeyer do equipamento. A fim de separar a fibroína, a suspensão ainda quente foi filtrada com papel filtro. A solução passante de sericina foi então armazenada em recipiente fechado e deixada por, no mínimo, 12 h a temperatura ambiente para estabilização do hidrogel.

3.2.1.3 Fracionamento e padronização da concentração

A fração de peptídeos de maior massa molar foi separada daquela de menor massa molar (dissolvida) pela técnica de congelamento/descongelamento. A sericina extraída foi acondicionada em congelador convencional por, no mínimo, 24 h. Em seguida, aguardou-se seu descongelamento a temperatura ambiente para haver a separação de fases.

A sericina precipitada de maior massa molar foi separada por filtração com papel filtro e solubilizada novamente por aquecimento em autoclave (120°C, 10 min). A concentração de sericina foi então determinada pelo método das massas em triplicata, pelo qual foi adicionado 5 mL da solução de sericina em três placas de Petri previamente pesadas e que foram mantidas em estufa a 100 °C por 24 h. Retiradas da estufa, aguardou-se que as placas chegassem a temperatura ambiente em dessecador para que fossem pesadas novamente. A concentração de sericina em solução, C_S (g.L⁻¹), foi determinada pela Equação 3.1.

$$C_S = \left(\frac{m_f - m_i}{V_{Ser}} \right) \times 1000 \quad 3.1$$

Sendo, m_f e m_i (g) as massas da placa de Petri com sericina após estufa e inicial (sem sericina), respectivamente; e V_{Ser} (mL) o volume de sericina adicionado à placa.

A solução teve a sua concentração ajustada para 25 g.L^{-1} (2,5 % m/V) por diluição e foi armazenada em congelador convencional até o momento de uso para formação da blenda com alginato.

3.2.1.4 Formação da blenda de sericina-alginato

Diferentes proporções de alginato (1, 2 e 3 % m/V) foram testadas por da Silva et al. (2014b), que notaram tendência de diminuição na solubilidade em água com o aumento da quantidade de alginato adicionada. Porém, a blenda com 3 % de alginato apresentou viscosidade muito elevada, o que prejudica o processo posterior de gotejamento. Assim, os autores prosseguiram suas análises empregando partículas de composição de 2,5 % de sericina e 2 % de alginato. Da mesma forma que Lima et al. (2015), o presente estudo também adota esta composição.

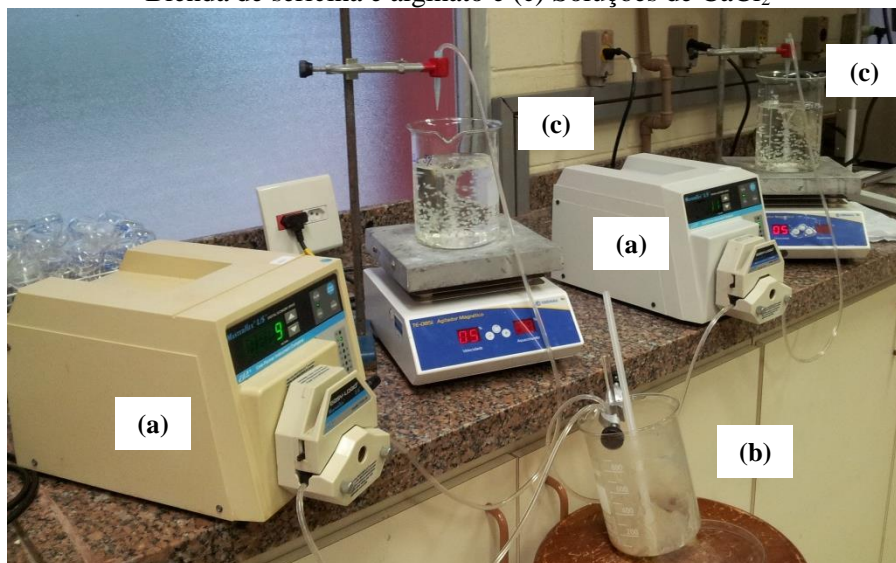
A blenda de sericina e alginato foi preparada adicionando alginato de sódio na proporção de 20 g.L^{-1} (2 % m/V) na solução de sericina de concentração ajustada. A mistura foi homogeneizada utilizando Ultra Turrax e, em seguida, submetida ao processo de reticulação iônica.

3.2.1.5 Reticulação iônica

Na etapa de reticulação iônica, as partículas de sericina-alginato são formadas instantaneamente por gotejamento da blenda em agente reticulante, neste caso, solução iônica. A formação das partículas se dá por gelificação, na qual os íons sódio inicialmente presentes no alginato da blenda são trocados pelos cátions divalentes disponíveis na solução iônica. Lima (2015) avaliou o uso de solução aquosa e solução alcóolica de CaCl_2 (3 %) como agente reticulante na produção de partículas de sericina-alginato. Apesar de terem sido reportados menores valores de solubilidade para as partículas produzidas em solução alcóolica, a autora selecionou o gotejamento em solução aquosa, alegando menor custo e facilidade operacional.

De forma similar a Lima (2015), no presente trabalho, a blenda de sericina-alginato foi gotejada por meio de bomba peristáltica, em solução aquosa de CaCl_2 (30 g.L^{-1}) mantida sob agitação magnética constante. As partículas de sericina-alginato de alta viscosidade e baixa solubilidade em água foram formadas instantaneamente através da gelificação, havendo a troca do sódio do alginato pelo cátion Ca^{2+} presente na solução iônica. Uma foto do aparato experimental empregado nesta etapa pode ser visualizada Figura 3.3.

Figura 3.3 - Ilustração do aparato utilizado na preparação das partículas: (a) Bombas peristálticas; (b) Blenda de sericina e alginato e (c) Soluções de CaCl_2



Empregando Jar Test, as partículas produzidas foram mantidas em solução de CaCl_2 sob agitação de 60 rpm por 12 h, a fim de completar a reticulação iônica. Ao final deste período, as partículas foram lavadas com água destilada e enxaguadas com água desionizada, com o intuito de remover o cloro residual. O excesso de umidade foi retirado deixando as partículas espalhadas em bandejas de papel filtro a temperatura ambiente por aproximadamente 1 h, e em seguida, a 40 °C em estufa por no mínimo 24 h.

3.2.1.6 Reticulação térmica

A etapa de reticulação térmica é essencial para melhorar as propriedades mecânicas das partículas. Lima (2015) avaliou as temperaturas de reticulação de 40, 100, 125 e 150 °C, observando o escurecimento das partículas com o aumento da temperatura e a diminuição da solubilidade em água com a elevação da temperatura de 40 para 100 °C. Este aquecimento favorece a reticulação ao alterar a estrutura da proteína, expondo os grupos sulfidrila e hidrofóbicos e resultando na formação de ligações de bissulfeto (ARAMWIT et al., 2012). Nas temperaturas maiores que 100 °C, Lima (2015) verificou o aumento da solubilidade das partículas, o que segundo da Silva et al. (2015b) está relacionado à ocorrência de reações de Maillard, que causam a degradação da proteína.

Levando em conta as observações de Lima (2015), neste trabalho, a etapa final de reticulação térmica as partículas de sericina-alginato foi realizada em estufa, na qual as partículas foram mantidas a 100 °C por 24 h.

3.2.2 Preparação do adsorbato

3.2.2.1 Soluções metálicas

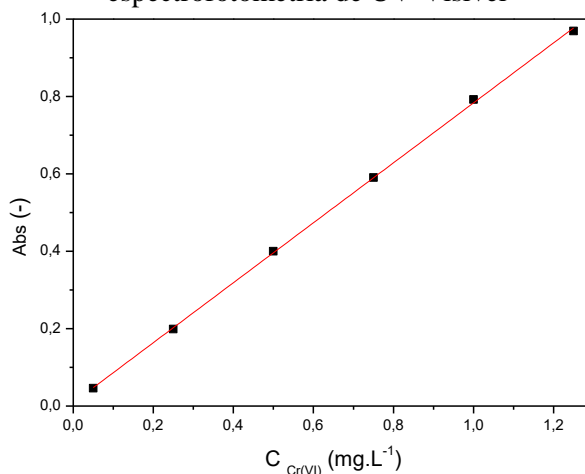
Soluções sintéticas de Cr(III) e Cr(VI) foram preparadas dissolvendo os sais metálicos nitrato de cromo nonahidratado $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ e dicromato de potássio $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$, respectivamente, em água ultrapura Milli-Q.

3.2.2.2 Determinação do teor de cromo na fase líquida

No estudo da bioadsorção de Cr(III), a concentração desta espécie em solução foi determinada pelo método de espectrofotometria de absorção atômica na faixa linear de 0,2 a 2 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Já no estudo da bioadsorção de Cr(VI), além da concentração de Cr(VI), analisou-se a concentração do total de cromo, isto é, Cr(III) + Cr(VI), designado neste trabalho como Cr(total), devido à possível redução de Cr(VI) a Cr(III) durante o processo. O método de espectrofotometria de absorção atômica foi empregado na determinação da concentração de Cr(total) da solução aquosa de dicromato de potássio e a concentração de Cr(VI) foi estimada pelo método colorimétrico, como descrito pelo *Standard Methods* (EATON et al., 2005). A concentração de Cr(III) foi determinada pela diferença entre as concentrações de Cr(total) e Cr(VI), já que o Cr(III) é o estado de oxidação mais estável (KOTASÍ e STASICKA, 2000).

O método colorimétrico usa 1,5-difenilcarbazida dissolvida em acetona para a complexação do Cr(VI) em meio acidificado com ácido fosfórico, produzindo uma coloração violeta intensa. A absorbância das amostras de cromo foi medida em espectrofotômetro de UV-Visível, empregando comprimento de onda de 540 nm, cubetas de plástico de 1 cm e o branco constituído de água Milli-Q. A Figura 3.4 exibe a curva de calibração obtida para o equipamento na faixa linear de 0,05 a 1,25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ com coeficiente de correlação de 0,9997.

Figura 3.4 - Curva de calibração relacionando concentração de Cr(VI) e absorbância por espectrofotometria de UV-Visível



A Equação 3.2 fornece a relação linear da absorvância lida pelo equipamento, Abs (-), e a concentração de Cr(VI) em solução, $C_{Cr(VI)}$, em $mg.L^{-1}$:

$$Abs = 0,00881 + 0,77469 \times C_{Cr(VI)} \quad 3.2$$

3.2.2.3 Estudo de especiação química

Neste trabalho, os diagramas de especiação química do Cr(III) e Cr(VI) em solução aquosa foram construídos utilizando o programa computacional *Visual MINTEQ* ver. 3.1 (GUSTAFSSON, 2013). Os sais $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $K_2Cr_2O_7$ foram empregados experimentalmente no preparo das soluções de Cr(III) e Cr(VI), respectivamente, por isso, levou-se em consideração a composição destes compostos para a avaliação da especiação. Para o Cr(III), as concentrações iniciais totais de Cr(III) e NO_3^- foram de 1 mmol.L^{-1} e 3 mmol.L^{-1} , respectivamente. No caso do Cr(VI), como o *Visual MINTEQ* ver. 3.1 não tem disponível em sua biblioteca a espécie $Cr_2O_7^{2-}$, adotou-se a espécie CrO_4^{2-} , que possui número de oxidação similar para o Cr. As concentrações iniciais totais de CrO_4^{2-} e de K^+ foram ambas de 2 mmol.L^{-1} e 1 mmol.L^{-1} , respectivamente. A temperatura de simulação foi definida como $25\text{ }^\circ\text{C}$ e o pH variou de 1 a 10 em intervalos de 0,5 nos dois casos.

3.2.3 Estudo cinético

Em sistema de banho finito, a cinética de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato foi estudada a temperatura ambiente ($\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$) com a adição de 5 g de bioadsorvente a 500 mL de solução metálica nas concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L^{-1} . Valendo-se dos resultados do estudo de especiação química das espécies de cromo, as faixa de pH nas quais ocorre precipitação metálica foram evitadas com o controle e ajuste do pH das soluções de Cr(III) em 3,5 e de Cr(VI) em 2, utilizando para isso HNO_3 e H_2SO_4 (2 mol.L^{-1}), respectivamente. O sistema foi mantido sob agitação constante, empregando agitador magnético, totalizando tempos de contato de 12 horas nos ensaios de Cr(III), e de 50 horas, para o Cr(VI). Alíquotas de 1,5 mL foram retiradas periodicamente usando pipeta automática, atentando-se para que o volume total amostrado não ultrapassasse oito por cento do volume inicial (DA SILVA et al., 2015a). Desta forma, evitou-se que alteração significativa na razão entre a quantidade de adsorvente e de solução metálica (LEVENSPIEL, 1999). As alíquotas foram centrifugadas por 10 min a 4.000 rpm e diluídas para análise do conteúdo de cromo por espectrofotometria de absorção atômica e/ou UV-Visível.

A quantidade bioadsorvida de Cr(III) ou Cr(total) em dado tempo t , q_t (mmol g^{-1}) foi calculada conforme Equação 3.3:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad 3.3$$

Sendo, C_0 e C_t (mmol.L^{-1}) as concentrações iniciais e no instante de tempo t , V (L) o volume de solução metálica e m (g) a massa de bioadsorvente.

A quantidade de íons cromo bioadsorvida ao final dos ensaios, ou seja, no equilíbrio, também chamada de capacidade de bioadsorção, foi calculada conforme Equação 3.4:

$$Q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad 3.4$$

Sendo, C_f (mmol.L^{-1}) a concentração de íons metálicos ao final do experimento.

Os mecanismos do processo de bioadsorção foram investigados ajustando os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, de Elovich, de difusão intrapartícula, de Boyd e de transferência de massa em filme externo. Os ajustes foram conduzidos nos programas *OriginPro 8.0* e *Maple 17*. O ajuste dos modelos foi avaliado tanto pelo coeficiente de correlação (R^2) quanto pelo desvio médio relativo (DMR), calculado pela Equação 3.5:

$$\text{DMR} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{exp} - q_{pred}}{q_{exp}} \right| \times 100 \quad 3.5$$

Sendo, N o número de dados cinéticos e q_{exp} e q_{pred} (mmol g^{-1}) as quantidades de cromo bioadsorvidas experimentalmente e previstas pelos modelos, respectivamente.

Estatisticamente, o valor de R^2 varia entre 0 e 1, sendo que, quanto mais próximo de 1, melhor o ajuste do modelo avaliado aos dados experimentais. No caso do DMR, quanto maior seu valor, maior é o distanciamento entre os valores experimentais e os preditos, e menor será adequação do ajuste do modelo.

3.2.4 Estudo do equilíbrio de bioadsorção: isotermas e grandezas termodinâmicas

As isotermas de bioadsorção de íons cromo foram obtidas utilizando *Shakers* com agitação orbital fixada em 200 rpm, garantindo homogeneidade no contato entre as soluções metálicas e as partículas de sericina-alginato. O estudo do equilíbrio de bioadsorção de Cr(III) foi conduzido nas temperaturas de 20, 30, 40, 60 °C, usando o *Shaker* da Lab Companion. Este mesmo equipamento foi utilizado para obtenção da isoterma de bioadsorção de Cr(VI) a 20 °C, sendo que para as temperaturas de 30, 40 e 55 °C usou-se o *Shaker* da Tecnal.

Os experimentos foram conduzidos em uma série de frascos de Erlenmeyer de 125 mL, nos quais foram adicionados 0,4 g de partículas de sericina-alginato e 40 mL de soluções metálicas com concentrações iniciais na faixa de 0,02-8,5 mmol.L⁻¹ para o Cr(III) e de 0,04-18 mmol.L⁻¹ para o Cr(VI). O tempo de contato entre as soluções metálicas e o bioadsorvente foi de 6 h para os ensaios de Cr(III) e de 48 h para os ensaios de Cr(VI), a fim de garantir o alcance do equilíbrio de bioadsorção. Foi feito o ajuste do pH inicial das soluções de Cr(III) para 3,5 e de Cr(VI) para 2, adicionando HNO₃ e H₂SO₄ (2 mol.L⁻¹), respectivamente. A fim de evitar a precipitação de compostos, o pH das soluções foi monitorado e ajustado também durante os experimentos.

Após o tempo de contato, a fase líquida foi separada da sólida por centrifugação a 4.000 rpm por 10 min. As concentrações de equilíbrio, C_e de Cr(III) e do Cr(total) foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica e a quantidade bioadsorvida no equilíbrio, ou a capacidade de bioadsorção, foi calculada conforme Equação 3.6:

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

Sendo, C_0 e C_e (mmol.L⁻¹) as concentrações iniciais e no equilíbrio, V (0,04 L) o volume de solução metálica e m (0,4 g) a massa de bioadsorvente.

As isotermas de bioadsorção de íons cromo a diferentes temperaturas foram obtidas plotando q_e versus C_e . O ajuste não linear dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foi realizado utilizando o programa *Statistica* ver. 7.0. Adicionalmente, em posse dos dados de equilíbrio de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) a diferentes temperaturas, procedeu-se a estimativa dos parâmetros termodinâmicos de variação de entalpia, entropia e energia de Gibbs.

3.2.5 Caracterização das partículas de sericina-alginato

Neste trabalho, as partículas de sericina-alginato *in natura* e as partículas de sericina-alginato contaminadas com Cr(III) e Cr(VI) foram caracterizadas. A contaminação das partículas foi feita em condições experimentais semelhantes às adotadas nos estudos cinéticos, tendo sido adicionados 5 g de partículas a 0,5 L de solução metálica com concentração inicial de 2 mmol.L⁻¹ de Cr(III) ou Cr(VI), mantido sob agitação constante pelo período de 24 h. A fim de evitar a formação de precipitados, foi realizado o ajuste e o controle do pH das soluções de Cr(III) e Cr(VI) com HNO₃ e H₂SO₄, respectivamente.

As análises de MO, MEV/EDS, FT-IR e DRX foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) na FEQ/UNICAMP. As análises de fisissorção

de N₂, picnometria a gás He, porosimetria de Hg, TG/DTG e DTA foram realizadas no LEA/LEPA, também da FEQ/UNICAMP. Os equipamentos e as condições de análise utilizados para a caracterização estão sumarizados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Detalhamento das técnicas empregadas na caracterização do bioadsorvente antes e após os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI)

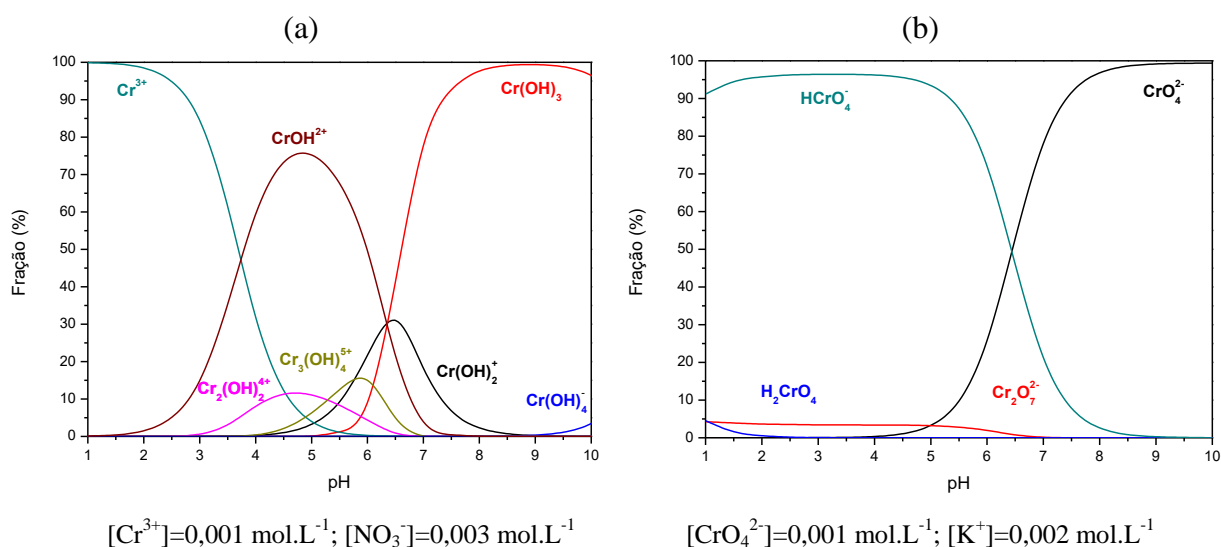
Técnica	Marca / modelo do equipamento	Condições de Análise
Fisissorção de N ₂ (BET)	Quantachrome/NOVA1200e (Alemanha)	Tratamento prévio das amostras em condições de vácuo, a 90 °C, por 18 h.
Picnometria a gás He	Micromeritics / AccuPyc II 1340	Gás hélio; temperatura média: 26 °C; taxa de equilíbrio: 0,05 psig.min ⁻¹ .
Porosimetria de Hg	Micromeritics / AutoPore IV	Nas condições de baixa pressão, pressão de evacuação: 50 µmHg; tempo de evacuação: 5 min; pressão de enchimento de mercúrio: 0,52 psia; tempo de equilíbrio: 10 s; Nas condições de alta pressão, tempo de equilíbrio: 10 s.
Microscopia Ótica	National / DC4-456H (Schertz, EUA).	Microscópio estéreo, ampliações de 10 vezes e diâmetro médio das partículas obtidos pelos maiores diâmetros de 500 partículas obtidos pelo programa <i>ImageJ</i> .
Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS)	LEO Electron Microscopy / MEV modelo LEO 440i e EDS modelo 6070 (Oxford, Inglaterra)	Recobrimento com ouro usando o equipamento Sputter Coater EMITECH (K450, Reino Unido). Corrente: 50 pA; voltagem: 10 kV; ampliações: 32; 100; 150; 500; 1.000; 1.500 e 5.000 vezes (superfície e fraturas/cortes transversais).
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	Thermo Scientific / Nicolet 6700 (Madison, Estados Unidos)	Formação de pastilhas usando o acessório SNAP-IN Baseplate (método KBr). Modo transmitância; Faixa: 4000-400 cm ⁻¹ ; resolução: 4 cm ⁻¹ ; SCAN: 32-64.
Difração de raios X (DRX)	Philips Analytical X Ray / X'Pert-MPD - Radiação K-α do cobre (λ=1,54056 Å) (Almelo, Holanda)	Faixa de varredura: 5-90 °; passo: 0,02 °; velocidade: 0,02 °.s ⁻¹ ; voltagem: 40 kV; corrente: 40 mA.
Análises térmicas (TG/DTG e DTA)	Shimadzu / DTG-60 (Japão)	Atmosfera de N ₂ ; vazão: 50 mL.min ⁻¹ ; faixa de temperatura: 30 – 400 °C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Especiação Química

A Figura 4.1 expõe os diagramas de especiação química do Cr(III) e do Cr(VI) obtidos pelo programa *Visual MINTEQ* ver. 3.1. Pode-se observar que a variação da especiação do cromo com o pH é muito grande. Apesar de considerar a composição dos sais metálicos empregados experimentalmente, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a formação de compostos contendo nitrogênio (N) e potássio (K) foi insignificante e, por isso, não é mostrada nos diagramas de especiação.

Figura 4.1 - Diagramas de especiação de (a) Cr(III) e (b) Cr(VI), simulados por *Visual MINTEQ* ver. 3.1, pH variando de 1 a 10 em intervalos de 0,5; temperatura de 25 °C

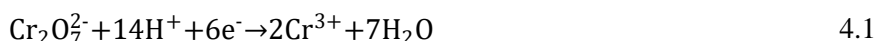


De acordo com a Figura 4.1(a), o Cr(III) é solúvel em baixos pH, e se precipita na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ quando o pH é superior a 5,5. No caso do Cr(VI), observa-se apesar da existência de diversas espécies químicas, a concentração do Cr(VI) solúvel se mantém estável em toda a faixa de pH avaliada (Figura 4.1(b)).

Além de influenciar a especiação, o pH também governa a dissociação de grupos funcionais ativos do adsorvente. O valor de pH em que a carga superficial das partículas de sericina-alginato é zero (pH_{ZPC}) foi caracterizado previamente por Lima (2015) empregando o equipamento Sur-PASS Electrokinetic da Anton Paar, Áustria. Determinou-se que o pH_{ZPC} das partículas de sericina-alginato é de 3,2, ou seja, quando o pH da solução é maior que esse valor as partículas têm carga negativa. Entretanto, em pH inferior a 3,2, a carga líquida da superfície das partículas de sericina-alginato se torna positiva.

Devido aos efeitos na especiação química e na carga superficial do adsorvente, a adsorção de metais está fortemente atrelada ao pH da solução. Dessa forma, neste trabalho, o pH de 3,5 foi selecionado para o estudo da bioadsorção de Cr(III), levando em conta que nesse valor há predominância das espécies iônicas Cr^{3+} e CrOH^{2+} e que não ocorre a precipitação de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Adicionalmente, a carga superficial das partículas de sericina-alginato é negativa no pH de 3,5, o que favorece a bioadsorção dos cátions Cr(III). O pH de 3,5 também foi adotado por Silva et al. (2003) para a remoção de Cr(III) usando alga *Sargassum sp.* como bioadsorvente. Os autores obtiveram capacidade máxima de bioadsorção de Cr(III) de $1,3 \text{ mmol.g}^{-1}$.

No caso do Cr(VI), a remoção do metal também pode ser relacionada aos vários grupos funcionais da superfície do bioadsorvente e à especiação química. De maneira geral, estudos envolvendo a remoção de Cr(VI) por diferentes bioadsorventes demonstram uma tendência similar, com o pH 2 sendo reportado como aquele que fornece maiores capacidades de bioadsorção. Dentre estes estudos, pode-se citar o de Agarwal et al. (2006) com sementes de tamarindo (*Tamarindus indica*), Bishnoi et al. (2004) com carvão ativado de cascas de arroz, Uzun et al. (2002) com biomassa de pinha *Pinus sylvestris* e Gupta et al. (2001) com lama vermelha ativada. As maiores remoções globais do Cr(VI) na faixa de pH ácido podem ser associadas à sua redução a Cr(III), já que o Cr(VI) é um oxidante forte (GALLIOS e VACLAVIKOVA, 2008). As Equações 4.1 e 4.2 apresentam as reações de redução de espécies de Cr(VI) em valores de pH baixos e moderados, respectivamente:



Levando em conta a natureza proteica da sericina e seu alto teor de serina (WU et al., 2007), alguns grupos funcionais das partículas de sericina-alginato, tal como as aminas, são carregados positivamente quando protonados em baixos valores de pH e podem se ligar eletrostaticamente a complexos metálicos carregados negativamente. De fato, sendo o pH_{ZPC} das partículas de sericina-alginato igual a 3,2, abaixo deste valor, a superfície do bioadsorvente é carregada positivamente, o que favorece a bioadsorção de íons cromo HCrO_4^- . Esta espécie aniônica é predominante na faixa de pH inferior a 3,2, conforme diagrama de especiação do Cr(VI) (Figura 4.1(b)). O favorecimento da remoção de Cr(VI) em baixos valores de pH também pode ser associado à presença de excesso de íons H^+ , o que beneficia a interação do cromo com os sítios de bioadsorção com maiores forças de atração (AGARWAL et al., 2006).

Considerando os fatores supracitados, especialmente os bons resultados reportados na literatura para a bioadsorção em pH igual a 2, no presente trabalho adotou-se o pH de 2 para a avaliação da bioadsorção de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato.

4.2 Estudo Cinético

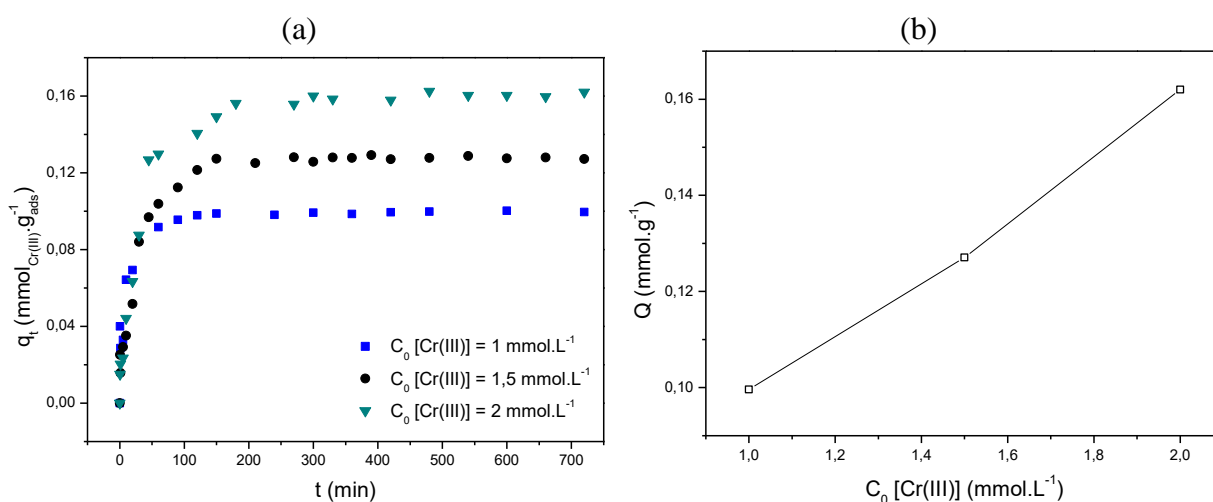
4.2.1 Efeito da concentração inicial e tempo de contato

Inicialmente, a avaliação da cinética da bioadsorção de cromo se deu com a investigação da influência da concentração inicial das soluções metálicas e do tempo de contato na remoção, primeiramente, dos íons Cr(III) e, em seguida, Cr(VI).

4.2.1.1 Cr(III)

A influência do tempo de contato e concentração inicial das soluções metálicas, fatores cruciais que afetam o processo de adsorção, pode ser observada para a remoção de Cr(III) na Figura 4.2.

Figura 4.2 - Efeito do tempo de contato e concentração inicial da solução de Cr(III): (a) Quantidade de Cr(III) bioadsorvida, (b) Capacidade de bioadsorção de Cr(III)



A Figura 4.2(a) apresenta a quantidade de Cr(III) bioadsorvida nas partículas de sericina-alginato com o passar do tempo para as diferentes concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹. Independentemente da concentração inicial, a bioadsorção de Cr(III) aumenta com o tempo, mas não segue uma relação linear. No início, há uma etapa de bioadsorção rápida na qual a diferença de concentração de Cr(III) provoca uma rápida transferência de massa do seio do fluido até a superfície externa da partícula. A partir de então, a taxa de bioadsorção diminui, devido à acumulação de Cr(III) que reduz o número de sítios de adsorção disponíveis, até que o equilíbrio seja atingido. Nota-se que o equilíbrio de

bioadsorção é atingido após aproximadamente 210 min de tempo de contato, quando a quantidade de Cr(III) torna-se constante para todas as concentrações iniciais avaliadas.

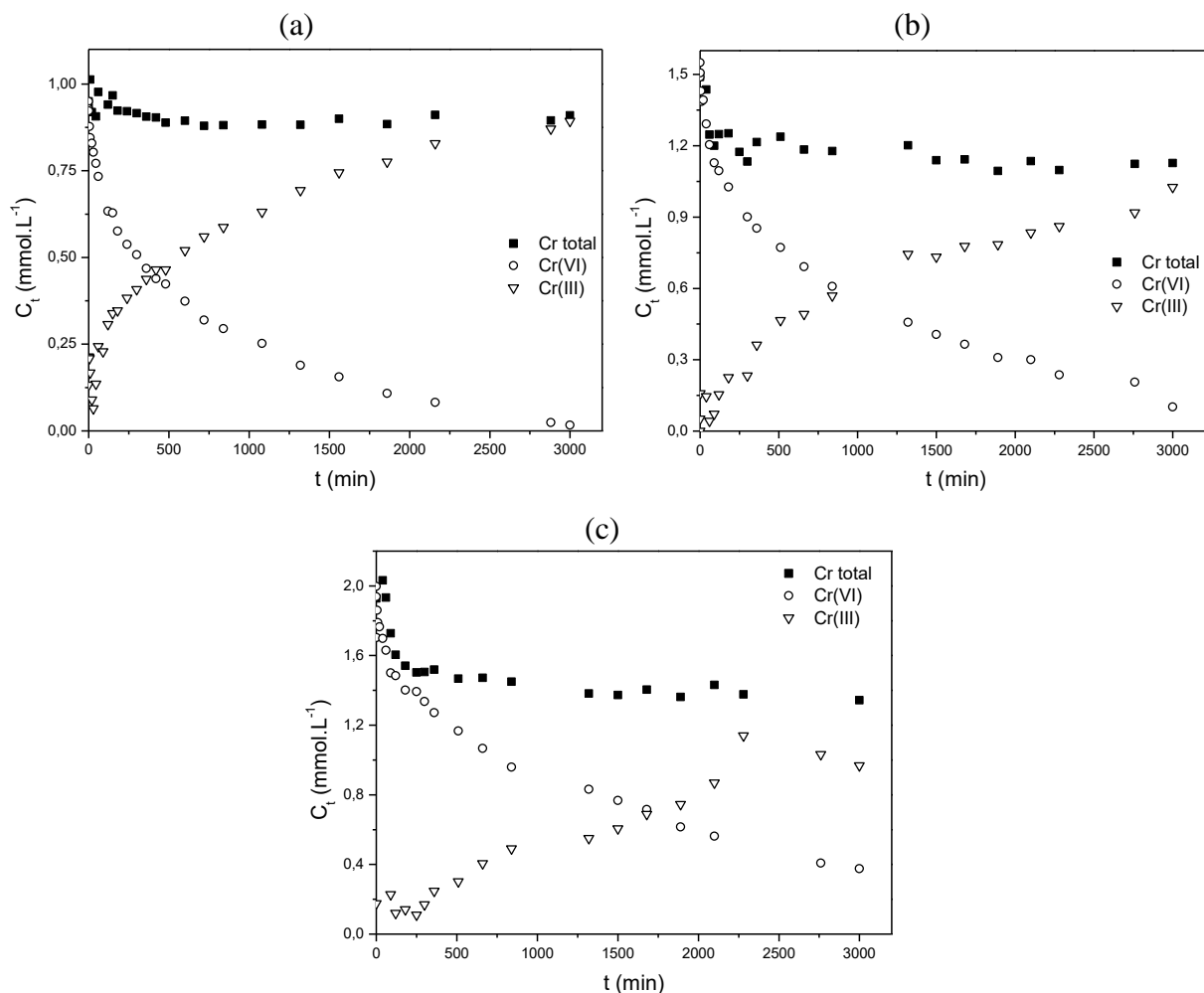
O efeito da concentração inicial da solução de Cr(III) é demonstrado na Figura 4.2(b), que apresenta a capacidade de bioadsorção de Cr(III), Q , pelas partículas de sericina-alginato. No cálculo deste parâmetro, a concentração final corresponde àquela obtida no término dos ensaios cinéticos ($t \sim 720$ min). Os resultados mostram que quanto maior a concentração inicial de Cr(III) avaliada, maior Q , já que à medida que a concentração de Cr(III) aumenta mais íons se combinam com os sítios ativos do bioadsorvente.

4.2.1.2 Cr(VI)

O Cr(VI) em contato com biomateriais, especialmente em meio ácido, pode ser fácil ou espontaneamente reduzido a Cr(III), devido ao seu elevado potencial redox, como exposto na seção 2.3. Com isso, a avaliação do potencial de bioadsorção de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato envolveu a análise tanto da concentração de Cr(VI), pelo método da 1,5-difenilcarbazida, quanto da concentração de Cr(total) por espectrofotometria de absorção atômica (PARK et al., 2007). A diferença entre elas forneceu a concentração de Cr(III) em solução.

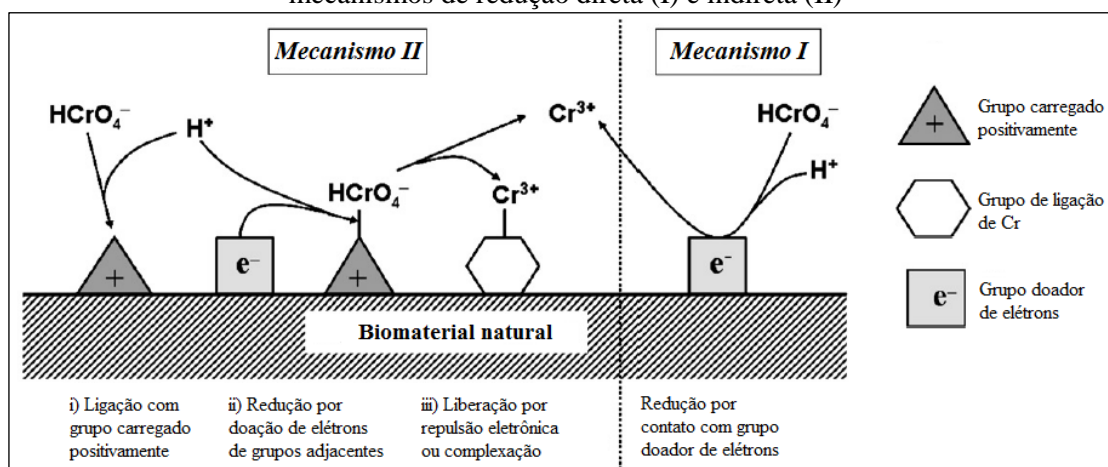
As características da remoção de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato foram examinadas inicialmente pelos perfis de variação das concentrações de cromo com o tempo, conforme apresentado na Figura 4.3. Observa-se que para todas as concentrações iniciais de Cr(VI) avaliadas (1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹), a concentração de Cr(VI) decresce bruscamente com o tempo, notando-se que, no final, ele é completamente removido da solução aquosa. Enquanto isso, o Cr(III), inicialmente ausente, tem sua concentração aumentada proporcionalmente ao esgotamento do Cr(VI). A completa remoção do Cr(VI) após tempo experimental suficiente indica que o principal mecanismo envolvido no processo é a reação de redução (redox) de Cr(VI) a Cr(III), conforme descrito por Park et al. (2007). Estes autores avaliaram a remoção de Cr(VI) usando uma variedade de biomateriais e concluíram que este processo ocorre por adsorção acoplada à redução, que envolve dois mecanismos: mecanismo de redução direta (I) e mecanismo de redução indireta (II).

Figura 4.3 - Variação da concentração de Cr(VI), Cr(III) e Cr(total) com o tempo para as concentrações iniciais de Cr(VI) de: (a) 1 mmol.L⁻¹, (b) 1,5 mmol.L⁻¹, (c) 2 mmol.L⁻¹



A Figura 4.4 ilustra o mecanismo de adsorção acoplada à redução, proposto por Park et al. (2007):

Figura 4.4 - Adsorção acoplada à redução, na qual Cr(VI) é removido de sistema aquoso por meio de mecanismos de redução direta (I) e indireta (II)

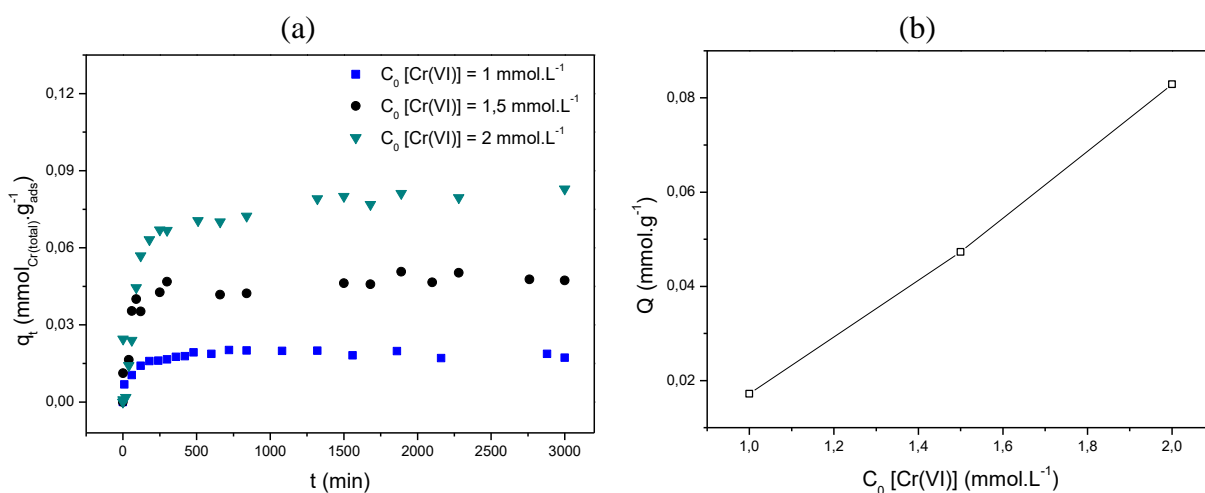


Fonte: adaptado de Park et al. (2007)

No mecanismo I, a redução de Cr(VI) a Cr(III) ocorre diretamente pelo contato com grupos doadores de elétrons do bioadsorvente e o Cr(III) reduzido pode formar complexos com o biomaterial ou permanecer na própria fase aquosa. O mecanismo II ocorre nos sítios de bioadsorção e envolve três passos: (i) a ligação da forma aniônica HCrO_4^- do Cr(VI) aos grupos carregados positivamente na superfície do bioadsorvente; (ii) a redução do Cr(VI) adsorvido a Cr(III) por grupos adjacentes doadores de elétrons ($\text{C}=\text{O}$, $\text{O}-\text{CH}_3$); (iii) parte do Cr(III) reduzido é liberada para a fase líquida devido à repulsão eletrônica entre este cátion e os grupos carregados positivamente, com a outra parte do Cr(III) reduzido pode ocorrer a complexação com grupos adjacentes da superfície do bioadsorvente. Na adsorção acoplada à redução, a diminuição do pH do meio favorece as reações redox do Cr(VI) nos mecanismos I e II, já que os grupos funcionais da superfície do bioadsorvente, e que participam destas reações, passam a ser carregados positivamente (PARK et al., 2007). Estas conclusões vêm ao encontro daquelas delineadas no estudo da especiação química (Seção 4.1), no qual se especificou que a remoção de Cr(VI) é superior em baixos valores de pH.

Levando em conta o processo de adsorção acoplada à redução, no estudo da cinética de bioadsorção de Cr(VI) pelas partículas de sericina-alginato avaliou-se os perfis de remoção de Cr(total), cuja medida engloba tanto a bioadsorção quanto a redução do Cr(VI). A Figura 4.5(a) exhibe os perfis de quantidade de Cr(total) bioadsorvida com o tempo, tendo sido usadas soluções metálicas de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com concentrações iniciais de Cr(VI) de 1; 1,5 e 2 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 4.5 - Efeito do tempo de contato e concentração inicial da solução de Cr(VI): (a) Quantidade de Cr(total) bioadsorvida, (b) Capacidade de bioadsorção de Cr(total)



A análise da Figura 4.5(a) indica que ocorre uma taxa de bioadsorção alta nos tempos de contato iniciais, seguida de uma diminuição gradual com a aproximação do equilíbrio, que

se dá após aproximadamente 1.000 min (16 horas). Considerando que o equilíbrio de bioadsorção de Cr(III) foi atingido após cerca de 210 min (Figura 4.2(a)), tem-se uma cinética de remoção de Cr(III) muito mais rápida do que a de Cr(total).

A comparação das capacidades de bioadsorção Q de Cr(III) (Figura 4.2(b)) com as de Cr(total) (Figura 4.5(b)) também nos leva à constatação de que o Cr(III) é removido pelas partículas de sericina-alginato mais facilmente do que o Cr(total). Apesar de ser verificado o aumento de Q com o aumento da concentração inicial de ambas as espécies, a Q máxima obtida para o Cr(III), $0,162 \text{ mmol.g}^{-1}$, é praticamente o dobro da obtida para o Cr(total), $0,0829 \text{ mmol.g}^{-1}$. Bertagnolli et al. (2014) sugerem que o processo de redução do Cr(VI) a Cr(III) pode retardar a interação do bioadsorvente com o metal.

Estes resultados estão de acordo com outros estudos disponíveis na literatura, que indicam que, geralmente, a eficiência de remoção do Cr(VI) é inferior à do Cr(III) quando se utiliza bioadsorventes alternativos. Tan et al. (2015) obtiveram capacidades de remoção em torno de 7 mg.g^{-1} para Cr(VI) e de 20 mg.g^{-1} para Cr(III), empregando 2 g.L^{-1} de carvão derivado de lodo de esgoto a uma temperatura T de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Agarwal et al. (2006) verificaram porcentagem de remoção de 30 % para o Cr(VI) nas condições de 2 g.L^{-1} de casca de coco quebrada, $\text{pH}=4$ e $T\sim 28 \text{ }^\circ\text{C}$. Para o Cr(III), % R de 80 % foi obtido por Karaoglu et al. (2010) obteve porcentagem de remoção de 80 %, usando 5 g.L^{-1} de resíduos de poda de vinhedo em $\text{pH}=4,2$ e $T\sim 28 \text{ }^\circ\text{C}$.

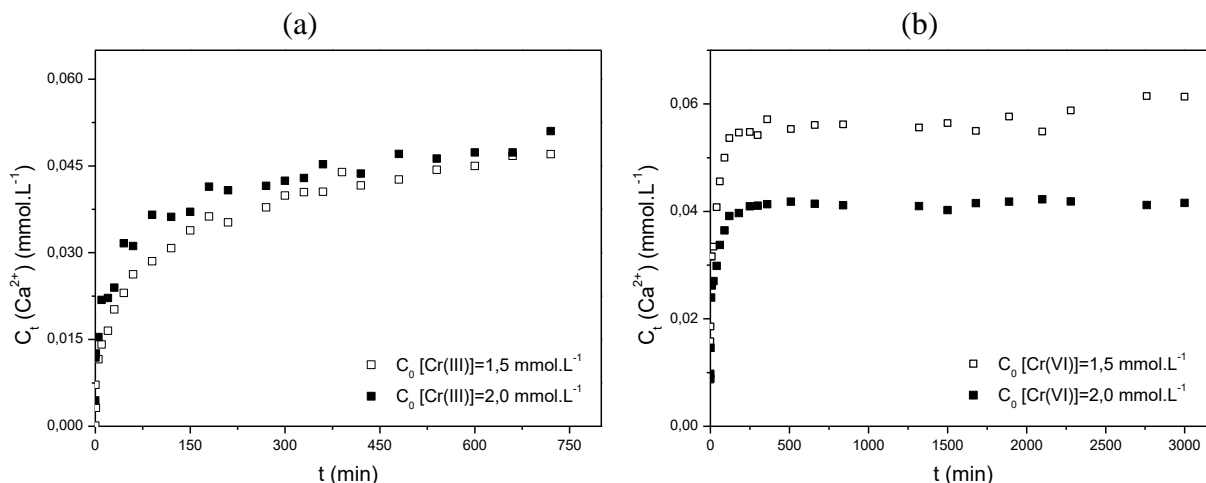
4.2.2 Mecanismo de troca iônica na remoção do cromo

Durante o preparo das partículas de sericina-alginato, a etapa de reticulação iônica com CaCl_2 (Seção 3.2.1.5) pode levar à adesão de cálcio na forma de Ca^{2+} . Quando em contato com as soluções metálicas, o íon Ca^{2+} da superfície das partículas pode ser trocado com cátions solúveis presentes na fase líquida, principalmente Cr(III) e H^+ . De fato, tem-se excesso de íons H^+ , já que os ensaios cinéticos foram conduzidos em condições ácidas para Cr(III) ($\text{pH}=3,5$) e Cr(VI) ($\text{pH}=2$). Desta forma, o mecanismo de troca iônica na bioadsorção dos íons cromo foi investigado analisando a liberação de íons Ca^{2+} ao longo dos ensaios cinéticos. As concentrações deste cátion, $C_t(\text{Ca}^{2+})$, mmol.L^{-1} , foram medidas por espectroscopia de absorção atômica e seus perfis encontram-se na Figura 4.6.

A Figura 4.6(a) exibe os perfis de liberação de Ca^{2+} durante as cinéticas de remoção de Cr(III) nas concentrações iniciais de 1,5 e 2 mmol.L^{-1} . Nota-se que até o alcance do tempo de equilíbrio de bioadsorção de Cr(III), em cerca de 210 min, ocorre grande liberação de Ca^{2+} na solução metálica. Após este tempo de contato, a liberação de Ca^{2+} prossegue a uma taxa

menor, havendo ainda provavelmente troca iônica com os cátions H^+ presentes em excesso na solução, que está em pH ácido (3,5). Observa-se ainda que a quantidade de íons Ca^{2+} liberada aumenta com o aumento da concentração inicial de Cr(III) de 1,5 para 2 $mmol.L^{-1}$, confirmando que o mecanismo de troca iônica é uma das rotas de bioadsorção de Cr(III).

Figura 4.6 - Liberação de íons Ca^{2+} durante os ensaios cinéticos com partículas de sericina-alginato para a remoção de: (a) Cr(III); (b) Cr(VI)



No caso da bioadsorção de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato, ocorre a redução de Cr(VI) a Cr(III), conforme mecanismo de adsorção acoplada à redução descrito anteriormente. Assim, durante a remoção de Cr(VI), os íons de Cr(III) produzidos competem com os demais prótons presentes em solução pelos sítios de bioadsorção aos quais se ligam por troca iônica (KRATOCHVIL et al., 1998). Este mecanismo pode ser verificado na Figura 4.6(b), que apresenta a taxa de liberação de íons Ca^{2+} , inicialmente aderido à superfície do bioadsorvente, durante os ensaios cinéticos de bioadsorção de Cr(VI). Nota-se uma diminuição da liberação de íons Ca^{2+} com o aumento da concentração inicial de Cr(VI) de 1,5 para 2 $mmol.L^{-1}$, pois nesta última condição tem-se uma menor disponibilidade de Cr(III) reduzido a ser trocado. Isso decorre do fato de que, conforme Figura 4.3, maiores concentrações iniciais de Cr(VI) implicam no seu esgotamento mais lento e, conseqüentemente, em menores concentrações de Cr(III) reduzido obtidas.

4.2.3 Modelagem da cinética de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI)

Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula, Boyd e transferência de massa em filme externo foram ajustados aos dados experimentais a fim de se compreender os mecanismos envolvidos nas cinéticas de remoção de Cr(III) e de Cr(VI) pelas partículas de sericina-alginato.

4.2.3.1 Cr(III)

Os ajustes gráficos dos modelos cinéticos testados para as concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹ de Cr(III) são mostrados nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9, respectivamente.

Figura 4.7 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(III) de 1 mmol.L⁻¹ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo

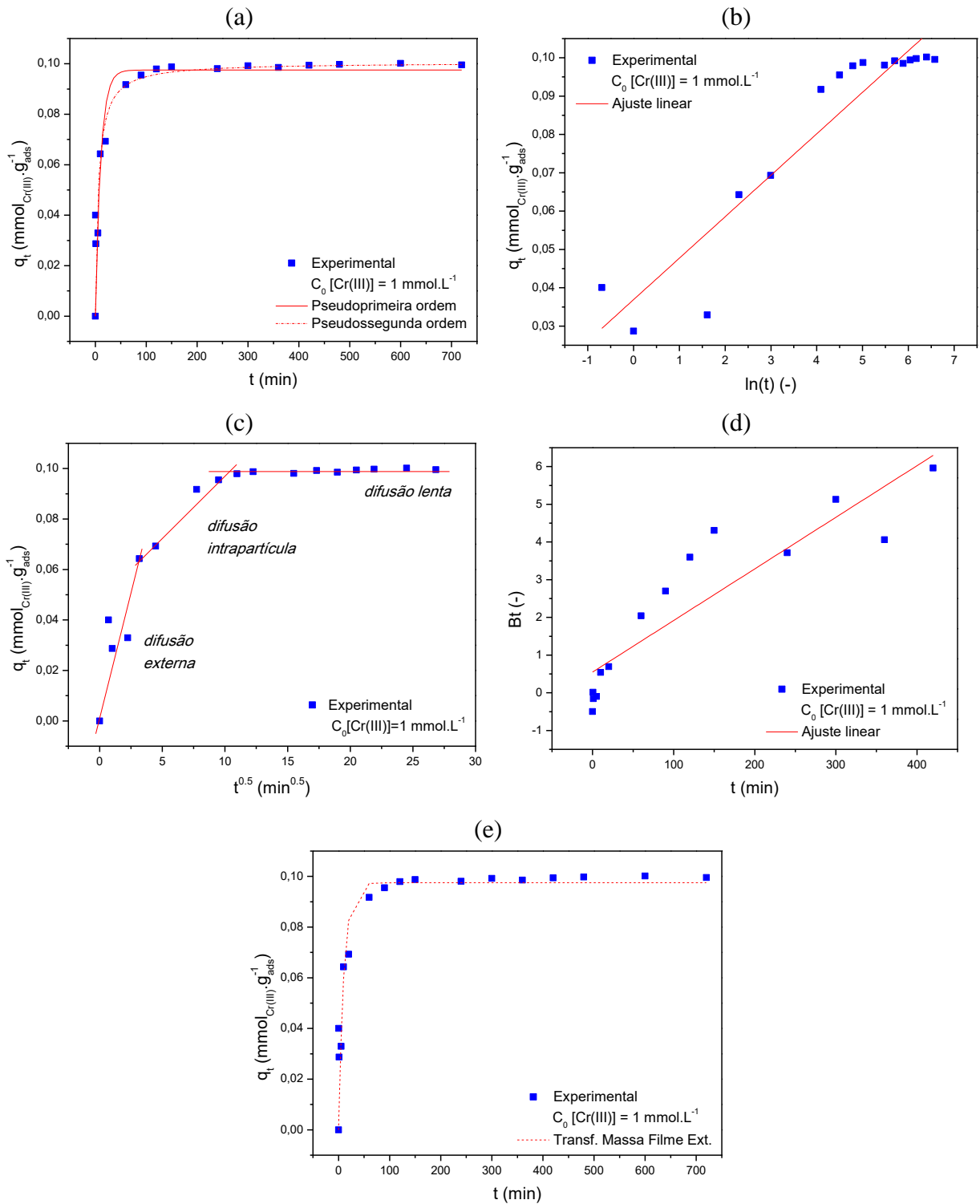


Figura 4.8 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(III) de 1,5 mmol.L⁻¹ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo

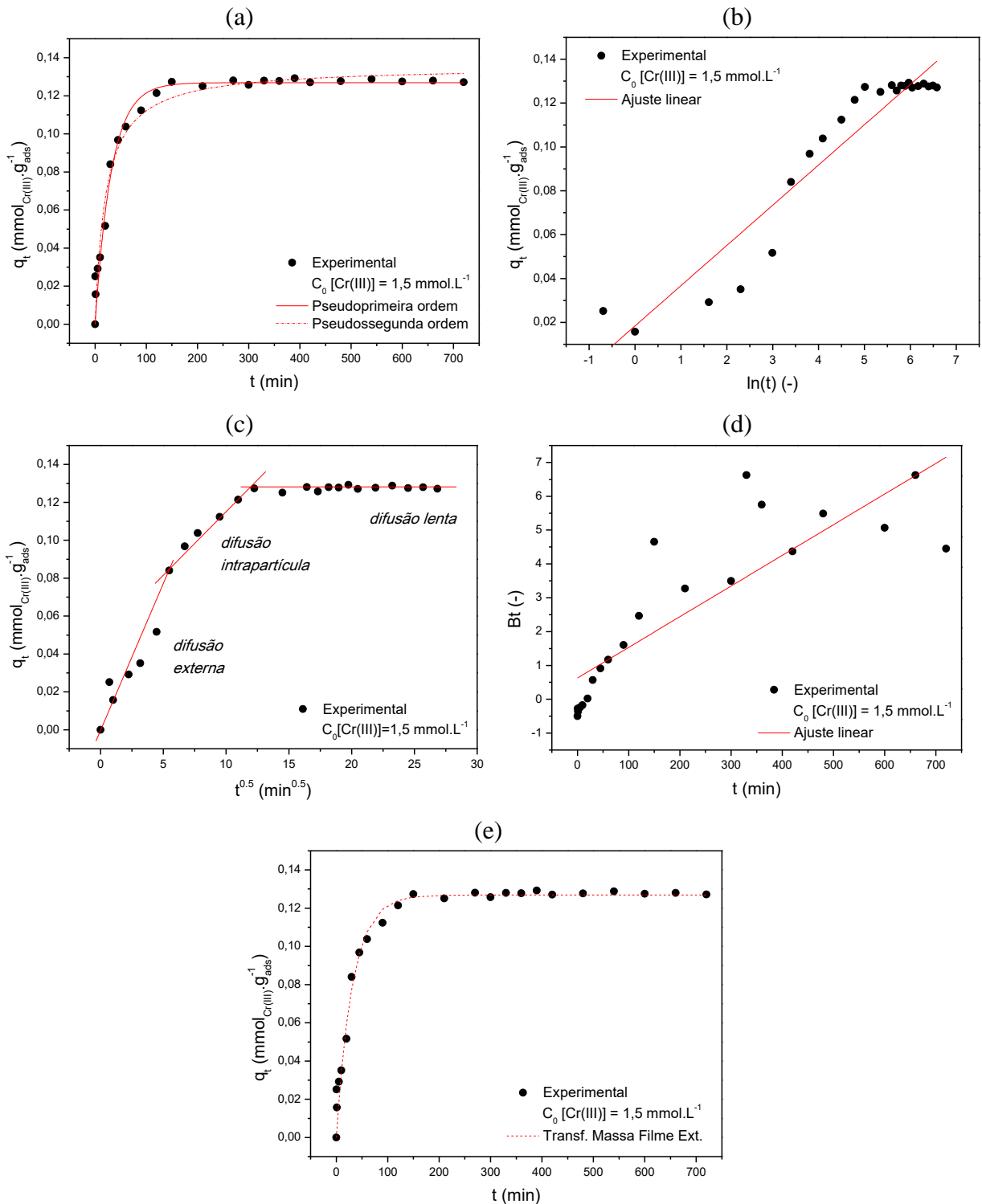
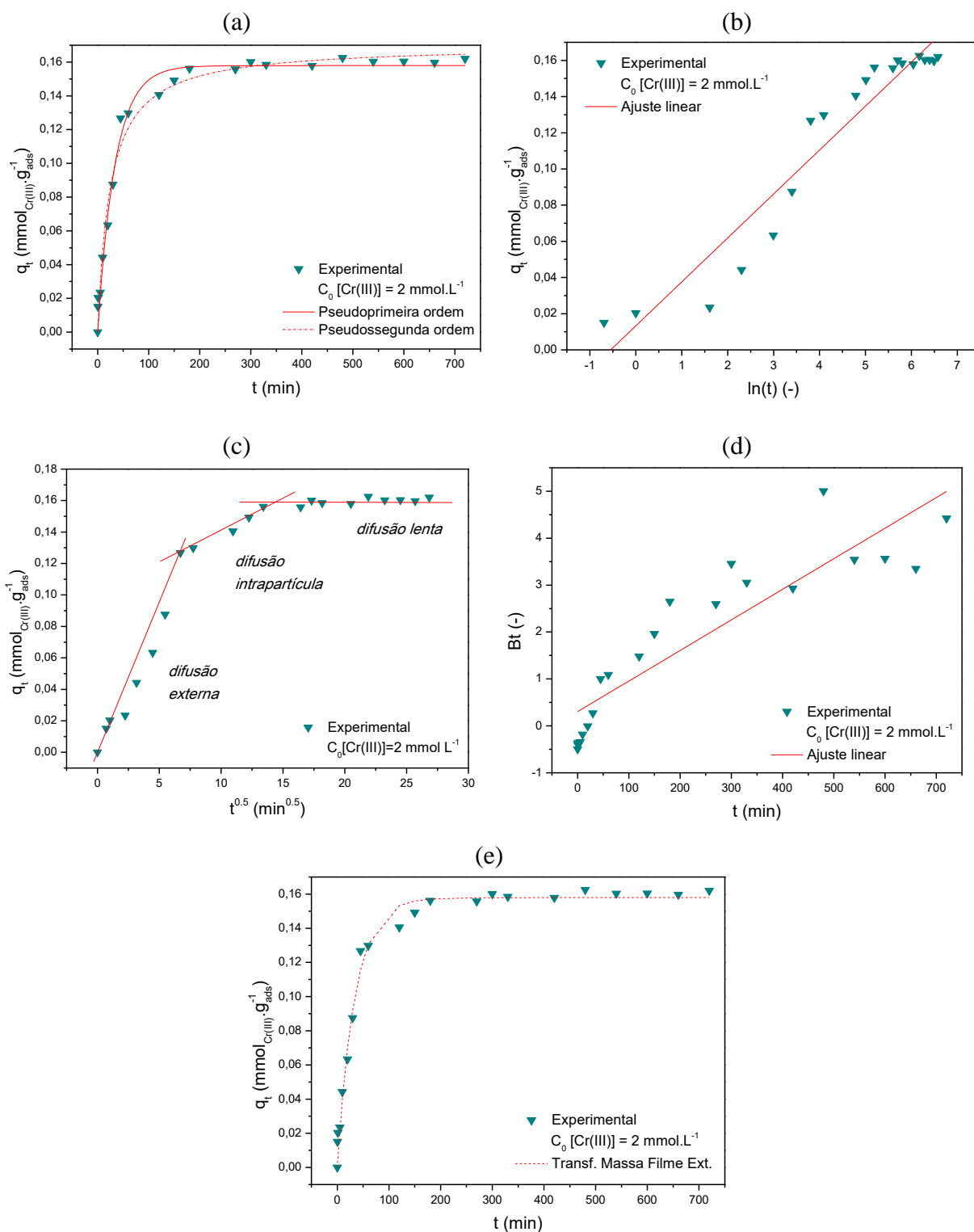


Figura 4.9 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(III) de 2 mmol.L⁻¹ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo



As Figuras 4.7(a), 4.8(a) e 4.9(a) mostram os ajustes não lineares dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aos dados cinéticos experimentais nas concentrações iniciais de Cr(III) de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹, respectivamente. O modelo de Elovich foi ajustado

linearmente aos dados, conforme gráficos de q_t versus $\ln t$ das Figuras 4.7(b), 4.8(b) e 4.9(b). As Figuras 4.7(c), 4.8(c) e 4.9(c) contêm as curvas de q_t versus $t^{0,5}$, cuja segunda parte linear é relativa à etapa de difusão intrapartícula. Nas Figuras 4.7(d), 4.8(d) e 4.9(d) têm-se plotado Bt versus t do ajuste linear do modelo de Boyd. Por fim, os ajustes não lineares do modelo de transferência de massa em filme externo são expostos nas Figuras 4.7(e), 4.8(e) e 4.9(e).

Os parâmetros dos modelos cinéticos ajustados aos dados experimentais da cinética de bioadsorção de Cr(III) nas partículas de sericina-alginato a diferentes concentrações iniciais são apresentados na Tabela 4.1. Adicionalmente, coeficientes de correlação, R^2 , e desvios médios relativos, DMR, são expostos a fim de permitir a avaliação da adequação do ajuste dos modelos. A primeira linha da tabela mostra os valores experimentais da quantidade de Cr(III) bioadsorvida no equilíbrio, Q , para cada uma das três concentrações iniciais avaliadas.

Tabela 4.1 - Parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais das cinéticas de bioadsorção de Cr(III) nas concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial de Cr(III)		
		1 mmol.L ⁻¹	1,5 mmol.L ⁻¹	2 mmol.L ⁻¹
Dado experimental	Q (mmol.g ⁻¹)	0,0996	0,1271	0,1620
Pseudoprimeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	0,0943	0,0303	0,0292
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0975	0,1271	0,1579
	R^2	0,8842	0,9867	0,9874
	DMR (%)	13	11	11
Pseudossegunda ordem	k_2 (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	1,6667	0,3369	0,2404
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,1006	0,1361	0,1703
	R^2	0,9109	0,9634	0,9852
	DMR (%)	11	11	12
Elovich	α (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,3273	0,0499	0,0420
	β (g.mmol ⁻¹)	92,4214	54,4959	41,1523
	R^2	0,8907	0,9087	0,9254
	DMR (%)	11	16	23
Difusão Intrapartícula	k_i (mmol.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	0,0047	0,0061	0,0043
	C (mmol.g ⁻¹)	0,0503	0,0538	0,0968
	R^2	0,9545	0,9814	0,9758
	DMR (%)	2	2	1
Boyd	B (min ⁻¹)	0,0137	0,0091	0,0065
	D_i (cm ² .min ⁻¹)	5,0734E-06	3,36371E-06	2,4180E-06
	R^2	0,8254	0,7277	0,8108
Transferência de massa em filme externo	K_{TM} (min ⁻¹)	0,0759	0,0211	0,0186
	R^2	0,9639	0,9932	0,9950
	DMR (%)	13	11	11

De acordo com a Tabela 4.1, os valores de capacidade de bioadsorção no equilíbrio, q_e , estimados pelos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem se correlacionaram bem àqueles obtidos experimentalmente para todas as concentrações iniciais de Cr(III) investigadas. Além disso, ambos os modelos apresentaram elevados valores de R^2 e baixos valores de DMR. Sendo assim, pode-se dizer que os dados experimentais da cinética de remoção de Cr(III) são bem representados tanto pelo modelo de pseudoprimeira quanto de pseudossegunda ordem, como exposto graficamente nas Figuras 4.7(a), 4.8(a) e 4.9(a). De forma similar, Hodaifa et al. (2013) verificaram que as curvas cinética de adsorção de íons Fe(III) em biomassa de caroço de azeitona também são bem ajustadas por ambos os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Conforme Tabela 4.1, a quantidade bioadsorvida no equilíbrio, q_e , estimada pelos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem aumentou com o aumento da concentração inicial de Cr(III). Em contrapartida, observa-se uma diminuição dos valores das constantes cinéticas k_1 e k_2 dos modelos com o aumento da concentração inicial de Cr(III). Esta diminuição indica que a bioadsorção desta espécie nas partículas de sericina-alginato se torna mais rápida com o aumento da concentração do íon metálico em solução (DEBNATH e GHOSH, 2008).

No caso do modelo de Elovich, pela Tabela 4.1, os baixos valores de R^2 e os crescentes valores de DMR com o aumento da concentração inicial de Cr(III) indicam que este modelo não é adequado para representar a cinética de bioadsorção de Cr(III) nas partículas de sericina-alginato. As Figuras 4.7(b), 4.8(b) e 4.9(b) expõem o distanciamento do ajuste do modelo aos dados cinéticos experimentais, o que pode ser relacionado ao fato do modelo de Elovich ter sido desenvolvido para a descrição da cinética de quimissorção de gases em superfícies heterogêneas e vir sendo tradicionalmente usado para estes sistemas (HO, 2006).

O modelo de Elovich bem como os de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem são baseados na capacidade de adsorção da fase sólida e, conseqüentemente, não são capazes de identificar mecanismos de difusão (HO e McKAY, 1998). Por isso, modelos de transferência de massa difusional foram testados.

Em relação ao modelo de difusão intrapartícula (Figuras 4.7(c), 4.8(c) e 4.9(c)), a multilinearidade obtida graficamente para as três concentrações iniciais avaliadas indica que a difusão intrapartícula não é a única etapa limitante do processo de bioadsorção de Cr(III) nas partículas de sericina-alginato. Este processo constitui-se de três estágios identificados nas figuras: o primeiro corresponde à difusão externa ou mesmo à bioadsorção instantânea de

Cr(III); no segundo estágio tem-se a bioadsorção gradual controlada pela difusão intrapartícula; e no último estágio o equilíbrio dinâmico foi atingido e a relevância da difusão intrapartícula é diminuta.

A Tabela 4.1 apresenta o ajuste da equação do modelo de difusão intrapartícula aplicado aos dados pertencentes à segunda parte linear dos gráficos q_t versus $t^{0,5}$. Valores de R^2 de até 0,981 foram obtidos e o aumento da concentração inicial de Cr(III) levou a maiores valores de interseção C . Levando em conta que este parâmetro fornece uma aproximação da espessura da camada limite, concentrações mais elevadas de Cr(III) oferecem maior resistência à transferência de massa externa. Os baixos valores de DMR encontrados para o modelo de difusão intrapartícula (máximo de 2 %) pode decorrer da faixa restrita de pontos experimentais para os quais o ajuste foi aplicado. Levando em conta a natureza multilinear obtida nos gráficos de q_t versus $t^{0,5}$, para distinguir se o mecanismo de bioadsorção é controlado pela difusão externa ou interna, o modelo de Boyd foi aplicado.

As plotagens de Bt versus t (Figuras 4.7(d), 4.8(d) e 4.9(d)) do modelo de Boyd mostram que o ajuste dos dados não apresenta comportamento linear, o que é corroborado pelos baixos valores de R^2 que não ultrapassaram 0,83 (Tabela 4.1). Adicionalmente, os ajustes lineares não passam pela origem, indicando que o processo de bioadsorção não é controlado pela difusão interna. Comportamento similar é reportado por Debnath e Gosh (2008) na adsorção de Cr(III) em óxido de titânio. No cálculo do coeficiente de difusão efetiva D_i (Eq. 2.18) empregou-se o valor do raio médio das partículas de sericina-alginato ($r = 0,0605$ cm) determinado pela técnica de microscopia ótica, cujo resultado será discutido na seção referente à caracterização do bioadsorvente. Apesar de manter a mesma ordem de grandeza, os valores de D_i obtidos exibiram relativa diminuição com o aumento da concentração inicial de Cr(III).

Por fim, o modelo de transferência de massa em filme externo foi, dentre todos os aplicados, o que apresentou melhor ajuste aos dados cinéticos experimentais, conforme seus elevados valores de R^2 (mínimo de 0,96) e de DMR (em torno de 11,5 %). Visualmente, o bom ajuste pode ser verificado nos gráficos das Figuras 4.7(e), 4.8(e) e 4.9(e). A adequação deste modelo confirma que o mecanismo de bioadsorção de Cr(III) nas partículas de sericina-alginato é controlado pelo transporte externo, como sugerido anteriormente pelo ajuste do modelo de Boyd. De forma similar à tendência observada para os valores de D_i do modelo de Boyd, tem-se a diminuição dos valores de K_{TM} com o aumento da concentração inicial de Cr(III), apontando menores taxas de transferência de massa externa em maiores concentrações

de íons metálicos. Este comportamento pode ser associado ainda ao aumento da espessura da camada limite, C , conforme resultados do modelo de difusão intrapartícula. Desta forma, pode-se concluir dizendo que os ajustes dos modelos investigados indicam que o processo de bioadsorção de Cr(III) tem o seu mecanismo controlado pelo transporte externo.

4.2.3.2 Cr(VI)

De forma similar à cinética do Cr(III), o mecanismo da bioadsorção de Cr(VI) pelas partículas de sericina-alginato também foi analisado ajustando diferentes modelos cinéticos aos dados experimentais que foram apresentados na Figura 4.5(a). As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 exibem os ajustes gráficos dos modelos cinéticos testados para as concentrações iniciais de Cr(VI) de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹, respectivamente.

Os ajustes não lineares dos modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem aplicados aos dados cinéticos experimentais nas concentrações iniciais de Cr(VI) de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹ são mostrados nas Figuras 4.10(a), 4.11(a) e 4.12(a), respectivamente. As Figuras 4.10(b), 4.11(b) e 4.12(b) exibem os gráficos de q_t versus $\ln t$ referentes ao ajuste linear do modelo de Elovich às curvas experimentais. O modelo de difusão intrapartícula tem seu ajuste correspondendo à segunda parte linear dos gráficos de q_t versus $t^{0,5}$ das Figuras 4.10(c), 4.11(c) e 4.12(c). A plotagem de Bt versus t nas Figuras 4.10(d), 4.11(d) e 4.12(d) mostra o ajuste do modelo de Boyd. As Figuras 4.10(e), 4.11(e) e 4.12(e) apresentam os ajustes não lineares do modelo de transferência de massa em filme externo.

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros dos diferentes modelos aplicados aos dados cinéticos experimentais de remoção de Cr(VI). Para avaliação dos ajustes dos modelos, são expostos os valores de R^2 e de DMR, bem como os valores experimentais de capacidade de bioadsorção no equilíbrio, Q .

Figura 4.10 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(VI) de 1 mmol.L⁻¹ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo

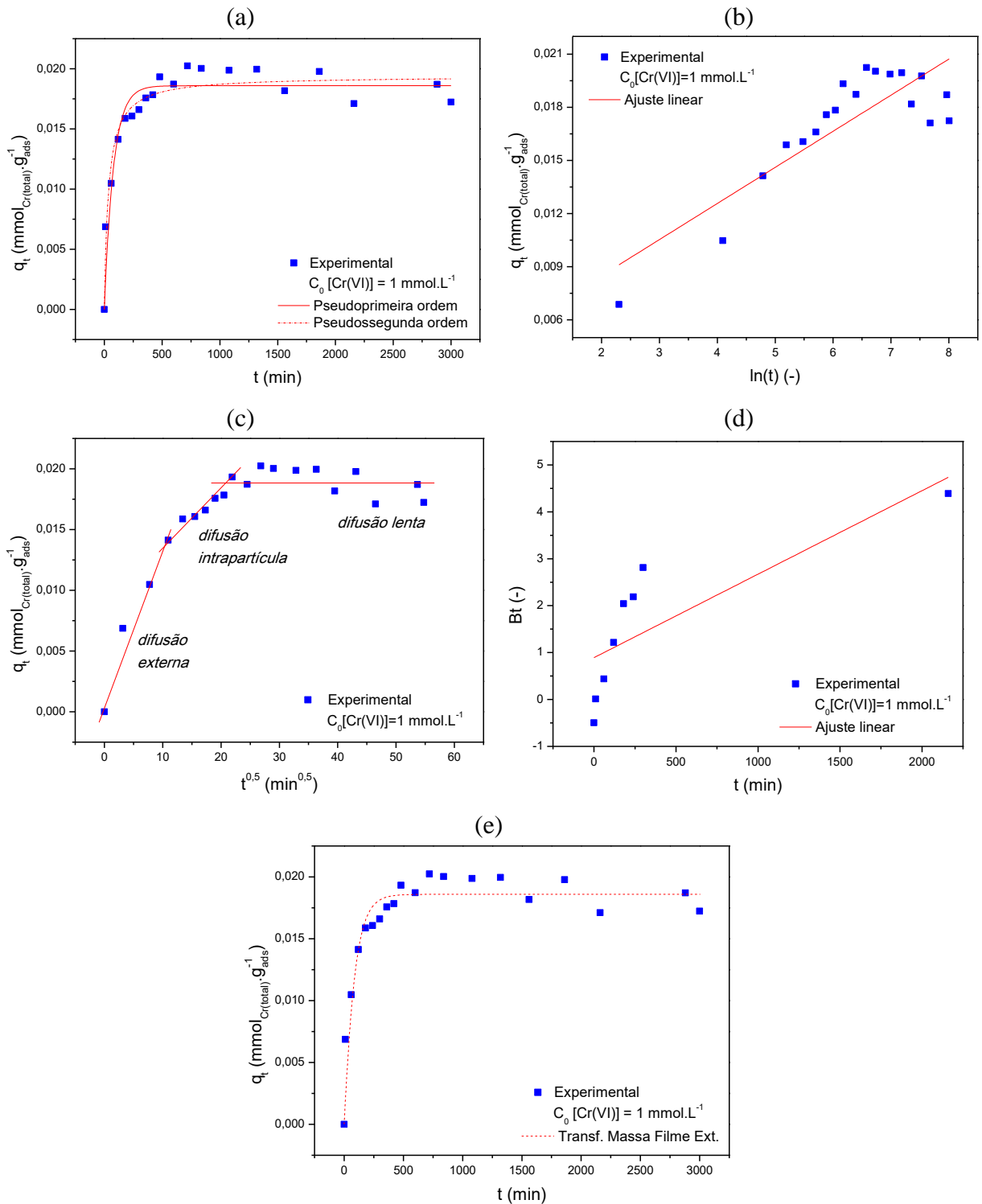


Figura 4.11 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(VI) de 1,5 mmol.L⁻¹ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo

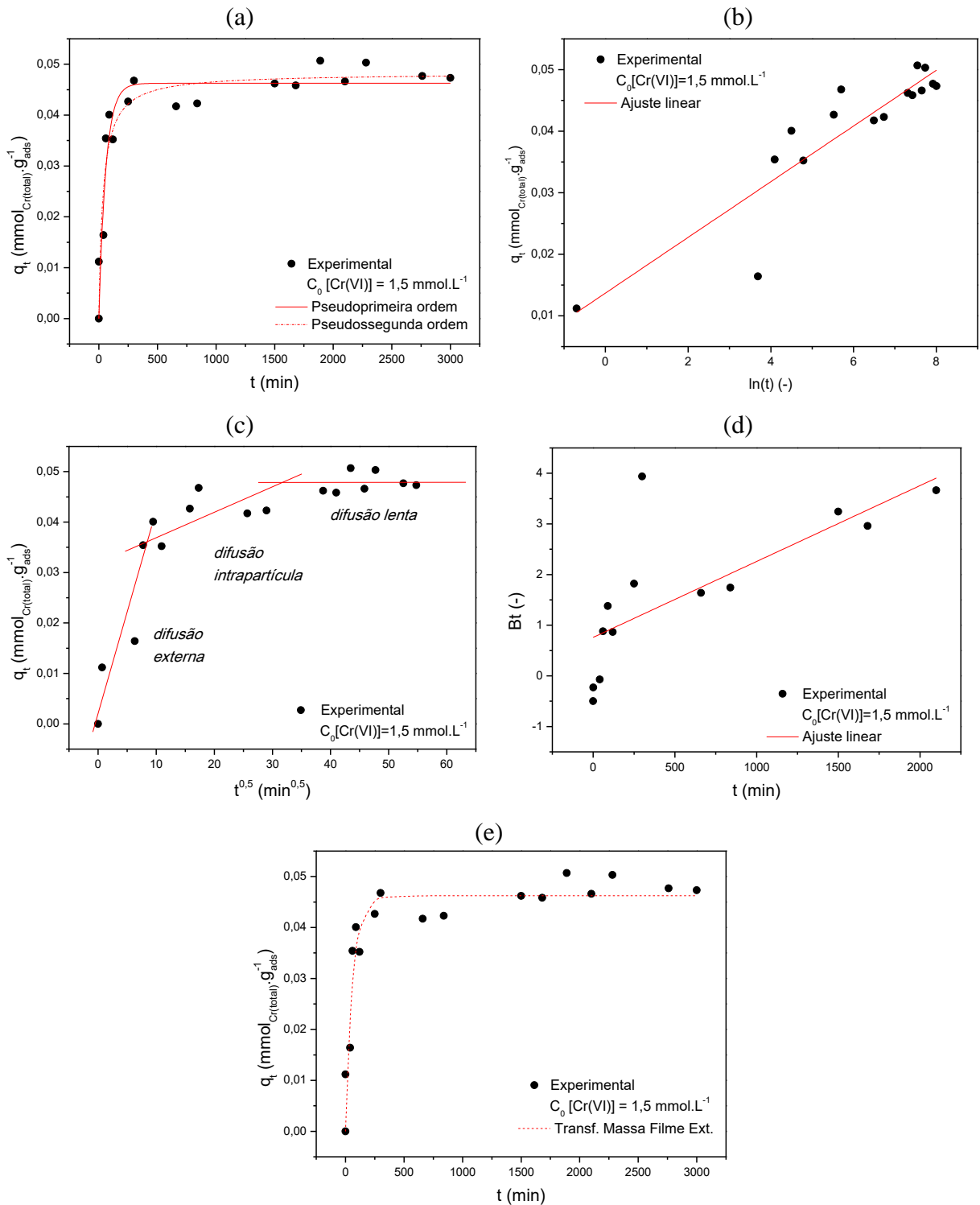


Figura 4.12 - Ajuste gráfico aos dados experimentais da cinética de bioadsorção para concentração inicial de Cr(VI) de 2 mmol.L⁻¹ pelos modelos: (a) Pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem; (b) Elovich; (c) Difusão Intrapartícula; (d) Boyd; (e) Transferência de massa em filme externo

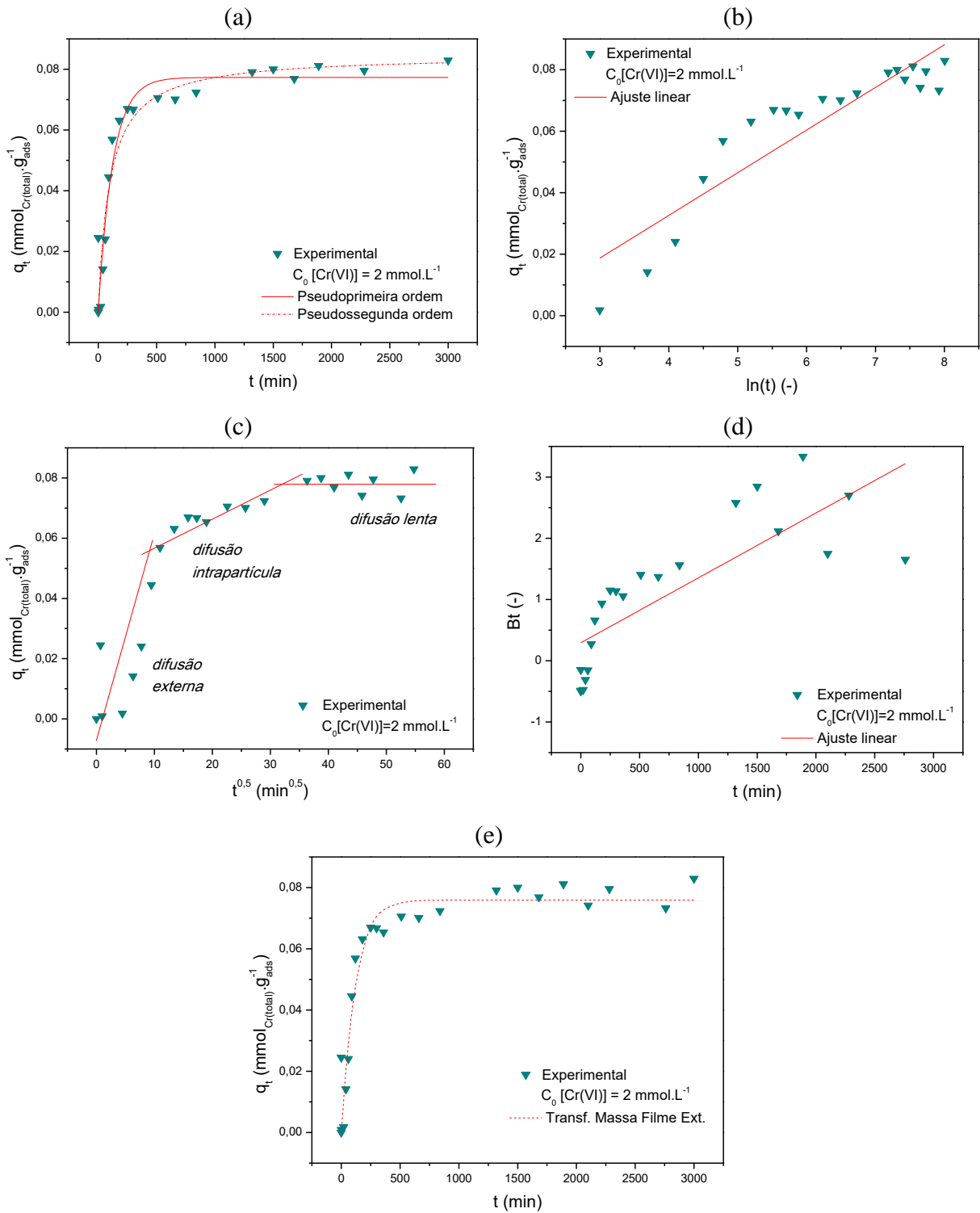


Tabela 4.2 - Parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais das cinéticas de bioadsorção de Cr(VI) nas concentrações iniciais de 1; 1,5 e 2 mmol.L⁻¹

Modelo	Parâmetro	Concentração inicial de Cr(VI)		
		1 mmol.L ⁻¹	1,5 mmol.L ⁻¹	2 mmol.L ⁻¹
Dado experimental	Q (mmol.g ⁻¹)	0,0172	0,0473	0,0829
Pseudoprimeira ordem	k_1 (min ⁻¹)	0,0126	0,0168	0,0081
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0186	0,0463	0,0773
	R ²	0,9112	0,9091	0,9389
	DMR (%)	8	13	37
Pseudossegunda ordem	k_2 (g.mmol ⁻¹ .min ⁻¹)	1,4153	0,5779	0,1217
	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,0194	0,0482	0,0848
	R ²	0,9390	0,9073	0,9312
	DMR (%)	7	14	44
Elovich	α (mmol.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0,0178	0,0934	0,0027
	β (g.mmol ⁻¹)	490,1961	221,2389	72,0981
	R ²	0,7232	0,8234	0,8324
	DMR (%)	9	10	63
Difusão Intrapartícula	k_i (mmol.g ⁻¹ .min ^{-0,5})	4,14E-04	4,98E-04	7,20E-04
	C (mmol.g ⁻¹)	0,0098	0,0311	0,0527
	R ²	0,9475	0,8217	0,8146
	DMR (%)	2	7	3
Boyd	B (min ⁻¹)	0,0018	0,0015	0,0011
	D_i (cm ² .min ⁻¹)	6,6013E-07	5,5629E-07	3,9311E-07
	R ²	0,6406	0,5453	0,6409
Transferência de massa em filme externo	K_{TM} (min ⁻¹)	0,0022	0,0048	0,0027
	R ²	0,9634	0,9596	0,9698
	DMR (%)	8	13	35

Conforme as Figuras 4.10(a), 4.11(a) e 4.12(a), de forma geral, os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem se ajustaram relativamente bem aos dados experimentais com valores de R² superiores a 0,9 para todos os casos investigados (Tabela 4.2). Complementarmente, verifica-se que as quantidades de Cr(VI) bioadsorvidas no equilíbrio, q_e , previstas por ambos os modelos cinéticos concordam com àquelas obtidas experimentalmente. O bom ajuste do modelo de pseudossegunda ordem sugere o envolvimento do mecanismo de quimissorção na bioadsorção de Cr(VI), já que este modelo assume que a quimissorção envolvendo forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato pode ser controladora do processo (TATY-COSTODES et al., 2003). No caso da remoção de Cr(VI), a troca de elétrons com as partículas de sericina-alginato é associada ao processo de adsorção acoplada à redução.

De acordo com a Tabela 4.2, observa-se que para a maior concentração inicial de Cr(VI) investigada (2 mmol.L^{-1}) tem-se os menores valores de constantes cinéticas dos modelos de pseudoprimeira ordem (k_1) e pseudossegunda ordem (k_2). Este resultado confirma que há o aumento na taxa de bioadsorção devido à transferência de massa associada aos maiores gradientes de concentração de cromo (MOUSSAVI e BARIKBIN, 2010).

De forma semelhante ao observado para a cinética de bioadsorção de Cr(III), o modelo de Elovich forneceu baixos valores de R^2 para o ajuste aos dados experimentais da cinética de Cr(VI) e crescentes DMR com o aumento da concentração inicial de Cr(VI) avaliada. O ajuste não satisfatório deste modelo pode ser verificado nas Figuras 4.10(b), 4.11(b) e 4.12(b).

Os mecanismos de difusão do processo de bioadsorção de Cr(VI) foram avaliados primeiramente pelo modelo de difusão intrapartícula. A multilinearidade das plotagens de q_t versus $t^{0,5}$ das Figuras 4.10(c), 4.11(c) e 4.12(c) indica que a difusão intrapartícula não é o único mecanismo envolvido. Durante a bioadsorção de Cr(VI) ocorre inicialmente a transferência de massa externa (primeira parte linear), seguida da difusão intrapartícula e, por fim, o alcance do equilíbrio do processo. Com isso, a equação do modelo de difusão intrapartícula foi aplicada aos dados contidos na segunda parte linear das plotagens e verificou-se um melhor ajuste para a concentração inicial mais baixa de Cr(VI) avaliada, com R^2 de aproximadamente 0,95, conforme Tabela 4.2. Observa-se uma tendência crescente dos valores do parâmetro C do modelo com o aumento da concentração de Cr(VI), indicando o aumento da espessura da camada limite e conseqüente elevação da contribuição da resistência à difusão externa. Adicionalmente, as constantes da taxa para a difusão intrapartícula k_i também aumentaram com o aumento da concentração. Este mesmo comportamento foi notado neste trabalho para a cinética de bioadsorção de Cr(III) nas partículas de sericina-alginato e por Lima et al. (2015) que aplicaram este mesmo bioadsorvente na remoção de íons cádmio.

Conforme as Figuras 4.10(d), 4.11(d) e 4.12(d), as plotagens de B_t versus t para o modelo de Boyd são claramente não lineares, o que indica que a etapa limitante do processo de bioadsorção de Cr(VI) não é a difusão intrapartícula, sendo assim associada à difusão externa. De forma semelhante à cinética de bioadsorção de Cr(III), verifica-se a tendência de diminuição da difusividade efetiva D_i com o aumento da concentração de Cr(VI).

A predominância do mecanismo de difusão externa como etapa limitante do processo de bioadsorção de Cr(VI), sugerida a partir do modelo de Boyd, foi confirmada pelos bons ajustes do modelo de transferência de massa em filme externo com valores de R^2 em torno de 0,96. A boa concordância com os dados experimentais é evidenciada nas Figuras 4.10(e), 4.11(e) e 4.12(e).

4.2.4 Considerações sobre as cinéticas de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) pelas partículas de sericina-alginato

Uma cinética de bioadsorção mais rápida foi verificada para a remoção de Cr(III) do que de Cr(VI), tendo sido o equilíbrio de bioadsorção da primeira espécie atingido após aproximadamente 210 min. As quantidades de Cr(III) bioadsorvidas no equilíbrio, Q , também foram superiores às de Cr(VI). A modelagem das curvas cinéticas confirmou a interação mais rápida das partículas de sericina-alginato pelos íons Cr(III), sendo que os valores das constantes cinéticas dos modelos de pseudoprimera ordem e de pseudossegunda ordem (k_1 e k_2) foram majoritariamente maiores para esta espécie. Estes dois modelos cinéticos se mostraram satisfatórios na descrição da bioadsorção tanto dos íons Cr(III) quanto Cr(VI). Em relação aos mecanismos de difusão, os resultados indicaram que a transferência de massa externa é a etapa controladora predominante nas cinéticas de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI).

4.3 Estudo do Equilíbrio de Bioadsorção

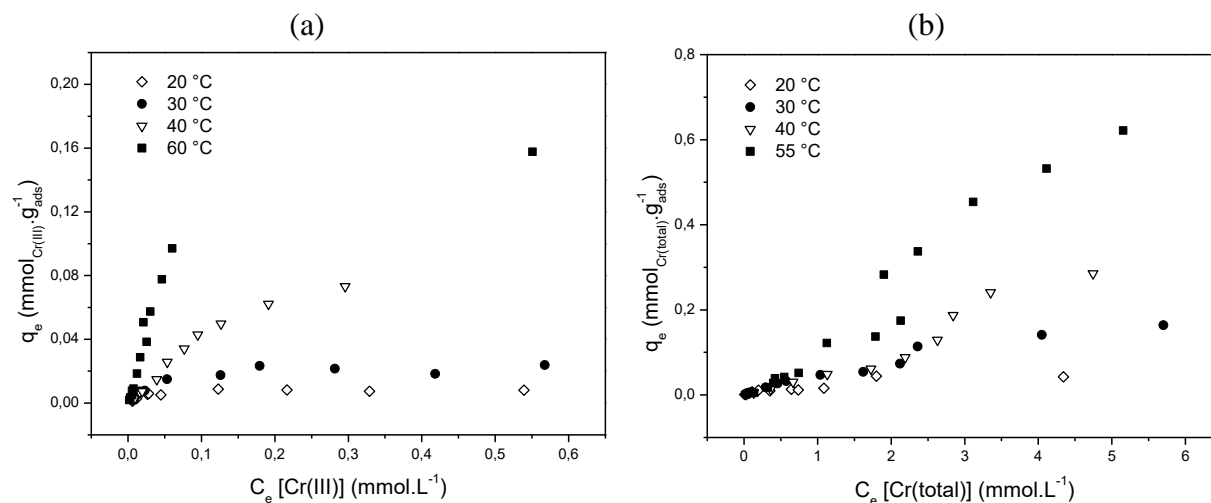
Além da cinética, os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) foram avaliados em relação ao equilíbrio para determinar a distribuição dos íons metálicos entre as fases sólida e líquida no equilíbrio e indicar a capacidade de bioadsorção das partículas de sericina-alginato empregadas. As isotermas de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) foram obtidas em diferentes temperaturas, a fim de investigar o efeito térmico, e foram aplicados os modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) aos dados experimentais.

4.3.1 Efeito da temperatura

A influência da temperatura (20, 30, 40 e 60 °C) no processo de bioadsorção de Cr(III) pode ser averiguada por meio da Figura 4.13(a). Para melhor observação, os dados experimentais plotados se restringiram à faixa de concentrações iniciais entre aproximadamente 0,02 e 2 mmol.L⁻¹.

Na Figura 4.13(b) são plotados os dados de equilíbrio de bioadsorção de Cr(VI) correspondentes à faixa de concentração inicial deste íon entre aproximadamente 0,02 e 11 mmol.L⁻¹ para melhor visualização da influência da temperatura. Levando em consideração o mecanismo de adsorção acoplada à redução do Cr(VI), foram analisadas as concentrações de cromo total (Cr(III) + Cr(VI)) para obtenção das isotermas de bioadsorção nas temperaturas de 20, 30, 40 e 55 °C.

Figura 4.13 – Efeito da temperatura na bioadsorção em partículas de sericina-alginato dos íons: (a) Cr(III) e (b) Cr(VI), analisado como Cr(total)



Pela Figura 4.13(a), observa-se que quanto maior a temperatura maior a quantidade de Cr(III) bioadsorvida no equilíbrio. De forma semelhante, no caso do Cr(VI), capacidades de bioadsorção crescentes foram obtidas com o aumento da temperatura, conforme Figura 4.13(b). Este comportamento térmico pode ser estendido para as concentrações iniciais mais altas que, apesar de não terem sido apresentadas, foram investigadas e chegaram a aproximadamente 8,5 e 18 mmol.L^{-1} de Cr(III) e de Cr(VI), respectivamente.

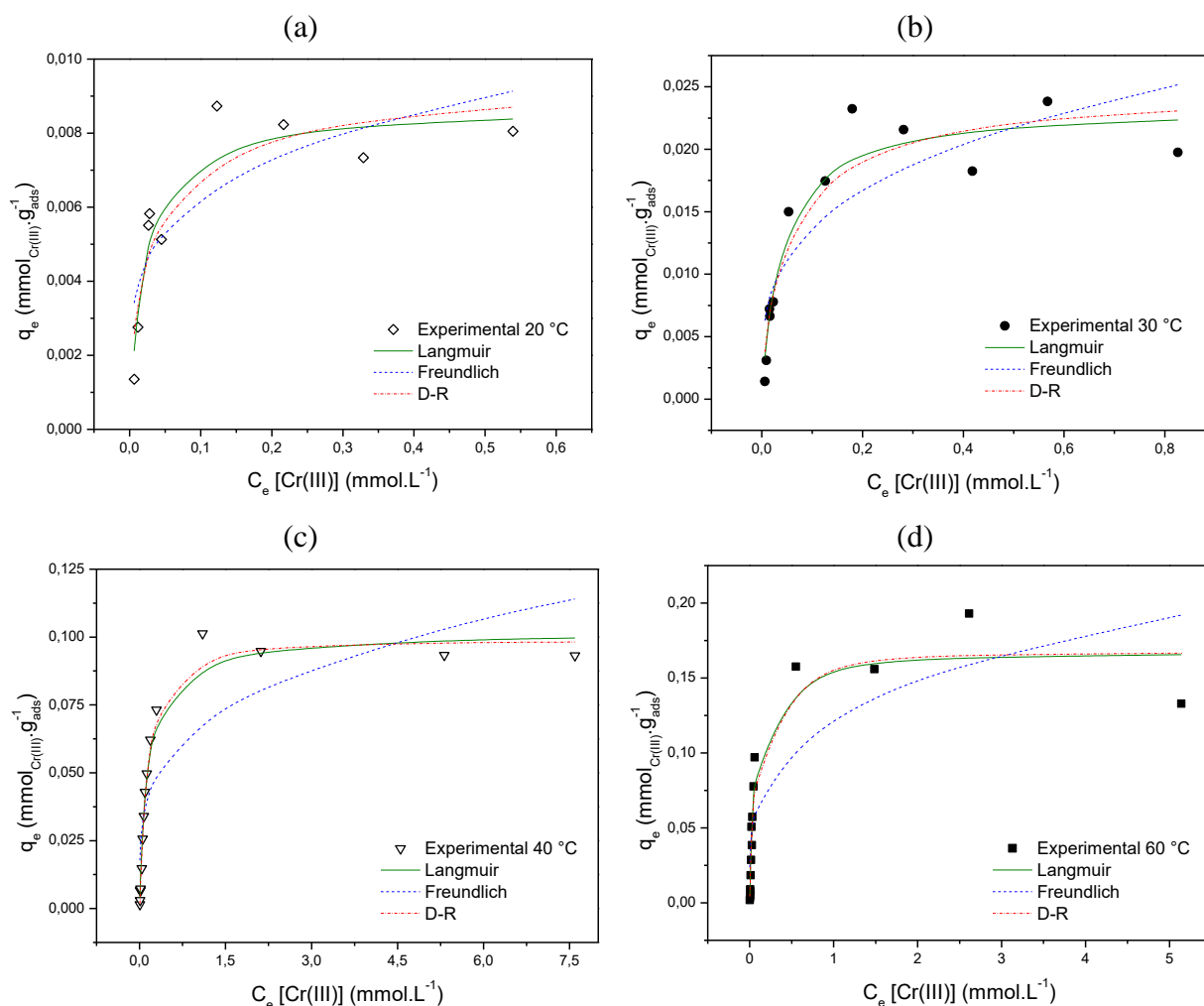
O favorecimento da bioadsorção tanto de Cr(III), quanto de Cr(VI), em temperaturas mais altas indica que o processo é de natureza endotérmica e pode ser relacionado às interações químicas entre as partículas de sericina-alginato e os íons cromo, ao aumento da energia cinética dos íons ou à disponibilidade de mais sítios ativos (KARTHIKEYAN et al., 2005). O aumento da remoção de Cr(III) com o aumento da temperatura também foi observado por Li et al. (2004) empregando resíduos do processamento de vinho como bioadsorvente. Agarwal et al. (2006) constataram efeito térmico similar na bioadsorção de Cr(VI) com sementes de *Tamarindus indica*.

4.3.2 Modelagem das isotermas de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI)

4.3.2.1 Cr(III)

A Figura 4.14 apresenta as isotermas de bioadsorção de Cr(III) nas partículas de sericina-alginato, obtidas experimentalmente a 20, 30, 40 e 60 °C. O ajuste não linear dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e D-R foi aplicado aos dados experimentais e também pode ser visualizado na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) às isotermas de bioadsorção de Cr(III) em partículas de sericina-alginato nas temperaturas de: (a) 20 °C; (b) 30 °C; (c) 40 °C e (d) 60 °C



A Figura 4.14 indica que as isotermas de bioadsorção de Cr(III) exibem comportamento semelhante para todas as temperaturas avaliadas. O formato das curvas aponta que o equilíbrio é extremamente favorável, conforme classificação de McCabe et al. (2000), apresentada na Figura 2.9 deste trabalho. Observa-se ainda a natureza endotérmica do processo ao verificar, nos patamares das isotermas, que os valores de quantidade máxima de Cr(III) bioadsorvida são maiores para as temperaturas mais elevadas.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros dos modelos de equilíbrio testados, juntamente com os coeficientes de correlação R^2 e desvios médios relativos (DMR) para avaliação dos seus ajustes aos dados experimentais. Complementarmente, a primeira linha da Tabela 4.3 exhibe os valores máximos de quantidade de Cr(III) bioadsorvida, Q_m , obtidos experimentalmente em cada temperatura.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio ajustados às isotermas experimentais de bioadsorção de Cr(III) obtidas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 60 °C

Modelo	Parâmetro	Temperatura			
		20 °C	30 °C	40 °C	60 °C
Experimental	Q_m (mmol.g ⁻¹)	0,0087	0,0238	0,1013	0,1929
Langmuir	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,0087	0,0234	0,1015	0,1676
	K_L (L.mmol ⁻¹)	49,7731	26,3156	7,1194	16,3352
	R_L (-)	0,0314	0,0595	0,0162	0,0094
	R ²	0,9042	0,9359	0,9824	0,9542
	DMR (%)	16,21	23,11	34,34	54,35
Freundlich	K_F [(mmol.g ⁻¹). (L.mmol ⁻¹) ^{1/n}]	0,0105	0,0266	0,0674	0,1250
	n (-)	4,4943	3,5165	3,8626	3,8177
	R ²	0,7163	0,7811	0,7885	0,7853
	DMR (%)	31,99	54,44	166,50	213,39
Dubinin–Radushkevich	q_m (mmol.g ⁻¹)	0,0092	0,0241	0,0984	0,1670
	K_D (mol ² .kJ ⁻²)	0,0084	0,0113	0,0219	0,0120
	E (kJ.mol ⁻¹)	7,7151	6,6411	4,7729	6,4604
	R ²	0,8511	0,9144	0,9915	0,9513
	DMR (%)	19,97	27,47	10,49	52,66

A observação gráfica dos ajustes dos modelos de equilíbrio na Figura 4.14 e a comparação dos valores de R² e DMR da Tabela 4.3 evidenciam que tanto o modelo de Langmuir quanto o de D-R se ajustam bem aos dados experimentais. Verifica-se ainda que os valores de capacidade de bioadsorção previstos por estes modelos (q_{max} e q_m) se correlacionam bem com aqueles obtidos experimentalmente (Q_m) em todas as temperaturas investigadas. Levando em conta as hipóteses distintas nas quais os modelos de Langmuir e de D-R são baseados, o ajuste satisfatório de ambos implica que a superfície das partículas de sericina-alginato é composta por trechos homogêneos e heterogêneos e que a bioadsorção de Cr(III) é complexa e envolve mais do que um único mecanismo.

Da Tabela 4.3, tem-se que a capacidade de bioadsorção prevista pelo modelo de Langmuir aumentou com o aumento da temperatura, sendo que q_{max} obtida a 60 °C foi aproximadamente 19 vezes maior que a obtida a 20 °C. O fator de separação R_L encontrado para todas as temperaturas está na faixa entre 0 e 1, indicando que as isotermas de bioadsorção de Cr(III) são favoráveis (HALL et al., 1966).

De forma similar ao modelo de Langmuir, observa-se que quanto maior a temperatura, maior a capacidade de bioadsorção q_m encontrada pelo modelo de D-R (Tabela 4.3). A magnitude da energia livre média de bioadsorção E deste modelo fornece uma indicação do mecanismo envolvido no processo de bioadsorção. Os valores de E inferiores a 8 kJ.mol⁻¹

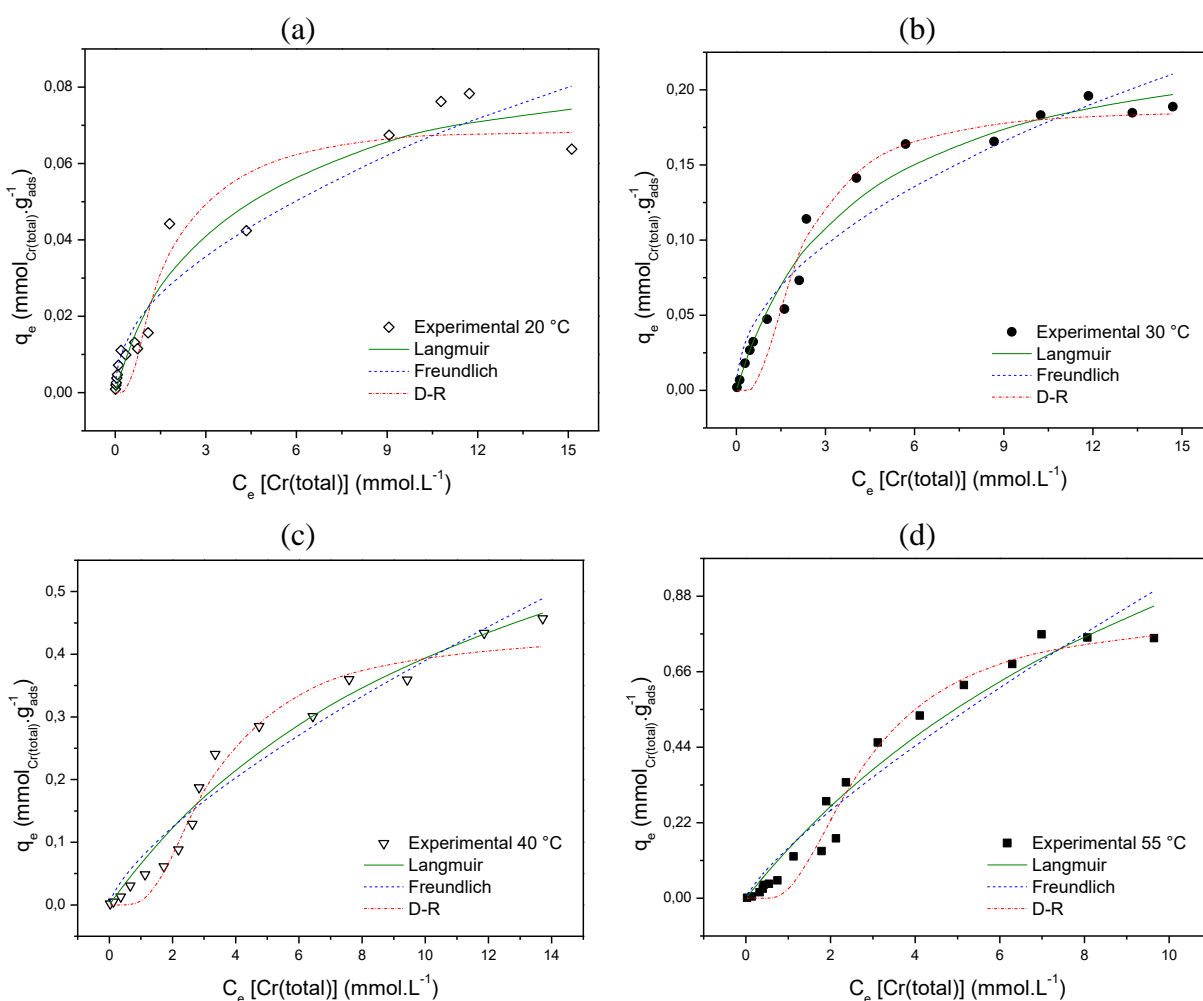
para todas as temperaturas investigadas sugerem a predominância do mecanismo de fisissorção no processo de remoção de Cr(III) (HELFFERICH, 1962).

Em relação ao modelo de Freundlich, o ajuste não satisfatório aos dados, com valores de R^2 não ultrapassando 0,79 e até 213 % de DMR, pode ser associado à ampla faixa de concentrações iniciais de Cr(III) investigada. Conforme Treybal (1981), o modelo de Freundlich descreve satisfatoriamente isotermas de adsorção ao longo de pequenas faixas de concentrações e, particularmente, para soluções diluídas.

4.3.2.2 Cr(VI)

As isotermas de bioadsorção de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato foram obtidas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 55 °C e são expostas na Figura 4.15. Adicionalmente, são apresentados os ajustes gráficos dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich que foram aplicados aos dados experimentais.

Figura 4.15 – Ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) às isotermas de bioadsorção de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato nas temperaturas de: (a) 20 °C; (b) 30 °C; (c) 40 °C e (d) 55 °C



Inicialmente, observa-se que as isotermas obtidas exibem aproximadamente o mesmo formato nas diferentes temperaturas avaliadas. Esse formato condiz com a classificação em isotermas favoráveis, conforme McCabe et al. (2000). Além disso, tem-se que a 55 °C a capacidade máxima bioadsorvida de Cr(VI) foi de aproximadamente 0,76 mmol.g⁻¹, enquanto que a 20 °C se restringiu a 0,078 mmol.g⁻¹. Estes dados reforçam que o processo de bioadsorção de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato nas condições avaliadas é de natureza endotérmica.

A Tabela 4.4 contém os parâmetros, coeficientes de correlação (R²) e desvios médios relativos (DMR) dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich ajustados aos dados de bioadsorção de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato a diferentes temperaturas. A primeira linha da Tabela 4.4 exhibe os valores máximos de quantidade de Cr(VI) bioadsorvida, Q_m , obtidos nas condições experimentais.

Tabela 4.4 - Parâmetros dos modelos de equilíbrio ajustados às isotermas experimentais de bioadsorção de Cr(VI) obtidas nas temperaturas de 20, 30, 40 e 55 °C

Modelo	Parâmetro	Temperatura			
		20 °C	30 °C	40 °C	55 °C
Experimental	Q_m (mmol.g ⁻¹)	0,0783	0,1960	0,4570	0,7577
Langmuir	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	0,0902	0,2473	0,8880	1,9815
	K_L (L.mmol ⁻¹)	0,3084	0,2658	0,0803	0,0781
	R_L (-)	0,1707	0,1849	0,4050	0,4264
	R ²	0,9540	0,9792	0,9694	0,9633
	DMR (%)	36,76	101,95	125,25	164,16
Freundlich	K_F [(mmol.g ⁻¹). (L.mmol ⁻¹) ^{1/n}]	0,0216	0,0574	0,0759	0,1474
	n (-)	2,0664	2,0659	1,4054	1,2559
	R ²	0,9388	0,9443	0,9530	0,9473
	DMR (%)	39,04	147,38	159,09	196,72
Dubinin–Radushkevich	q_m (mmol.g ⁻¹)	0,0689	0,1879	0,4339	0,8257
	K_D (mol ² .kJ ⁻²)	0,4623	0,7513	1,5365	1,1590
	E (kJ.mol ⁻¹)	1,0400	0,8158	0,5704	0,6568
	R ²	0,9248	0,9554	0,9719	0,9776
	DMR (%)	58,29	67,83	69,67	61,97

O ajuste do modelo de Langmuir forneceu maiores valores de q_{max} quanto maior a temperatura aplicada, isto é, $q_{max}(55\text{ °C}) > q_{max}(40\text{ °C}) > q_{max}(30\text{ °C}) > q_{max}(20\text{ °C})$. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da energia cinética das partículas de sericina-alginato, que eleva a frequência de colisão entre bioadsorvente e íons metálicos (SRIVIDYA e MOHANTY, 2009), e indica que o processo é de natureza endotérmica. Ainda,

a bioadsorção de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato nas condições avaliadas é favorável, visto que o valor do fator de separação R_L ficou na faixa entre 0 e 1 (HALL et al., 1966).

Conforme Tabela 4.4, observam-se maiores valores de DMR do ajuste do modelo de Langmuir com o aumento da temperatura, associados ao maior distanciamento entre os dados experimentais e os preditos. Isto fica evidente ao verificar a discrepância entre as capacidades máximas de bioadsorção obtidas experimentalmente a 40 e 55 °C e aquelas fornecidas pelo parâmetro q_{max} do modelo.

Os ajustes gráficos da Figura 4.15 demonstram que o modelo de Freundlich não é adequado para a descrição dos dados experimentais. Isso pode ser confirmado pelos baixos valores de R^2 e elevados de DMR obtidos para o ajuste do modelo de Freundlich quando comparados aos dos demais modelos testados.

Os dados experimentais de equilíbrio também foram submetidos ao ajuste do modelo de Dubinin-Radushkevich. Conforme resultados de R^2 e DMR da Tabela 4.4, este modelo se mostrou como o mais adequado na representação das isotermas de bioadsorção de Cr(VI), especialmente a altas temperaturas. Verifica-se ainda que as constantes q_m do modelo de D-R se correlacionam bem às capacidades máximas de bioadsorção obtidas experimentalmente. Da Tabela 4.4, observa-se que a energia livre média envolvida na bioadsorção de Cr(VI) pelas partículas de sericina-alginato não superou o valor de 1,04 kJ.mol⁻¹, obtido a 20 °C. Como os valores de E são inferiores a 8 kJ.mol⁻¹, pode-se inferir a predominância do mecanismo de fisissorção em detrimento da quimissorção (HELFFERICH, 1962). Basha et al. (2008) avaliaram o equilíbrio de bioadsorção de Cr(VI) em alga *Cystoseira indica* modificada quimicamente e também obtiveram melhores ajustes das isotermas para o modelo de D-R do que para os de Langmuir ou de Freundlich.

4.3.3 Comparação das capacidades de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) em partículas de sericina-alginato e em outros bioadsorventes

As capacidades máximas de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato foram avaliadas com base nos ajustes do modelo de Langmuir aos dados experimentais para fins de comparação com a literatura. Cabe citar que, para todas as temperaturas avaliadas no presente trabalho, as capacidades máximas de bioadsorção dos íons Cr(VI) foram superiores às dos íons Cr(III) pelas partículas de sericina-alginato.

Apesar disso, a comparação dos valores obtidos para o parâmetro K_L , relacionado à energia de bioadsorção, indica que o bioadsorvente tem maior afinidade pelo Cr(III) do que

pelo Cr(VI). Por exemplo, para as isotermas a 30 e a 40 °C, os valores de K_L encontrados para o Cr(III) foram quase dez vezes maiores que aqueles encontrados para o Cr(VI). Os maiores valores de K_L se refletem nas maiores inclinações iniciais das isotermas de bioadsorção de Cr(III) (BASHA et al., 2008) e, conseqüentemente, na classificação destas como extremamente favoráveis, enquanto que as isotermas de bioadsorção de Cr(VI) se classificam como favoráveis (McCabe et al., 2000). Ademais, a maior afinidade das partículas de sericina-alginato pelo Cr(III) explica as cinéticas mais rápidas verificadas anteriormente para a bioadsorção deste íon no presente trabalho. De forma semelhante, Bertagnolli et al. (2014), utilizando como bioadsorvente resíduo da extração de alginato, observaram a cinética mais rápida de remoção de Cr(III) do que de Cr(VI) e obtiveram valores superiores do parâmetro K_L do modelo de Langmuir para os íons Cr(III). Com relação à capacidade máxima de bioadsorção, estes autores, tal como no presente estudo, obtiveram maiores valores de q_{max} para Cr(VI) do que para Cr(III).

A Tabela 4.5 lista capacidades máximas de bioadsorção reportadas na literatura, obtidas pelo modelo de Langmuir, para a remoção de Cr(III) e/ou de Cr(VI) por diferentes bioadsorventes. Tal como observado para as partículas de sericina-alginato, as quantidades máximas de Cr(VI) bioadsorvidas se mostram superiores às obtidas para o Cr(III). De forma geral, pode-se dizer que as partículas de sericina-alginato empregadas neste estudo apresentaram valores de capacidade de bioadsorção comparáveis ou inferiores aos reportados previamente para outros bioadsorventes. Levando em consideração aspectos econômicos, a aplicabilidade de um processo de adsorção depende largamente do custo do adsorvente empregado. Visto que o estado do Paraná é o maior produtor brasileiro de casulos verdes e o processamento da seda gera grandes descartes de sericina, nossa região oferece grande disponibilidade desta proteína. Desta forma, o custo das partículas de sericina-alginato seria muito inferior ao de resinas de troca iônica, por exemplo. Os resultados indicam, portanto, que as partículas de sericina-alginato podem ser consideradas como bioadsorventes com potencial para serem aplicados para a remoção de íons cromo.

Tabela 4.5 – Comparação da capacidade máxima de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) em diferentes bioadsorventes

Íon cromo	Bioadsorvente	q_{max} (mmol.g ⁻¹)	Condições experimentais	Referência
Cr(III)	Resíduo da extração de alginato da <i>Sargassum filipendula</i>	0,635	pH 3; 150 rpm; 20 °C	BERTAGNOLLI et al. (2014)
		0,611	pH 3; 150 rpm; 30 °C	
		0,726	pH 3; 150 rpm; 40 °C	
	Cinzas de bagaço de cana-de-açúcar	0,0837	pH 5; 30 °C	GUPTA e ALI (2004)
		0,0827	pH 5; 40 °C	
	Resíduo de poda de vinhedo	0,2395	pH 4,2; 30 °C	KARAOGLU et al. (2010)
	Pó de cortiça	0,1212	pH natural; 200 rpm; 22 °C	MACHADO et al. (2002)
Partículas de sericina-alginato	0,0087	pH 3,5; 200 rpm; 20 °C	Este estudo	
	0,0234	pH 3,5; 200 rpm; 30 °C		
	0,1015	pH 3,5; 200 rpm; 40 °C		
Cr(VI)	Resíduo da extração de alginato da <i>Sargassum filipendula</i>	0,819	pH 2; 150 rpm; 20 °C	BERTAGNOLLI et al. (2014)
		1,131	pH 2; 150 rpm; 30 °C	
		1,296	pH 2; 150 rpm; 40 °C	
	Escamas de peixe <i>Catla catla</i>	0,0973	pH 1; 200 rpm; 20 °C	SRIVIDYA e MOHANTY (2009)
		0,1247	pH 1; 200 rpm; 40 °C	
	Alga <i>Cystoseira indica</i> modificada quimicamente	0,6147	pH 3; 200 rpm; 25 °C	BASHA et al. (2008)
	Resíduo de casca de pistache	2,2367	pH 2; 100 rpm; 25 °C	MOUSSAVI e BARIKBIN (2010)
	Palha de arroz	0,0606	pH 2; 150 rpm; 27 °C	GAO et al. (2008)
		0,0902	pH 2; 200 rpm; 20 °C	
		0,2473	pH 2; 200 rpm; 30 °C	
Partículas de sericina-alginato	0,8880	pH 2; 200 rpm; 40 °C	Este estudo	

4.3.4 Obtenção das grandezas termodinâmicas

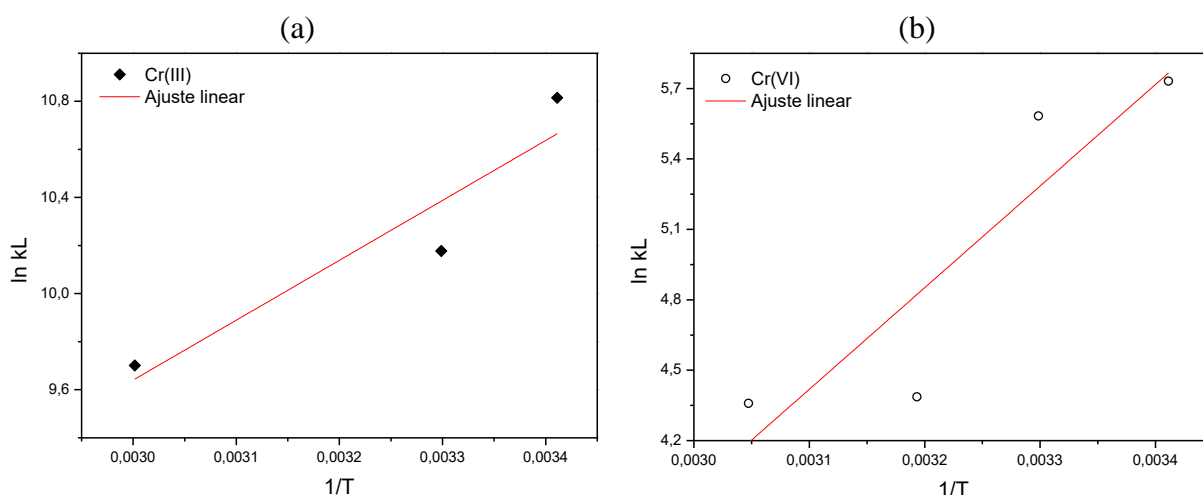
A influência da temperatura no processo de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato pôde ser avaliada com base no ajuste do modelo de equilíbrio de Langmuir, cujos parâmetros encontram-se nas Tabelas 4.3 e 4.4. Verificou-se que o parâmetro de capacidade de bioadsorção, q_{max} , aumentou com o aumento da temperatura para ambos os íons cromo. Já a constante de Langmuir K_L apresentou tendência oposta e devido à sua dependência com a temperatura, os valores de K_L foram empregados na estimativa dos parâmetros termodinâmicos dos processos de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI). A variação da energia de Gibbs (ΔG^0) foi calculada diretamente pela Equação 2.31 para cada temperatura avaliada, enquanto que a variação de entalpia (ΔH^0) e a variação de entropia

(ΔS^0) foram obtidas a partir do coeficiente angular e linear, respectivamente, da plotagem de $\ln K_L$ versus $1/T$.

Conforme Tabela 4.3 para o equilíbrio de bioadsorção de Cr(III), o valor do parâmetro K_L obtido na temperatura de 40 °C, se mostrou muito inferior àqueles encontrados para as demais temperaturas. Com isso, o estudo termodinâmico da remoção de Cr(III) se restringiu às temperaturas de 20, 30 e 60 °C. No caso do Cr(VI), foram consideradas todas temperaturas investigadas (20, 30, 40 e 55 °C).

A Figura 4.16 apresenta o ajuste linear da plotagem de $\ln K_L$ versus $1/T$ tanto para o processo de bioadsorção de Cr(III) quanto de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato.

Figura 4.16 – Plotagem de $\ln K_L$ versus $1/T$ para estimativa dos parâmetros termodinâmicos dos processos de bioadsorção em partículas de sericina-alginato de: (a) Cr(III); (b) Cr(VI)



Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) dos ajustes lineares foram de 0,89 e 0,81 obtidos para os íons Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. Visto que os R^2 obtidos foram relativamente baixos, os valores das grandezas termodinâmicas para os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) são dados apenas como indicativo da ordem de magnitude destas. A Tabela 4.6 expõe os valores encontrados para ΔG^0 , ΔS^0 e ΔH^0 .

Tabela 4.6 – Grandezas termodinâmicas para a bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) em partículas de sericina-alginato

Cr(III)			Cr(VI)			
ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)			ΔG^0 (kJ.mol ⁻¹)			
20 °C	30 °C	60 °C	20 °C	30 °C	40 °C	55 °C
-26,3594	-25,6523	-26,8701	-13,9690	-14,0707	-11,4200	-11,8906
ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)			ΔS^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)			
17,9724			-35,9955			
ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)			ΔH^0 (kJ.mol ⁻¹)			
-20,7251			-74,8493			

Foram obtidos valores negativos de ΔG^0 em toda a faixa de temperatura avaliada tanto para a bioadsorção de Cr(III) quanto de Cr(VI). Os valores negativos indicam que os processos de remoção de ambos os íons são viáveis e espontâneos (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Em relação à ΔS^0 , o valor positivo encontrado aponta o aumento do grau de desordem na interface sólido/solução durante a bioadsorção de Cr(III) nas partículas de sericina-alginato. Tal valor positivo pode ser explicado da seguinte forma: na bioadsorção de Cr(III), as moléculas adsorvidas de solvente (H₂O), que são deslocadas pelos íons metálicos, ganham mais energia translacional do que é perdida pelos íons adsorvidos. Com isso, a desordem no sistema prevalece (KALAVATHY e MIRANDA, 2010). Gupta e Ali (2004) também obtiveram valor positivo de ΔS^0 para a remoção de Cr(III) usando cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

De maneira oposta ao verificado para os íons Cr(III), a Tabela 4.6 mostra que para a bioadsorção de Cr(VI) tem-se ΔS^0 negativo, em torno de -40 J.mol⁻¹.K⁻¹. Este valor negativo indica a diminuição do grau de desordem na interface sólido/solução e reflete a afinidade das partículas de sericina-alginato pelos íons Cr(VI) (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

Os valores de ΔH^0 encontrados tanto para a bioadsorção de Cr(III) quanto de Cr(VI) são negativos, sugerindo a natureza exotérmica destes processos. Estes resultados confirmam a teoria da adsorção, a qual afirma que termodinamicamente o processo de fisissorção é exotérmico, ou seja, acompanhado de liberação de calor (BRUNAUER, 1943). No presente trabalho, o valor de ΔH^0 obtido para os íons Cr(VI) foi de aproximadamente -75 kJ.mol⁻¹, sendo que Gupta et al. (2001) encontraram valor de ΔH^0 muito semelhante a este, -78,5 kJ.mol⁻¹, para o processo de adsorção de Cr(VI) em lama vermelha.

Anteriormente no presente trabalho, o estudo do equilíbrio de bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato demonstrou o aumento da capacidade de

bioadsorção de ambos os íons cromo com o aumento da temperatura, comportamento este que indica a natureza endotérmica destes processos. Conquanto, o oposto foi verificado através do estudo termodinâmico, já que os valores negativos de ΔH^0 sugerem que tanto a bioadsorção de Cr(III) quanto de Cr(VI) são de natureza exotérmica. Esta divergência também foi verificada por Bertagnolli et al. (2014) e por Vieira et al. (2010), cujas isotermas demonstraram comportamento endotérmico, enquanto que valores negativos da grandeza termodinâmica ΔH^0 foram encontrados.

Discrepâncias nos valores obtidos para as grandezas termodinâmicas podem ser associados ao fato de que a determinação do valor de ΔG^0 e, conseqüentemente de ΔH^0 e ΔS^0 , é dependente da estimativa da constante de equilíbrio, como salientado por Xiaofu et al. (2009). Geralmente, o cálculo desta constante baseia-se na análise de modelos de equilíbrio de adsorção tradicionais, tal como o modelo de Langmuir usado no presente trabalho. Com isso, a interpretação das grandezas termodinâmicas calculadas pode sofrer de inconstância paramétrica, devido à falta de consistência termodinâmica nas suposições do modelo de equilíbrio adotado sujeitas a diferentes condições experimentais (XIAOFU et al., 2009).

4.4 Caracterização do Material Bioadsorvente

O estudo da bioadsorção de íons cromo empregando partículas de sericina-alginato envolveu também a caracterização do material a fim de identificar suas propriedades. A caracterização das partículas contaminadas com íons cromo possibilitou ainda a avaliação dos efeitos que o processo de bioadsorção acarreta na estrutura do material. Previamente, já foram apresentadas e descritas as diversas técnicas de caracterização empregadas neste trabalho: fisissorção de nitrogênio (método BET), picnometria a gás hélio, porosimetria de mercúrio, MO, MEV/EDS, FT-IR, DRX e análises térmicas.

4.4.1 Fisissorção de nitrogênio (método BET)

A área específica foi determinada pela técnica de fisissorção de N_2 (método BET) para as partículas de sericina-alginato antes e após o processo de bioadsorção dos íons Cr(III). Os resultados são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Áreas específicas das partículas de sericina-alginato antes e após bioadsorção de Cr(III) obtidas por fisissorção de N_2

Propriedade	Partícula <i>in natura</i>	Contaminada com Cr(III)
Área específica, a_s ($m^2.g^{-1}$)	2,361	3,188

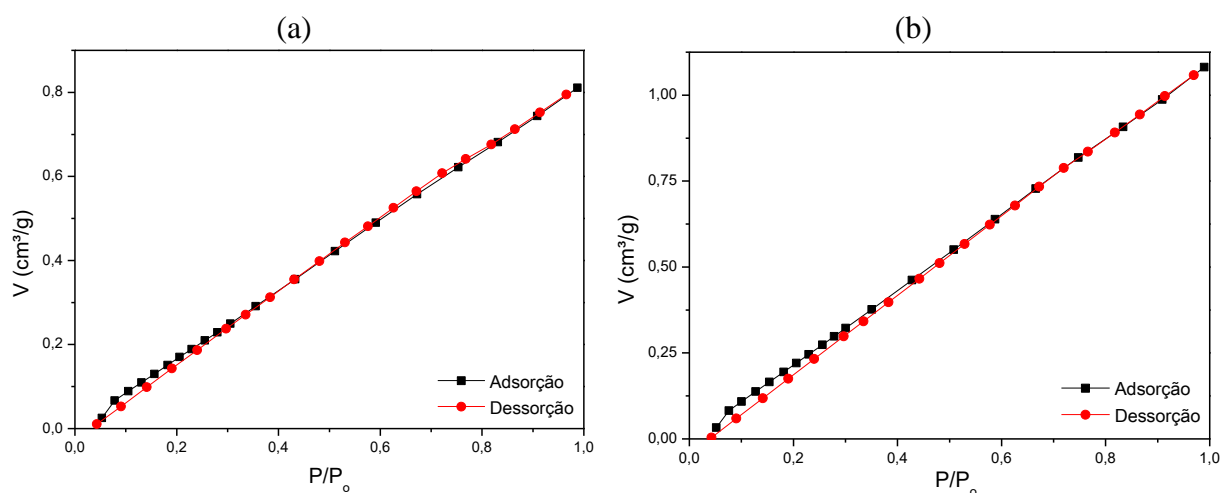
Conforme Tabela 4.7, a área específica de $2,361 m^2.g^{-1}$ foi obtida para as partículas de sericina-alginato *in natura*. Apesar de estas terem sido preparadas seguindo a mesma

metodologia que Lima et al. (2016), estes autores encontraram o valor de $3,702 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a área específica das partículas. Ainda que não tão elevada, a diferença entre as áreas obtidas pode ser associada às oscilações da temperatura ambiente durante o preparo das partículas, às variações na qualidade dos casulos do bicho-da-seda utilizados, bem como ao fator humano tanto no preparo das partículas quanto na execução da análise de fisissorção de N_2 . Chen et al. (2011) encontraram área específica de $1,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a sericina em pó, valor inferior ao obtido no presente trabalho. Assim, pode-se dizer que o processo de encapsulamento em alginato levou ao aumento da área disponível para a bioadsorção e, conseqüentemente, ao favorecimento deste processo.

A comparação da área específica das partículas antes e após a bioadsorção de Cr(III) indica um aumento em seu valor, o que pode ser em parte relacionado à maior rugosidade superficial verificada para o bioadsorvente pós-processo, conforme resultados da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentada a seguir.

A Figura 4.17 apresenta as isotermas de fisissorção de N_2 obtidas para as partículas no estado *in natura* e contaminadas com Cr(III) .

Figura 4.17 – Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as partículas de sericina-alginato nos estados: (a) *in natura* e (b) contaminadas com Cr(III)



Para ambos os casos avaliados, as isotermas de dessorção praticamente se sobrepõem às de adsorção, com ausência de histerese. Isto implica em taxas quase iguais de adsorção e dessorção, típico de materiais não porosos. De acordo com a classificação da IUPAC, as isotermas são do Tipo II, características de adsorventes não porosos ou macroporosos. No entanto, aqui as isotermas apresentam linearidade, não havendo o ponto de inflexão, correspondente à formação da monocamada molecular (THOMMES et al., 2015).

4.4.2 Picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio

As técnicas de picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio forneceram a densidade real e a densidade aparente, respectivamente, das partículas de sericina-alginato *in natura* e contaminadas com íons cromo.

De acordo com a Tabela 4.8, as densidades reais obtidas por picnometria a gás He foram de 1,3337; 1,4867 e 1,3766 g.cm⁻³, para as partículas de sericina-alginato *in natura* e contaminadas com Cr(III) e Cr(VI), respectivamente. O aumento no valor de ρ_{real} após a bioadsorção pode ser relacionado ao preenchimento de poros das partículas com os íons cromo, causando a diminuição do volume real.

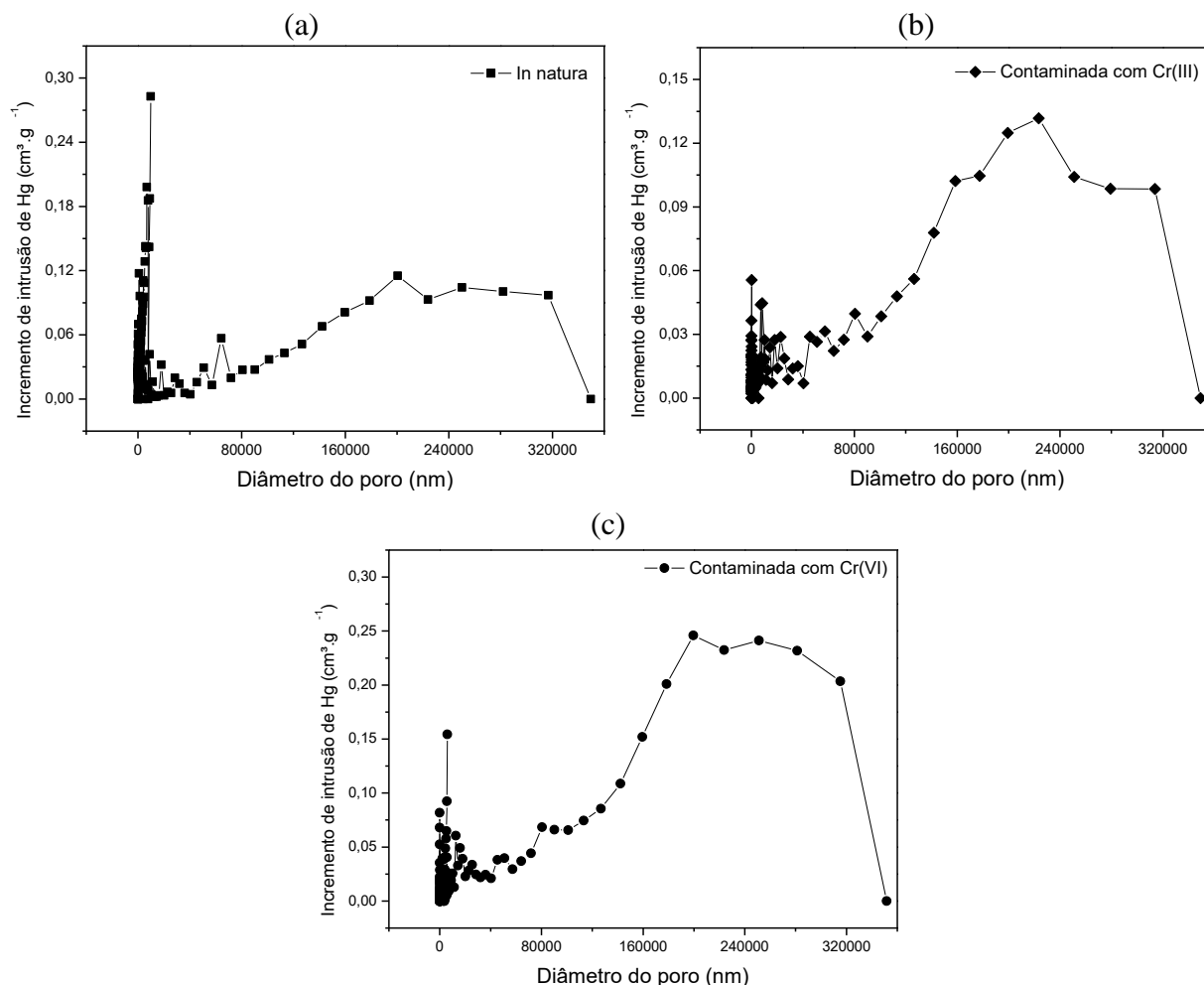
Para todos os casos avaliados, a técnica de porosimetria de Hg forneceu valores de densidade aparente inferiores àqueles de densidade real. Isto pois esta técnica afere o volume aparente do sólido, que, ao considerar os espaços intrapartícula, é maior que o volume real determinado por picnometria, resultando assim em $\rho_{ap} < \rho_{real}$.

Tabela 4.8 – Propriedades das partículas de sericina-alginato obtidas por picnometria a gás hélio e porosimetria de mercúrio

Propriedade	Partícula <i>in natura</i>	Contaminada com Cr(III)	Contaminada com Cr(VI)
Densidade real, ρ_{real} (g.cm ⁻³)	1,3337	1,4867	1,3766
Densidade aparente, ρ_{ap} (g.cm ⁻³)	1,2656	1,3791	1,2395
Porosidade, ε_p (%)	5,1061	7,2375	9,9593

A técnica de porosimetria de Hg fornece ainda a distribuição de tamanho de poros para as partículas de sericina-alginato em seu estado *in natura* e contaminadas com Cr(III) e Cr(VI), conforme Figura 4.18. Esta distribuição é dada pela relação entre o tamanho dos poros do bioadsorvente e o volume de Hg penetrado na amostra conforme a pressão aplicada ao sistema aumenta.

Figura 4.18 – Perfis de incremento de intrusão de mercúrio versus diâmetro de poros para as partículas de sericina-alginato: (a) *in natura*, (b) contaminadas com Cr(III) e (c) contaminadas com Cr(VI)



A comparação dos perfis de intrusão de Hg nas partículas de sericina-alginato *in natura* (Figura 4.18(a)) e nas contaminadas com íons cromo (Figuras 4.18(b) e (c)) revela um aumento da predominância de macroporos no material. Isto é verificado pelo maior volume de Hg intrudido na região de diâmetro de poros entre aproximadamente 120.000 e 350.000 nm para as partículas contaminadas, fenômeno este que pode ser relacionado tanto à expansão dos poros pela bioadsorção dos íons cromo quanto pela solubilização das partículas durante o processo. O aumento da macroporosidade das partículas de sericina-alginato após a bioadsorção dos íons Cr(III) e Cr(VI) é confirmado pelo aumento dos seus valores de porosidade, calculados por meio da Eq. 2.37 e apresentados na Tabela 4.8.

Pela Figura 4.18, observa-se ainda que o volume total de Hg intrudido nas partículas de sericina-alginato *in natura* é superior ao intrudido nas partículas contaminadas com Cr(III), o que informa que o volume de poros das partículas antes do processo de bioadsorção é maior. Isso se reflete no menor valor de ρ_{ap} obtido para a forma *in natura* do que contaminada. De

forma similar, Lima (2015) constatou ρ_{ap} inferior para as partículas de sericina-alginato antes da bioadsorção de íons metálicos, no caso, Cd^{2+} . De maneira oposta, o volume de Hg intrudido nas partículas contaminadas com Cr(VI) foi maior do que aquele intrudido nas partículas *in natura*, o que se traduz na menor ρ_{ap} verificada após bioadsorção de Cr(VI).

4.4.3 Microscopia ótica (MO)

O diâmetro médio das partículas de sericina-alginato foi avaliado por microscopia ótica e obtido pela média entre os maiores diâmetros de 500 partículas estimados pelo programa *ImageJ*. A Tabela 4.9 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 4.9 – Diâmetro médio das partículas de sericina-alginato antes e após bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI)

Propriedade	Partícula <i>in natura</i>	Contaminada com Cr(III)	Contaminada com Cr(VI)
Diâmetro médio, D (mm)	1,21	1,15	0,91

A redução verificada no tamanho das partículas após contaminação com íons cromo pode ser relacionada à sua solubilização durante o processo de bioadsorção. De acordo com da Silva et al. (2014b), a solubilidade das partículas de sericina-alginato em água é de aproximadamente 18,47 %. Sendo assim, o contato das partículas com a solução aquosas contendo os íons metálicos pode ocasionar a sua solubilização e, conseqüentemente, a diminuição de seu diâmetro. Observa-se também que as partículas contaminadas com Cr(VI) apresentam diâmetro menor que aquelas contaminadas com Cr(III), o que pode decorrer do uso de lotes diferentes de bioadsorvente nos ensaios de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI).

SilleroVá et al. (2015) obtiveram diâmetro médio de 3,74 mm para grânulos produzidos a partir da encapsulação de resíduos de uva em alginato de cálcio. Verificou-se 66,4 % de eficiência de adsorção de Cr(VI) por este bioadsorvente.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (MEV/EDS)

A interpretação morfológica das partículas de sericina-alginato foi feita através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nas Figuras 4.19, 4.20 e 4.21, têm-se as micrografias de MEV das partículas de sericina-alginato no estado *in natura*, contaminadas com Cr(III) e contaminadas com Cr(VI), respectivamente.

Figura 4.19 – Micrografias das partículas de sericina-alginato *in natura*. Ampliações da superfície em (a) 150 vezes, (b) 5.000 vezes; ampliações na fratura em (c) 150 vezes, (d) 1.500 vezes

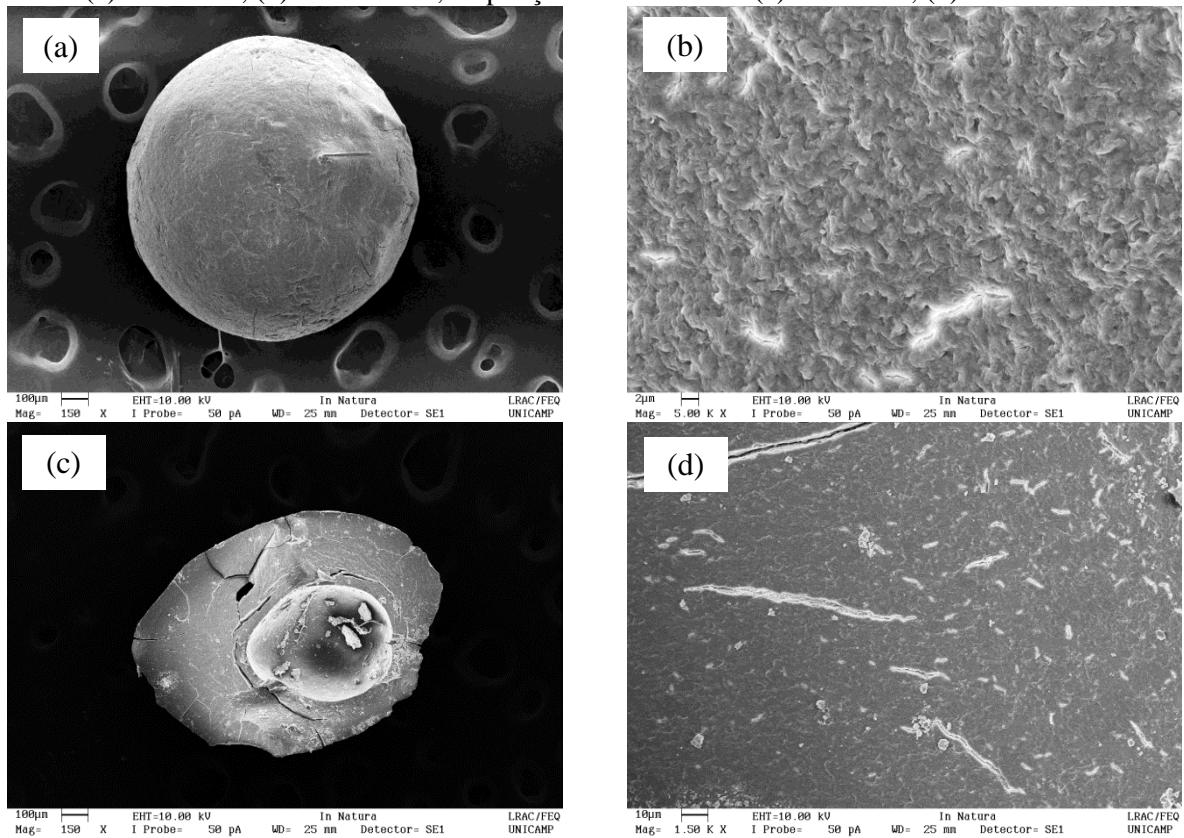


Figura 4.20 – Micrografias das partículas de sericina-alginato após bioadsorção de Cr(III). Ampliações da superfície em (a) 150 vezes, (b) 5.000 vezes e na fratura em (c) 150 vezes, (d) 1.500 vezes

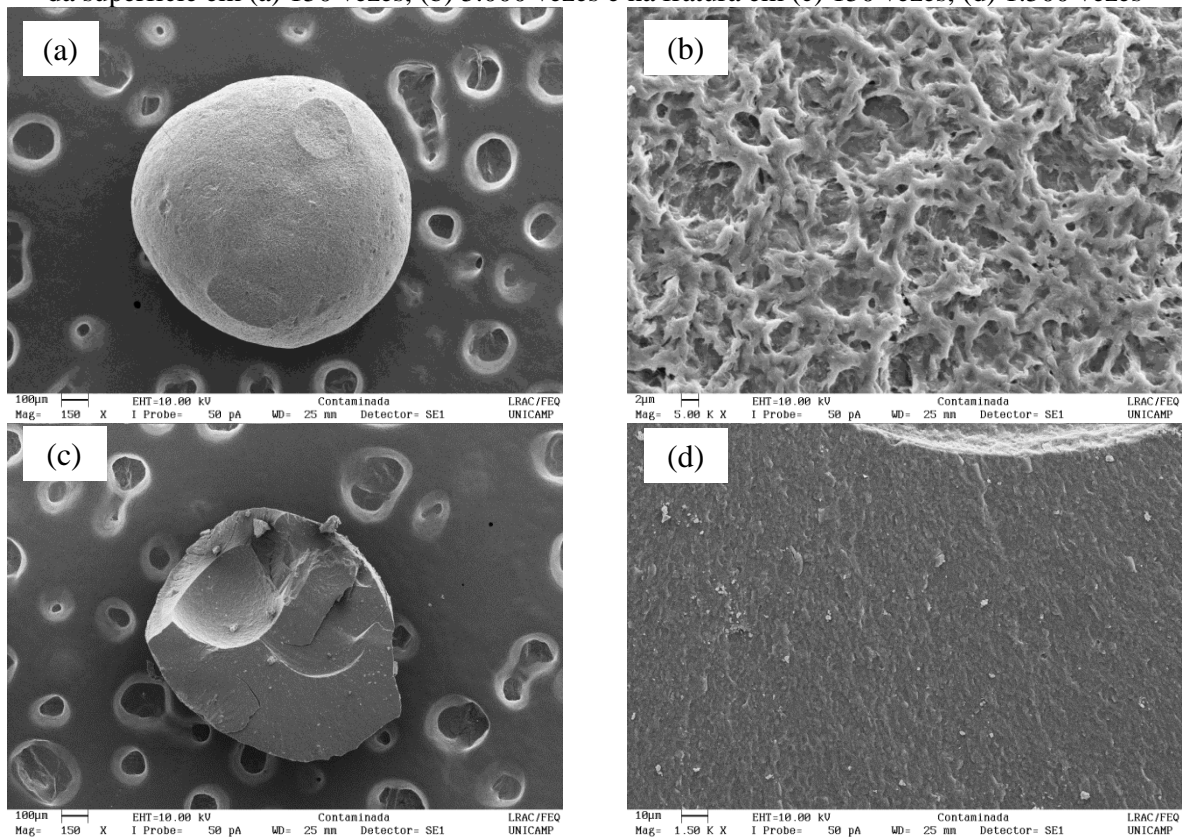
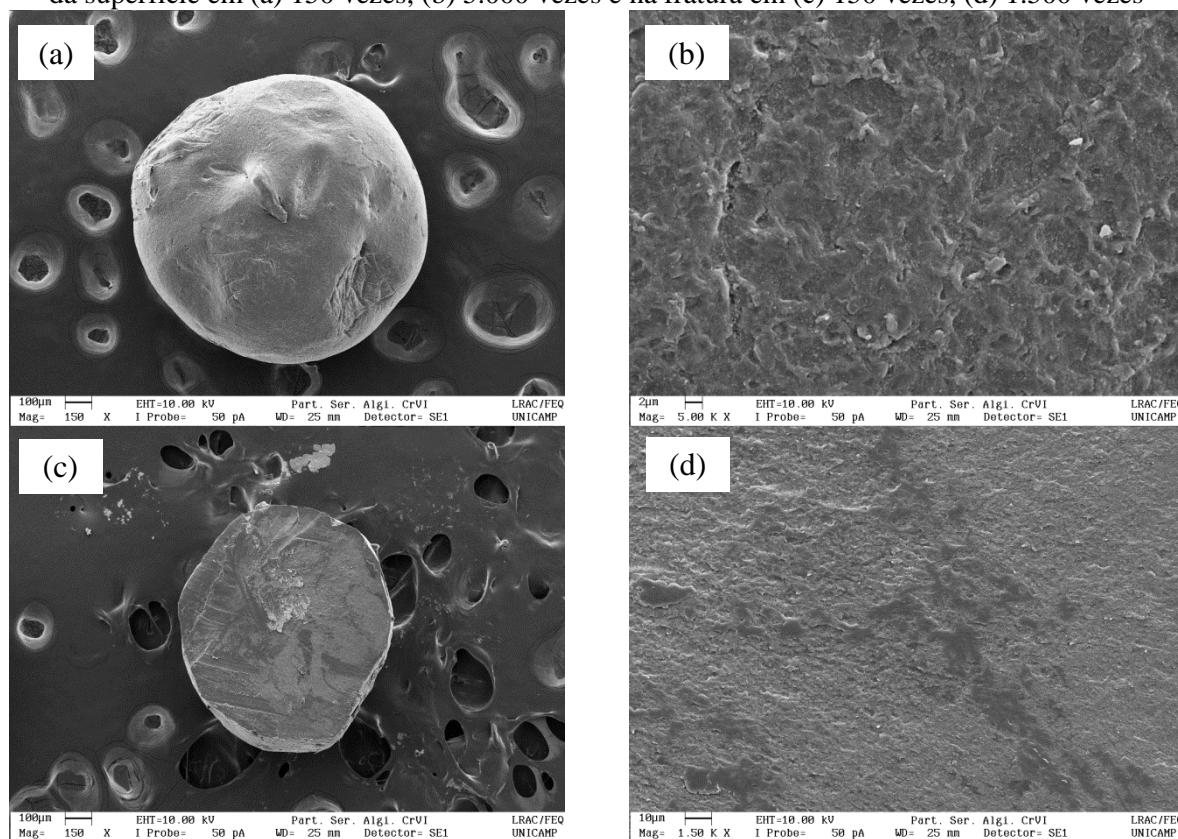


Figura 4.21 – Micrografias das partículas de sericina-alginato após bioadsorção de Cr(VI). Ampliações da superfície em (a) 150 vezes, (b) 5.000 vezes e na fratura em (c) 150 vezes, (d) 1.500 vezes



A Figura 4.19(a) mostra uma forma aproximadamente esférica, morfologia compacta e pouco porosa da partícula de sericina alginato em seu estado *in natura*. Estas características não se modificaram após a bioadsorção de Cr(III) (Figura 4.20(a)) ou de Cr(VI) (Figura 4.21(a)).

Maiores detalhes da superfície da partícula de sericina-alginato podem ser observados na Figura 4.19(b). Pode-se dizer que o procedimento adotado para o preparo da blenda de sericina e alginato, levou à formação de partículas de composição homogênea, como já havia sido constatado por da Silva et al. (2014b) na produção de partículas semelhantes.

Verifica-se um aumento da rugosidade das partículas após o processo de bioadsorção de íons cromo ao comparar as superfícies das partículas *in natura* (Figura 4.19(b)) e contaminadas (Figuras 4.20(b) e 4.21(b)). A maior rugosidade superficial pode contribuir com o aumento da área específica após a bioadsorção, como verificado pela técnica de fisissorção de N₂ (método BET).

A fratura da partícula de sericina-alginato *in natura* (Figura 4.19(c)) apresenta uma concavidade, também notada na fratura do material contaminado com Cr(III) (Figura 4.20(c)). Além de poderem ter sido provocadas pelo corte transversal, estas concavidades podem

decorrer da incorporação de ar durante o preparo das partículas, mais especificamente, na etapa de homogeneização da blenda de sericina e alginato, conforme presumido por Lima (2015). De forma similar, esta autora constatou a presença de poros específicos na partícula.

Anteriormente, foi verificada a baixa porosidade ε_p das partículas de sericina-alginato, que ficou em torno de 5,1 %. Esta característica é comprovada pelas Figuras 4.19(d), 4.20(d) e 4.21(d), que expõem que as partículas apresentam estrutura interna maciça que não sofre modificação considerável após o processo de bioadsorção dos íons cromo. A baixa porosidade das partículas de sericina-alginato está diretamente relacionada à sua baixa área específica, determinada pelo método BET como de aproximadamente $2,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Em conjunto com a técnica de MEV, foi realizada a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) para identificação de elementos químicos da superfície das partículas de sericina-alginato. A Figura 4.22 mostra os espectros obtidos, enquanto que a Tabela 4.10 apresenta os percentuais mássicos dos elementos identificados nas amostras de partículas *in natura* e contaminadas com Cr(III) e Cr(VI). Cabe salientar que a análise por EDS é de natureza semiquantitativa pontual e, com isso, não fornece as composições exatas das amostras.

Figura 4.22 – Espectroscopia de raios X por energia dispersiva das partículas de sericina-alginato: (a) *in natura*, (b) contaminadas com Cr(III) e (c) contaminadas com Cr(VI)

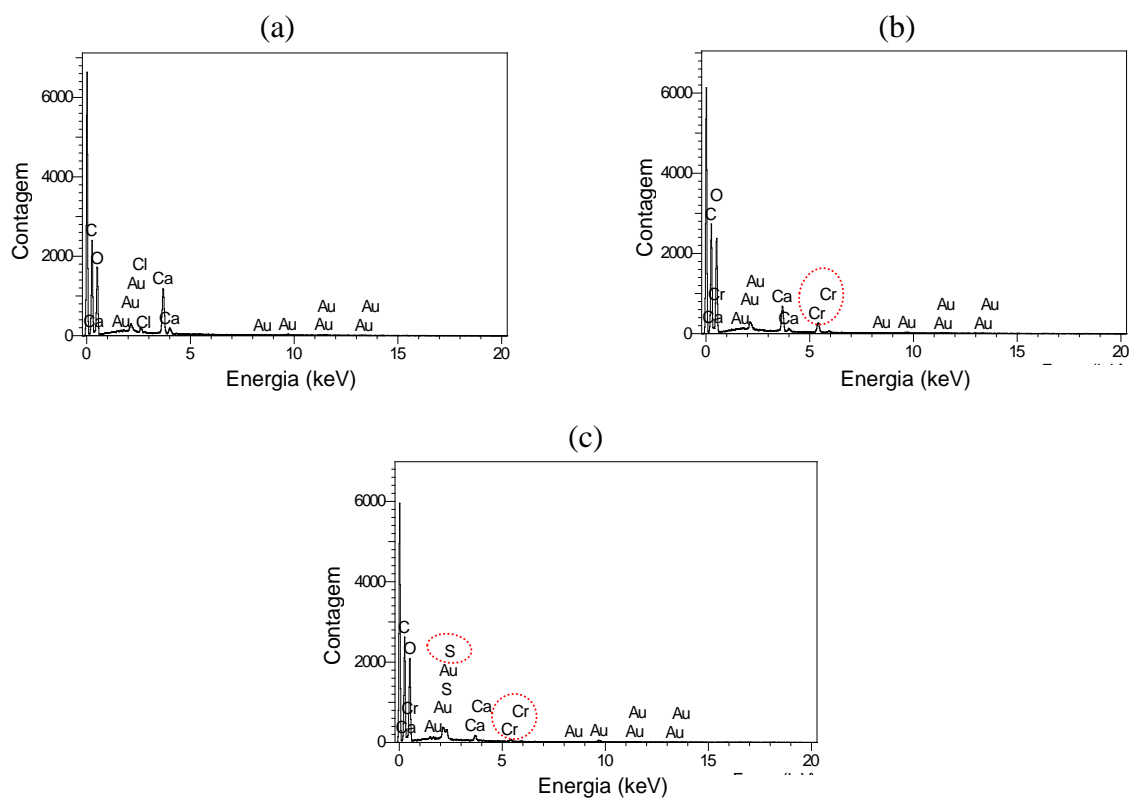


Tabela 4.10 – Percentuais mássicos dos elementos detectados por EDS para as partículas de sericina-alginato *in natura* e contaminadas com Cr(III) e Cr(VI)

Percentual mássico do elemento (%)	Cl	Ca	Cr	S
Partícula <i>in natura</i>	0,28	2,92	-	-
Contaminada com Cr(III)	-	3,78	2,93	-
Contaminada com Cr(VI)	-	0,87	0,64	0,39

Por meio da Figura 4.22(a) e da Tabela 4.10, identifica-se a presença de cálcio nas partículas de sericina-alginato *in natura*. Este elemento decorre da etapa de reticulação iônica, na qual as partículas são formadas pela troca de íons sódio do alginato de sódio pelos íons cálcio da solução reticulante de CaCl_2 . Dessa solução também provém o elemento cloro que é constatado na superfície das partículas, apesar destas serem enxaguadas abundantemente na sua etapa final de preparo.

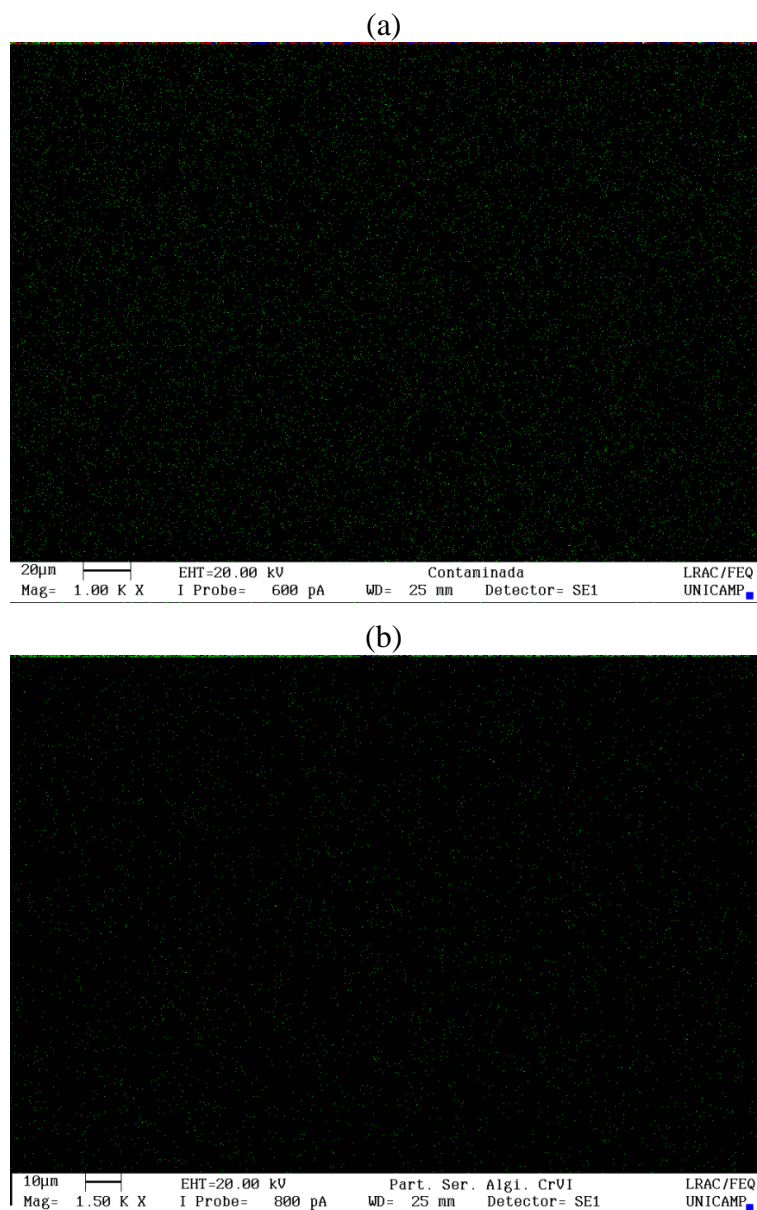
Pelos espectros das Figuras 4.22(b) e 4.22(c) e dados da Tabela 4.10, a presença de cromo nas partículas de sericina-alginato contaminadas é identificada, comprovado a bioadsorção deste elemento na superfície do material.

Nos espectros das partículas contaminadas não é observada a presença de cloro residual e os picos de cálcio tiveram suas alturas diminuídas, o que ratifica o conceito de que o processo de bioadsorção dos íons cromo envolve o mecanismo de troca iônica, como proposto no estudo cinético deste trabalho. Neste mecanismo, os íons cálcio presentes inicialmente nas partículas de sericina-alginato são trocados pelos íons de cromo das soluções metálicas. No caso das partículas contaminadas com Cr(VI), verifica-se ainda a presença do elemento enxofre. Isso pode ser relacionado ao uso de ácido sulfúrico, H_2SO_4 a 2 mol.L^{-1} , para o controle do pH em torno de 2 nos ensaios de bioadsorção de Cr(VI).

Com a confirmação da presença de cromo na superfície das partículas de sericina-alginato após os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI), as partículas contaminadas foram submetidas ao mapeamento por EDS, cujos resultados são apresentados na Figura 4.23. O mapeamento tem função qualitativa, sendo que os locais com maior probabilidade de ocorrência de cromo encontram-se indicados como pontos coloridos em verde. O fundo preto foi aplicado para facilitar a visualização destes pontos.

O mapeamento do cromo foi aplicado às superfícies das partículas de sericina-alginato contaminadas com Cr(III) com ampliação de 1.000 vezes (Figura 4.23(a)) e das contaminadas com Cr(VI) com ampliação de 1.500 vezes (Figura 4.23(b)). Para ambos os casos, nota-se a distribuição homogênea do cromo ao longo das superfícies das partículas de sericina-alginato.

Figura 4.23 – Mapeamento do elemento cromo por EDS sobre as superfícies das partículas de sericina-alginato: (a) contaminadas com Cr(III) com ampliação de 1.000 vezes e (b) contaminadas com Cr(VI) com ampliação de 1.500 vezes



4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A identificação de grupos funcionais e interações moleculares das partículas de sericina-alginato foi feita por meio da técnica de FT-IR. A Figura 4.24 exhibe os espectros obtidos na faixa de 400-4000 cm^{-1} para as superfícies das partículas antes e após bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI). A Tabela 4.11 destaca as principais vibrações de grupos funcionais e de grupos característicos de proteínas (amidas I, II e III) identificadas nos espectros.

Figura 4.24 – Espectros de FT-IR para as partículas de sericina-alginato *in natura*, contaminadas com Cr(III) e contaminadas com Cr(VI)

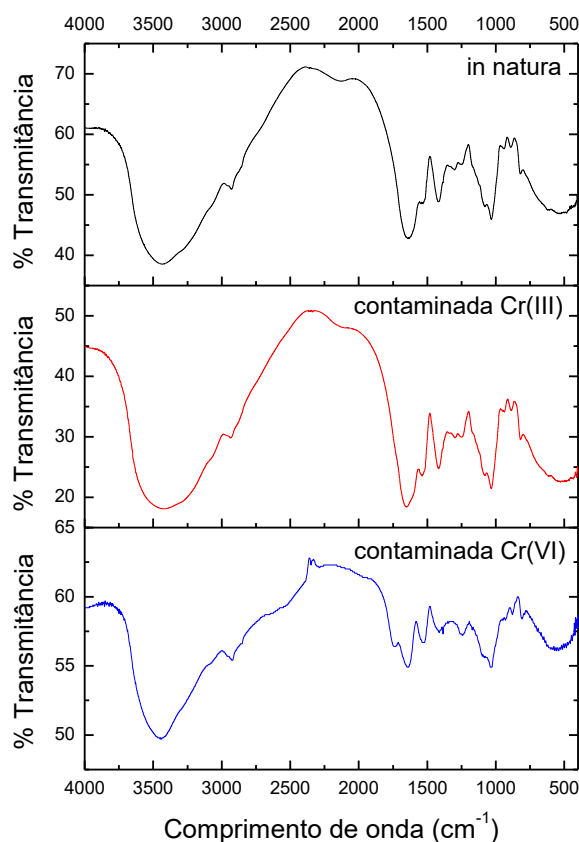


Tabela 4.11 – Principais picos de FT-IR das partículas de sericina-alginato *in natura* e contaminadas com Cr(III) e com Cr(VI)

Posição dos picos (cm ⁻¹)	Partícula <i>in natura</i>	Contaminada com Cr(III)	Contaminada com Cr(VI)
Álcool O—H	3435	3419	3448
Alqueno C—H	2926	2930	2921
Alqueno —C—H	1416	1417	1410
Amida I	1640	1650	1641
Amida II	1537	1537	1531
Amida III	1252	1249	1243

Conforme Tabela 4.11, os espectros de FT-IR das partículas de sericina-alginato mostram picos em comum na região entre 3600 e 3200 cm⁻¹, representando os picos de vibração de alongamento do grupo O—H dos álcoois. As regiões entre 3000 e 2800 cm⁻¹ e entre 1350 e 1480 cm⁻¹ contêm, respectivamente, as vibrações de alongamento dos grupos C—H e —C—H dos alquenos. Além disso, os picos observados na Figura 4.24 na região característica entre 800-850 cm⁻¹ sugerem a presença do grupo de sulfonato no bioadsorvente (SRIVIDYA e MOHANTY, 2009).

O espectro de FT-IR obtido por Ribeiro et al. (2004) para alginato de sódio puro exibe bandas em 3446 cm^{-1} , do grupo OH, e em 1619 e 1420 cm^{-1} que são características dos modos de alongamento assimétrico e simétrico, respectivamente, de íons COO^- do alginato de sódio. Os autores verificaram ainda um pico em 809 cm^{-1} , associado à combinação de três modos vibracionais ($\tau\text{CO} + \delta\text{CCO} + \delta\text{CCH}$). Os espectros da Figura 4.24 do presente trabalho apresentam picos em torno de 1417 , 1416 e 1410 cm^{-1} para as partículas de sericina-alginato *in natura*, contaminadas com Cr(III) e contaminadas com Cr(VI), respectivamente. Considerando os resultados de Ribeiro et al. (2004), estas bandas podem ser atribuídas ao modo de alongamento assimétrico do COO^- do alginato presente na formulação das partículas. O deslocamento das bandas para valores inferiores ao obtido para o alginato de sódio puro (1420 cm^{-1}) implica na existência de ligações químicas entre os íons Ca^{2+} do agente de reticulação e o grupo carboxílico COO^- do alginato (WANG et al., 2009). Os picos identificados para as partículas nas proximidades de 815 cm^{-1} também podem ser vinculados à presença de alginato, cujo pico característico é dado em 809 cm^{-1} .

De forma geral, não foram notadas modificações expressivas na posição dos picos de FT-IR obtidos antes e após a contaminação com íons cromo, indicando que o processo não provoca subseqüentes modificações estruturais nas partículas de sericina-alginato. As poucas alterações dos grupos funcionais do bioadsorvente sugerem a formação de ligações fracas, predominando assim o mecanismo de bioadsorção física de Cr(III) e de Cr(VI). O estudo de equilíbrio (Seção 4.3.2) também apontou a predominância da fisissorção para ambos os processos, tendo sido obtidos valores de energia livre média de bioadsorção E inferiores a 8 kJ.mol^{-1} .

Dentre as mudanças de posição dos picos nos espectros de FT-IR observadas para as partículas após a bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI), destaca-se deslocamento do pico da partícula *in natura* de 3435 cm^{-1} para 3419 e 3448 cm^{-1} , conforme Tabela 4.11. Este deslocamento revela a ligação do cromo com os grupos O—H. Para a bioadsorção de Cr(III), esta ligação se dá diretamente entre o Cr(III) e o grupo O—H. Por outro lado, no caso da bioadsorção de Cr(VI), ao ser conduzida em pH 2, o excesso de íons H^+ promove a protonação dos grupos O—H da superfície que se tornam $-\text{OH}_2^+$, favorecendo a bioadsorção de HCrO_4^- , predominante nesta faixa de pH. A ligação dos ânions HCrO_4^- aos grupos positivos da superfície do bioadsorvente confirma o mecanismo proposto para a remoção de Cr(VI), conforme Seção 4.2.1 deste trabalho, e consiste da primeira etapa do mecanismo II de redução indireta do Cr(VI) em Cr(III). Observação similar foi reportada por Anandkumar e

Mandal (2009) para a ligação de cromo à superfície de carvão ativado de casca de fruta Bael (*Aegle marmelos correa*).

A técnica de FT-IR também foi empregada na verificação da estrutura das partículas de sericina-alginato, já que a conformação de moléculas de proteínas é determinada pelas frequências de vibração específicas das ligações dos grupos amida, que são responsáveis pela formação do esqueleto dos polipeptídeos (Dash et al., 2009). Os espectros das partículas (Figura 4.24) permitem a identificação de três bandas características de vibrações do esqueleto de polipeptídeos, nomeadamente as amidas I, II e III. É sabido que a vibração da amida I é absorvida em torno de 1650 cm^{-1} e deriva principalmente dos estiramentos C=O (70-85 %) e C—N (10-20 %). As flexões N—H no plano dão origem às vibrações da amida II, identificada em torno de 1550 cm^{-1} . A amida III deriva das vibrações do estiramento C—N e C—C e é absorvida entre $1400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (GULRAJANI et al., 2008; BARTH, 2007). A Tabela 4.11 expõe as bandas em que foram identificadas as amidas I, II e III nas partículas de sericina-alginato antes e após a bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI).

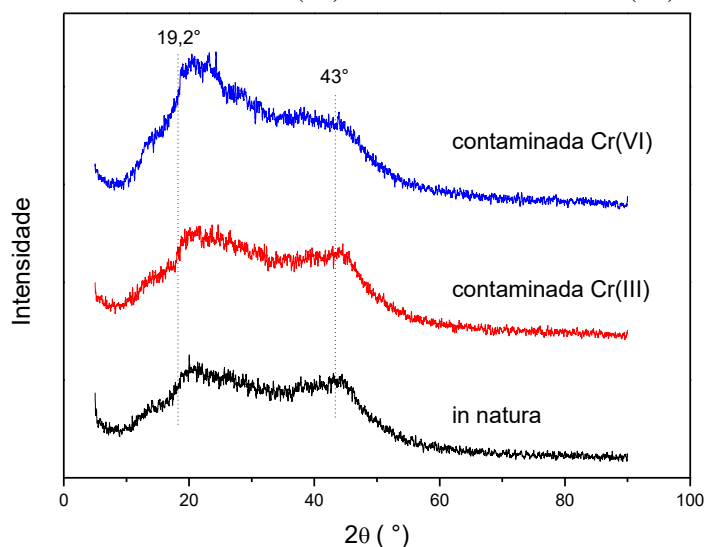
Da Tabela 4.11, as partículas de sericina-alginato *in natura* exibiram picos de absorção em 1640 , 1537 e 1252 cm^{-1} , correspondentes às bandas de amida I, II e III, respectivamente. Após contaminação com Cr(III) ou Cr(VI), não verificou-se deslocamento significativo destes picos. As bandas de amida I, II e III identificadas podem ser relacionadas à presença da sericina, pois o espectro de FT-IR obtido Lima (2015) para esta proteína pura exibe picos em 1650 , 1575 e 1235 cm^{-1} que também foram associados às amidas I, II e III, respectivamente. Lima (2015) avaliou a sericina pura, extraída nas mesmas condições adotadas no presente trabalho e separada para análise antes da etapa de formação de blenda com alginato.

A identificação da estrutura secundária das proteínas é feita pela análise da vibração da amida I, já que esta sofre influência da estrutura do esqueleto do polipeptídeo (BARTH, 2007). Segundo Pelton e McLean (2000), a identificação de vibração da banda amida I próxima de 1645 cm^{-1} corresponde à estrutura aleatória da proteína. Pela Tabela 4.11, verifica-se que a vibração da amida I foi absorvida em 1640 cm^{-1} para as partículas *in natura*, caracterizando a presença de estrutura aleatória no material. Após contaminação com Cr(III) e com Cr(VI), tem-se o leve deslocamento para 1650 e 1641 cm^{-1} , respectivamente, o que confirma a manutenção da estrutura aleatória das proteínas. Este deslocamento aponta ainda o envolvimento do grupo C=O das amidas nos processos de bioadsorção.

4.4.2 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.25 apresenta os espectros de difração de raios X obtidos para as partículas antes e após a bioadsorção de Cr(III) e Cr(VI) para avaliação da estrutura cristalina.

Figura 4.25 – Espectros de difração de raios X para as partículas de sericina-alginato *in natura*, contaminadas com Cr(III) e contaminadas com Cr(VI)



A semelhança entre os espectros obtidos para as partículas *in natura* e contaminadas com íons cromo sugere que os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) pouco modificaram a estrutura cristalina do bioadsorvente.

Geralmente, a proteína da seda sericina exibe picos de difração característicos nos ângulos de $2\theta = 19,2^\circ$ e $23,2^\circ$, relacionados à sua estrutura cristalina em folhas- β (NAGURA et al., 2001). Lima (2015) investigou o espectro referente ao pó puro de sericina extraída e verificou os picos característicos do estado cristalino folha- β da sericina em $2\theta = 19^\circ$ e 23° . Portanto, nos espectros da Figura 4.25 do presente trabalho, os picos que podem ser identificados nas proximidades de $2\theta = 19,2^\circ$ indicam a presença de estrutura em folhas- β nas partículas de sericina-alginato *in natura* e contaminadas. Apesar disso, visto que os espectros não exibem picos bem definidos, tem-se a predominância de estruturas aleatórias, indicativo da natureza amorfa das partículas. Esta constatação corrobora com os resultados da técnica de FT-IR, pela qual também foram verificados picos característicos de estruturas aleatórias de proteína. Pela Figura 4.25, pode-se detectar ainda picos em torno de $2\theta = 43^\circ$, o que também foi observado por Miyake et al. (2003) no espectro de difração de raios X para filmes de sericina de alta massa molecular.

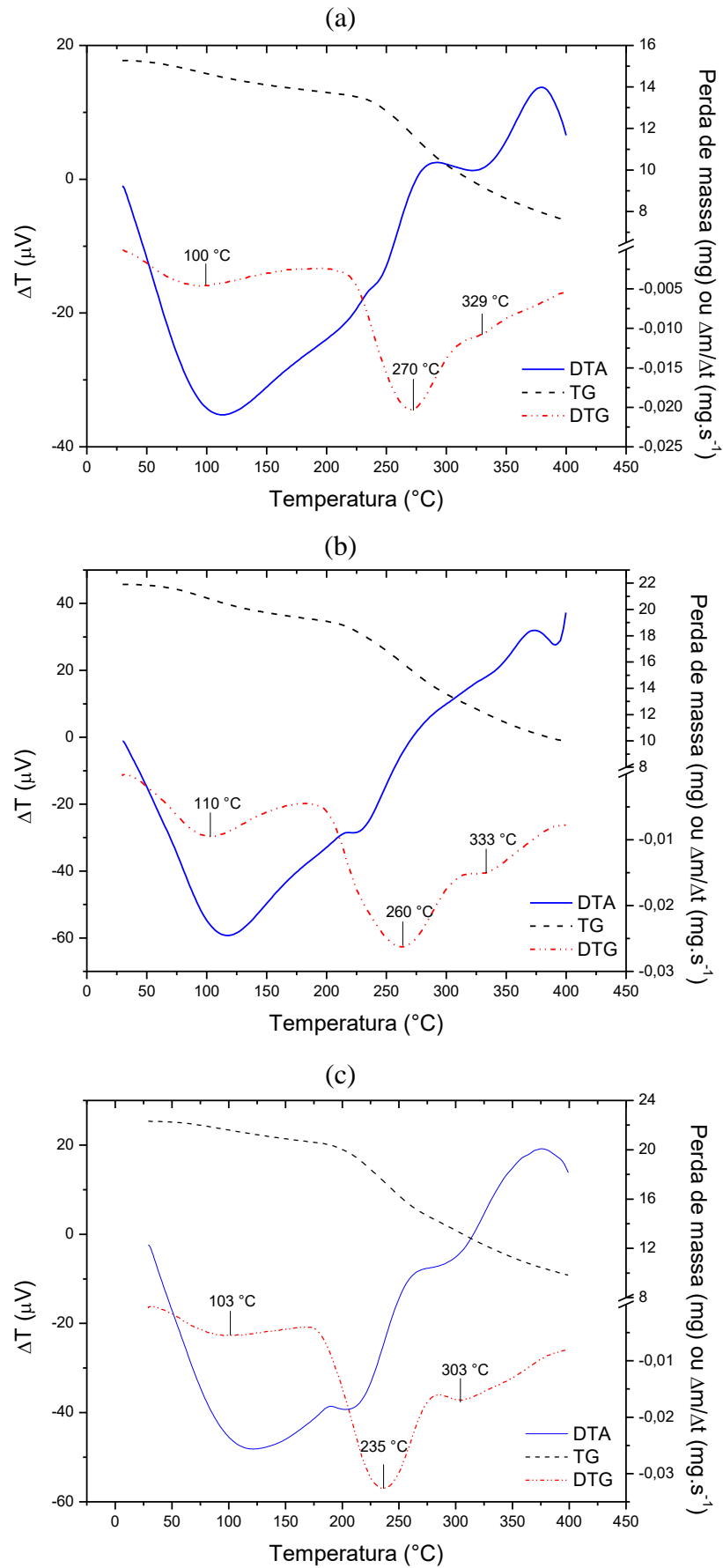
Os picos identificados nos espectros do presente trabalho, em torno de $2\theta = 19,2^\circ$ e 43° , são semelhantes àqueles obtidos por Lima (2015) para partículas de sericina-alginato. Esta autora detectou para as partículas *in natura* picos nas proximidades de $2\theta = 19^\circ$ e 44° , e que se mantiveram após o processo de bioadsorção de íons Cd^{2+} . Lima (2015) também constatou a baixa cristalinidade, isto é, a natureza amorfa das partículas de sericina-alginato a partir dos padrões obtidos pela técnica de DRX.

4.4.3 Análises térmicas (TG/DTG e DTA)

As mudanças nas propriedades físico-químicas do material em função do aumento da temperatura foram caracterizadas pelas análises termogravimétricas (TG e DTG) e pela análise termodiferencial (DTA). A Figura 4.26 contém as curvas de TG, DTG e DTA obtidas para as partículas de sericina-alginato antes e após a bioadsorção de íons cromo.

A análise de TG mede a perda de massa em função do aumento de temperatura. Verifica-se que as curvas de TG (em preto) das partículas de sericina-alginato *in natura* (Figura 4.26(a)) e contaminadas (Figuras 4.26(b) e (c)) apresentam comportamento térmico semelhante. Podem ser identificadas três regiões distintas nas curvas de TG, caracterizadas por diferentes taxas de perda de massa. A perda de massa inicial em temperatura inferior a aproximadamente 200°C se refere à evaporação da água. Na faixa de 200 a 314°C observa-se um decaimento brusco da massa, que pode ser associado à degradação dos grupos de cadeias laterais de resíduos de aminoácidos e à clivagem de ligações peptídicas da sericina (Zhang et al., 2012). A terceira região de perda de massa se estende até 400°C e se deve à continuação da degradação das partículas de sericina-alginato. Ao final da análise, a 400°C , a porcentagem de perda de massa para as amostras de partículas *in natura* e contaminadas com Cr(III) e com Cr(VI) foi de aproximadamente 50, 54 e 56 %, respectivamente.

As curvas de DTG (em vermelho) indicam a taxa de perda de massa em função do aumento de temperatura. Os picos das curvas de DTG evidenciam as temperaturas máximas de degradação para cada uma das três regiões distintas identificadas através da curva de TG. Conforme 4.26(a), para as partículas de sericina-alginato *in natura* os picos de cada região são identificados em aproximadamente 100 , 270 e 329°C . Já para as partículas após bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI), os picos de cada uma das três regiões encontram-se, respectivamente, em torno de 110 e 103°C ; 260 e 235°C ; 333 e 303°C .

Figura 4.26 – Análises termogravimétricas (TG/DTG) e termodiferenciais (DTA) para as partículas de sericina-alginate: (a) *in natura*, (b) contaminadas com Cr(III) e (c) contaminadas com Cr(VI)

A análise de DTA identifica mudanças endotérmicas (pico para baixo) e exotérmicas (pico para cima). Lima (2015) realizou a análise de DTA para sericina pura e verificou um pico endotérmico em torno de 75 °C, associado à evaporação da água. Lima (2015) identificou também um pico endotérmico a 227 °C, relacionado à degradação das cadeias laterais de resíduos de aminoácidos e à clivagem das ligações peptídicas, e outro a 310 °C, atribuído à decomposição térmica da sericina (ZHANG et al., 2012). Por fim, a autora verificou um pico exotérmico a 340 °C na curva de DTA para a sericina pura.

No presente trabalho, a curva de DTA (em azul) para as partículas de sericina-alginato *in natura* (Figura 4.26(a)) apresenta um pico endotérmico proeminente em 111 °C, relacionado à perda de umidade. Picos endotérmicos são verificados ainda a 250 °C, mesmo que não muito evidente, e a 329 °C. Estes últimos picos podem atribuídos à presença de sericina na formulação das partículas, sendo que, conforme Lima (2015), picos para esta proteína pura são identificados em 227 e 310 °C. A diminuição das temperaturas para as quais os picos foram obtidos indica que a estabilidade térmica das partículas de sericina-alginato é superior à da sericina pura.

Conforme as Figuras 4.26(b) e 4.26(c), as curvas de DTA para as partículas de sericina-alginato após a bioadsorção de íons cromo exibem picos endotérmicos em 120 °C, associados à perda de umidade. Têm-se ainda picos endotérmicos atribuídos à degradação térmica a 230, 336 e 390 °C, para as partículas contaminadas com Cr(III), e a 212 e 300 °C, para aquelas contaminadas com Cr(VI). A redução das temperaturas de degradação em relação às obtidas para as partículas *in natura* indica uma pequena redução na estabilidade térmica das partículas após os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI).

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

O potencial da utilização de partículas de sericina-alginato como bioadsorvente de íons cromo trivalente e hexavalente de solução aquosa foi demonstrado nesta dissertação. A seguir são explanadas as conclusões obtidas com o estudo do processo de bioadsorção.

O estudo de especificação química mostrou que o metal cromo apresenta complexa química em solução aquosa. Levando em consideração que o pH do ponto de carga zero das partículas de sericina-alginato é 3,2, foram adotados os valores pH de 3,5 e de 2 para a realização dos ensaios de remoção de Cr(III) e de Cr(VI), respectivamente.

O estudo da cinética de bioadsorção nas partículas de sericina-alginato indicou a existência de mecanismos distintos de remoção dos íons cromo, com cinéticas mais rápidas para o Cr(III) do que para o Cr(VI). A remoção de Cr(VI) foi associada ao processo de adsorção acoplada à redução, no qual verifica-se a redução de Cr(VI) a Cr(III). A ocorrência de troca iônica, com os íons cromo inicialmente presentes em solução sendo trocados pelos íons cálcio das partículas de sericina-alginato, foi comprovada pela medição da liberação de cálcio em solução durante os ensaios cinéticos. Em relação aos mecanismos de difusão, verificou-se que os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) são limitados pelo transporte externo.

O estudo do equilíbrio a diferentes temperaturas apontou a natureza endotérmica dos processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI). Ambos os modelos de Langmuir e de Dubinin-Radushkevich se ajustaram bem aos dados experimentais de equilíbrio de bioadsorção de Cr(III), indicando a complexidade deste processo e o envolvimento de mais do que um mecanismo. No caso das isotermas de Cr(VI), o melhor ajuste foi obtido para o modelo Dubinin-Radushkevich. Deste modelo, a estimativa da energia livre média envolvida na bioadsorção indicou a predominância do mecanismo de fisissorção na remoção de ambos os íons cromo.

A partir do ajuste do modelo de Langmuir, foram verificadas maiores capacidades máximas de bioadsorção para os íons Cr(VI) do que Cr(III). Por exemplo, a 30 °C obteve-se q_{max} de aproximadamente 0,023 e de 0,25 mmol.g⁻¹ para a remoção de Cr(III) e de Cr(VI), respectivamente. A comparação das capacidades máximas de bioadsorção dos íons cromo obtidas para as partículas de sericina-alginato com as reportadas na literatura para outros bioadsorventes confirmou o potencial da utilização das partículas para a remoção de Cr(III) e de Cr(VI).

Através do estudo termodinâmico da bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) nas partículas de sericina-alginato, verificou-se valores negativos para as variações de energia de Gibbs e de entalpia, apontando que os processos são de natureza espontânea e exotérmica. O valor negativo de variação da entropia obtido para a da remoção de Cr(VI) indicou que a aleatoriedade na interface sólido/líquido decresce durante a bioadsorção. O comportamento oposto foi constatado para a remoção de Cr(III).

O método de preparação das partículas de sericina-alginato deste trabalho foi fiel ao proposto por Lima (2015) e se mostrou reprodutível, já que as características reportadas por esta autora para as partículas foram confirmadas no presente trabalho. Dentre estas características tem-se a morfologia compacta, composição homogênea, baixa porosidade e natureza amorfa do material bioadsorvente.

A caracterização das partículas de sericina-alginato após os processos de bioadsorção de Cr(III) e de Cr(VI) mostrou que estes não induzem a alterações bruscas na morfologia, grupos funcionais, estrutura cristalina ou estabilidade térmica do material bioadsorvente. Os espectros e mapeamento obtidos por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) indicaram a presença de cromo na superfície das partículas, confirmando bioadsorção destes íons. Além disso, a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier não mostrou deslocamentos ou mudanças de intensidade expressivos dos picos de vibração após a contaminação com íons cromo. Desta forma, constatou-se que as ligações entre os íons cromo e os grupos funcionais da superfície das partículas são fracas, indicativo da predominância do mecanismo de bioadsorção física nos processos.

Concluindo, os resultados deste trabalho indicaram o expressivo potencial de utilização das partículas de sericina-alginato como bioadsorvente alternativo de íons cromo. Somado a isso, este material tem baixo custo, já que é produzido a partir de um resíduo (sericina) abundante em nossa região e de um biopolímero acessível (alginato). Sendo assim, as partículas de sericina-alginato podem ser usadas como bioadsorvente alternativo para minimização da concentração de cromo em águas residuais.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Após os estudos realizados nesse trabalho, sugerem-se os seguintes tópicos a serem abordados em pesquisas futuras:

- Avaliação de outros parâmetros que influenciam a bioadsorção, como quantidade de bioadsorvente, tamanho das partículas empregadas e pH do meio;

- Estudo do processo de bioadsorção de íons cromo em sistema contínuo de leito fixo e avaliação de parâmetros de eficiência;
- Ensaios experimentais para escolha do melhor eluente a ser utilizado na recuperação do cromo e posterior estudo de ciclos de adsorção/dessorção;
- Estudar o uso das partículas de sericina-alginato como bioadsorvente de outros metais que não o cromo;
- Avaliar a bioadsorção em sistemas multicompostos;
- Realizar experimentos em sistema estático e dinâmico para um efluente real e sua aplicação em escala piloto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical chemistry of surfaces**. 6th ed. New York: Wiley, 1997.

AGARWAL, G. S.; BHUPTAWAT, H. K.; CHAUDHARI, S. Biosorption of aqueous chromium(VI) by *Tamarindus indica* seeds. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 949-956, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (Brasil). Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: 2013**. Brasília: [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://arquivos.ana.gov.br/institucional/sge/CEDOC/Catalogo/2013/conjunturaconjunturaRe curs.pdf>>. Acesso em: 17 abr. 2015.

ANANDKUMAR, J.; MANDAL, B. Removal of Cr(VI) from aqueous solution using Bael fruit (*Aegle marmelos correa*) shell as an adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 633–640, 2009.

ARAMWIT, P.; SIRTIENTONG, T.; SRICHANA, T. Potential applications of silk sericin, a natural protein from textile industry by-products. **Waste Manage. Res.**, v. 30, p. 217-224, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 97, p. 219-243, 2003.

BACCAR, R. et al. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 2, p. 457-464, 2010.

BAI, R. S.; ABRAHAM, T. E. Studies on chromium(VI) adsorption–desorption using immobilized fungal biomass. **Bioresource Technology**, v. 87, p. 17–26, 2003.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BARTH, A. Infrared spectroscopy of proteins. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1767, p. 1073–1101, 2007.

BASHA, S.; MURTHY, Z. V. P.; JHA, B. Biosorption of hexavalent chromium by chemically modified seaweed, *Cystoseira indica*. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 480–488, 2008.

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.

BISHNOI, N. R. et al. Adsorption of Cr(VI) on activated rice husk carbon and activated alumina. **Bioresource Technology**, v. 91, p. 305-307, 2004.

BOUWER, H. Integrated water management: emerging issues and challenges. **Agricultural Water Management**, v. 45, p. 217-228, 2000.

BOYD, G. E.; ADAMSON, A. E.; MEYERS, L. S. The exchange of adsorption ions from aqueous solutions by organic zeolites. Part II. Kinetics. **Journal of American Chemical Society**, v. 69, p. 2836-2848, 1947.

BRANCALHÃO, R. M. C. **Bicho-da-Seda**, 2005.

BRASIL. Companhia Nacional de Abastecimento. Superintendência de Gestão da Oferta. **Proposta de Preços Mínimos - Safra 2013/14** (Produtos de inverno, regionais e leite). Janeiro, 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**. Brasília: DNPM, 2014. 141 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. nº 053. p. 58-63.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 16 maio. 2011. nº 87. p. 89.

BRUNAUER, S. Physical Adsorption. In: BRUNAUER, S. **The Adsorption of Gases and Vapors**. London: Princeton University Press, 1943. v. 1. 551 p.

CHEN, F.; PORTER, D.; VOLLRATH, F. Morphology and structure of silkworm cocoons. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, p. 772-778, 2012.

CHEN, X. et al. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 902-910, 2011.

CHEUNG, C. W.; PORTER, J. F.; McKAY, G. Sorption kinetic analysis for the removal of cadmium ions from effluents using bone char. **Wat. Res.**, v. 35, n. 3, p. 605-612, 2001.

CHIEN, S.H.; CLAYTON, W.R. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 44, p. 265-268, 1980.

COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric analysis. **Analyst**, v. 88, p. 906-924, 1963.

CUADROS, T. R. et al. 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.

DA SILVA, L. B.; ALMEIDA NETO, A. F.; DA SILVA, M. G. C. Binary adsorption of copper and zinc ions on acidified bentonite clay: kinetic and equilibrium studies. In:

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10., 2014, Florianópolis. **Anais...** São Paulo: Blucher Chemical Engineering Proceedings, 2015a. p. 9186-9193.

DA SILVA, T. L. et al. Biosorption study of copper and zinc by particles produced from silk sericin – alginate blend: evaluation of blend proportion and thermal cross-linking process in particles production. **Journal of Cleaner Production**, 2015b.

DA SILVA, T. L. et al. 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, 2015c.

DA SILVA, T. L. et al. Evaluation of incorporation of diclofenac sodium in dried sericin-alginate particles prepared by ionic gelation technique. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 829-834, 2015d.

DA SILVA, T. L. et al. Evaluation of molecular weight distribution of sericin in solutions concentrated via precipitation by ethanol and precipitation by freezing/thawing. **Chemical Engineering Transactions**, v. 38, p. 103-108, 2014a.

DA SILVA, T. L. et al. Extração de sericina de casulos do bicho da seda (*Bombyx mori*) e formação de partículas a base de sericina e alginato. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 36., 2013, Maceió. **Anais eletrônicos...** Maceió: UFAL, 2013. Disponível em:

<<http://evento.ufal.br/enemp2013/anais/ANAIS%20ENEMP%202013%20-%20VOLUME%201.pdf>>. Acesso em: 14 ago. 2015.

DA SILVA, T. L. et al. Production and physicochemical characterization of microspheres made from sericin and alginate blend. **Chemical Engineering Transactions**, v. 38, p. 643-648, 2014b.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DASH, B. et al. Silk gland sericin protein membranes: Fabrication and characterization for potential biotechnological applications. **Journal of Biotechnology**, v. 144, n. 4, p. 321-329, 2009.

DAVIS, T. A.; VOLESKY, B.; MUCCI, A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. **Water Research**, v. 37, p. 4311-4330, 2003.

DEBNATH, S.; GOSH, U. C. Kinetics, isotherm and thermodynamics for Cr(III) and Cr(VI) adsorption from aqueous solutions by crystalline hydrous titanium oxide. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 40, p. 67–77, 2008.

DERAVANESIAN, M.; BEHESHTI, M.; MALEKPOUR, A. Alumina nanoparticles immobilization onto the NaX zeolite and the removal of Cr (III) and Co (II) ions from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 580-586, 2015.

DUBININ, M. M. The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. **Chem. Rev.**, v. 60, n. 265, p. 235-241, 1960.

DULTZ, S.; AN, J.; RIEBE, B. Organic cation exchanged montmorillonite and vermiculite as adsorbents for Cr(VI): Effect of layer charge on adsorption properties. **Applied Clay Science**, v. 67-68, p. 125-133, 2012.

EATON, A. D. et al. **Standard methods for examination of water and wastewater**. 21st ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

EL-KAMASH, A. M. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 432-445, 2008.

ENTEZARI, M. H.; GHOWS, N.; CHAMSAZ, M. Combination of ultrasound and discarded tire rubber: removal of cr(iii) from aqueous solution. **J. Phys. Chem. A**, v. 109, p. 4638-4642, 2005.

ESTADOS UNIDOS. **Title 40** - Code of Federal Regulations. Washington: National Archives and Records Administration, 2012. v. 29. cap. 1. Seção 423, p. 653-654. Disponível em: <<http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2014-title40-vol29/xml/CFR-2014-title40-vol29-part423-appA.xml>>. Acesso em: 27 abr. 2015.

ESTADOS UNIDOS. United States Department of Labor. Occupational Safety & Health Administration. **Safety and Health Topics** – Toxic Metals. Disponível em: <<https://www.osha.gov/SLTC/metalsheavy/>>. Acesso em: 28 set. 2015.

EVANGELOUS, V. P. **Environmental soil and water chemistry**: principles and applications. New York: John Wiley & Sons, 1998. 564 p.

FABBRICINO, M. et al. An environmental friendly cycle for Cr(III) removal and recovery from tannery wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 117, p. 1-6, 2013.

FIOL, N. et al. Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column. **Reactive and Functional Polymers**, v. 66, n. 8, p. 795-807, 2006.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Statistics Division**. Disponível em: <<http://faostat3.fao.org/browse/Q/QL/E>>. Acesso em: 14 ago. 2015.

FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1981. 397p.

FRAGA, C. G. Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 26, p. 235-244, 2005.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407-418, 2011.

GAD, S. **Pharmaceutical manufacturing handbook**: Production and Processes. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2008.

GALLIOS, G. P.; VACLAVIKOVA, M. Removal of chromium (VI) from water streams: a thermodynamic study. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, p. 235-240, 2008.

GAO, H. et al. Characterization of Cr(VI) removal from aqueous solutions by a surplus agricultural waste—Rice straw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 446–452, 2008.

GOMBOTZ, W. R.; WEE, S. F. Protein release from alginate matrices. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 31, p. 267-285, 1998.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2nd ed. London: Academic Press, 1982. 303 p.

GULRAJANI, M. L. et al. Application of Silk Sericin to Polyester Fabric. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p. 314–321, 2008.

GULRAJANI, M. L. et al. 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, Z. et al. Enhanced chromium recovery from tanning wastewater. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 75-79, 2006.

GUPTA, V. K.; ALI, I. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 321-328, 2004.

GUPTA, V. K.; GUPTA, M.; SHARMA, S. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud—an aluminium industry waste. **Water Research**, v. 35, p. 1125-1134, 2001.

GUSTAFSSON, J. P. **Visual MINTEQ ver. 3.1**. 2013. Disponível em: <<http://vminteq.lwr.kth.se/>>. Acesso em: 28 set. 2015.

HALL, K. R. et al. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 5, n. 2, p. 212-223, 1966.

HELFFERICH, F. G. **Ion exchange**. New York: McGraw-Hill, 1962.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681–689, 2006.

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.

HODAIFA, G. et al. Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 526-534, 2013.

HOLANDA, P. R. H. **Secador para Casulos do Bicho-da-Seda: Desenvolvimento, Simulação e Experimentação**. 2007. 161 p. Tese (doutorado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, mar. 2007.

HUANG, Z. et al. Equilibrium and kinetics studies on the absorption of Cu(II) from the aqueous phase using a β -cyclodextrin-based adsorbent. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, p. 609–617, 2012.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications**. Oxford: Elsevier, 2006.

INYANG, H. I.; ONWAWOMA, A.; BAE, S. The Elovich equation as a predictor of lead and cadmium sorption rates on contaminant barrier minerals. *Soil & Tillage Research*, v. 155, p. 124–132, 2016.

JAIN, R.; SHRIVASTAVA, M. Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 158, p. 549-556, 2008.

JOSHI, M. et al. Novel cross-linked sericin films: Characterization and properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 5, p. n/a-n/a, 2014.

JUSOH, A. et al. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. **Desalination**, v. 206, p. 9-16, 2007.

KALAVATHY, M. H.; MIRANDA, L. R. *Moringa oleifera*—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, p. 188–199, 2010.

KAPOOR, A.; VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: a review. **Bioresource Technology**, v. 53, p. 195-206, 1995.

KARAOGLU, M. H.; ZOR, S.; UGURLU, M. Biosorption of Cr(III) from solutions using vineyard pruning waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 159, p. 98–106, 2010.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by *Hevea Brasiliensis* sawdust activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, p. 192-199, 2005.

KHAMPIENG, T. et al. Silk sericin loaded alginate nanoparticles: Preparation and anti-inflammatory efficacy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 636–643, 2015.

KHAN, S. A.; REHMAN, R.; KHAN, M. A. Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. **Waste Management**, v. 15, p. 271-282, 1995.

KHEZAMI, L.; CAPART, R. Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 123, p. 223-231, 2005.

KIM, C; LEE, E. The controlled release of blue dextran from alginate beds. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 79, p. 11-19, 1992.

KORUS, I.; LOSKA, K. Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration. **Desalination**, v. 247, p. 390-395, 2009.

KOTAŠ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, v. 107, n. 3, p. 263-283, 2000.

KRATOCHVIL, D.; PIMENTEL, P.; VOLESKY, B. Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. **Environ. Sci. Technol.**, v. 32, p. 2693-2698, 1998.

KWAK, H. et al. Chromium(VI) Adsorption Behavior of Silk Sericin Beads. **International Journal of Industrial Entomology**, v. 26, n. 1, p. 47-53, 2013.

LADBROOKE, B. D.; CHAPMAN, D. Thermal analysis of lipids, proteins and biological membranes – A review and summary of some recent studies. **Chem. Phys. Lipids**, v. 3, p. 304-367, 1969.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v.24, p. 1 -39, 1898.

LAMBERT, J. et al. Treatment of solutions containing trivalent chromium by electro dialysis. **Desalination**, v. 191, p. 100-110, 2006.

LAMBONI, L. et al. Silk sericin: A versatile material for tissue engineering and drug delivery. **Biotechnology Advances**, v. 33, p. 1855–1867, 2015.

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.

LEVENSPIEL, O. **Chemical reaction engineering**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

LI, Y-S.; LIU, C-C.; CHIOU, C-S. Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge. **J. Colloid and Interface Sci.**, v. 273, p. 95-101, 2004.

LIMA, J. O. **Aplicação da blenda de sericina/alginate na produção de partículas para adsorção de íons metálicos**. 2015. 112 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

LIMA, J. O. et al. Afinidade metálica e estudo cinético da adsorção de íons de cádmio em partículas de sericina/alginate. 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: 16 jan. 2016.

LIMA, J. O. et al. Estudo cinético da adsorção de íons cádmio em partículas de sericina/alginate. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 11., Aracaju. **Anais eletrônicos...** Aracaju: Unit, 2016.

LIU, D. et al. Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Soy Protein Hollow Microspheres. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 11036–11044, 2013.

LIU, H.; ZHANG, L.; SEATON, N. A. Analysis of sorption hysteresis in mesoporous solids using a pore network model. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 156, p. 285-293, 1993.

- LIU, Y. Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **J. Chem. Eng. Data**, v. 54, p. 1981–1985, 2009.
- LÓPEZ, E. et al. Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. **Water Research**, v. 32, p. 1314-1322, 1998.
- LOUKIDOU, M. X. et al. Equilibrium and kinetic modeling of chromium(VI) biosorption by *Aeromonas caviae*. **Colloids and Surfaces A**, v. 242, p. 93-104, 2004.
- LOWELL, S. et al. **Characterization of porous solids and powders**. Dordrecht: Springer, 2010.
- MACHADO, R.; CARVALHO, J. R.; CORREIA, M. J. N. Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 77, p. 1340-1348, 2002.
- MASAHIRO, S. et al. Consumption of silk protein, sericin elevates intestinal absorption of zinc, iron, magnesium and calcium in rats. **Nutrition Research**, v. 20, p. 1505–1511, 2000.
- McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 6th ed. USA: Mc Graw Hill, 2000. 1132 p.
- MIYAKE, H. et al. Moisture characteristic and structure of high molecular weight sericin film. **Polym. J.**, v. 35, p. 683-687, 2003.
- MOHAN, D.; PITTMAN JR., C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 762-811, 2006.
- MOLLAH, M. Y. et al. Electrocoagulation (EC) – science and applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 84, p. 29-41, 2001.
- MOUSSAVI, G.; BARIKBIN, B. Biosorption of chromium(VI) from industrial wastewater onto pistachio hull waste biomass. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 893-900, 2010.
- NAGURA, M. et al. Structure and physical properties of cross-linked sericin membranes. **J. Sericultural Sci. Jpn**, v. 70, p. 149–153, 2001.
- NASEEM, R.; TAHIR, S. S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. **Water Research**, v. 35, p. 3982-3986, 2001.
- NASKAR, D. et al. Introduction to silk biomaterials. In: KUNDU, S. **Silk biomaterials for tissue engineering and regenerative medicine**. Tradução. Amsterdam: Woodhead Publishing, p. 3-40, 2014.
- NATALE, F. D. et al. Equilibrium and dynamic study on hexavalent chromium adsorption onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 281, p. 47-55, 2015.
- NEĀKOV, O. D. et al. **Handbook of non-ferrous metal powders**. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.

- NEUMANN, R.; SCHNEIDER, C. L., NETO, A. A. Caracterização tecnológica de minérios. In: _____. **Tratamento de Minérios**. 3. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2002, cap. 3, p. 55-109.
- NORDBERG, G. et al. Introduction—General Considerations and International Perspectives. In: NORDBERG, G. et al. (Ed.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3rd ed. Amsterdam: Academic Press, 2007, cap. 1, p. 1-9.
- NRIAGU, J. O.; NIEBOER, E. Chromium in the natural and human environments. In: NRIAGU, J. O. **Advances in Environmental Science and Technology**. New York: Wiley, 1988, v. 20.
- OH, H. et al. Refining hot-water extracted silk sericin by ethanol-induced precipitation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 1, p. 32-37, 2011.
- ÖLMEZ, T. The optimization of Cr(VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1371-1378, 2009.
- ÖZCAN, A. et al. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, p. 200–208, 2005.
- PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. São Paulo: Hemus Editora Limitada, 1997. 349 p.
- PADILLA, A. P., TAVANI, E. L. Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis. **Desalination**, v. 126, p. 219-226, 1999.
- PANSINI, M.; COLELLA, C.; DE GENNARO, M. Chromium removal from water by ion Exchange using zeolite. **Desalination**, v. 83, p. 145-157, 1991.
- PAPAGEORGIOU, S. et al. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.
- PAPAGEORGIOU, S. K. et al. Calcium alginate beads from *Laminaria digitata* for the removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from dilute aqueous metal solutions. **Desalination**, v. 224, p. 293–306, 2008.
- PARANÁ (Estado). Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. Departamento de Economia Rural. **Sericultura no estado do Paraná, Safra 2013/14 – Relatório Takii**. [Curitiba], 2014, 46 p.
- PARGA, J. R. et. al. Characterization of Electrocoagulation for Removal of Chromium and Arsenic. **Chem. Eng. Technol.**, v. 28, n. 5, p. 605-6012, 2005.
- PARK, D. et al. Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. **Chemosphere**, v. 70, p. 298–305, 2007.
- PELTON, J. T.; McLEAN, L. R. Spectroscopic Methods for Analysis of Protein Secondary Structure. **Analytical Biochemistry**, v. 277, p. 167-176, 2000.

PÉREZ-RIGUEIRO, J. et al. Tensile properties of silkworm silk obtained by forced silking. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 82, p. 1928–1935, 2001.

PRADHAN, J.; DAS, S. N.; THAKUR, R. S. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 217, p. 137-141, 1999.

PREETHA, B.; VIRUTHAGIRI, T. Batch and continuous biosorption of chromium(VI) by *Rhizopus arrhizus*. **Separation and Purification Technology**, v. 57, p. 126–133, 2007.

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. 189-197, 1999.

QUERCIOLO, F. Fundamentals of Optical Microscopy. In: DIASPRO, A. (Ed). **Optical fluorescence microscopy**. Heidelberg: Springer, 2011. cap. 1, p. 1-36.

RAWAJFIH, Z. et al. Study of equilibrium and thermodynamic adsorption of α -picoline, β -picoline, and γ -picoline by Jordanian zeolites: Phillipsite and faujasite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, n. 3, p. 401-408, 2010.

REED, S. J. B. **Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology**. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

REICH, T. J.; KORETSKY, C. M. Adsorption of Cr(VI) on γ -alumina in the presence and absence of CO₂: Comparison of three surface complexation models. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 75, p. 7006-7017, 2011.

RENGARAJ, S.; YEON, K.; MOON, S. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **Journal of Hazardous Materials**, v. 87, p. 273-287, 2001.

RIBEIRO, C. C.; BARRIAS, C. C.; BARBOSA, M. A. Calcium phosphate-alginate microspheres as enzyme delivery matrices. **Biomaterials**, v. 25, p. 4363–4373, 2004.

RIJSBERMAN, F. R. Water scarcity: Fact or fiction?. **Agricultural Water Management**, v. 80, n. 1-3, p. 5-22, 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications**. San Diego: Academic Press, 1999.

ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

RUTHVEN, D. M. **Principals of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAMUEL, J. et al. Batch and continuous flow studies of adsorptive removal of Cr(VI) by adapted bacterial consortia immobilized in alginate beads. **Bioresource Technology**, v. 128, p. 423–430, 2013.

SARKAR, M.; ACHARYA, P. K.; BHATTACHARYA, B. Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 266, p. 28–32, 2003.

SENOL, A. Amine extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 36, p. 63-75, 2004.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H. **Inorganic Chemistry**, 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. 819 p.

SILLEROVÁ, H. et al. Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 80, p. 260-270, 2015.

SILVA, E. A. et al. Biosorption of binary mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by *Sargassum* sp. **Braz. J. Chem. Eng.** v. 20, n. 3, 2003.

SING, K. S. W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SINOHARA, H.; ASANO, Y. Carbohydrate content of fibroin and sericin of the silkworm. **Journal of Biochemistry**, v. 62, n. 1, p. 129-130, 1967.

SIQIN, Z. et al. Inhibitory effects of silk protein, sericin on UVB-induced acute damage and tumor promotion by reducing oxidative stress in the skin of hairless mouse. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 71, p. 11–17, 2003

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. 6th ed. Canada: Thomson, 2007.

SMITH, D. Characterization of Lactose by Helium Pycnometer. In: STEPHENS, K. (Ed.). **The Microreport: News and Ideas for Decision Makers**, 2nd Quarter. USA: Micromeritics Instrument Corporation, 1996. v. 7, n. 2.

SPERLING, M.; XU, S.; WELZ, B. Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Water Using Flow Injection On-Line Preconcentration with Selective Adsorption on Activated Alumina and Flame Atomic Absorption Spectrometric Detection. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 24, p. 3101-3108, 1992.

SRIVIDYA, K.; MOHANTY, K. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by *Catla catla* scales: Equilibrium and kinetics studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 666-673, 2009.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, p. 137-146, 1998.

SUZUKI, M. Adsorption Engineering. In: _____. **Chemical Engineering Monographs**. Japan: Kodansha, 1990. v. 25.

- TAKASU, Y.; YAMADA, H.; TSUBOUCHI, K. Isolation of three main sericin components from the cocoon of the silkworm, *Bombyx mori*. **Biosci. Biotechnol. Biochem.**, v. 66, p. 2715-2718, 2002.
- TAN, C. et al. Adsorption behavior comparison of trivalent and hexavalent chromium on biochar derived from municipal sludge. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 388-394, 2015.
- 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.
- TATY-COSTODES, V. C. et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 105, p. 121-142, 2003.
- TENG, H.; HSIEH, C. Activation Energy for Oxygen Chemisorption on Carbon at Low Temperatures. **Ind. Eng. Chem. Research**, v. 38, p. 292-297, 1999.
- TEOH, Y. P.; KHAN, M. A.; CHOONG, T. S. Y. Kinetic and isotherm studies for lead adsorption from aqueous phase on carbon coated monolith. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 248-255, 2013.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. D. **Adsorption Technology and Design**. Lynington: Butterworth-Heinemann, 1998.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Appl. Chem.**, 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.
- TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. Singapore: McGraw-Hill, 1981.
- TUNALI, S.; KIRAN, I.; AKAR, T. Chromium(VI) biosorption characteristics of *Neurospora crassa* fungal biomass. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 681-689, 2005.
- UCUN, H. et al. Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 155-158, 2002.
- VACA-MIER, M. et al. Heavy metal removal with mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange. **Water Research**, v. 35, p. 373-378, 2001.
- VEPARI, C.; KAPLAN, D. Silk as a biomaterial. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 991-1007, 2007.
- VERWEIJ, W. **CHEAQS Next ver. 2015.3**. Disponível em: < <http://www.cheaqs.eu>>. Acesso em: 28 set. 2015.
- VIDART, J. M. M. et al. Avaliação da eficiência de incorporação de diclofenaco de sódio em partículas de sericina e 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: 18 jan. 2016.

VIEIRA, M. G. A. et al. Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 362–371, 2010.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203-216, 2001.

WAN NGAH, W. S.; FATINATHAN, S. Adsorption characterization of Pb(II) and Cu(II) ions onto chitosan-tripolyphosphate beads: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Management**, v. 91, n. 4, p. 958-969, 2010.

WANG, L.; LI, Y.; LI, C. In situ processing and properties of nanostructured hydroxyapatite/alginate composite. **J Nanopart Res**, v. 11, p. 691–699, 2009.

WANG, X. et al. Silk microspheres for encapsulation and controlled release. **Journal of Controlled Release**, v. 117, n. 3, p. 360-370, 2007.

WANTANASIRI, P. et al. Fabrication of silk sericin/alginate microparticles by electrohydrodynamic spraying technique for the controlled release of silk sericin. **Journal of Electrostatics**, v. 72, n. 1, p. 22-27, 2014.

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.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. [S.l.]: World Health Organization, 2011. 541 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. UN-Water. **UN-water global analysis and assessment of sanitation and drinking-water (GLAAS) 2014 report: investing in water and sanitation: increasing access, reducing inequalities**. Geneva: [s.n.], 2014. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/139735/1/9789241508087_eng.pdf?ua=1>. Acesso em: 17 abr. 2015.

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.

WU, Y. et al. Adsorption of chromium(III) on lignin. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 7709-7715, 2008.

XIAOFU, W. et al. A simple way of calculating the change in the Gibbs' free energy of ion adsorption reactions. **Adsorption Science & Technology**, v. 27, p. 1-17, 2009.

YUN, Y.; PARK, D.; PARK, J. M.; VOLESKY, B. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environ. Sci. Technol.**, v. 35, p. 4353-4358, 2001.

ZHANG, J. et al. 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: C**, v. 33, n. 6, p. 3206-3213, 2013.

ZHANG, L.; ZHANG, Y. Adsorption characteristics of hexavalent chromium on HCB/TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 316, p. 649-656, 2014.

ZHANG, X. et al. 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, Y. Applications of Natural Silk Protein Sericin in Biomaterials. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 91-100, 2002.