



## **ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO COM MICROESFERAS DE ALUMINA APLICADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO METAIS PESADOS**

**Tatiana Martinez Moreira<sup>(1)</sup>**

Doutoranda no programa de pós-graduação em Tecnologia Nuclear Materiais pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) na Universidade de São Paulo (USP).

**João Cristiano Ulrich<sup>(2)</sup>**

Doutor em Tecnologia de Materiais pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP).

**Luis Antonio Genova<sup>(3)</sup>**

Doutor em Tecnologia de Materiais pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/USP).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária - Butantã - São Paulo - SP - CEP: 05508-000 - Brasil - Tel: +55 (11) 2810-5000 - e-mail: [tatiana.moreira@USP.br](mailto:tatiana.moreira@USP.br)

### **RESUMO**

Metais pesados estão entre os poluentes mais danosos para o meio ambiente e para o ser humano. Estão presentes em diversos processos industriais, exigindo tratamentos mais eficientes para que os efluentes gerados estejam em níveis aceitáveis antes do descarte. A adsorção é uma técnica amplamente empregada por sua eficiência e baixo custo. Neste trabalho foram confeccionadas pelo método de gelificação interna, microesferas de alumina porosa, pura e dopada com sílica, visando a otimização do tratamento do efluente aquoso contendo Zn, Ni e Mn, proveniente do processo de fosfatização tricatiônica de carrocerias empregado na indústria automotiva. As microesferas calcinadas a 600°C e 700°C foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanhos, área de superfície específica (BET), adsorção gasosa (BJH), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para o tratamento do efluente em coluna de leito fixo, preenchida com as microesferas, avaliou-se o efeito da vazão. A concentração dos metais pesados, ao longo dos ensaios, foi analisada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado (ICP-OES). Como resultado, obteve-se mais de 90% de adsorção destes metais pesados, em regime de coluna de leito fixo, indicando alta eficiência das microesferas de alumina como adsorventes destes íons de metais pesados.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção de metais pesados, colunas de leito fixo, microesferas de alumina.

### **INTRODUÇÃO**

Processos de fosfatização são largamente utilizados na indústria como tratamento de superfície de metais, principalmente de baixa espessura, para a melhoria da aderência entre a superfície metálica e a camada de pintura, além de oferecer proteção contra a corrosão. Os banhos de fosfatização tricatiônicas são os mais utilizados para a formação das camadas de conversão, no processo de pintura automotiva, sendo também empregados nos sistemas de pintura de eletrodomésticos da linha branca. São fosfatos de zinco, níquel e manganês e surgiram com a necessidade de melhoria do processo. A presença destes metais pesados nos sistemas de fosfatização causa o refinamento de grãos da camada de conversão, aumentando significativamente a adesão da tinta sobre o substrato metálico, o que aumenta a sua resistência à corrosão. O processo, no entanto, consome elevada quantidade de água, gerando efluente com elevado teor dos metais pesados (1,2), o que exige um eficiente tratamento destes, visando a redução da concentração dos mesmos a níveis permitidos para o seu descarte. Para que se tenha uma dimensão do problema, em uma montadora de capacidade média, com a produção de 30 automóveis por hora, são produzidos de 2 a 2,5 m<sup>3</sup> deste efluente por hora.

O zinco é classificado como um elemento essencial para as funções orgânicas, porém, quando em excesso causa citotoxicidade. O níquel é absorvido através do fígado, ele tem uma ampla extensão de mecanismos carcinogênicos. O manganês é absorvido através da mucosa do intestino, causando efeitos adversos no sistema nervoso.(3) De acordo com a Resolução nº 430 de 2011 do Conselho Nacional Do Meio Ambiente e da Organização Mundial da Saúde, que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, a concentração máxima admissível de alguns destes metais pesados no efluente, para seu descarte, são apresentadas na tabela 1.



**Tabela 1 – Concentração máxima admissível de alguns dos principais metais pesados nos efluentes para o seu descarte, de acordo com a Resolução nº430 de 2011 do CONAMA e OMS**

Metais - Valores máximos	CONAMA (mg/L)	OMS (mg/L)
Arsênio total	0,5	0,01
Cádmio total	0,2	0,003
Chumbo total	0,5	0,05
Cobre dissolvido	1,0	2,5
Cromo hexavalente	0,1	0,05
Manganês dissolvido	1,0	0,5
Mercúrio total	0,01	0,001
Níquel total	2,0	2,0
Zinco total	5,0	5,0

Dentre os diferentes métodos empregados para o tratamento de soluções aquosas residuais contendo metais pesados (troca iônica, eletrocoagulação, osmose reversa, tratamentos químicos, entre outros), destaca-se o processo de adsorção por sua versatilidade, simplicidade de operação, eficiência e custo envolvido. Trata-se de uma operação de transferência de massa, na qual certos sólidos possuem a capacidade de concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos mesmos. (4,5)

Um material adsorvente de grande interesse é a alumina ( $Al_2O_3$ ), na fase gama, que possui elevada superfície específica e alta capacidade de adsorver compostos orgânicos e inorgânicos. A Alumina pode ser produzida na forma de microesferas porosas, permitindo sua utilização em operações de tratamento de efluentes em sistemas de colunas (leitos fixos). Sua eficiência como adsorvedor está relacionada com sua área de superfície específica, a morfologia das partículas, porosidade, fase cristalina, dopagem com diferentes elementos, entre outros fenômenos físicos e químicos.

Um método eficaz e bastante versátil para a produção de microesferas porosas de alumina em grande quantidade é o da gelificação interna, que permite o controle de uma série de características e propriedades que podem ser modificadas ou introduzidas durante o processo de fabricação. (6–8) As microesferas apresentam também a vantagem de se adequarem muito bem ao processo de tratamento de efluentes em colunas em leito fixo, que possibilita o tratamento eficiente de grandes quantidades de efluentes. (9)

## METODOLOGIA

Foram produzidas microesferas de alumina puras e dopadas com 5% em peso de sílica, utilizando-se o método de gelificação interna. Após o processo, as microesferas foram lavadas, secas e calcinadas a 600°C e 700°C por uma hora, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1°C/minuto. A caracterização foi realizada com as técnicas de BET (área de superfície específica), BJH (adsorção gasosa), DRX (difração de raios-x) e MEV (Microscopia eletrônica de varredura). A solução contendo os metais pesados, utilizada neste estudo, e simulando o efluente produzido no processo de fosfatização tricatiônica de uma indústria automobilística, possui concentração típica de 13,50 mg/L de Zn, 4,50 mg/L de Mn e 5,50 mg/L de Ni. Os ensaios de adsorção foram realizados em um sistema de coluna de leito fixo, utilizando-se uma bomba peristáltica para o controle da vazão da solução a ser tratada. A massa de microesferas para o preenchimento da coluna ficou em torno de 6,5g, com um empacotamento médio de 0,85g/cm<sup>3</sup>. Foram coletadas amostras da solução tratada ao longo do tempo de ensaio, determinando-se a concentração de metais pesados por ICP-OES (espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado), medindo-se também o pH e condutividade elétrica das mesmas.

### Sistema de coluna em leito fixo

Os ensaios de adsorção dos metais pesados contidos na solução foram realizados preenchendo-se a coluna (figura 1) com as microesferas, passando-se a solução com uma vazão de 10 mL/minuto, e coletando-se, a cada 15 minutos, uma alíquota da solução tratada, para análise da concentração dos metais pesados. Na figura 2 tem-se o esquema do sistema utilizado, contendo o recipiente da solução, uma bomba peristáltica, e a coluna de leito fixo.

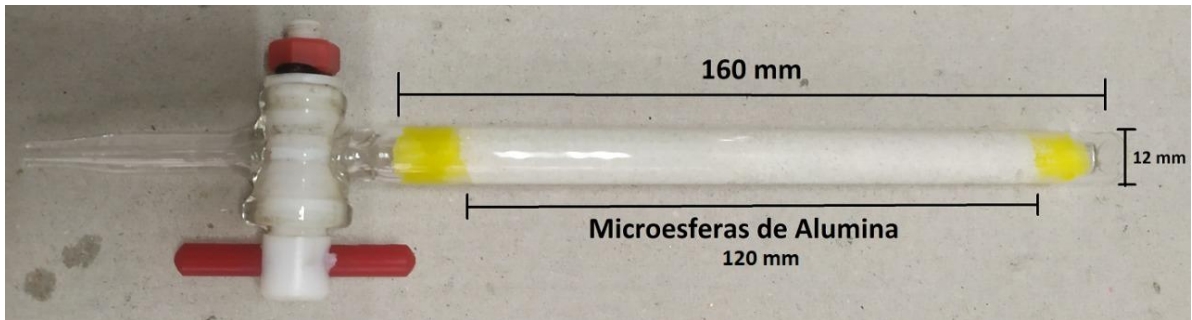


Figura 1: Coluna de adsorção contendo microsferas de Alumina.

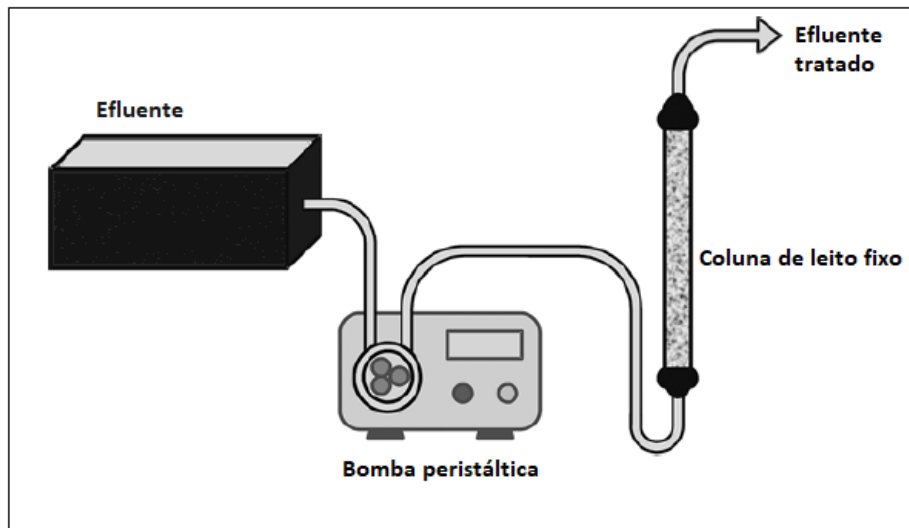


Figura 2: Esquema de um sistema de adsorção em colunas de leito fixo. (4)

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Microesferas de alumina

Na figura 3 pode-se observar exemplo das microsferas a base de alumina utilizadas neste estudo, e a curva de distribuição de tamanhos das mesmas, com tamanho médio de 260  $\mu\text{m}$ .

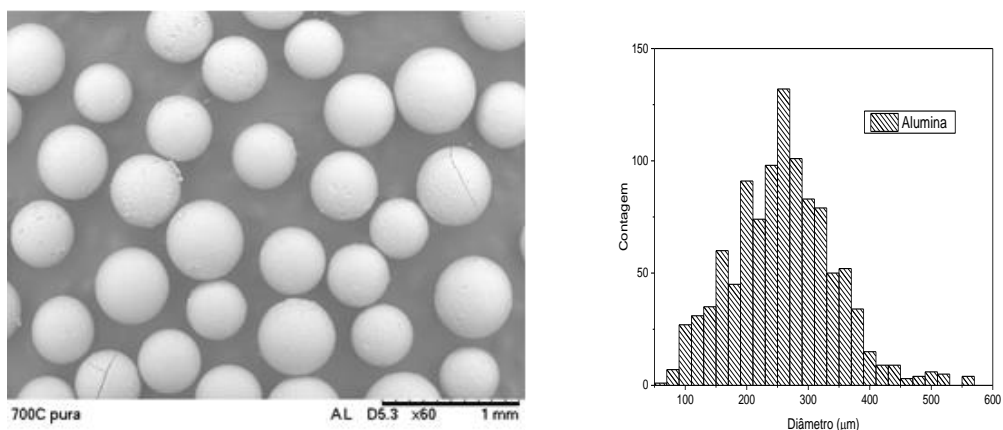


Figura 3 – Microesferas porosas de alumina com a respectiva distribuição de tamanhos.

### Difração de raios-x (DRX)

O difratograma de raios-X das microesferas indicam que o material apresentado nas figura 4 exibe baixa cristalinidade, tratando-se da alumina em uma de suas fases de transição, possivelmente a fase gama. A pequena quantidade de silício adicionada à alumina não foi suficiente para que se detectasse a presença de alguma outra fase cristalina.

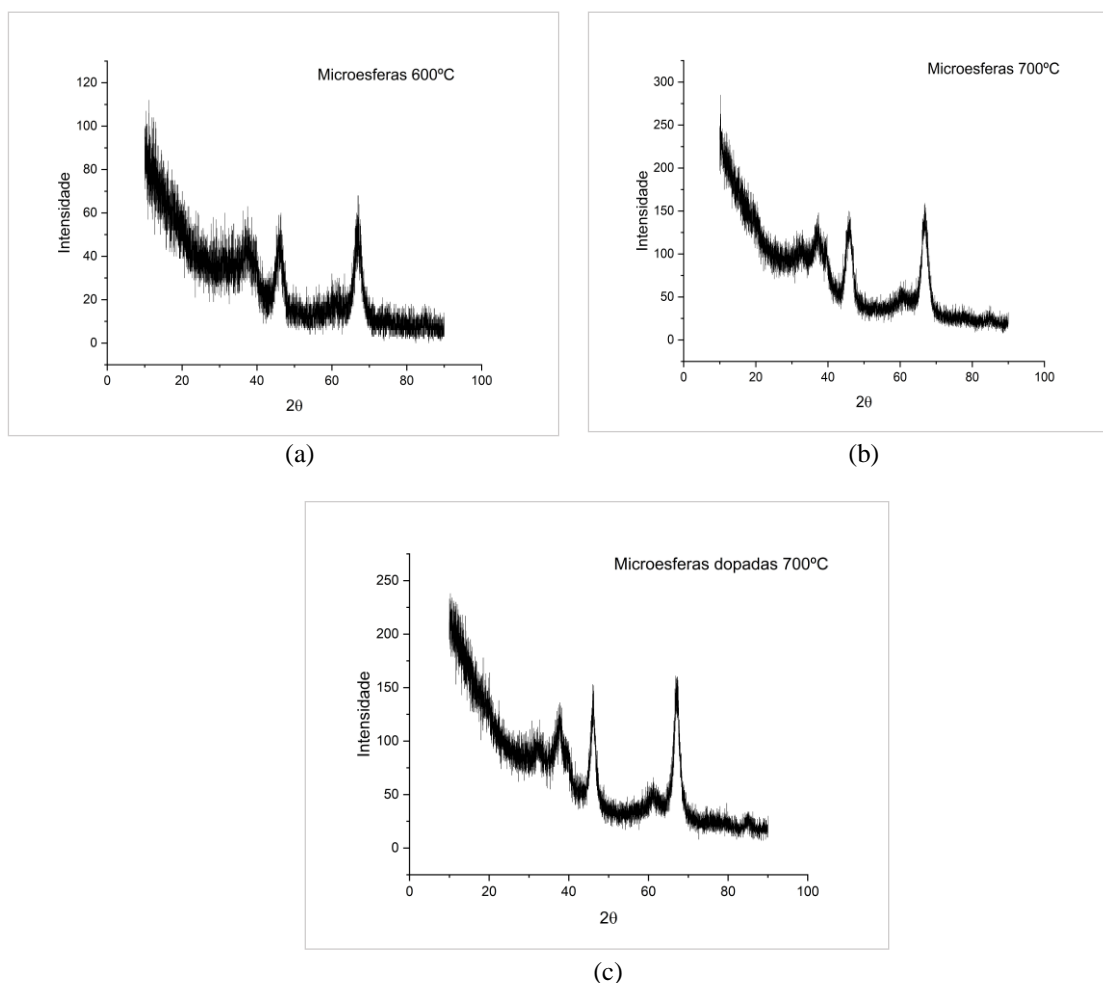


Figura 4: Difratogramas de raios X das microesferas calcinadas em 600°C (a), calcinadas em 700°C (b) e as dopadas com silício e calcinadas em 700°C (c).

### Área de superfície específica (BET) e porosidade

Na tabela 2 são apresentados os valores de área de superfície específica, volume e diâmetro médio de poros para as microesferas a base de alumina, obtidas nas três diferentes condições. As microesferas calcinadas a 600 °C, como era de se esperar, apresentam maiores valores de superfície específica e de volume de poros. Por outro lado, a dopagem com Si, nas condições empregadas, provocou a redução da superfície específica, e do volume e diâmetro, médio de poros.

Tabela 2 – Área de superfície específica e porosidade das microesferas avaliadas.

Amostra	Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Alumina 600 °C	248,5	0,54	80,6
Alumina 700 °C	215,1	0,50	89,4
Alumina dopada 700°C	191,4	0,39	71,0

### Sistema de coluna em leito fixo

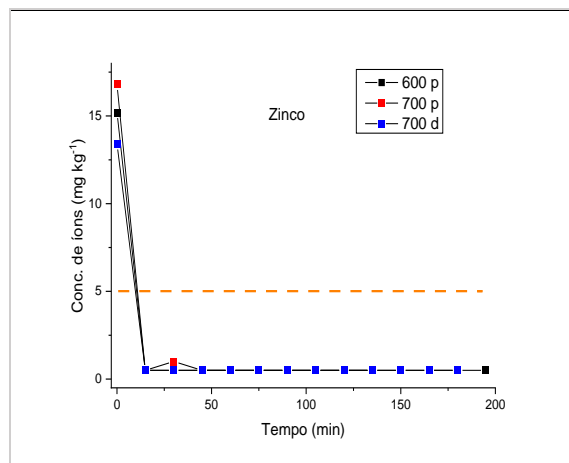
O processo de adsorção dos íons de Zn, Ni e Mn, foi realizado através da passagem da solução a ser tratada por uma coluna de leito fixo, preenchida com as microesferas adsorventes, conforme a figura 1. Os ensaios duraram cerca de 3 horas cada, com a solução passando pela coluna na velocidade de 10 mL/minuto, sendo coletado cotas de 10 mL da solução tratada a cada 15 minutos. Esse líquido foi caracterizado através da técnica de espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado (ICP-OES).

Na figura 5 são apresentados os resultados dos dados da concentração para cada um dos íons de metais pesados avaliados em função do tempo. Para todos os gráficos na linha zero das abcissas, tem-se a concentração inicial do íon na solução. Observa-se que para cada um dos ensaios, variando-se a microesfera, a concentração inicial dos metais pesados variou. Indica-se também na figura, pela linha tracejada, a concentração máxima permitida destes metais pesados em efluentes que possam ser descartados.

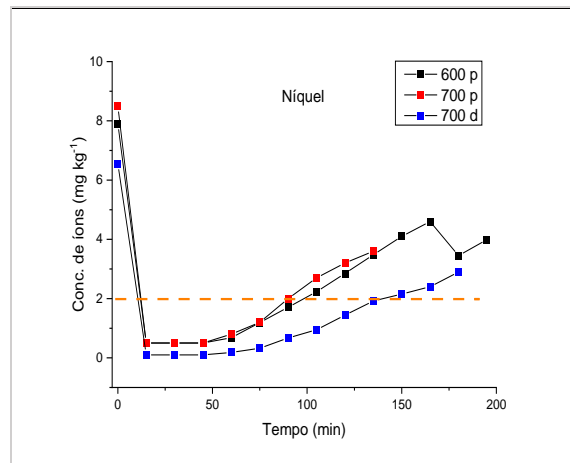
Observa-se que para todos os ensaios há uma expressiva redução da concentração dos metais pesados no início do ensaio, atingindo níveis inferiores ao máximo aceitável. Analisando-se o comportamento da adsorção para cada íon separadamente, constata-se que para o Zn, figura 5-a, a alumina se mostrou um adsorvedor bastante eficiente ao longo de todo o ensaio. Mesmo após 3 horas de passagem da solução pela coluna, ou seja, após a passagem de 180 mL de solução por 6,5 g de microesferas, a concentração de Zn se manteve muito baixa, em torno de 0,5 mg/L. No caso do Ni e do Mn (figura 5-b e 5-c, respectivamente) o comportamento observado foi diferente. No caso do Ni, com a configuração e condições utilizadas, após 90 minutos de ensaio, a solução já apresenta níveis acima do aceitável; o mesmo ocorre para o Mn após 60 minutos de ensaio. Pode-se, portanto, considerar que após este volume de solução tratada, as microesferas atingem uma saturação de seus sítios ocupados pelos íons

Nas condições em que estes ensaios foram realizados, portanto, é possível afirmar que as microesferas apresentaram alta capacidade de adsorção dos metais pesados, atingindo-se, para os três íons analisados, redução de mais de 90% de sua concentração inicial. No entanto, o desafio colocado é aumentar esta capacidade de adsorção.

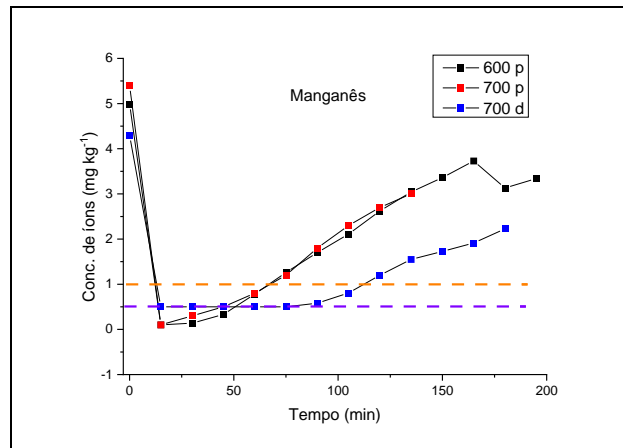
Nesse mesmo ensaio, foram avaliados os valores de pH e condutividade elétrica de cada amostra coletada, na figura 6 são apresentados os resultados. No gráfico da imagem 6-a, são exibidos tanto os valores de pH iniciais, quanto ao longo do tempo. Foi estabelecido um pH inicial de 4, valor que favorece os processos físicos e químicos da adsorção. No gráfico da imagem 6-b, são apresentados os valores de condutividade. Os dados obtidos estão de acordo com o esperado, ou seja, com a evolução da adsorção há uma redução na condutividade elétrica e um aumento no pH, coerente também com a redução observada na concentração dos íons.



(a)

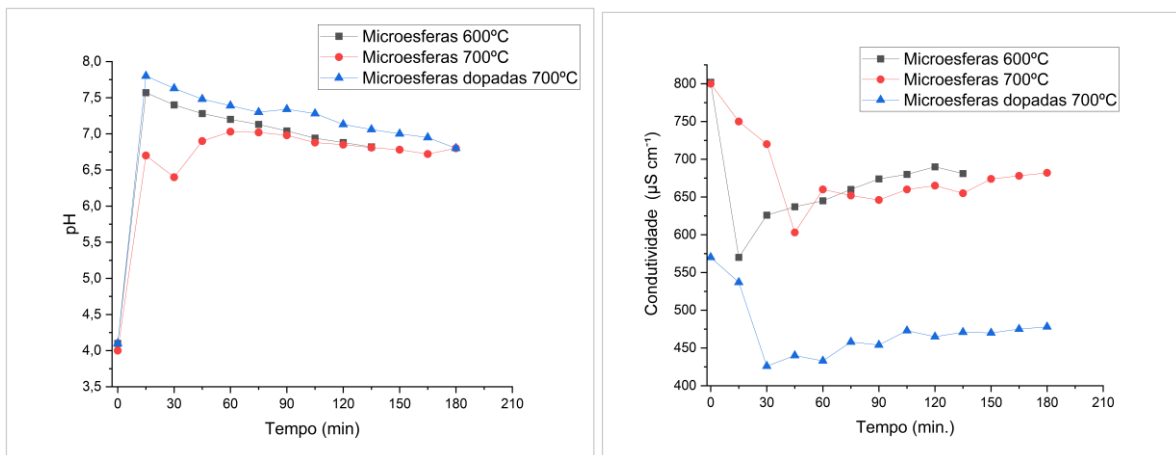


(b)



(c)

**Figura 5: Concentração dos íons de metais pesados após o tratamento: (a) zinco, (b) níquel, (c) manganês. A linha tracejada indica a concentração máxima do íon em um efluente, permitida pela CONAMA.**



(a)

(b)

**Figura 6: Valores de pH (a) e condutividade (b) da solução tricatiônica após o tratamento.**

## CONCLUSÕES

As microesferas de alumina produzidas pelo método de gelificação interna, se mostraram adequadas e eficientes como adsorventes dos íons de metais pesados presentes nos efluentes originados no processo de fosfatização tricatiônica. A temperatura de calcinação, nas condições avaliadas, não promoveu mudanças significativas na capacidade de adsorção da alumina para os metais pesados analisados. A dopagem com sílica, nas condições estudadas, também não interferiu na capacidade de adsorção da alumina. No entanto obteve-se mais de 90% de adsorção destes metais pesados, no regime de coluna de leito fixo, indicando alta eficiência das microesferas de alumina como adsorventes destes íons. Dessa forma, as microesferas produzidas por gelificação interna, pela capacidade de adsorção elevada que apresentam, devem ser consideradas como alternativa para outros processos industriais que necessitem de tratamento para a remoção de metais pesados em efluentes.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NARAYANAN, T. S. N. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A review. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 9, n. 2, p. 130-177, 2005.
2. JAZBINSEK, L. A. *Investigação de Tratamentos Alternativos de Forfatação para Eliminação do Níquel e Cromo Exavalente*. 2014. 142 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, SP.
3. BRIFFA, J.; SINAGRA, E.; BLUNDELL, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, v. 6, n. e04691, 2020.
4. NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A. C.A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; CABRAL RAULINO, G. S. *Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais*. UFC: Universidade Federal do Ceará, CE, 2014.
5. RENU, A. M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. *Journal of Water Reuse Desalination*, v. 7, n. 4, p. 387-419, 2017.
6. RAHMANI, A.; MOUSAVI, H. Z.; FAZLI, M. Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals. *Desalination*, v. 253, n. 1-3, p. 94-100, 2010.
7. RAJABZADEH, M.; AGHAIE, H.; BAHRAMI, H. Thermodynamic study of Iron (III) removing by the synthesized  $\alpha$ -Alumina powder and evaluating the corresponding adsorption isotherm models using Response Surface Method. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 2, p. 4254-4262, 2020.
8. MIRANDA CRISTE, C. DE. *Efeitos de variáveis do processo de gelificação interna nas propriedades físicas e químicas de microesferas de alumina*. 2012. 48 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo.
9. SILVA NETO, H. A.; GARCIA, H.L.; ARAUJO, R. G. O.; GARCIA, C. A. B. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. *Sci Plena*, v. 14, n. 6, p. 1-10, 2018.