

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS POR PARTÍCULAS PRODUZIDAS PELOS BIOMATERIAIS SERICINA E ALGINATO

Viviane H. Meinerz^{1*}, Thiago L. da Silva², Melissa G. A. Vieira³

1. Estudante de IC da Fac. de Engenharia Química da UNICAMP

2. Pesquisador da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP

3. FEQ-UNICAMP – Departamento de *Desenvolvimento de Processos e Produtos (DDPP)*/Orientadora

Resumo:

O objetivo deste trabalho foi avaliar o processo de adsorção de metais tóxicos e nobres por partículas produzidas pela blenda de sericina (Ser), alginato (Alg) e polietilenoglicol diglicídico (PEG).

Diagramas de especiação metálica em função do pH e o estudo de afinidade metálica pelos metais nobres e tóxicos foram obtidos. Além disso, foram analisados fatores de produção das partículas, sendo estes a presença de agente reticulante, utilização de solução aquosa para etapa de gotejamento e presença do íon cloreto na solução citada. Esse estudo mostrou que a partícula contendo agente reticulante, em solução aquosa e não contendo íons cloreto apresentou melhor desempenho como bioadsorvente dentre os avaliados em estudo.

Foi realizado um estudo cinético da adsorção de íons metálicos de prata pelas partículas. Os resultados indicaram que as partículas apresentaram afinidade satisfatória pelo íon prata (63%) e os modelos cinéticos se ajustaram aos dados adequadamente.

Palavras-chave: Bioadsorventes, tratamento de efluentes, prata.

Apoio financeiro: CNPq (Proc. 470615/2013-3) e FAPESP (proc. 2011/51824-8).

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UNICAMP

Introdução:

A sericina é uma proteína hidrossolúvel, descartada no processamento do casulo do bicho da seda, e o alginato é um polissacarídeo extraído de algas marrons, muito abundantes na costa brasileira. Ambos são polímeros que habilitam seu uso na produção de biomateriais, como as partículas empregadas em processos de adsorção^[1], pois possuem propriedades aplicáveis em diversas áreas.

A sericina, mesmo sendo altamente solúvel em água^[2], possui uma composição

que possibilita fácil reticulação, copolimerização e blends com outros polímeros^[3], além da facilidade em interagir com uma variedade de cátions, metais e corantes, sendo interessante seu uso na área ambiental para diminuição de contaminantes em água e efluentes^[4].

Já o alginato de sódio apresenta propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, capacidade de viscosificação e capacidade de formar géis insolúveis (gelificação iônica) por meio de reações com cátions divalentes como cálcio^[5]. Desse modo, devido a essas características, o alginato foi empregado na formação de blenda com a sericina para a produção de partículas utilizadas no estudo.

A prata é um metal nobre com grande utilização industrial, como, por exemplo, na produção de catalisadores, espelhos e materiais médicos, sendo o metal nobre mais utilizado nos processos industriais. Além disso, houve aumento do consumo de prata no meio industrial, especialmente nitrato de prata, nos últimos tempos^[6]. Com o aumento da utilização do metal, a quantidade de efluentes contaminados com a prata aumenta. Levando em considerações os riscos que pode trazer à saúde e ao meio ambiente, é essencial sua recuperação dos rejeitos industriais. Ademais, é um metal com grande valor econômico.

O objetivo deste projeto foi a análise de adsorção de metais tóxicos e nobres a partir de uma estrutura adsorvente formada pela blenda entre sericina, alginato de sódio e polietilenoglicol diglicídico (PEG). Mais especificamente, foram avaliadas a produção de partículas com diferentes composições e métodos de preparo e a afinidade que essas partículas tinham por diversos metais. A avaliação da adsorção foi realizada por meio da determinação da porcentagem de redução e da capacidade adsorptiva das partículas produzidas. O estudo de adsorção da prata pela partícula produzida a partir da blenda entre sericina/alginato/PEG gotejada em solução aquosa de nitrato de cálcio foi

realizado e a aplicação de modelos cinéticos foi avaliada.

Metodologia:

As atividades de obtenção de solução de sericina e de partículas foram realizadas de acordo com as metodologias pesquisadas no levantamento bibliográfico^{[7][8]} e as desenvolvidas pelo grupo de pesquisa ao qual o estudo está vinculado^[1].

Para obter a partícula mais eficiente entre as produzidas na adsorção de metais, foram analisadas a presença do agente reticulante polietilenoglicol diglicídico (PEG), solução alcoólica de gotejamento e solução não contendo cloreto. Com isso, foi obtido o seguinte planejamento.

Tabela 1. Composição/preparo das partículas 1 a 8.

Partícula	Composição		
	Blenda	Agente Reticulante (PEG)	Solução de gotejamento
1	Sericina (25 g/L); Alginato de sódio (20 g/L)	--	CaCl ₂ em álcool etílico
2		--	CaCl ₂ em água
3		--	Ca(NO ₃) ₂ em água
4		--	Ca(NO ₃) ₂ em álcool etílico
5		0,2g PEG/1g sericina	CaCl ₂ em água
6		0,2g PEG/1g sericina	CaCl ₂ em álcool etílico
7		0,2g PEG/1g sericina	Ca(NO ₃) ₂ em água
8		0,2g PEG/1g sericina	Ca(NO ₃) ₂ em álcool etílico

Para a preparação da solução de sericina, fez-se a degomagem dos casulos, sendo a limpeza, corte, lavagem e secagem dos casulos. Em seguida, são colocados com água em uma autoclave a 120 °C por 40 minutos. Como a sericina é solúvel e a fibroína insolúvel, pode-se separar os compostos por filtração. Para a obtenção da sericina com maior peso molecular, foi realizado fracionamento por congelamento/descongelamento, possibilitando a separação por filtração em papel filtro qualitativo. A determinação da concentração foi feita de acordo com Lie e Xie^[9]. A partir disso, foi feito um ajuste para concentração final de 25 g/L (± 0,5 g/L).

Com a solução ajustada, foram produzidos 8 tipos de partícula descritos pela Tabela 1. Primeiramente, fez-se a blenda

adicionando uma proporção de 2 g de alginato para 2,5 g de sericina. Para a completa homogeneização, a solução foi agitada com Ultraturax® a 6000 rpm por 10 min. Para partículas contendo agente reticulante PEG, adicionou-se o composto após a blenda estar formada e agitou-se a mistura por 30 min. Foi preparada uma solução 6,4% (m/v) de nitrato de cálcio tetrahidratado (Ca(NO₃)₂ .4 H₂O) e 3% (m/v) no caso do cloreto de cálcio anidro (CaCl₂), para cada formulação demonstrada na Tabela 1. As soluções foram preparadas de modo a conterem a mesma concentração de cálcio. Fez-se o gotejamento, seguido de lavagem e secagem.

Com as partículas foram realizados ensaios de afinidade com 9 metais, analisando-se o pH da solução para não precipitação do metal. Colocou-se 1 g de partículas em 100 mL de solução metálica 1 mmol/L e manteve-se a agitação a temperatura controlada de 25 °C por 24 h em Shaker a 200 rpm (SI-600R/Lab. Companion). Centrifugou-se e diluiu-se o sobrenadante para leitura no espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu (AA-7000). Calculou-se a porcentagem de remoção pelas Eq. 1 e 2.

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \text{ (Equação 1)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m_p} \cdot V \text{ (Equação 2)}$$

A partir dos resultados obtidos, pode-se determinar a partícula e o metal para estudo cinético, para o qual se repetiu o procedimento do estudo de afinidade para 3 diferentes concentrações iniciais de adsorbato em solução metálica. Aplicou-se, para cada curva cinética, 4 modelos cinéticos: pseudoprimeira ordem (PsP), pseudossegunda ordem (PsS), modelo difusão intrapartícula (DIP) e modelo de Boyd (MB), dados pelas Equações 3 a 6, respectivamente.

$$q = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \text{ (Equação 3)}$$

$$\frac{q}{q_e} = \frac{k_2 q_e t}{(1 + k_2 q_e t)} \text{ (Equação 4)}$$

$$q_t = k_{in} \cdot t^{1/2} + C \text{ (Equação 5)}$$

$$\frac{q_t}{q_0} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \exp\left(0,4977 + \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_0}\right)\right)$$

$$\text{(Equação 6)}$$

Resultados e Discussão:

Os diferentes processos de produção de partículas tiveram como objetivo alcançar melhores propriedades. A adição de PEG tem

como intuito atuar nas características da blenda, notadamente, na diminuição da solubilidade do material à base da sericina a partir do aumento das reticulações da blenda. Utilizaram-se soluções de cálcio, para reticular o alginato, e ainda reticularam-se termicamente as partículas. Para a solução de gotejamento, a mudança para solução alcoólica visou avaliar se o etanol ocasionaria alguma mudança na estrutura da proteína de modo que promovesse um aumento da capacidade de adsorção do biomaterial, e a utilização de nitrato de cálcio deveu-se ao fato de que quando as partículas foram produzidas com cloreto de cálcio, a presença do ânion cloreto promoveu a precipitação da prata durante o experimento, inviabilizando a avaliação do processo adsorptivo deste metal.

Com as análises de pH feitas através do programa *Hydra*, obteve-se um pH em torno de 3,5 em comum a todos os metais a fim de comparação. A partir dos experimentos, foram obtidas as porcentagens de remoção descritas pelas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2. Porcentagem de remoção (%) dos metais nobres.

Porcentagem de remoção dos metais (%R)				
Part.	Paládio	Platina	Ouro	Prata
1	87,13	73,11	98,86	-
2	88,65	71,77	99,15	-
3	88,63	66,35	99,38	61,31
4	88,87	70,30	99,24	60,42
5	86,78	74,41	99,28	-
6	86,88	73,67	99,70	-
7	88,92	71,59	99,70	63,36
8	89,00	73,22	99,66	60,98

Tabela 3. Porcentagem de remoção (%) de metais tóxicos.

Porcentagem de remoção dos metais em solução (%R)						
Part.	Cobre	Cádmio	Níquel	Chumbo	Zinco	Cromo
1	65,04	62,23	14,75	65,89	15,62	73,16
2	73,85	70,71	15,48	81,99	21,92	70,97
3	74,38	72,11	23,46	79,95	24,05	74,41
4	71,40	73,62	13,98	83,21	28,45	71,99
5	74,85	70,70	19,72	82,32	17,70	73,32
6	72,85	70,90	12,01	81,77	22,32	71,75
7	73,09	79,63	23,71	82,76	27,84	73,67
8	74,23	79,61	13,33	83,32	30,23	69,64

Como a prata tem grande afinidade com íons cloreto para formação de sais, fez-se somente estudo com nitrato. Percebe-se que

as partículas apresentaram boa afinidade, com exceção do níquel. Em geral, partículas contendo agente reticulante e solução de gotejamento de nitrato mostraram melhores resultados de adsorção. Comparando as partículas em solução aquosa e alcoólica, observa-se pequena diferença. Como a produção em meio alcoólico é inviável economicamente, principalmente em grande escala, devido aos altos custos, definiu-se como melhor partícula a de formulação n.º 7.

Com relação aos metais nobres, a maior adsorção obtida foi de ouro (99,7%) e dentre os metais tóxicos foi de chumbo (82,76%). Mesmo a prata não apresentando melhor resultado entre os estudados, esta foi selecionada devido à maior utilização industrial dentre os metais nobres.

Para o estudo cinético, foram analisadas 3 diferentes concentrações (0,33, 0,90 e 1,65 mmol/L). A Figura 1a mostra os dados experimentais com os ajustes dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda ordem, e na Figura 1b, há o ajuste do modelo de difusão intrapartícula para os dados em cada concentração.

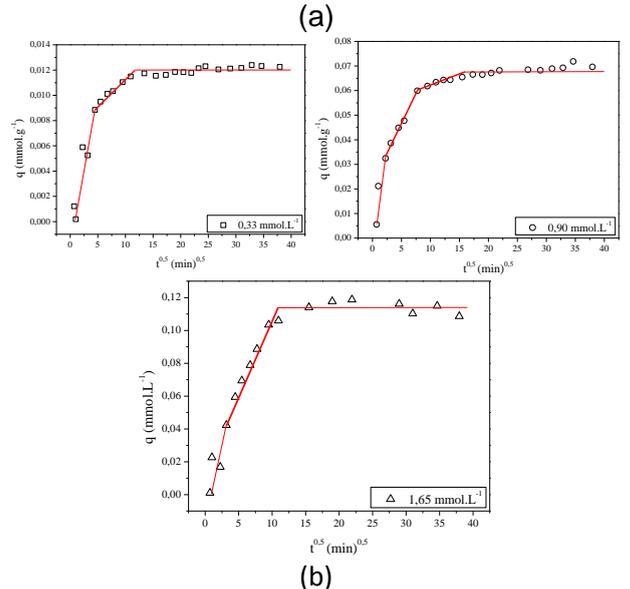
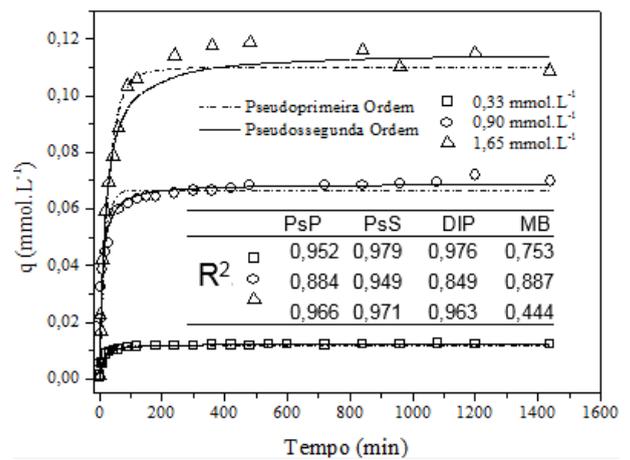


Figura 1. Curvas cinéticas e modelagens: (a) pseudoprimeira e pseudosegunda ordens; (b)

difusão intrapartícula.

Como se observa nos gráficos acima, todas as cinéticas alcançaram o equilíbrio em aproximadamente 400 min. Com maior quantidade de prata no sistema, maior a quantidade de metal adsorvido. Tem-se boa aproximação tanto dos modelos de pseudoprimeira e pseudosegunda quanto de difusão intrapartícula. Já no caso de Boyd, como se observa em R^2 do modelo, tem-se maior distanciamento entre o modelo e os dados experimentais, concluindo que não se ajusta apropriadamente aos dados.

De acordo com os valores de R^2 , tem-se como melhor modelo para descrever o processo o de pseudosegunda ordem, visto maior proximidade do modelo aos dados. Isso pode estar relacionado ao fato de existir uma etapa limitante relacionada a forças de valência por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvato^[10]. Os menores resultados no modelo de pseudoprimeira ordem podem estar relacionados, em alguns casos, ao fato do modelo não descrever adequadamente o número de sítios ativos disponíveis no adsorvente. Observa-se que o modelo de difusão intrapartícula também se ajusta aos dados, tendo 3 estágios bem definidos: o primeiro a difusão na superfície externa da partícula, seguida da difusão interna, ou intrapartícula, cuja etapa é a limitante do processo, e a última onde o equilíbrio é atingido. Altos valores de R^2 do segundo estágio mostram a influência da difusão intrapartícula na velocidade de adsorção de prata pelas partículas.

Conclusões:

Pode-se concluir que a partícula que apresentou melhor eficiência é a formada pela blenda de sericina, alginato e PEG, gotejada em uma solução aquosa de nitrato de cálcio.

Os metais tóxico e nobre que melhor foram adsorvidos são chumbo e ouro (82,76% e 99,7%, respectivamente), muito embora remoções satisfatórias foram obtidas para todos os metais, com excessão do níquel e do zinco. A prata foi o metal selecionado para a realização de um estudo mais aprofundado, pelo fato de ser o metal nobre com maior utilização industrial, com aumento do uso nos últimos anos.

No estudo cinético pode-se observar que os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordens ajustaram-se adequadamente aos dados experimentais. Através do modelo de difusão intrapartícula, tem-se que o processo de adsorção da prata pela partícula é limitado principalmente pela

transferência de massa na parte interna. O modelo de Boyd foi o único que não se ajustou adequadamente aos dados experimentais. Os valores de q_e aumentam com aumento da concentração inicial de íons metálicos na solução, assim como a espessura da camada limite.

Referências bibliográficas

- [1] SILVA, T. L., SILVA Jr., A. C., VIEIRA, M. G. A., GIMENES, M. L., SILVA, M. G. C. 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*, 137, 1470 - 1478, 2016.
- [2] MONDAL, M., TRIVEDI, K., KUMAR, N. The silk proteins, sericin and fibroin in silkworm, *Bombyx mori* Linn. - A review. *Caspian J. Env. Sci.* 2007, 5 (2), 63 – 76.
- [3] DASH, B. C., MANDAL, B. B., KUNDU, S. C. Silk gland sericina protein membranes: Fabrication and characterization for potencial biotechnological applications. *Journal of Biotechnology* 2009, 144, 321 – 329.
- [4] CHEN, X. LAM, K. F., MAK, S. F., YEUNG, K. L. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. *Journal of Hazardous Materials* 2011, 186, 902 – 910.
- [5] DAEMI, H., & BARIKANI, M. Synthesis and characterization of calcium alginate nanoparticles, sodium homopolymannuronate salt and its calcium nanoparticles. *Scientia Iranica*, 19(6), (2012).
- [6] BURD, A., Editor in, C., XA, Jerome, O. N. (). *Nano Silver: Environmental Health Effects*. *Encyclopedia of Environmental Health*, 22–23, (2011).
- [7] TOMADON, J. Obtenção da proteína sericina, com alta massa molecular, a partir de casulos *Bombyx mori*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá, 2011, 153p.
- [8] TURBIANI, F. R. B. Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis de sericina e PVA reticulados com dimetiloluréia. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá, 2011, 124p.
- [9] LIE, M., XIE, R. Preparation and structure of porous silk sericina materials. *Macromolecular materials and Engineering*, 2005, 290, 188 – 194.
- [10] LIMA, 2015 – LIMA, L.K.S., Bioadsorção de íons metálicos em sistemas simples e competitivos preparados a partir de diferentes macrófitas, tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Eng. Química, (2015).