

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS**

**BIOSSORÇÃO DE OURO DE SOLUÇÕES
LIXIVIADAS DE MICROPROCESSADORES DE
COMPUTADOR UTILIZANDO QUITINA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Letícia Nascimento Côrtes

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

BIOSSORÇÃO DE OURO DE SOLUÇÕES LIXIVIADAS DE MICROPROCESSADORES DE COMPUTADOR UTILIZANDO QUITINA

Letícia Nascimento Côrtes

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto
Co-orientador: Prof. Dr. Daniel A. Bertuol

Santa Maria, RS, Brasil
2015

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**BIOSSORÇÃO DE OURO DE SOLUÇÕES LIXIVIADAS DE
MICROPROCESSADORES DE COMPUTADOR UTILIZANDO
QUITINA**

elaborada por

Letícia Nascimento Côrtes

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto (UFSM)
(Membro)

Prof. Dr. Tito Roberto Sant'anna Cadaval Jr. (FURG)
(Membro)

Santa Maria, 07 de agosto de 2015.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a quem é a inspiração de minha vida: meus pais, a minha mãe Ilsa, todo meu carinho e toda minha admiração, mulher que muitas vezes faz papel de mãe e de pai também, corajosa e guerreira, quem me inspira a nunca desistir dos meus sonhos. Ao meu pai Paulo, que me inspira em sua bondade, sua calma para encarar os problemas e o mundo, a quem sempre dedicou um tanto do seu tempo em preparar tudo para mim, até mesmo quando eu não merecia.

A vocês dois, que somente por esses 24 anos de ensinamentos e carinho já valeu existir até aqui.

Espero que estejam orgulhosos dessa minha caminhada, pois foi por vocês e para vocês!

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus por ser o Pai que nos ilumina e nos auxilia em todos os momentos da vida, sou grata por cada dia, por cada oportunidade. A fé é o que move o mundo.

Agradeço a meus pais, Paulo de Almeida Côrtes e Ilsa Maria Nascimento Côrtes e a meu irmão Eduardo, afinal, foram vocês que me ensinaram o verdadeiro valor da vida. Agradeço a oportunidade de ter uma família maravilhosa, impossível descrever o quanto amo vocês.

Agradeço, em especial, ao meu querido orientador, Guilherme Luiz Dotto, que fez um papel mais que essencial tanto na elaboração desse trabalho, como no crescimento da minha vida profissional. Sei que já agradei inúmeras vezes, mas não consigo expressar a gratidão por ter chegado até onde cheguei.

Agradeço, em especial ao Lucas, que esteve ao meu lado grande parte do tempo nesses 2 anos, quem me viu sorrir e chorar, mas nunca desistir.

Agradeço aos demais Professores, técnicos e colegas do PPGEPro pelo apoio e amizade.

Agradeço a CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Ministério da Educação) e a FAPERGS (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Rio grande do Sul) pelos recursos para aquisição de materiais e equipamentos.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

BIOSSORÇÃO DE OURO DE SOLUÇÕES LIXIVIADAS DE MICROPROCESSADORES DE COMPUTADOR UTILIZANDO QUITINA

AUTORA LETÍCIA NASCIMENTO CÔRTEZ

ORIENTADOR: GUILHERME LUIZ DOTTO

Data e Local de Defesa: Santa Maria, 07 de agosto de 2015.

A bioissorção de ouro a partir de soluções lixiviadas de microprocessadores de computador descartados (DCM) foi estudada, usando quitina como bioissorvente. A quitina e os DCM foram obtidos e caracterizados. Os componentes dos DCM foram lixiviados usando soluções de tioureia e, duas rotas foram testadas para recuperar o ouro a partir destas soluções: (1) bioissorção e (2) precipitação seguida por bioissorção. Para cada uma das rotas, a bioissorção foi avaliada mediante a cinética, equilíbrio e aspectos termodinâmicos. Para ambas as rotas, o modelo de ordem geral foi adequado para representar o comportamento cinético e, o equilíbrio foi bem representado pelo modelo Brunauer, Emmett, Teller (BET). A bioissorção de ouro em quitina foi um processo espontâneo, favorável e exotérmico. Verificou-se que a precipitação seguida por bioissorção foi mais eficiente para a recuperação de ouro, uma vez que os outros compostos foram removidos da solução lixiviada na etapa de precipitação. Usando esta rota, cerca de 80% do ouro foi recuperado, utilizando 20 g L⁻¹ de quitina a 298 K durante 4 h.

Palavras-chave: Bioissorção. Ouro. Quitina

ABSTRACT

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

BIOSORPTION OF GOLD FROM LEACHED SOLUTIONS OF COMPUTER MICROPROCESSORS USING CHITIN

AUTHOR: LETÍCIA NASCIMENTO CÔRTEZ

ADVISOR: GUILHERME LUIZ DOTTO

Date and presentation place: Santa Maria, 2015, august 7

The biosorption of gold from leached solutions of discarded computer microprocessors (DCM) was studied using chitin as biosorbent. Chitin and DCM were obtained and characterized. The DCM components were leached using thiourea solutions and, two ways were tested to recover gold from these solutions: (1) biosorption and (2) precipitation followed by biosorption. For each way, biosorption was evaluated by kinetic, equilibrium and thermodynamic aspects. For both ways, the general order model was suitable to represent the kinetic behavior and, the equilibrium was well represented by the BET model. The biosorption of gold on chitin was a spontaneous, favorable and exothermic process. It was found that the precipitation followed by biosorption was more efficient to recovery gold, since the other compounds were removed from the leached solution in the precipitation step. Using this way, about 80% of gold was recovered, using 20 g L⁻¹ of chitin at 298 K for 4 h.

Key Words: Biosorption. Gold. Chitin.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais agentes lixivantes de ouro.	20
Tabela 2 - Biossorção física versus biossorção química.	24
Tabela 3 - Características das soluções lixiviadas.	41
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos para biossorção de ouro em quitina.	45
Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio para biossorção de ouro em quitina	48
Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos de biossorção.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(SCN)⁻ Tiocianato

(SCN)²⁻ Íon Tiocianato

(SCN)³⁻ Íon Tiocianato

ΔG° - Variação da energia Livre de Gibbs padrão (kJ mol⁻¹)

ΔH° - Variação da entalpia padrão de Biossorção (kJ mol⁻¹)

ΔS° - Variação da entropia padrão de Biossorção (kJ mol⁻¹ K⁻¹)

1/n – Fator de Heterogeneidade

Ag - Prata

Al - Alumínio

AP – Solução Lixiviada Antes da Precipitação

ARE(%) – Erro Médio Relativo

Au - Ouro

Au³⁺ - Íons ouro

BET - Brunauer–Emmett–Teller

C – Carbono

C_{AR} – Concentração de Ouro Obtida com Água-Régia (mg L⁻¹)

C_e – Concentração de Ouro no Equilíbrio da Fase Líquida (mg L⁻¹)

C_f – Concentração de Ouro na Fase Líquida (mg L⁻¹)

C_o – Concentração Inicial de Ouro na Fase Líquida (mg L⁻¹)

CPU – Unidade Central de Processamento

C_{tio} – Concentração de Ouro Obtida a partir da Lixiviação com Tioureia (mg L⁻¹)

Cu - Cobre

DCM – Microprocessadores de Computador Descartados

DP – Solução Lixiviada Depois da Precipitação

DRX – Difração de Raios-X

EDS – Espectrometria Dispersiva de Raios-X

EDTA – Ácido Etilenodiamino Tetra-acético

Fe – Ferro

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

HCl – Ácido Clorídrico

HNO₃ – Ácido Nítrico

K_1 – Constante do modelo de BET (mg L^{-1})
 k_1 – Taxa Constante do modelo de PPO (mg L^{-1})
 K_2 – Constante do modelo de BET (mg L^{-1})
 k_2 – Taxa Constante do modelo de PSO ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
 K_f – Constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)
 k_n – Taxa Constante do modelo de OG ($\text{min}^{-1}(\text{mg g}^{-1})^{n-1}$)
LCD – Display de Cristal Líquido
 m – Quantidade de Adsorvente (g)
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
Mg – Magnésio
N – Nitrogênio
 n – Ordem de reação de bioissorção
NaOH – Hidróxido de Sódio
O – Oxigênio
OG – Ordem Geral
PCB – Placa de Circuito Impresso
pHzpc – Ponto de carga zero
Pnuma – Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
PPO – Pseudo-primeira Ordem
PSO – Pseudo-segunda Ordem
 q_1 – Capacidade de bioissorção para PPO (mg g^{-1})
 q_2 – Capacidade de bioissorção para PSO (mg g^{-1})
 q_{BET} – Capacidade de bioissorção na Monocamada (L mg^{-1})
 q_e – Capacidade de bioissorção no equilíbrio (mg g^{-1})
 q_n – Capacidade de bioissorção para OG (mg g^{-1})
 q_t – Capacidade de bioissorção no tempo (mg g^{-1})
 R – Constante Universal dos Gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R% – Percentual de Au extraído dos pinos (%)
REEE – Resíduos de Equipamentos Elétricos Eletrônicos
Rpm – Rotações por Minuto
 SiO_2 – Dióxido de Silício
 T – Temperatura (K)
 V – Volume da Solução (L)
 ρ_w – Densidade da Solução (g L^{-1})

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Quitina em forma de pó*	30
Figura 2 - Modelo de microprocessador utilizado.	32
Figura 3 - Fluxograma dos experimentos de biossorção de ouro.	34
Figura 4 - Etapa de precipitação.	35
Figura 5 - Banho termostático para os experimentos de biossorção.	36
Figura 6 - MEV e EDS dos pinos de microprocessadores.	38
Figura 7 - Curva cinética de lixiviação de ouro dos pinos de microprocessadores utilizando água régia.	39
Figura 8 - Percentual de extração de ouro na lixiviação com tioureia.	40
Figura 9 - Espectro FTIR da quitina.	42
Figura 10 - DRX da quitina.	42
Figura 11 - MEV da quitina.	43
Figura 12 - Cinética da biossorção de ouro a partir das soluções lixiviadas antes e depois da precipitação (25 °C, 150 rpm, 1,0 g L ⁻¹ de adsorvente)	44
Figura 13 - Curvas de equilíbrio para biossorção de ouro de soluções lixiviadas: (a) antes de precipitação e (b) após precipitação.	47
Figura 14 - Gráficos de Van't Hoff para a estimação dos parâmetros termodinâmicos da biossorção de ouro em quitina.	49
Figura 15 - Percentual de remoção de ouro das soluções lixiviadas antes e depois da precipitação (298 K, 4 horas, 150 rpm).	51
Figura 16 - Análises de MEV e EDS da quitina antes e após a biossorção de ouro das soluções lixiviadas de microprocessadores.	52

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO GERAL	17
2.1. Objetivos específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Resíduos eletrônicos	18
3.2. Lixiviação	20
3.2.1. Lixiviação com água régia	20
3.2.2. Lixiviação com cianeto	21
3.2.3. Lixiviação com tioureia	21
3.2.4. Lixiviação com tiocianato.....	22
3.2.5. Lixiviação com tiosulfato	23
3.3. Biossorção	23
3.3.1. Biossorção física e química.....	24
3.3.2. Cinética de biossorção	25
3.3.3. Isotermas de biossorção	27
3.3.4. Termodinâmica de biossorção	28
3.4. Quitina como biossorvente	29
3.5. Estudo da biossorção/adsorção de ouro	30
4. MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1. Obtenção e caracterização dos pinos de microprocessador	32
4.2. Lixiviação com tioureia	33
4.3. Preparação e caracterização da quitina	33
4.4. Ensaio de biossorção de ouro	34
4.4.1. Precipitação.....	35
4.4.2. Biossorção.....	35
4.5. Modelagem e estimação de parâmetros	37
4.6. Análises após a biossorção	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Características dos pinos de microprocessadores	37
5.2. Características das soluções lixiviadas com tioureia (AP e DP)	39
5.3. Características da quitina	41

5.4. Cinética de bioissorção	43
5.5. Isotermas de bioissorção de ouro	46
5.6. Parâmetros termodinâmicos da bioissorção	48
6. CONCLUSÃO	53
7. TRABALHOS FUTUROS.....	54
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54
ANEXO 1: ARTIGO REFERENTE À DISSERTAÇÃO	62

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma problemática relacionada com o acúmulo de resíduos eletrônicos na natureza. A indústria eletrônica tornou-se um dos setores que mais cresceram no mundo. Como consequência, grandes quantidades de resíduos de equipamentos elétricos e eletrônicos (REEE) são geradas (Wang e Xu, 2014). Anualmente, estima-se que 20-50 milhões de toneladas de REEE são geradas em todo o mundo (Wong et al., 2007). Demonstrou-se que mais de um bilhão de computadores e seus microprocessadores foram descartados entre 1997 e 2010, apenas no Japão e nos Estados Unidos (Kiddee et al., 2013). Segundo os dados da Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica (Abinee), só no primeiro semestre de 2013 foram vendidos no país, 10,4 milhões de computadores, entre *desktops*, *notebooks* e *tablets*. No geral, quem compra um eletrônico acaba se desfazendo de outro, portanto, o Brasil acabou se tornando um dos campeões mundiais na geração de lixo eletrônico de informática (Verri, 2013). Tendo em vista que grande parte dos REEE possuem microprocessadores, nos quais sua placa é composta principalmente por magnésio (Mg), ferro (Fe) e cobre (Cu) e seus pinos são compostos de Al, Fe e Au ouro (Côrtes et al., 2014). A presença de Au nos pinos dos processadores mostra um grande atrativo para o processo de reciclagem dos mesmos. Este contexto mostra a necessidade da busca de tecnologias para reciclagem dos microprocessadores e recuperação dos metais nobres presentes em sua estrutura (Veit e Bernardes, 2015).

A extração sólido-líquido (lixiviação) é uma operação unitária na qual é realizada a transferência de um componente solúvel de uma fase sólida para uma fase líquida (Geankoplis, 1993). Dentro da operação de lixiviação, o diâmetro de partícula, tipo de solvente, temperatura e agitação são os fatores mais importantes a fim de entender o processo e determinar uma maior eficiência do soluto extraído (Coulson e Richardson, 1955). Quando realizada a lixiviação de metais de REEE, os componentes do mesmo são transferidos para a fase líquida e precisam ser recuperados. Uma operação que pode ser utilizada para remoção dos metais de interesse da fase líquida é a biossorção. A biossorção depende não somente da superfície do biossorvente, mas também, da natureza, e de suas interações e condições da solução. E, é por esse motivo que é considerada um fenômeno de alta

complexidade (Dotto, 2012). Segundo Liu, (2009), a biossorção é um dos métodos mais eficazes para a recuperação de metais a partir de meios aquosos. Os biossorventes são utilizados em substituição ao carvão ativado, o qual possui alto custo, o que o torna economicamente inviável. O estudo de biossorventes alternativos tem crescido nos últimos tempos. Materiais de baixo custo são de grande interesse, como a quitina, que é derivada de resíduos da indústria pesqueira e possui grupamentos funcionais que possuem potencial para interagir com compostos em solução (Dotto et al., 2012, 2015a).

Assim, este trabalho possui um forte viés ambiental, utilizando operações como extração e biossorção, para recuperar ouro a partir de resíduos eletrônicos, tendo como adsorvente, um material também derivado de resíduos, a quitina. Para que o processo de biossorção seja eficiente para recuperação do metal desejado, é fundamental a investigação dos parâmetros e comportamentos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos envolvidos no processo.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente estudo foi recuperar ouro a partir de microprocessadores descartados de computador, utilizando lixiviação e biossorção com quitina.

2.1. Objetivos específicos

- Obter e caracterizar os pinos de microprocessadores;
- Realizar a lixiviação de ouro utilizando tioureia e sulfato férrico;
- Obter e caracterizar a quitina;
- Estudar a adsorção de ouro em quitina, a partir da solução lixiviada;
- Estudar a adsorção de ouro em quitina, a partir da solução lixiviada e precipitada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resíduos eletrônicos

Devido à evolução dos eletrônicos e o elevado consumo, rapidamente, um aparelho passa de útil a sucata tecnológica e, isso faz com que cada vez mais resíduos sejam gerados. O lixo eletrônico é composto de grandes quantidades de metais pesados que quando descartados de forma incorreta podem causar diversos problemas (Silva et al., 2007).

A modernidade avança quase que mensalmente, e isso chama atenção dos consumidores que buscam por tecnologias mais rápidas e mais atualizadas. Os avanços da tecnologia fazem com que a compra de telefones celulares seja cada vez mais rápida. O tempo de vida útil dos telefones celulares é cada vez menor. Isto acaba gerando um aumento na quantidade de resíduos que são descartados. Segundo uma estimativa, os consumidores efetuam troca de aparelho móvel em menos de 3 anos e alguns dos usuários afirmam efetuar a troca de ano em ano. Com esse incontrolável crescimento na fabricação de telefones, é necessário à compreensão a respeito do impacto ambiental associado a esse descarte. Alguns pesquisadores tem avaliado esse exagerado consumo, a fim de buscar processos para recuperar metais raros e preciosos que estão presentes nesses telefones móveis, na intenção de diminuir o impacto ambiental desses resíduos (Ying et al., 2012).

Alguns elementos considerados tóxicos podem ser liberados pelos telefones celulares na água, solo e ar, como por exemplo, chumbo, mercúrio, cromo, níquel, berílio, antimônio, arsênio e outros. Muitas dessas substâncias tóxicas podem persistir no meio ambiente, e conseqüentemente, representam um grande risco à saúde humana e a biodiversidade. Os telefones celulares também são compostos de metais valiosos, tais como ouro, prata, paládio e platina. Portanto, resíduos celulares podem ser estudados como uma importante fonte para a obtenção de metais preciosos, os quais podem apresentar um valor significativo tanto na proteção ambiental como na conservação de recursos (Ying et al., 2012).

O estudo de rotas para reciclagem e reutilização das peças que constituem um telefone celular, assim como outros eletrônicos, como, por exemplo, os

computadores e notebooks, é fundamental para o meio ambiente. Esses eletrônicos são compostos de alguns metais preciosos, como ouro, prata e paládio. Reciclando esses metais de maneira correta, diminuí-se o impacto ambiental. Os celulares são constituídos de placas de circuito impressas, microprocessadores, display de cristal líquido (LCD), bateria, teclado e uma antena (Petter et al., 2014) e, são feitos de polímeros, cerâmicas e metais (Petter et al., 2014). A fração metálica é constituída de vários metais, como, cobre, estanho, zinco e níquel, além da prata, ouro e paládio. Estima-se que futuramente os celulares sejam compostos de uma maior quantidade de prata, substituindo o chumbo presente em soldas, devido aos padrões europeus (Kumar et al., 2005).

Segundo informações da Intel, a areia (que tem utilidade na fabricação dos microprocessadores) é formada por aproximadamente 25% de silício, considerado o segundo elemento mais abundante em nosso planeta. A matéria-prima de onde retiram o silício é o quartzo, este mineral é rico em dióxido de silício (SiO_2), material que realmente é a base de construção de uma (CPU) . O ouro é um metal presente na mídia de disco e no revestimento de circuitos impressos, além de ser o revestimento principal presente nos pinos dos processadores. A placa do microprocessador é composta de óxido de ferro, entre outros metais que estão presentes em pequenas quantidades (Petter et al., 2014)..

Ainda que já tenha sido aprovada a lei que responsabiliza os fabricantes pelo descarte dos lixos eletrônicos, muitas pessoas ainda não sabem o que fazer com teclados, monitores, baterias, microprocessadores e pilhas que não estão em uso. Segundo estudos feitos pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (Pnuma) o Brasil produz 368 mil toneladas de lixo eletrônico a cada ano, ou seja, mais de mil toneladas por dia. A eliminação incorreta dos REEE é um grave problema de poluição, uma vez que estes contém uma variedade de substâncias tóxicas, que podem contaminar o meio ambiente e ameaçar a saúde humana (Hong et al, 2015; Ni et al, 2013; Tomko e McDonald, 2013). Em paralelo, os REEE contem metais valiosos, tais como, ouro, prata, platina e cobalto, que podem ser recuperados (Bertuol et al, 2015; Jing-Ying et al., 2012; Kwak e Yun, 2010). Desta forma, o desenvolvimento de tecnologias para recuperação de metais de REEE é uma alternativa para se obter um produto valioso e resolver um problema ambiental (Duan et al, 2011; Park et al, 2012; Vidyadhar et al., 2013).

3.2. Lixiviação

O objetivo geral que envolve a operação de lixiviação é separar um componente desejado de uma fase sólida transferindo-se o mesmo para uma fase líquida. Nesta operação, o sólido é colocado em contato com a fase líquida para ocorrer a extração. As duas fases passam a estar em um contato íntimo onde o soluto pode difundir-se a partir do sólido para a fase líquida, o que vai provocar uma separação entre os componentes da fase sólida. (Geankoplis, 1993). No que tange a lixiviação de ouro, podem ser utilizados, água régia, cianeto, tioureia, tiocianato, etc., como mostrado na Tabela 1 (Calgaro et al., 2015).

Tabela 1 - Principais agentes lixiviantes de ouro*.

Agentes lixiviantes	Prós	Contras
Água régia	Rápidas taxas de dissolução	Impacto ambiental negativo Altamente ácido Risco de corrosão de equipamentos
Cianeto	Processo estável Eficaz para metais preciosos	Altamente tóxico Impacto ambiental negativo
Tioureia	Economicamente viável Baixo impacto ambiental Seletividade Cinética rápida de dissolução	Baixa estabilidade química
Tiocianato	Baixa toxicidade Estabilidade elevada	Taxa de dissolução lenta Consumo elevado de reagente Processo altamente instável
Tiosulfato	Baixo custo Baixo impacto ambiental	Oxidação de tiosulfato Consumo elevado de reagente

* Baseado em Calgaro et al., 2015

3.2.1. Lixiviação com água régia

A lixiviação de ouro utilizando água régia, ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO₃) 3:1 P.A. foi uma das pioneiras em testes experimentais, e, inicialmente chamou bastante atenção por diluir e recuperar praticamente todo o metal em solução e por ser um processo prático e rápido. Porém o manuseio de ácidos sempre necessita muita atenção e segurança. Em pesquisas experimentais para recuperação de metais a partir de lixo eletrônico, o processo funciona bem, mas em

escala industrial é perigoso, devido à alta toxicidade e forte oxidação da água régia. Além disso, pode ocorrer à corrosão de equipamentos industriais. A elevada geração de águas ácidas produzidas pela lixiviação com água régia torna o processo industrialmente inviável (Ying et al., 2012).

3.2.2. Lixiviação com cianeto

A lixiviação utilizando cianeto é a mais antiga e, vem sendo estudada a mais de um século. Segundo Jinshan et al. (2012), o uso de cianeto tem sido o processo mais promissor para a recuperação de metais preciosos a partir de recursos minerais a muitos anos. O lado positivo de seu uso é por ser uma operação de baixo custo experimental, já que não é necessário um excesso de reagentes durante a extração. Industrialmente, a lixiviação com cianeto é o processo mais utilizado para recuperar ouro e prata de materiais recicláveis, porém esse método pode causar sérios danos às pessoas que manuseiam os equipamentos e as que estão envolvidas no processo, além disso, ela é perigosa para testes laboratoriais, não sendo indicada. A cianetação (nome dado para a lixiviação com cianeto) pode gerar como resíduo águas de cianeto, que são tóxicas, o que torna o processo inviável, levando em conta a necessidade de tratar o resíduo gerado, já que ele não pode ser simplesmente descartado na natureza ou reaproveitado no processo (Ying et al., 2012).

3.2.3. Lixiviação com tioureia

O uso da tioureia como agente de extração de metais preciosos tem se tornado uma importante alternativa de lixiviação de ouro e prata em grande escala (industrial). Atualmente, tem chamado bastante atenção dos grupos de pesquisa pelo seu baixo impacto ambiental, por sua seletividade para ouro e prata, além da cinética rápida de dissolução de ouro e também da prata. Na extração utilizando tioureia em meio ácido, as soluções podem ser tratadas diretamente, enquanto que com o uso de cianeto, elas necessitam de pré-tratamento (Ubal dini et al., 1997).

Segundo os estudos realizados por Jinshan et al. (2012), a tioureia fornece taxas iniciais rápidas de lixiviação de ouro e apresenta uma menor toxicidade quando comparado ao cianeto e água régia (Jinshan et al., 2012; Kholmogorov et

al., 2002; Li e Miller 2002 e Wei et al., 1999). Porém, ela é considerada instável em alguns casos, podendo decompor facilmente a outros complexos, o que pode acarretar numa diminuição na taxa de dissolução de ouro. Até o presente momento, de acordo com as pesquisas realizadas, a extração com tioureia ácida tem se mostrado a mais eficiente e mais positiva, já que apresenta uma economia no processo, não forma intermediários indesejados, não gera resíduos que façam mal ao ambiente, e não libera gases tóxicos. Ela é considerada a menos problemática do ponto de vista tanto econômico quanto ambiental, pois o consumo de ácido no processo é muito baixo. O único aspecto que pode vir a tornar o processo negativo é a instabilidade (Jinshan et al., 2012).

3.2.4. Lixiviação com tiocianato

Uma das mais atuais alternativas para o não uso de reagentes tóxicos em processos que envolvam a lixiviação de ouro é o tiocianato. O tiocianato é um agente lixiviante considerado viável e de grande interesse para a recuperação de ouro (Yang et al., 2011). A extração é realizada entre pH 1 e 2, o que permite a utilização de sulfato férrico como um agente oxidante. O mecanismo de dissolução de ouro por soluções férrico-tiocianato está diretamente ligado ao processo de redução, em que o tiocianato férrico é espontaneamente reduzido a tiocianato ferroso, enquanto oxida tiocianato (SCN^-). Esta oxidação prossegue através da formação de várias espécies intermediárias, particularmente os íons tiocianato (SCN^{3-} e SCN^{2-}), que atuam simultaneamente como agentes oxidantes e como complexantes de ouro. A instabilidade de SCN^{3-} e SCN^{2-} é a maior desvantagem do processo de lixiviação utilizando tiocianato férrico (Yang et al., 2011).

O tiocianato tem sido estudado como alternativa aos processos de extração por ser um agente lixiviante com uma estabilidade mais equilibrada que os outros reagentes, porém o ponto negativo é que ele sofre uma taxa de dissolução lenta, tornando o processo mais demorado, o que torna inviável o seu uso em termos de tempo de extração (Jinshan et al., 2012).

3.2.5. Lixiviação com tiosulfato

A última alternativa de agentes para extração de ouro é o tiosulfato. O processo de lixiviação com tiosulfato tem sido estudado e ainda está sendo compreendido, porém, a desvantagem do seu uso é a oxidação de tiosulfato, o que conduz a um elevado consumo de reagentes durante a operação (Jinshan et al., 2012).

Os estudos se voltaram ao tiosulfato por ser considerado um reagente de escala não tóxica e de baixo custo. Geralmente as condições que são mais comuns na literatura dizem que é necessário um alto consumo de reagente durante a extração, mas, do ponto de vista econômico para que o processo seja viável, é necessário encontrar uma maneira de diminuir a concentração de reagentes que são utilizados (Ying et al., 2012).

Devido a crescente preocupação ambiental de outros agentes de extração, os atuais estudos tem se dirigido para a solução amoniacal de tiosulfato de sódio (Eksteen et al., 2015), que lixivia metais preciosos, porém, seu uso apresenta uma química complexa e pouco compreendida, já que resulta na formação de intermediários. Outro aspecto negativo, é que a solução não pode ser economicamente produzida no local, o que torna desvantajoso o seu uso (Eksteen et al., 2015).

3.3. Biossorção

As definições mais aceitas internacionalmente para o termo biossorção foram apresentadas por Aksu (2005). De acordo com Aksu (2005), a biossorção é a captação passiva de um composto contido em um meio aquoso utilizando um material de origem biológica. Em uma definição mais científica, este mesmo autor descreve a biossorção como o termo utilizado para indicar uma série de processos metabólicos independentes (adsorção física ou química, interações eletrostáticas, troca iônica, complexação, quelação e microprecipitação) que ocorrem essencialmente na parede celular (Aksu, 2005).

A biossorção envolve uma fase sólida (adsorvente, bioadsorvente e ou material biológico) e uma fase líquida (solvente, normalmente água) contendo uma

ou mais espécies dissolvidas a serem bioadsorvidas (adsorbato). Devido a grande afinidade entre o bioadsorvente e o adsorbato, este último é atraído e ligado ao bioadsorvente por diferentes mecanismos. O processo continua até o equilíbrio entre a quantidade de adsorbato ligada no bioadsorvente e a quantidade de adsorbato remanescente na solução. O grau de afinidade entre o bioadsorvente e o adsorbato determina esta distribuição entre as fases sólida e líquida (Dotto et al., 2015b).

A bioissorção possui vantagens e desvantagens. As principais vantagens da bioissorção em relação às operações convencionais são o baixo custo do bioadsorvente (o custo do bioadsorvente é baixo, visto que geralmente é obtido de materiais abundantes e/ou residuais), a não geração de lodo (a bioissorção não gera um problema secundário de tratamento de resíduos), o potencial de regeneração e reuso do bioadsorvente, a possibilidade de recuperação dos compostos sem perda das características, além da alta eficiência e curto tempo de processo (Volesky, 1999). Por outro lado, as desvantagens são a necessidade de dessorção para o posterior reuso do bioadsorvente devido à saturação inicial, e o potencial limitado para o melhoramento biológico do processo (engenharia genética), visto que as células não estão metabolizando (Das et al., 2008).

3.3.1. Bioissorção física e química

Quanto à interação bioissorvente/adsorbato, a bioissorção pode ser classificada como física ou química. Em geral, as forças que atuam na bioissorção física são as forças de Van der Waals e eletrostáticas. Nesse processo, as energias que são liberadas são baixas e atingem rapidamente o equilíbrio. Na bioissorção física se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do bioissorvente (Ruthven, 1997). A bioissorção química é assim chamada porque nesse processo ocorrem trocas de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida, irreversibilidade e liberação de uma quantidade considerável de energia (Dotto, 2012). As principais características de cada tipo de bioissorção se encontram na Tabela 2.

Geralmente, os processos de bioissorção em sistemas descontínuos são estudados no que diz respeito a suas condições cinéticas, de equilíbrio e termodinâmica (Crini e Badot, 2008).

Tabela 2 - Bioissorção física versus bioissorção química.

Bioissorção Física	Bioissorção Química
Baixos valores de calor de adsorção	Altos valores de calor de adsorção
Adsorção em mono e multi camada	Adsorção em mono camada apenas
Sem dissociação das espécies do adsorbato	Possível dissociação do adsorbato
Apenas significante a baixas temperaturas	Possível de acontecer a uma maior faixa de temperaturas
Processo rápido e reversível	Processo que pode ser mais lento e irreversível
Sem transferências de elétrons, mas com polarização da superfície	Presença de transferência de elétrons que levam a ligações químicas

Baseado em Liu et al., 2009; Dotto et al., 2015b

3.3.2. Cinética de bioissorção

O estudo cinético é de extrema importância para processos que envolvem a bioissorção. A cinética é a responsável por controlar a eficiência do processo. Ela nos fornece importantes parâmetros como os fatores que influenciam a taxa de reação bem como a velocidade em que acontecem as reações (Crini e Badot, 2008). Para um melhor estudo sobre o comportamento cinético de bioissorção, as curvas experimentais geralmente são ajustadas a modelos da literatura, tais como, o de pseudo-primeira ordem (PFO), ordem geral (GO), pseudo-segunda ordem (PSO) e Elovich.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem foi proposto inicialmente por Lagergren no ano de 1898, baseado na lei de resfriamento de Newton. Este modelo assume que a bioissorção ocorre como consequência de um gradiente de concentração entre a superfície do bioissorvente e a solução, e pode ser expressa de acordo com a Equação 1 (Qiu et al., 2009):

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (1)$$

onde k_1 é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e q_1 é o valor da capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é geralmente adequado em processos de adsorção química (Skodras et al., 2008). Este modelo pode ser representado de acordo com a Equação 2 (Qiu et al., 2009):

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2 q_2^2) + (t/q_2)} \quad (2)$$

onde, q_2 é o valor teórico da capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}) obtido através do modelo de pseudo-segunda ordem e k_2 é a constante cinética do referido modelo (g mg min^{-1}).

Quando os processos de bioadsorção envolvem bioadsorção química em superfície sólida, e a velocidade decresce com o tempo devido à cobertura da camada superficial, o modelo de Elovich é um dos mais usados, e é representado na Equação 3 (Wu et al., 2009):

$$qt = \frac{1}{a} \ln(1 + abt) \quad (3)$$

onde, 'a' é a taxa inicial devido $(dq/dt)=a$, quando $q_t=0$ ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e 'b' é a constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1}) que indica a extensão da cobertura da superfície.

Uma alternativa para os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem PSO é o modelo de ordem geral (OG). Para este modelo o processo de bioadsorção na superfície do bioadsorvente é assumido como sendo a etapa que controla a velocidade, representado pela Equação 4 (Alencar et al., 2012):

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{\left[k_n (q_n)^{n-1} t^{(n-1)} + 1 \right]^{1/(n-1)}} \quad (4)$$

onde K_n é a constante de ordem n ($\text{min}^{-1}(\text{g mg}^{-1})^{n-1}$), q_n é a capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}) e n é a ordem da reação.

3.3.3. Isotermas de bioadsorção

Para que seja possível construir uma isoterma de bioadsorção, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser bioadsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio. No processo de bioadsorção, o pH, a temperatura e o tipo de material bioadsorvente influenciam e definem a forma da isoterma. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de varias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa (Geankoplis, 1993).

Os estudos das isotermas de equilíbrio são de crucial importância, pois descrevem como ocorre a interação da solução com o bioadsorvente. Para melhorar o *design* de um sistema de bioadsorção para recuperar metais em solução, é importante estabelecer a correlação mais adequada para a curva equilíbrio. Existem vários modelos disponíveis de isotermas utilizados para analisar os dados experimentais e para descrever o equilíbrio de bioadsorção, incluindo, Langmuir, Freundlich e (BET) (Won et al., 2014).

O modelo de isoterma de Langmuir, que corresponde à Equação 5, considera uma bioadsorção em monocamada sobre superfície homogênea, onde os sítios de ligação possuem a mesma afinidade e energia (Langmuir, 1918).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (5)$$

onde, q_m é a máxima capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}), q_e é a capacidade de bioadsorção (mg g^{-1}) e C_e é a concentração de equilíbrio (mg L^{-1}).

A isoterma de Freundlich considera que a bioadsorção ocorre em superfície heterogênea e que a quantidade de adsorbato bioadsorvido aumenta infinitesimalmente com um aumento da concentração (Freundlich, 1906) (Equação 6):

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (6)$$

onde K_F é a constante de Freundlich $((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$ e $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

A isoterma adotada para descrever a bioadsorção em multicamadas é a de BET (Liu, 2009). Essa isoterma considera a formação de uma ou mais camadas de bioadsorção, sendo que a energia liberada na formação da primeira camada é típica de cada sistema e as energias liberadas na formação das demais camadas são iguais entre si. A Equação 7 descreve essa isoterma:

$$q_e = \frac{q_{\text{BET}} K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (7)$$

onde K_2 e K_1 são constantes do BET (L mg^{-1}) e q_{BET} é a capacidade de bioadsorção em monocamada (mg g^{-1}).

3.3.4. Termodinâmica de bioadsorção

Os principais parâmetros a serem analisados na parte que estuda a termodinâmica são: a energia livre de Gibbs conhecido como (ΔG^0), entalpia de bioadsorção (ΔH^0) e a entropia de bioadsorção (ΔS^0). A termodinâmica de bioadsorção é determinada usando os coeficientes de equilíbrio termodinâmicos, obtidos em diferentes temperaturas e concentrações, com o propósito de verificar possíveis mecanismos. Esses valores são cruciais na análise dos resultados obtidos experimentalmente, pois indicam se o processo é espontâneo e endotérmico ou exotérmico. Além disso, nos fornece informações sobre a heterogeneidade do bioadsorvente (Milonjic et al., 2007; Zhang et al., 2012). O valor de ΔG^0 pode ser calculado através da Equação 8:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho_w K_D) \quad (8)$$

onde, k_D é a constante de equilíbrio (L g^{-1}) R é a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura (K) e ρ_w é a densidade da solução (g L^{-1}).

O conceito mais comum e conhecido sobre a termodinâmica é de que a energia livre de Gibbs corresponde à diferença entre a entalpia e a entropia a uma

temperatura constante. Aplicando esse conceito a Equação 8, os parâmetros termodinâmicos ΔH^0 e ΔS^0 podem ser determinados através do gráfico de Van't Hoff's, ajustando os dados da Equação 9 (Zhang et al., 2012):

$$\ln(\rho_w K_D) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (9)$$

3.4. Quitina como bioissorvente

A quitina é o segundo polissacarídeo mais abundante em todo o mundo, perdendo apenas para a celulose. É um biopolímero biodegradável e renovável, possui um baixo custo, o que facilita seu uso em processos de bioissorção. Possui uma estrutura compacta contendo grupamentos hidroxilas e N-acetil (Vakili et al., 2014). Seu uso como bioissorvente para corantes, recuperação de metais, tratamento de efluentes e produção de quitosana apresenta um efeito positivo para a proteção ambiental, uma vez que a quitina é obtida a partir de resíduos (Dotto et al., 2012, 2013, 2015a, 2015b, 2015c).

A quitina apresenta formula molecular β -(1-4)-N-acetil-D-glucosamina. É um revestimento protetor existente em alguns invertebrados, como na classe dos artrópodes. O camarão é um exemplo de invertebrado que possui em sua composição de 5 a 7% de quitina, já o siri possui um pouco mais, chegando a 20%. Este biopolímero apresenta uma forma de sólido semi-cristalino, é insolúvel em água e apresenta três diferentes formas polimórficas, descritas como α -quitina, β -quitina e γ -quitina, dependendo de sua estrutura cristalina, da disposição de suas cadeias e da presença de moléculas de água (Moura et al., 2011; Cadaval Jr. et al., 2013). A Figura 1 apresenta a quitina em forma de pó.



Figura 1 - Quitina em forma de pó*.

*Fonte: CÔRTEZ, L. N (2015).

3.5. Estudo da bioissorção/adsorção de ouro

A lixiviação com cianeto é um dos métodos mais conhecidos e aplicados para a recuperação de ouro a partir de minérios. Processos de cianetação onde o ouro é recuperado por adsorção em carvão ativado de soluções lixiviadas têm sido desenvolvidos desde 1970. Nos dias de hoje 85% de recuperação de ouro pode ser obtida com esta técnica (Gonen et al., 2006). A Bioissorção é uma técnica estudada e aplicada por ser ecologicamente correta e economicamente viável, e, foi recentemente utilizada para recuperação de ouro de soluções aquosas, utilizando diversos materiais bioissorventes (Abidin et al, 2013; Adhikari et al., 2013; Fan et al., 2014; Park et al., 2012 e Vidyadhar et al., 2013). No entanto, não há estudos utilizando quitina como bioissorvente para a recuperação de ouro.

Baris e Neset (2013) estudaram a lixiviação de ouro utilizando cianetos de prata Ag, níquel Ni e Cu e, realizaram posterior adsorção do ouro das soluções lixiviadas, em carvão ativado de cascas coco. De acordo com os testes de adsorção, a presença de prata (Ag) reduziu notavelmente a adsorção de ouro em carvão ativado, devido à competição pelos sítios de adsorção. Quando a concentração de Ag em solução chegou a 200 mg L^{-1} , o método de adsorção em carvão para a

recuperação de ouro tornou-se inaplicável. A presença de níquel e cobre na solução também tiveram efeito negativo sobre a adsorção do ouro. De acordo com os estudos de adsorção, conclui-se que os cianetos de metal diminuem a adsorção de ouro sobre carvão ativado por competirem com o ouro pelos sítios de adsorção. Quando os metais foram adicionados em conjunto, a recuperação de Au diminuiu mais do que quando os metais foram utilizados separadamente. O teste com 200 mg L^{-1} de Ag demonstrou o efeito mais forte na diminuição da recuperação de Au, diminuindo-a de 98,13% para 83,77%. A adição 250 mg L^{-1} de Ni diminuiu a recuperação de Au para 90,65% e a adição de 300 mg L^{-1} de Cu diminuiu a recuperação para 94,59%.

Lam et al. (2008) sintetizaram adsorventes seletivos para ouro a partir de sílica mesoporosa com adição de grupamentos amina. Em seu estudo, foi verificado que a adsorção foi descrita pelo modelo de Freundlich. Uma série de estudos de equilíbrio de adsorção em sistema binário foi realizada com soluções contendo cobre/ouro e níquel/ouro. Os autores verificaram que o cobre e o níquel não foram adsorvidos na presença de ouro, independentemente da concentração da solução, da composição e do pH. O ouro adsorvido foi completamente recuperado por uma lavagem com ácido e a recuperação de ouro foi de 99%.

Wan et al. (1998) estudaram a adsorção de ouro por quitosana e quitosana modificada. Os experimentos foram realizados em diferentes condições de pH, tempo de contato e concentração de íons ouro (Au^{3+}). Estudos cinéticos mostraram uma rápida adsorção de Au^{3+} a partir da solução aquosa. Os dados de adsorção seguiram o modelo de Langmuir. A captação do Au^{3+} em quitosana e quitosana modificada foram $30,95 \text{ mg g}^{-1}$ e $33,90 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Os íons Au^{3+} foram prontamente removidos da quitosana e quitosana modificada por tratamento com uma solução aquosa de EDTA ácido etilenodiamino tetra-acético .

Baseado nas informações supracitadas verifica-se a clara importância do estudo da recuperação de ouro a partir de microprocessadores utilizando lixiviação seguida por biossorção em quitina. Deste modo, um efeito sinérgico do ponto de vista ambiental é evidenciado, uma vez que um metal precioso é recuperado de um resíduo sólido eletrônico (microprocessadores de celulares), utilizando um biossorvente também derivado de resíduos (a quitina).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Obtenção e caracterização dos pinos de microprocessador

Neste trabalho, foram utilizados microprocessadores de computador que foram obtidos em vários pontos de coleta na cidade de Santa Maria - RS. Várias marcas e modelos foram coletados a fim de testar em solução de água régia qual marca apresenta o maior percentual de ouro nos pinos. Os pinos foram retirados manualmente com o auxílio de um alicate pequeno. Depois de realizados os testes e analisados por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA), concluiu-se que a marca Intel pentium® foi a que apresentou um maior percentual de massa de ouro em seus pinos. A Figura 2 apresenta o modelo de microprocessador utilizado nos experimentos.

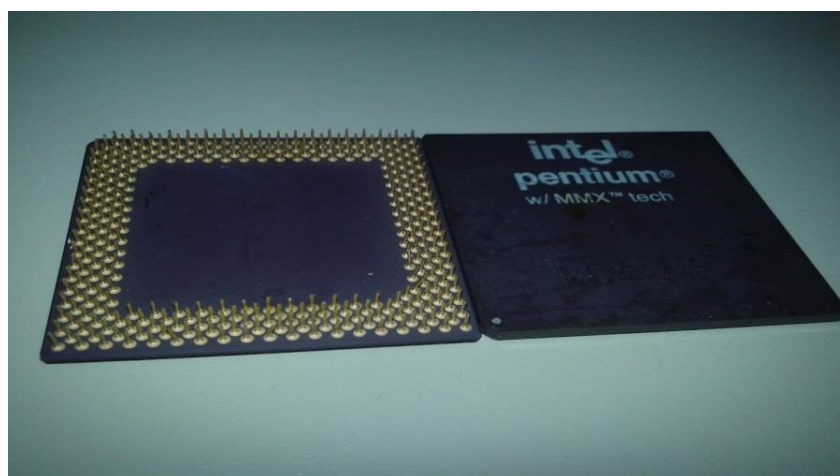


Figura 2 - Modelo de microprocessador utilizado.

Os pinos selecionados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, JSM 6060, Japão) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) (JEOL, JSM 5800, Japão). A quantidade de ouro nos pinos Intel pentium® foi determinada por extração com água régia (HCl e HNO₃ P.A. 3:1) em batelada a 25°C. Neste procedimento, 1.00 g de pinos foram colocados em contato com 50 mL de solução de água régia e as soluções foram agitadas a 100 rotações por minuto (rpm) por 6 horas. A concentração de ouro e demais metais foi determinada por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA).

4.2. Lixiviação com tioureia

Depois de definido qual marca de microprocessador possui em sua composição um maior percentual de ouro em massa, procedeu-se a extração com tioureia ácida. A extração foi realizada nas seguintes condições: em um balão, foram adicionados 1.00 g dos pinos da marca Intel, 1.00 g de tioureia (Sigma-Aldrich), ácido sulfúrico (até que o pH atingisse o valor de 1.00) e aproximadamente, 0.30 g de sulfato férrico (Ubalini et al., 1997). A relação sólido:líquido foi de 1.00g:50mL. Os balões foram agitados a 100 rpm e 25°C, sendo verificado o efeito de tempo de lixiviação (variando de 0 a 120 min). As soluções lixiviadas, contendo ouro complexado e demais metais extraídos foram armazenadas no escuro para posteriores ensaios de biossorção. Todas as amostras foram filtradas e os metais analisados por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA). O percentual de ouro extraído dos pinos (R) foi determinado pela Equação 10:

$$R = \frac{C_{\text{tio}}}{C_{\text{AR}}} 100 \quad (10)$$

onde, C_{tio} é a concentração de ouro obtida a partir da lixiviação com tioureia e C_{AR} é a concentração de ouro obtida a partir da lixiviação com água régia (mg L^{-1}) (ambas as lixiviações foram feitas com a mesma relação sólido:líquido).

4.3. Preparação e caracterização da quitina

A quitina foi obtida a partir de cascas de camarão (*Penaeus brasiliensis*). Os resíduos foram submetidos à desmineralização (para reduzir o teor das cinzas), desproteinização (para reduzir o teor de proteínas), desodorização (para reduzir o odor característico) e secagem (Dotto et al., 2013). A quitina obtida foi moída (Wiley padrão, modelo 03) e peneirada, até que fosse obtido o tamanho de partícula variando entre 105-125 μm .

A quitina foi caracterizada de acordo com alguns aspectos importantes relativos à biossorção. O ponto de carga zero (pH_{ZPC}) foi determinado pela experiência dos onze pontos (Hao et al., 2004). Os grupos funcionais sobre a

superfície e o grau de desacetilação foram determinados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) (Prestige, 21210045, Japão) (Silverstein et al., 2007). A área superficial específica, o volume de poros e o raio médio de poro foram determinados por um analisador volumétrico (Quantachrome, Nova Win2, EUA) utilizando o método de Bennett, Emmet e Teller (BET) (Ocampo-Perez et al., 2012). O índice de cristalinidade foi determinado por difração de raios-X (DRX) (Rigaku, Miniflex 300, Japão) (Al-Sagheer et al., 2009). As características texturais foram visualizadas pelo (MEV) (Jeol, JSM-6610LV, Japão) (Goldstein et al., 1992).

4.4. Ensaio de bioadsorção de ouro

A bioadsorção de ouro a partir das soluções lixiviadas foi estudada utilizando-se duas rotas: (1) bioadsorção antes da precipitação e (2) bioadsorção após a precipitação. A solução lixiviada antes da precipitação foi denominada (AP) e, a solução lixiviada depois da precipitação foi denominada (DP). O esquema experimental dos testes de bioadsorção de ouro a partir das soluções lixiviadas está apresentado na Figura 3.

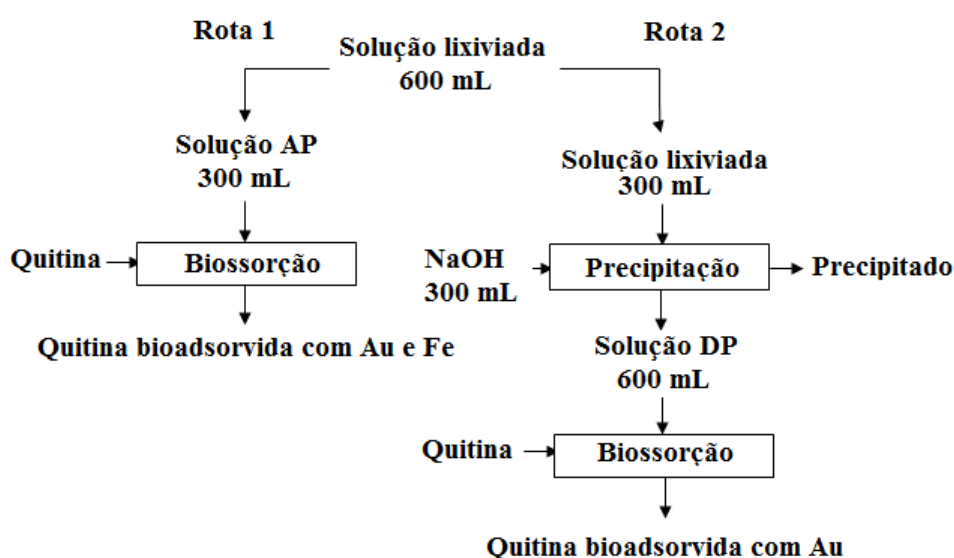


Figura 3 - Fluxograma dos experimentos de bioadsorção de ouro.

4.4.1. Precipitação

A etapa de precipitação foi realizada com objetivo de remover outras substancias da solução lixiviada, e conseqüentemente, melhorar o desempenho da bioissorção. A precipitação foi realizada utilizando hidróxido de sódio (NaOH) 5.00 mol L⁻¹ até pH 6.00. O volume da solução lixiviada dobrou após a precipitação. Ao fim da precipitação, o lodo foi removido e a fase líquida (solução DP) foi utilizada para os experimentos de bioissorção. As concentrações dos metais na solução DP foram determinadas por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA). A Figura 4 apresenta a etapa de precipitação.



Figura 4 - Etapa de precipitação.

4.4.2. Bioissorção

Para ambas as soluções AP e DP os ensaios de bioissorção de ouro foram realizados em batelada em um agitador termostático (Dist, Brasil) (Figura 5) nas seguintes condições fixas: taxa de agitação de 150 rpm e volume de solução de 20 mL. Os efeitos do tempo de contato (0-120 min), dosagem de quitina (0.50-20.00 g L⁻¹) e temperatura (298-328 K) foram investigados (estas variáveis foram determinadas por testes preliminares). Após os experimentos, a fase sólida foi

separada por filtração (Whatmann n° 40) e a concentração de ouro na fase líquida foi determinada por espectrometria de absorção atômica (Agilent, 240 FS AA, EUA). Os experimentos foram realizados em triplicata (n=3). O percentual de recuperação de ouro (R_{Au} , %), a capacidade de bioissorção no tempo (q_t , mg g^{-1}) e a capacidade de bioissorção no equilíbrio (q_e , mg g^{-1}) foram calculadas de acordo com as Equações 11, 12 e 13:

$$R_{Au} = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (11)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (12)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (13)$$

onde, C_0 é a concentração inicial de ouro na fase líquida (mg L^{-1}), C_e é a concentração de ouro na fase líquida no equilíbrio (mg L^{-1}), C_t é a concentração de ouro na fase líquida no tempo (mg L^{-1}), C_f é a concentração final de ouro na fase líquida (mg L^{-1}), m é a massa de quitina (g) e V é o volume da solução (L).



Figura 5 - Banho termostático para os experimentos de bioissorção.

4.5. Modelagem e estimação de parâmetros

Os dados cinéticos da bioadsorção de ouro foram ajustados aos modelos de PPO (Equação 1), PSO (Equação 2), OG (Equação 3) e Elovich (Equação 4). Os dados de equilíbrio de bioadsorção de ouro foram ajustados aos modelos de Freundlich (Equação 6) e BET (Equação 7). Os valores dos parâmetros termodinâmicos foram obtidos pelo ajuste da Equação 9.

Os parâmetros cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos, foram estimados pelo ajuste dos modelos aos dados experimentais utilizando regressão não linear. O método de estimação Quasi-Newton, baseado na minimização da função mínimos quadrados, foi utilizado e, os cálculos foram realizados utilizando o software Statistic 9.1 (Statsoft, EUA). A qualidade dos ajustes foi avaliada mediante ao coeficiente de determinação (R^2), coeficiente de determinação ajustado (R^2_{adj}) e erro médio relativo (ARE) (El-Khaiary e Malash, 2011).

4.6. Análises após a bioadsorção

Com objetivo de investigar os efeitos da precipitação e da bioadsorção, foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (JEOL, JSM 6060, Japão) e espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) (JEOL, JSM 5800, Japão) (Goldstein et al., 1992). Para este fim, três amostras foram analisadas: quitina antes da bioadsorção, quitina bioadsorvida da solução AP e quitina bioadsorvida da solução DP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Características dos pinos de microprocessadores

A Figura 6 (a) apresenta a imagem de MEV dos pinos de microprocessadores utilizados para extração de ouro e, a Figura 6 (b) apresenta o espectro de EDS com a respectiva composição química.

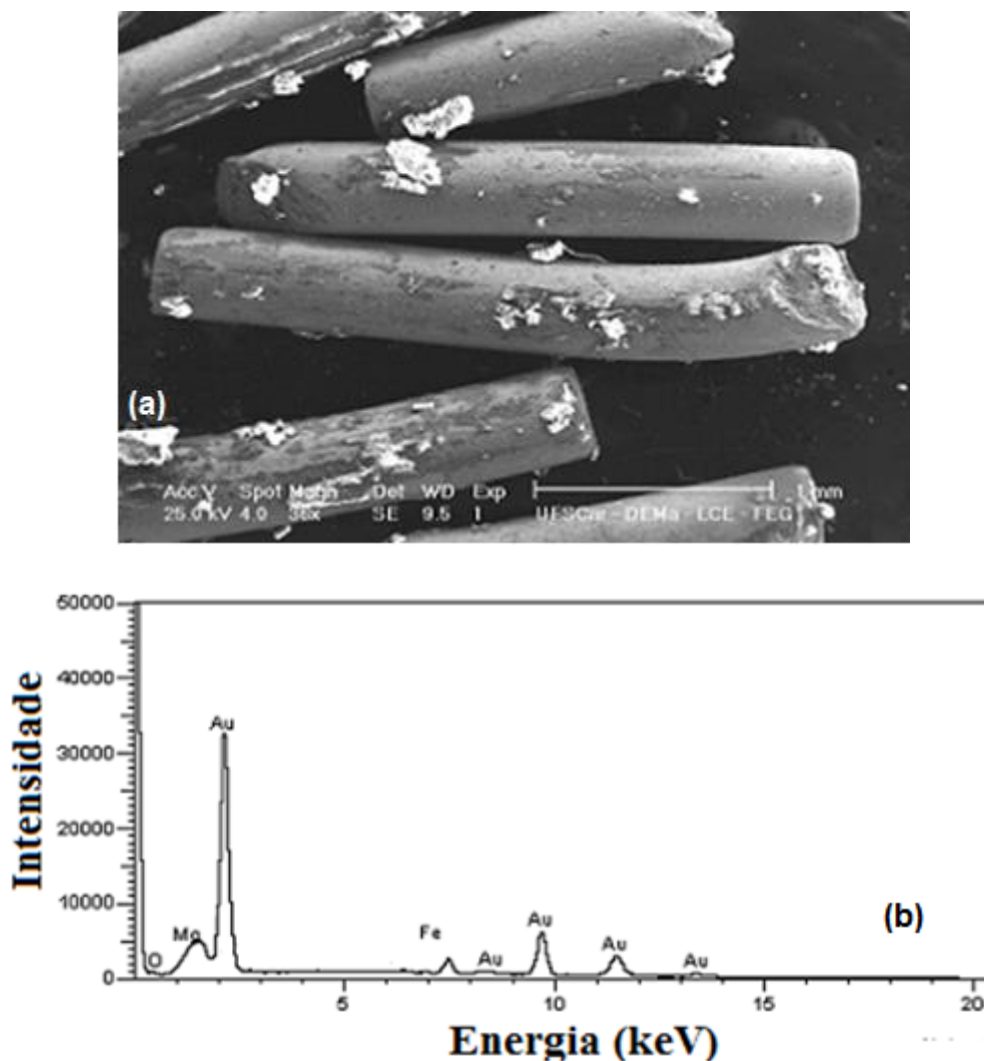


Figura 6 – MEV (a) e EDS (b) dos pinos de microprocessadores.

Os microprocessadores de computador possuem pinos revestidos de ouro e compostos internamente por uma liga metálica (Goosey, 2012). Nesta Figura 6 (a) verifica-se que os pinos possuem formato cilíndrico com cerca de 2 mm de comprimento. Como se pode observar na Figura 6 (b), o ouro está presente nos pinos, apresentando o maior pico. Outros elementos como ferro e magnésio também estão presentes, porém em porcentagens relativamente pequenas. A presença destes elementos está associada à composição química da liga que forma a parte interna dos pinos.

A fim de quantificar o ouro presente nos pinos, foi realizada lixiviação com água régia. A curva cinética de lixiviação de ouro dos pinos de microprocessadores utilizando água régia está apresentada na Figura 7.

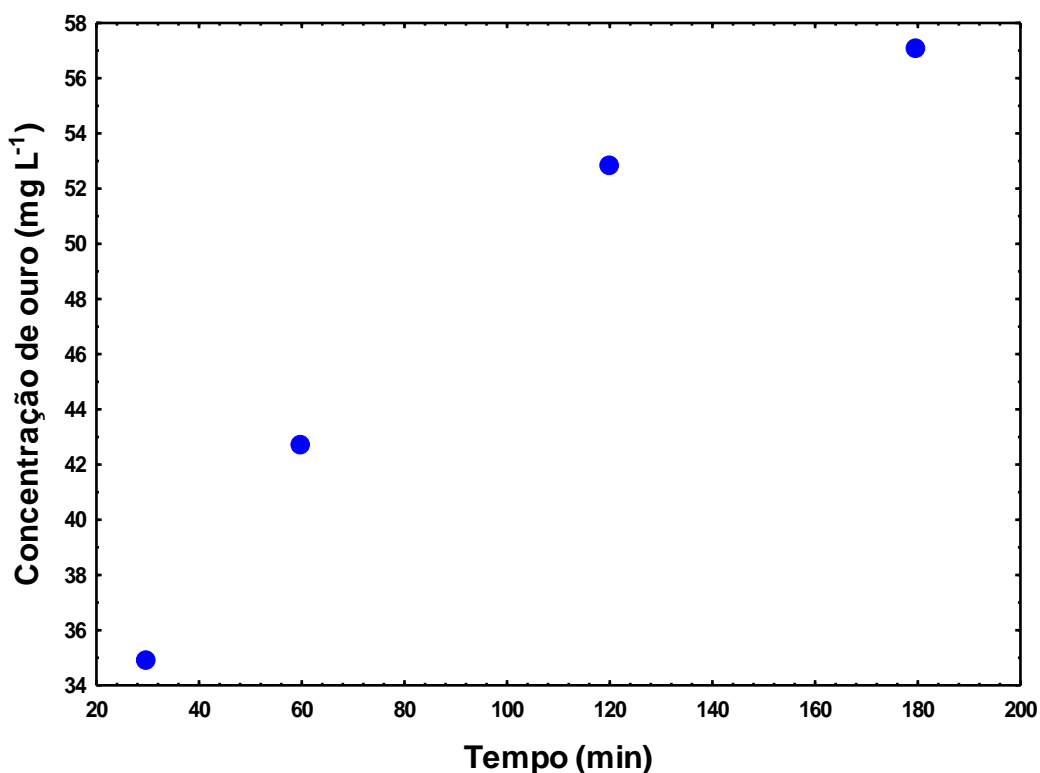


Figura 7 - Curva cinética de lixiviação de ouro dos pinos de microprocessadores utilizando água régia.

A Figura 7 apresenta a concentração de ouro presente na solução lixiviada com água régia em função do tempo de extração. Esta Figura foi utilizada para fixar o percentual de ouro total contido nos pinos. A partir da Figura 7, observa-se que com 3 horas de extração foi possível obter a maior concentração de ouro. Assim, verificou-se que cada g de pino fornece uma concentração de 57 mg L^{-1} de ouro em um volume experimental fixo. Este valor foi considerado como sendo 100% de ouro para as extrações posteriores.

5.2. Características das soluções lixiviadas com tioureia (AP e DP)

A Figura 8 apresenta o percentual de extração do ouro utilizando tioureia ácida como agente lixiviante.

Verifica-se na Figura 8 que o percentual de extração de ouro dos microprocessadores aumentou com o aumento do tempo de reação, alcançando o máximo percentual de 45,5% após 30 minutos. Após, o percentual de extração começa a diminuir. Este fenômeno ainda está sendo estudado e analisado, porém,

Ying et al. (2012) verificou comportamento similar. Segundo Ying et al. (2012), os quais, estudaram a extração de ouro e prata de placas de circuito impressas de celulares, utilizando tioureia, 90% de ouro e 50% de prata foram lixiviados numa reação de 2 horas. Os testes realizados com mais que 2 horas apresentaram menor percentual de recuperação de ouro. Eles relatam que a reação atinge a estabilidade com 2 horas e depois disso, o percentual de extração começa a diminuir.

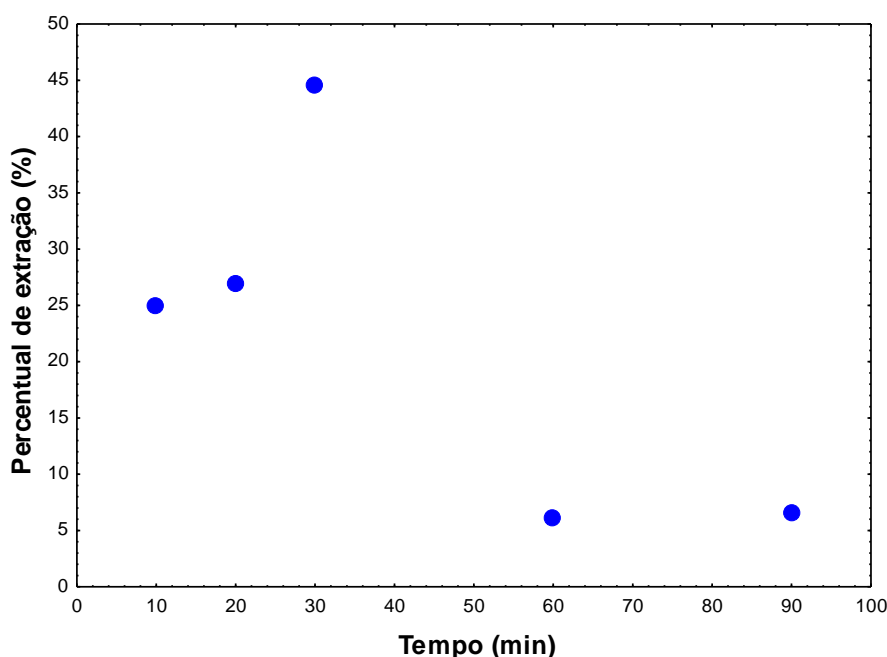


Figura 8 - Percentual de extração de ouro na lixiviação com tioureia.

Após a lixiviação com tioureia, as soluções lixiviadas seguiram duas rotas distintas para a recuperação do ouro, conforme a Figura 3. Na rota 1, procedeu-se a bioissorção com quitina diretamente após a lixiviação e, na rota 2, foi realizada uma etapa de precipitação antes da bioissorção. As características das duas soluções utilizadas AP e DP estão apresentadas na Tabela 3.

A Tabela 3 mostra que, para aumentar o pH da solução lixiviada de 1.00 para 6.00, utilizando NaOH (5.00 mol L^{-1}), foi necessário dobrar o volume da solução. O aumento do pH foi fortemente favorável, uma vez que cerca de 99,7% do ferro foi precipitado. Em paralelo, apenas cerca de 4,0% do ouro foi precipitado. Estes resultados indicam que a etapa de precipitação pode ser favorável, pois, a massa de ouro é mantida em solução e a maioria do ferro é removida. Do ponto de vista da

biossorção, este fato é importante, pois, evita a competição entre o Fe e o Au pelos sítios ativos da quitina (Dotto et al., 2015b)

Tabela 3 - Características das soluções lixiviadas.

Característica	Solução antes da precipitação (AP)	Solução depois da precipitação (DP)
Volume (mL)	300	600
pH	1,00	6,00
Concentração de Au (mg L ⁻¹)*	202,7 ± 1,5	97,2 ± 2,1
Massa de Au (mg)	60,8	58,3
Concentração de Fe (mg L ⁻¹)*	3001 ± 2,8	4,2 ± 0,1
Massa de Fe (mg)	900,3	2,5

*média ± erro padrão (n=3)

5.3. Características da quitina

A quitina apresentou (pH_{ZPC}) de 5,4. Isto mostra que quando o pH da solução é inferior a 5,4 a superfície do adsorvente está carregada positivamente, e a superfície está carregada negativamente quando os valores de pH são maiores que 5,4. A área superficial foi de $4,0 \pm 0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o volume de poros foi de $5,0 \pm 0,2 \text{ mm}^3 \text{ g}^{-1}$ e o raio de poro foi de $14,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$. O espectro vibracional FTIR da quitina está apresentado na Figura 9.

Na Figura 9, as bandas características da quitina podem ser observadas. A banda larga e intensa em 3500 cm^{-1} é relativa aos estiramentos (nitrogênio-hidrogênio) N-H e (oxigênio-hidrogênio) O-H. Em 2750 cm^{-1} , podem ser observados os estiramentos de (carbono-hidrogênio) CH_2 e (carbono e hidrogênio) CH_3 . O estiramento de (carbono-oxigênio) C=O de amida secundária pode ser verificado em 1650 cm^{-1} e, em 1450 cm^{-1} os estiramentos de amida II. A ligação (carbono-hidrogênio) C-O pode ser observada em 1020 cm^{-1} (Kumirska et al., 2010; Dotto et al., 2015a). O grau de desacetilação foi de $45 \pm 1\%$.

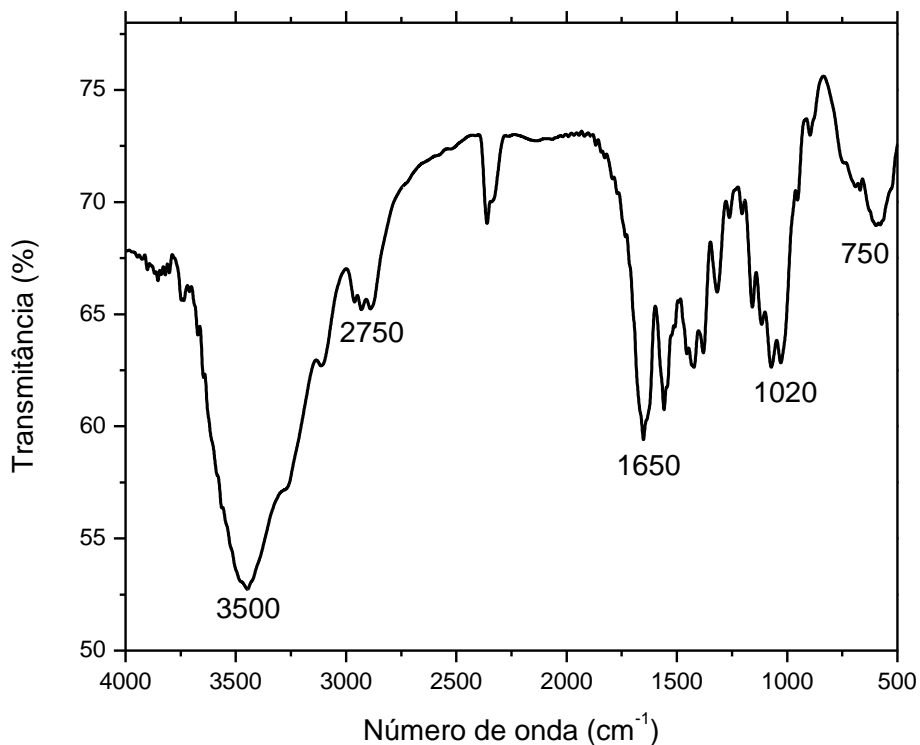


Figura 9 - Espectro FTIR da quitina.

O DRX da quitina está apresentado na Figura 10.

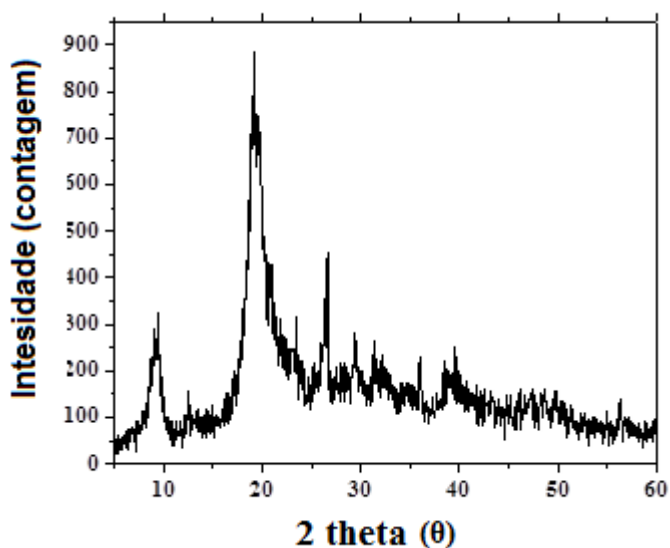


Figura 10 - DRX da quitina.

O espectro representado pela Figura 10 mostra que os picos de difração mais relevantes para quitina foram $2\theta \approx 9.5^\circ$ e $2\theta \approx 20^\circ$. Estes picos são relativos a

estrutura cristalina ortorrômbica da α - quitina, a qual é oriunda de cascas de camarão (Al-Sagheer et al., 2009). O índice de cristalinidade quitina foi de $85 \pm 1\%$.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da quitina estão apresentadas na Figura 11.

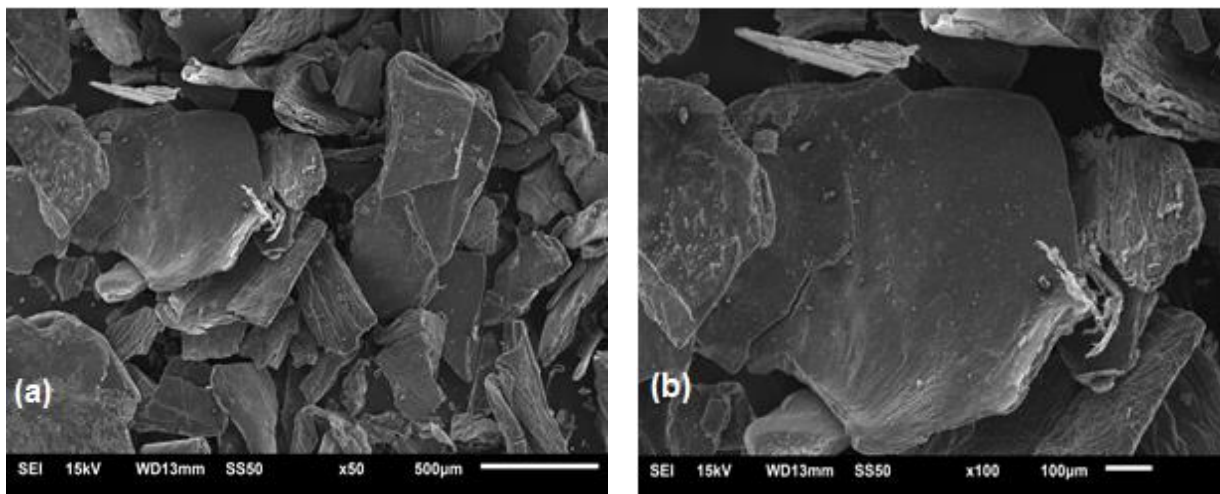


Figura 11 - MEV da quitina.

A Figura 11 mostra a estrutura rígida e não porosa da superfície das partículas da quitina.

De forma geral as características mencionadas no item 5.3 desta dissertação, são responsáveis pelo possível potencial biossorvente da quitina em relação ao ouro (Jayakumar et al., 2010; Dotto et al., 2012). Estas características da quitina são de extrema importância neste estudo, para explicar o comportamento físico-químico da biossorção de ouro a partir das soluções lixiviadas de microprocessadores de computador.

5.4. Cinética de biossorção

Para analisar o comportamento cinético de biossorção, foram graficados os dados de capacidade de biossorção em função do tempo para as soluções AP e DP. As curvas cinéticas de biossorção estão apresentadas na Figura 12.

A Figura 12 mostra que cerca de 80% da saturação foi atingida em 30 minutos, e depois, a taxa de bioadsorção diminuiu consideravelmente. Para comparação, Park et al. (2012) verificaram que cerca de 80% da saturação foi atingida em 100 min, na bioadsorção de ouro sobre uma fibra porosa. A concentração de ouro inicial foi de $108,2 \text{ mg L}^{-1}$, pH de 5,5 e temperatura de 298 K.

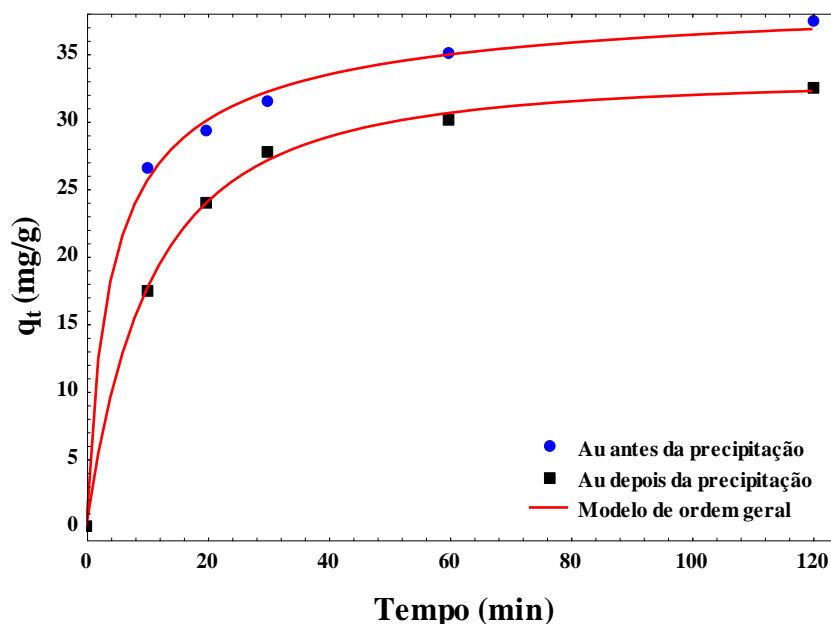


Figura 12 - Cinética da bioadsorção de ouro a partir das soluções lixiviadas antes e depois da precipitação (25 °C, 150 rpm, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de adsorvente).

Na Figura 12, é possível analisar que, mesmo que depois da precipitação o volume da solução tenha praticamente dobrado (Tabela 3), a capacidade de bioadsorção se mostrou na mesma faixa, chegando por volta de 35 mg g^{-1} (antes da precipitação) e 30 mg g^{-1} (depois da precipitação).

Os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem geral e Elovich foram ajustados aos dados experimentais a fim de elucidar a cinética de bioadsorção. Os parâmetros dos modelos, os coeficientes de determinação (R^2) e o erro médio relativo (ARE%) são apresentados na Tabela 4.

Com base nos altos valores de coeficiente de determinação ($R^2 > 0,997$), coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{\text{adj}} > 0,995$) e baixos valores de erro relativo médio (ARE < 2,00%) (Tabela 4), pode-se notar que o modelo ordem geral foi o mais apropriado para representar os dados experimentais. O valor de q_n (Tabela 4) foi apenas 18% menos elevado, quando foi utilizada a solução após a precipitação.

Esta pequena diferença ocorre porque a concentração ouro antes da precipitação foi duas vezes mais elevada do que a concentração depois de precipitação ouro. O parâmetro k_n após a precipitação apresentou uma grandeza superior. Isso ocorreu porque a solução apresentou baixo teor de ferro e outros interferentes em solução, o que facilitou a transferência do ouro a partir da solução para a superfície da quitina.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos para bioadsorção de ouro em quitina.

Modelos	Au (antes da precipitação)	Au (depois da precipitação)
PPO		
q_1 (mg g ⁻¹)	34,71	31,26
k_1 (min ⁻¹)	0,1226	0,0761
R^2	0,9741	0,9951
R^2_{ADJ}	0,9676	0,9939
ARE (%)	5,36	2,54
PSO		
q_2 (mg g ⁻¹)	37,9	35,2
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00532	0,00297
h_2 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	7,641701	3,6799488
R^2	0,9944	0,9982
R^2_{ADJ}	0,9930	0,9978
ARE (%)	2,51	1,44
ELOVICH		
a (g mg ⁻¹)	0,2205	0,1695
b (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	154,66	14,95
R^2	0,9995	0,9868
R^2_{ADJ}	0,9994	0,9835
ARE (%)	0,64	4,24
ORDEM GERAL		
q_n (mg g ⁻¹)	40,53	33,11
k_n (min ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹)	5,78E-04	1,41E-02
h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	10,1498	3,0966
n	2,64	1,54
R^2	0,9971	0,9991
R^2_{ADJ}	0,9952	0,9985

ARE (%)

1,85

0,92

O valor de h_0 foi maior antes da precipitação, o que indicia que o processo de biossorção ocorreu mais rápido para esta solução. Este efeito é explicado devido a presença de Fe na solução antes da precipitação. Contudo o valor de k_n para depois da precipitação é maior que antes da precipitação, isto acontece devido a solução apresentar baixa concentração de Fe ($4,2 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$), facilitando a transferência de Au da solução para a superfície da quitina.

A precipitação dobrou o volume da solução lixiviada, e conseqüentemente reduziu pela metade a concentração de ouro, porém a capacidade de adsorção de ouro em quitina reduziu apenas 7 mg g^{-1} . Isso mostra que a precipitação do ferro teve um efeito benéfico para a posterior recuperação do ouro pela quitina.

5.5. Isotermas de biossorção de ouro

As isotermas de equilíbrio para biossorção de ouro de soluções lixiviadas foram estudadas na faixa de temperatura de 298K a 328K, com o intuito de verificar o efeito da temperatura. As curvas das isotermas de biossorção de ouro em quitina antes e depois da precipitação estão mostradas na Figura 13.

A Figura 13 mostra que a biossorção de ouro em quitina foi representada por uma curva do tipo S (Giles et al., 1960), indicando uma forte competição pelos sítios de biossorção da quitina. Este comportamento é confirmado, uma vez que após a lixiviação do ouro, vários compostos, tais como, Fe, tioureia e sulfatos, permaneceram em solução. Estes compostos provavelmente causaram a competição com o ouro pelos sítios de biossorção da quitina. Outro fato apresentado na Figura 13 é que a biossorção do ouro foi favorecida pela diminuição da temperatura, atingindo valores máximos a 298 K. Isto ocorreu, pois nas soluções lixiviadas o ouro está complexado com tioureia, e o complexo ouro-tioureia tem sua solubilidade aumentada com o aumento da temperatura. Dessa forma, em altas temperaturas, o complexo tem mais afinidade com o solvente do que com a quitina. Um Comportamento similar em relação à temperatura também foi encontrado por outros autores (Abidin et al., 2013) na biossorção de ouro em cascas de *durio zibethinus*. Eles encontraram que capacidade de biossorção decaiu 50% conforme a temperatura aumentou de 303K para 328K.

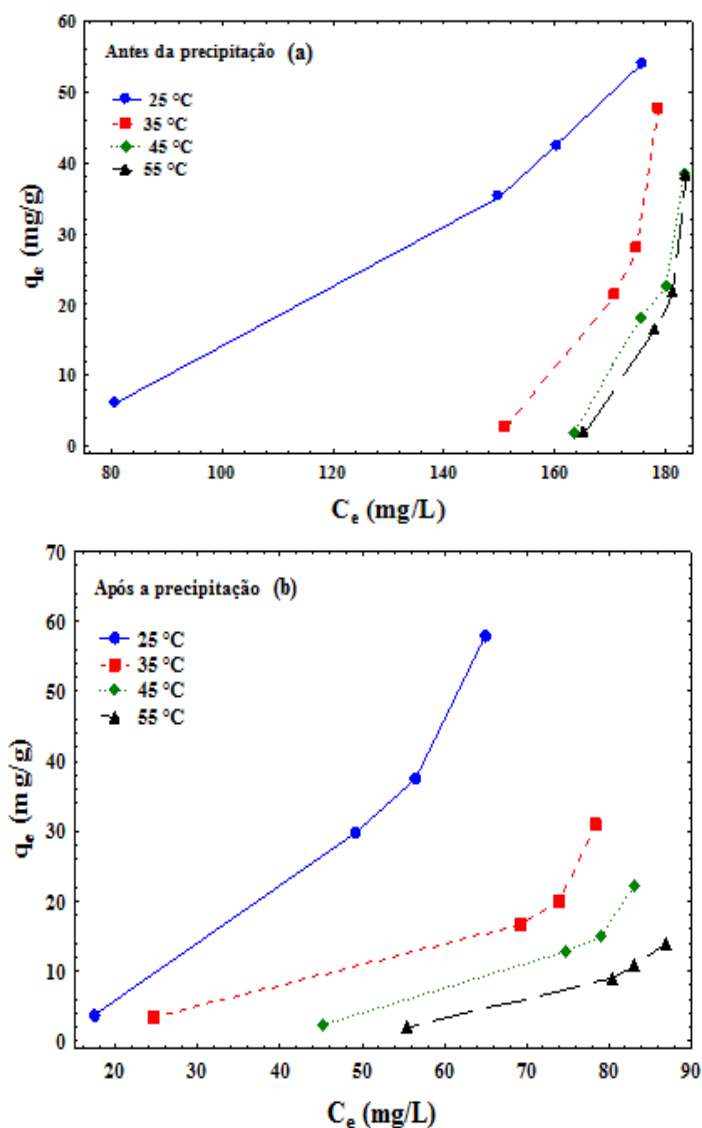


Figura 13 - Curvas de equilíbrio para bioissorção de ouro de soluções lixiviadas: (a) antes de precipitação e (b) após precipitação.

Para estabelecer a correlação mais adequada para as curvas de equilíbrio e estimar os parâmetros das isotermas, dois modelos, denominados, Freundlich, e BET foram ajustados aos dados experimentais. A Tabela 5 apresenta os parâmetros das isotermas e a qualidade do ajuste dos dados para a bioissorção de ouro antes e após a precipitação.

Analisando os valores obtidos para R^2 , R^2_{adj} e $ARE\%$, verifica-se que o modelo de BET foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para bioissorção de ouro antes e depois da precipitação. Em geral os valores de q_{BET} foram maiores para depois da precipitação, e aumentaram com o decaimento da

temperatura. Isso mostra que no equilíbrio mais ouro foi bioissorvido quando a solução já precipitada foi utilizada, e confirma que a bioissorção foi favorável a 298K. O mesmo comportamento pode ser verificado para o parâmetro K_2 , indicando uma maior afinidade entre ouro e quitina para soluções depois de precipitadas a 298K.

Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio para bioissorção de ouro em quitina

Modelo	T (K)	Antes da precipitação				Depois da precipitação			
		298	308	318	328	298	308	318	328
Freundlich									
Kf ((mg g ⁻¹)(mg L ⁻¹) ^{-1/n})		4,41E ⁻³	6,99E ⁻³	6,60E ⁻⁴	3,69E ⁻⁶	5,9 E ⁻³	3,3E ⁻³	2E ⁻³	1,6E ⁻³
n		0,555	0,493	0,500	0,333	0,458	0,488	0,488	0,505
ARE (%)		22,81	58,29	64,62	85,67	6,54	16,51	28,67	35,49
R ²		0,9701	0,535	0,4843	0,5132	0,9913	0,9235	0,9102	0,8959
R ² _{ADJ}		0,9626	0,4187	0,3553	0,3915	0,9891	0,9044	0,8878	0,8699
BET									
q _{BET} (mg g ⁻¹)		9,23	6,89	1,43	0,86	37,24	3,59	7,38	8,29
K ₁ (L mg ⁻¹)		0,0106	8,22 E ⁻³	0,0080	0,0060	0,0063	0,0682	0,0028	0,0014
K ₂ (L mg ⁻¹)		0,0035	0,0052	0,0052	0,0053	0,0099	0,0112	0,0097	0,0090
K ₁ q _{BET} (L g ⁻¹)		0,0984	0,0566	0,0115	0,0051	0,2381	0,2451	0,0212	0,0119
ARE (%)		5,67	9,85	8,75	8,99	9,16	2,28	3,59	4,38
R ²		0,9923	0,9853	0,9626	0,9499	0,9968	0,9971	0,9946	0,9987
R ² _{ADJ}		0,9872	0,9755	0,9379	0,9168	0,9947	0,9952	0,9910	0,9978

5.6. Parâmetros termodinâmicos da bioissorção

As características de bioissorção de um material podem ser expressas em termos de parâmetros termodinâmicos, como por exemplo, ΔG° , ΔH° e ΔS° . O comportamento termodinâmico da bioissorção de ouro a partir das soluções lixiviadas foi mensurado através da estimação destes parâmetros. Os gráficos de Van't Hoff utilizados para a estimação dos parâmetros estão apresentados na Figura 14. A Tabela 6 apresenta os valores de ΔG° , ΔH° e ΔS° .

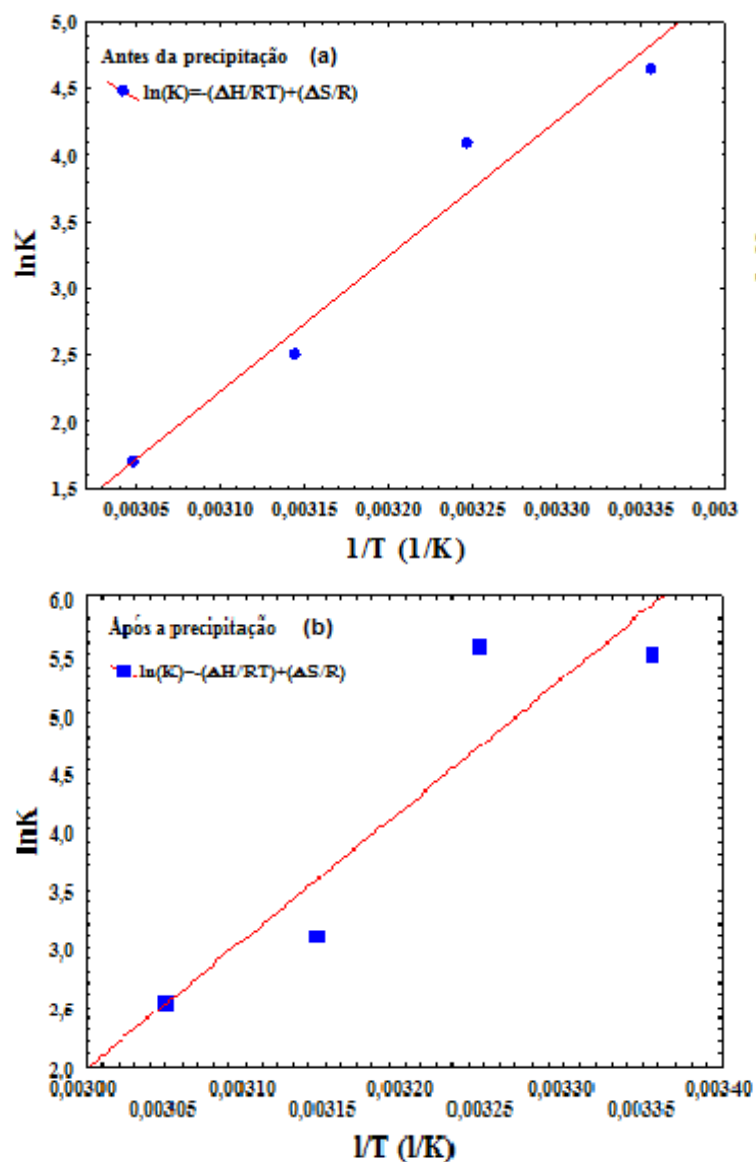


Figura 14 - Gráficos de Van't Hoff para a estimação dos parâmetros termodinâmicos da biossorção de ouro em quitina.

Tabela 6 - Parâmetros termodinâmicos de biossorção.

T(K)	P_{wKD}	Antes da precipitação			ρ_{wKD}	Depois da precipitação		
		ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)		ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	103,9	-11,5			250,8	-13,7		
308	59,8	-10,5			258,1	-14,2		
318	12,2	-6,6	-84,5	-0,24	22,3	-8,2	-92,3	-0,26
328	5,5	-4,6			12,6	-6,9		

Os valores negativos de ΔH^0 que são apresentados na Tabela 6 confirmam a natureza exotérmica do processo de bioissorção. De acordo com Crini e Badot (2008), valores de entalpia de adsorção na faixa de -40 a -800 kJ mol⁻¹ caracterizam quimiossorção. Com base na magnitude de ΔH^0 é possível inferir que a bioissorção de ouro ocorreu por quimiossorção (Dotto et al., 2015b; Saucier et al., 2015). Os valores negativos de ΔS^0 também representados na Tabela 6 indicam que a desordem na interface sólido-líquido diminuiu durante o processo da bioissorção. Os valores negativos de ΔH^0 e ΔS^0 sugerem que a entalpia contribuiu mais que a entropia para a obtenção de valores negativos de ΔG^0 . Os valores de $\rho_w K_D$ foram superiores a 298 K, utilizando a solução depois da precipitação, o que confirma que a afinidade de quitina-ouro foi maior nessas condições. Sabe-se que a variação de energia livre está diretamente ligada a espontaneidade do processo, quanto mais negativo for o valor de ΔG^0 mais espontâneo se torna o processo. Os valores de ΔG^0 mais negativos também foram encontrados a 298 K utilizando a solução depois da precipitação, o que indica que, nestas condições, a bioissorção foi mais favorável e espontânea.

5.7. Percentual de recuperação de ouro

A capacidade máxima de bioissorção de ouro experimental foi de 58 mg g⁻¹ (Figura 13), obtida a 298 K utilizando as soluções após a precipitação. Para efeito de comparação, Kwak e Yun (2010) obtiveram capacidades de bioissorção para o ouro de 50,19 e 86,16 mg g⁻¹, utilizando, respectivamente, a biomassa natural e modificada de *Corynebacterium glutamicum*. Park et al. (2012) obtiveram capacidades de bioissorção de ouro de 251,7 mg g⁻¹ utilizando uma fibra porosa. Tendo em vista que o intuito do processo abordado neste trabalho é a recuperação de ouro a partir da solução lixiviada, torna-se fundamental colocar os resultados em termos de remoção de ouro. Em termos de remoção de ouro, os resultados são mostrados na Figura 15.

Verificou-se nesta Figura 15 que cerca de 80% do ouro foi recuperado a partir da solução após precipitação, utilizando-se 20 g L⁻¹ de quitina a 298 K durante 4 horas. Com base nos resultados apresentados até aqui, verificou-se que a precipitação seguida por bioissorção foi mais eficiente para a recuperação de ouro,

visto que, uma parte dos outros compostos foram removidos da solução lixiviada na etapa de precipitação, proporcionando valores mais elevados de capacidade de bioadsorção e recuperação de ouro.

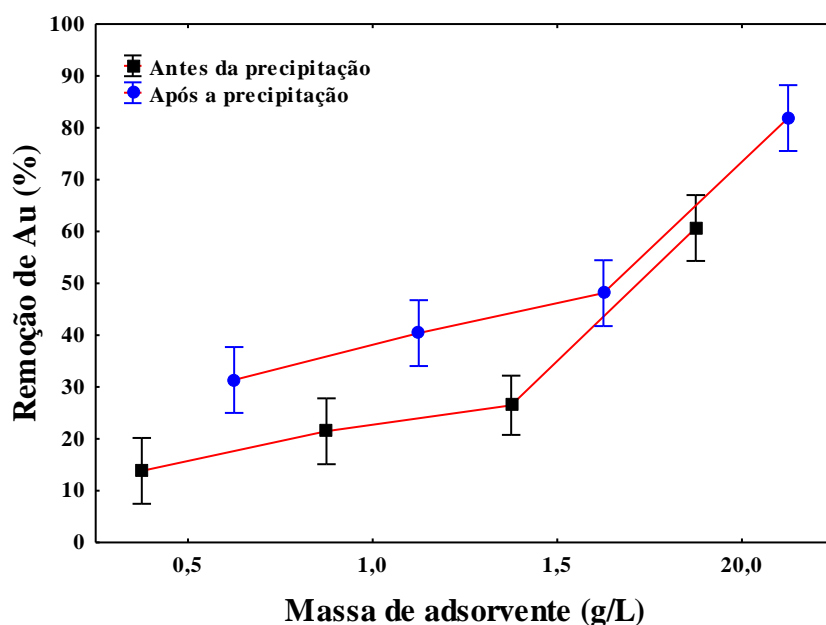


Figura 15 - Percentual de remoção de ouro das soluções lixiviadas antes e depois da precipitação (298 K, 4 horas, 150 rpm).

5.8. Estudos de MEV e EDS

Análises de MEV e EDS da quitina in natura e adsorvida com ouro (antes e após a precipitação) foram realizadas a fim de melhor compreender o processo de precipitação/bioadsorção. As imagens de MEV e os espectros EDS da quitina antes da bioadsorção (a, b), bioadsorvida com ouro antes da precipitação (c, d) e, bioadsorvida com ouro após a precipitação (e, f) estão apresentados na Figura 16.

A estrutura rígida e não porosa típica da quitina pode ser observada na Figura 16 (a). Os elementos comuns da quitina, carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O) podem ser identificados na Figura 16 (b). Nas Figuras 16 (c) e 16 (e) pode ser notado que as características texturais da quitina foram modificadas após a bioadsorção. Isto ocorreu como resultado das interações entre a quitina e os componentes presentes na solução lixiviada.

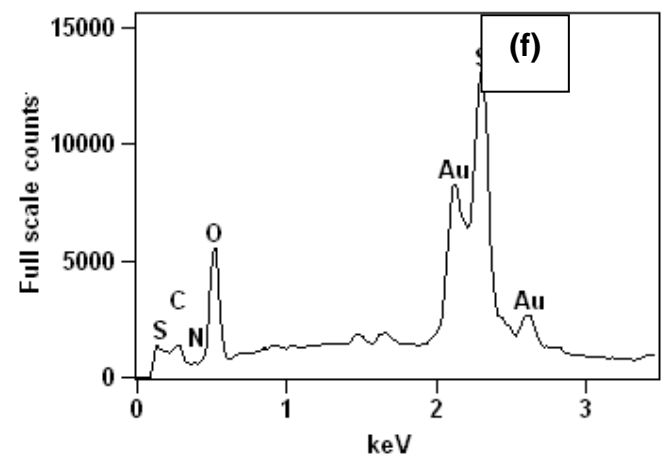
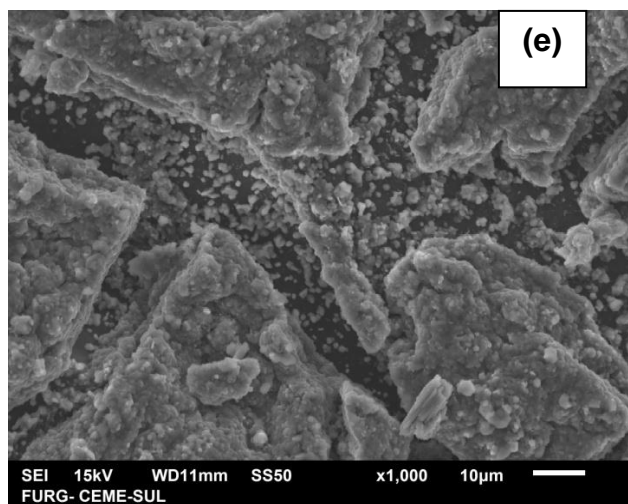
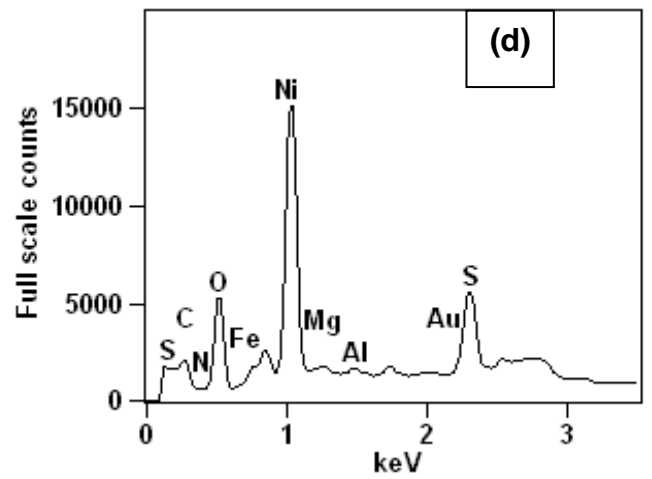
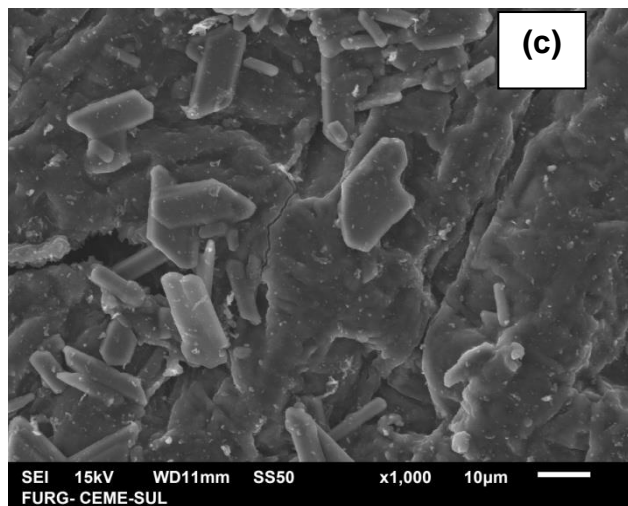
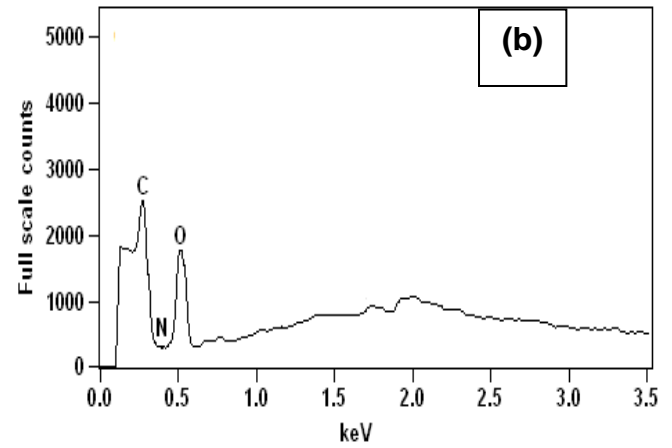
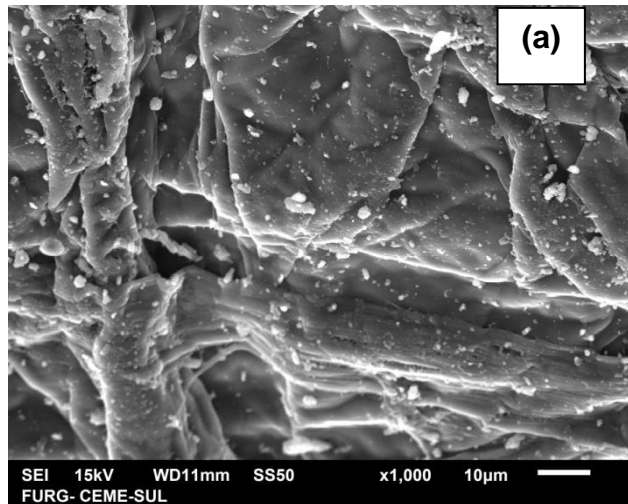


Figura 16 - Análises de MEV e EDS da quitina antes e após a biossorção de ouro das soluções lixiviadas de microprocessadores.

Na Figura 16 (d) (quitina bioadsorvida da solução antes da precipitação) pode ser verificado que a superfície da quitina possui diversos elementos, tais como, S (provavelmente oriundo da tioureia, sulfato férrico ou ácido sulfúrico usados na lixiviação), ferro, níquel, magnésio, alumínio e ouro (lixiviados dos pinos de microprocessadores). Este fato confirma a forte competição pelos sítios ativos da quitina, e corrobora a menor capacidade de bioadsorção quando foram utilizadas as soluções antes da precipitação. Por outro lado, a quitina bioadsorvida da solução após a precipitação, apresentou apenas enxofre S e Au (Figura 16 (f)) (provavelmente do complexo ouro-tiourea). Isto demonstra que diversos compostos foram removidos da solução na etapa de precipitação. Como consequência, a competição pelos sítios ativos da quitina diminuiu e a bioadsorção de ouro foi melhorada. A quitina demonstrou-se altamente seletiva ao ouro, ainda que na etapa de precipitação outros interferentes tenham sido removidos da solução, o ouro depois da precipitação apresentou uma boa capacidade de bioadsorção (verificar Figuras 13 e 15 e Tabela 5).

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, o ouro foi lixiviado de microprocessadores de computador descartados (DCM) e recuperado usando bioadsorção com quitina. A bioadsorção foi estudada utilizando as soluções lixiviadas antes e depois da precipitação. Para ambas as soluções, o modelo de ordem geral foi adequado para representar os dados cinéticos. Além disso, os dados de equilíbrio foram bem representados pelo modelo de BET. O processo de bioadsorção foi espontâneo, favorável e exotérmico. Os maiores valores de capacidade de bioadsorção e recuperação de ouro foram encontrados quando se utilizou a solução depois da precipitação. Os resultados de MEV e EDS confirmaram que alguns compostos foram removidos da solução lixiviada na de precipitação. Em seguida, concluiu-se que a precipitação seguida por bioadsorção foi mais eficiente para a recuperação de ouro. Usando estas etapas, a capacidade de bioadsorção foi de 58 mg g^{-1} e cerca de 80% do ouro foi recuperado da solução.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Recuperar ouro de outras fontes, como por exemplo, PCB'S que constituem as baterias de celular;
- Otimizar a lixiviação a fim de recuperar todo o ouro;
- Otimizar a biossorção buscando atingir 100% de remoção;
- Utilizar outros lixivantes alternativos ao uso da tioureia para poder comparar resultados experimentais;
- Utilizar biossorventes de baixo custo alternativos ao uso da quitina.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDIN, M. A. Z.; JALIL, A.; TRIWAHYONO, S.; ADAM, S, H.; KAMARUDIN, N. H. **N.Recovery of gold (III) from aqueous solutions onto a durio ziberthinus husk.** Biochemical Engineering Journal, v. 54, 124-131.

ADHIKARI, B. B.; GURUNG, M.; ALAM, S.; TOLNAI, B.; INOUE, K. **Kraft mill lignin-A potential source of bio-adsorbents for gold recovery from acidic chloride solution.** Chemical Engineering Journal, v. 231, 190-197, 2013.

AKSU, Z. **Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review.** Process Biochemistry, v. 40, 997-1026, 2005.

ALENCAR, W. S.; ACAYANKA, E.; LIMA, E. C.; ROYER, B.; SOUZA, F. E.; LAMEIRA, J.; ALVES, C. N. **Application of Mangifera indica (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism.** Chemical Engineering Journal, v. 209, 577-588, 2012.

AL-SAGHEER, F. A.; AL-SUGHAYER, M. A.; MUSLIN, S.; ELSABEE, M.Z. **Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf.** Carbohydrate Polymers, v. 77, 410-419, 2009.

BARIS, S.; NESET, A. **Effect of silver, nickel and copper cyanides on gold adsorption on activated carbon in cyanide leach solutions.** Problems of Mineral Processing, v.50, 277–287, 2014.

BERTUOL, D, A.; TONIASO, C.; ENEZ, B.M.;MELLI, L.; DOTTO, G. L.; TANABE, E. H. AGUIAR, M. L. **Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries.** Journal of Power Sources 275, 627-632, 2015.

CADAVAL JR, T. R. S.; CAMARA, A. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, A. A. **Adsorption of Cr (VI) by chitosan with different deacetylation degrees.** Desalination and Water Treatment, v. 51, 7690–7699, 2012.

CALGARO, C. O.; SCHLEMMER, D. F.; da SILVA, M. D . C. R.; MAZIERO, E. V.; TANABE, E. H.; BERTUOL, D, A. **Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide.** Waste Management. In Press, Corrected Proof, 2015.

CORTES, L. N. ; CALGARO, C. O ; CELLA, M. ; RESKE, G. ; BERTUOL, D. ; TANABE, E. H. **Recuperação de ouro de microprocessadores descartados.** Cobeq, Florianópolis, RS, Brasil, 2014.

COULSON, J. M. and RICHARDSON, J. F. Chemical Engineering, v. 2: Unit Operations. New York (1955).

CRINI, G.; BADOT, P.M. **Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature.** Progress in Polymer Science, v.33, 399-447, 2008.

DAS, N.; VIMALA, R.; KARTHIKA, P. **Biosorption of heavy metals: An overview.** Indian Journal of Biotechnology, 7, 159-169, 2008.

DOTTO, G. L.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; WESKA, R.F.; PINTO, L. A. A. **Treatment of chitin effluents by coagulation–flocculation with chitin and aluminum sulfate.** Journal of Environmental Chemical Engineering. v. 1, 50–55, 2013.

DOTTO, G. L.; SHARMA, S. K.; PINTO, L. A. A. **Biosorption of organic dyes: Research opportunities and challenges,** In: Sharma, S.K. (Ed.), **Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications.** John Wiley & Sons, Beverly, 2015 (A).

DOTTO, G. L.; SANTOS, J. M. N.; RODRIGUES, I. L.; ROSA, R.; PAVAN, F. A.; LIMA, E. C. **Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin**, Journal Colloid Interface Science, v. 446, 133, 2015 (B).

DOTTO, G.L.; CUNHA, J. M.; CALGARO, C. O.; TANABE, E. H., BERTUOL, D. A. **Surface modification of chitin using ultrasound-assisted and supercritical CO₂ technologies for cobalt**. Journal of Hazardous Materials v. 295, 29–36, 2015 (C).

DUAN, H.; HOU, K.; LI, J.; ZHU, X. **Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed of circuit boards in light of recycling and environmental concerns**. Journal of Environmental Management, v. 92, 392-399, 2011.

EKSTEEN, J. J.; ORABY, E. A. Gold leaching in cyanide-starved cooper solutions in the presence of glycine. **Hydrometallurgy**, v.156, 81-88, 2015.

EL-KAIARY, M. I.; MALASH, G. F. **Common data analysis errors in batch adsorption studies**, Hydrometallurgy, v. 105, 314–320, 2011.

FAN, R.; XIE, F.; GUAN, X.; ZHANG, Q.; LUO, Z. **Selective adsorption and recovery of Au (III) from three kinds of acidic systems by persimmon residual based bio-sorbent: A method for gold recycling from e-wastes**. Bioresource Technology, v. 163, 163-167, 2014.

FREUNDLICH, H. **Over the adsorption in solution**. *Z. Physic. Chem.* A57, p. 358–471, 1906.

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

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations. Chemical Engineering**. Third Edition. A Simon & Schuster Company, 1993.

GILES, H.C.; MACEWAN, H.T.; NAKHAWA, S.N.; SMITH, D. **Studies in adsorption. Part XI. A System of classificaton of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas os solids**. Journal Chemical Society, London, v.3, p.3973 – 3993, 1960.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; ECHIL, P.; JOY, D. C.; ROMIG JR, A. D.; LYMAN, C. E.; FIORI, C.; FIFSHIN, E. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**, Plenum Press, New York, 1992.

GOOSEY, M. **The materials of WEEE. Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Handbook**, p. 123-144, 2012.

HONG, J.; SHI, W.; WANG, Y.; CHEN, W.; LI, X. **Life cycle assessment of electronic waste treatment**. Waste Management, v. 38, 357. 2015.

JAYAKUMAR, J. S.; MAHAJANI, S. M.; MANDAL, J. C.; YER, K. N.; VIJAYA, P. K.. CFD analysis of single-phase flows inside helically coiled tubes. Computers & Chemical Engineering, v. 34, 430-446. 2010.

JING-YING, L.; XIU-LI, X.; WEN-QUAN, L. **Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones**. Waste Management, v. 32, 1209-1212, 2012.

JINSHAN, L.; SAFARZADEH, M. S.; MOATS, M, S.; MILLER, J. D.; LEVIER, K, M. DIETRICH, M.; WAN, R. Y. **Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations**. Hidrometallurgy, v. 113-114, 10-18, 2012.

KIDDEE, P.; NAIDU, R.; WONG, M. H. **Metals and polybrominated diphenyl ethers leaching from electronic waste in simulated landfills**. Journal of Hazardous Materials, v. 252-253, 243-249, 2013.

KUMIRSKA, J.; CZERWICKA, M.; KACZYNSKI, Z.; BYCHOWSKA A.; BRZOZOWSKI, K.; THOMING, J.; STEPNOWSKI, P. **Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan**. Marine Drugs, v. 8, 1567–1636, 2010.

KWAK, I. S.; WUN, Y. S. **Recovery of zero-valent gold from cyanide solution by a combined method of biosorption and incineration**. Biosource Technolingu, v. 101, 8587-8592, 2010.

LAM, K. F.; FONGA, C. M.; YEUNGA, K. L.; MCKAYA, G. **Selective adsorption of gold from complex mixtures using mesoporous adsorbents**. Chemical Engineering Journal, v. 145, 185-195, 2008.

LANGMUIR, I. **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.** J. Amer. Chem. Soc. v. 40, p. 1361–1403, 1918.

LIU, Y. **Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated?** Journal of Chemical Engineering and Data, v. 54, 1981-1985, 2009.

MILONJIC, S. K.; CEROVI, L. S. COKESA, D. M.; ZEC, S. **The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 309, 155–159, 2007.

MOURA, C. M.; MOURA, J. M.; SOARES, N. M.; PINTO, L. A. A. **Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm.** Chemical Engineering Process, v. 50, 51–355, 2011.

NI, K.; LU, Y.; WANG, T.; SHI, Y.; KANNAN, K.; XU, L.; LI, Q.; LIU, S. OCAMPO-PÉREZ, R.; RIVERA-UTRILLA, J.; GÓMEZ-PACHECO, C.; SÁNCHEZ-POLO, M.; LÓPEZ-PENÁLVER, J. J. **Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge-derived adsorbents in aqueous phase.** Chemical Engineering Journal, v. 213, 88-96, 2012.

PARK, S. I.; KWAK, I. S.; BAE, M. A.; MAO, J.; WON, S. W.; HAN, D. H.; CHUNG, Y. S.; YUN, Y. S. **Recovery of gold as a type of porous fiber by using biosorption followed by incineration.** Biosource Technology, v. 104, 208-214, 2012.

PETTER, P.M.H.; VEIT, H.M.; BERNARDES, A.M. **Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones.** Waste Management, v. 34, 475-482, 2014.

QIU, M.; QIAN, C.; XU, J.; WU, J.; WANG, G. **Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite.** Desalination, v. 243, 286-292, 2009.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley & Sons. New York, 1997.

SAUCIER, C.; ADEBAYO, A. A.; LIMA, E. C.; CATALUÑA, R.; THUE, P. S.; PROLA, L. D. T.; PUCHANA-ROSETO, M. J.; MACHADO, F. M.; PAVAN, F. A.; DOTTO, G. L. **Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents.** Journal of Hazardous Materials, v.289, 18-27, 2015.

SILVA, B.; OLIVEIRA, F. C.; MARTINS, D. L. **Resíduos Eletroeletrônicos no Brasil**. Santo André, 2007.

TOMKO, G.; MCDONALD, K. M. **Environmental fate of hexabromocyclododecane from a new Canadian electronic recycling facility**. Journal of Environmental Management, v. 114, 324-327, 2013.

UBALDINI, S.; FORNARI, R. M.; ABBRUZZESE, C. **An innovative thiourea gold leaching process**. Hydrometallurgy, v.48, 113-124, 1998.

VAKILI, M.; RAFATULLAH, M.; SALAMATINIA, B.; ABDULLAH, A. Z.; IBRAHIM, M. H.; TAN, K. B.; GHOLAMI, Z.; AMOUZGAR, P. **Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: A review** Carbohydrate Polymers, v.113, 115-130, 2014.

VEIT, H. M.; BERNARDES, A. M. **Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones**. Waste Management, v.34, 475-482, 2015.

VERRI, P. **Sucata que vira lixo**. National Geographic Brasil. Dezembro de 2013.

VIDYADHAR, A.; CHALAVADI, G.; DAS, A. **Stratification and segregation features of pulverized electronic waste in flowing film concentration**. Journal of Environmental Management, v. 118, 49-54, 2013.

VOLESKY, B. **Biosorption for the Next Century**. Process Metallurgy, v. 9, 161-170, 1999.

WAN, W. S.; LIANG, K. H. **Adsorption of Gold(III) Ions onto Chitosan and N-Carboxymethyl Chitosan: Equilibrium Studies**. Ind. Engineering Chemical, v. 38, 1411-1414 ou 1998? 1999

WANG, R.; XU, Z. **Recycling of non-methalic freactions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review**. Waste Management, v.34, 1455-1469, 2014.

WON, S. W.; KWAY, I. S.; YUN, Y. S. **The role of biomass in polyethylenimine-coated chitosan/bacterial biomass composite biosorbent fiber for removal of Ru from acetic acid waste solution**. Bioresource Technology, v. 160, 93-97, 2014.

WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. **Characteristics of Elovich Equation Used for the Analysis of Adsorption Kinetics in Dye Chitosan Systems**. Chemical Engineering Journal, v. 150, 366-373, 2009.

YANG, Y.; MOATS, M. S.; MILLER, J. D.; WANG, X.; SHI, X.; XU, H. **Thiourea-thiocyanate leaching system for gold**. Hydrometallurgy, v.106, 58-63, 2011.

YING, J .L.; LI, X. X.; QUAN, W. L. **Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones**. Waste Management, v.32, 1209-1212, 2012.

ZHANG, L.; TANG, H.; ZHOU, W. **Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels**. Journal of Hazardous Materials, v. 209-210, 218-225, 2012.

Anexo 1: ARTIGO REFERENTE À DISSERTAÇÃO.



Contents lists available at ScienceDirect

Waste Management

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wasman

Biosorption of gold from computer microprocessor leachate solutions using chitin

Letícia N. Côrtes, Eduardo H. Tanabe, Daniel A. Bertuol, Guilherme L. Dotto*

Environmental Processes Laboratory, Chemical Engineering Department, Federal University of Santa Maria – UFSM, Santa Maria, RS, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 May 2015

Revised 9 July 2015

Accepted 11 July 2015

Available online xxx

Keywords:

Biosorption

Chitin

Computer microprocessors

Gold

Precipitation

ABSTRACT

The biosorption of gold from discarded computer microprocessor (DCM) leachate solutions was studied using chitin as a biosorbent. The DCM components were leached with thiourea solutions, and two procedures were tested for recovery of gold from the leachates: (1) biosorption and (2) precipitation followed by biosorption. For each procedure, the biosorption was evaluated considering kinetic, equilibrium, and thermodynamic aspects. The general order model was able to represent the kinetic behavior, and the equilibrium was well represented by the BET model. The maximum biosorption capacities were around 35 mg g^{-1} for both procedures. The biosorption of gold on chitin was a spontaneous, favorable, and exothermic process. It was found that precipitation followed by biosorption resulted in the best gold recovery, because other species were removed from the leachate solution in the precipitation step. This method enabled about 80% of the gold to be recovered, using 20 g L^{-1} of chitin at 298 K for 4 h.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The electronics industry has become one of the world's fastest-growing industrial sectors. Consequently, large amounts of waste electrical and electronic equipment (WEEE) are generated, estimated at 20–50 million tons of WEEE annually worldwide (Wang and Xu, 2014; Wong et al., 2007). Over one billion computers and their microprocessors were discarded between 1997 and 2010, in Japan and the United States alone (Kiddee et al., 2013). The incorrect disposal of WEEE can cause serious pollution problems, because this material contains a variety of toxic substances that can contaminate the environment and threaten human health (Hong et al., 2015; Ni et al., 2013; Tomko and McDonald, 2013). At the same time, WEEE contains valuable metals such as, gold, silver, platinum, and cobalt, which can be recovered (Bertuol et al., 2015a; Jing-Ying et al., 2012; Kwak and Yun, 2010). The development of technologies to recover metals from WEEE can therefore help in obtaining valuable products, while at the same time solving an environmental problem (Park et al., 2012; Birloaga et al., 2014; Sun et al., 2015).

Discarded computer microprocessors (DCMs) contain gold, which can be recovered (Bertuol et al., 2015b). Generally, gold is

first extracted from WEEE by leaching (Petter et al., 2014), after which the gold is recovered from the leachate solution (Syed, 2012; Zhang et al., 2012). However, in addition to gold, the leachate contains the leaching agent and other extracted metals, which can hinder gold recovery (Fan et al., 2014). Techniques that have been used to recover gold from solutions include solvent extraction, chemical precipitation, and ion exchange (Fan et al., 2014; Syed, 2012; Zhang et al., 2012). Biosorption, an emerging and eco-friendly technique, is a promising technology for the removal of heavy metals from aqueous solutions (Ali et al., 2012), and has been used for the recovery of gold (Abidin et al., 2013; Adhikari et al., 2013; Park et al., 2012). The major advantages of biosorption are its effectiveness in removing heavy metal ions, as well as the ability to use inexpensive biosorbents. Biosorption processes are particularly suitable for the treatment of dilute solutions of heavy metals (Ali, 2010, 2012, 2014). However, no previous studies have used chitin as a biosorbent for the recovery of gold.

Chitin is the second most abundant natural polysaccharide and is the major structural component in the exoskeleton of arthropods, as well as in the cell walls of yeasts and other fungi. The main commercial sources of chitin are crab and shrimp shells, which are abundantly available as waste products of the seafood industry (Jayakumar et al., 2010). Chitin contains hydroxyl and N-acetyl groups in its structure, which are able to bind with ions in aqueous media (Dotto et al., 2012, 2013, 2015a). To the best of our knowledge, there have been no previous studies concerning the biosorption of gold from leachate solutions using chitin as a biosorbent.

* Corresponding author at: UFSM, Roraima Avenue 1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brazil.

E-mail addresses: leticiacortes@hotmail.com (L.N. Côrtes), edutanabe@yahoo.com.br (E.H. Tanabe), dbertuol@gmail.com (D.A. Bertuol), guilherme_dotto@yahoo.com.br (G.L. Dotto).

The present work investigates the recovery of gold from DCM leachate solutions using biosorption with chitin. Firstly, chitin and DCMs were obtained and characterized. Gold was then extracted from the DCMs using thiourea. Subsequently, evaluation was made of two methods of recovering the gold from the leachate: (1) biosorption and (2) precipitation followed by biosorption. For each procedure, the biosorption step was studied in detail. The biosorption kinetics was investigated using the pseudo-first order, pseudo-second order, and general order models. The biosorption equilibrium was studied using the Freundlich and BET models. In terms of the thermodynamics, determination was made of changes in the Gibbs free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), and entropy (ΔS^0). It is important to point out that this work contributes both to the disposal management of solid wastes (chitin and DCMs), as well as to the recovery of a valuable metal (gold).

2. Materials and methods

2.1. Preparation and characterization of chitin

Chitin was extracted from shrimp (*Penaeus brasiliensis*) waste, as described in our previous work (Dotto et al., 2012, 2013, 2015a). Briefly, shrimp waste was submitted to demineralization, deproteinization, deodorization, and drying steps. The chitin was then ground (using a Wiley No. 3 mill) and sieved to obtain particles in the size range from 105 to 125 μm .

Chitin was characterized in terms of parameters important for biosorption. The point of zero charge (pH_{ZPC}) was determined by the eleven points experiment (Hao et al., 2004). The functional groups on the surface and the degree of deacetylation were identified by Fourier transform infrared spectroscopy (Prestige21 FT-IR spectrometer, Shimadzu, Japan) (Silverstein et al., 2007). The specific surface area (S_A), pore volume (V_p), and average pore radius (P_R) were determined with a volumetric adsorption analyzer (Quantachrome, USA), employing the Bennett, Emmet, and Teller (BET) method (Ocampo-Pérez et al., 2012). The crystallinity index was determined by X-ray powder diffractometry (XRD) (Miniflex 300, Rigaku, Japan) (Al-Sagheer et al., 2009). The textural characteristics were examined by scanning electron microscopy (SEM) (JSM-6610LV, JEOL, Japan) (Goldstein et al., 1992).

2.2. Procurement and characterization of microprocessors

The DCMs were obtained from a collection point in Santa Maria (Rio Grande do Sul, Brazil). Only the DCM pins were used in the leaching operation, because they contained the majority of the gold. The pins were manually removed and characterized using photographic images (GT-S7582L, 5MP, Samsung), scanning electron microscopy (JSM-6610LV, JEOL, Japan), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (JSM-5800, JEOL, Japan) (Goldstein et al., 1992).

2.3. Leaching of gold from the microprocessors

Gold was leached from the DCM pins using thiourea (Ubaldini et al., 1998). Firstly, 1.00 g of DCM pins was placed in a 100.0 mL volumetric flask. Afterwards, 20 mL of an aqueous thiourea solution (50.0 g L^{-1}) and 20 mL of an aqueous ferric sulfate solution (15.0 g L^{-1}) were added to the flask. H_2SO_4 was then added until the solution pH reached 1.00, and the volume was completed to 50 mL with deionized water. The solution was stirred at 100 rpm for 60 min at $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. At the end of the experiments, the leachate solutions (containing gold, reactants, and other extracted metals) were filtered (Whatman n° 40 filter paper) and stored in the dark

for further use. The gold and iron concentrations were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) (240 FS AA, Agilent, USA). The experiments were performed in replicate ($n = 10$), with deionized water and analytical grade reagents.

2.4. Biosorption of gold from the leachate solutions

The biosorption of gold from the leachate solutions was studied using two methods: (1) biosorption before precipitation and (2) biosorption after precipitation. The experimental scheme for gold biosorption from the DCM leachates is shown in Fig. 1. The leachate before precipitation was labeled BP and the leachate after precipitation was labeled AP.

2.4.1. Precipitation

Precipitation was performed in order to remove the other substances present in the solution and consequently improve the biosorption performance. The precipitation was achieved by adding NaOH (5.00 mol L^{-1}) until pH 6.00 was reached. The volume of solution doubled after the precipitation process. Afterwards, the sludge was removed and the liquid phase (AP) was used in the biosorption experiments. The concentrations of gold and iron were determined by FAAS (240 FS AA, Agilent, USA).

2.4.2. Biosorption

For both solutions (BP and AP), the gold biosorption tests were performed in batch mode using a temperature-controlled agitator (MA 093, Marconi, Brazil) under the following fixed conditions: 150 rpm stirring rate and 20 mL solution volume. The effects of different contact times (0–120 min), biosorbent dosages (0.50 – 20.00 g L^{-1}), and temperatures (298 – 328 K) were investigated (these experimental conditions were selected for evaluation in preliminary tests). After the experiments, the solid phase was separated by filtration (Whatman n° 40 filter paper) and the gold concentration remaining in the liquid phase was measured by FAAS. The experiments were performed in triplicate ($n = 3$) and included blanks. The gold recovery percentage ($R, \%$), biosorption capacity at time t ($q_t, \text{ mg g}^{-1}$), and equilibrium biosorption capacity ($q_e, \text{ mg g}^{-1}$) were determined using:

$$R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (2)$$

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3)$$

where C_0 is the initial gold concentration in the liquid phase (mg L^{-1}), C_e is the equilibrium gold concentration in the liquid

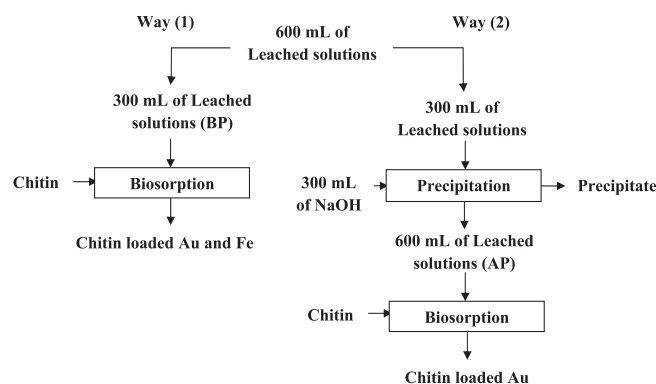


Fig. 1. Experimental scheme for biosorption of gold from the DCM leachates.

phase (mg L^{-1}), C_f is the final gold concentration in the liquid phase (mg L^{-1}), m is the amount of biosorbent (g), and V is the volume of solution (L).

2.5. Kinetic, equilibrium, and thermodynamic calculations

The experimental kinetic data for gold biosorption from the BP and AP solutions using chitin were obtained at times from 0 to 120 min. These data were interpreted by fitting the pseudo-first order (PFO) (Eq. (4)) (Lagergren, 1898), pseudo-second order (PSO) (Eq. (5)) (Ho and McKay, 1998), and general order (GO) (Eq. (6)) (Alencar et al., 2012) models:

$$q_t = q_1(1 - \exp(-k_1t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{t}{(1/k_2q_2^2) + (t/q_2)} \quad (5)$$

$$q_t = q_n - \frac{q_n}{[k_n(q_n)^{n-1}t(n-1) + 1]^{1/(n-1)}} \quad (6)$$

where k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), and k_n ($\text{min}^{-1} (\text{g mg}^{-1})^{n-1}$) are the rate constants of the PFO, PSO and GO models; q_1 , q_2 , and q_n (mg g^{-1}) are the theoretical values for the biosorption capacity; and n is the order of the biosorption reaction with respect to the effective concentration of the biosorption sites available on the surface of the biosorbent.

The biosorption equilibrium isotherms were obtained at 298, 308, 318, and 328 K. The experimental data were fitted using the Freundlich (Eq. (7)) (Freundlich, 1906) and BET (Eq. (8)) (Ebadi et al., 2009) models:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_{\text{BET}} K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (8)$$

where k_F is the Freundlich constant ($(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$), $1/n$ is the heterogeneity factor, q_{BET} is the monolayer biosorption capacity (mg g^{-1}), and K_1 and K_2 are the BET constants (L mg^{-1}).

In terms of the thermodynamics of the process, gold biosorption was evaluated using the changes in the Gibbs free energy (ΔG^0) (kJ mol^{-1}), enthalpy (ΔH^0) (kJ mol^{-1}), and entropy (ΔS^0) ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), as follows (Liu, 2009; Milonjić, 2007):

$$\Delta G^0 = -RT \ln(\rho_w K_D) \quad (9)$$

$$\ln(\rho_w K_D) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (10)$$

where K_D is the equilibrium constant (L g^{-1}), ρ_w is the solution density (g L^{-1}), T is the temperature (K), and R is the universal gas constant ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). The K_D values were estimated from the isotherm model that provided the best fit (Saucier et al., 2015).

The kinetic, equilibrium, and thermodynamic parameters were determined by fitting of the models with the experimental data, using nonlinear regression. The quasi-Newton estimation method was used and the calculations were performed using Statistica v. 9.1 software (Statsoft, USA). The determination coefficient (R^2), adjusted determination coefficient (R_{adj}^2), and average relative error (ARE) were used to evaluate the fit quality (El-Khaiary and Malash, 2011).

2.6. SEM and EDS analyses

The effects of precipitation, as well as biosorption of the gold, were evaluated using scanning electron microscopy and energy

dispersive X-ray spectroscopy. Three chitin samples were analyzed: chitin before biosorption, chitin with biosorbed gold before precipitation, and chitin with biosorbed gold after precipitation.

3. Results and discussion

3.1. Chitin characteristics

Chitin presented a point of zero charge (pH_{ZPC}) of 5.4, indicating that when the solution pH was lower than 5.4, the adsorbent surface became positively charged, while the surface was negatively charged at pH values higher than 5.4. The surface area (S_A) was $4.0 \pm 0.2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, the pore volume (V_p) was $5.0 \pm 0.2 \text{ mm}^3 \text{g}^{-1}$, and the average pore radius (P_R) was $14.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

Fig. 2 shows the FT-IR spectrum (a), the X-ray diffractogram (b), and the SEM image (c) obtained for chitin.

In the FT-IR spectrum (Fig. 2a), the main bands were at: 3250 cm^{-1} (O–H and N–H stretching), 2750 and 2500 cm^{-1} (CH_2 and CH_3 stretching), 1500 cm^{-1} (secondary amide C=O stretching), 1450 cm^{-1} (N–H bending and C–N stretching of amide II), 1020 cm^{-1} (in-phase asymmetric ring C–O stretching), and 750 cm^{-1} (out-of-plane N–H bending) (Dotto et al., 2015a; Silverstein et al., 2007). The degree of deacetylation of chitin was $45 \pm 2\%$. The XRD pattern (Fig. 2b) showed that the most important chitin diffraction peaks were at $2\theta \approx 9.5^\circ$ and $2\theta \approx 20^\circ$. These peaks are related to the shrimp type of α -form orthorhombic crystal structure (Al-Sagheer et al., 2009). The chitin crystallinity index was $85 \pm 1\%$. The rigid and non-porous surfaces of the chitin particles can be seen in Fig. 2c.

The characteristics given above indicate the biosorbent potential of chitin (Dotto et al., 2012; Jayakumar et al., 2010). Knowledge of these attributes was fundamental in this study in order to be able to understand the physicochemical behavior of chitin in the DCM leachate solutions.

3.2. Microprocessor characteristics

Fig. 3 shows the main characteristics of the DCMs. A typical physical form of the microprocessors can be seen in Fig. 3a. The pins (which were used for the gold leaching) had a cylindrical geometry and were about 2 mm in length (Fig. 3b). The EDS spectrum (Fig. 3c) shows that the pins were mainly composed of gold and iron. The elements aluminum, magnesium, and nickel were also identified. This composition is expected for DCM pins, because they consist of an inner iron alloy coated with a thin layer of gold (Goosey, 2012).

3.3. Characteristics of the leachate solutions

The biosorption study was performed using two types of leachate solution: before precipitation (BP) and after precipitation (AP). The precipitation step was tested for removal of the other substances present in the solution, in order to improve biosorption performance. The characteristics of the leachates, before and after the precipitation step, are shown in Table 1. The total volume doubled after the procedure used to increase the pH from 1.00 to 6.00, which resulted in the precipitation and removal from the solution of about 99.7% of the iron. At the same time, only 4.1% of the gold was precipitated. These results indicated the suitability of the precipitation step, with iron being removed, while the gold was retained in the solution. This was important for the biosorption, because competition between Fe and Au for the available sites of the chitin was avoided (Dotto et al., 2015b).

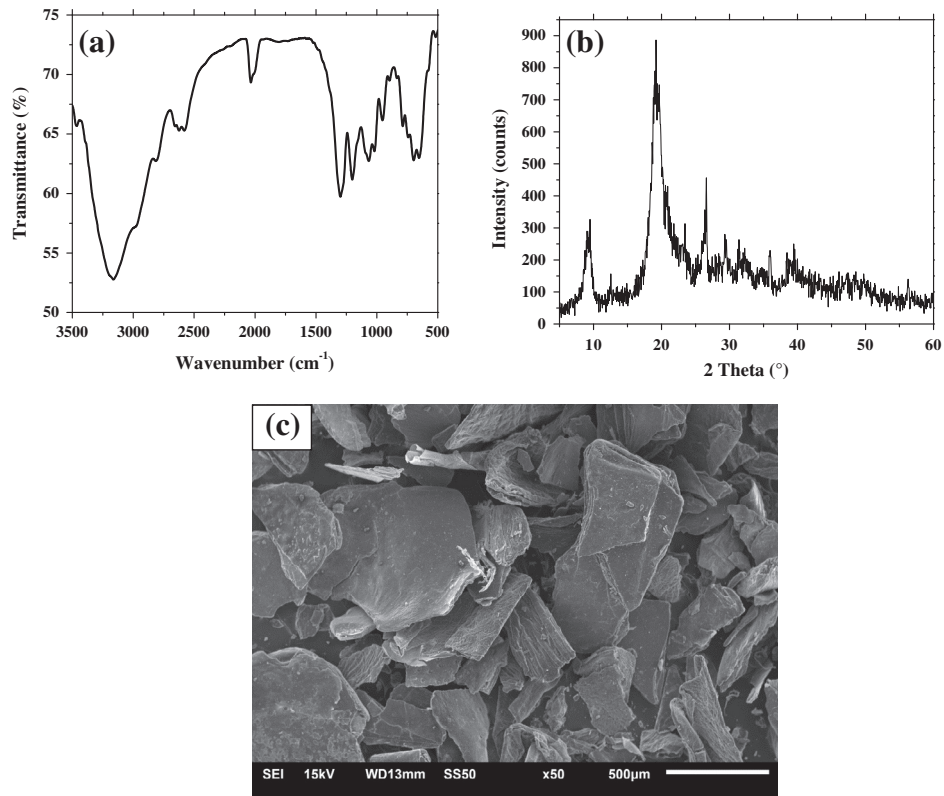


Fig. 2. Chitin characteristics: (a) FT-IR spectrum, (b) X-ray diffractogram, and (c) SEM image.

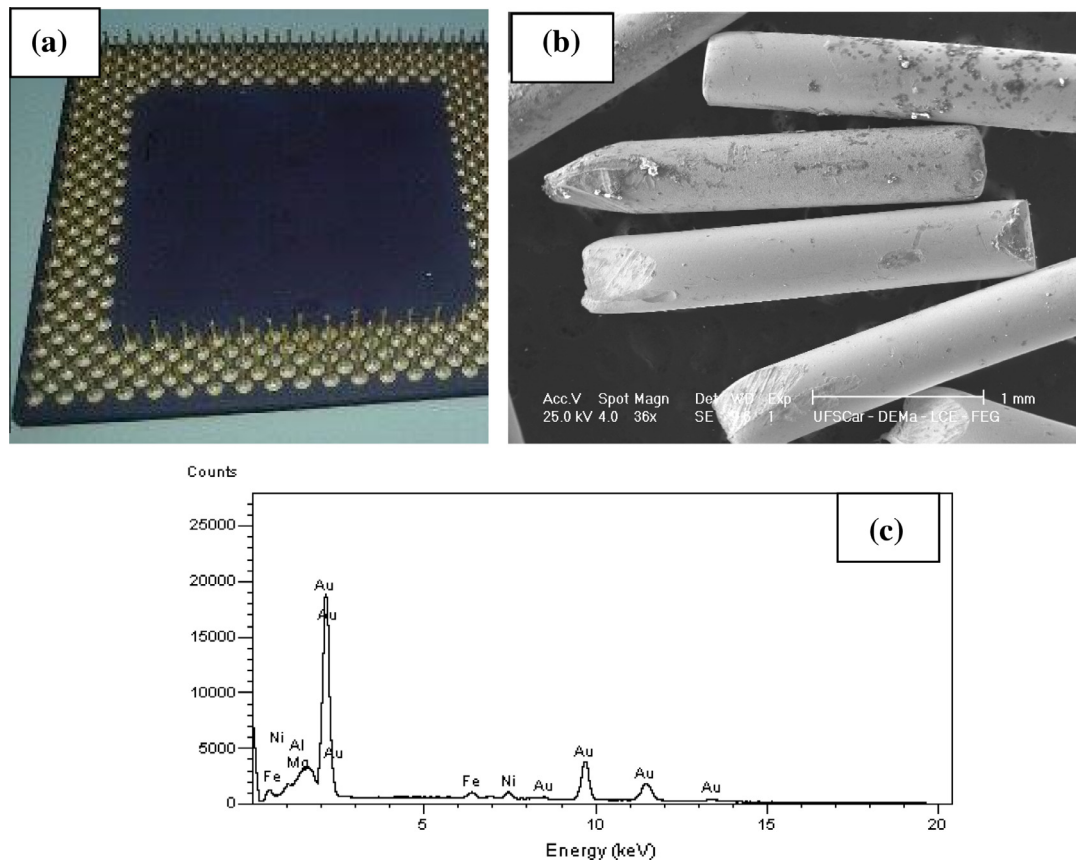


Fig. 3. DCM characteristics: (a) photographic image, (b) SEM image of the pins, and (c) EDS spectrum of the pins.

Table 1
Characteristics of the leachate solutions before and after precipitation.

Parameter	Leachate before precipitation (BP)	Leachate after precipitation (AP)
Total volume (mL)	300	600
pH	1.00	6.00
Au concentration (mg L^{-1}) ^a	202.7 \pm 1.5	97.2 \pm 2.1
Au amount (mg)	60.8	58.3
Fe concentration (mg L^{-1}) ^a	3001 \pm 2.8	4.2 \pm 0.1
Fe amount (mg)	900.3	2.5

^a Mean \pm standard error ($n = 3$).

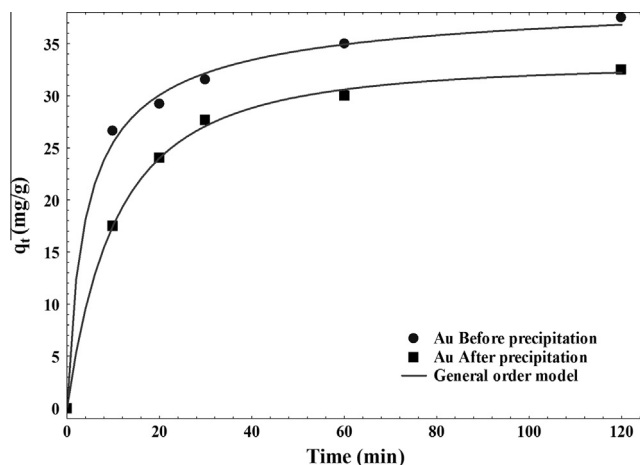


Fig. 4. Kinetic curves for gold biosorption from the leachate solutions obtained before and after precipitation.

3.4. Biosorption kinetics

The kinetic curves for the biosorption of gold from the leachate solutions obtained before and after the precipitation step are shown in Fig. 4. These curves were fitted using the PFO, PSO, and GO models. The kinetic parameters for gold biosorption by chitin are shown in Table 2.

Fig. 4 shows that about 80% saturation was attained in 30 min, after which the biosorption rate decreased considerably. For comparison, in the case of gold biosorption onto porous fibers, Park et al. (2012) found that about 80% saturation was reached in 100 min, using an initial gold concentration of 108.2 mg L^{-1} , pH of 5.5, and temperature of 298 K.

Based on the higher values of the determination coefficient ($R^2 > 0.997$) and the adjusted determination coefficient ($R_{\text{adj}}^2 > 0.995$), together with the lower values of the average relative error ($\text{ARE} < 2.00\%$) (Table 2), it is clear that the GO model provided the best description of the experimental data. The q_n value (Table 2) was 18% higher when the BP solution was used. This small difference occurred because the Au concentration before precipitation was two times higher than the Au concentration after precipitation (Table 1). The h_0 value was higher when the BP solution was used, indicating that during the initial stages, the biosorption was faster for this solution. This was due to the higher Fe and Au concentrations in the BP solution. However, the k_n value was two orders of magnitude higher when the AP solution was employed. This could be explained by the very low Fe concentration in the AP solution, which facilitated transfer of the gold from the solution to the chitin surface. Considering the overall biosorption period, more gold was biosorbed faster when the AP solution was used.

3.5. Biosorption equilibrium

Fig. 5 shows the equilibrium curves for gold biosorption from the leachate solutions obtained before and after the precipitation

Table 2
Kinetic parameters for gold biosorption by chitin.

	BP solution	AP solution
<i>Pseudo-first order model</i>		
q_1 (mg g^{-1})	34.7	31.3
k_1 (min^{-1})	0.1226	0.0761
R^2	0.9741	0.9951
R_{adj}^2	0.9676	0.9939
ARE (%)	5.36	2.54
<i>Pseudo-second order model</i>		
q_2 (mg g^{-1})	37.9	35.2
k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0.0053	0.0030
h_2 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	7.64	3.68
R^2	0.9944	0.9982
R_{adj}^2	0.9930	0.9978
ARE (%)	2.51	1.44
<i>General order model</i>		
q_n (mg g^{-1})	40.5	33.1
k_n ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	5.78×10^{-4}	1.41×10^{-2}
n	2.64	1.54
h_0 ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	10.15	3.10
R^2	0.9971	0.9991
R_{adj}^2	0.9952	0.9985
ARE (%)	1.85	0.92

step, at different temperatures. For the BP (Fig. 5a) and AP (Fig. 5b) solutions, the sorption of gold onto chitin was described by S-type curves (Giles et al., 1960), indicating strong competition for the chitin sorption sites. This was corroborated by the fact that species including Fe, thiourea, and sulfates remained in the solution after the gold leaching. These species probably competed with the gold for the chitin sorption sites. The equilibrium curves showed that gold biosorption was favored at lower temperatures, with maximum values at 298 K. Because gold was leached with thiourea, the metal was present in solution in the form of a gold–thiourea complex. The solubility of this complex increases at higher temperatures, so the forces of interaction between the complex and the solvent become stronger, compared to those between the gold–thiourea complex and chitin. A similar effect of temperature was found by Abidin et al. (2013) for the biosorption of gold from aqueous solution onto *Durio zibethinus* husk, where the biosorption capacity halved when the temperature was increased from 303 to 328 K.

Since S-type isotherms were obtained, the Freundlich and BET models were fitted to the experimental curves in order to obtain information concerning the biosorption. The equilibrium parameters are shown in Table 3. The values of R^2 , R_{adj}^2 , and ARE (Table 3) revealed that the BET model provided the best description of gold biosorption from the BP and AP solutions. In general, the q_{BET} values were higher for the AP solution, and increased when the temperature decreased (Table 3). This showed that at equilibrium, more gold was biosorbed when the AP solution was used, and confirmed that the biosorption was favored at 298 K. The same trend was found for the K_2 parameter, indicating that gold–chitin affinity was highest using AP solutions at 298 K.

The maximum experimental gold biosorption capacity was 58 mg g^{-1} (Fig. 5), obtained at 298 K using the AP solution. For

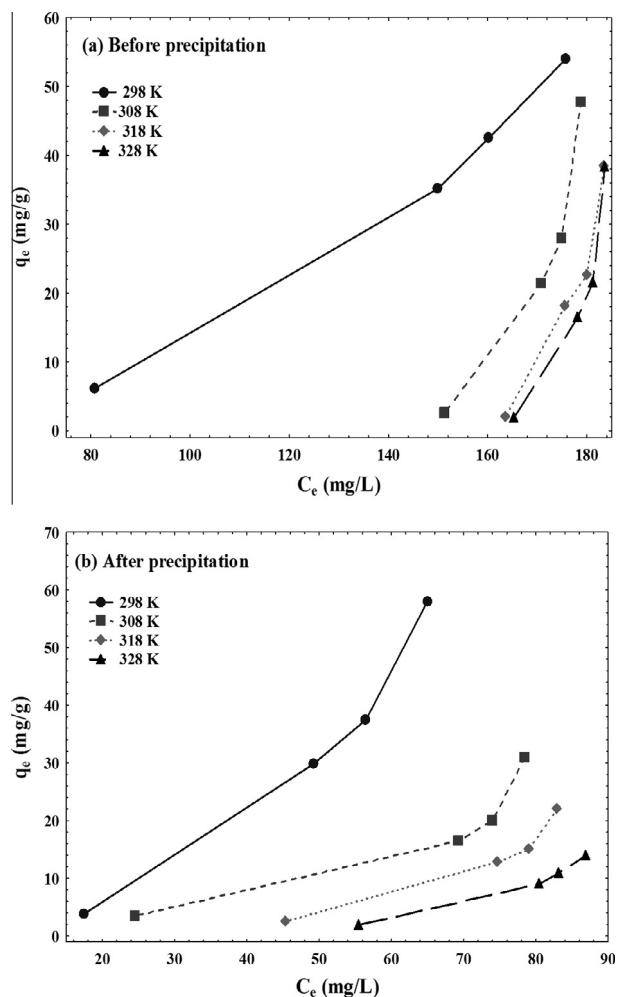


Fig. 5. Equilibrium curves for gold biosorption from leachate solutions: (a) before precipitation and (b) after precipitation.

comparison, Kwak and Yun (2010) obtained biosorption capacities for gold of 50.19 and 86.16 mg g^{-1} , using raw and modified *Corynebacterium glutamicum* biomass, respectively. Park et al. (2012) obtained biosorption capacities for gold of 251.7 mg g^{-1} using a porous fiber.

The gold removal percentages obtained in the present work are shown in Fig. 6.

Table 3
Equilibrium parameters for gold biosorption on chitin.

	BP solution				AP solution			
	298 K	308 K	318 K	328 K	298 K	308 K	318 K	328 K
<i>Freundlich</i>								
$k_F ((\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n})$	4.41×10^{-3}	6.99×10^{-4}	6.60×10^{-4}	3.69×10^{-6}	0.00598	0.003334	0.002042	0.001683
n	0.555	0.493	0.5	0.333	0.458	0.488	0.488	0.505
R^2	0.9701	0.535	0.4843	0.5132	0.9913	0.9235	0.9102	0.8959
R_{adj}^2	0.9626	0.4187	0.3553	0.3915	0.9891	0.9044	0.8878	0.8699
ARE (%)	22.81	58.29	64.62	85.67	6.54	16.51	28.67	35.49
<i>BET</i>								
$q_{\text{BET}} (\text{mg g}^{-1})$	9.23	6.89	1.43	0.86	37.24	3.59	7.38	8.29
$K_1 (\text{L mg}^{-1})$	0.0106	0.0080	0.0080	0.0060	0.0064	0.0683	0.0029	0.0014
$K_2 (\text{L mg}^{-1})$	0.0035	0.0052	0.0052	0.0052	0.0112	0.0099	0.0097	0.0090
R^2	0.9923	0.9853	0.9626	0.9499	0.9968	0.9971	0.9946	0.9987
R_{adj}^2	0.9872	0.9756	0.93792	0.9168	0.9947	0.9952	0.9910	0.9978
ARE (%)	5.67	9.85	8.75	8.99	9.16	2.28	3.59	4.38

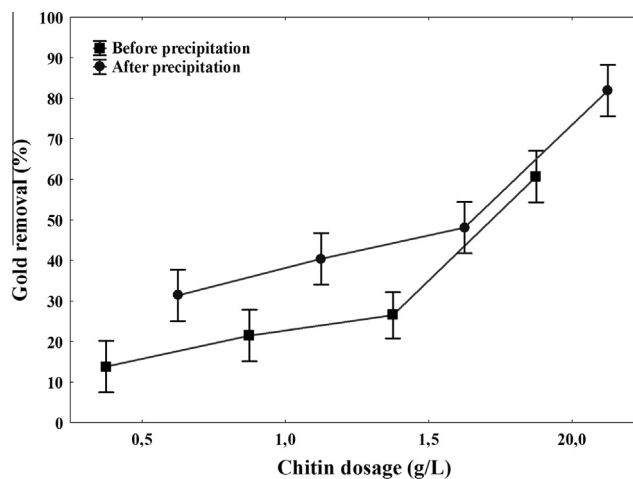


Fig. 6. Gold removal from leachate solutions obtained before and after precipitation, using a temperature of 298 K and a contact time of 4 h.

Use of 20 g L^{-1} chitin at 298 K for 4 h enabled recovery of around 80% of the gold from the AP solution. The results (Figs. 5 and 6, Table 3) demonstrated that precipitation followed by biosorption (method 2 in Fig. 1) provided the most efficient recovery of gold. This was because portions of the other competing species were removed from the leachate solution in the precipitation step, hence leading to higher gold biosorption capacity and gold recovery values.

3.6. Biosorption thermodynamics

The thermodynamics of the biosorption of gold on chitin was studied in terms of changes in the Gibb's free energy (ΔG^0), enthalpy (ΔH^0), and entropy (ΔS^0). These thermodynamic parameters are shown in Table 4.

The value of $\rho_w K_D$ at 298 K was higher using the AP solution, confirming that greater gold–chitin affinity was achieved when a precipitation step was used. A more negative ΔG^0 value was found at 298 K using the AP solution, indicating that under these conditions, the biosorption was more spontaneous and favorable. The negative values of ΔS^0 revealed that the system was well ordered after the biosorption, and the negative ΔH^0 values indicated that the biosorption of gold on chitin was an exothermic process. Based on the magnitude of ΔH^0 , it could be inferred that the

Table 4
Thermodynamic parameters for the biosorption of gold by chitin.

T (K)	BP solution				AP solution			
	$\rho_w K_D$	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\rho_w K_D$	ΔG^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
298	103.9	-11.5	-84.5	-0.24	250.8	-13.7	-92.3	-0.26
308	59.8	-10.5			258.1	-14.2		
318	12.2	-6.60			22.3	-8.2		
328	5.5	-4.6			12.6	-6.9		

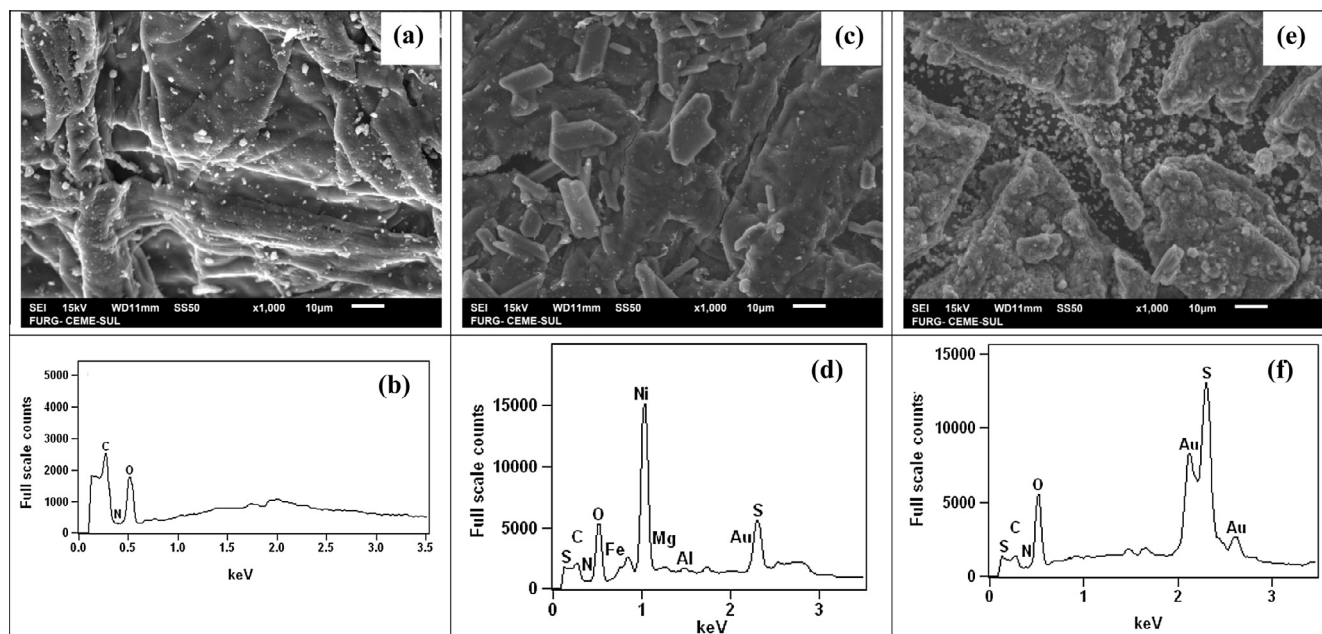


Fig. 7. SEM images and EDS spectra of chitin before the biosorption operation (a and b), with biosorption before precipitation (method 1) (c and d), and with biosorption after precipitation (method 2) (e and f).

biosorption process was due to chemisorption (Dotto et al., 2015b; Saucier et al., 2015).

3.7. SEM and EDS interpretations

Fig. 7 shows SEM images and EDS spectra of chitin before the biosorption operation (a and b), with gold biosorbed before precipitation (method 1) (c and d), and with gold biosorbed after precipitation (method 2) (e and f).

The typical rigid and non-porous structure of chitin can be seen in Fig. 7a. The common elements present in the chitin structure were C, N, and O (Fig. 7b). The textural characteristics of the chitin were modified after the biosorption operation (Fig. 7c and e), probably as a result of the interactions between chitin and the compounds present in the leachate solutions. In the case of the chitin with gold biosorbed from the BP solution, the chitin surface was loaded with elements including S, which was probably derived from the thiourea, ferric sulfate, or sulfuric acid used in the leaching operation, as well as Fe, Ni, Mg, Al, and Au, which were leached from the DCM pins (Fig. 7d). This confirmed the strong competition for the chitin biosorption sites and corroborated the lower gold biosorption capacity of the chitin when the BP solution was used. On the other hand, chitin used for biosorption of gold from the AP solution (method 2) presented only S and Au on the surface (Fig. 7f), showing that several different species were removed in the precipitation step. Consequently, there was lower competition for the biosorption sites of chitin, and gold biosorption was improved (see Fig. 6 and Table 3).

4. Conclusions

In this research, gold was leached from discarded computer microprocessors and was recovered by biosorption with chitin. The biosorption was studied using the leachate solutions obtained before (BP) and after (AP) a precipitation step. For both solutions, the kinetic data could be described by the general order model, and the equilibrium data were in agreement with the BET model. The biosorption process was spontaneous, favorable, and exothermic. Biosorption capacity and gold recovery values were higher when the AP solution was used. SEM and EDS analyses confirmed that several species were removed from the leachate solution in the precipitation step. It could therefore be concluded that precipitation followed by biosorption (method 2 in Fig. 1) provided the most efficient recovery of gold. Using this procedure, the biosorption capacity was 58 mg g⁻¹ and about 80% of the gold present in the solution was recovered. These findings open the door to an alternative and promising way of recovering gold from WEEE using waste biological material.

Acknowledgements

The authors are grateful to CAPES (Brazilian Agency for Improvement of Graduate Personnel), CNPq (National Council of Science and Technological Development), and FAPERGS (Rio Grande do Sul State Research Support Foundation) for financial support. The authors would also like to thank CEME-SUL/FURG (Electron Microscopy Center, Federal University of Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brazil) for the scanning electron microscopy images.

References

- Abidin, M.A.Z., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Adam, S.H., Kamarudin, N.H.N., 2013. Recovery of gold(III) from an aqueous solution onto a *durio zibethinus* husk. *Biochem. Eng. J.* 54, 124.
- Adhikari, B.B., Gurung, M., Alam, S., Tolnai, B., Inoue, K., 2013. Kraft mill lignin – a potential source of bio-adsorbents for gold recovery from acidic chloride solution. *Chem. Eng. J.* 231, 190.
- Alencar, W.S., Lima, E.C., Royer, B., dos Santos, B.D., Calvete, T., da Silva, E.A., Alves, C.N., 2012. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.* 47, 513.
- Ali, I., 2010. The quest for active carbon adsorbent substitutes: inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. *Sep. Purif. Rev.* 39, 95.
- Ali, I., 2012. New generation adsorbents for water treatment. *Chem. Rev.* 112, 5073.
- Ali, I., 2014. Water treatment by adsorption columns: evaluation at ground level. *Sep. Purif. Rev.* 43, 175.
- Ali, I., Asim, M., Khan, T.A., 2012. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J. Environ. Manage.* 113, 170.
- Al-Sagheer, F.A., Al-Sughayer, M.A., Muslim, S., Elsabee, M.Z., 2009. Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf. *Carbohydr. Polym.* 77, 410.
- Bertuol, D.A., Calgaro, C.O., Tanabe, E.H., 2015a. Acid and alkaline leaching. In: Veit, H.M., Moura Bernardes, A. (Eds.), *Electronic Waste, Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering*. Springer International Publishing, Switzerland.
- Bertuol, D.A., Toniasso, C., Jiménez, B.M., Meili, L., Dotto, G.L., Tanabe, E.H., Aguiar, M.L., 2015b. Application of spouted bed elutriation in the recycling of lithium ion batteries. *J. Power Sources* 275, 627.
- Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., Veglio, F., 2014. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Manage.* 34, 2581.
- Dotto, G.L., Vieira, M.L.G., Pinto, L.A.A., 2012. Kinetics and mechanism of tartrazine adsorption onto chitin and chitosan. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 6862.
- Dotto, G.L., Rosa, G.S., Moraes, M.A., Weska, R.F., Pinto, L.A.A., 2013. Treatment of chitin effluents by coagulation–flocculation with chitin and aluminum sulfate. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 50.
- Dotto, G.L., Santos, J.M.N., Rodrigues, I.L., Rosa, R., Pavan, F.A., Lima, E.C., 2015a. Adsorption of Methylene Blue by ultrasonic surface modified chitin. *J. Colloid Interface Sci.* 446, 133.
- Dotto, G.L., Sharma, S.K., Pinto, L.A.A., 2015b. Biosorption of organic dyes: research opportunities and challenges. In: Sharma, S.K. (Ed.), *Green Chemistry for Dyes Removal from Waste Water: Research Trends and Applications*. John Wiley & Sons, Beverly.
- Ebadi, A., Soltan, M.J.S., Khudiev, A., 2009. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15, 65.
- Ei-Khaiary, M.I., Malash, G.F., 2011. Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy* 105, 314.
- Fan, R., Xie, F., Guan, X., Zhang, Q., Luo, Z., 2014. Selective adsorption and recovery of Au(III) from three kinds of acidic systems by persimmon residual based biosorbent: a method for gold recycling from e-wastes. *Bioresour. Technol.* 163, 167.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *Z. Phys. Chem.* A57, 358.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D., 1960. Studies in adsorption part XI: a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.* 1, 3973.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echil, P., Joy, D.C., Romig Jr., A.D., Lyman, C.E., Fiori, C., Lifshin, E., 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, New York.
- Goosey, M., 2012. The material of WEEE. In: Goodship, V., Stevels, A. (Eds.), *Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) Handbook*. Elsevier, Amsterdam.
- Hao, X., Quach, L., Korah, J., Spieker, W.A., Regalbutto, J.R., 2004. The control of platinum impregnation by PZC alteration of oxides and carbon. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 219, 97.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Proc. Saf. Environ. Protec.* 76, 332.
- Hong, J., Shi, W., Wang, Y., Chen, W., Li, X., 2015. Life cycle assessment of electronic waste treatment. *Waste Manage.* 38, 357.
- Jayakumar, R., Prabaharan, M., Nair, S.V., Tamura, H., 2010. Novel chitin and chitosan nanofibers in biomedical applications. *Biotechnol. Adv.* 28, 142.
- Jing-Ying, L., Xiu-Li, X., Wen-Quan, L., 2012. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Manage.* 32, 1209.
- Kiddee, P., Naidu, R., Wong, M.H., 2013. Electronic waste management approaches: an overview. *Waste Manage.* 33, 1237.
- Kwak, I.S., Yun, Y.S., 2010. Recovery of zero-valent gold from cyanide solution by a combined method of biosorption and incineration. *Bioresour. Technol.* 101, 8587.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kung. Svenska Vetenskap.* 24, 1.
- Liu, Y., 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *J. Chem. Eng. Data* 1981, 54.
- Milonjić, S.K., 2007. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Serb. Chem. Soc.* 72, 1363.
- Ni, K., Lu, Y., Wang, T., Shi, Y., Kannan, K., Xu, L., Li, Q., Liu, S., 2013. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in China: policies and recommendations for sound management of plastics from electronic wastes. *J. Environ. Manage.* 115, 114.
- Ocampo-Pérez, R., Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J.J., 2012. Kinetic study of tetracycline adsorption on sludge derived adsorbents in aqueous phase. *Chem. Eng. J.* 213, 88.
- Park, S.I., Kwak, I.S., Bae, M.A., Mao, J., Won, S.W., Han, D.H., Chung, Y.S., Yun, Y.S., 2012. Recovery of gold as a type of porous fiber by using biosorption followed by incineration. *Bioresour. Technol.* 104, 208.
- Petter, P.M.H., Veit, H.M., Bernardes, A.M., 2014. Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cell phones. *Waste Manage.* 34, 475.
- Saucier, C., Adebayo, M.A., Lima, E.C., Cataluña, R., Thue, P.S., Prola, L.D.T., Puchana-Rosero, M.J., Machado, F.M., Pavan, F.A., Dotto, G.L., 2015. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *J. Hazard. Mater.* 289, 18.
- Silverstein, R.M., Webster, F.X., Kiemle, D.J., 2007. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. Wiley, New York.
- Sun, Z.H.I., Xiao, Y., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G., Yang, Y., 2015. Characterisation of metals in the electronic waste of complex mixtures of end-of-life ICT products for development of cleaner recovery technology. *Waste Manage.* 35, 227.
- Syed, S., 2012. Recovery of gold from secondary sources – a review. *Hydrometallurgy* 115–116, 30.
- Tomko, G., McDonald, K.M., 2013. Environmental fate of hexabromocyclododecane from a new Canadian electronic recycling facility. *J. Environ. Manage.* 114, 324.
- Ubalini, S., Fornari, R.M., Abbruzzese, C., 1998. An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy* 48, 113.
- Wang, R., Xu, Z., 2014. Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review. *Waste Manage.* 34, 1455.
- Wong, M.H., Wu, S.C., Deng, W.J., Yu, X.Z., Luo, Q., Leung, A.O.W., Wong, C.S.C., Luksemburg, A.S., Wong, A.S., 2007. Export of toxic chemicals – a review of the case of uncontrolled electronic-waste recycling. *Environ. Poll.* 149, 131.
- Zhang, H., Jeffery, C.A., Jeffrey, M.I., 2012. Ion exchange recovery of gold from iodine–iodide solutions. *Hydrometallurgy* 125–126, 69.