



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Iago de Souza Reis

**Desenvolvimento de silsesquioxanos organofuncionalizados aplicados à
adsorção seletiva de metais nobres do lixo eletrônico**

Florianópolis

2026

Iago de Souza Reis

**Desenvolvimento de silsesquioxanos organofuncionalizados aplicados à
adsorção seletiva de metais nobres do lixo eletrônico**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Adolfo Horn Jr., Dr.
Coorientador: Prof. Eduardo S. Chaves, Dr.

Florianópolis

2026

Reis, Iago de Souza

Desenvolvimento de silsesquioxanos organofuncionalizados aplicados à adsorção seletiva de metais nobres do lixo eletrônico / Iago de Souza Reis ; orientador, Adolfo Horn Junior, coorientador, Eduardo Sidinei Chaves, 2026.

115 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2026.

Inclui referências.

1. Química. 2. Adsorção dinâmica. 3. Adsorção de Au. 4. Eletroeletrônicos da linha verde. 5. Mineração urbana. I. Horn Junior, Adolfo. II. Chaves, Eduardo Sidinei. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Iago de Souza Reis

**DESENVOLVIMENTO DE SILSESQUIOXANOS ORGANOFUNCIONALIZADOS APLICADOS À
ADSORÇÃO SELETIVA DE METAIS NOBRES DO LIXO ELETRÔNICO**

O presente trabalho, em nível de doutorado, foi avaliado e aprovado em 05 de dezembro de 2025 por banca examinadora composto pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Profa. Dra. Patrícia Bulegon Brondani
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Alexandre Luis Parize
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para a obtenção do título de Doutor em Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química - UFSC

Prof. Dr. Adolfo Horn Júnior – Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis
2026

Agradecimentos

A realização deste trabalho de doutorado só foi possível graças ao apoio de inúmeras pessoas e instituições.

À minha mãe, pelo amor e por tudo que sou; à minha família e aos amigos que, mesmo distantes de Florianópolis, sempre estiveram presentes com apoio e incentivo; e aos amigos que aqui fiz, que se tornaram minha rede de apoio nos momentos mais difíceis e compartilharam comigo as maiores alegrias. A todos, minha profunda gratidão.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Adolfo, e ao meu coorientador, Prof. Eduardo, pela confiança, pela oportunidade de trabalhar em seus laboratórios, pelos conselhos e sugestões sempre valiosos e, sobretudo, pelo exemplo de profissionais e seres humanos que são. À Profa. Christiane, Prof. Bruno, Profa. Tatiane e Prof. Daniel, pelos momentos de convivência e aprendizado no cotidiano do laboratório, deixo também meu sincero agradecimento. Estendo minha gratidão aos demais professores e técnicos do Departamento de Química da UFSC, cujo suporte foi essencial.

Aos colegas de laboratório e pesquisa, agradeço pelo companheirismo, pela dedicação, pela inteligência compartilhada e pelo café, que juntos tornaram a jornada de trabalho mais leve e produtiva.

Sou grato ao Instituto de Química da UNESP pela colaboração com as análises de RMN no estado sólido, que enriqueceram este trabalho.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para essa trajetória árdua e transformadora de fazer ciência na universidade, deixo aqui meu muito obrigado. Em especial, agradeço à população brasileira, financiadora da pesquisa por meio de seus impostos. Este trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, bem como do CNPq, que me concedeu a bolsa de doutorado, assim como o financiamento do projeto de processo 407747/2022-2, e também foi apoiado pela FAPESC (2021TR343) e pelo Governo Federal do Brasil.

Lista de figuras

Figura 1. Preço do grama de ouro em (a) Dólar americano; e (b) em Real brasileiro. Último valor registrado em 17/08/2025.	26
Figura 2. Exemplo esquemático de uma curva de ruptura.	29
Figura 3. Exemplo esquemático de uma curva de desorção.	30
Figura 4. Agentes sililantes comumente utilizados na modificação de superfícies de sílica.	36
Figura 5. Exemplos de modificações em agentes sililantes.	37
Figura 6. Rota sintética para obtenção de diferentes tipos de compostos com GPTMS.	38
Figura 7. Esquema geral de preparação de núcleos de sílica organofuncionalizadas.	39
Figura 8. Exemplos de POSSs condensados (a) total e (b) parcialmente.	40
Figura 9. Ligantes a serem obtidos e caracterizados.	43
Figura 10. Rota de síntese para a obtenção dos ligantes HL1-L3	49
Figura 11. Rota de síntese dos silsesquioxanos funcionalizados.	52
Figura 12. Exemplo de uma coluna de leito fixo contendo adsorvente (composto C3). O material adsorvente foi empacotado entre tampões de lã de vidro, conectores de Peek para conectar às tubulações da bomba peristáltica.	53
Figura 13. RMN ¹ H dos ligantes HL1-L3 em CDCl ₃ e estruturas moleculares propostas com atribuições aos prótons (a numeração sobre os sinais identifica os hidrogênios indicados nas estruturas).	57
Figura 14. Espectros de RMN ¹³ C e ²⁹ Si no estado sólido para os compostos (a) C1 , (b) C2 e (c) C3	59
Figura 15. Espectros de IV dos ligantes HL1-L3 e dos respectivos compostos C1-C3 em pastilha de KBr.	62
Figura 16. Proposta estrutural dos compostos C1 , C2 e C3 por meio da análise elementar de CHN, IV e RMN ¹³ C e ²⁹ Si.	64
Figura 17. TGA dos compostos (a) C1 , (b) C2 e (c) C3 mostrando as perdas de massa e derivada destas perdas.	66
Figura 18. Comportamento da concentração em solução dos elementos em relação ao pH. C _i de Au: 1 mg L ⁻¹ ; C _i dos demais elementos: 0,5 mg L ⁻¹ . Valores	

expressos em porcentagem de recuperação dos íons em solução, considerando como referência as concentrações obtidas em pH 2.....	74
Figura 19. Adsorção em batelada pelos adsorventes C1-C3 (10 mg), por 24 h em 10 mL de solução multielementar (5 mg L ⁻¹) em pH 3.....	75
Figura 20. (a) Curva de ruptura da solução multielementar (5 mg L ⁻¹) com C3 (20 mg) com fluxo de 1,5 mL min ⁻¹ ; e (b) dessorção utilizando água régia diluída (3%, v/v) como eluente com fluxo de 1,5 mL min ⁻¹	77
Figura 21. Curvas de ruptura de sistemas em (a) diferentes concentrações iniciais de Au (C _i = 5-25 mg L ⁻¹) com vazão fixa em 2,0 mL min ⁻¹ ; e (b) diferentes vazões (Q = 1,5-2,5 mL min ⁻¹) com concentração inicial de Au fixa em 15 mg L ⁻¹ ...	80
Figura 22. Recuperação de Au (a) em um ciclo de adsorção-dessorção utilizando diferentes concentrações de água régia; e (b) durante quatro ciclos de adsorção-dessorção em solução de água régia 10% (v/v).....	82
Figura 23. Espectros de IV do C3 , C3 depois de passar por solução de HCl pH 3, C3 depois de quatro ciclos de adsorção-dessorção e C3-Au	84
Figura 24. Curva de ruptura do lixiviado de e-lixo por C3 (20 mg) com vazão de 2,0 mL min ⁻¹	86
Figura 25. Análise de XPS do C3 antes e depois da adsorção do Au (C3-Au): (a) espectro completo; espectros em alta resolução de (b) Au 4f, (c) N 1s, (d) S 2p, e (e) O 1s. Em preto estão os dados experimentais e em azul a resultante das simulações.....	87
Figura 26. (a) Curva experimental da titulação potenciométrica do C3 ; e (b) distribuição das espécies do C3	90
Figura 27. Micrografias e espectros de EDS com mapeamento elementar das amostras (a) C3 e (b) C3-Au . As setas na imagem B indicam um dos pontos com contraste diferenciado no modo BSD, evidenciando a presença de Au.....	91
Figura 28. (a) Micrografia; (b) mapeamento elementar da amostra C3-Au , indicando a presença de ouro com morfologia hexagonal e triangular; e (c) espectro de EDS.....	92
Figura 29. Proposta de mecanismo de adsorção do Au(III) no C3	94

Lista de tabelas

Tabela 1. Comparação das condições operacionais e da capacidade máxima teórica de adsorção de Thomas relatadas na literatura para adsorção de íons de ouro em modo dinâmico.	32
Tabela 2. Parâmetros e condições para análise por ICP-MS	49
Tabela 3. Dados dos espectros de RMN ^1H dos ligantes HL1 , L2 e L3	58
Tabela 4. Dados dos espectros de RMN ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido dos compostos C1-C3	60
Tabela 5. Análise elementar CHN para os compostos C1 , C2 e C3	64
Tabela 6. Dados de perda de massa (%) pelo TGA. Em vermelho, nas estruturas, estão representadas as partes do composto que são perdidas naquela etapa. Em verde, as que foram perdidas nas etapas anteriores.	67
Tabela 7. Parâmetros da adsorção de ouro no estudo da variação de fluxo e concentração inicial.	81
Tabela 8. Concentração inicial (C_i) dos elementos do lixiviado do experimento de adsorção em leito fixo após diluição e ajuste do pH da solução.	85

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

APTES	3-aminopropiltrióxissilano
EEE	Equipamentos Elétricos e Eletrônicos
C1-C3	Compostos de silsesquioxanos funcionalizados, respectivamente, com os ligantes HL1-L3
CHN	Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia
ETR	Elementos Terras-Raras
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Chama
GPTMS	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
HL1	(2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
IV	Espectroscopia na região do infravermelho
L2	<i>Bis</i> (2-piridilmetil)amina
L3	(2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
REEE	Resíduos de equipamentos eletroeletrônicos
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
TGA	Análise Termogravimétrica
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Sumário

Agradecimentos	V
Lista de figuras	VI
Lista de tabelas	VIII
Lista de abreviaturas, siglas e símbolos.....	IX
Sumário	10
Resumo	12
Abstract	14
1. Introdução	16
2. Revisão da literatura	19
2.1 Minerações tradicional e urbana	19
2.2 Lixo eletrônico (e-lixo)	20
2.3 Metais críticos no e-lixo e estratégias de recuperação seletiva.....	24
2.4 Processo de adsorção e adsorventes	27
2.5 Silicatos organofuncionalizados	35
3. Objetivos	43
3.1 Objetivo geral	43
3.2 Objetivos específicos.....	43
4. Materiais e métodos	45
4.1 Solventes e reagentes.....	45
4.2 Métodos de instrumentação	45
4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho - IV	45
4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN	46
4.2.3 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio - CHN.....	46
4.2.4 Análise Termogravimétrica - TGA.....	46
4.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X - XPS.....	47
4.2.6 Titulação Potenciométrica	47
4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV-EDS.....	47
4.2.8 Espectrometria de Absorção Atômica por Chama - FAAS.....	48

4.2.9	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-MS	48
4.3	Síntese dos Ligantes	49
4.3.1	Síntese do (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina (HL1)	50
4.3.2	Síntese do <i>bis</i> (2-piridilmetil)amina (L2).....	50
4.3.3	Síntese do (2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina (L3)	51
4.4	Síntese dos silsesquioxanos funcionalizados.....	51
4.5	Estudos de adsorção e dessorção	52
4.5.1	Avaliação da variação da concentração de metais em função do pH.....	52
4.5.2	Adsorção em batelada	52
4.5.3	Adsorção e dessorção em fluxo em coluna de leito fixo	53
4.6	Estudos de reusabilidade do adsorvente e ciclos de recuperação de ouro	54
4.7	Extração e adsorção de metais de amostra de e-lixo e aplicação do sistema de adsorção no lixiviado	54
5.	Resultados e Discussões	56
5.1	Caracterização dos ligantes e silsesquioxanos	56
5.1.1	Caracterização por ressonância magnética nuclear	56
5.1.2	Caracterização por infravermelho	60
5.1.3	Caracterização por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	63
5.1.4	Caracterização por análise termogravimétrica.....	65
5.2	Estudos de adsorção e dessorção	73
5.2.1	Avaliação do efeito do pH sobre a concentração dos metais em solução	73
5.2.2	Adsorção em batelada	75
5.3	Estudos de adsorção e dessorção em fluxo em coluna de leito fixo ..	76
5.4	Estudos de reuso do adsorvente e ciclos de recuperação de ouro	82
5.5	Lixiviação de e-lixo e estudos de adsorção	84
5.6	Estudo e proposta de mecanismo de adsorção	86
6.	Conclusões	96
7.	Perspectivas.....	98
8.	Referências bibliográficas	99

Resumo

A produção de resíduos sólidos provenientes do descarte inadequado de aparelhos eletrônicos e elétricos (e-lixo), tem aumentado nos últimos anos. Esses resíduos podem conter metais tóxicos e/ou valiosos, como chumbo, estanho, cobalto, ouro, prata, níquel e cobre. Com vista ao desenvolvimento da mineração urbana, neste trabalho estudou-se a capacidade de poliedros oligoméricos de silsesquioxanos (POSSs) adsorverem metais presentes no e-lixo. Os POSSs são silicatos com altas estabilidades térmicas e químicas, alto grau de funcionalização e versátil modificação de superfície. Foram realizadas as sínteses e a caracterizações de três POSSs: dois inéditos (**C1** e **C3**) e um já descrito na literatura (**C2**). Os materiais possuem diferentes grupos quelantes (piridina, fenol, tiofeno), obtidos pela reação do glicidoxipropiltrimetoxisilano com aminas secundárias: (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina (**HL1**) para **C1**; *bis*(2-piridilmetil)amina (**L2**) para **C2**; (2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina (**L3**) para **C3**. Os compostos **C1-C3** foram sintetizados e caracterizados por IV, RMN ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido, CHN e TGA. Os resultados das análises corroboram a presença dos ligantes nas estruturas dos compostos e a predominância de sítios de Si T^3 . Por meio da análise CHN, os graus de funcionalização (**C1**: $2,09 \text{ mmol g}^{-1}$; **C2**: $1,50 \text{ mmol g}^{-1}$; **C3**: $1,68 \text{ mmol g}^{-1}$) foram calculados. Em estudos de adsorção em batelada, **C1** e **C3** foram mais seletivos do que **C2**. Em processo dinâmico (em coluna de leito fixo), **C3** exibiu seletividade excepcional para Au e Pd, com tempos de ruptura de 180 e 45 min, respectivamente. Este adsorvente teve uma das maiores capacidades de adsorção de Au, de 341 mg g^{-1} , já relatadas para adsorção em sistema dinâmico. A dessorção, realizada com água-régia diluída, mostrou ser específica para Au. A eficiência do sistema foi avaliada durante quatro ciclos de adsorção-dessorção, sendo observado a manutenção da capacidade de adsorção-dessorção. Técnicas como IV, XPS, titulação potenciométrica e MEV-EDS auxiliaram na compreensão do mecanismo de adsorção. Os dados sugerem que no processo de adsorção de Au(III), esta espécie sofre redução para Au(0). Esses resultados posicionam o **C3** como um candidato altamente promissor para aplicações em tecnologias sustentáveis e de alto desempenho para a recuperação seletiva de ouro presente em sistemas multimetálicos, combinando precisão molecular, escalabilidade operacional e relevância para a economia circular.

Palavras-chave: silsesquioxano, adsorção dinâmica, adsorção de Au, eletroeletrônicos da linha verde, mineração urbana.

Abstract

The production of solid waste from the improper disposal of electronic and electrical equipment (e-waste) has increased significantly in recent years. This waste can contain toxic and valuable metals, including lead, tin, cobalt, gold, silver, nickel, and copper. To develop urban mining methods, this study examined the ability of oligomeric silsesquioxane polyhedra (POSSs) to adsorb metals present in e-waste. POSSs are silicates known for their high thermal and chemical stability, a high degree of functionalization, and versatile surface modification capabilities. In this research, three POSSs were synthesized and characterized: two novel types (C1 and C3) and one previously described in the literature (C2). The synthesized POSSs compounds contain different chelating groups (pyridine, phenol, and thiophene) and were obtained by reacting glycidoxypropyltrimethoxysilane with secondary amines: (2-hydroxybenzyl-2-pyridylmethyl)amine (**HL1**) for **C1**, bis(2-pyridylmethyl)amine (**L2**) for **C2**, and (2-pyridylmethyl-2-thiophenylmethyl)amine (**L3**) for **C3**. The **C1-C3** compounds were characterized by FTIR, solid-state ^{13}C and ^{29}Si NMR, CHN elemental analysis, and TGA. The results confirmed the presence of the ligands in the structures and the predominance of Si T³ sites. Based on CHN analysis, the functionalization degrees were calculated as 2.09 mmol g⁻¹ for **C1**, 1.50 mmol g⁻¹ for **C2**, and 1.68 mmol g⁻¹ for **C3**. In batch adsorption experiments, **C1** and **C3** exhibited higher selectivity than **C2**. Under dynamic conditions (fixed-bed column), **C3** demonstrated exceptional selectivity for Au and Pd, with breakthrough times of 180 and 45 min, respectively. This adsorbent exhibited one of the highest Au adsorption capacities ever reported for dynamic systems, reaching 341 mg g⁻¹. Desorption performed using diluted aqua regia proved to be specific for Au. Under optimized conditions, the system was highly efficient in recovering Au from e-waste leachates, maintaining its performance over four adsorption–desorption cycles. Complementary techniques such as FTIR, XPS, Potentiometric Titration and SEM-EDS aided in understanding the adsorption mechanism. The data suggests that during Au(III) adsorption, the species is preferentially reduced to metallic Au(0). These results position **C3** as a highly promising candidate for sustainable, high-performance gold recovery technologies, combining molecular precision, operational scalability, and relevance to the circular economy.

Keywords: silsesquioxane, dynamic adsorption, gold adsorption, green-line electronic waste, urban mining.

1. Introdução

O processo de obtenção de elementos metálicos por meio da mineração, denominado de mineração tradicional, apresenta diversos problemas do ponto de vista ambiental. Minerais, que contêm metais de interesse, são recursos primários finitos e estão cada vez mais escassos. Além disso, a demanda energética para a exploração deles tem sido cada vez maior. Verifica-se também o constante aumento da área explorada, a qual usualmente não é recuperada, bem como o aumento da geração de resíduos. Tais características, fazem com que a mineração convencional, que segue o modelo econômico linear, tenha alto impacto ambiental, econômico e social [1].

Com a problemática estabelecida da mineração primária, a mineração urbana ganhou atenção substancial, principalmente por ser associada a economia circular [2]. Este modelo econômico traz uma forma de gerenciamento de cadeia de suprimentos em um circuito fechado, prevendo a redução do uso de recursos e incentivando a reciclagem e o reuso. Com a mineração urbana, tem-se a pretensão de recuperar elementos químicos de relevância econômica, ambiental e tecnológica contidos nos resíduos de matérias-primas, ou matérias-primas secundárias. Ao fechar o ciclo, a mineração urbana oferece uma alternativa atraente também ao gerenciamento de resíduos do final da cadeia linear, o que inclui os equipamentos elétricos e eletrônicos (EEE) obsoletos, também chamados de lixo eletrônico, e-lixo ou de resíduo eletrônico. Concomitantemente, a mineração urbana reduz a necessidade de material primário e estimula a circularidade na cadeia de suprimentos [3].

Segundo o Global E-Waste Monitor 2024, em 2022 foram gerados no mundo 62 milhões de toneladas de resíduos eletrônicos. Somente 22,3% desses resíduos foram formalmente reciclados [4]. No e-lixo, principalmente em telefones celulares e equipamentos de informática, são encontrados vários metais de importância econômica e ambiental, por conta da nobreza, do uso tecnológico e/ou do valor de mercado, assim como de potencial toxicidade [5]. Por exemplo, alguns elementos metálicos encontrados em placas de circuito impresso são: cobre (Cu), chumbo (Pb), alumínio (Al), zinco (Zn), níquel (Ni), ferro (Fe), estanho (Sn), antimônio (Sb), ouro (Au), prata (Ag), paládio (Pd) e cobalto (Co) [6,7]. Dentre destes, destaca-se o Au e Pd, que por conta das excelentes e únicas propriedades físicas, são amplamente

usados em várias indústrias, incluindo a médica [8], a química [9] e de eletrônicos [10]. No e-lixo, metais preciosos estão presentes em concentrações que são 25–250 vezes maiores do que seus respectivos minérios. Isso torna o lixo eletrônico uma fonte valiosa para recuperar metais de relevância econômica, tecnológica e ambiental por meio de vários processos de reciclagem [10].

Vários métodos têm sido descritos para recuperação de íons metálicos em solução, que incluem precipitação química [11], extração por solvente [12,13], acumulação eletrolítica [14], troca iônica [15,16], separação por membrana [17] e adsorção [18–20]. A tecnologia de adsorção é considerada uma tecnologia ambientalmente amigável e econômica para recuperar metais críticos devido à sua operação simples, baixo custo, pouco ou nenhum uso de reagentes/solventes orgânicos, eficiência e seletividade superiores para a remoção de compostos diluídos de águas residuais e/ou lixiviados [20,21]. Estes são sistemas proeminentes e amplamente utilizados com atrativos de operação flexível, condições de trabalho limpas e adsorventes que podem ser reutilizados [22–25]. Os processos de adsorção mais comumente estudados são o em batelada e o dinâmico, também chamado de adsorção contínua, ou em fluxo em coluna de leito fixo. Tipos diferentes de adsorventes têm sido desenvolvidos e estudados, como carvão ativado, biossorventes, materiais metal-orgânicos (MOFs), sílicas mesoporosas, resina de troca iônica e polímeros de alto peso molecular [25–28]. Os principais interesses com relação à aplicabilidade dos adsorventes são a capacidade de adsorção e a seletividade adsortiva.

O desenvolvimento de poliedros oligoméricos de silsesquioxanos (POSSs) tem possibilitado a obtenção de novos materiais que podem ser aplicados à processos de adsorção. Os POSSs são compostos híbridos orgânico-inorgânicos, caracterizados por apresentarem núcleo químico de fórmula RSi_xO_y . A presença de uma cadeia orgânica (R) no monômero permite um elevado grau de funcionalização [29], sendo que o grupo orgânico pode ser modificado para se obter uma maior capacidade adsortiva, bem como uma maior seletividade.

A adsorção seletiva é uma estratégia importante para a separação e purificação de substâncias em misturas e matrizes complexas. O tipo de grupos funcionais presentes na superfície dos POSSs pode aumentar a interação específica entre os adsorventes e os adsorvatos, bem como agir efetivamente em aplicações práticas [30,31]. A maioria dos trabalhos relatados na literatura utiliza processos de adsorção

de metais em sistema de batelada [31–33]. Este tipo de sistema tem validade e está comumente associado ao estudo preliminar de características do mecanismo do processo, por meio da utilização de pequenos volumes de soluções. Os experimentos em batelada são feitos em pequena escala e não são adequados para aplicação em escala industrial. Assim, os ensaios em fluxo (dinâmico) em coluna de leito fixo, além de fornecer parâmetros críticos à adsorção, são simples de operar e facilmente escalonados para processos industriais [33].

Portanto, POSSs com elevados graus de funcionalização e diferentes grupos funcionais podem ter alta capacidade de adsorção de metais de relevância econômica e/ou ambiental, bem como diferentes seletividades, sendo candidatos promissores para aplicações em tecnologias na recuperação de ouro, de alta relevância para a economia circular. Desta forma, este trabalho foi voltado à preparação de três POSSs cujas diferenças estão relacionadas aos grupos orgânicos presentes na estrutura. Os mesmos foram avaliados quanto à capacidade de adsorção de íons metálicos presentes em solução multielementar preparada em laboratório, usando o método da batelada. Um dos compostos (**C3**) foi selecionado para estudos em fluxo e os resultados revelaram que o material apresenta seletividade para adsorção de ouro e paládio, sendo que a dessorção é específica para ouro. Tal comportamento também se reproduziu em amostra proveniente de lixo eletrônico.

2. Revisão da literatura

2.1 Minerações tradicional e urbana

A mineração tradicional de metais tem sido, por séculos, a principal via de suprimento de matérias-primas para diversas indústrias, desde a construção civil até a produção de tecnologia de ponta. No entanto, esse modelo, inserido na lógica da economia linear - extrair, produzir, consumir e descartar - vem enfrentando sérios desafios técnicos, econômicos e ambientais [1].

Os depósitos minerais de alta qualidade, com alto teor mineral, facilidade de extração, maior pureza, composição simples e boa infraestrutura local estão se tornando cada vez mais escassos. Isso leva à exploração de jazidas de menor teor e maior profundidade [34]. Esse fato implica no aumento do consumo de energia, uso intensivo de água e produção de resíduos, elevando os custos operacionais e os impactos ambientais [35]. Além disso, a mineração tradicional está frequentemente associada à degradação do solo, contaminação de corpos de água, emissões de gases de efeito estufa e conflitos socioambientais nas regiões exploradas [36].

Do ponto de vista econômico e geopolítico, a dependência de poucos países detentores de reservas estratégicas gera vulnerabilidades na cadeia de suprimentos, especialmente em momentos de crise ou tensões comerciais. Esses fatores colocam em risco a segurança de abastecimento de materiais críticos, como elementos terras raras (ETR), Li, Cu e metais preciosos, essenciais para a transição energética e a transformação digital, como tem recentemente acontecido na relação Estados Unidos da América-Brasil [37].

Diante desse cenário, a mineração urbana surge como uma alternativa promissora, alinhada aos princípios da economia circular [2]. Ao invés de depender exclusivamente de recursos naturais virgens, a mineração urbana consiste na recuperação de metais e outros materiais valiosos a partir de resíduos eletrônicos, baterias, sucatas industriais e produtos em fim de vida útil. Essa abordagem não apenas reduz a pressão sobre os recursos naturais, como também contribui para a redução de resíduos sólidos e a mitigação dos impactos ambientais [3].

A mineração urbana amplia o conceito tradicional de exploração mineral ao considerar não apenas aterros sanitários, mas também diversos estoques

antropogênicos, como edifícios, infraestruturas, equipamentos industriais, produtos em uso ou descartados [38]. Esses materiais armazenados podem apresentar concentrações de elementos comparáveis ou até superiores às encontradas em jazidas naturais. Assim como na mineração convencional, é necessário extrair e processar esses estoques para viabilizar sua recuperação, sendo essencial que essa atividade gere retorno econômico. Nesse contexto, os resíduos de equipamentos eletroeletrônicos (REEE) foram os primeiros a receber destaque, devido ao seu elevado conteúdo de metais valiosos e ETRs [39].

Além dos benefícios para o meio ambiente, a mineração urbana pode gerar novas oportunidades econômicas, promover a inovação tecnológica e estimular cadeias produtivas mais sustentáveis e regionais [35]. A revalorização de resíduos como fonte de matérias-primas contribui para aumentar a resiliência econômica e reduzir a dependência de mercados externos, favorecendo uma economia mais circular, inclusiva e sustentável [40].

De acordo com os princípios da economia circular, busca-se substituir o modelo linear tradicional, que é baseado na lógica de "extrair, produzir e descartar", por estratégias que valorizem a manutenção dos produtos em uso pelo maior tempo possível, por meio da reutilização, reparo e remanufatura. Além disso, promove-se a incorporação de matérias-primas secundárias nos ciclos produtivos, o que contribui para a redução de resíduos e abre novas possibilidades de crescimento econômico e criação de empregos [39].

Portanto, a transição da mineração tradicional para modelos econômicos circulares, como a mineração urbana, representa não apenas uma necessidade diante dos limites do planeta, mas também uma oportunidade estratégica para garantir o suprimento responsável de recursos no século XXI.

2.2 Lixo eletrônico (e-lixo)

De acordo com Global E-Waste Monitor 2024, a geração global de resíduos eletrônicos em 2022 atingiu a marca de 62 milhões de toneladas, o que equivale a aproximadamente 7,8 kg por habitante. Desse total, apenas 22,3% foram oficialmente coletados e reciclados de forma ambientalmente segura, enquanto a maior parte foi descartada sem qualquer reaproveitamento. Estima-se que os materiais presentes nesse e-lixo, como metais preciosos e ETRs, representem um valor econômico de

US\$ 62 bilhões que, em grande parte, foi simplesmente desperdiçado. Com um crescimento anual de mais de 2,6 milhões de toneladas, o volume de e-lixo deve alcançar 82 milhões de toneladas até 2030, ao mesmo tempo em que a taxa de reciclagem tende a cair para menos de 20%, caso medidas não sejam adotadas. Esse cenário revela um desequilíbrio crescente entre geração e reaproveitamento, evidenciando a necessidade urgente de estratégias eficazes para a recuperação de metais a partir do e-lixo [4].

A inovação tecnológica impulsionou a obsolescência programada, o que aumenta a demanda por eletrônicos, ao mesmo tempo em que contribui para uma maior geração de resíduos [41]. Um fato intrigante é que os produtos eletrônicos são descartados antes mesmo de seu fim de vida. Uma grande parte desses produtos eletrônicos acaba em aterros sanitários ou são incinerados em um processo de conversão de resíduos em energia [42].

Além da preocupação econômica, há uma questão de saúde pública. Considerados uma classe de poluentes inorgânicos, a toxicidade dos metais potencialmente tóxicos para organismos vivos tem chamado a atenção do mundo. Isso se deve à crescente capacidade de dissolução na água dos mesmos, quando descarregados direta ou indiretamente, e à tendência de apresentarem bioacumulação na cadeia alimentar o que resulta no aumento da sua concentração em sistemas vivos [43]. Observa-se que estes poluentes podem ser bioacumulados, o que leva a uma variedade de efeitos tóxicos em uma diversidade de tecidos e órgãos do organismo contaminado, afetando atividades celulares básicas, como o crescimento, a proliferação, a diferenciação, processos de reparação de danos e apoptose. Isso se dá após a exposição, que em geral acontece, pela água, ar e/ou alimento [44]. Há crescente preocupação sobre a liberação indiscriminada de substâncias tóxicas em sistemas hídricos, principalmente, por conta das atividades antrópicas [26,45].

O gerenciamento inadequado de e-lixo representa um desafio crítico, especialmente em países em desenvolvimento da Ásia Meridional, como Índia e China, e em diversas regiões da África. Nessas localidades, o problema é agravado tanto pela geração interna quanto pela importação de lixo eletrônico proveniente de países desenvolvidos. Grande parte desses EEE é descartada de forma insegura, sem precauções adequadas, por meio de aterros sanitários inadequados ou queima a céu aberto, resultando em sérios impactos à qualidade da água e do ar. Embora

esse seja um problema enfrentado globalmente, nas nações em desenvolvimento ele é intensificado pela escassez de políticas públicas eficazes e pela ausência de investimentos suficientes para a implantação de infraestrutura adequada, como aterros controlados e tecnologias de tratamento ambientalmente seguras [42,46].

O comércio ilegal de e-lixo tem se consolidado como uma fonte significativa de lucro para organizações criminosas transnacionais, conforme alertam organismos como a ONU e a Organização Mundial das Alfândegas. Boa parte desse material é exportada de maneira fraudulenta, disfarçada como equipamentos reutilizáveis, e destinada principalmente a países da África e da Ásia. Nesses locais, os resíduos são frequentemente queimados ou desmontados sem qualquer controle ambiental, com o objetivo de recuperar metais valiosos, como Cu e Au. Essa prática não apenas alimenta redes ilícitas organizadas, mas também contribui para a degradação ambiental e para a exposição de populações vulneráveis a substâncias tóxicas. Quando barradas, embarcações costumam desativar os sistemas de navegação (“desligam os faróis”) e descarregar o material no mar. Esses resíduos são difíceis de reciclar devido à sua composição complexa, incluindo, além dos metais, plásticos e elementos que não podem ser facilmente separados e reciclados. Mesmo os países desenvolvidos não possuem infraestruturas adequadas de gerenciamento de lixo eletrônico [47].

No Brasil, o lixo eletrônico é agrupado em quatro linhas (categorias) de acordo com a classificação da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial: (i) linha marrom, (ii) linha verde, (iii) linha branca e (iv) linha azul. A linha marrom abrange equipamentos elétricos e eletrônicos de médio porte (pesando entre 1 e 35 kg) com vida útil entre 5 e 13 anos, compostos principalmente de plástico e vidro, compreendendo televisores (de tubo, LCD, LED e plasma), monitores de computador, aparelhos de DVD e VHS, filmadoras e equipamentos de áudio. A linha branca compreende equipamentos de grande porte (entre 30 e 70 kg) com vida útil entre 10 e 15 anos, como geladeiras e máquinas de lavar. A linha verde inclui equipamentos de pequeno porte (entre 0,09 e 30 kg) como notebooks e celulares, que têm vida útil de 2 a 5 anos e são compostos de metais e plástico. A linha azul também inclui equipamentos de pequeno porte (entre 0,5 e 5 kg), como furadeiras e liquidificadores, que possuem vida útil maior, de 10 a 12 anos, e composição principal de plástico [48,49].

Ao comparar as abordagens de mineração urbana adotadas na Europa e no Brasil, nota-se que, embora ambos compartilhem o objetivo da sustentabilidade, os fatores que conferem urgência ao tema e os elementos que o motivam se manifestam de maneiras distintas. Na Europa, a escassez de recursos naturais, a existência de regulamentações ambientais rigorosas e o interesse em liderar a transição para uma economia circular fazem da mineração urbana uma estratégia central para garantir o acesso a materiais críticos e reduzir a dependência de importações. Somam-se a isso a crescente conscientização dos consumidores e a pressão por práticas comerciais mais responsáveis, que impulsionam a recuperação de materiais como uma prioridade estratégica para a competitividade industrial e a segurança no abastecimento. No Brasil, por outro lado, embora o país disponha de vastas reservas minerais, enfrenta o desafio de equilibrar o desenvolvimento econômico com a aplicação efetiva de sua legislação ambiental, que ainda apresenta lacunas e dificuldades em sua fiscalização. A exploração desordenada e os impactos ambientais associados à mineração tradicional impõem elevados custos sociais e ecológicos. Nesse contexto, a mineração urbana surge como uma alternativa necessária para promover o desenvolvimento sustentável, reduzir desigualdades sociais e preservar o extenso patrimônio natural brasileiro [50].

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (Lei nº 12.305/2010) representou um marco na legislação ambiental brasileira ao estabelecer diretrizes para a gestão integrada e o gerenciamento adequado dos resíduos, com ênfase na responsabilidade compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos. No contexto dos resíduos eletroeletrônicos, a lei prevê a implantação de sistemas de logística reversa, nos quais fabricantes, importadores, distribuidores, comerciantes e consumidores devem atuar conjuntamente para garantir o retorno e a destinação ambientalmente correta desses materiais. A norma também estabelece uma hierarquia de prioridades, que vai da não geração até a disposição final, favorecendo práticas como a reutilização e a reciclagem. Dessa forma, a PNRS oferece uma base legal essencial para fomentar a economia circular no país, promovendo a recuperação de recursos de alto valor presentes no e-lixo e contribuindo para a redução da dependência de matérias-primas virgens, além de mitigar os impactos socioambientais do descarte inadequado [51].

Em 2023, os maiores geradores de e-lixo do mundo foram a China (12.066 kt), os Estados Unidos (7.188 kt) e a Índia (4.137 kt). No entanto, os índices de reciclagem

variam significativamente entre eles: enquanto os EUA reciclam 56% de seus resíduos eletrônicos, a China recicla apenas 16% e a Índia apenas 1%. O Brasil ocupa a quinta posição no ranking global, com uma geração de 2.443 kt de e-lixo e uma taxa de reciclagem de apenas 3%. Em contraste, países europeus se destacam pela eficiência na gestão desses resíduos: a Polônia recicla 81% de seus 517 kt gerados, enquanto Áustria e Finlândia atingem 76% de reciclagem, com volumes mais modestos, 175 kt e 118 kt, respectivamente [5].

2.3 Metais críticos no e-lixo e estratégias de recuperação seletiva

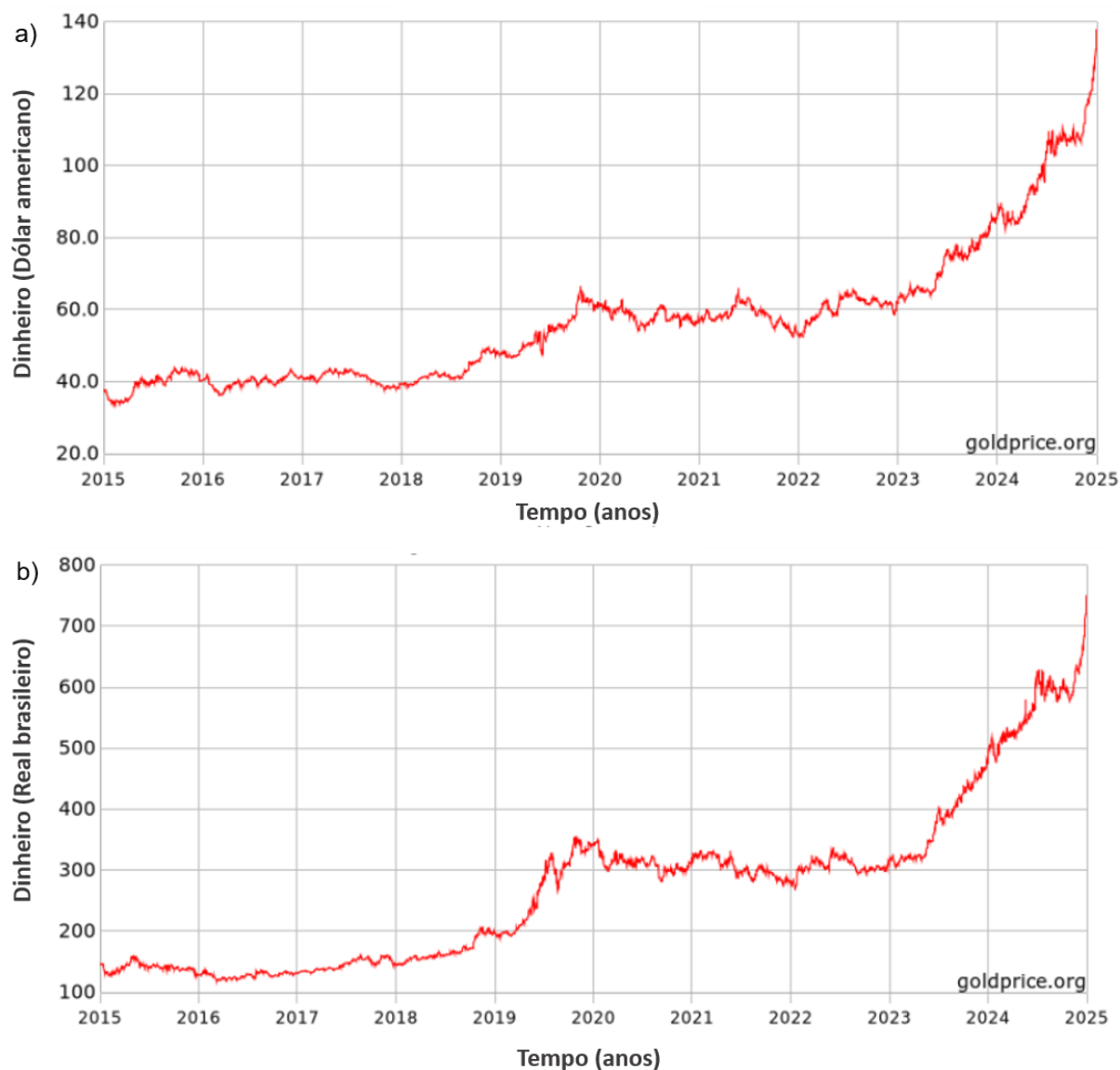
No e-lixo, principalmente aqueles da linha verde representados por aparelhos celulares e equipamentos de informática, são encontrados vários metais que têm importância econômica e ambiental, por conta do alto valor agregado, escassez, aplicabilidade tecnológica assim como potencial toxicidade [5,48]. Dentre os componentes do e-lixo, destacam-se as placas de circuito impresso (PCBs). Todos os aparelhos eletrônicos e a maioria dos equipamentos elétricos possuem PCBs como parte central, que controlam o funcionamento dos equipamentos [52]. Elas representam faixa de 3-10% do volume, mas contêm até 30% de metais [53,54]. Majoritariamente são compostas pelos elementos Cu, Pb, Al, Zn, Ni, Fe, Sn, Sb, Au, Ag, Pd e Co [7,55]. Dentre estes, o Au e o Pd são os que apresentam maior valor agregado. Por conta das excelentes e únicas propriedades físicas de elementos nobres como o Au e Pd, eles são amplamente usados em várias indústrias (médica, química, de eletrônicos) [8,9,55].

No e-lixo, metais preciosos estão presentes em concentrações que são 25–250 vezes maiores do que as de seus respectivos minérios. Isso torna o lixo eletrônico um recurso crítico para recuperar metais valiosos por meio de vários processos de reciclagem [10]. Tendo em vista a demanda geral por metais críticos (metais comuns, preciosos e de ETRs) para a produção de novos EEE, o e-lixo tem sido considerado uma fonte secundária [55].

O ouro é um metal precioso de alto valor econômico, por conta da nobreza e propriedades deste metal, assim como pela baixa disponibilidade dele na crosta terrestre. Além de ser usado como moeda e na manufatura de joias, ele é utilizado de forma extensa na indústria tecnológica e eletrônica, que inclui o uso na fabricação de dispositivos elétricos e eletrônicos [56]. No Brasil, uma maior fiscalização no combate

à extração e venda ilegais de ouro resultou em uma queda de 84% da produção deste metal nos garimpos, no período de janeiro a julho de 2024 em comparação ao mesmo período em 2022. O início da queda já havia sido notado entre 2022 e 2023, com a redução de 45% da produção, equivalente a 14 toneladas de Au ou R\$ 4,3 bilhões [57]. A escassez de Au no mundo tem gerado uma “corrida do ouro”. Isto tem feito com que países estejam até em negociações controversas sobre mineração em alto mar. A comunidade científica teme que a possível “corrida por metais preciosos” sob os oceanos possa ter consequências devastadoras para a vida marinha [58]. Nos últimos 10 anos, o preço do ouro tem aumentado constantemente, conforme mostrado na Figura 1. Durante este período, o menor valor registrado, em Real (Figura 1b), foi de R\$ 118,73 por grama do metal, e o maior de R\$ 750,74 (dia 18/10/2025); um aumento de R\$ 632,01 (532,2%) [59]. Portanto, é de extrema importância o desenvolvimento de sistemas ambientalmente amigáveis de obtenção do Au. Neste aspecto, a recuperação deste elemento de materiais eletrônicos apresenta um grande interesse econômico e ambiental.

Figura 1. Preço do grama de ouro em (a) Dólar americano; e (b) em Real brasileiro. Último valor registrado em 17/10/2025.



Adaptado de [59].

Uma das técnicas muito utilizadas para esse propósito é a lixiviação. A recuperação de metais por meio dela pode ser utilizada como etapa única, embora com baixa seletividade, ou como etapa inicial em processos mais seletivos [60,61]. A lixiviação representa a etapa fundamental do processo na hidrometalurgia, na qual os metais presentes em materiais sólidos são dissolvidos e transferidos para uma solução aquosa por meio da ação de um agente lixiviante [62]. A água régia tem sido utilizada como um agente de lixiviação essencial para a recuperação de metais preciosos a partir de matérias-primas secundárias. Isso se deve à sua implementação simples, viabilidade econômica e cinética de lixiviação rápida [7,63]. Após o processo de lixiviação, o metal deve ser recuperado do meio. Vários métodos foram

desenvolvidos e aplicados para recuperação de íons metálicos de soluções, que incluem precipitação química [11], extração por solvente [12,13], acumulação eletrolítica [14], troca iônica [15,16], separação por membrana [17] e adsorção [18–20], por exemplo.

2.4 Processo de adsorção e adsorventes

A tecnologia de adsorção é amplamente reconhecida como uma alternativa ambientalmente sustentável e economicamente viável para a recuperação de metais críticos, destacando-se por sua operação simples, potencial baixo custo, uso reduzido ou inexistente de reagentes/solventes orgânicos e elevada eficiência e seletividade na remoção de compostos diluídos em águas residuais e lixiviados [20,21].

A adsorção, enquanto processo de separação de misturas, é amplamente aplicada tanto na economia industrial, no tratamento de efluente [64] e em sistemas de separação de gases [65], assim como na liberação controlada de fármacos [66] e em atividades do cotidiano, no uso de filtros de água de carvão ativado [67], em sachês dessecantes com sílica gel [68] e em máscaras de proteção contra agentes químicos [69]. É um fenômeno de transferência de massa. Essa operação baseia-se na capacidade de determinados sólidos (adsorventes) de concentrar na superfície deles preferencialmente certas substâncias (adsorvatos) presentes em soluções líquidas ou gasosas. Dessa forma, ao colocar o fluido em contato com esses sólidos, é possível atingir objetivos como a purificação ou separação de componentes específicos. Este processo é realizado até que o equilíbrio seja estabelecido entre a quantidade da espécie presente em solução e no adsorvente [70,71].

Há vários tipos de adsorventes e basicamente dois tipos de adsorção são mais estudados: em batelada e em fluxo em coluna de leito fixo [72–75]. A adsorção em batelada realiza, possivelmente, a forma mais simples de promover o contato entre a solução e o adsorvente. O processo acontece em recipiente fechado com agitação. Nesse método, uma quantidade fixa de adsorvente é adicionada a um volume de solução contendo o soluto dissolvido (adsorvato). A agitação é promovida para garantir a suspensão completa das partículas de adsorvente e a homogeneidade da concentração do adsorvato em todo o sistema. Pode-se avaliar como a concentração do adsorvato em solução varia com o tempo. Assim, os dados coletados referem-se à evolução temporal da concentração do soluto na solução. Embora essa operação em

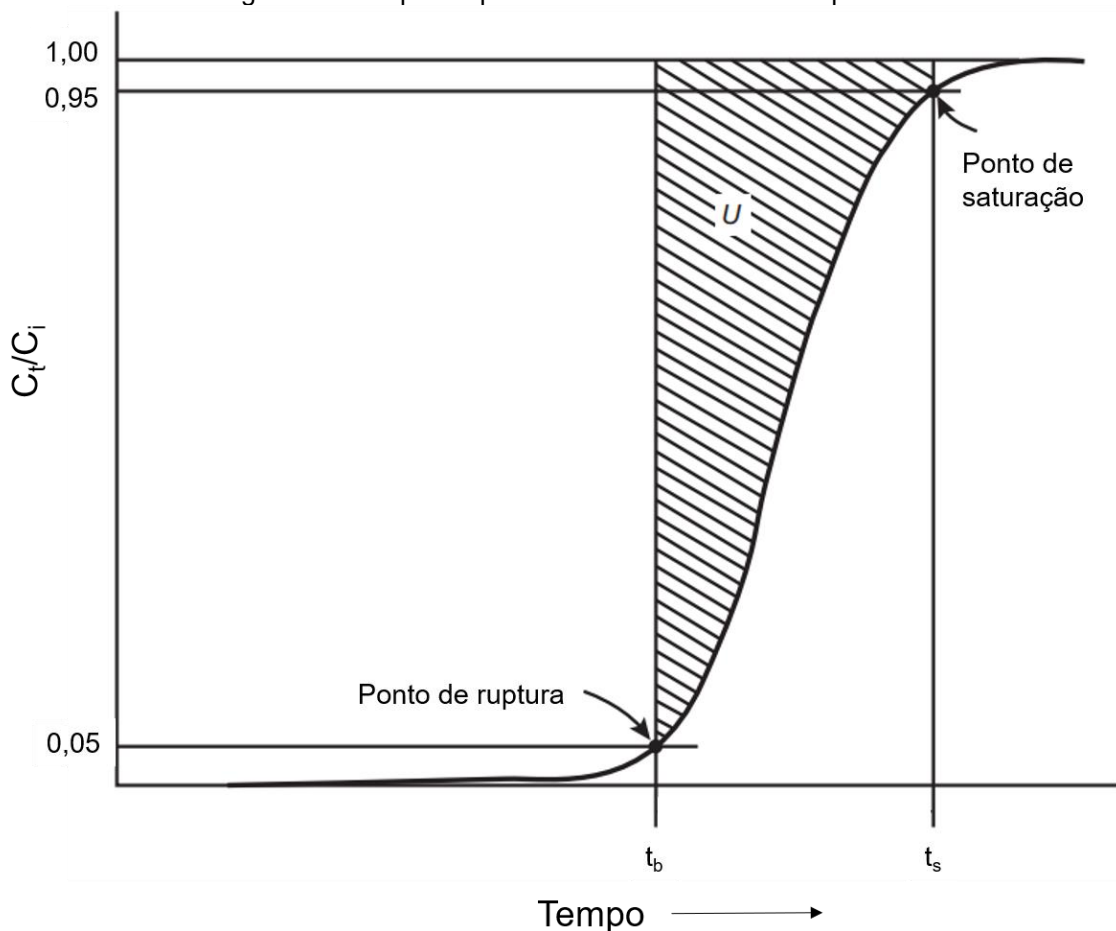
batelada não seja adequada para o tratamento de grandes volumes de solução, ela é amplamente utilizada na caracterização de novos materiais adsorventes para diversas aplicações [70].

A adsorção em leito fixo, que é um processo/sistema dinâmico e contínuo, consiste na passagem de uma solução através de uma coluna preenchida com adsorvente, sendo amplamente aplicada na remoção de contaminantes de soluções líquidas ou de vapores tóxicos e voláteis em correntes gasosas. Apesar de muitas vezes associada a processos contínuos (até certo ponto é mesmo), tecnicamente a adsorção em leito fixo, por natureza, é um processo descontínuo. Ao iniciar com adsorventes novos ou regenerados, ocorre a saturação progressiva desses materiais com o adsorvato, até o ponto em que a reativação (dessorção) se torna necessária e a operação é interrompida. No entanto, ao se empregar múltiplas colunas idênticas e organizar adequadamente as etapas de adsorção e regeneração, é possível estabelecer uma operação contínua [70].

A Figura 2 apresenta como a adsorção em fluxo em coluna de leito fixo é esquematizada. A solução contendo o adsorvato, de concentração inicial C_i , é inserida pela entrada da coluna. O adsorvato é adsorvido mais rápida e efetivamente pelas camadas superiores do adsorvente durante o estágio inicial das operações. Ao mensurar a concentração no tempo, C_t , da solução efluente (residual), observa-se que, inicialmente, ela está isenta do soluto (adsorvato). A concentração C_t é zero, logo, a razão $C_t/C_i = 0$. Isso indica que todo adsorvato que entra na coluna está sendo adsorvido pelo adsorvente, ou seja, não é quantificado na solução residual. Com o passar do tempo, o soluto começa a aparecer na saída da coluna ($C_t > 0$) até atingir um determinado valor limite (ponto de saturação) e permanecer constante. À medida que a solução contendo o adsorvato é introduzida na coluna, as camadas superiores do adsorvente tornam-se gradualmente saturadas, o que reduz progressivamente a eficiência da adsorção. Consequentemente, a zona de transferência de massa desloca-se em direção às regiões inferiores da coluna, onde o adsorvente ainda não foi utilizado. A variação da concentração do soluto no efluente ao longo do tempo é conhecida como curva de ruptura (*breakthrough curve*), e a concentração limite é denominada concentração de ruptura, definida com base em critérios de segurança ou outras considerações técnicas, geralmente $C_t/C_i = 0,05$. O tempo no qual essa concentração é atingida é chamado de tempo (ou ponto) de ruptura, t_b (*breakthrough time*) [76,77]. Com o avanço dessa zona, ocorre o aumento gradual da concentração

do adsorvato no efluente, refletido por valores crescentes das razões C_t/C_i ($C_t/C_i > 0,5$), até atingir $C_t/C_i = 0,95$, conhecido como ponto de saturação, onde quase não há mais retenção de adsorvato no adsorvente. A velocidade com que essa zona de adsorção se desloca, ao longo da coluna, tende a aumentar quando a concentração inicial do adsorvato é elevada, em relação à velocidade linear da vazão da solução. Após determinado tempo, quando $C_t/C_i = 1$, todo o leito adsorvente encontra-se saturado, e a adsorção deixa de ocorrer. Nesse ponto, $C_t = C_i$, indicando que a concentração de saída é igual à de entrada [77].

Figura 2. Exemplo esquemático de uma curva de ruptura.

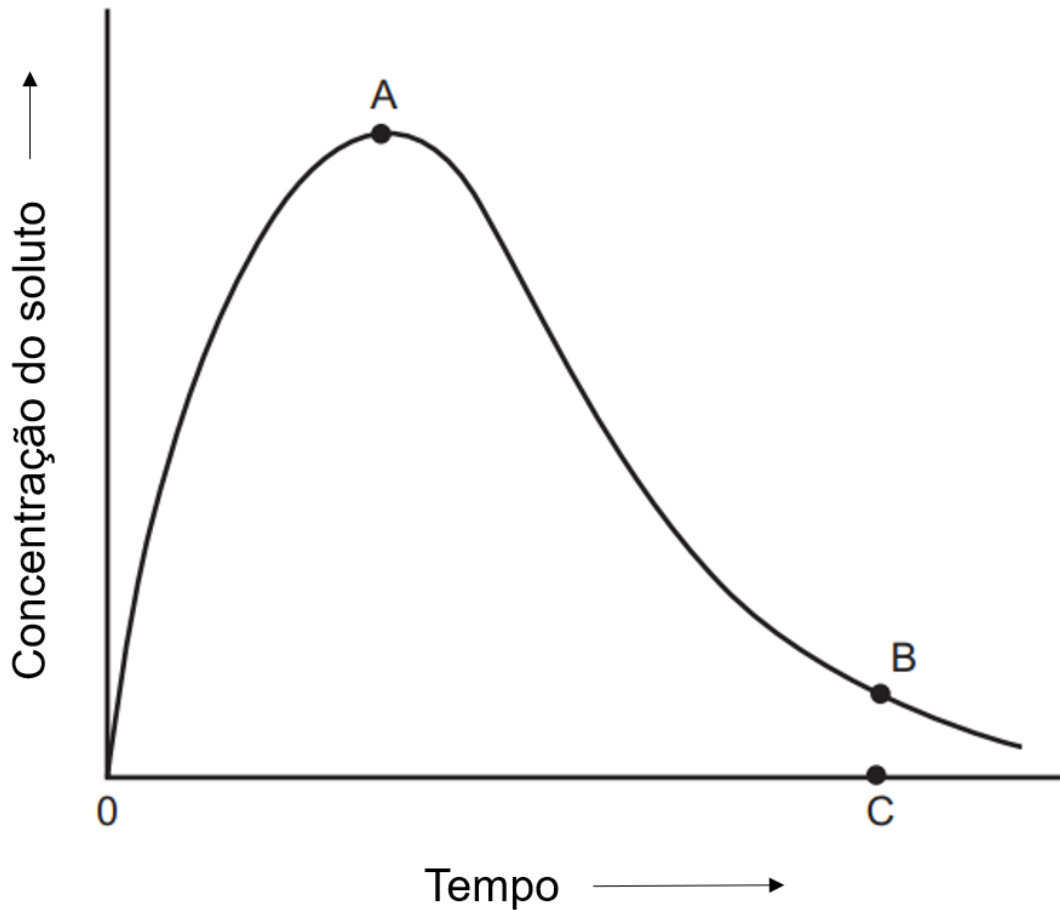


Adaptado [76,77].

A dessorção é o processo pelo qual um eluente é perpassado através de uma coluna contendo adsorvente saturado com adsorvato. O efluente da eluição é composto pelo solvente e pelo soluto recuperado, sendo o desempenho do processo normalmente representado por meio de uma curva de eluição. O processo é exemplificado na Figura 3. O aumento inicial da concentração na solução efluente

segue-se até um máximo (segmento 0A da curva). A eluição é encerrada após o volume cumulativo de efluente correspondente ao ponto C ser atingido [76].

Figura 3. Exemplo esquemático de uma curva de dessorção.



Adaptado [76].

O modelo cinético de Thomas é uma das teorias usualmente aplicada para avaliar o desempenho de adsorção de sistemas de fluxo em coluna de leito fixo. É um modelo empírico amplamente utilizado para o *design* de colunas de leito fixo em grande escala, baseando-se em dados de laboratório ou de plantas piloto. Tradicionalmente é empregado para determinar a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente em sistemas contínuos, q_{Th} ($mg\ g^{-1}$) [78]. Assim como q_{Th} , a taxa invariável, k_{Th} ($mL\ min^{-1}\ mg^{-1}$) pode ser estimada pela Equação 1, que modela matematicamente a isoterma do modelo de Thomas [32]:

$$\frac{C_t}{C_i} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k_{Th}q_{Th}m}{Q} - \frac{k_{Th}C_i t}{1000}\right)} \quad (1)$$

Onde C_t é a concentração residual dos metais em determinado tempo, em mg L^{-1} , m é massa de adsorvente em grama, t é o tempo em min. Os outros parâmetros/variáveis já foram descritos acima.

A Tabela 1 apresenta uma avaliação comparativa da capacidade de adsorção de íons Au entre diferentes adsorventes utilizados em sistemas de coluna de leito fixo, conforme reportado na literatura. Ressalta-se ainda que, entre os adsorventes utilizados em sistemas de coluna encontrados na literatura, apenas um era derivado de POSS.

Tabela 1. Comparação das condições operacionais e da capacidade máxima teórica de adsorção de Thomas relatadas na literatura para adsorção de íons de ouro em modo dinâmico.

Adsorventes	Parâmetros				Recuperação de Au em 1 ciclo (%)	Modelo de Thomas		Ref.
	C_i (mg L ⁻¹)	Q (mL min ⁻¹)	m (g)	pH		q_{Th} (mg g ⁻¹)	k_{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	
Partículas de sericina e alginato quimicamente reticuladas por proantocianidinas	86,67	0,40	6,7126	2,5-3,0	24,98	75,95	0,150	[21]
Resina Amberlite XAD7 com ácido L-glutâmico	60	10	3	2	84	13,520	0,00156	[79]
Injertia de trimetilfosfato em poli(glicidil metacrilato)	-	0,2	0,2	3	99,06*	122,20	0,08	[73]
Sílica funcionalizada com líquido iônico derivada de casca de arroz	100	5	-	1	~95 [†]	148,5	0,36	[80]
Folhas de γ -Al ₂ O ₃ mesoporosas modificadas com 2-amino-1,3,4-tiadiazol	50	5	2	2,5	99	71,8	0,76	[81]
Folhas de γ -Al ₂ O ₃ mesoporosas modificadas com ácido 3-fosfonopropiônico	50	5	2	2	99	58,27	0,72	[81]
Carvão ativado derivado de biomassa funcionalizado com líquido iônico	109	5	2	-	100*	69,6	0,241	[74]
Aerogel de quitosana reticulado com silsesquioxano	100	1,1	-	6	96*	599,19	-	[82]

*Apenas batelada. [†]Não especificado.

Na literatura estão descritos diversos procedimentos de extração de metais por processos de adsorção. Entretanto, no caso do Au, há uma limitação no que se refere à extração/recuperação seletiva na presença de outros metais. A maioria dos trabalhos publicados utiliza processos de adsorção do Au em sistema de batelada. Este tipo de sistema está comumente associado ao estudo preliminar de características do mecanismo do processo, por meio do emprego de pequenos volumes de soluções. Enquanto os ensaios em leito fixo permitem a reprodução de processos de adsorção em larga escala [78].

Diversos adsorventes têm sido desenvolvidos e aprimorados visando à recuperação de ouro a partir de efluentes líquidos, soluções simuladas, lixiviados de resíduos eletrônicos, etc. Esses materiais diferenciam-se quanto à origem, morfologia, grupos funcionais superficiais e capacidade de adsorção, sendo alguns deles projetados para atuar em sistemas contínuos de adsorção, como colunas de leito fixo. Abaixo são apresentados os sistemas que foram estudados, ao menos em parte, na adsorção em fluxo de Au em coluna de leito fixo.

O carvão ativado funcionalizado com líquido iônico ACF, mostrou-se eficiente na adsorção seletiva de metais preciosos, especialmente o ouro, a partir de soluções lixiviadas provenientes de resíduos de celulares. Esse material combina a alta área superficial do carvão ativado com a presença de grupos funcionais provenientes do líquido iônico, que conferiram afinidade específica por Au, Pd e Pt. O processo de preparação da lixívia de e-lixo foi feito em múltiplas etapas, que já removeu metais como Fe, Cu e Zn. A adsorção foi investigada tanto em sistema de batelada quanto em leito fixo. Em coluna, condições otimizadas como profundidade do leito de 7 cm e vazão de 3 mL min⁻¹, possibilitaram o maior valor da capacidade de adsorção de Thomas (69,6 mg g⁻¹). A recuperação dos metais adsorvidos foi realizada por batelada. Não houve estudo de regeneração do adsorvente feito em fluxo em coluna de leito fixo [74].

A sílica derivada da casca de arroz foi funcionalizada com um líquido iônico, combinando a estabilidade térmica e estrutural da sílica com os grupos ativos presentes nos líquidos iônicos, como cátions imidazólicos ou fosfônicos. Foi aplicada na adsorção seletiva de Au, Pd e Pt, em batelada, a partir de uma solução simulada de lixiviado de telefone celular. Com solução monometálica de ouro a capacidade de adsorção foi de 232,5 mg g⁻¹ em batelada. Em processos contínuos, a adsorção de Au(III) seguiu o modelo de Thomas com capacidade máxima de 148,5 mg g⁻¹ obtida

em coluna. A recuperação sequencial dos metais preciosos Pt(IV), Pd(II) e Au(III) foi realizada por dessorção utilizando NaClO_4 , tiourea e tiosulfato de sódio, respectivamente, em batelada. Não houve estudo de regeneração do adsorvente feito em fluxo em coluna de leito fixo [80].

Outro exemplo relevante é a alumina mesoporosa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em morfologia lamelar ("*sheet segregator*"), que, quando funcionalizada com 2-amino-1,3,4-tiadiazol SC1 ou ácido 3-fosfonopropiônico (SC2), passa a exibir grupos doadores de elétrons (N, S, P). A adsorção de Au foi avaliada em batelada e em sistema de leito fixo, demonstrando seletividade em pH 2-2,5, com capacidades de adsorção na faixa de até 141 mg g^{-1} em batelada. E em coluna de leito fixo, $58,27 \text{ mg g}^{-1}$ para o SC2 e $71,8 \text{ mg g}^{-1}$ para o SC1. Na reusabilidade, os compostos apresentaram uma diminuição na eficiência de adsorção, sendo de 99% no primeiro ciclo, 85% (SC1) e 80% (SC2) no décimo ciclo, mantendo uma alta eficiência de dessorção de 99% mesmo no décimo ciclo. Foram utilizados NaOH e tiourea como eluentes. A aplicação dos materiais foi validada utilizando soluções lixiviadas de placas-mãe de computadores [81].

Entre os adsorventes híbridos naturais, as partículas de sericina e alginato reticuladas por proantocianidinas foram avaliadas como adsorventes para Au(III) em sistema de leito fixo. Essa matriz biopolimérica funcionalizada contém grupos -OH, -COOH e $-\text{NH}_2$ que atuam como sítios de ligação para ouro. Os testes de adsorção em fluxo revelaram que o tempo de ruptura e a eficiência de remoção dependem diretamente da vazão e da concentração inicial do ouro. Na condição de menor vazão ($0,4 \text{ mL min}^{-1}$) e menor concentração de entrada ($53,18 \text{ mg L}^{-1}$), obteve-se capacidade máxima de adsorção de $57,91 \text{ mg g}^{-1}$. A dessorção em fluxo com tiouréia/ácido clorídrico resultou em baixas taxas de recuperação (~25%). No entanto, a associação entre o processo de adsorção e incineração permitiu a recuperação eficiente do ouro (89%). Análises de XPS e DRX indicaram a redução de Au(III) para Au(0) durante a adsorção, sugerindo que o mecanismo envolve inicialmente interação eletrostática seguida por redução química [21].

No campo dos polímeros sintéticos, o poli(glicidilmetacrilato) (PGMA) funcionalizado com trimetilfosfato representa uma estratégia de modificação que introduz grupos fosforilados na cadeia polimérica, com o objetivo de recuperar seletivamente íons Au(III) de soluções aquosas. O material apresentou elevada capacidade de adsorção de ($601,3 \text{ mg g}^{-1}$) em processo de batelada. Na adsorção em fluxo em coluna de leito fixo, o q_{Th} obtido foi de $122,20 \text{ mg g}^{-1}$. O estudo da seletividade

frente a íons interferentes (Cu(II), Ni(II), Co(II), Ge(IV), Pb(II)) foi feito em batelada, assim como a eficiência de remoção e ciclos de regeneração do adsorvente [73].

Neste ano (2025), dados relacionados a um novo aerogel de quitosana reticulado com silsesquioxano aplicados na adsorção de Au foram publicados. O material adsorvente foi obtido a partir da reação entre dietanolamina e POSS funcionalizado com grupos glicidiloxipropil, que posteriormente foi reagido com quitosana. O aerogel demonstrou maior capacidade de adsorção de Au(III) em pH 6, condição na qual foram feitos os experimentos cinéticos, de seletividade (Au, Cr, Ni, Zn, Cd, Cu e K) e ciclos de adsorção-dessorção. Todos esses experimentos foram feitos em batelada. A caracterização do material revelou que a adsorção ocorre com a redução de Au(III) a Au(0) mediada por ligações C-N. Um único estudo de adsorção em fluxo em coluna de leito fixo foi realizado, com solução monometálica de Au, em pH 6. A curva de ruptura foi obtida e ajustada com o modelo de Thomas, obtendo-se um q_{Th} de 599,19 mg g⁻¹ [82].

A análise comparativa dos adsorventes citados evidencia a relevância dos ensaios em coluna de leito fixo para avaliar o desempenho de materiais em condições mais próximas às de uma aplicação em escala industrial. Há apenas um trabalho que relata o uso de POSS para adsorção dinâmica, sendo o que apresenta maior valor de q_{Th} já reportado (599,19 mg g⁻¹ [82]). Embora muitos trabalhos realizem os estudos iniciais em batelada, que são mais simples, úteis para elucidar mecanismos de adsorção e obter parâmetros cinéticos e isotérmicos, os experimentos em fluxo contínuo permitem mensurar a estabilidade do sistema, a resistência à saturação, a seletividade frente a interferentes e a viabilidade de regeneração cíclica do adsorvente ao longo do tempo. No contexto da aplicabilidade da recuperação seletiva, estudos realizados em leito fixo apresentam maior relevância do que aqueles em batelada, pois simulam condições reais de operação, como a vazão da solução, a profundidade do leito, o tempo de ruptura e a capacidade dinâmica de adsorção.

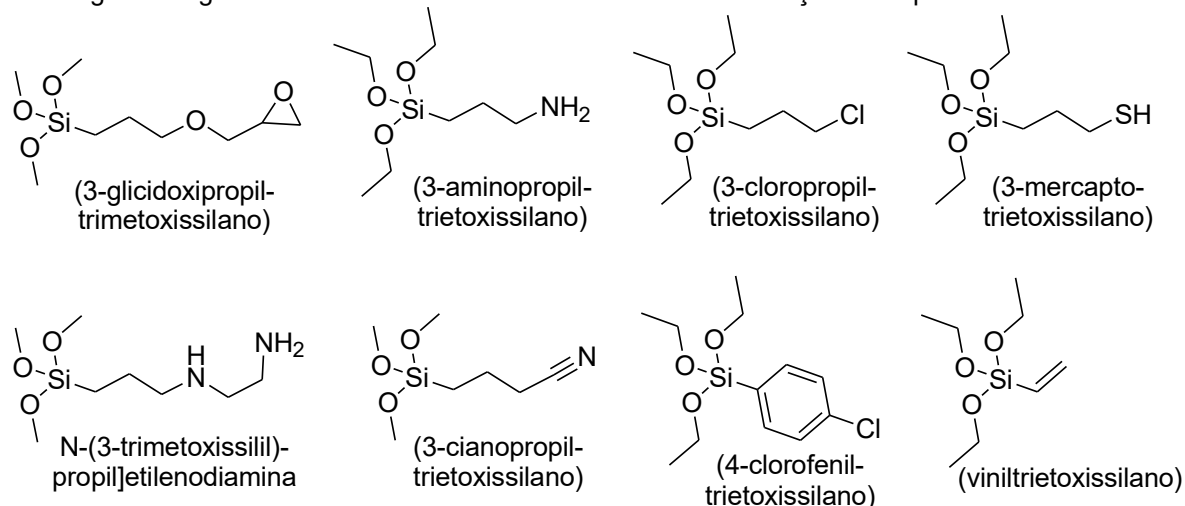
2.5 Silicatos organofuncionalizados

A seletividade, a capacidade de adsorção de metais, a estabilidade do material, a relação custo-benefício e a renovabilidade são os aspectos importantes para a sorção [42]. Como já mencionado, o desenvolvimento de poliedros oligoméricos de silsesquioxanos (POSSs), que são um composto híbrido orgânico-inorgânico, mostra-

se promissor, pois apresenta elevado grau de funcionalização e permite a variação dos grupos orgânicos com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção e a seletividade [29]. Esses compostos híbridos orgânico-inorgânicos são tipicamente descritos como estruturas tridimensionais em forma de gaiola, consistindo em uma estrutura de silício-oxigênio ligada covalentemente a grupos orgânicos. As moléculas de POSSs são comumente representadas pela fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, onde R pode ser hidrogênio, alquila, arila ou moléculas orgânicas contendo outros grupos funcionais [83,84]. Otimizar o *design* de grupos funcionais na superfície dos adsorventes pode aumentar a eficiência e a seletividade do material, aumentando a viabilidade econômica e conseqüentemente a aplicação prática [30,31].

Uma forma de obtenção de silicatos organofuncionalizados é por meio de agentes sililantes. Os mais utilizados são os com estrutura geral $\text{Y}_3\text{Si-R-X}$, onde: Y comumente é um grupo alcóxido, sendo exemplificados pelos compostos organotrialcóxissilanos, e o X, uma função orgânica na extremidade de uma cadeia orgânica, em que o R é geralmente formado por grupos metilenos [85]. Na Figura 4 são mostrados alguns dos agentes sililantes usualmente utilizados na modificação de superfícies de silicatos.

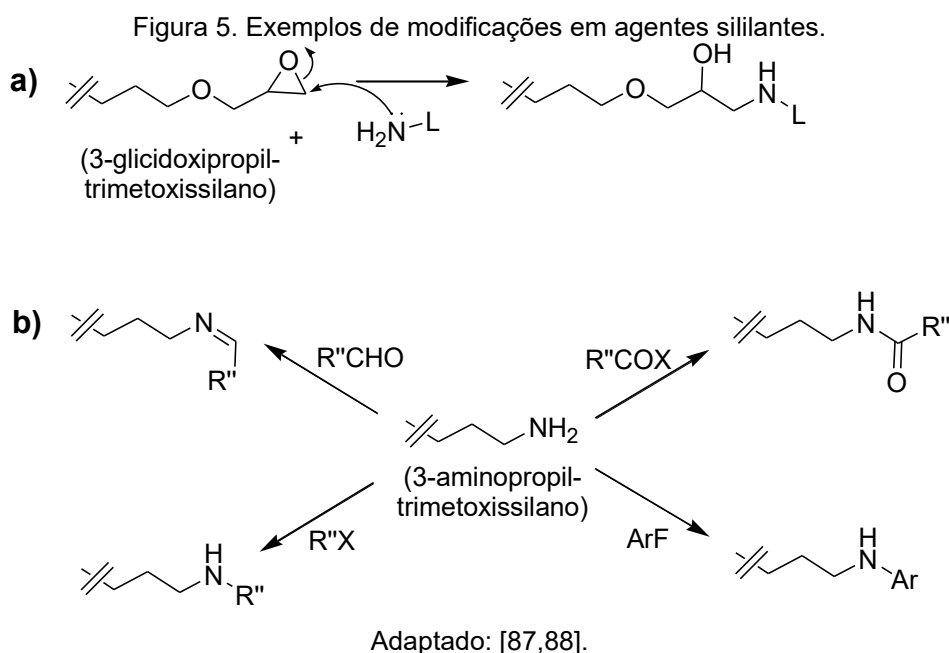
Figura 4. Agentes sililantes comumente utilizados na modificação de superfícies de sílica.



Adaptado [86].

Os agentes sililantes, antes ou depois de serem ancorados ou hidrolisados/condensados, podem ser modificados, acrescentando cadeias carbônicas e/ou grupos funcionais, abrindo novas possibilidades de organofuncionalização de superfícies. O 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS), ou

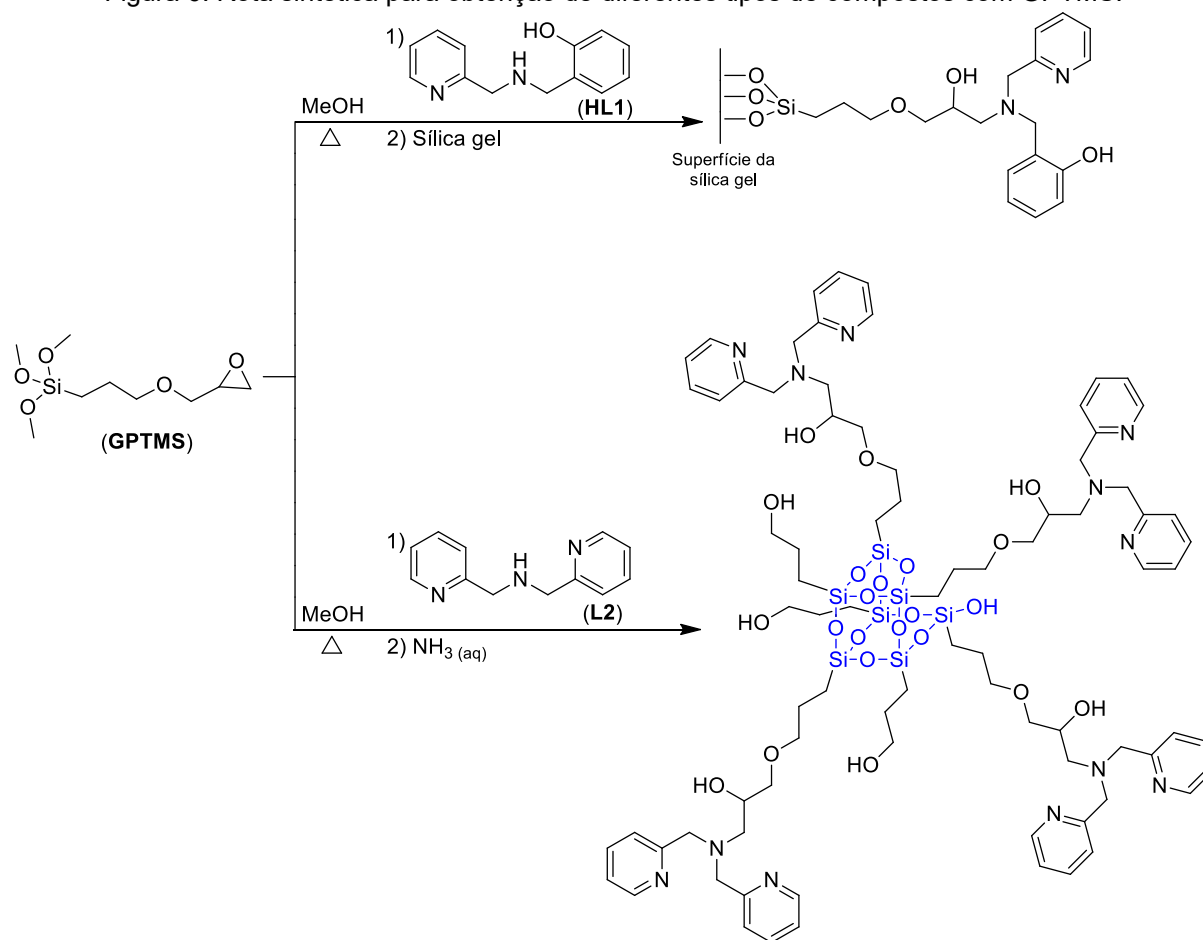
derivado dele (já imobilizado), por exemplo, pode sofrer reação com a abertura do anel epóxido na presença de moléculas que tenham grupo nucleofílico. A Figura 5a mostra um exemplo genérico, de uma reação subsequente realizada sobre a molécula de GPTMS com uma molécula contendo um grupo amino. Com a abertura do anel epóxido, além da incorporação do grupo amino, há a formação do grupo álcool, sendo que ambos podem se coordenar a metais. Na Figura 5b é mostrada a variabilidade de grupos funcionais com que o 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) pode reagir, entre eles: aldeídos e éteres orgânicos, formando também uma variedade de produtos [87,88].



Na literatura, relatou-se que o agente sililante GPTMS foi utilizado para incorporar o ligante (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina (HL1) na matriz sólida de sílica-gel, em duas etapas. A primeira etapa foi a reação entre o GPTMS e o HL1. Na segunda etapa, criou-se uma suspensão de sílica-gel que foi adicionada à solução de produto da etapa 1, resultando em um composto de sílica organofuncionalizada (Figura 6) [89]. Outra forma de obtenção de composto similar a este, porém sem a utilização da sílica gel, também já foi relatada e resultou na obtenção de um POSS [90]. Neste trabalho, foram utilizados ligantes N,O doadores e foi realizada a reação com o GPTMS, de forma parecida com a primeira etapa relatada no trabalho com a funcionalização da sílica gel [89]. Porém, na segunda etapa foi adicionada solução aquosa de NH_3 para hidrolisar os grupamentos metóxidos do GPTMS, que

posteriormente resultam na condensação dos mesmos, formando unidades $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, que caracterizam os materiais denominados silsesquioxanos. Na Figura 6 é também apresentado um silsesquioxano contendo o ligante *bis*(2-piridilmetil)amina (L2) [90,91]. Os trabalhos de Machado et al. [89] e Gomes et al. [90] supracitados relatam também o potencial quelante dos compostos de sílica organofuncionalizados. Onde, no primeiro foi sintetizado um composto de ferro e, no segundo, um de zinco.

Figura 6. Rota sintética para obtenção de diferentes tipos de compostos com GPTMS.

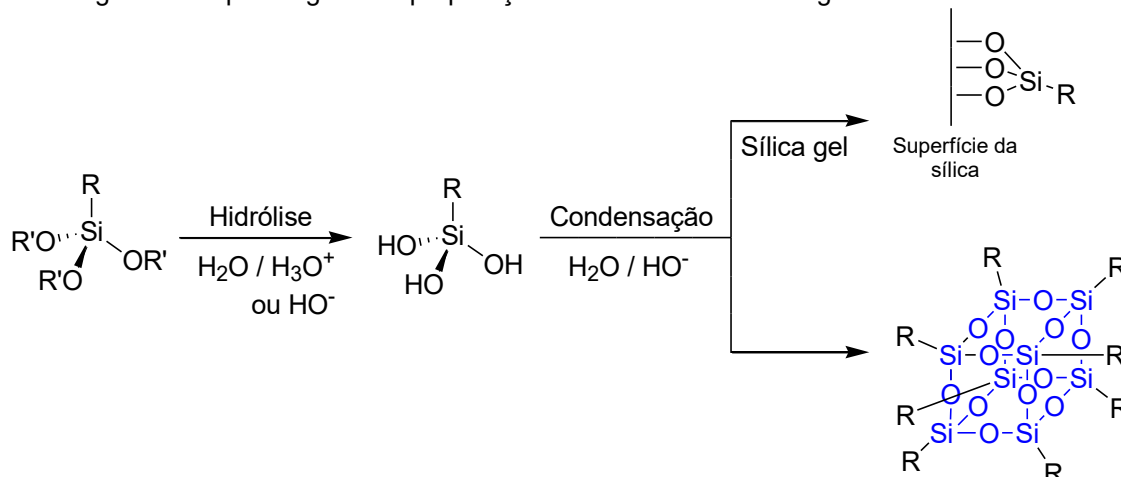


Adaptado [89,90].

Como mostrado nos exemplos acima (Figura 6), há mais de um tipo de nucleação de compostos de sílica organofuncionalizadas. Por exemplo, a orgafuncionalização da sílica gel e o arranjo dos átomos de silício e oxigênio na formação dos silsesquioxanos têm um esquema genérico de síntese, o qual é mostrado na Figura 7. Em geral, estes compostos são preparados, inicialmente, pela condensação hidrolítica de silanos trifuncionais, os agentes sililantes. A diferenciação

entre os dois métodos, então, dá-se pela adição ou não de sílica gel na etapa da condensação [87,89,92].

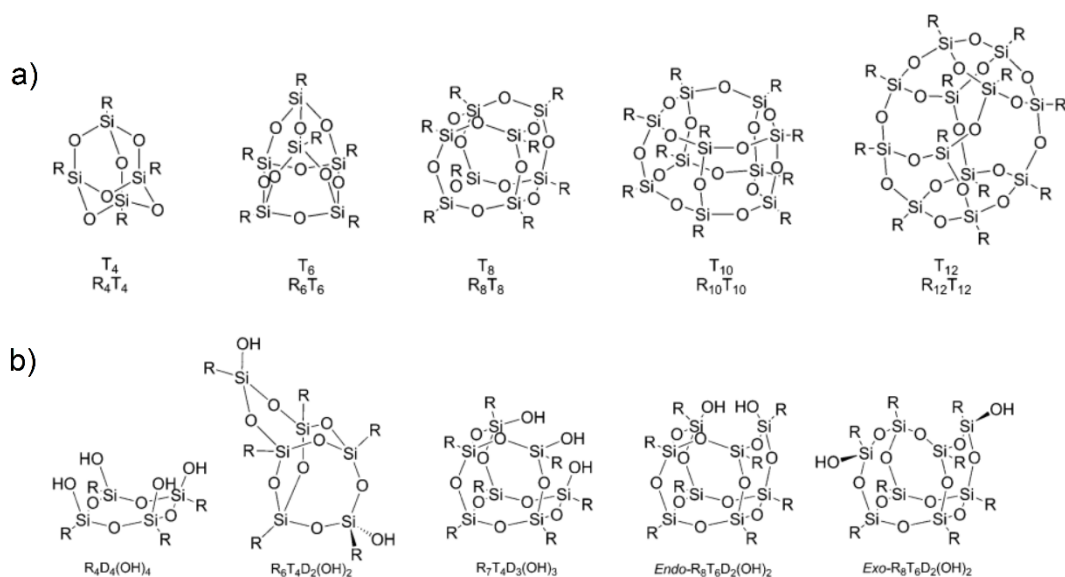
Figura 7. Esquema geral de preparação de núcleos de sílica organofuncionalizadas.



Adaptado [87,92,93].

Os POSSs podem apresentar estruturas total (Figura 8a) ou parcialmente (Figura 8b) condensadas, assumindo diversas conformações tridimensionais, como gaiolas, escadas e arranjos aleatórios [84]. As primeiras estruturas do tipo gaiola totalmente condensadas foram desenvolvidas na década de 1930 pela GE e Corning Glass Works (atualmente Dow Corning), sendo isoladas e descritas por Scott em 1946 [94]. Posteriormente, Brown e Vogt (1965) relataram os primeiros POSSs parcialmente condensados e introduziram o conceito de estruturas do tipo escada [95]. Desde então, esses sistemas híbridos orgânico-inorgânicos vêm sendo explorados e têm demonstrado grande versatilidade em aplicações na catálise [96], biomedicina [97] e fotocondutividade [98], por exemplo.

Figura 8. Exemplos de POSSs condensados (a) total e (b) parcialmente.



Reproduzido com permissão de [84]. Permissão concedida por Springer Nature.

Estes compostos são sólidos e, dependendo dos grupos funcionais da superfície, podem ser insolúveis ou solúveis a depender do solvente utilizado [99]. E para um adsorvente é mais interessante que ele seja sólido para ser fácil a separação dele do sistema. Sendo assim, várias técnicas de caracterização são utilizadas para ter mais informações sobre os compostos, como espectroscopias de absorção no infravermelho (IV), de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN), de raios X de fotoelétrons (XPS), assim como as análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e termogravimétrica (TGA), bem como a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As espectroscopias de IV e RMN são amplamente utilizadas para a identificação e caracterização de ligantes orgânicos, bem como para a verificação de sua incorporação em matrizes de sílica. O IV permite identificar os grupos funcionais presentes tanto nos ligantes quanto nos compostos híbridos, possibilitando a confirmação da presença de grupos funcionais específicos do ligante no material final. Além disso, a detecção de bandas características associadas a ligações Si–O–Si ou O–Si–O indica a hidrólise e condensação do agente sililante, auxiliando na avaliação da formação da rede siloxânica [100]. A RMN, por sua vez, fornece informações estruturais detalhadas. Os espectros de RMN de 1H em solução são utilizados para confirmar a estrutura e pureza dos ligantes. Já os espectros de RMN no estado sólido,

especialmente ^{29}Si e ^{13}C , são essenciais para comprovar a ligação covalente dos ligantes às matrizes inorgânicas. O RMN de ^{29}Si permite distinguir diferentes ambientes de silício, como $\text{T}^2 \text{C-Si(OSi)}_2\text{OH}$ (POSS parcialmente condensado) e $\text{T}^3 \text{C-Si(OSi)}_3$ (completamente condensado), por exemplo. O RMN de ^{13}C revela a presença de diferentes grupos orgânicos contendo carbonos alifáticos (como C-Si, $\text{CH}_2\text{-N}$, CH-OH , $\text{CH}_2\text{-O}$), bem como aromáticos, confirmando a presença ou não do ligante no adsorvente [89,101].

Com a confirmação da organofuncionalização das sílicas por IV e RMN, a análise elementar de C, H e N pode dar uma melhor noção do grau de funcionalização dos compostos. Os dados permitem a identificação da composição do núcleo de Si_xO_y , assim como a quantidade de moléculas de ligante presente no sólido. Assim, para cada um dos compostos organofuncionalizados é possível determinar o grau de funcionalização, como também a proposição das estruturas [89,90].

As análises termogravimétricas são realizadas para avaliar a estabilidade térmica dos materiais, assim como caracterizar a presença das moléculas orgânicas. As curvas obtidas pelo TGA são de perdas de massa induzidas pelo aumento da temperatura referentes à matéria orgânica ancorada na sílica. Por meio dos dados de porcentagem de massa perdida é possível propor o grau de funcionalização e as estruturas desses resíduos [90].

A MEV é uma técnica importante para estudar a morfologia da amostra. São obtidas micrografias da estrutura em nano ou microescala que permitem verificar se houve modificação após o processo de adsorção ou se a superfície original foi preservada [102,103]. É possível fazer a detecção de centros pesados, como o ouro, por diferença de contraste utilizando o detector de elétrons retroespalhados, identificando metais adsorvidos na superfície [104,105].

Diante disso, os POSSs emergem como ferramentas multifuncionais e promissores, capazes de fornecer informações e aplicações valiosas em diversos aspectos na ciência de materiais e processos tecnológicos de alta performance. A robustez estrutural, alto grau de funcionalização e diversidade de funcionalização da superfície ressaltam a relevância desse tipo de material com alto potencial para adsorção seletiva e alta capacidade adsortiva. Embora muitos trabalhos investiguem processos que envolvem a adsorção de Au em batelada, ainda não existem estudos substanciais na adsorção em fluxo em coluna de leito fixo. Este trabalho busca

preencher essa lacuna e explorar esse campo de pesquisa de ciência de base e aplicada.

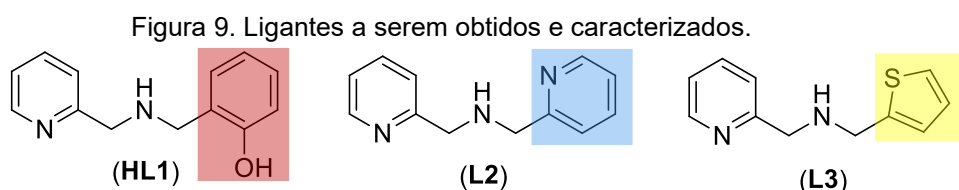
3. Objetivos

3.1 Objetivo geral

Desenvolver e caracterizar silsesquioxanos organofuncionalizados com grupos quelantes do tipo piridínico, fenólico e tiofênico, para aplicação em estudos de adsorção seletiva de metais de interesse econômico provenientes de lixo eletrônico da linha verde.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar por IV e RMN os ligantes (Figura 9) com diferentes grupos funcionais (**HL1-L3**), sendo eles:
HL1 = (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina;
L2 = *bis*(2-piridilmetil)amina; e
L3 = (2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina.



- Sintetizar e caracterizar por IV, RMN ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido, CHN e TGA os silsesquioxanos obtidos com os ligantes **HL1-L3**.
- Avaliar a capacidade dos POSSs adsorverem seletivamente elementos em batelada.
- Selecionar o POSS com melhor desempenho nos experimentos em batelada e realizar os estudos para:
 - Avaliar a adsorção e dessorção, em fluxo em coluna de leito fixo, de metais presentes no e-lixo;
 - Estabelecer as curvas de ruptura de adsorção de modo a verificar os efeitos da concentração e velocidade de fluxo sobre os parâmetros de adsorção;

- Lixiviar os metais de lixo eletrônico e avaliar a seletividade e capacidade de adsorção em fluxo em coluna com leito fixo, como aplicação prática do processo;
- Avaliar a eficiência de ciclos de adsorção-dessorção e reusabilidade do adsorvente;
- Estudar e propor o possível mecanismo de adsorção do Au no adsorvente.

4. Materiais e métodos

4.1 Solventes e reagentes

Os reagentes, solventes e soluções padrões de metais foram adquiridos de marcas comerciais e usados sem tratamento prévio, sendo de grau P.A ou de grau espectroscópico. Foram utilizados os seguintes reagentes sem necessidade de purificação: 2-aminometilpiridina (99%, Sigma-Aldrich), 2-tiofenocarboxaldeído (98%, Sigma-Aldrich), borohidreto de sódio (98%, Sigma-Aldrich), 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (98%, Sigma-Aldrich), metanol (99,8%, Synth), diclorometano (99,5%, Synth), solução aquosa de amônia (~28%), ácido clorídrico (destilado, Synth) e hidróxido de sódio (99,10%, Neon). Para os estudos de adsorção, foi utilizada uma solução multielementar padrão contendo Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Al, Au, V, Cr, Be, Se, Cd, Ba e U (Inorganic Ventures, VAR-CAL-2), além de soluções padrão individuais dos elementos Al (Sigma-Aldrich), Fe (Merck), Co (Sigma-Aldrich), Ni (Merck), Cu (Chemika), Zn (Sigma-Aldrich), Pd (Fluka), Sn (Merck), Sb (SpecSol), Au (SpecSol) e Pb (SpecSol).

4.2 Métodos de instrumentação

Para a caracterização dos compostos sintetizados e obtenção dos dados referentes às análises realizadas foram utilizados equipamentos disponíveis no Departamento de Química – UFSC: Central de Análises, Laboratório de Espectrometria de Massas e Atômica e Laboratório Interdisciplinar de Química Inorgânica Medicinal e Catálise. As análises de RMN no estado sólido foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista de Araraquara - SP. As análises de XPS foram realizadas no Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina de Joinville - SC

4.2.1 Espectroscopia na região do Infravermelho - IV

Os ligantes e POSSs sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), em um espectrômetro Perkin Elmer FTIR-2000, na região de 4000 a 400 cm^{-1} na Central de Análises no Departamento de Química – UFSC. As análises foram realizadas pelo modo de transmissão, empregando pastilhas de KBr.

4.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear – RMN

Os espectros de RMN ^1H dos ligantes foram obtidos no espectrômetro de 400 MHz (Varian-FT-NMR), localizado na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. A obtenção dos espectros de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foi realizada em parceria com o Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista de Araraquara - SP. Tais experimentos foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD 400WB operando a 9,4 T, utilizando uma sonda de dupla ressonância de 4 mm. Os espectros de ^{29}Si CP-MAS foram registrados com um pulso de excitação de 3,4 μs , tempo de contato de 40 ms e tempo de relaxamento de 3 s. Durante a aquisição dos dados, todos os espectros foram obtidos com desacoplamento de prótons utilizando a sequência de pulsos spinal64. Os espectros de ^{13}C CP-MAS foram adquiridos com tempo de contato de 2,0 ms e tempo de relaxamento de 3 s, sendo aplicado desacoplamento de prótons durante toda a aquisição.

4.2.3 Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio - CHN

A determinação da percentagem de C, H e N nos compostos obtidos foi realizada em um analisador elementar de CHNS-O Perkin Elmer modelo 2400 Séries II, pertencente à Central de Análises do Departamento de Química - UFSC.

O cálculo do grau de ancoramento (em mmol g^{-1}) foi baseado na relação entre a massa do nitrogênio quantificado pela técnica em 1,0 g de amostra analisada. A divisão do valor pela massa atômica do nitrogênio resulta no número de mols de N por grama de material. Para as amostras que possuíam os ligantes **HL1** e **L3**, cujas estruturas apresentam 2 átomos de nitrogênio, dividiu-se o resultado do número de mols de N por grama de material por dois, para obter o número de mols de ligante por grama de material. Para a amostra contendo o ligante **L2**, cuja quantidade de N por mol de moléculas é 3, o resultado foi dividido por três, obtendo assim a quantidade molar de ligante imobilizado por grama de material.

4.2.4 Análise Termogravimétrica - TGA

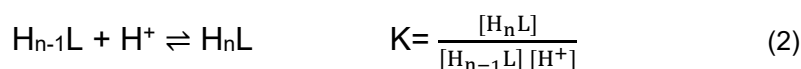
As curvas termogravimétricas foram obtidas em um aparelho Shimadzu TGA-50 pertencente a Central de Análises do Departamento de Química - UFSC, operando na faixa de temperatura entre 90 e 900 $^{\circ}\text{C}$, utilizando ar sintético.

4.2.5 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X - XPS

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro Thermo Scientific K-Alpha, equipado com fonte monocromática de Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV), sob vácuo ultralto ($<10^{-8}$ mbar). O diâmetro do feixe foi de 400 μm , com aplicação de compensação de carga. Os espectros de varredura foram obtidos com energia de passagem de 200 eV, e os espectros de alta resolução com 20 eV, utilizando 10 varreduras por região. As análises de XPS foram realizadas no Centro de Ciências Tecnológicas da Universidade do Estado de Santa Catarina de Joinville - SC.

4.2.6 Titulação Potenciométrica

As titulações potenciométricas foram realizadas em um titulador automático Titrino Plus 350 (Metrohm), pertencente ao Laboratório Interdisciplinar de Química Inorgânica Medicinal e Catálise do Departamento de Química. O titulador é equipado com um eletrodo combinado de vidro (Ag/AgCl), em uma célula termostaticada mantida a $25 \pm 0,1$ °C, sob agitação contínua em atmosfera inerte de argônio, livre de CO₂ (purificado com solução de KOH 0,1 mol L⁻¹), em água. A calibração foi realizada por titulação de uma solução diluída de HCl 0,01 mol L⁻¹. Foi usado 0,09 mmol de POSS. As titulações foram conduzidas utilizando KOH isento de CO₂ (0,100 mol L⁻¹), padronizado com biftalato de potássio. A força iônica foi mantida constante em 0,10 mol L⁻¹ com KCl. As constantes de protonação ($\log K_n^H$) foram definidas e calculadas pela Equação 2:



Onde $n = 1$ e 2 , refere-se às duas etapas de protonação.

4.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV-EDS

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em um microscópio Thermo Scientific Phenom ProX Desktop SEM. As amostras foram fixadas em suportes de alumínio (stubs) com fita de carbono condutiva dupla face para a obtenção de micrografias e análise por EDS. As imagens foram coletadas com aceleração do feixe de elétrons a 15 kV, em diferentes ampliações, utilizando um detector de elétrons retroespalhados (BSD). A análise elementar por EDS foi realizada

com os seguintes parâmetros: aceleração de 15 kV, ampliação de 1000x, modo pontual, tempo de aquisição de 30 segundos em três pontos distintos da imagem. O *software* ImageJ foi utilizado para calcular a área das partículas de ouro presentes na superfície do material [106]. As análises foram feitas no Departamento de Serviços da Analítica em Diadema - SP.

4.2.8 Espectrometria de Absorção Atômica por Chama - FAAS

As análises de espectrometria de absorção atômica (FAAS) foram realizadas usando um espectrômetro de absorção atômica de chama contínua de alta resolução ContrAA 700 (Analytik Jena AG), pertencente ao *Trace Analysis Group* do Departamento de Química - UFSC. O espectrômetro é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio (190-900 nm), operando em modo hot-spot, monocromador duplo echelle e um detector composto por uma matriz linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 588 pixels, 200 dos quais foram usados para fins analíticos. Acetileno de alta pureza (99,8% v/v) foi utilizado como gás combustível. Uma chama de ar-acetileno foi utilizada para a determinação de Au, com vazão de acetileno de 45 L h⁻¹, altura do queimador de 8 mm, monitorando as absorvâncias no comprimento de onda de 248,2 nm. Para calibração, utilizou-se padrões aquosos em concentração entre 0,125 mg L⁻¹.

4.2.9 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-MS

Para todas as análises de determinação de concentração inicial e final de soluções multielementares contendo os metais de interesse foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) modelo ELAN 6000 (Perkin-Elmer-Sciex, 27), pertencente ao *Trace Analysis Group* do Departamento de Química. Os parâmetros são indicados na Tabela 2. Os isótopos monitorados foram selecionados de acordo com a sua abundância relativa e potenciais interferências.

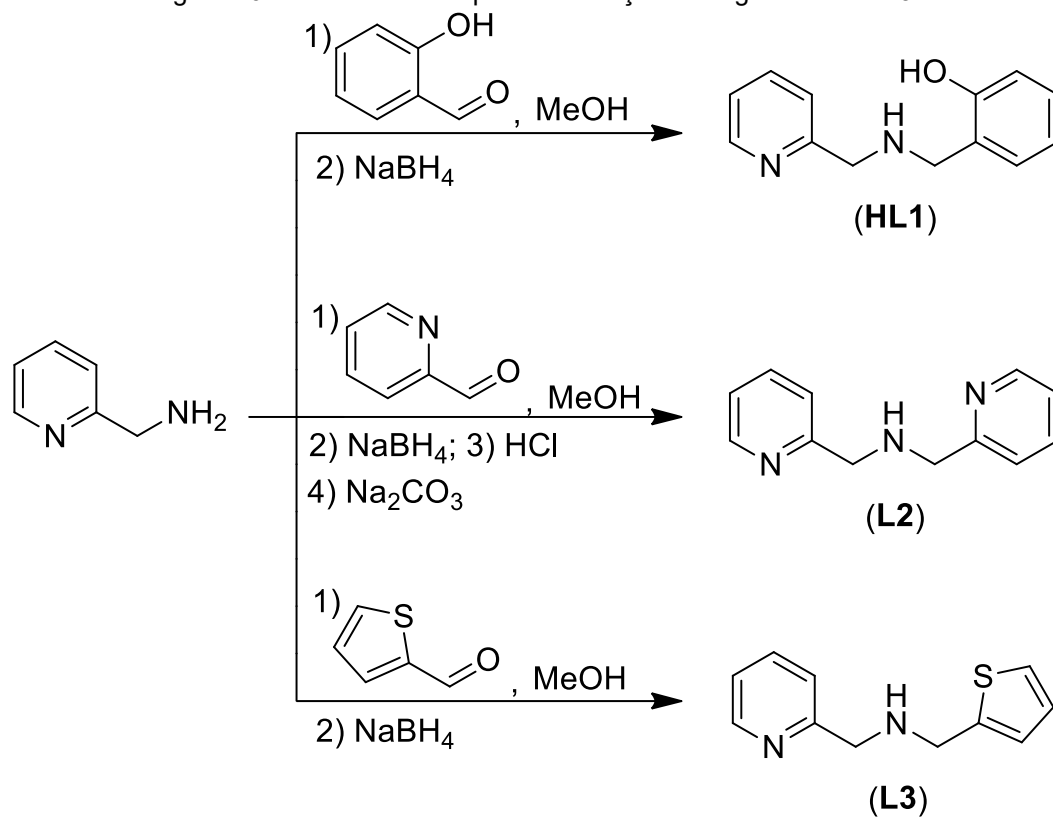
Tabela 2. Parâmetros e condições para análise por ICP-MS

Potência de radiofrequência	1100 W
Fluxo de gás do nebulizador	1,01 L min ⁻¹
Fluxo de gás do plasma	15,0 L min ⁻¹
Replicatas	3
Tempo de permanência (<i>dwel time</i>)	30 ms
Cones de amostragem e <i>skimmer</i>	Pt
Modo de medição do sinal	<i>Peak hopping</i>
Nebulizador	Pneumático de fluxo cruzado
Câmara de nebulização	Tipo Scott – duplo passo
Isótopos monitorados	²⁷ Al, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ¹⁰⁶ Pd, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹⁸ Sn, ¹²¹ Sb, ¹⁹⁷ Au, and ²⁰⁸ Pb.

4.3 Síntese dos Ligantes

A preparação dos ligantes **HL1-L3** foi realizada de acordo com a literatura [107–109]. A Figura 10 mostra de maneira geral a rota sintética.

Figura 10. Rota de síntese para a obtenção dos ligantes **HL1-L3**.



4.3.1 Síntese do (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina (HL1)

A preparação do **HL1** (Figura 10) foi realizada por adaptação de metodologia similar [109]. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 5,647 g (46,24 mmol) de 2-hidroxibenzaldeído em 50 mL de metanol. Quantidade equimolar de 2-aminometilpiridina (5,000 g) foi adicionada à solução sob banho de gelo em agitação. Após 30 min, adicionou-se, lentamente, durante 1 h, a mesma quantidade molar de boro hidreto de sódio (1,749 g). A solução foi deixada em agitação, a temperatura ambiente, por aproximadamente 12 h. O solvente foi evaporado em evaporador rotatório a 50 °C sob pressão reduzida. O óleo obtido foi solubilizado em diclorometano e sucessivas extrações líquido-líquido foram feitas com solução aquosa saturada de NaCl, até que a fase aquosa se tornou incolor. A fase orgânica foi isolada e sulfato de sódio anidro foi adicionado até a mesma não apresentar turbidez. Realizou-se filtração simples em papel filtro e, em seguida, o filtrado foi concentrado em evaporador rotatório sob pressão reduzida. O óleo resultante foi transferido para um béquer, deixando-o a temperatura ambiente. Após dois dias, o óleo deu origem a um sólido, que foi lavado com isopropanol gelado, filtrado e levado para secar a baixa pressão em dessecador. Rendimento: 6,340 g (29,59 mmol); 64%.

4.3.2 Síntese do bis(2-piridilmetil)amina (L2)

A síntese do **L2** (Figura 10) foi realizada de forma semelhante ao método publicado anteriormente [108]. Em um balão de fundo redondo, preparou-se uma solução metanólica (50 mL) com 4,953 g (46,24 mmol) de 2-carboxipiridilaldeído. Com forte agitação e sob banho de gelo foi adicionada quantidade equimolar de 2-aminometilpiridina (5,00 g). Após 30 min começou-se a adição lenta de quantidade equimolar (1,749 g) de NaBH₄ durante 1 h. A reação ficou por 24 h em agitação à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) e, em seguida, a solução resultante foi acidificada com HCl até pH 4. Removeu-se o solvente por rotaevaporação sob pressão reduzida. O material obtido foi solubilizado em água destilada e foram feitas sucessivas extrações líquido-líquido com diclorometano até a obtenção da fase orgânica incolor. A fase aquosa foi isolada e, sob agitação, foi adicionado lentamente KOH até pH 10. Novas extrações líquido-líquido foram realizadas com diclorometano. A fase orgânica foi isolada, sendo adicionado sulfato de sódio anidro. A mistura formada foi filtrada após 30 min. O filtrado foi concentrado sob pressão reduzida e um óleo alaranjado obtido. Rendimento: 6,460 g (32,42 mmol); 70,1%.

4.3.3 Síntese do (2-piridilmetil-2-tiofenilmetil)amina (L3)

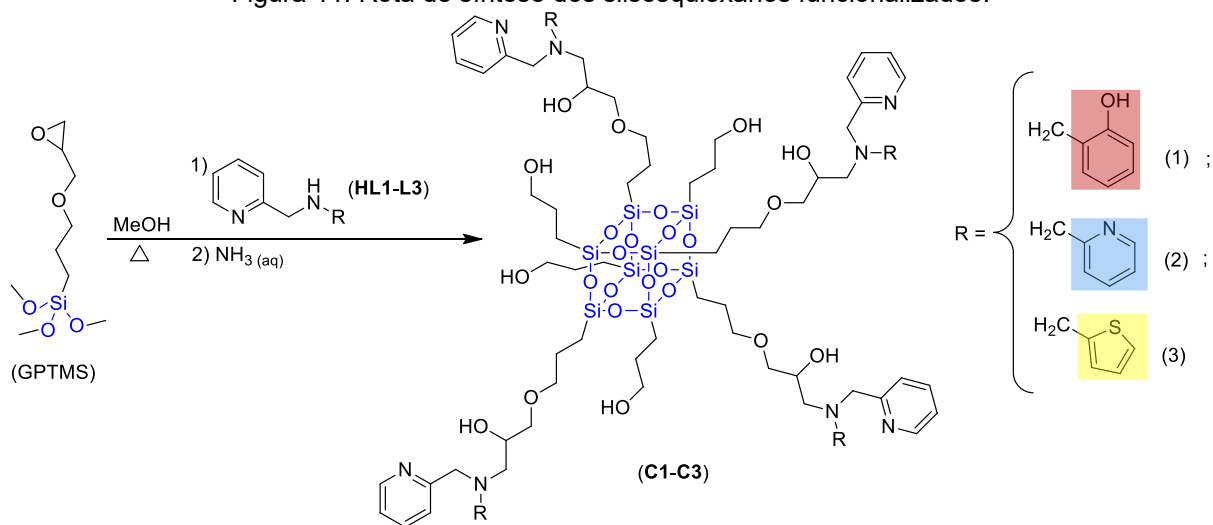
O ligante **L3** (Figura 10), já publicado [107], foi preparado por metodologia similar ao reportado anteriormente na literatura [109]. Em um balão de fundo redondo contendo metanol, resfriado em banho de gelo e sob agitação, foram adicionadas quantidades equimolares de 2-tiofenocarboxaldeído (5,083 g, 47 mmol) e 2-aminometilpiridina (5,271 g), resultando em uma solução de coloração castanha escura. Após 30 min de reação, foi adicionada, lentamente, quantidade equimolar de borohidreto de sódio (1,778 g). Após uma noite em agitação, 15 h, à temperatura ambiente, o solvente foi retirado no evaporador rotatório a 50 °C sob pressão reduzida. O óleo resultante foi solubilizado em diclorometano e sucessivas extrações líquido-líquido foram feitas com solução aquosa saturada de NaCl, até que a fase aquosa se apresentasse incolor. A fase orgânica foi isolada e sulfato de sódio anidro adicionado, até a mesma não apresentar turbidez. A mistura foi filtrada e a solução obtida foi concentrada em evaporador rotatório sob pressão reduzida. O material oleoso obtido foi purificado em coluna cromatográfica de sílica gel usando acetato de etila como eluente, o que permitiu a obtenção de **L3** na forma pura. Rendimento: 2,551 g (12,56 mmol); 26,7%.

4.4 Síntese dos silsesquioxanos funcionalizados

De forma similar à metodologia reportada na literatura [90], os ligantes preparados (**HL1-L3**) foram utilizados na síntese de silsesquioxanos, doravante denominados **C1-C3** (Figura 11).

Em 50 mL de metanol, um equivalente molar do ligante (**L1**: 5,02 mmol; **L2**: 6,10 mmol; **L3**: 4,92 mmol) foi adicionado junto a dois equivalentes de GPTMS. A reação ficou em agitação e refluxo por 72 h. A solução foi concentrada no rotaevaporador. Adicionaram-se 15 mL de solução aquosa de NH₃ (~28 %) sendo a mistura obtida refluxada por 48 h. Foi observada formação de sólido marrom claro, o qual foi filtrado, lavado com etanol por sistema de extração Soxhlet por 48 h e seco por 24 h à 90 °C.

Figura 11. Rota de síntese dos silsesquioxanos funcionalizados.



4.5 Estudos de adsorção e dessorção

4.5.1 Avaliação da variação da concentração de metais em função do pH

O estudo da concentração dos íons metálicos em diferentes pHs foi realizado utilizando uma solução comercial padrão multielementar contendo Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Al, Mg, Ti, Mn, Fe, Ag, V, Sn, Cr e Sr com Au adicionado. A concentração final foi de aproximadamente 1 mg L⁻¹ de Au e 0,5 mg L⁻¹ dos demais elementos. A partir desta solução estoque foram feitas outras soluções variando o pH de 2 a 7, ajustando-as com solução de NaOH (0,02; 0,2; e 2 mol L⁻¹) sob agitação magnética.

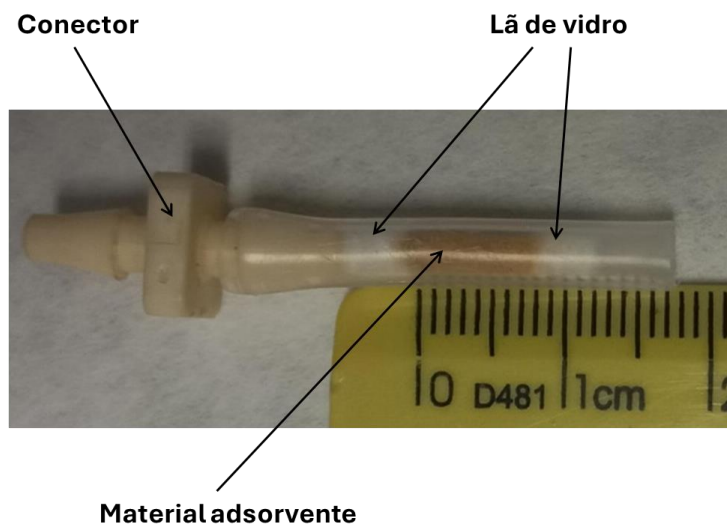
4.5.2 Adsorção em batelada

O experimento de adsorção em batelada foi feito com uma solução multielementar padrão comercial contendo Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Al, Mn, V, Cr, As, Be, Se, Cd, Ba e U, com Au adicionado. A concentração dos elementos na solução foi de 5 mg L⁻¹ e pH 3, ajustada com solução de NaOH (0,02; 0,2; e 2 mol L⁻¹). Em tubos cônicos de centrifugação foram adicionados 10 mg de adsorvente em cada uma das replicatas, para os três compostos, e 10 mL da solução multielementar. O experimento foi colocado em agitação rotatória por 24 h. Sendo retiradas amostras também nas primeiras 2 h. As concentrações dos elementos em solução foram determinadas por ICP-MS. Foram feitas análises antes e depois do contato com os adsorventes.

4.5.3 Adsorção e dessorção em fluxo em coluna de leito fixo

Para os estudos de adsorção realizados em coluna de leito fixo, 20 mg de adsorvente foram adicionados às colunas de politetrafluoretileno com aproximadamente 8 mm de altura e 2,7 mm de diâmetro, limitadas por lã de vidro nas extremidades (Figura 12). Em cada experimento, a coluna foi conectada a uma bomba peristáltica, com fluxo de 1,5-2,5 mL min⁻¹. Antes de cada processo de adsorção foram passados pela coluna 15 mL de água ultrapura e 15 mL de solução aquosa de HCl em pH 3. As soluções metálicas usadas foram preparadas a partir de padrões, soluções ácidas, que foram ajustadas para pH 3 com solução de NaOH (0,02; 0,2; e 2 mol L⁻¹), em agitação magnética, sendo em seguida deixadas em repouso por aproximadamente 15 h. As soluções foram centrifugadas e os sobrenadantes filtrados a vácuo com filtro de membrana de acetato de celulose 0,22 µm. Alíquotas de cada solução preparada foram analisadas por ICP-MS ou FAAS antes e após o processo de adsorção/dessorção através da coluna contendo o material adsorvente.

Figura 12. Exemplo de uma coluna de leito fixo contendo adsorvente (composto **C3**). O material adsorvente foi empacotado entre tampões de lã de vidro, conectores de Peek para conectar às tubulações da bomba peristáltica.



Para o experimento de avaliação da seletividade da adsorção, foi utilizada uma solução multielementar preparada a partir de soluções padrão individuais dos metais. A solução continha os íons: Cu, Pb, Al, Zn, Ni, Fe, Sn, Sb, Au, Pd e Co, em uma concentração de 5 mg L⁻¹. Alíquotas da solução que passou pela coluna foram recolhidas durante o período de 3-360 min, em intervalos médios de 15 min, em fluxo de 1,5 mL min⁻¹.

Com a finalidade de estudar a dessorção após o experimento de adsorção, foram passados 20 mL de água ultrapura na coluna, seguidos de solução 3% (v/v) de água régia durante 150 min com fluxo de 1,5 mL min⁻¹. Amostras foram recolhidas em intervalos de 15 min. Após este procedimento, 10 mL de solução 20 % (v/v) de água régia foram passados pelo sistema, com a mesma velocidade de fluxo.

Para otimização dos parâmetros de adsorção de Au, foram feitos experimentos variando o fluxo, Q, (1,5; 2,0; e 2,5 mL min⁻¹) e a concentração inicial, C_i, estimada de Au (5, 15 e 25 mg L⁻¹) em solução monometálica.

O modelo cinético de Thomas (Equação 1) [32] foi utilizado para estudar as curvas de ruptura. Por meio dele é possível obter a taxa invariável, k_{Th} (mL min⁻¹ mg⁻¹), e a capacidade máxima de adsorção teórica, q_{Th} (mg g⁻¹) do sistema, onde C_t é a concentração residual dos metais em determinado tempo em mg L⁻¹, m é massa de adsorvente em grama, e t é o tempo em min.

4.6 Estudos de reusabilidade do adsorvente e ciclos de recuperação de ouro

Os ciclos de adsorção-dessorção de Au foram realizados utilizando fluxo de 2,0 mL min⁻¹ e massa de adsorvente de 20 mg em coluna de leito fixo, conforme já descrito na seção 4.5.3. O tempo de adsorção de cada ciclo foi de 60 min, usando solução de Au com concentração inicial de 15 mg L⁻¹. Para a dessorção, otimizou-se a concentração de água régia, 3, 5 e 10 % (v/v), sendo utilizada a concentração de 10% nos experimentos, por 90 min. Antes de cada ciclo de adsorção, a coluna foi condicionada, passando 15 mL de água e, em seguida, 15 mL de solução de HCl (pH 3).

4.7 Extração e adsorção de metais de amostra de e-lixo e aplicação do sistema de adsorção no lixiviado

A extração de metais contidos em uma amostra de resíduos eletrônicos (e-lixo) foi realizada adaptando o procedimento já descrito [110]. Uma alíquota de 5 g de elixo triturado, doada por uma empresa local de reciclagem, foi lixiviada usando 60 mL de água régia concentrada (100%) a 60 °C por 30 min e, depois, a 80 °C por 90 min. A mistura foi centrifugada e o sobrenadante foi filtrado a vácuo com um filtro de membrana de acetato de celulose 0,22 µm. O pH da solução foi ajustado para 3 com solução aquosa de NaOH (0,02; 0,2; e 2 mol L⁻¹) e, com isso, uma grande quantidade

de precipitado foi formada. A mistura foi centrifugada novamente e filtrada com filtro de membrana de acetato de celulose 0,22 μm . À solução foi adicionado Au para obter-se uma concentração final de aproximadamente 20 mg L^{-1} . O pH da solução foi ajustado para 3 e água foi adicionada até um volume total de 500 mL. A solução foi deixada em repouso por aproximadamente 15 h. Sendo então centrifugada e o sobrenadante filtrado a vácuo com um filtro de membrana de acetato de celulose 0,22 μm . O experimento de adsorção foi realizado com fluxo de 2,0 mL min^{-1} , seguindo o mesmo procedimento descrito na seção 4.5.3.

5. Resultados e Discussões

5.1 Caracterização dos ligantes e silsesquioxanos

Neste trabalho foram utilizados três ligantes diferentes, já descritos na literatura [107–109] (Figura 9), para a síntese de três POSSs. O ligante **HL1** foi obtido na forma de um sólido. Já os ligantes **L2** e **L3** apresentam-se na forma de óleo. A hipótese é que a variação do grupo funcional presente nos POSSs, com quelantes do tipo piridínico, fenólico e tiofênico, influencie a capacidade e seletividade de adsorção dos materiais obtidos pela reação entre o 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano e diferentes aminas secundárias. Enquanto os ligantes **HL1-L3** são solúveis em solventes orgânicos e puderam ser caracterizados por técnicas no estado sólido (IV) e em solução (RMN), os POSSs sintetizados têm baixíssima solubilidade, tanto em solventes polares como apolares. Desta forma, tais materiais foram caracterizados apenas por técnicas no estado sólido (IV, RMN ^{13}C e ^{29}Si , CHN e TGA). Dentre os três POSSs sintetizados **C1-C3**, o **C2** já foi descrito previamente na literatura [90,111], sendo **C1** e **C3** inéditos.

5.1.1 Caracterização por ressonância magnética nuclear

Os ligantes **HL1**, **L2** e **L3** foram caracterizados por RMN ^1H e os espectros são apresentados na Figura 13. Os dados de RMN ^1H para caracterização destes três precursores estão de acordo com a literatura [107,108,112]. Os resultados foram agrupados e são apresentados na Tabela 3.

Os sinais dos hidrogênios alifáticos são observados entre 3,90 e 4,05 ppm como simpletos. Os prótons aromáticos, tanto da porção piridínica quanto dos grupos fenol e tiofeno são encontrados na faixa entre 6,80 e 8,60 ppm. Esses sinais apresentam multiplicidades de dupletos, duplo dupletos, tripletos e duplo tripletos com constantes de acoplamento *orto* (J_1) de aproximadamente 7, 8 e 4 Hz e constantes de acoplamento *meta* (J_2) entre 0,5 e 2 Hz. A quantidade de prótons pôde ser calculada por meio da integração da área dos sinais observados.

Figura 13. RMN ^1H dos ligantes **HL1-L3** em CDCl_3 e estruturas moleculares propostas com atribuições aos prótons (a numeração sobre os sinais identifica os hidrogênios indicados nas estruturas).

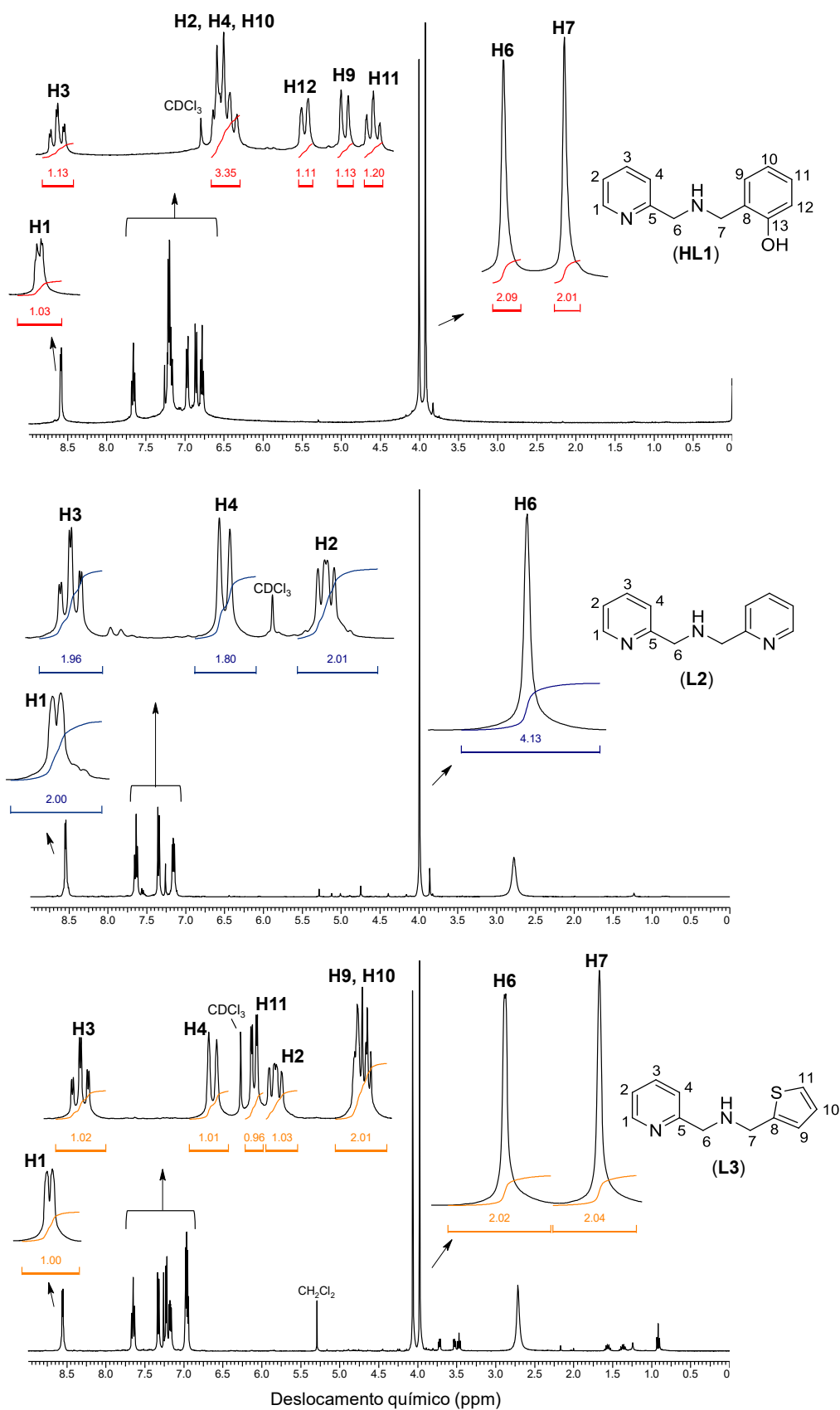
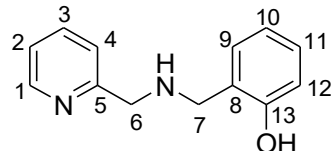
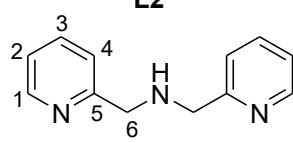
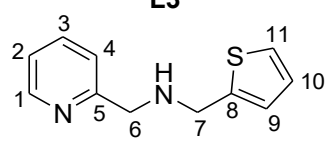


Tabela 3. Dados dos espectros de RMN ¹H dos ligantes HL1, L2 e L3.

HL1			L2			L3		
								
CH	δ_H (ppm)	$\delta_{H \text{ Lit}}$ (ppm) [112]	CH	δ_H (ppm)	$\delta_{H \text{ Lit}}$ (ppm) [108]	CH	δ_H (ppm)	$\delta_{H \text{ Lit}}$ (ppm) [107]
1	8,58 (<i>dd</i>)	8,60-8,59 (<i>m</i> , 1H)	1	8,54 (<i>d</i> , $J=4$ Hz)	8,4 (<i>dd</i>), 2H	1	8,55 (<i>d</i> , $J=4$ Hz)	8,55 (<i>d</i>), 1H
2, 4, 10	7,18-7,23 (<i>m</i>)	7,17-7,23 (<i>m</i> , 3H)	2	7,15 (<i>t</i> , $J=8$ Hz)	6,9 (<i>dt</i>), 2H	2	7,16-7,20 (<i>m</i>)	7,15 (<i>t</i>), 1H
3	7,66 (<i>d</i> , $J_1=7,6$ Hz, $J_2=1,7$ Hz)	7,6 (<i>dt</i> , $J_1=7,7$ Hz, $J_2=1,8$ Hz, 1H)	3	7,63 (<i>dt</i> , $J_1=7,77$ Hz, $J_2=1,82$ Hz)	7,5 (<i>dt</i>), 2H	3	7,65 (<i>t</i> , $J_1=8$ Hz)	7,62 (<i>t</i>), 2H
9	6,86 (<i>dd</i> , $J_1=8,1$ Hz, $J_2=0,6$ Hz)	6,87 (<i>dd</i> , $J_1=8,2$ Hz, $J_2=1,2$ Hz, 1H)	4	7,35 (<i>d</i> , $J=8$ Hz)	7,2 (<i>dd</i>), 2H	4	7,33 (<i>d</i> , $J_1=8$ Hz)	7,30 (<i>d</i>), 1H
11	6,78 (<i>dt</i> , $J_1=7,3$ Hz, $J_2=0,9$ Hz)	6,79 (<i>dt</i> , $J_1=7,4$ Hz, $J_2=1,2$ Hz, 1H)				9, 10	6,93-7,0 (<i>m</i>)	6,93 (<i>d</i>), 1H 6,96 (<i>s</i>), 1H
12	6,97 (<i>d</i> , $J=7,48$ Hz)	6,98 (<i>d</i> , $J=7,4$ Hz, 1H)				11	7,23 (<i>d</i> , $J_1=4$ Hz)	7,20 (<i>d</i>), 1H
CH ₂			CH ₂			CH ₂		
6	4,01 (<i>s</i>)	4,02 (<i>s</i> , 2H)	6	3,99 (<i>s</i>)	3,8 (<i>s</i>), 4H	6	4,03 (<i>s</i>)	4,03 (<i>s</i>), 2H
7	3,93 (<i>s</i>)	3,93 (<i>s</i> , 2H)				7	3,95 (<i>s</i>)	3,95 (<i>s</i>), 2H

Os POSSs **C1-C3** foram analisados por RMN ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido. A Figura 14a-c mostra os espectros de RMN ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido, respectivamente. Os dados foram agrupados, detalhados e estão encontrados na Tabela 4. Pela análise dos espectros de ^{13}C é confirmada a presença dos ligantes nos respectivos silsesquioxanos, em concordância com os dados de IV e CHN. Os carbonos em região mais desblindada, com sinais entre 100 e 200 ppm, são atribuídos aos átomos de carbono aromáticos. Em região de menor deslocamento químico, os sinais entre 0 e 50 ppm são atribuídos àqueles carbonos mais próximos aos átomos de silício. E os sinais na região entre 50 e 100 ppm são atribuídos aos demais carbonos alifáticos. Nos espectros de RMN ^{29}Si de **C1** e **C2** (Figura 14ab) foram observados dois sinais, em aproximadamente -58 e -67 ppm, indicando a presença de dois sítios de silício: T^2 C-Si(OSi) $_2$ OH e T^3 C-Si(OSi) $_3$, com predominância do último. Já o espectro de ^{29}Si do **C3** apresenta apenas um sinal em -67,7 ppm, revelando um único sítio de silício T^3 C-Si(OSi) $_3$. [90,113].

Figura 14. Espectros de RMN ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido para os compostos (a) **C1**, (b) **C2** e (c) **C3**.

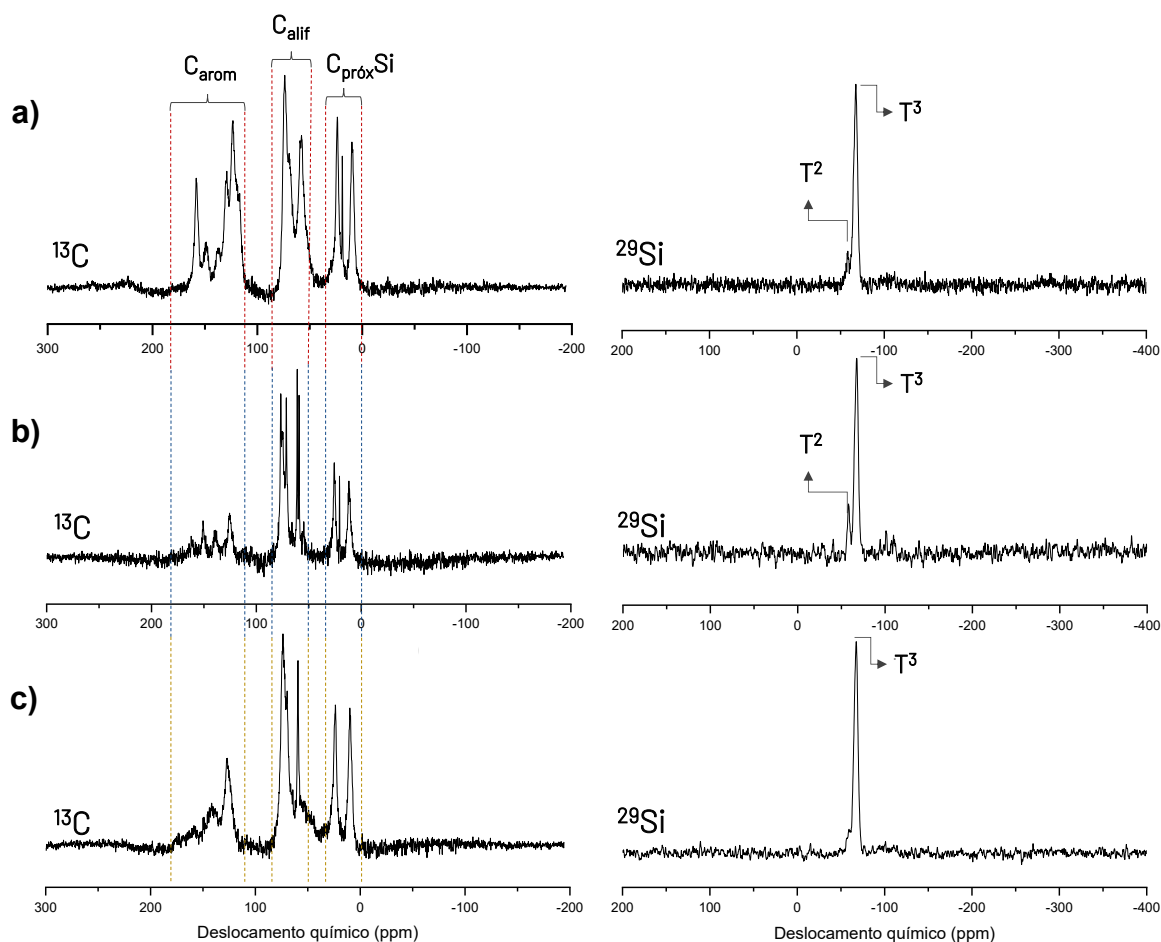
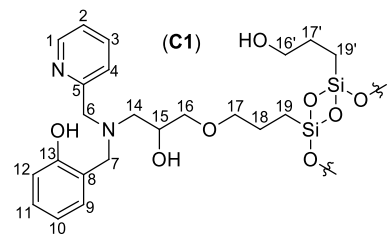
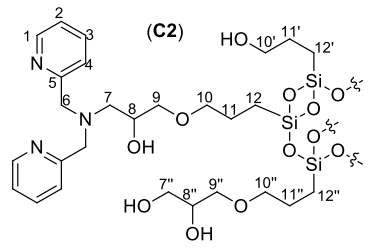
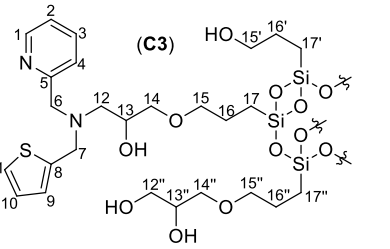


Tabela 4. Dados dos espectros de RMN ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido dos compostos **C1-C3**. As estruturas moleculares apresentadas são propostas de parte da estrutura total (a numeração sobre os carbonos identifica os sinais de deslocamento químico atribuídos).

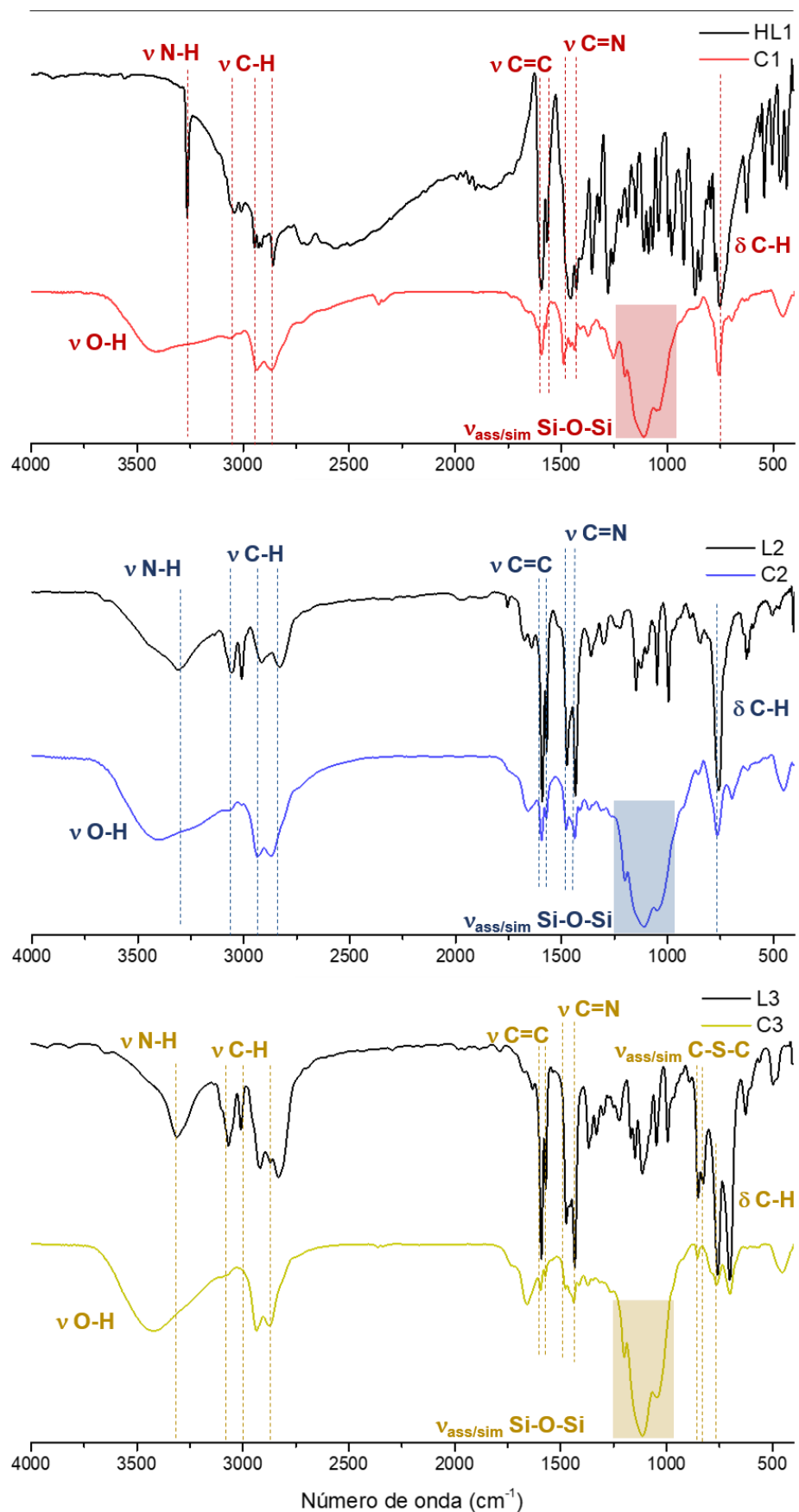
(C1)		(C2)		(C3)	
					
CH	δ_c (ppm)	CH	δ_c (ppm)	CH	δ_c (ppm)
1	148,7	1	150,9	1	149,1
2, 4, 8	123,2	2	139,3	2, 4, 9, 10, 11	127,0
3	137,0	3, 4	125,5	3, 8	141,0
5, 13	158,5	5	161,8	5	160,4
9, 11	130,1	8	71,4	13	73,0
10, 12	117,1				
15	69,9				
CH ₂		CH ₂		CH ₂	
6	59,5	6	59,3	6	53,1
7, 14	57,3	7	60,9	7	44,2
16	73,7	9	73,2	12	59,5
17	69,9	10	65,9	14	73,0
18	23,8	11	25,5	15	69,8
19	9,5	12	11,8	16	23,6
				17	10,0

5.1.2 Caracterização por infravermelho

Na Figura 15 são apresentados os espectros de IV dos ligantes **HL1-L3** e dos respectivos silsesquioxanos **C1-C3**. Pode-se notar bandas semelhantes entre os espectros do ligante e os respectivos compostos, confirmando a presença dos ligantes nos compostos. Em todos os espectros as bandas de estiramento C-H estão presentes na região de 3043 a 2868 cm^{-1} , assim como as bandas de alta intensidade de deformação axial do anel aromático ($\nu\text{C}=\text{C}$, $\nu\text{C}=\text{N}$), as quais são observadas entre 1593 e 1429 cm^{-1} . A banda referente ao estiramento da ligação simples entre carbono e nitrogênio ($\nu\text{C}-\text{N}$) é observada em 1068 cm^{-1} (**HL1**) e 1048 cm^{-1} (**L2** e **L3**). As bandas referentes ao dobramento dos grupos C-H aromáticos são encontradas em cerca de 758 cm^{-1} . A banda $\nu\text{N}-\text{H}$, entre 3260 e 3300 cm^{-1} , típica de amina secundária,

é observada nos espectros dos ligantes. Em contraste, está ausente nos espectros dos POSSs, indicando a transformação da amina secundária em terciária. O estiramento da ligação entre carbono e oxigênio ($\nu_{\text{C-O}_{\text{fenol}}}$) nas moléculas **HL1** e **C1** é observado em 1279 cm^{-1} . O estiramento assimétrico ($\nu_{\text{assC-S-C}}$) é identificado em 850 cm^{-1} e o equivalente simétrico ($\nu_{\text{simC-S-C}}$) em 828 cm^{-1} nos espectros de **L3** e **C3**. Nos espectros de **C1-C3** há a presença de uma banda intensa entre 1080 e 800 cm^{-1} , que caracteriza as vibrações simétricas e assimétricas de Si-O-Si. A existência dessa banda e a ausência de uma banda em 3743 cm^{-1} , que é característica de grupos metoxissilanos do reagente GPTMS, indicam que tais grupos foram predominantemente condensados em novas ligações siloxissilano. Os dados de IV para a caracterização dos ligantes e dos compostos estão de acordo com a literatura [90,112,114].

Figura 15. Espectros de IV dos ligantes **HL1-L3** e dos respectivos compostos **C1-C3** em pastilha de KBr.



5.1.3 Caracterização por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Por meio da análise elementar de CHN foi possível determinar as porcentagens destes elementos nas amostras **C1-C3**. Tais dados foram usados para a determinação da composição elementar, massas moleculares e graus de funcionalização e são apresentados na Tabela 5.

A análise elementar de CHN para **C1** concorda com silsesquioxano de gaiola aberta, contendo alguns sítios T² e majoritariamente sítios T³, o que está de acordo com os dados de RMN ²⁹Si. A análise indica que o material obtido contém seis moléculas de **HL1** por unidade, além de seis grupos R (cadeias carbônicas contidas no agente sililante) e quatro moléculas de água como solvente de hidratação.

Para **C2**, a análise condiz com silsesquioxano de gaiola aberta, com sítios T² e majoritariamente sítios T³, composto por quatro moléculas de **L2** por unidade, além de oito grupos R, uma molécula de água e uma de metanol.

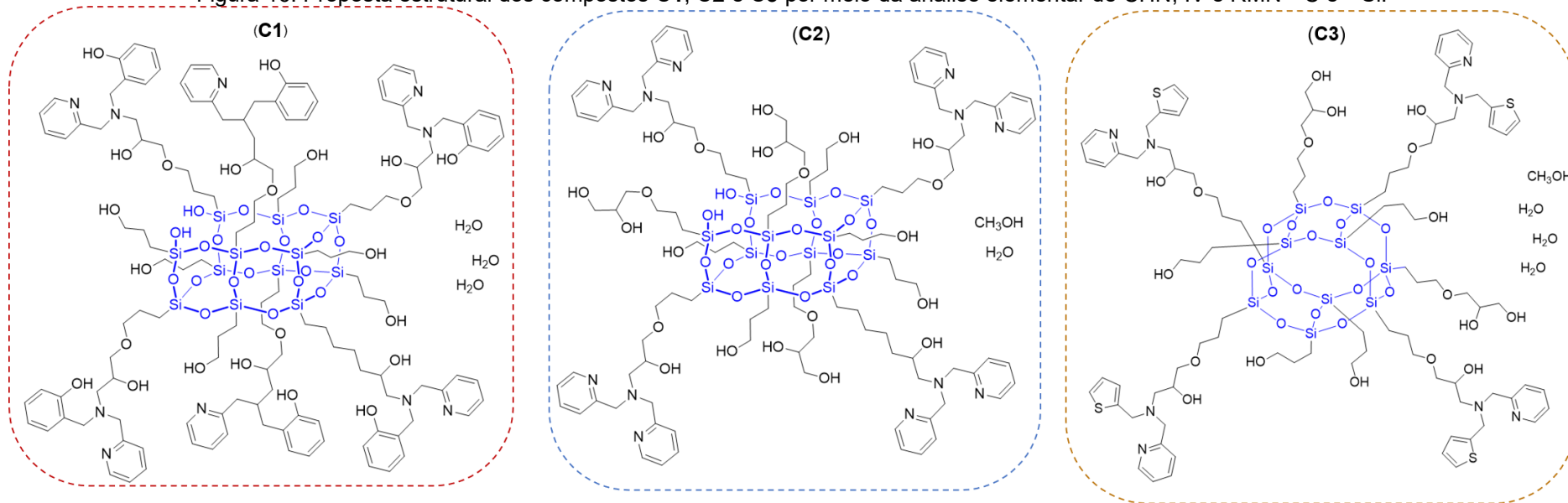
Para **C3**, a análise concorda com silsesquioxano de gaiola fechada, contendo, portanto, apenas silícios T³, formado por quatro moléculas de **L3** por unidade, seis grupos R, três moléculas de água e uma de metanol. A partir destas informações, somadas aos dados de IV RMN ¹³C e ²⁹Si no estado sólido, foram propostas as estruturas para **C1-C3**, conforme mostrado na Figura 16.

Tabela 5. Análise elemental CHN para os compostos **C1**, **C2** e **C3**.

Composto	Dado	C (%)	H (%)	N (%)	Fórmula	Peso molecular (g mol ⁻¹)	Grau de funcionalização (mmol g ⁻¹)*
C1	Experimental	52,18	6,66	5,86			
	Calculado	52,36	6,66	5,55	C ₁₃₂ H ₂₀₀ N ₁₂ O ₄₆ Si ₁₂	3028,08	2,09
C2	Experimental	48,06	6,73	6,28			
	Calculado	48,12	6,78	6,35	C ₁₀₆ H ₁₇₈ N ₁₂ O ₄₃ Si ₁₂	2645,63	1,50
C3	Experimental	46,82	6,58	4,71			
	Calculado	46,79	6,59	4,69	C ₉₃ H ₁₅₆ N ₈ O ₃₇ S ₄ Si ₁₀	2387,38	1,68

*mmol de ligante (**HL1-L3**) por grama de composto (**C1-C3**)

Figura 16. Proposta estrutural dos compostos **C1**, **C2** e **C3** por meio da análise elemental de CHN, IV e RMN ¹³C e ²⁹Si.



5.1.4 Caracterização por análise termogravimétrica

A análise de TGA dos compostos **C1-C3** mostra quatro perdas de massa distintas, sendo três delas da parte orgânica dos compostos (Figura 17).

A primeira perda (até 100 °C) é atribuída à perda de moléculas de solventes. A segunda perda (100-300 °C) concorda com frações orgânicas provenientes dos ligantes. Para o **C3**, além de ligantes, também algumas moléculas de água. No intervalo de temperatura entre 300 e 500 °C, observa-se perda de massa relacionada às partes residuais dos ligantes como às cadeias R contendo grupos diol (**C2** e **C3**). A última perda de massa é observada entre 500 e 750 °C, sendo atribuída ao restante dos grupos R. O resíduo proposto é composto de Si_xO_y , onde y é o dobro de x. Os dados foram reunidos e estão apresentados na Tabela 6. Em vermelho, nas estruturas, estão representadas as partes do composto que são perdidas naquela etapa. Em verde, as que foram perdidas nas etapas anteriores. Estas perdas de massa, junto aos resíduos obtidos, corroboram a estrutura proposta pelo CHN.

Figura 17. TGA dos compostos (a) **C1**, (b) **C2** e (c) **C3** mostrando as perdas de massa e derivada destas perdas.

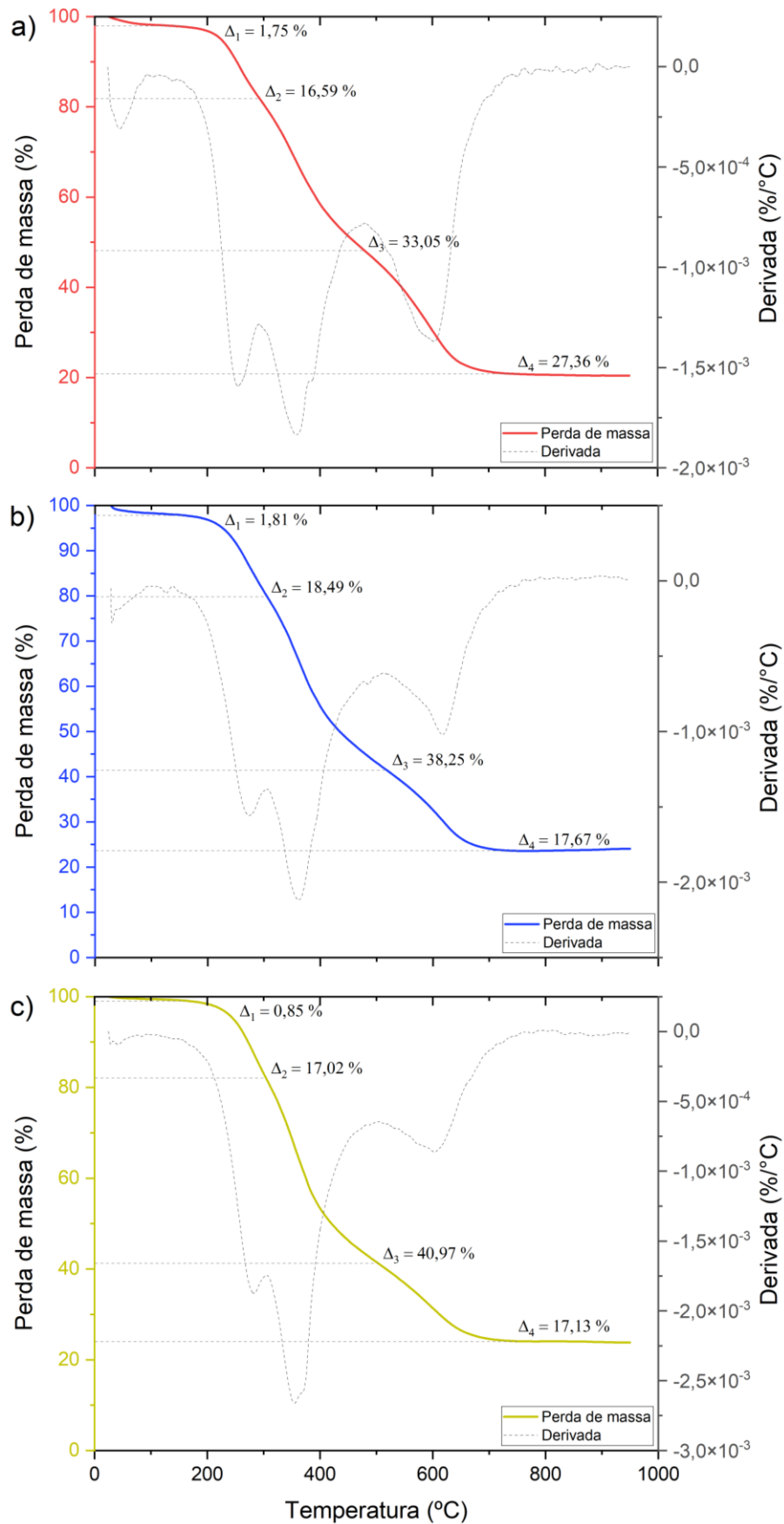
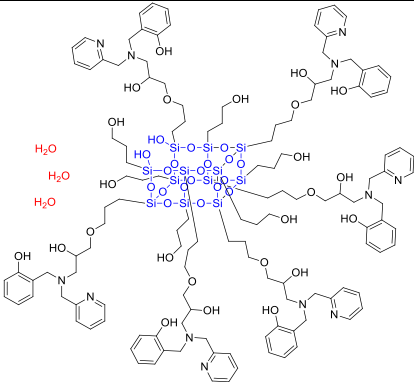
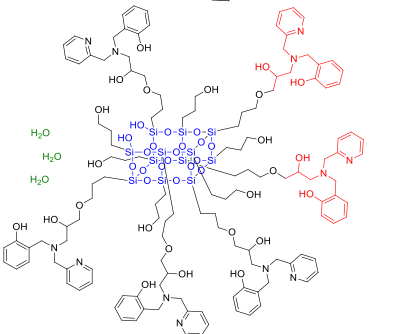
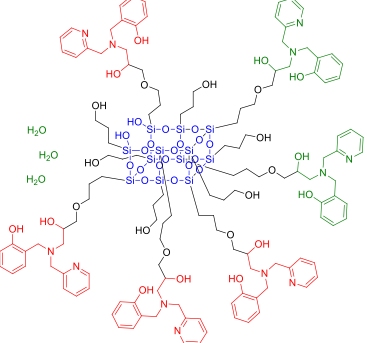
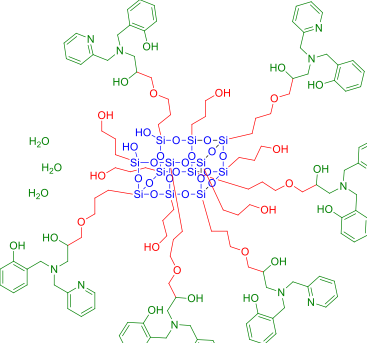
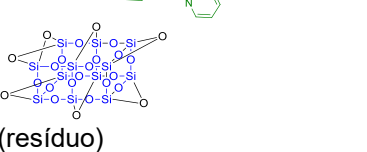
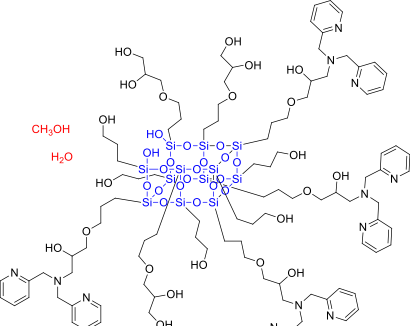
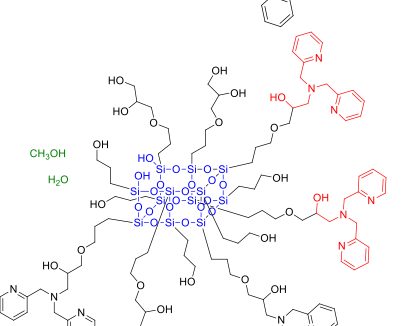
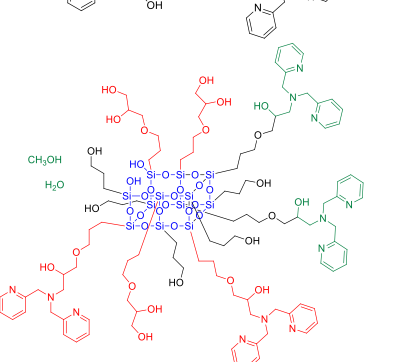
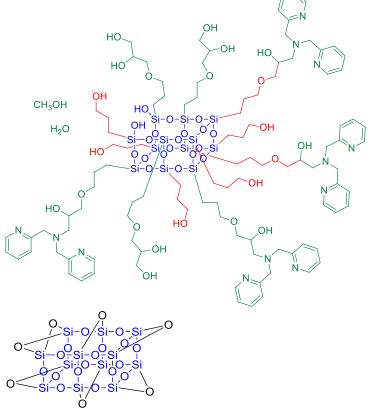
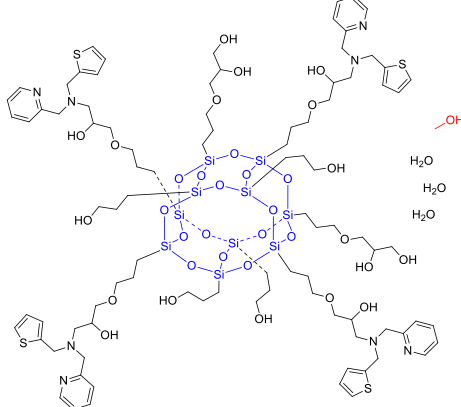


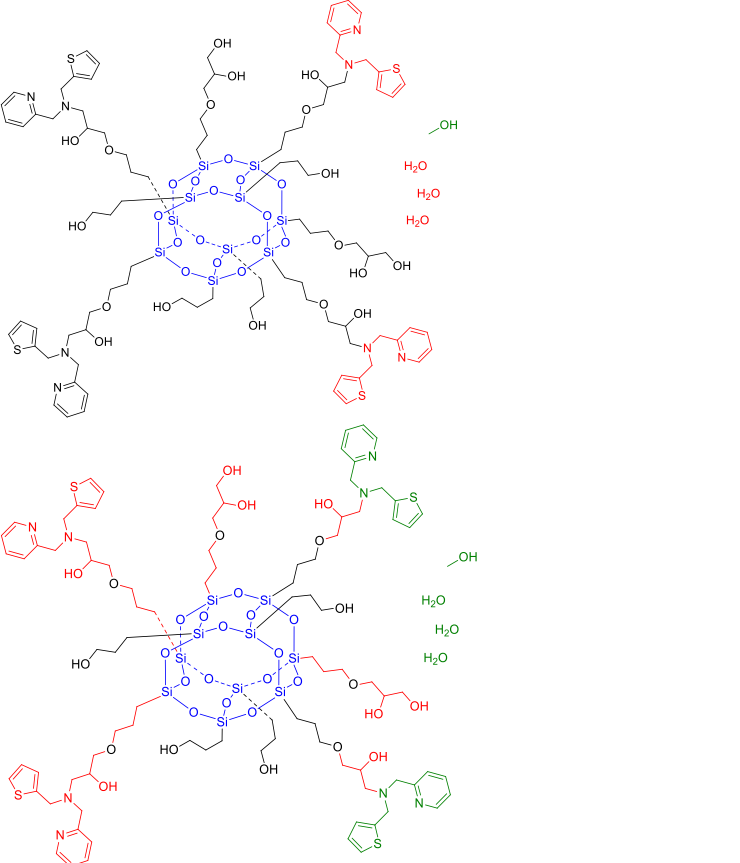
Tabela 6. Dados de perda de massa (%) pelo TGA. Em vermelho, nas estruturas, estão representadas as partes do composto que são perdidas naquela etapa. Em verde, as que foram perdidas nas etapas anteriores.

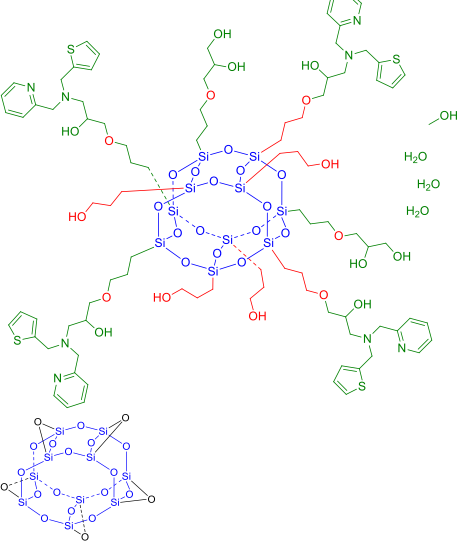
Composto	Estruturas de perda (em vermelho) ou resíduo proposto	Perda ou resíduo experimental/calculado (%)	ΔT (°C)	Perda ou resíduo propostos
C1		1,75/1,78	0-100	3H ₂ O
		16,59/16,99	100-300	C ₃₂ H ₃₈ N ₄ O ₄

Composto	Estruturas de perda (em vermelho) ou resíduo proposto	Perda ou resíduo experimental/calculado (%)	ΔT (°C)	Perda ou resíduo propostos
C1		33,03/33,96	300-480	$C_{60}H_{68}N_8O_8$
		27,36/26,00	480-745	$C_{42}H_{90}O_{12}$
	 <p>(resíduo)</p>	20,83/23,81 (resíduo)	> 745	$Si_{12}O_{24}$

Composto	Estruturas de perda (em vermelho) ou resíduo proposto	Perda ou resíduo experimental/calculado (%)	ΔT (°C)	Perda ou resíduo propostos
C2		1,81/1,89	0-100	CH ₃ OH+H ₂ O
		18,49/18,31	100-300	C ₂₈ H ₃₂ N ₆ O ₂
		38,25/38,87	300-510	C ₅₄ H ₈₇ N ₆ O ₁₃

Composto	Estruturas de perda (em vermelho) ou resíduo proposto	Perda ou resíduo experimental/calculado (%)	ΔT (°C)	Perda ou resíduo propostos
C2	 <p>(resíduo)</p>	<p>17,65/16,62</p> <p>23,49/27,28 (resíduo)</p>	<p>510-730</p> <p>> 730</p>	<p>$C_{23}H_{51}O_7$</p>
C3		<p>0,85/1,34</p>	<p>0-100</p>	<p>CH_3OH</p>

Composto	Estruturas de perda (em vermelho) ou resíduo proposto	Perda ou resíduo experimental/calculado (%)	ΔT (°C)	Perda ou resíduo propostos
		<p>17,02/19,29</p> <p>40,97/40,83</p>	<p>100-300</p> <p>300-500</p>	<p>$C_{22}H_{28}O_3N_4S_2$</p> <p>$C_{52}H_{84}N_4O_8S_2$</p>

Composto	Estruturas de perda (em vermelho) ou resíduo proposto	Perda ou resíduo experimental/calculado (%)	ΔT (°C)	Perda ou resíduo propostos
	 <p>(resíduo)</p>	<p>17,13/17,44</p> <p>23,95/25,17 (resíduo)</p>	<p>500-730</p> <p>> 730</p>	<p>$C_{18}H_{40}O_{10}$</p> <p>$Si_{10}O_{20}$</p>

5.2 Estudos de adsorção e dessorção

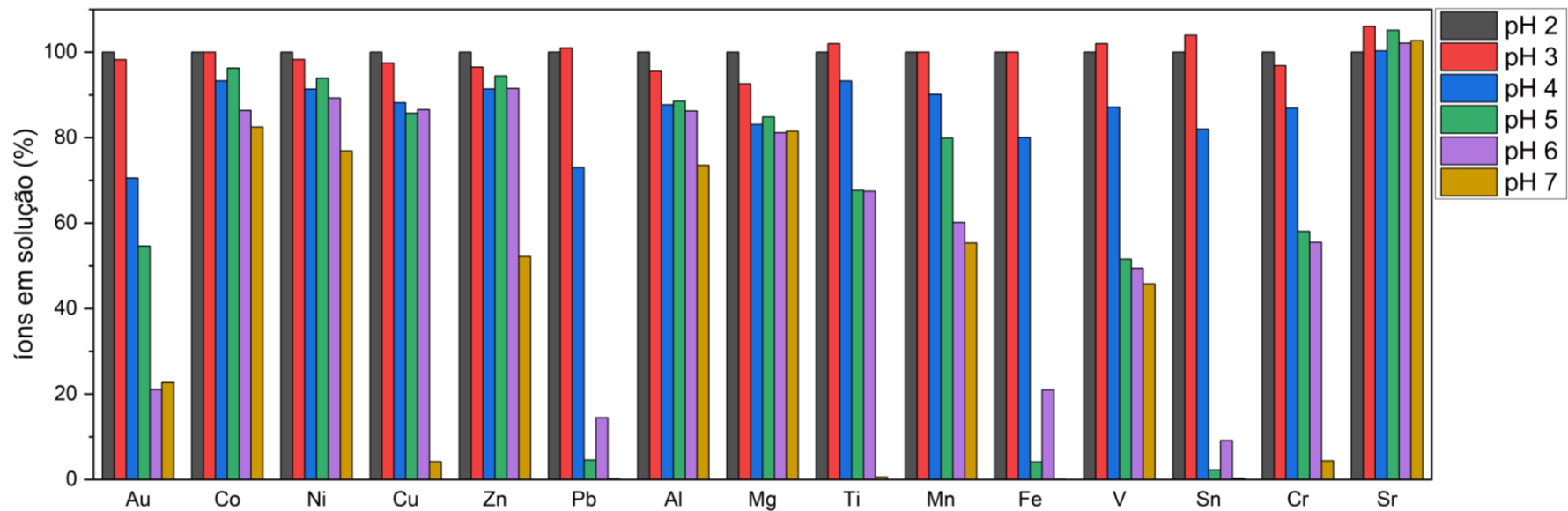
5.2.1 Avaliação do efeito do pH sobre a concentração dos metais em solução

Para estudar a adsorção ou não adsorção de elementos, os mesmos precisam estar solúveis nas condições experimentais utilizadas (temperatura, pH, força iônica, espécies químicas presentes etc.). Sabe-se que os íons metálicos apresentam solubilidade dependente do valor de pH [115]. Assim, para avaliar a dependência do comportamento da concentração dos elementos presentes numa solução multielementar com a variação do pH da solução, foi realizado um estudo da concentração de Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Al, Mg, Ti, Mn, Fe, V, Sn, Cr, Sr e Au na faixa de pH entre 2 e 7.

A Figura 18 mostra claramente que a concentração de diversos íons metálicos em solução é alterada significativamente com o aumento do pH. Observa-se que a concentração de Sr é independente do pH da solução, com variação apenas de aproximadamente 5%. Já a concentração de Mg diminui em cerca de 15% ao passar do pH 2 para 4, mantendo-se estável nos valores de pH maiores (4-7). Por outro lado, Au, Pb, Fe e Sn têm a concentração significativamente afetada acima de pH 4. Já em valores de pH > 5,0, observa-se a diminuição significativa da concentração de Ti, Mn, V e Cr. Íons dos elementos Co, Ni, Al apresentam uma diminuição das suas concentrações entre 15 e 25% quando o valor de pH é 7. Por outro lado, a concentração de Zn cai pela metade neste pH, enquanto praticamente todo o conteúdo de Cu é removido da solução nesse mesmo pH.

Até o pH 3 é perceptível que não há mudança significativa das concentrações em relação ao pH 2. Por conta do pH muito baixo ser potencialmente mais agressivo para os compostos **C1-C3**, o pH 3 foi selecionado em relação ao pH 2, além de que a literatura mostra que em pH 3 há a prevalência da espécie $[\text{AuCl}_4]^-$, solúvel [116]. Os experimentos de adsorção foram realizados, então, com soluções ajustadas com NaOH (0,02; 0,2; e 2 mol L⁻¹) para pH 3.

Figura 18. Comportamento da concentração em solução dos elementos em relação ao pH. C_i de Au: 1 mg L^{-1} ; C_i dos demais elementos: $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Valores expressos em porcentagem de recuperação dos íons em solução, considerando como referência as concentrações obtidas em pH 2.



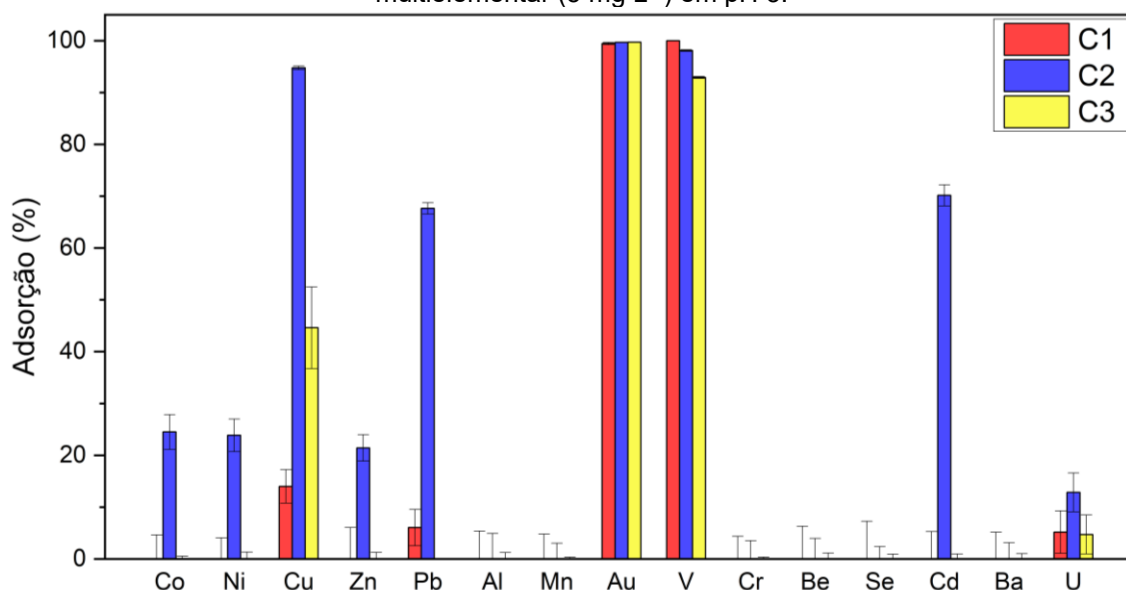
5.2.2 Adsorção em batelada

Estudos preliminares de adsorção em batelada foram conduzidos utilizando os compostos **C1-C3**, separadamente, em solução multielementar comercial contendo os íons Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Al, V, Cr, As, Be, Se, Cd, Ba e U com adição de Au (Figura 19). O experimento ficou em agitação rotatória por 24 h. Sendo retiradas amostras também nas primeiras 2 h, porém não havendo adsorção significativa neste tempo.

Com os ligantes ancorados, os POSSs apresentam grupos funcionais semelhantes, compostos por amina terciária, anel piridínico e grupos álcool; no entanto, o **C2** possui duas unidades de piridina, enquanto o **C1** contém uma piridina e um grupo fenólico e o **C3** grupos piridínico e tiofênico.

Dentre os materiais testados, **C1** e **C3** apresentaram seletividades evidentemente superior ao **C2**. Os POSSs **C1** e **C3** adsorveram quase todo Au (100 %) e V (100 e 93 %, respectivamente) da solução, e significativamente Cu (14 e 45 %, respectivamente), enquanto mostraram adsorção mínima ($\leq 5\%$) de U. **C1** adsorveu também aproximadamente 6 % de Pb. Por outro lado, o **C2** exibiu baixa seletividade, promovendo a adsorção de Au (100%), V (98%), Cu (95%), Cd (70%), Pb (68%), Co (25%), Ni (24%), Zn (21%) e U (13%). Esses resultados indicam que a presença dos grupos fenol, no **HL1**, e tiofeno, no **L3**, desempenhou papel importante na seletividade do processo de adsorção.

Figura 19. Adsorção em batelada pelos adsorventes **C1-C3** (10 mg), por 24 h em 10 mL de solução multielementar (5 mg L^{-1}) em pH 3.

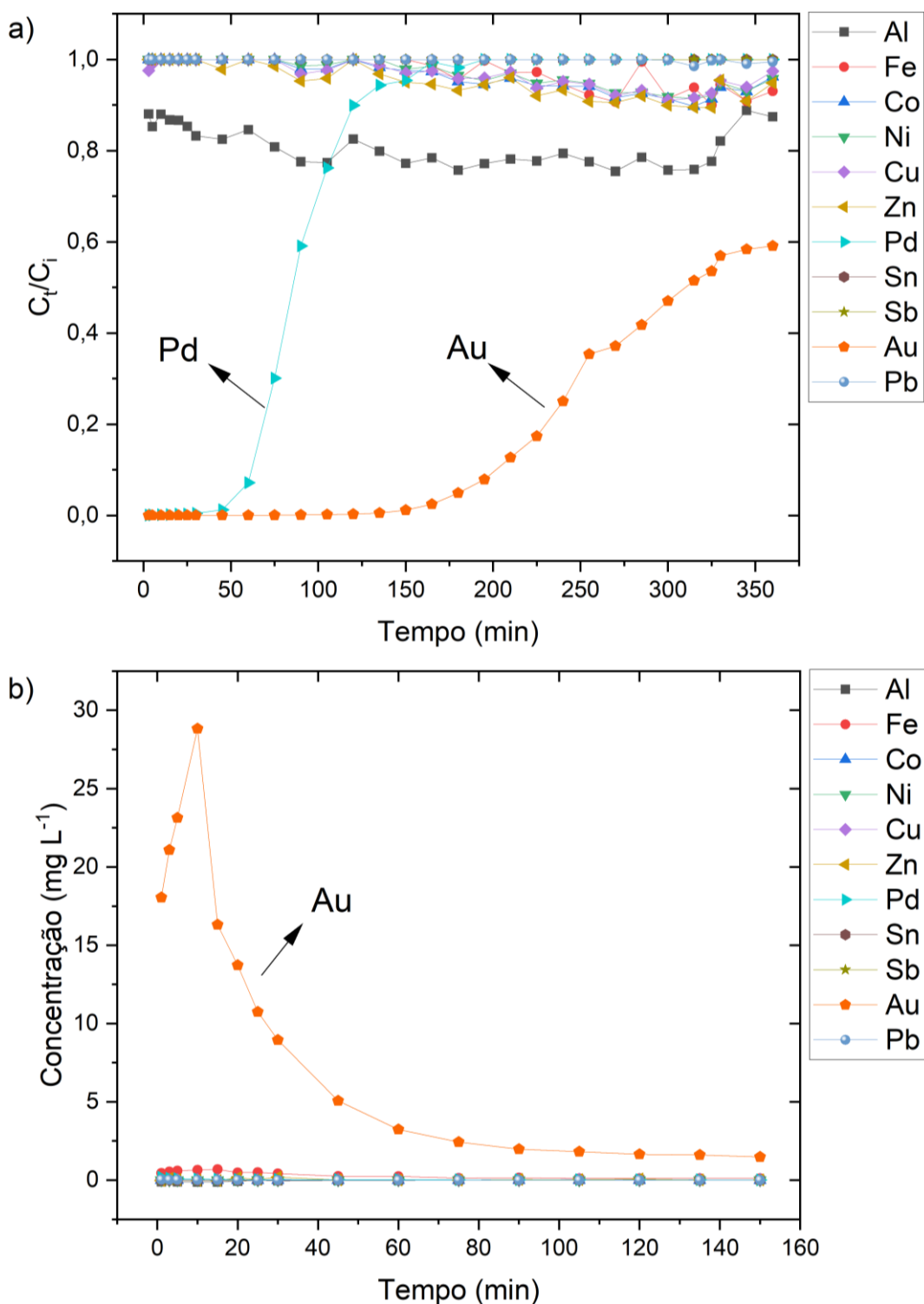


5.3 Estudos de adsorção e dessorção em fluxo em coluna de leito fixo

Os compostos **C1** e **C3** foram os mais seletivos nos experimentos em batelada. Os testes preliminares em fluxo em coluna de leito fixo indicaram uma boa seletividade do composto **C3** para elementos como Au e Pd. Consequentemente, os experimentos em fluxo foram iniciados com este composto (**C3**). A avaliação da adsorção seletiva de íons metálicos pelo adsorvente foi realizada utilizando uma solução multielementar contendo Al, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Sn, Sb, Au e Pb, elementos comumente encontrados em resíduos eletrônicos [6,7], ajustada para pH 3 e com tempo de contato de 6 h.

As curvas de ruptura estão apresentadas na Figura 20a, onde as concentrações relativas (C_t/C_i) estão no eixo y e em função do tempo (min) no eixo x. Os valores de C_i e C_t correspondem às concentrações dos íons metálicos antes e depois de passarem pelo adsorvente, respectivamente. Curvas do tipo S foram observadas apenas para Pd e Au, o que é típico de processos de adsorção.

Figura 20. (a) Curva de ruptura da solução multielementar (5 mg L⁻¹) com **C3** (20 mg) com fluxo de 1,5 mL min⁻¹; e (b) dessorção utilizando água régia diluída (3%, v/v) como eluente com fluxo de 1,5 mL min⁻¹.



Os dados mostram que os elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Fe e Co não foram adsorvidos pelo adsorvente, uma vez que suas curvas permaneceram próximas de $C_t/C_i = 1$ durante todo o experimento. Para o Al, a curva apresenta C_t/C_i variando entre

aproximadamente 0,9 e 0,8, sugerindo uma adsorção talvez não significativa [117–119]. O Sn e o Sb, após o ajuste do pH da solução multielementar padrão para pH 3, tiveram as concentrações iniciais (C_i) reduzidas para valores abaixo do limite de quantificação (0,3 $\mu\text{g/L}$), indicando que precipitaram durante o ajuste de pH [120,121]. Já foi discutido como o pH influencia a precipitação de íons (seção 5.2.1). A concentração dos íons, também somada a interações com outros íons em solução, pode influenciar a precipitação deles [122]. Estes elementos podem ter precipitado por estarem todos a uma concentração 10× maior que a do estudo feito na seção 5.2.1.

Desde o início da quantificação ($t = 3$ min), a concentração de Au e Pd ficou abaixo do limite de detecção, indicando que estes elementos foram praticamente adsorvidos por completo pelo **C3** ($C_t/C_i = 0$). Para esses elementos, os pontos de ruptura observados ocorreram em 45 min (Pd) e 180 min (Au) ($C_t/C_i = 0,05$), confirmando uma maior seletividade para Au. O ponto de saturação, ou exaustão, para o Pd foi atingido em 150 min ($C_t/C_i = 0,95$). Para o Au, o ponto de saturação, em 360 min, corresponde a $C_t/C_i \approx 0,6$.

Esse comportamento pode indicar que a curva de Au apresenta mais de um ponto de exaustão, que o processo de adsorção ocorre em diferentes sítios, possivelmente em múltiplas camadas [21,123], ou pode estar relacionado à ocorrência de uma reação química acoplada ao processo de adsorção. Conforme discutido na investigação do mecanismo de adsorção, sugere-se que ocorra a redução do Au(III) para Au(0), (ver seção 5.6). Propõe-se que as partículas de Au(0) liberem novos sítios ativos disponíveis para adsorver mais adsorvato [124].

De forma geral, o processo de adsorção em coluna de leito fixo demonstrou seletividade ainda maior quando comparado aos experimentos em batelada, tendo em vista que não se observou a adsorção de Cu, por exemplo. Tal fato reforça que dados em batelada não podem ser, de forma geral, extrapolados para sistemas em leito fixo.

Para que um adsorvente possa ser utilizado, além de apresentar alta seletividade na captação de metais, também precisa ser possível desorver o elemento metálico de interesse. Assim, havendo adsorção seletiva de metais preciosos (Au, Pd), foram feitos estudos de desorção utilizando água régia diluída (3%, v/v) como eluente.

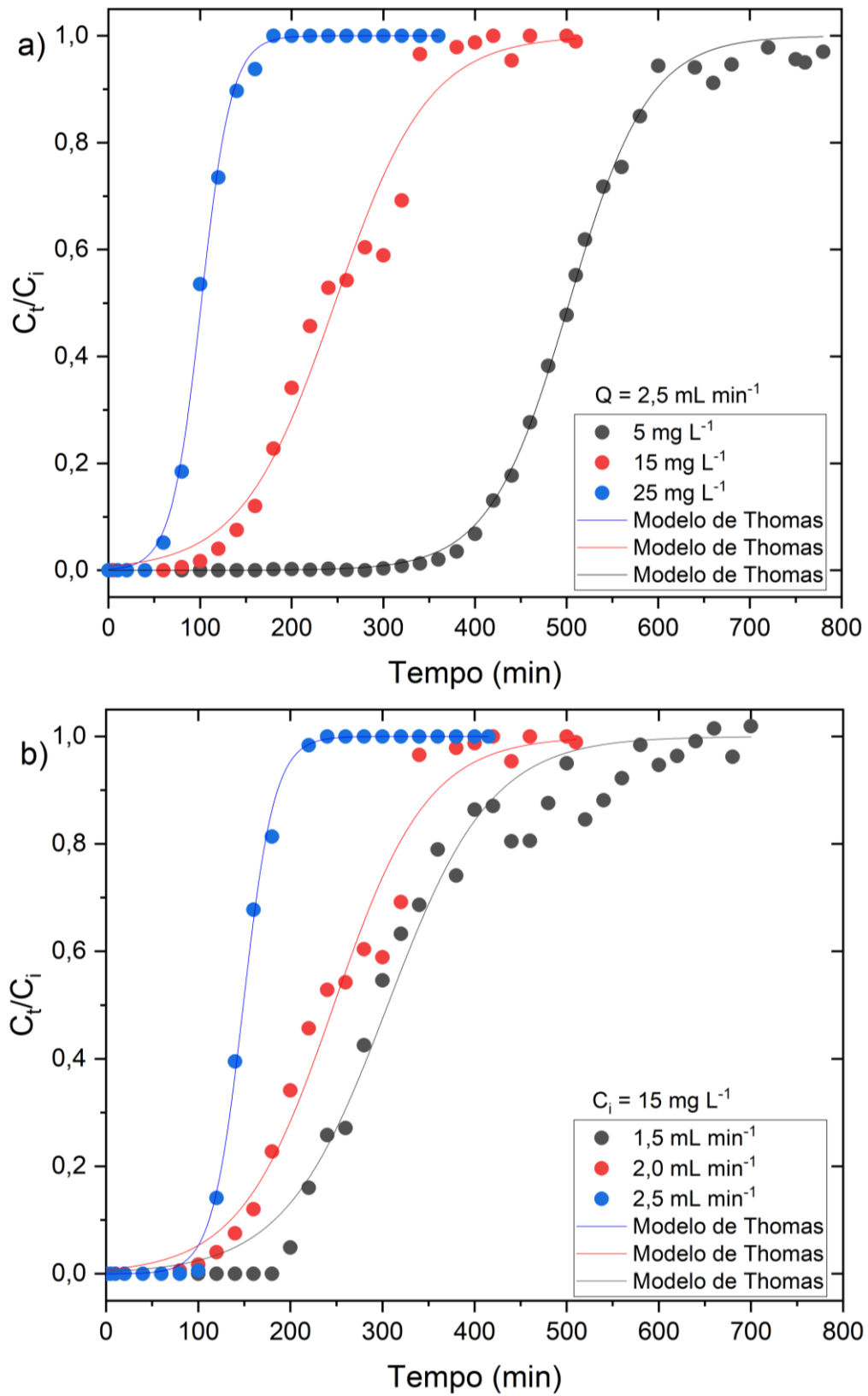
Verifica-se que a água régia em baixas concentrações ganhou atenção substancial na recuperação seletiva de metais, especialmente do Au [125], por ser

pouco agressiva aos adsorventes [126]. Também apresenta implementação simples, viabilidade econômica e rápida cinética do processo de lixiviação [7,63].

As curvas de dessorção obtidas a partir do monitoramento de todos os metais na solução multielementar são apresentadas na Figura 20b. É possível observar que a dessorção de Au ocorre já nas primeiras alíquotas, atingindo um pico em 10 min, seguido por uma diminuição exponencial com o tempo. As curvas, em concentração (mg L^{-1}) dos metais *versus* tempo (min), mostram que apenas Au é quantitativamente lixiviado, confirmando que o procedimento de dessorção foi específico para a recuperação de Au, uma vez que o Pd adsorvido não foi detectado na solução de dessorção.

Devido à elevada seletividade de adsorção e dessorção do Au apresentada por **C3**, foram realizados estudos empregando a modelagem matemática pela equação de Thomas (Equação 1), com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos e de adsorção relacionados ao Au. Para isso foram utilizadas soluções monoelementares de Au, empregando diferentes velocidades de fluxo ($1,2\text{-}2,5 \text{ mL min}^{-1}$) e concentrações ($5\text{-}25 \text{ mg L}^{-1}$) de Au (Figura 21).

Figura 21. Curvas de ruptura de sistemas em (a) diferentes concentrações iniciais de Au ($C_i = 5-25 \text{ mg L}^{-1}$) com vazão fixa em $2,0 \text{ mL min}^{-1}$; e (b) diferentes vazões ($Q = 1,5-2,5 \text{ mL min}^{-1}$) com concentração inicial de Au fixa em 15 mg L^{-1} .



A Tabela 7 apresenta o tempo de ruptura (t_b , min), o tempo de exaustão (t_s , min) e os parâmetros do modelo de isoterma de Thomas: capacidade máxima teórica de adsorção de Au (q_{Th} , mg g⁻¹), constante de Thomas (k_{Th} , mL min⁻¹ mg⁻¹) e R² obtido a partir das curvas de ruptura. Observou-se que o tempo de ruptura (t_b) diminui com o aumento do fluxo. Para Q = 1,5; 2,0; e 2,5 mL min⁻¹, respectivamente t_b foi de 200, 132 e 111 min, o que é explicado pela redução do tempo de contato entre os íons Au e os sítios do adsorvente, tornando a interação entre as espécies menos efetiva [74,77]. Porém, a maior capacidade de adsorção teórica (341 ± 6 mg g⁻¹) foi obtida no experimento com fluxo (2,0 mL min⁻¹) e concentração (~15 mg L⁻¹) intermediários.

Tabela 7. Parâmetros da adsorção de ouro no estudo da variação de fluxo e concentração inicial.

Q (mL min ⁻¹)	C _i (mg L ⁻¹)*	t _b (min)	t _s (min)	Parâmetros do modelo de Thomas		
				q _{Th} (mg g ⁻¹)	k _{Th} (mL min ⁻¹ mg ⁻¹)	R ²
1,5	13,9	200	490	319 ± 5	1,3 ± 0,1	0,9802
2,0	13,9	132	337	341 ± 6	1,4 ± 0,1	0,9806
2,5	14,9	111	200	275 ± 1	4,0 ± 0,2	0,9988
2,0	5,3	390	600	268 ± 1	3,7 ± 0,1	0,9980
2,0	26,6	57	160	267 ± 2	2,3 ± 0,1	0,9980

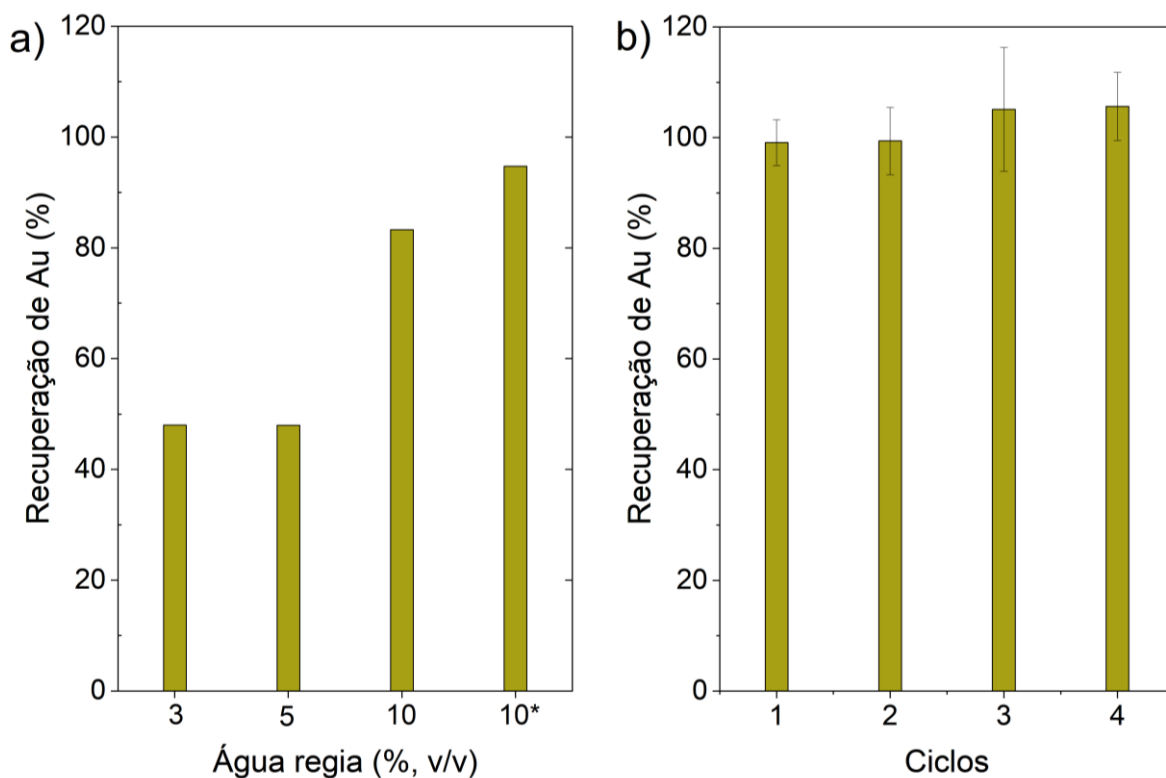
* concentrações determinadas experimentalmente.

A Tabela 1 (seção 2.4) apresenta uma avaliação comparativa da capacidade de adsorção de íons Au entre adsorventes de Au em coluna de leito fixo encontrados na literatura. O **C3**, para Au em solução, apresentou uma capacidade teórica de adsorção de Thomas superior à da maioria dos adsorventes relatados. Todos os valores de q_{Th} obtidos no presente trabalho (Tabela 7) superaram os previamente reportados, com exceção de um recente POSS funcionalizado com quitosana publicado em 2025 [82]. Até onde sabemos, apenas este último estudo relatou o uso de um material à base de POSS para adsorção de Au em coluna de leito fixo, tornando o nosso composto **C3** um dos adsorventes derivados de POSS mais eficientes desenvolvidos até o momento para a recuperação de Au em condições de fluxo contínuo.

5.4 Estudos de reuso do adsorvente e ciclos de recuperação de ouro

Para investigar a regeneração do adsorvente, experimentos de adsorção-dessorção foram realizados usando concentração diluída de água régia como eluente para a recuperação de Au. A Figura 22a mostra a recuperação de um ciclo de adsorção-dessorção usando 3, 5 e 10% (v/v) de solução de água régia com 60 min passando o eluente em um fluxo de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$. A recuperação saltou de 50 para 85%, ao aumentar a concentração de água régia de 3 para 10%. A Figura 22a também mostra a passagem de solução 10% de água régia com 90 min de tempo de contato, onde é evidenciado aumento de 85 para 95% da recuperação de Au, revelando que há maior recuperação do metal quando se tem maior concentração de água régia e maior tempo de contato do eluente. Desta forma, foram escolhidos estes parâmetros para o estudo de adsorção-dessorção cíclicas. A Figura 22b mostra a recuperação de Au em quatro ciclos. Durante todos os ciclos a recuperação de Au permaneceu acima de 95 %.

Figura 22. Recuperação de Au (a) em um ciclo de adsorção-dessorção utilizando diferentes concentrações de água régia; e (b) durante quatro ciclos de adsorção-dessorção em solução de água régia 10% (v/v).

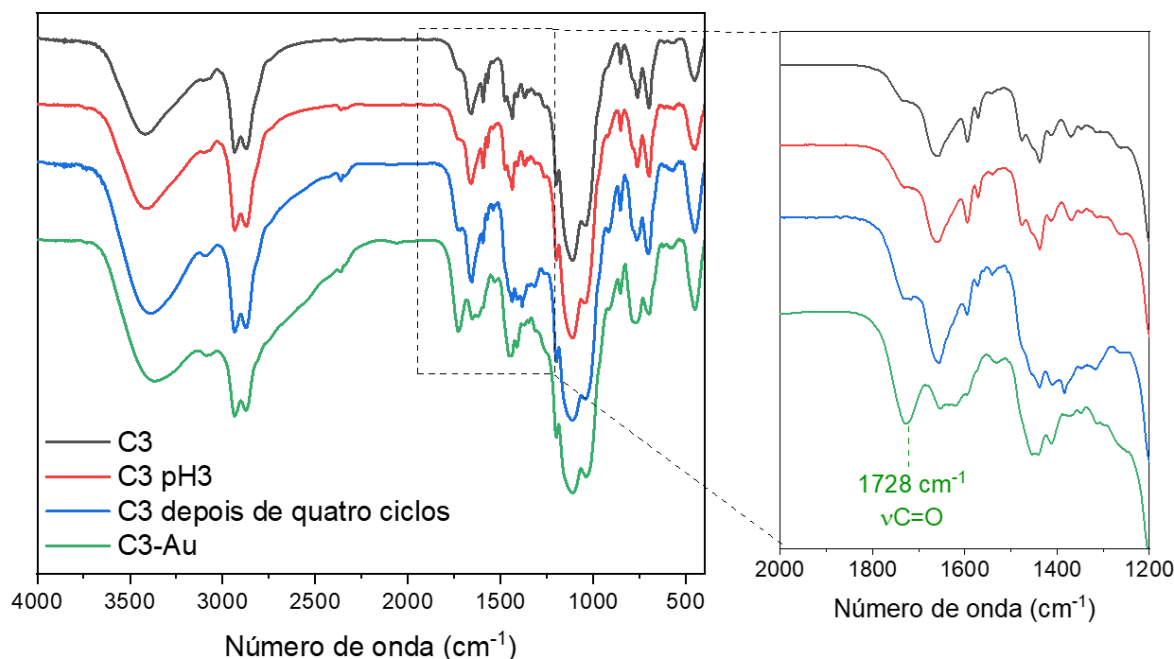


*10% de água régia com 90 min de tempo de contato

A Tabela 1 (seção 2.4) apresenta dados sobre a eficiência de recuperação no primeiro ciclo de diversos adsorventes relatados na literatura, mas ciclos realizados em modo dinâmico são relatados em apenas três desses trabalhos. Os dois compostos reportados por Gooma et al. [81] apresentaram uma redução na eficiência de adsorção de 99% no primeiro ciclo para 85% e 80% no décimo ciclo, respectivamente. E manteve, contudo, alta eficiência de dessorção de 99% mesmo no décimo ciclo. No trabalho de Negrea et al. [79], foram realizados cinco ciclos, com eficiência variando de 84% a 34% do ciclo 1 ao ciclo 5. Santos et al. [21] relataram apenas dois ciclos, o primeiro com recuperação de 24,98% e o segundo com 22,6%. A regeneração do adsorvente é vital do ponto de vista comercial, pois permite a reutilização dele e contribui para a recuperação do metal presente no adsorvente. Nossos resultados indicam que **C3** pode ser eficientemente reutilizado para extrair e recuperar Au por pelo menos quatro ciclos, apresentando eficiência de adsorção-dessorção próxima a 100%.

Foram obtidos espectros de IV do adsorvente antes e após quatro ciclos de adsorção-dessorção (Figura 23). Os espectros são semelhantes, não havendo mudanças nas principais bandas, o que pode indicar que a integridade química do adsorvente não foi bruscamente afetada ao longo dos ciclos. A regeneração do adsorvente é vital do ponto de vista da comercialização; ela permite a reutilização dele na recuperação do metal presente no adsorvente.

Figura 23. Espectros de IV do **C3**, **C3** depois de passar por solução de HCl pH 3, **C3** depois de quatro ciclos de adsorção-dessorção e **C3-Au**.



5.5 Lixiviação de e-lixo e estudos de adsorção

Tendo em vista os ótimos resultados apresentados por **C3** no processo de adsorção-dessorção de Au, empregando solução modelo de mistura de metais, buscou-se confirmar a aplicação prática na adsorção de Au a partir de lixiviado de e-lixo. Para isso, foram conduzidos estudos equivalentes utilizando uma solução obtida por processo de reciclagem de resíduos eletrônicos.

A lixiviação dos metais presentes no e-lixo triturado foi realizada utilizando água régia (100%, v/v). Uma análise semiquantitativa realizada por ICP-MS permitiu a estimativa da composição metálica da solução, tendo os elementos Mn, Co, Ni, Zn, Pd, Ag, Sn, Sb, Au e Pb na ordem de mg L^{-1} , assim como Al, Fe e Cu na ordem de g L^{-1} . Para adequação ao experimento de adsorção, a solução do lixiviado foi ajustada para pH 3 e diluída 8,33 \times . Por conta da grande quantidade de precipitado formado com o aumento do pH para 3 e da diluição da solução, foi adicionado Au de modo a obter-se uma concentração de aproximadamente 20 mg L^{-1} . Esta solução resultante (C_i) foi passada pela coluna de leito fixo contendo o composto adsorvente **C3**. As concentrações iniciais dos metais para este experimento estão apresentadas na Tabela 8.

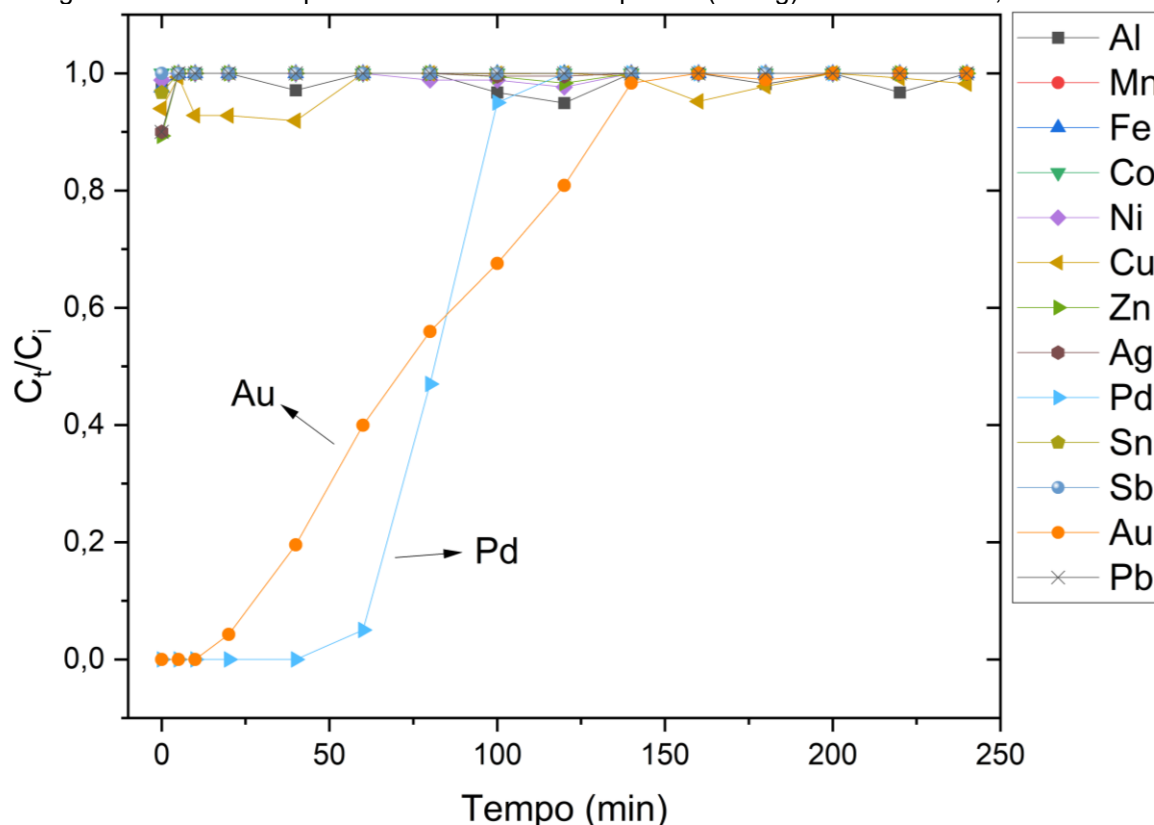
Tabela 8. Concentração inicial (C_i) dos elementos do lixiviado do experimento de adsorção em leito fixo após diluição e ajuste do pH da solução.

Elemento	Concentração (mg L^{-1})
Al	186 ± 8
Mn	$14,7 \pm 0,6$
Fe	53 ± 2
Co	$1,2 \pm 0,4$
Ni	56 ± 2
Cu	2076 ± 65
Zn	110 ± 3
Pd	$0,2 \pm 0,1$
Ag	138 ± 1
Sn	$15,6 \pm 0,6$
Sb	$1,1 \pm 0,1$
Au	$18,7 \pm 0,6^*$
Pb	$24,7 \pm 0,6$

*Adicionado

O estudo de adsorção da solução proveniente do e-lixo (Figura 24) mostrou que **C3** teve excelente seletividade. Mesmo com a presença de metais que não estavam presentes nos estudos que utilizaram as soluções preparadas em laboratório (Mn e Ag) e com concentrações de íons metálicos muito diferentes, o adsorvente apresentou o mesmo comportamento observado para as soluções que simulavam amostras de elixo. O POSSs adsorveu apenas Au e Pd, mesmo com alguns íons estando em concentrações muito superiores. A concentração de Cu ($2,08 \text{ g L}^{-1}$) era aproximadamente 110 vezes a de Au ($18,7 \text{ mg L}^{-1}$) e 10.400 vezes a concentração de Pd ($0,2 \text{ mg L}^{-1}$). Al, que tinha concentração (186 mg L^{-1}) quase 10 vezes a de Au, também não foi significativamente adsorvido, assim como nenhum dos demais elementos.

Figura 24. Curva de ruptura do lixiviado de e-lixo por **C3** (20 mg) com vazão de 2,0 mL min⁻¹.



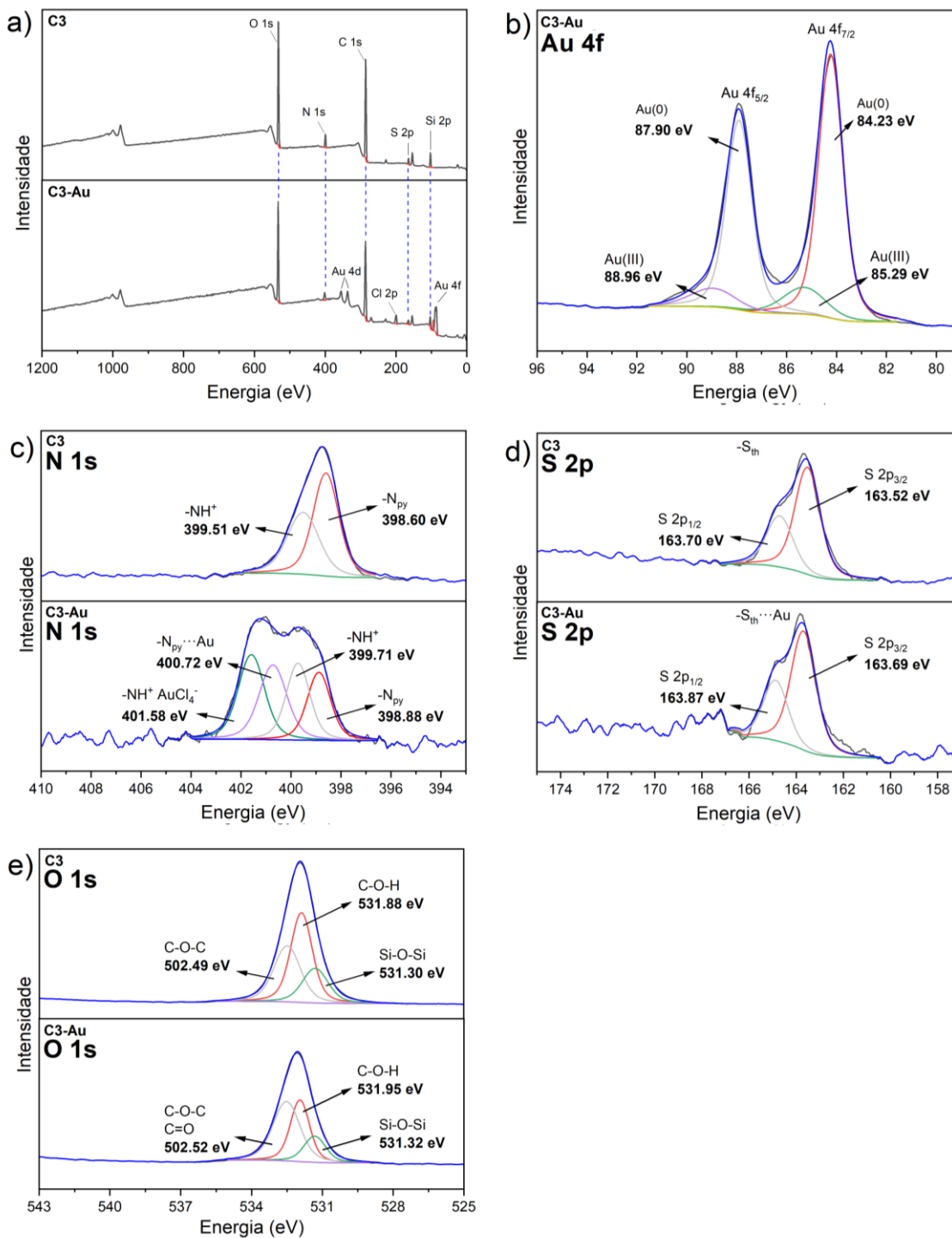
Ao modelar a curva de ruptura (Figura 24) pela equação de Thomas (Equação 1), o **C3** apresentou alto valor de $q_{Th} = 188 \pm 5 \text{ mg g}^{-1}$ para Au (outros parâmetros: $k_{Th} = 1,7 \pm 1 \text{ mL min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ e $R^2 = 0,9911$), mas que foi inferior ao obtido para a solução contendo apenas Au. A capacidade de adsorção teórica máxima de Thomas para o nosso adsorvente permanece superior à da maioria dos outros compostos relatados na literatura (Tabela 7), mesmo em aplicação prática em lixiviado de e-lixo.

5.6 Estudo e proposta de mecanismo de adsorção

Para explorar o mecanismo de adsorção, o composto foi analisado por XPS, MEV-EDS, IV e titulação potenciométrica. No tocante às análises de XPS, MEV-EDS, IV, os estudos foram realizados antes (**C3**) e depois (**C3-Au**) do processo de adsorção.

A Figura 25 mostra o espectro completo de XPS do **C3** e do **C3-Au**, sendo observado o surgimento de picos característicos de Cl 2s (~200 eV) e Au 4f (~84) após o processo de adsorção, comprovando a presença destes elementos na superfície do composto. Isso está de acordo com os dados de MEV-EDS (Figura 27).

Figura 25. Análise de XPS do **C3** antes e depois da adsorção do Au (**C3-Au**): (a) espectro completo; espectros em alta resolução de (b) Au 4f, (c) N 1s, (d) S 2p, e (e) O 1s. Em preto estão os dados experimentais e em azul a resultante das simulações.



O espectro de alta resolução do orbital Au 4f (Figura 25b) exibe um duplete de acoplamento spin-órbita (Au 4f_{7/2} e Au 4f_{5/2}) assimétrico, com um ombro em mais alta energia de ligação. Os picos foram ajustados utilizando dois componentes: Au(0) em 84,23 e 87,90 eV e uma espécie deficiente em elétrons, provavelmente Au(III), a 85,29

88,96 eV [127]. Tais resultados indicam a formação de Au(0) durante o processo de adsorção. Esses dados sugerem uma redução parcial de HAuCl_4 a Au elementar, bem como a presença de espécies $[\text{AuCl}_n]^{3+}$ adsorvidas por meio de interações eletrostáticas e/ou coordenação [128]. As porcentagens de Au(0) e Au(III), proporcionais às áreas dos picos dessas espécies, foram calculadas, sendo 82,5 e 17,5%, respectivamente.

No espectro de alta resolução do N 1s (Figura 25c) do composto antes da adsorção, observa-se um pico assimétrico, que foi ajustado satisfatoriamente com duas contribuições: uma em 398,60 eV, atribuída ao nitrogênio sp^2 da piridina [129], e outra em 399,51 eV, correspondente a aminas. Após a adsorção, o pico é visivelmente mais alargado, tendo sido ajustado com quatro componentes diferentes. Houve um pequeno aumento no valor da energia de ligação nas duas contribuições, anteriormente citadas, para 398,88 e 399,72 eV, respectivamente. Provavelmente, pelas espécies de nitrogênio estarem parcialmente protonadas [130]. As outras duas contribuições são atribuídas a nitrogênio do tipo piridina coordenado ao Au(III), em 400,72 eV [131], e a contribuição em 401,58 eV está relacionada à amina terciária, seja ela protonada envolvida em interações eletrostáticas com complexos AuCl_4^- e/ou coordenada a Au(III) [128,132].

Os espectros em alta resolução do S 2p (Figura 25d), mostram que antes da adsorção, o pico assimétrico pode ser satisfatoriamente ajustado considerando a contribuição de um duplete com picos localizados em 163,52 eV (S $2p_{3/2}$) e 164,70 eV (S $2p_{1/2}$), consistentes com o tiofeno [133]. Após o processo de adsorção, observa-se um leve deslocamento para maiores energias de ligação, com os picos posicionados em 163,69 e 164,87 eV. Esse deslocamento sugere interação com Au(III), possivelmente por coordenação [20,134] ou interações π -metal [135].

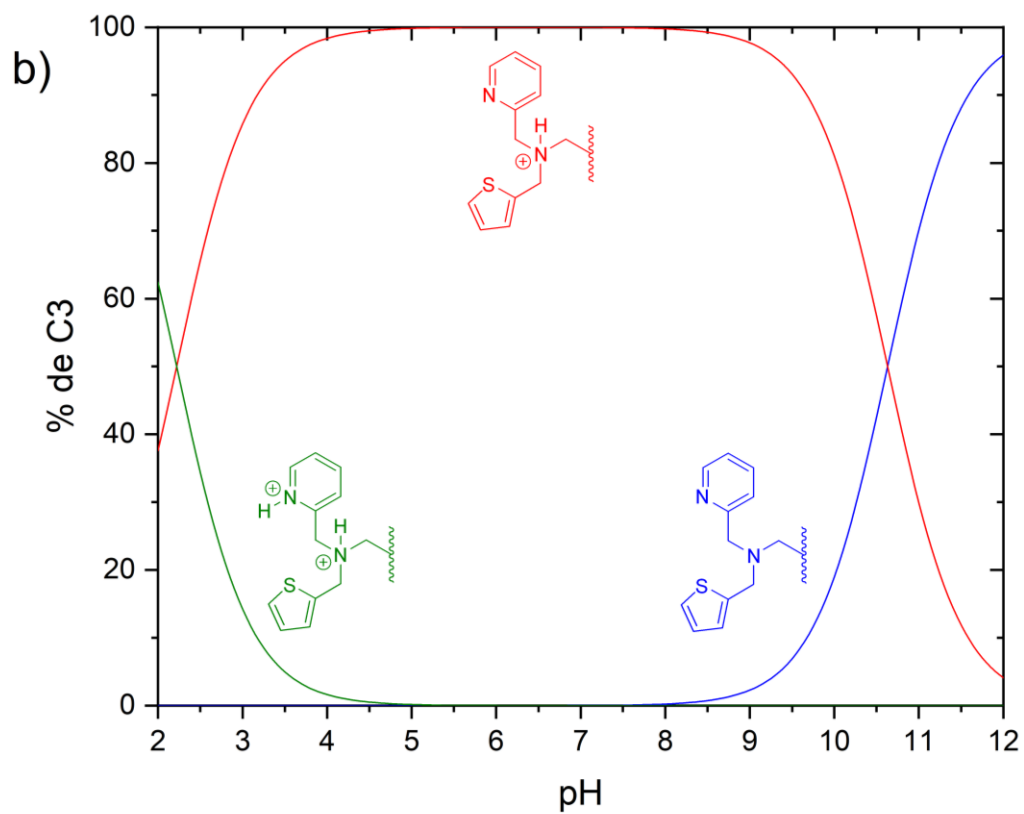
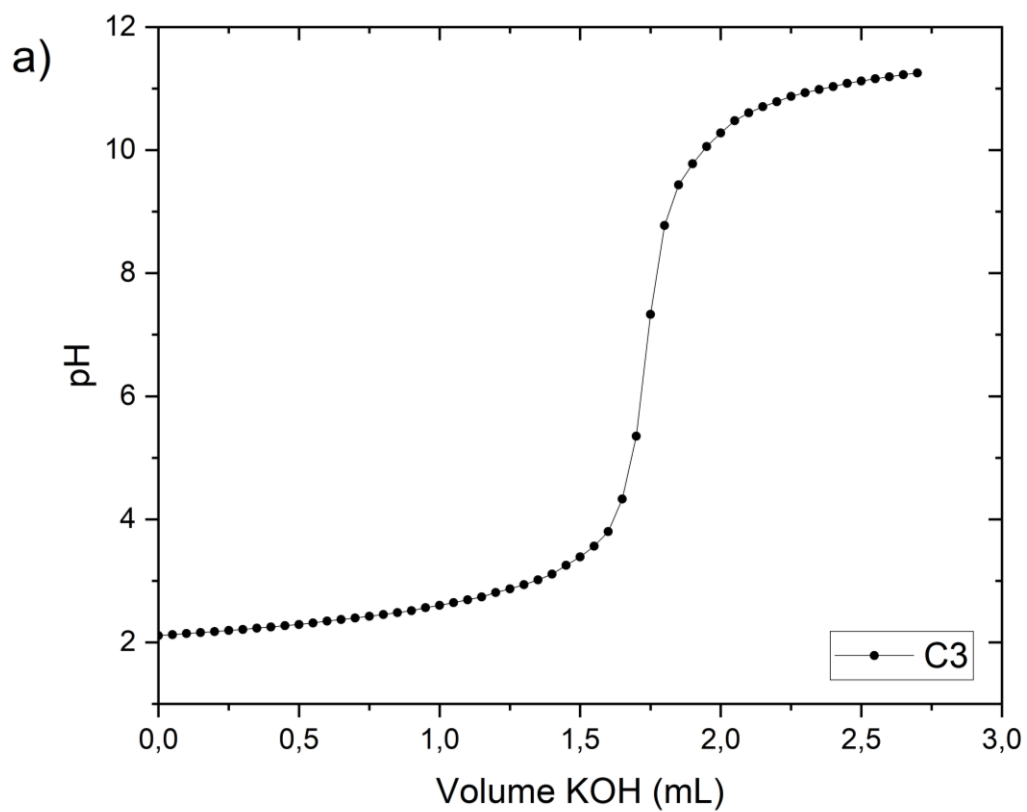
Para os espectros em alta resolução do O 1s (Figura 25e), observa-se um pico alargado em 531,94 eV na amostra medida antes da adsorção de Au. Após a realização da adsorção, o sinal aparece em 532,06 eV. Os picos foram satisfatoriamente ajustados considerando três espécies contribuintes. As contribuições em 531,30 (**C3**) e 531,32 eV (**C3-Au**) são atribuídas ao oxigênio presente no grupo silano [136]. Em 531,88 (**C3**) e 531,95 eV (**C3-Au**) há as contribuições do oxigênio das funções álcool. As componentes em 532,49 (**C3**) e 532,52 eV (**C3-Au**) podem ser atribuídas ao oxigênio da função éter e carbonila no caso de **C3-Au**. Após a adsorção, o componente álcool apresenta um ligeiro aumento

na energia de ligação, possivelmente devido à interação com Au(III), enquanto a área relativa diminui, sugerindo transformação em outra função química, o que pode indicar uma possível oxidação da função álcool para espécies carbonílicas [137]. Essa hipótese é corroborada pela análise de IV (Figura 23), onde se observa o aparecimento de uma nova banda em 1728 cm^{-1} , em **C3-Au**, a qual é condizente com a presença de grupos carbonila (C=O) após a realização do processo de adsorção [138].

É interessante pontuar que há uma discordância na literatura em relação às atribuições das componentes dos picos O 1s em POSSs oxigenados. No trabalho de Dong e Liu [82] há três componentes: Si-O está em mais baixa energia de ligação (531,80 eV) e com energias mais altas são observadas as unidades C-O-C (532,18 eV) e C-OH (532,79 eV) [82]. Já o trabalho de Ge e Liu [139] atribuiu uma componente de C-O em mais baixa energia que Si-O. Neste trabalho, os autores ainda relatam o C=O em mais alta energia que os demais componentes. Porém, o trabalho de Chen et al. [140], com dois componentes, atribui ao C=O o componente de mais baixa e ao Si-O o de mais alta energia.

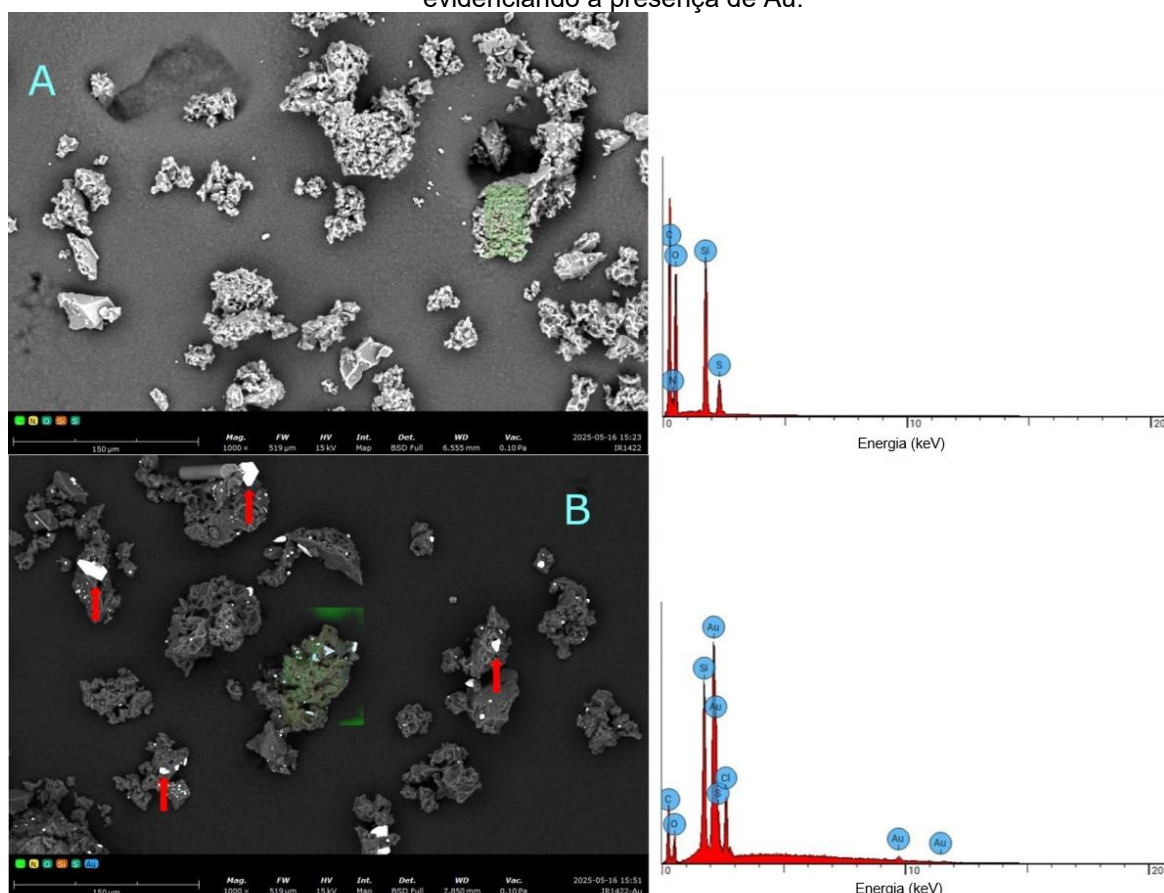
Suportando os dados de N 1s do XPS, investigou-se a protonação do **C3** por meio da titulação potenciométrica (Figura 26a). Os resultados mostram duas constantes de protonação: $pK_{a1} = 10,63$ (atribuído à protonação da amina terciária [111,141]) e $pK_{a2} = 2,22$ (atribuído à protonação da unidade piridínica [142,143]). A distribuição de espécies do **C3** (Figura 26b), indica que na faixa de pH 3-10, o POSS está majoritariamente na forma catiônica, onde pode acontecer a interação eletrostática com complexos AuCl_4^- .

Figura 26. (a) Curva experimental da titulação potenciométrica do **C3**; e (b) distribuição das espécies do **C3**.



A Figura 27 apresenta as micrografias das amostras **C3** e **C3-Au** com ampliação de 1000× e seus respectivos espectros de EDS. A amostra **C3** exibe uma estrutura amorfa com distribuição não uniforme, e o mapeamento elemental mostra a presença de C, N, O, Si e S, em concordância com a análise de XPS (Figura 25a) e com a estrutura molecular proposta com base nas demais técnicas descritas anteriormente.

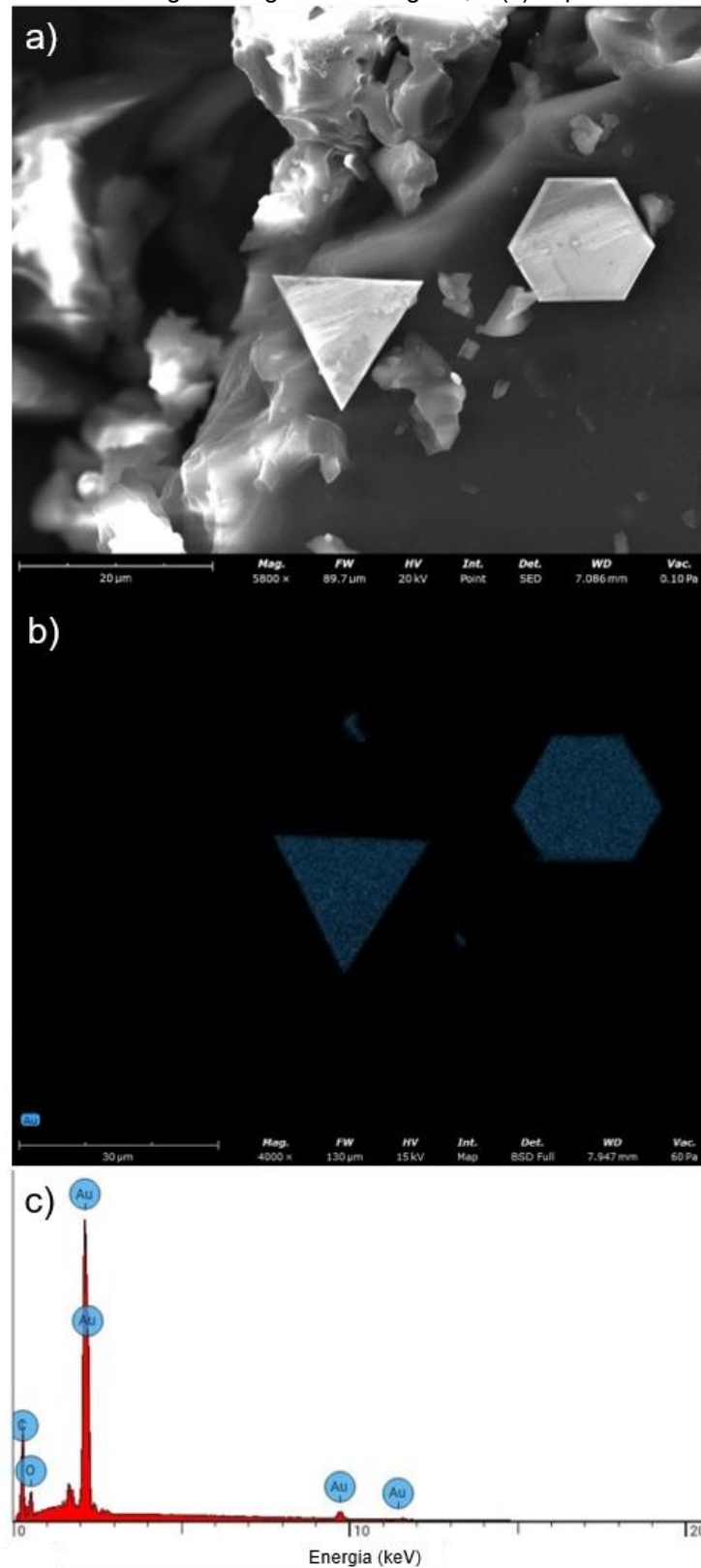
Figura 27. Micrografias e espectros de EDS com mapeamento elemental das amostras (a) **C3** e (b) **C3-Au**. As setas na imagem B indicam um dos pontos com contraste diferenciado no modo BSD, evidenciando a presença de Au.



A micrografia de **C3-Au** apresenta morfologia semelhante à de **C3**; entretanto, partículas com formas bem definidas e alto contraste foram observadas (ver setas na Figura 27b). Com aumento de magnificação entre 4000 e 5000× (Figura 28), é possível observar cristais adsorvidos com morfologia triangular e hexagonal. A análise por EDS desses cristais indica a presença de Au e, juntamente com a análise por XPS, confirma a formação de ouro metálico durante o processo de adsorção, evidenciada pela micrografia de Au. As distâncias entre os vértices do triângulo e do hexágono nesta micrografia são de 15 e 10 µm, respectivamente. Esse tipo de micro/nanoplacas

de Au já é conhecido na literatura [144,145], reforçando a evidência da formação de ouro metálico por reações de oxidação-redução no processo de adsorção.

Figura 28. (a) Micrografia; (b) mapeamento elemental da amostra **C3-Au**, indicando a presença de ouro com morfologia hexagonal e triangular; e (c) espectro de EDS.

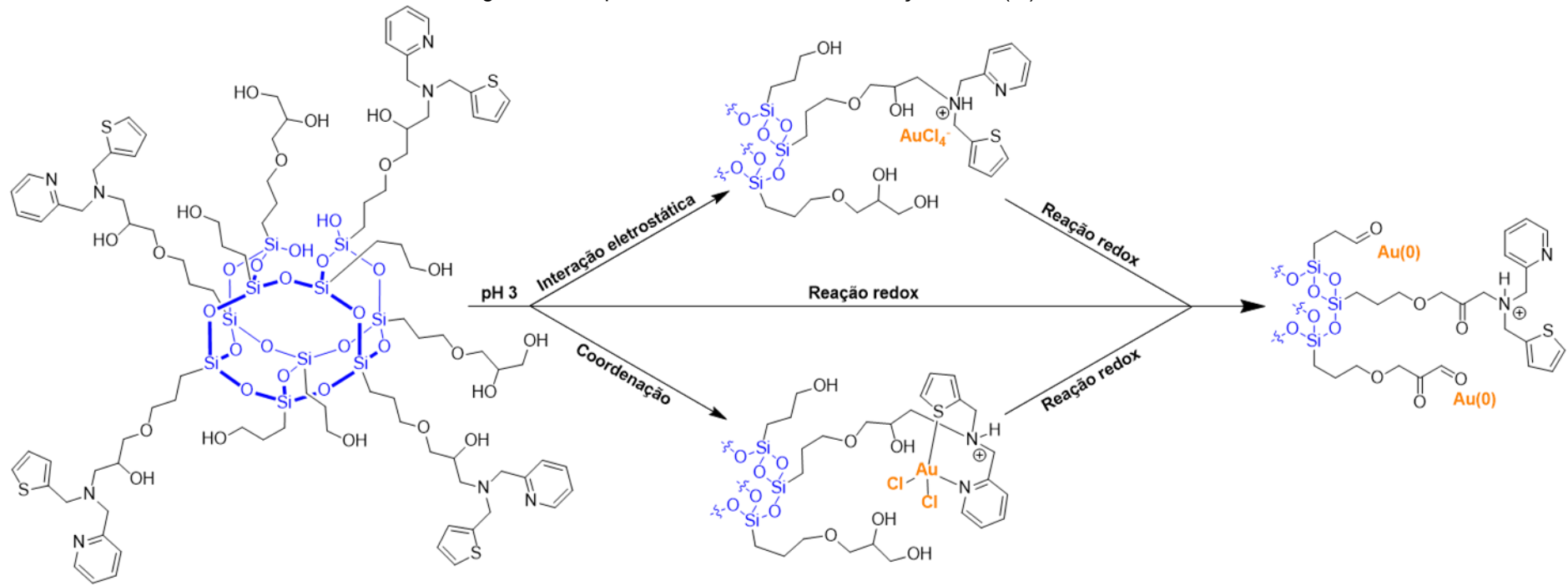


A detecção de centros pesados, como o ouro, por diferença de contraste utilizando detector de elétrons retroespalhados, já foi descrita para diferentes sistemas de ouro com diferentes formas, como nanopartículas e aglomerados [104,105]. No presente sistema, verifica-se que o Au está distribuído uniformemente por todos os fragmentos da matriz que compõem a micrografia, demonstrando a capacidade do adsorvente de interagir com o centro de Au. A área ocupada pelo Au adsorvido na superfície varia entre 1,4 e 12,6 μm^2 . O mapeamento elementar de **C3-Au** apresenta os mesmos elementos encontrados na amostra **C3**, além da presença de Au e Cl.

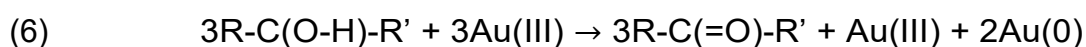
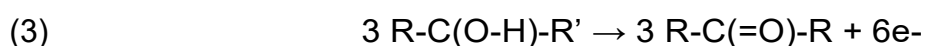
Com base nos dados apresentados acima, é possível propor um mecanismo para o processo de adsorção do Au(III) na superfície de **C3** e também a redução para Au(0). A espécie $[\text{AuCl}_4]^-$ interage eletrostaticamente com a superfície catiônica de **C3**, a qual, de acordo com os dados de titulação potenciométrica, possui os nitrogênios amínicos protonados. Tal protonação também é suportada por dados de XPS. Além do processo de interação eletrostática, é possível que ocorram interações covalentes entre os grupos tiofeno e piridina com o centro metálico. De acordo com a teoria de ácidos e bases duros e macios de Pearson [146], sabe-se que moléculas contendo enxofre comportam-se como bases de Lewis macias. Assim, no caso de **C3**, que contém tiofeno, a interação covalente com o ouro deve ser facilitada, tendo em vista que o mesmo é um metal macio. Tais etapas podem também ser relevantes para que ocorra o processo redox. Sugere-se que o ouro adsorvido na superfície de **C3** sofre redução para ouro metálico, conforme foi comprovado pelas análises de XPS e MEV. Nesta etapa, parece ser essencial a presença dos grupos álcoois, os quais podem sofrer oxidação para grupos cetona ou aldeído. Tal proposição é suportada pela observação no espectro de infravermelho (Figura 23) de uma nova banda de absorção em 1723 cm^{-1} , que caracteriza o aparecimento de grupos carbonílicos durante o processo de adsorção. Tal inferência também é suportada pelos dados de XPS.

Assim, os dados apresentados e discutidos anteriormente permitem inferir que o mecanismo de adsorção de ouro na superfície de **C3** é decorrente da existência de interações eletrostáticas, covalentes e de transferência de elétrons por oxirredução [21,137]. Neste último caso, a redução do Au(III) para Au(0) ocorre com a concomitante oxidação dos grupos álcoois presentes na estrutura de **C3**. Tais interações são mostradas na Figura 29.

Figura 29. Proposta de mecanismo de adsorção do Au(III) no **C3**.



Em relação ao processo redox, é importante destacar que a oxidação de álcoois para cetonas ou aldeídos envolve a transferência de dois elétrons por unidade de grupo funcional (Equação 3) [147]. Por outro lado, a obtenção de ouro metálico partindo de Au(III) envolve um processo de três elétrons. A literatura aponta que espécies de Au(I) não são muito estáveis em solução, e sofrem desproporcionamento, dando origem a Au(III) e Au(0) de acordo com a Equação 5 [148]. Desta forma, é possível propor que a formação de ouro metálico no processo de adsorção se dá em duas etapas: (a) oxidação do álcool para cetona/aldeído (Equação 3) e concomitante formação de Au(I) (Equação 4); (b) desproporcionamento de Au(I) em Au(0) e Au(III) (Equação 5). Tais processos podem ser representados pelas semirreações (Equações 3-5) e reação global (Equação 6):



Tendo sido formado o Au metálico, ele pode ser reoxidado e lixiviado facilmente pela água régia, o que justifica o aumento da taxa de recuperação do ouro com o aumento da concentração da água régia, bem como com o aumento do tempo de contato, conforme observado na Figura 22.

6. Conclusões

Neste trabalho avaliou-se a capacidade adsorptiva de três compostos à base de poliédricos oligoméricos de silsesquioxanos (POSSs), sendo dois deles (**C1** e **C3**) inéditos. Tais materiais diferem entre si por possuírem moléculas coordenantes distintas (**HL1**, **L2** e **L3**), as quais se distinguem entre si por apresentarem diferentes grupos aromáticos na sua constituição, sendo uma piridina em um fenol em **HL1**, duas piridinas em **L2** e uma piridina e um tiofeno em **L3**. Com tais diferenças foi possível avaliar a capacidade e a seletividade de adsorção de metais presentes em uma solução multielementar, formada principalmente por elementos metálicos.

Os compostos foram sintetizados com sucesso e caracterizados de forma abrangente por técnicas como IV, RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido, análise elementar de CHN e TGA. Estes dados confirmaram a incorporação dos ligantes nas estruturas dos POSSs e a formação de gaiolas parcialmente condensadas (**C1** e **C2**) contendo átomo de silício com sítios do tipo T^2 e T^3 , e completamente condensada (**C3**), caracterizada pela presença apenas de sinal do tipo T^3 no espectro de RMN ^{29}Si no estado sólido. Além disso, foi possível determinar o grau de imobilização dos ligantes na constituição dos POSSs, sendo obtidos os valores de 2,09 mmol g $^{-1}$ para **C1**, de 1,50 mmol g $^{-1}$ para **C2** e de 1,68 mmol g $^{-1}$ para **C3**.

Os compostos inéditos de silsesquioxano **C1** e **C3** mostraram boa seletividade nos estudos em batelada. Em estudos de adsorção em coluna de leito fixo, **C3** teve uma seletividade excepcional para Au e Pd, distinguindo-se efetivamente de uma ampla gama de outros metais comuns em resíduos eletrônicos (Cu, Pb, Zn, Ni, Fe, Co e Al). Adicionalmente, o procedimento de dessorção mostrou-se altamente específico para a recuperação de ouro, sem lixiviação detectável de Pd. O adsorvente alcançou uma capacidade teórica máxima de adsorção de ouro (q_{Th}) de 341 ± 6 mg g $^{-1}$ (1,72 mmol g $^{-1}$) em condições otimizadas de fluxo contínuo. Este valor posiciona o **C3** como um dos adsorventes, não apenas à base de POSS, mais eficientes, relatados até o momento, para a recuperação de Au em sistemas de coluna de leito fixo.

C3 tem grau de funcionalização de 1,68 mmol g $^{-1}$ e capacidade de adsorção máxima teórica de ouro foi de 1,72 mmol g $^{-1}$. Com isso, os resultados obtidos permitem inferir que, para o **C3**, a adsorção de ouro ocorre em uma razão

estequiométrica próxima de 1:1 entre o **L3** e o Au, reforçando o papel do ligante e do grau de funcionalização na capacidade de adsorção do processo adsortivo.

Análises detalhadas por XPS e MEV-EDS revelaram que **C3** não apenas adsorve Au(III) da solução, mas também promove ativamente sua redução para Au(I), o qual sofre desproporcionamento, resultando na formação de ouro metálico na superfície do material. Tal processo é mediado pelos grupos álcoois presentes em **C3**, os quais são oxidados para compostos carbonílicos, como evidenciado pela análise de IV.

O adsorvente demonstrou alta eficiência e reusabilidade na recuperação de ouro, mantendo-se superior a 95% ao longo de quatro ciclos de adsorção-dessorção. A integridade física do adsorvente foi preservada, conforme confirmado pelas análises de microscopia.

A aplicabilidade do **C3** foi validada em um lixiviado real de resíduos eletrônicos. O material manteve sua excelente seletividade para Au e Pd mesmo na presença de altas concentrações de metais competitivos, confirmando seu potencial para aplicações práticas na mineração urbana.

Com base nos dados apresentados, pode-se concluir que a modificação na estrutura dos ligantes (piridina, fenol, tiofeno) afeta a seletividade do processo de adsorção, o que motiva o desenvolvimento de novas moléculas/materiais com vista à captação seletiva de íons metálicos presentes em eletroeletrônicos. Neste aspecto **C3** oferece uma solução sustentável, seletiva e economicamente interessante para a recuperação de Au a partir de fontes secundárias complexas, como os resíduos eletrônicos. Os resultados destes estudos contribuem significativamente para o avanço das tecnologias aplicáveis à mineração urbana, contribuindo para o desenvolvimento da economia circular e para a gestão responsável de recursos metálicos valiosos.

7. Perspectivas

- Realizar estudos para a dessorção do paládio no **C3**.
- Avaliar a adsorção e dessorção em fluxo em coluna de leito fixo do **C1** frente aos metais presentes no lixo eletrônico, tendo em vista que ele foi um dos compostos com elevada seletividade nos estudos de adsorção em batelada.
- Avaliar a seletividade na adsorção em fluxo em coluna de leito fixo do **C2** frente aos metais presentes no lixo eletrônico, comparando-a com a seletividade em batelada.
- Estudar a capacidade do **C2** como pré-concentrador de metais. Devido à elevada adsorção de íons metálicos, o **C2** apresenta grande potencial de aplicação em fluxos complexos. Nessa perspectiva, pode ser explorado como adsorvente para técnicas de pré-concentração, permitindo a remoção em massa de metais de interesse ou de contaminantes presentes em efluentes líquidos e concentrando-os em um volume reduzido de fase sólida para posterior eluição seletiva. Essa estratégia é especialmente promissora como etapa inicial em sistemas de separação sequencial, antecedendo adsorventes de alta seletividade. Além disso, a capacidade de pré-concentrar metais presentes em níveis traço ou ultra-traço possibilita a captura simultânea de diferentes elementos a partir de grandes volumes de amostra, obtendo um extrato concentrado adequado à quantificação por técnicas analíticas sensíveis, como ICP-MS, ICP OES ou FAAS. Tal aplicação é particularmente relevante para o monitoramento ambiental, controle de qualidade da água potável, avaliação de efluentes industriais e estudos geoquímicos, nos quais a detecção direta é limitada pela baixa concentração dos analitos [149,150].

8. Referências bibliográficas

- [1] Zeng X, Xiao T, Xu G, Albalghiti E, Shan G, Li J. Comparing the costs and benefits of virgin and urban mining. *Journal of Management Science and Engineering* 2022;7:98–106. <https://doi.org/10.1016/j.jmse.2021.05.002>.
- [2] Sánchez-García E, Martínez-Falcó J, Marco-Lajara B, Manresa-Marhuenda E. Revolutionizing the circular economy through new technologies: A new era of sustainable progress. *Environ Technol Innov* 2024;33:103509. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103509>.
- [3] Xavier LH, Ottoni M, Abreu LPP. A comprehensive review of urban mining and the value recovery from e-waste materials. *Resour Conserv Recycl* 2023;190:106840. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106840>.
- [4] Baldé CP, Kuehr R, Yamamoto T, McDonald R, D'Angelo E, Althaf S, et al. *Global e-waste monitor 2024*. 2nd ed. 2024.
- [5] Jadoun S, Chinnam S, Jabin S, Upadhyay Y, Jangid NK, Zia J. Recovery of Metals from E-waste: Facts, Methods, Challenges, Case Studies, and Sustainable Solutions. *Environ Sci Technol Lett* 2025;12:8–24. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.4c00696>.
- [6] Dutta D, Rautela R, Gujjala LKS, Kundu D, Sharma P, Tembhare M, et al. A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. *Science of The Total Environment* 2023;859:160391. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160391>.
- [7] Rocky MMH, Rahman IMM, Endo M, Hasegawa H. Comprehensive insights into aqua regia-based hybrid methods for efficient recovery of precious metals from secondary raw materials. *Chemical Engineering Journal* 2024;495:153537. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153537>.
- [8] Kłębowski B, Depciuch J, Parlińska-Wojtan M, Baran J. Applications of Noble Metal-Based Nanoparticles in Medicine. *Int J Mol Sci* 2018;19:4031. <https://doi.org/10.3390/ijms19124031>.
- [9] Chen H, Zhang B, Liang X, Zou X. Light alloying element-regulated noble metal catalysts for energy-related applications. *Chinese Journal of Catalysis* 2022;43:611–35. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(21\)63899-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(21)63899-8).

- [10] Dutta D, Rautela R, Gujjala LKS, Kundu D, Sharma P, Tembhare M, et al. A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. *Science of The Total Environment* 2023;859:160391. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160391>.
- [11] Yang X, Zhang Y, Meng Q, Dong P, Ning P, Li Q. Recovery of valuable metals from mixed spent lithium-ion batteries by multi-step directional precipitation. *RSC Adv* 2021;11:268–77. <https://doi.org/10.1039/D0RA09297E>.
- [12] Xing WD, Lee MS, Kim YH. Separation of gold(III) from hydrochloric acid solution containing platinum(IV) and palladium(II) by solvent extraction with Cyanex 272 and LIX 63. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2018;59:328–34. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.10.039>.
- [13] Das N. Solvent extraction of gold. *Talanta* 1976;23:535–40. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(76\)80151-8](https://doi.org/10.1016/0039-9140(76)80151-8).
- [14] Sauvageau J-F, Fortin M-A. Recovery of Noble metal elements from effluents of the semiconductor industry as nanoparticles, by dielectric barrier discharge (DBD) plasma treatment. *Hydrometallurgy* 2020;197:105483. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105483>.
- [15] Goc K, Kluczka J, Benke G, Malarz J, Pianowska K, Leszczyńska-Sejda K. Application of Ion Exchange for Recovery of Noble Metals. *Minerals* 2021;11:1188. <https://doi.org/10.3390/min11111188>.
- [16] Nguyen VT, Riaño S, Binnemans K. Separation of precious metals by split-anion extraction using water-saturated ionic liquids. *Green Chemistry* 2020;22:8375–88. <https://doi.org/10.1039/D0GC02356F>.
- [17] Agarwal C, Cattrall RW, Kolev SD. Donnan dialysis based separation of gold(III) from electronic waste solutions using an anion exchange pore-filled membrane. *J Memb Sci* 2016;514:210–6. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.033>.
- [18] Dodson JR, Parker HL, Muñoz García A, Hicken A, Asemave K, Farmer TJ, et al. Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. *Green Chemistry* 2015;17:1951–65. <https://doi.org/10.1039/C4GC02483D>.
- [19] Mincke S, Asere TG, Verheye I, Folens K, Vanden Bussche F, Lapeire L, et al. Functionalized chitosan adsorbents allow recovery of palladium and

- platinum from acidic aqueous solutions. *Green Chemistry* 2019;21:2295–306. <https://doi.org/10.1039/C9GC00166B>.
- [20] Zhang M, Dong Z, Hao F, Xie K, Qi W, Zhai M, et al. Ultrahigh and selective adsorption of Au(III) by rich sulfur and nitrogen-bearing cellulose microspheres and their applications in gold recovery from gold slag leaching solution. *Sep Purif Technol* 2021;274:119016. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119016>.
- [21] Santos NT das G, Landers R, da Silva MGC, Vieira MGA. Adsorption of Gold Ions onto Sericin and Alginate Particles Chemically Crosslinked by Proanthocyanidins: a Complete Fixed-Bed Column Study. *Ind Eng Chem Res* 2020;59:318–28. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04914>.
- [22] Yahorava V, Kotze M. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams. *J South Afr Inst Min Metall* 2014;114:173 – 181.
- [23] Mpinga CN, Bradshaw SM, Akdogan G, Snyders CA, Eksteen JJ. The extraction of Pt, Pd and Au from an alkaline cyanide simulated heap leachate by granular activated carbon. *Miner Eng* 2014;55:11–7. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.09.001>.
- [24] Lin S, Bediako JK, Cho C-W, Song M-H, Zhao Y, Kim J-A, et al. Selective adsorption of Pd(II) over interfering metal ions (Co(II), Ni(II), Pt(IV)) from acidic aqueous phase by metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal* 2018;345:337–44. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.173>.
- [25] Chang Z, Zeng L, Sun C, Zhao P, Wang J, Zhang L, et al. Adsorptive recovery of precious metals from aqueous solution using nanomaterials – A critical review. *Coord Chem Rev* 2021;445:214072. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214072>.
- [26] Brião G de V, de Andrade JR, da Silva MGC, Vieira MGA. Removal of toxic metals from water using chitosan-based magnetic adsorbents. A review. *Environ Chem Lett* 2020;18:1145–68. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01003-y>.
- [27] Khan NA, Hasan Z, Jhung SH. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review. *J Hazard Mater*

2013;244–245:444–56.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.11.011>.

- [28] Sajid M, Nazal MK, Ihsanullah, Baig N, Osman AM. Removal of heavy metals and organic pollutants from water using dendritic polymers based adsorbents: A critical review. *Sep Purif Technol* 2018;191:400–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.011>.
- [29] Chen Z, Wang D, Feng S, Liu H. An Imidazole Thione-Modified Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for Selective Detection and Adsorptive Recovery of Au(III) from Aqueous Solutions. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021;13:23592–605. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01965>.
- [30] Li P, Wang J, Pei F, Liu Q, Fang Y, Hu Q. Thiol-rich polyhedral oligomeric silsesquioxane-modified magnetic nanoparticles for the highly efficient separation and preconcentration of Cd(II) and Pb(II) in food and water prior to ICP-OES determination. *J Anal At Spectrom* 2018;33:1974–80. <https://doi.org/10.1039/C8JA00223A>.
- [31] Li Q, Zhou Y, Wu F, Haleem A, Chen L, Li H, et al. Tailoring hydrophobicity and charge characteristics in magnetizable polyhedral oligomeric silsesquioxane adsorbent for improved gold capture. *Desalination* 2024;586:117902. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117902>.
- [32] Wang Z, Kang S Bin, Won SW. Selective adsorption of palladium(II) from aqueous solution using epichlorohydrin crosslinked polyethylenimine-chitin adsorbent: Batch and column studies. *J Environ Chem Eng* 2021;9:105058. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105058>.
- [33] Malbenia John M, Benettayeb A, Belkacem M, Ruvimbo Mitchel C, Hadj Brahim M, Benettayeb I, et al. An overview on the key advantages and limitations of batch and dynamic modes of biosorption of metal ions. *Chemosphere* 2024;357:142051. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142051>.
- [34] Farjana SH, Huda N, Parvez Mahmud MA, Saidur R. A review on the impact of mining and mineral processing industries through life cycle assessment. *J Clean Prod* 2019;231:1200–17. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.264>.
- [35] Aramendia E, Brockway PE, Taylor PG, Norman J. Global energy consumption of the mineral mining industry: Exploring the historical

- perspective and future pathways to 2060. *Global Environmental Change* 2023;83:102745. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2023.102745>.
- [36] Boldy R, Santini T, Annandale M, Erskine PD, Sonter LJ. Understanding the impacts of mining on ecosystem services through a systematic review. *Extr Ind Soc* 2021;8:457–66. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2020.12.005>.
- [37] Santos E. Lítio, terras raras e cobre: o que os EUA querem do Brasil? *Jornal Da USP* 2025. <https://jornal.usp.br/?p=920390> (accessed August 12, 2025).
- [38] Baccini P, Brunner PH. *Metabolism of the Anthroposphere*. The MIT Press; 2012. <https://doi.org/10.7551/mitpress/8720.001.0001>.
- [39] Cossu R, Williams ID. Urban mining: Concepts, terminology, challenges. *Waste Management* 2015;45:1–3. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.040>.
- [40] Botelho Junior AB, Martins FP, Cezarino LO, Liboni LB, Tenório JAS, Espinosa DCR. The sustainable development goals, urban mining, and the circular economy. *Extr Ind Soc* 2023;16:101367. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2023.101367>.
- [41] Santos RHM, Guarnieri PS, Streit JAC. OBSOLESCÊNCIA PROGRAMADA E PERCEBIDA: UM LEVANTAMENTO SOBRE A PERCEPÇÃO DO CICLO DE VIDA COM USUÁRIOS DE APARELHOS CELULARES. *Gestão & Planejamento* 2021;22:69–86. <https://doi.org/10.53706/gep.v.21.5886>.
- [42] Ankit, Saha L, Kumar V, Tiwari J, Sweta, Rawat S, et al. Electronic waste and their leachates impact on human health and environment: Global ecological threat and management. *Environ Technol Innov* 2021;24:102049. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102049>.
- [43] Srivastava A, Dutta S, Ahuja S, Sharma RK. Chapter 15 - Green chemistry: key to reducing waste and improving water quality. In: Ahuja S, editor. *Handbook of Water Purity and Quality (Second Edition)*. Second Edition, Amsterdam: Academic Press; 2021, p. 359–407. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821057-4.00010-0>.
- [44] Balali-Mood M, Naseri K, Tahergorabi Z, Khazdair MR, Sadeghi M. Toxic Mechanisms of Five Heavy Metals: Mercury, Lead, Chromium, Cadmium,

- and Arsenic. *Front Pharmacol* 2021;12. <https://doi.org/10.3389/fphar.2021.643972>.
- [45] WHO. 10 chemicals of public health concern. World Health Organization 2020. <https://www.who.int/news-room/photo-story/photo-story-detail/10-chemicals-of-public-health-concern> (accessed December 4, 2022).
- [46] Priyashantha AKH, Pratheesh N, Pretheeba P. E-waste scenario in South-Asia: an emerging risk to environment and public health. *Environ Anal Health Toxicol* 2022;37:e2022022. <https://doi.org/10.5620/eaht.2022022>.
- [47] Khadka NS. Lixo eletrônico, a nova e perigosa fonte de riqueza para organizações criminosas internacionais. *BBC News Brasil* 2024.
- [48] Logística Reversa de Equipamentos Eletroeletrônicos: Análise de Viabilidade Técnica e Econômica. 2013.
- [49] Guarnieri P, Vieira B de O, Cappelleso G, Alfinito S, Silva LC e. Analysis of Habits of Consumers Related to e-Waste Considering the Knowledge of Brazilian National Policy of Solid Waste: A Comparison among White, Green, Brown and Blue Lines. *Sustainability* 2022;14:11557. <https://doi.org/10.3390/su141811557>.
- [50] Moita Neto JM, Leal RC, Araújo NL dos S, Silva EA da. Challenges and Opportunities for the Development of Urban Mining in Brazil 2025. <https://doi.org/10.20944/preprints202504.1967.v1>.
- [51] LEI N° 12.305/2010. Brasil: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm; 2010.
- [52] Kiddee P, Naidu R, Wong MH. Electronic waste management approaches: An overview. *Waste Management* 2013;33:1237–50. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.006>.
- [53] An J. Characteristics of Metals Leached from Waste Printed Circuit Boards Using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals* 2021;11:224. <https://doi.org/10.3390/min11020224>.
- [54] Pineda-Vásquez T, Rendón-Castrillón L, Ramírez-Carmona M, Ocampo-López C. From E-Waste to High-Value Materials: Sustainable Synthesis of Metal, Metal Oxide, and MOF Nanoparticles from Waste Printed Circuit Boards. *Nanomaterials* 2023;14:69. <https://doi.org/10.3390/nano14010069>.

- [55] Dutta D, Rautela R, Gujjala LKS, Kundu D, Sharma P, Tembhare M, et al. A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. *Science of The Total Environment* 2023;859:160391. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160391>.
- [56] Syed S. Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy* 2012;115–116:30–51. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012>.
- [57] Peduzzi P. Tougher inspection leads to 84% plunge in gold mining . *Agencia Brasil* 2024. <https://agenciabrasil.ebc.com.br/en/meio-ambiente/noticia/2024-09/tougher-inspection-leads-84-plunge-gold-mining> (accessed June 22, 2025).
- [58] Stallard E, Briggs H. Crunch talks due on deep-sea mining controversy . *BBC* 2023. <https://www.bbc.com/news/science-environment-66135308> (accessed June 22, 2025).
- [59] Gold Price. Gold Price History 2025. <https://goldprice.org/gold-price-history.html> (accessed October 17, 2025).
- [60] Elomaa H, Seisko S, Lehtola J, Lundström M. A study on selective leaching of heavy metals vs. iron from fly ash. *J Mater Cycles Waste Manag* 2019;21:1004–13. <https://doi.org/10.1007/s10163-019-00858-w>.
- [61] Yang Z, Rui-lin M, Wang-dong N, Hui W. Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy* 2010;103:25–9. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.009>.
- [62] Tasker PA, Plieger PG, West LC. Metal Complexes for Hydrometallurgy and Extraction. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier; 2003, p. 759–808. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/09011-3>.
- [63] Park YJ, Fray DJ. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J Hazard Mater* 2009;164:1152–8. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.043>.
- [64] Tran HN. Adsorption Technology for Water and Wastewater Treatments. *Water (Basel)* 2023;15:2857. <https://doi.org/10.3390/w15152857>.
- [65] Xie X, Awad OI, Xie L, Ge Z. Purification of hydrogen as green energy with pressure-vacuum swing adsorption (PVSA) with a two-layers adsorption bed using activated carbon and zeolite as adsorbent. *Chemosphere* 2023;338:139347. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139347>.

- [66] The Brainy Insights. Mesoporous Silica Market to Grow at CAGR of 10% through 2033 - Rising Potential Applications in Pharmaceuticals & Healthcare Sector to Propel Growth. GlobeNewswire 2024. https://www.globenewswire.com/news-release/2024/06/12/2897811/0/en/Mesoporous-Silica-Market-to-Grow-at-CAGR-of-10-through-2033-Rising-Potential-Applications-in-Pharmaceuticals-Healthcare-Sector-to-Propel-Growth.html?utm_source=chatgpt.com (accessed September 13, 2025).
- [67] FUSATI. Saiba o que é Carvão Ativado e Porque é Usado em Filtros de Água. FUSATI Filtros e Tratamento de Água 2025. <https://www.fusati.com.br/saiba-o-que-e-carvao-ativado-e-por-que-e-usado-em-filtros/> (accessed September 13, 2025).
- [68] Nemo L. What Is Silica Gel and Why Do Packets of It Come With Everything You Buy? Discover Magazine 2021. <https://www.discovermagazine.com/what-is-silica-gel-and-why-do-packets-of-it-come-with-everything-you-buy-42299> (accessed September 13, 2025).
- [69] Máscaras de Proteção Respiratória: N95, PFF1, PFF2 ou PFF3? . Núcleo de Pesquisa Em Qualidade Do Ar - UFES n.d. <https://qualidadedoar.ufes.br/conteudo/mascaras-de-protecao-respiratoria-n95-pff1-pff2-ou-pff3#:~:text=As%20M%C3%A1scaras%20de%20Prote%C3%A7%C3%A3o%20Respirat%C3%B3ria,para%20reter%20apenas%20os%20materiais> (accessed September 13, 2025).
- [70] Tien C. Introduction. Introduction to Adsorption, Elsevier; 2019, p. 1–6. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816446-4.00001-4>.
- [71] GOMIDE R. Operações Unitárias: operações de transferência de massa. 1st ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda; 1988.
- [72] Zhang L, Yu B, Wang M, Chen Y, Wang Y, Sun L, et al. Ethane Triggered Gate-Opening in a Flexible-Robust Metal-Organic Framework for Ultra-High Purity Ethylene Purification. *Angewandte Chemie* 2025;137. <https://doi.org/10.1002/ange.202418853>.
- [73] Xiong C, Wang S, Zhang L. Selective recovery mechanism of Au(III) from an aqueous solution by trimethyl phosphate modified poly(glycidyl

- methacrylate). *J Taiwan Inst Chem Eng* 2019;95:55–64. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.09.035>.
- [74] Firmansyah ML, Rizki IN, Amalina I, Abdul Jalil A, Ullah N. Recovery of precious metals from mobile phone waste: Studies on leaching and adsorption by functionalized activated carbon. *Results in Engineering* 2024;22:102011. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102011>.
- [75] Li Q, Zhou Y, Wu F, Haleem A, Chen L, Li H, et al. Tailoring hydrophobicity and charge characteristics in magnetizable polyhedral oligomeric silsesquioxane adsorbent for improved gold capture. *Desalination* 2024;586:117902. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117902>.
- [76] Tien C. *Fixed-Bed Adsorption Models and Fixed-Bed Design Calculations. Introduction to Adsorption*, Elsevier; 2019, p. 155–99. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816446-4.00006-3>.
- [77] Patel H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Appl Water Sci* 2019;9:45. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0927-7>.
- [78] do Nascimento RF, de Lima ACA, Vidal CB, Melo D de Q, Raulino GSC. *ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará; 2014.
- [79] Negrea A, Mihailescu M, Mosoarca G, Ciopec M, Duteanu N, Negrea P, et al. Estimation on Fixed-Bed Column Parameters of Breakthrough Behaviors for Gold Recovery by Adsorption onto Modified/Functionalized Amberlite XAD7. *Int J Environ Res Public Health* 2020;17:6868. <https://doi.org/10.3390/ijerph17186868>.
- [80] Nurul Rizki I, Amalina I, Hasan NS, Khusnun NF, Abdul Jalil A, Firmansyah ML. Functionalized agriculture-derived biomass-based adsorbent for the continuous recovery of gold from a simulated mobile phone leachate. *Chemosphere* 2023;345:140455. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140455>.
- [81] Gomaa H, Shenashen MA, Elbaz A, Kawada S, Seaf El-Nasr TA, Cheira MF, et al. Inorganic-organic mesoporous hybrid segregators for selective and sensitive extraction of precious elements from urban mining. *J Colloid Interface Sci* 2021;604:61–79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.002>.

- [82] Dong J, Liu H. Silsesquioxane-crosslinked chitosan aerogels with highly selective adsorption for Au(III). *Int J Biol Macromol* 2025;296:139686. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.139686>.
- [83] Itoh M. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014, p. 1–8. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_220-1.
- [84] Jennings AR, Iacono ST, Mabry JM. Polyhedral Silsesquioxanes. *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*, Cham: Springer International Publishing; 2018, p. 3153–76. https://doi.org/10.1007/978-3-319-32101-1_134.
- [85] Arakaki LNH, Airoidi C. O relevante papel do agente sililante na modificação de superfícies de polímeros. *Quim Nova* 1999;22:246–53. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000200016>.
- [86] da SILVA FILHO PM. NANOPLATAFORMA DE SÍLICA MESOPOROSA LIBERADORA DE ÓXIDO NÍTRICO E SUAS POTENCIAIS APLICAÇÕES TERAPÊUTICAS. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2022.
- [87] Dash S, Mishra S, Patel S, Mishra BK. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules. *Adv Colloid Interface Sci* 2008;140:77–94. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.006>.
- [88] Farias RF de. Química de coordenação: fundamentos e atualidades. Campinas, SP: Editora Átomo 2009.
- [89] Machado PMA, Lube LM, Tiradentes MDE, Fernandes C, Gomes CA, Stumbo AM, et al. Synthesis, characterization and activity of homogeneous and heterogeneous (SiO₂, NaY, MCM-41) iron(III) catalysts on cyclohexane and cyclohexene oxidation. *Appl Catal A Gen* 2015;507:119–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.035>.
- [90] Gomes MAGB, Pessanha QSJ, Toledo R, Lube LM, Fernandes C, Horn A. Synthesis and characterization of new polyoctahedral silsesquioxanes containing zinc coordination compounds on the surface. *J Mol Struct* 2020;1220:128738. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128738>.

- [91] Ouyang J, Haotian S, Liang Y, Commisso A, Li D, Xu R, et al. Recent Progress in Metal-containing Silsesquioxanes: Preparation and Application. *Curr Org Chem* 2017;21. <https://doi.org/10.2174/1385272821666170619084813>.
- [92] Kaneko Y. Ionic silsesquioxanes: Preparation, structure control, characterization, and applications. *Polymer (Guildf)* 2018;144:205–24. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.03.059>.
- [93] Ahangaran F, Navarchian AH. Recent advances in chemical surface modification of metal oxide nanoparticles with silane coupling agents: A review. *Adv Colloid Interface Sci* 2020;286:102298. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102298>.
- [94] Scott DW. Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. *J Am Chem Soc* 1946;68:356–8. <https://doi.org/10.1021/ja01207a003>.
- [95] Brown JF, Vogt LH. The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol. *J Am Chem Soc* 1965;87:4313–7. <https://doi.org/10.1021/ja00947a016>.
- [96] Abbenhuis HCL. Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis with Metal-Containing Silsesquioxanes. *Chemistry - A European Journal* 2000;6:25–32. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(20000103\)6:1<25::AID-CHEM25>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(20000103)6:1<25::AID-CHEM25>3.0.CO;2-Y).
- [97] Seifalian A, Ghanbari H. Cardiovascular application of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanomaterials: a glimpse into prospective horizons. *Int J Nanomedicine* 2011;775. <https://doi.org/10.2147/IJN.S14881>.
- [98] Valentini L, Cardinali M, Kenny JM, Prato M, Monticelli O. A Photoresponsive Hybrid Nanomaterial Based on Graphene and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes. *Eur J Inorg Chem* 2012;2012:5282–7. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200260>.
- [99] Perry K, Sui B, Li Y. Mercapto-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane as a soluble support for the synthesis of peptide thioesters. *Tetrahedron Lett* 2021;85:153483. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2021.153483>.
- [100] Amaria A, Nuryono N, Suyanta S. Preparation of L-Arginine-Modified Silica-Coated Magnetite Nanoparticles for Au(III) Adsorption. *Oriental*

- Journal of Chemistry 2017;33:384–95.
<https://doi.org/10.13005/ojc/330146>.
- [101] El-Nahhal IM, El-Ashgar NM. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications. *J Organomet Chem* 2007;692:2861–86.
<https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.03.009>.
- [102] Rahman A, Chowdhury MA, Hossain N. Green synthesis of hybrid nanoparticles for biomedical applications: A review. *Applied Surface Science Advances* 2022;11:100296.
<https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100296>.
- [103] Binandeh M. Performance of unique magnetic nanoparticles in biomedicine. *European Journal of Medicinal Chemistry Reports* 2022;6:100072. <https://doi.org/10.1016/j.ejmcr.2022.100072>.
- [104] Quester K, Avalos-Borja M, Vilchis-Nestor AR, Camacho-López MA, Castro-Longoria E. SERS Properties of Different Sized and Shaped Gold Nanoparticles Biosynthesized under Different Environmental Conditions by *Neurospora crassa* Extract. *PLoS One* 2013;8:e77486.
<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0077486>.
- [105] Hazer DB, Hazer B. The effect of gold clusters on the autoxidation of poly(3-hydroxy 10-undecenoate-co-3-hydroxy octanoate) and tissue response evaluation. *Journal of Polymer Research* 2011;18:251–62.
<https://doi.org/10.1007/s10965-010-9413-5>.
- [106] Schneider CA, Rasband WS, Eliceiri KW. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Methods* 2012;9:671–5.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [107] Koval IA, Huisman M, Stassen AF, Gamez P, Roubeau O, Belle C, et al. Dinuclear Cu II Complexes with a New Phenol-Based Ligand Bearing Pyridine and Thiophene Substituents: Synthesis, Characterization and Interaction with Catechol Substrates. *Eur J Inorg Chem* 2004;2004:4036–45. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400092>.
- [108] Carvalho NMF, Horn A, Bortoluzzi AJ, Drago V, Antunes OAC. Synthesis and characterization of three mononuclear Fe(III) complexes containing bipodal and tripodal ligands: X-ray molecular structure of the dichloro[N-propanamide-N,N-bis-(2-pyridylmethyl)amine]iron(III) perchlorate.

- [109] Neves A, Aires de Brito M, Drago V, Griesar K, Haase W. A new asymmetric N5O2-donor binucleating ligand and its first FeII/FeIII complex as a model for the redox properties of uteroferrin. *Inorganica Chim Acta* 1995;237:131–5. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(95\)04678-3](https://doi.org/10.1016/0020-1693(95)04678-3).
- [110] Nogueira AFM, Carreira ARF, Vargas SJR, Passos H, Schaeffer N, Coutinho JAP. Simple gold recovery from e-waste leachate by selective precipitation using a quaternary ammonium salt. *Sep Purif Technol* 2023;316:123797.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123797>.
- [111] Brotto D de F, Reis I de S, Horn Jr. AH, Szpoganicz B. Attachment of Tridentate Ligand onto the Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as an Efficient Strategy to Capture La(III) Ions: A Comparative Study of Homogeneous and Heterogeneous Systems Using Potentiometric Titration. *ACS Omega* 2025.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06716>.
- [112] Mendes LL. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE DE FOSFATASE DE COMPOSTOS DE ZINCO CONTENDO LIGANTES SIMÉTRICOS E NÃO SIMÉTRICOS. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2016.
- [113] Oubaha M, Dubois M, Murphy B, Etienne P. Structural characterisation of a sol-gel copolymer synthesised from aliphatic and aromatic alkoxy silanes using ²⁹Si-NMR spectroscopy. *J Solgel Sci Technol* 2006;38:111–9.
<https://doi.org/10.1007/s10971-006-7114-7>.
- [114] Nogueira V de S. Síntese e caracterização de diidrazonas para-substituídas e alguns dos seus complexos binucleares de zinco(II) como potenciais inibidores de fusão para o tratamento do HIV/AIDS. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.
- [115] Mesmer RE, Baes CF. Review of Hydrolysis Behavior of Ions in Aqueous Solutions. *MRS Proceedings* 1990;180:85. <https://doi.org/10.1557/PROC-180-85>.
- [116] Mironov I V., Makotchenko E V. The Hydrolysis of AuCl₄⁻ and the Stability of Aquachlorohydroxocomplexes of Gold(III) in Aqueous Solution.

- J Solution Chem 2009;38:725–37. <https://doi.org/10.1007/s10953-009-9400-9>.
- [117] A Common Sense Laboratory Guide to Reducing Errors and Contamination in ICP and ICP-MS Analysis. Spectroscopy Supplements 2010.
- [118] Thomas R. Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners. 3rd ed. CRC Press Inc; 2013.
- [119] Knox JC, Ebner AD, LeVan MD, Coker RF, Ritter JA. Limitations of Breakthrough Curve Analysis in Fixed-Bed Adsorption. *Ind Eng Chem Res* 2016;55:4734–48. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00516>.
- [120] Vlasopoulos D, Oustadakis P, Remoundaki E, Agatzini-Leonardou S. Hydrometallurgical Recovery of Tin from Waste-Printed Circuit Boards. The 2nd International Conference on Raw Materials and Circular Economy “RawMat2023”, Basel Switzerland: MDPI; 2024, p. 90. <https://doi.org/10.3390/materproc2023015090>.
- [121] Zhuang F, Xiang X, Hu J, Xiong J, Zhang T, Zhou L, et al. Behavior and Mechanisms of Antimony Precipitation from Wastewater by Sulfate-Reducing Bacteria *Desulfovibrio desulfuricans*. *Toxics* 2024;13:17. <https://doi.org/10.3390/toxics13010017>.
- [122] Mazur A, Penha FM. Fractional and simultaneous precipitation: recovering critical metals from multicomponent solutions. *Front Chem Sci Eng* 2025;19:107. <https://doi.org/10.1007/s11705-025-2610-x>.
- [123] Mesquita P da L, Souza CR, Santos NTG, Rocha SDF. Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electrodialysis concentrate produced by petroleum refinery. *Environ Technol* 2018;39:1544–56. <https://doi.org/10.1080/09593330.2017.1332691>.
- [124] Gurung M, Adhikari BB, Kawakita H, Ohto K, Inoue K, Alam S. Selective Recovery of Precious Metals from Acidic Leach Liquor of Circuit Boards of Spent Mobile Phones Using Chemically Modified Persimmon Tannin Gel. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:11901–13. <https://doi.org/10.1021/ie3009023>.
- [125] Kulandaisamy S, Rethinaraj JP, Adaikkalam P, Srinivasan GN, Raghavan M. The aqueous recovery of gold from electronic scrap. *JOM* 2003;55:35–8. <https://doi.org/10.1007/s11837-003-0102-2>.

- [126] Rocky MMH, Rahman IMM, Sakai Y, Biswas FB, Rahman S, Endo M, et al. Enhanced recovery of gold from aqua regia leachate of electronic waste using dithiocarbamate-modified cellulose. *J Mater Cycles Waste Manag* 2024;26:816–29. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01824-3>.
- [127] Cardiff University. Gold – XPS Reference Spectra. Cardiff University n.d. <https://sites.cardiff.ac.uk/xpsaccess/reference/gold/> (accessed May 22, 2025).
- [128] Wu T, Lin Z, Wu H, Zhu C, Komiyama T, Shi J, et al. Selective and sensitive adsorption of Au(III) by poly-N-phenylglycine. *Sep Purif Technol* 2022;287:120604. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120604>.
- [129] Jansen RJJ, van Bekkum H. XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon. *Carbon N Y* 1995;33:1021–7. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00030-H](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00030-H).
- [130] Matanovic I, Artyushkova K, Strand MB, Dzara MJ, Pylypenko S, Atanassov P. Core Level Shifts of Hydrogenated Pyridinic and Pyrrolic Nitrogen in the Nitrogen-Containing Graphene-Based Electrocatalysts: In-Plane vs Edge Defects. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016;120:29225–32. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09778>.
- [131] Mette G, Sutter D, Gurdal Y, Schnidrig S, Probst B, Iannuzzi M, et al. From porphyrins to pyrphyrins: adsorption study and metalation of a molecular catalyst on Au(111). *Nanoscale* 2016;8:7958–68. <https://doi.org/10.1039/C5NR08953K>.
- [132] Liu C, Wang L, Lei X, Jia J, Xu Z, Ai Z, et al. Functionalization of polypropylene hollow fiber membrane with amino groups and its application for the removal of gold ions from wastewater solutions. *Desalination Water Treat* 2019;140:172–82. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23453>.
- [133] Noh J, Ito E, Nakajima K, Kim J, Lee H, Hara M. High-Resolution STM and XPS Studies of Thiophene Self-Assembled Monolayers on Au(111). *J Phys Chem B* 2002;106:7139–41. <https://doi.org/10.1021/jp020482w>.
- [134] Xu W, Wang F, Chen S, Zhang K, Tang K. Efficient and selective recovery of gold and palladium by simple and easily synthesized polyethylenimine based polymer. *Sep Purif Technol* 2024;328:125039. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125039>.

- [135] Stockhausen V, Trippé-Allard G, Van Quynh N, Ghilane J, Lacroix J-C. Grafting π -Conjugated Oligomers Incorporating 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) and Thiophene Units on Surfaces by Diazonium Electroreduction. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015;119:19218–27. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05456>.
- [136] Reza-E-Rabby Md, Jeelani S, Rangari VK. Structural Analysis of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Coated SiC Nanoparticles and Their Applications in Thermoset Polymers. *J Nanomater* 2015;2015. <https://doi.org/10.1155/2015/894856>.
- [137] Dangi YR, Lin X, Choi J-W, Lim C-R, Song M-H, Han M, et al. Polyethyleneimine functionalized alginate composite fiber for fast recovery of gold from acidic aqueous solutions. *Environ Technol Innov* 2022;28:102605. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102605>.
- [138] Silverstein RM, Bassier GC, Mirril TC. *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*. 5th ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 1991.
- [139] Ge Q, Liu H. Au Nanoparticles in Silsesquioxane-Based Hybrid Networks by Simultaneous Recovery and Reduction of Au(III) in Wastewater. *ACS Appl Nano Mater* 2022;5:9861–70. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c02056>.
- [140] Chen X, Magniez K, Zhang P, Kujawski W, Chen Z, Dumée LF. A “Green” Stirring Plasma Functionalization Strategy for Controllable Oxygen-Containing Functional Groups on Octa-Methyl POSS Microstructure. *Nanomaterials* 2023;13:2770. <https://doi.org/10.3390/nano13202770>.
- [141] Rayer A V., Sumon KZ, Jaffari L, Henni A. Dissociation Constants (pKa) of Tertiary and Cyclic Amines: Structural and Temperature Dependences. *J Chem Eng Data* 2014;59:3805–13. <https://doi.org/10.1021/je500680q>.
- [142] Caballero NA, Melendez FJ, Muñoz-Caro C, Niño A. Theoretical prediction of relative and absolute pKa values of aminopyridines. *Biophys Chem* 2006;124:155–60. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2006.06.007>.
- [143] Nakon R, Rechani PR, Angelici RJ. Copper(II) complex catalysis of amino acid ester hydrolysis. Correlation with complex stability. *J Am Chem Soc* 1974;96:2117–20. <https://doi.org/10.1021/ja00814a021>.
- [144] Guo Z, Zhang Y, DuanMu Y, Xu L, Xie S, Gu N. Facile synthesis of micrometer-sized gold nanoplates through an aniline-assisted route in

- ethylene glycol solution. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2006;278:33–8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.11.075>.
- [145] Luo S, Yang H, Yang Y, Zhao D, Chen X, Qiu M, et al. Controlling wave-vector of propagating surface plasmon polaritons on single-crystalline gold nanoplates. *Sci Rep* 2015;5:13424. <https://doi.org/10.1038/srep13424>.
- [146] Pearson RG. Hard and Soft Acids and Bases. *J Am Chem Soc* 1963;85:3533–9. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [147] Tojo G, Fernández M. *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones*. New York: Springer-Verlag; 2006. <https://doi.org/10.1007/b135954>.
- [148] Shriver DF, ATKINS PW. *Química inorgânica*. 3rd ed. Porto Alegre: Bookman; 2003.
- [149] Castañeda FN, Prince DL, Peirano SR, Giovannoni S, Echevarría RN, Keunchkarian S, et al. “New sorbents for sample pretreatment: Development and applications.” *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2024;180:117924. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117924>.
- [150] Jatkowska N. Alginate-based sorbents in miniaturized solid phase extraction techniques - Step towards greenness sample preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2024;180:117893. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117893>.