

Influência da composição e distribuição de tamanho de microesferas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, produzidas por gelificação interna, na adsorção de metais pesados

Influence of composition and size distribution of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ microspheres, produced by internal gelation, on the adsorption of heavy metals

Tatiana Martinez Moreira¹ , Luis Antonio Genova¹ 

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Avenida Professor Lineu Prestes, 2242, Butantã, São Paulo, SP, Brasil.

e-mail: tatiana.moreira@usp.br, lgenova@ipen.br

RESUMO

Os metais pesados são amplamente utilizados em diversos setores industriais, tais como, metalurgia, mineração, galvanoplastia, têxtil, fertilizantes, baterias, pesticidas, circuito impresso, entre outros, sendo comumente encontrados no efluente gerado por estas indústrias. Por serem extremamente tóxicos, podendo contaminar tanto o ecossistema quanto a comunidade ao seu entorno, se faz necessário um tratamento eficiente dos efluentes, a fim de se reduzir a concentração destes elementos, a níveis aceitáveis, antes do descarte. Dentre os diversos tratamentos de efluentes possíveis, a adsorção é amplamente empregada por sua simplicidade, eficiência e baixo custo. Nesse trabalho, foram produzidas, pelo método de gelificação interna, microesferas porosas contendo alumina e hematita em diferentes concentrações, que foram utilizadas como adsorventes em ensaios de adsorção, em batelada e em coluna de leito fixo, de soluções aquosas contendo Zn^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . As microesferas foram caracterizadas quanto à morfologia e distribuição de tamanho de partículas, área de superfície específica, adsorção gasosa e fases cristalinas. Foi possível avaliar o efeito da composição e da distribuição de tamanho das microesferas na adsorção dos metais pesados. Obteve-se mais de 90% de adsorção dos metais pesados, no regime de coluna de leito fixo, indicando alta eficiência dessas microesferas como adsorventes destes íons.

Palavras-chave: Adsorção; Metais pesados; Microesferas de alumina/hematita; Gelificação interna; Tecnologia de materiais.

ABSTRACT

Heavy metals are widely used in several industrial sectors, such as metallurgy, mining, electroplating, textiles, fertilizers, batteries, pesticides, printed circuit boards, among others, and are commonly found in the effluent generated by these industries. As they are extremely toxic and may contaminate both the ecosystem and the surrounding community, an efficient effluent treatment is necessary in order to reduce the concentration of these elements to acceptable levels before disposal. Among the various possible effluent treatments, adsorption is widely used for its simplicity, efficiency, and low cost. In this work, were produced, by internal gelation method, porous microspheres containing alumina and hematite in different concentrations, which were used as adsorbents in adsorption assays, in batch and fixed bed column, of aqueous solutions containing Zn^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+} . The microspheres were characterized regarding morphology and particle size distribution, specific surface area, gas adsorption and crystalline phases. It was possible to evaluate the effect of the composition and size distribution of the microspheres on the adsorption of heavy metals. It was obtained more than 90% of adsorption of heavy metals, in the fixed bed column regime, indicating high efficiency of these microspheres as adsorbents of these ions.

Keywords: Adsorption; Heavy metals; Alumina/hematite microspheres; Internal gelation; Materials technology.

1. INTRODUÇÃO

O processo de fosfatização tricatiónica é largamente utilizado na indústria automotiva e de eletrodomésticos da linha branca para o tratamento de chapas metálicas, com o objetivo de aumentar a proteção contra a corrosão e a aderência da camada de pintura ao metal. O tratamento se dá a partir de uma solução aquosa contendo fosfatos de zinco, níquel e manganês [1–6].

Este tratamento gera uma elevada quantidade de efluente que contém, dentre outras substâncias, íons dos metais pesados em concentrações acima do estabelecido para o descarte, necessitando desta forma, ser adequadamente tratado de modo a reduzir estas concentrações a níveis aceitáveis. Segundo a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) as concentrações máximas permitidas para o descarte são de 5,0 mg.L⁻¹ para o zinco; 2,0 mg.L⁻¹ para o níquel e 1,0 mg.L⁻¹ para o manganês. O tratamento de efluentes contendo metais pesados pode ser realizado por diferentes processos, tais como troca iônica, eletrocoagulação, osmose reversa, precipitação química e adsorção, cada opção possui vantagens e desvantagens específicas.

No processo de troca iônica é possível a reutilização da água tratada, porém, o sistema é mais efetivo em condições de baixas concentrações de poluentes. Na eletrocoagulação é importante considerar os altos custos dos reagentes e a confiabilidade do sistema, devido ao estado passivo dos eletrodos. Na osmose reversa pode haver um retorno de cerca de 60% da água tratada no ciclo de circulação, porém, as membranas possuem um custo elevado, além da complexidade de operação. A precipitação química é um processo relativamente simples, porém, há elevada produção de resíduo na forma de lodo, considerado um material perigoso, exigindo aterros especiais para sua disposição [7, 8].

A adsorção tem se destacado há décadas por sua versatilidade, simplicidade de operação, eficiência e baixo custo envolvido. Trata-se de uma operação de transferência de massa, baseada na habilidade de certos sólidos (adsorventes), de concentrarem em sua superfície, determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando assim, sua separação desses fluidos [9–13].

A Alumina (Al₂O₃) vem sendo utilizada como adsorvente em uma ampla gama de aplicações e tratamentos, por possuir, além de suas características de superfície, elevada estabilidade química, mecânica e térmica [14–16]. O emprego de microesferas cerâmicas tem sido sugerido para aplicação em diversos setores, desde a área nuclear, até na medicina, farmácia, química, meio ambiente, biotecnologia, entre outros. O processo de confecção de microesferas cerâmicas porosas, por gelificação interna, se mostra muito atraente por sua versatilidade em termos de composição (materiais dopados, misturas) e características físicas e químicas (distribuição de tamanhos, porosidade, superfície específica etc.). Estas características podem ser modificadas de modo a se potencializar a capacidade de adsorção do material [17–21]. Além disso, as microesferas também apresentam a vantagem de se empacotarem homoganeamente, e assim se adequarem muito bem ao processo de tratamento de efluentes em colunas de leito fixo, possibilitando um eficiente e contínuo tratamento de efluentes [12, 22–24].

O método de obtenção de microesferas cerâmicas por gelificação interna foi desenvolvido na década de 1970, para a produção de microesferas de UO₂, utilizadas como combustível do reator nuclear do tipo HTGCR (High Temperature Gas Cooled Reactor). Resumidamente uma solução aquosa contendo o íon, ou íons metálicos de interesse (por exemplo, solução de nitrato de alumínio, cloreto de titânio, etc.), misturada a outra contendo hexametileno tetra-amina (HMTA – C₆H₁₂N₄) e ureia (CO(NH₂)₂), em proporções adequadas, é gotejada em uma coluna contendo um líquido imiscível (normalmente um óleo), pré-aquecido a uma temperatura adequada (em torno de 95 °C); estas gotas, ao serem aquecidas pelo líquido imiscível, durante sua passagem pela coluna, passam por uma sequência de reações químicas (Tabela 1), resultando em sua gelificação na forma de microesferas.

Este trabalho tem como objetivo produzir, por gelificação interna, microesferas porosas de misturas de alumina e hematita (Al₂O₃ e Fe₂O₃), caracterizando e avaliando sua eficiência no tratamento de retenção de metais pesados por adsorção, de solução aquosa contendo Zn²⁺, Ni²⁺ e Mn²⁺ em concentrações semelhantes às encontradas nos efluentes do processo de fosfatização tricatiónica, empregado na indústria automotiva.

Tabela 1: Reações químicas do processo de gelificação interna [25].

1ª etapa – reação de complexação: a ureia atua como agente complexante do íon metálico (M), evitando que ocorra precipitação em temperaturas baixas.	$2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{M}^{3+} \leftrightarrow \text{M}[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]_2^{3+}$
2ª etapa: Hidrólise	$\text{M}^{3+} + x\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_3.y\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$ e $\text{M}_3\text{O}_2 + x\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{M}(\text{OH})_3.y\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}^+$
2ª etapa – protonação das moléculas de HMTA	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ \leftrightarrow (\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+$
3ª etapa – decomposição do HMTA em amônia e formaldeído: a ureia retarda essa decomposição.	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}^+ + 3\text{H}^+ + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4\text{NH}_4^+ + 6\text{CH}_2\text{O}$

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram produzidas, por gelificação interna, microesferas contendo óxidos de alumínio e de ferro, em diferentes concentrações, considerando-se a porcentagem em massa: ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$: 95/5, 75/25, 50/50, 25/75 e 0/100). Para isso foram preparadas duas soluções aquosas, a primeira contendo $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ em teores que correspondessem às misturas finais de alumina e hematita planejadas, e uma segunda solução contendo HMTA e ureia, com concentração de 3,2 M de cada uma. Ambas as soluções foram resfriadas a 5 °C. As soluções foram misturadas na proporção $[\text{M}^{3+}]/[\text{HMTA}] = 1,6$ e a mistura gotejada em uma coluna de gelificação, contendo óleo de soja mantido a 90 °C (Figura 1).

As gotas da solução aquosa, em queda gravitacional na coluna, são aquecidas pelo óleo em contato, ocorrendo a decomposição do HMTA em amônia e formaldeído, com o conseqüente aumento do pH da solução, que provoca a gelificação na forma de pequenas esferas. A altura da coluna e a viscosidade do fluido determinam o tempo de residência da gota, que deve ser suficiente para que as reações de gelificação ocorram durante a sua queda livre.

Após a gelificação, as microesferas foram ainda mantidas no banho de óleo a 90 °C por uma hora, para que se garanta que toda a reação de decomposição do HMTA ocorra. Foram então lavadas com hexano para a retirada do óleo em contato, e posteriormente mantidas em uma solução 0,5 M de NH_4OH por uma hora para a remoção de substâncias solúveis. Por fim as microesferas, mergulhadas em água, foram tratadas hidrotérmicamente a 134 °C, com pressão de 2,1 atm, por uma hora, para extrair o máximo de fase orgânica (resíduos de ureia e da decomposição do HMTA), etapa importante para que as microesferas não trinquem no passo seguinte de calcinação. Por fim as microesferas foram secas em 110 °C por 24 horas e calcinadas a 600 °C por uma hora, com taxa de aquecimento e resfriamento de 1 °C/min.

As cinco composições de microesferas produzidas foram testadas como adsorventes em ensaios de adsorção em modo batelada, sendo o adsorvato, a solução contendo os metais pesados em concentrações semelhantes ao efluente do processo de fosfatização tricatiônica. Nos ensaios variou-se o tempo de contato e a concentração dos adsorventes, o que permitiu determinar a composição de maior eficiência de adsorção. Esta composição de microesferas foi empregada para o ensaio de adsorção em coluna de leito fixo, conforme esquema apresentado na Figura 2. Nesta etapa avaliou-se também o efeito do tamanho das microesferas, já que este fator interfere no empacotamento das mesmas na coluna. A caracterização do adsorvente foi realizada quanto à morfologia e distribuição de tamanho (ImageJ), área de superfície específica (BET), adsorção gasosa (BJH) e fases cristalinas presentes (DRX). Já, a concentração dos metais pesados no adsorvato foi determinada por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado (ICP-OES).

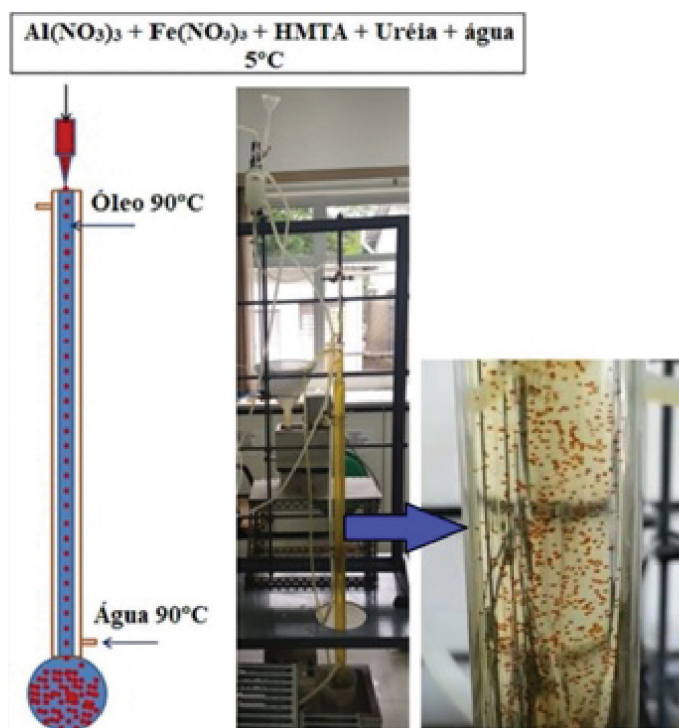


Figura 1: Produção de microesferas em uma coluna de gelificação interna.

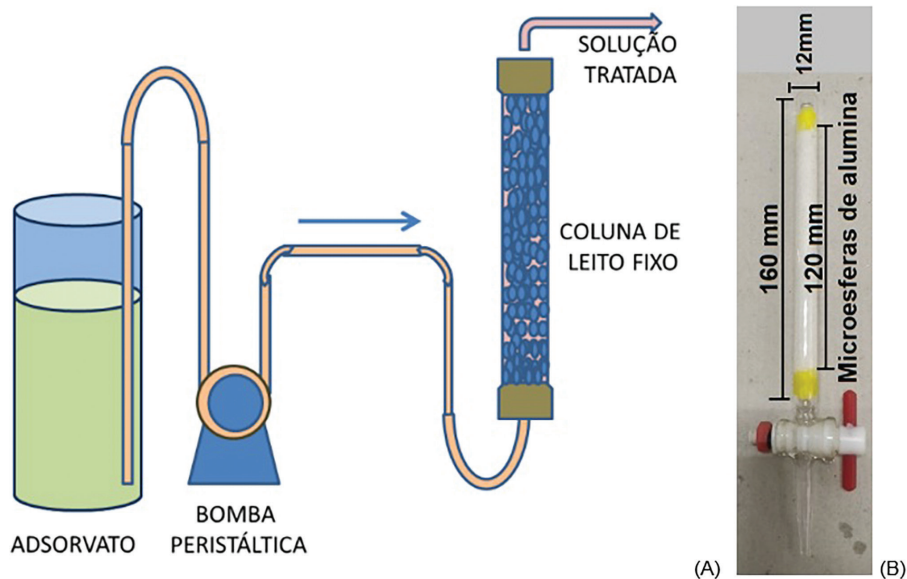


Figura 2: (A) Esquema de um ensaio de adsorção em colunas de leito fixo; (B) Coluna de leito fixo utilizada, preenchida com microesferas de alumina.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização das microesferas.

Inicialmente as microesferas produzidas foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanho, morfologia e esfericidade a partir de imagens obtidas em um estereoscópio Carl Zeiss – Stemi SV.11, analisadas no software de análise de imagens ImageJ. Na Figura 3 são apresentadas microesferas de uma das composições (no caso, a composição 25/75), podendo-se observar uma distribuição de tamanhos, algumas trincas e outras irregularidades.

Os difratogramas de raios X das microesferas de composição 75/25 e 25/75, mostrados na Figura 4, indicam que, com a temperatura de calcinação de 600 °C/1 h, a composição 75/25 apresenta baixa cristalinidade, podendo ser identificada com a estrutura da alumina em uma de suas fases de transição, possivelmente a fase gama, com os íons Fe^{3+} em solução sólida. Por outro lado, a composição 25/75, de maior cristalinidade, foi identificada como uma mistura das fases óxido de ferro (Fe_3O_4 ou Fe_2O_3) e $AlFe_2O_4$. Deverão ser realizados estudos complementares, variando a temperatura de calcinação, para que estas fases sejam mais bem identificadas.

Na Figura 5 são apresentadas as curvas de adsorção/dessorção (a) e a curva de distribuição de tamanho de poros (b). O perfil e características da isoterma de adsorção/dessorção correspondem a materiais com poros regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com as extremidades abertas [26, 27]. Em (b) pode-se constatar que os poros se concentram em torno dos 100 μm . Por fim, em (a) também é mostrado que a área de superfície específica (BET) destas microesferas é de 218,8 $m^2.g^{-1}$.

Os ensaios de adsorção em batelada foram realizados com uma solução aquosa com concentração inicial, pH e condutividade elétrica semelhantes às da solução utilizada no processo de fosfatização tricatiônica: 7,7 $mg.L^{-1}$ de Mn^{2+} ; 12,4 $mg.L^{-1}$ de Ni^{2+} ; 15,0 $mg.L^{-1}$ de Zn^{2+} ; pH: 4,0; condutividade elétrica: 480 $\mu S.cm^{-1}$. Para cada ensaio foi utilizada 60 mL da solução, variando-se o teor do adsorvente (0,5% e 1% em massa) e o tempo de contato (120 e 240 minutos).

Na Figura 6 são apresentados os resultados do ensaio de adsorção por batelada, para os três íons de metais pesados, com a variação da composição das microesferas. Note-se que neste trabalho não foram avaliadas microesferas de alumina pura e, portanto, ao teor de 0% de Fe_2O_3 foram relacionadas as concentrações iniciais dos metais pesados na solução. Constatou-se que, de um modo geral, o aumento do tempo de contato e/ou do teor do adsorvente promovem maior adsorção, indicando a necessidade de avaliação do desempenho do adsorvente sob maior tempo de contato e/ou maior teor do adsorvente; além disso, também pode-se considerar que, nas condições avaliadas, a composição 75/25 foi a que apresentou a maior eficiência de adsorção para os três íons de metais pesados, com redução de aproximadamente 57% na concentração do Mn^{2+} e Ni^{2+} , e de 68% para o Zn^{2+} . Por fim também ficou demonstrado que, nas condições estudadas, as microesferas mais ricas em hematita apresentaram capacidade muito reduzida de adsorção dos metais pesados.

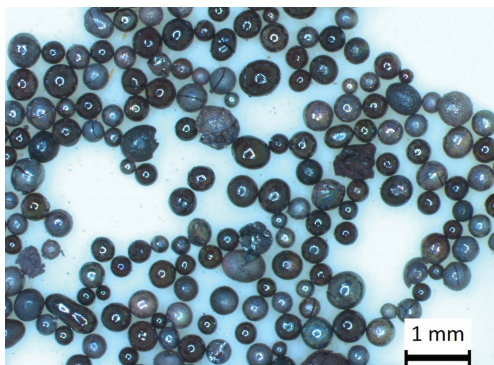


Figura 3: Microesferas de composição 25% de alumina e 75% de hematita, observadas por estereoscópio.

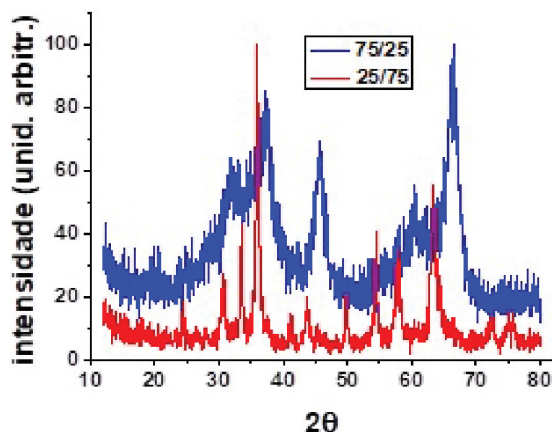


Figura 4: Difratogramas de raios X das microesferas de composição 75/25 e 25/75.

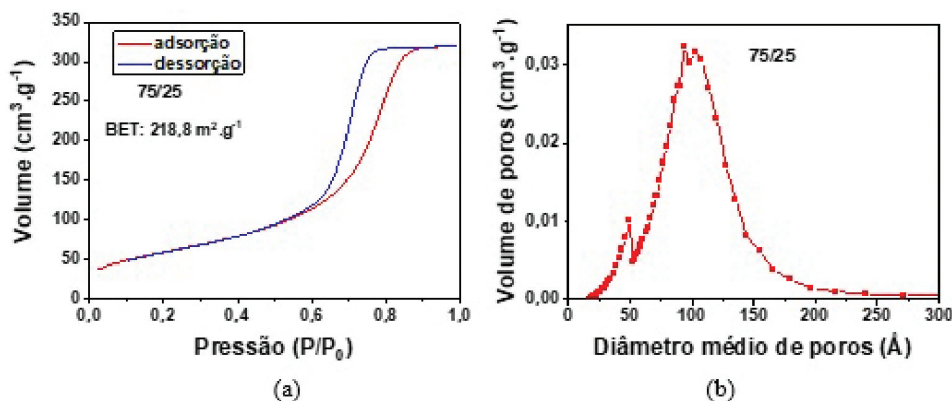


Figura 5: Curvas de adsorção/dessorção gasosa (BJH) das microesferas de composição 75/25.

Na Figura 7 são apresentadas as variações do pH e da condutividade elétrica para os ensaios realizados. Novamente aos valores de 0% de Fe_2O_3 foram relacionados o pH e a condutividade elétrica da solução inicial (4 e $480 \mu S.cm^{-1}$, respectivamente). Os resultados indicam, como já esperado, uma relação entre estas grandezas e o processo de adsorção (redução dos íons dispersos na solução), maiores adsorções provocam o aumento do pH da solução e a redução em sua condutividade elétrica. Os valores de pH e condutividade elétrica determinados, estão coerentes com a redução de íons dispersos na solução.

Na segunda etapa do estudo foram realizados ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, utilizando-se como adsorvato a mesma solução empregada na etapa anterior, e como adsorvente as microesferas de composição 75/25

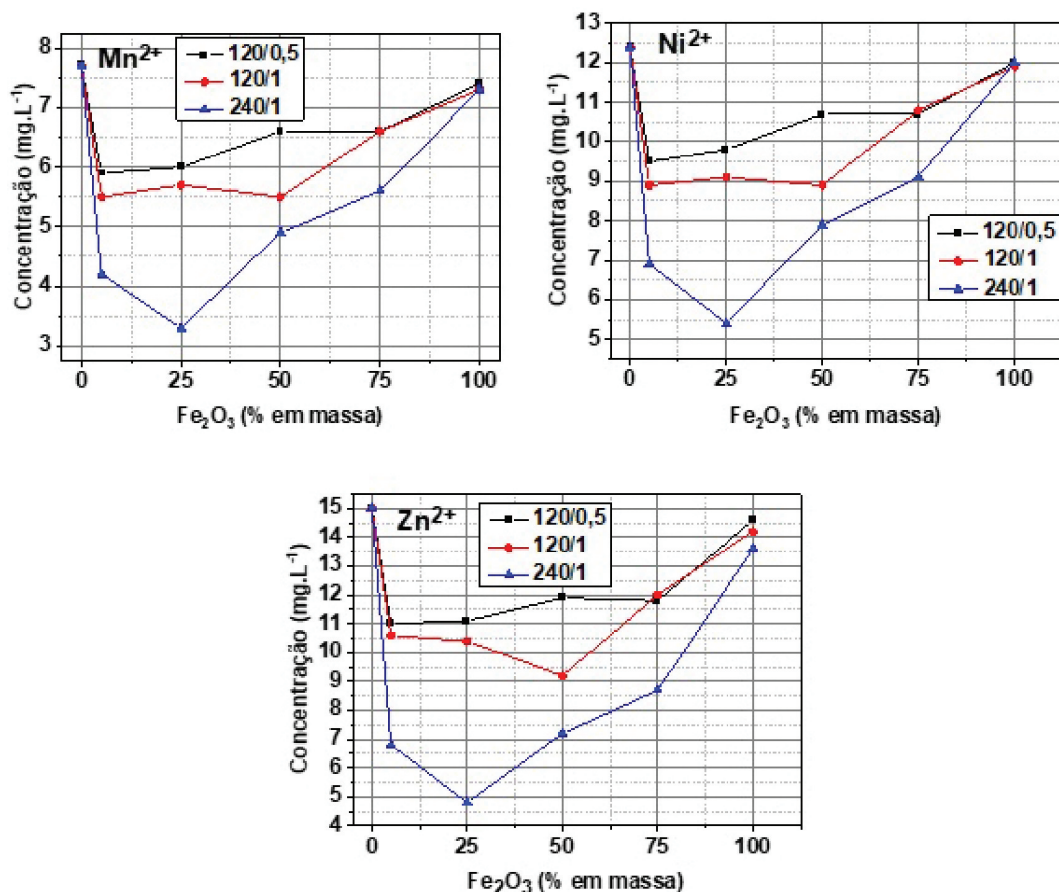


Figura 6: Variação do teor dos íons de metais pesados (Mn²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺) nos ensaios de adsorção por batelada, em função da composição das microesferas adsorventes e das condições de ensaio (concentração do adsorvente e tempo de contato).

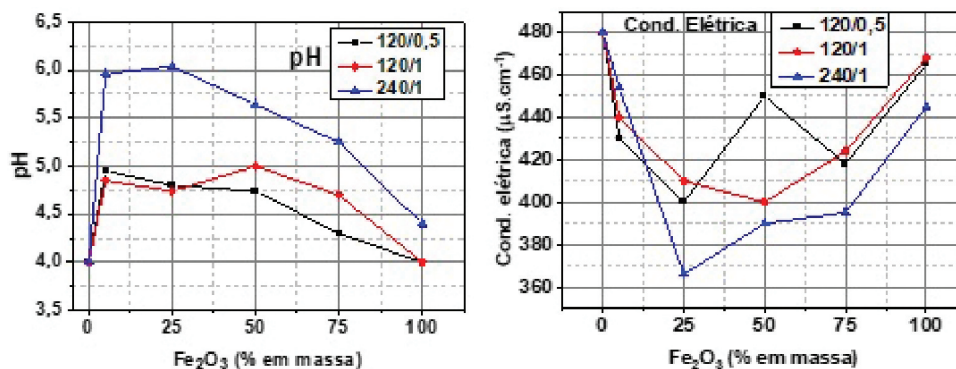


Figura 7: Variação do pH e da condutividade elétrica da solução contendo os metais pesados, nos ensaios de adsorção por batelada, em função da composição das microesferas adsorventes e das condições de ensaio (concentração do adsorvente e tempo de contato).

(que apresentou maior capacidade de adsorção nos ensaios de adsorção em batelada). Avaliou-se também nesta etapa, a influência do tamanho das microesferas, já que este fator, como já dito, interfere no empacotamento das microesferas na coluna, e com isso no fluxo do adsorvato pela mesma, podendo ocorrer desde a obstrução, até a passagem livre por canais preferenciais, ambos comprometendo o processo de adsorção. Dessa forma, as microesferas foram classificadas por peneiramento nas malhas 14, 16, 28, 35 e 42 mesh, realizando-se ensaios de adsorção com as seguintes faixas granulométricas: -16 + 28, -28 + 35 e, por fim, com uma mistura das faixas -14 + 16 com a faixa -35 + 42, em proporções mássicas iguais (50% de cada).

Os ensaios de adsorção em coluna em leito fixo (Figura 2) foram realizados com vazão de 10 mL/minuto, com duração de 240 minutos, coletando-se, a cada 15 minutos, 10 mL da solução tratada. Na Tabela 2 são

Tabela 2: Densidades de empacotamento obtidas com o preenchimento da coluna, com as diferentes faixas granulométricas das microesferas.

MICROESFERAS COM A COMPOSIÇÃO 75/25	
FAIXA GRANULOMÉTRICA	DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO (cm ³ .g ⁻¹)
-14 + 16	0,91
-16 + 28	0,89
-28 + 35	0,86
-35 + 42	0,84

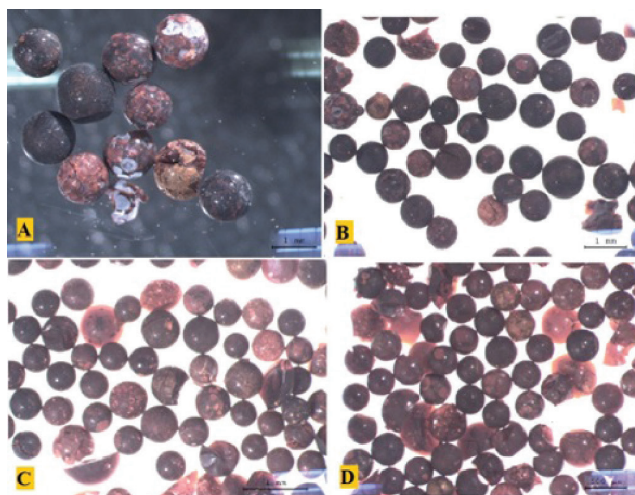


Figura 8: Microscopia óptica das microesferas de composição 75/25, em diferentes faixas granulométricas: (A) -16 + 18 mesh, (B) -16 + 28 mesh, (C) -28 + 35 mesh e (D) -35 + 42 mesh.

apresentados os dados relacionados ao empacotamento das microesferas na coluna, e na Figura 8 são apresentadas micrografias das microesferas classificadas nas peneiras. Observa-se, pelas micrografias, a presença de trincas e outras irregularidades, com maior incidência nas microesferas maiores, mas que não chegam a comprometer de forma significativa o processo em coluna de leito fixo, empregado para a avaliação da capacidade de adsorção dos íons de metais pesados pelas mesmas.

Constatou-se uma tendência ao maior empacotamento com o aumento do diâmetro das microesferas, mas, como previsto pela literatura, este empacotamento pode ser otimizado com a misturas de frações de diferentes tamanhos. Com base nessa premissa, e em testes práticos de fluxo de solução pela coluna, optou-se por realizar os testes de adsorção em coluna de leito fixo tendo como adsorventes microesferas com três diferentes faixas de tamanho de microesferas: as faixas -28 + 35 e -16 + 28, e a mistura, nas mesmas proporções em massa, das microesferas maiores (-35 + 42) com as menores (-14 + 16).

Na Figura 9 são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, variando-se a granulometria das microesferas de composição 75/25. É possível constatar a brusca queda da concentração dos metais pesados no início do processo, ou seja, a elevada capacidade inicial de adsorção pelas microesferas, o que não é afetado pelo tamanho das mesmas. Com o transcorrer do ensaio observa-se, para o caso do Zn²⁺ o que seria a condição ideal para todos os demais íons: a manutenção da alta capacidade de adsorção ao longo do tempo. No entanto isso não ocorre para os íons Mn²⁺ e Ni²⁺, já que a concentração dos mesmos aumenta na solução tratada, particularmente para o Ni, indicando uma maior tendência à saturação do adsorvente, observa-se um aumento da concentração destes íons na solução tratada.

Na Figura 10 são apresentadas as variações do pH e da condutividade elétrica da solução tratada nestes ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, preenchida com microesferas de composição 75/25 em suas diferentes faixas de granulometria. Seguindo a mesma tendência observada nos ensaios de adsorção por batelada, observa-se o brusco aumento inicial do pH e redução da condutividade elétrica, coincidentes com a alta adsorção inicial, que são amenizados com o transcorrer do ensaio, seguindo a tendência de aumento da concentração dos metais pesados.

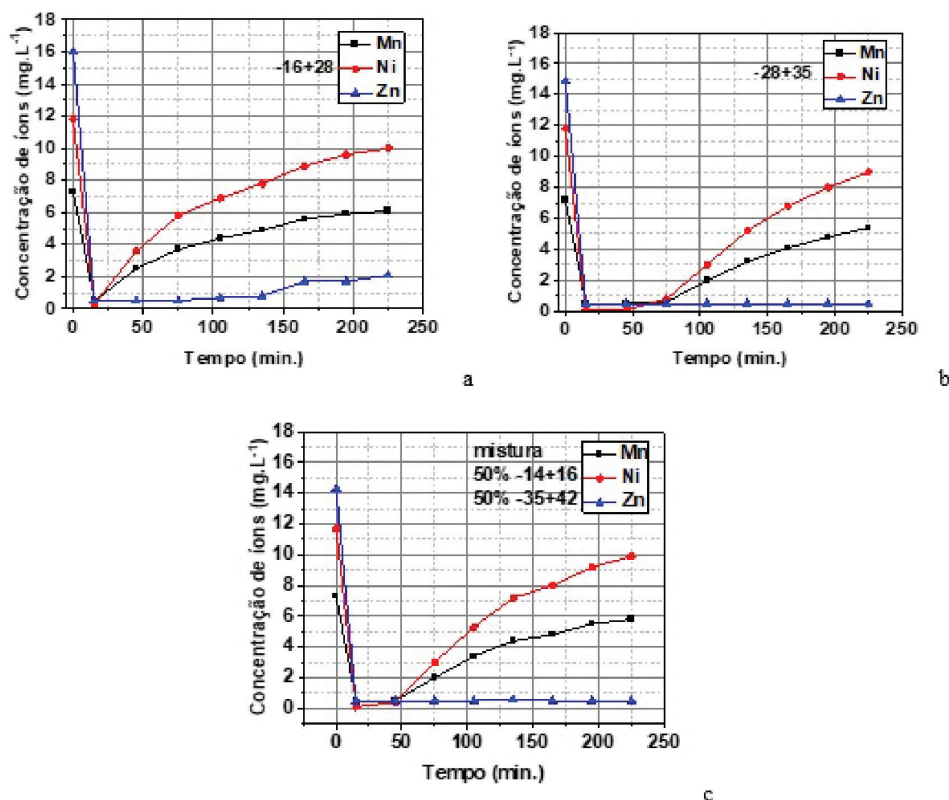


Figura 9: Adsorção em coluna de leito fixo, dos metais pesados com microesferas de composição 75/25 em diferentes faixas granulométricas: (a) -16 + 28 mesh, (b) -28 + 35 mesh, e (c) mistura das faixas -14 + 16 e -35 + 42 mesh.

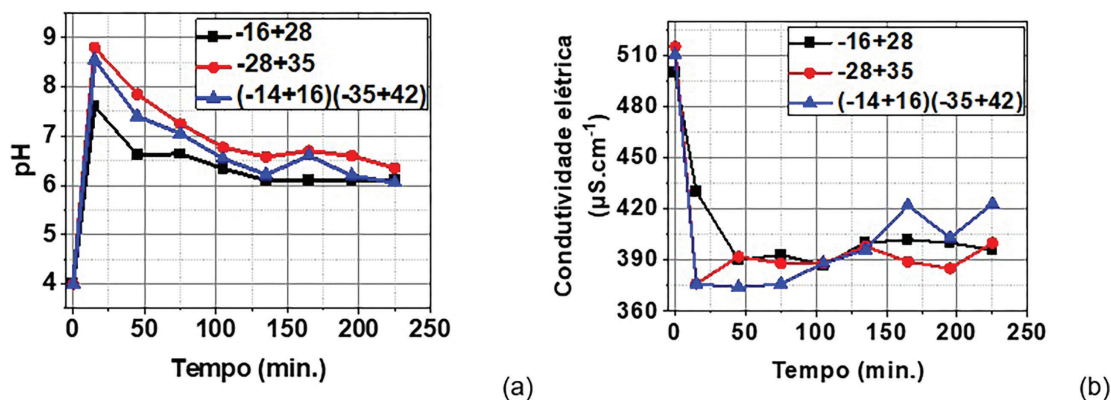


Figura 10: Variação do pH (a) e condutividade elétrica (b) da solução tratada ao longo dos ensaios de adsorção em coluna de leito fixo, preenchidas com microesferas de composição 75/25 em diferentes faixas granulométricas.

Os mesmos resultados da Figura 9 são apresentados na Figura 11, agora avaliando-se a adsorção de cada íon separadamente, e comparando-se o efeito da granulometria do adsorvente. Pode-se observar, comparando-se os gráficos, que estas microesferas de alumina possuem alta capacidade de adsorção do íon Zn²⁺, e que esta adsorção se manteve ao longo de todo o experimento. Já para o caso do Mn²⁺ e do Ni²⁺ após a redução inicial, observa-se, com o transcorrer do ensaio, um constante aumento de suas concentrações, ao ponto de se poder afirmar que após 225 minutos os mesmos já não são adsorvidos. Serão necessários estudos complementares para explicar o motivo da diferença de adsorção para estes íons, já que uma das possibilidades, a diferença dos raios iônicos dos mesmos, não se aplica. No que se refere ao efeito da granulometria das microesferas, observa-se que apesar de a de faixa granulométrica -28 + 35 apresentar um desempenho melhor, este não foi significativo. Pode-se explicar este comportamento por se atingir um empacotamento mais adequado com esta granulometria, mas que ainda assim, o limite intrínseco da capacidade de adsorção é o fator preponderante.

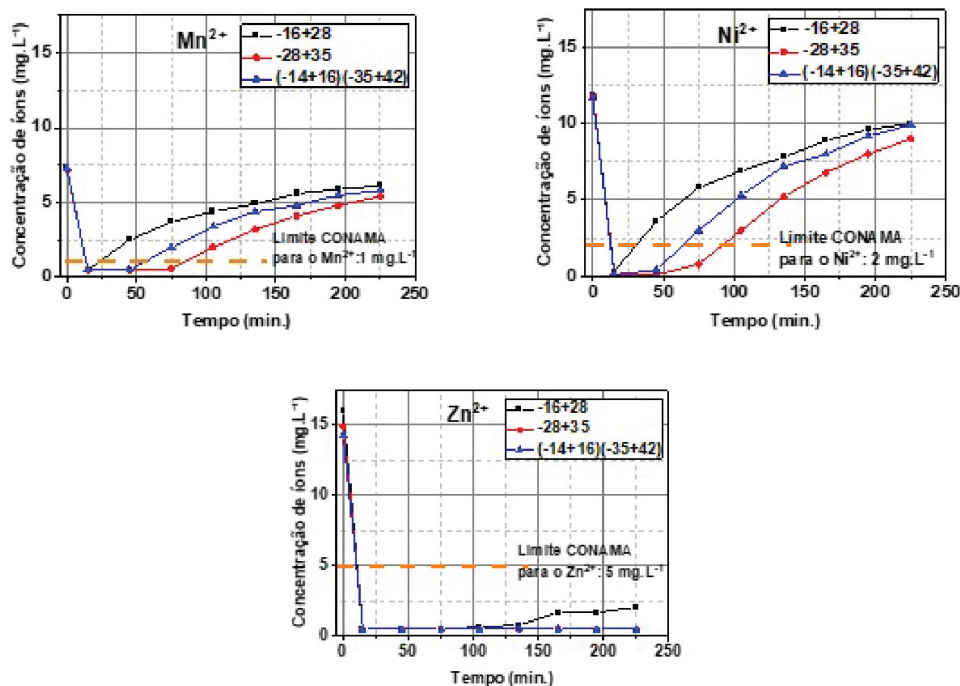


Figura 11: Análise da capacidade de adsorção em coluna de leito fixo, para cada um dos metais pesados, com microesferas de composição 75/25 em diferentes faixas granulométricas. As linhas tracejadas se referem ao máximo limite de concentração destes íons, estabelecido pelo CONAMA, para que possam ser descartados.

Os resultados obtidos, se analisados à luz da Resolução nº430 de 2011 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), que determina a concentração máxima permitida destes metais pesados, em efluentes que possam ser descartados no meio ambiente ($1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Mn^{2+} ; $2,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Ni^{2+} e $5,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn^{2+}), indicam a necessidade de buscar melhorias no processo, em particular, nas características do adsorvente com relação ao Mn e ao Ni.

4. CONCLUSÕES

O processo de gelificação interna se mostrou adequado para a produção de microesferas com composição a partir da mistura de alumina e hematita. Dentre as composições avaliadas neste estudo, a 75/25 foi a que apresentou a maior capacidade de adsorção dos metais pesados Mn, Ni e Zn, presentes no efluente do processo de fosfatização tricatiônica. Apesar de se ter uma drástica redução dos metais pesados no início do ensaio de adsorção em coluna de leito fixo, esta não se sustentou, para o Mn e Ni, ao longo do ensaio, indicando a necessidade de se buscar introduzir melhorias no adsorvente. O material se mostrou, no entanto de alto potencial para aplicações onde seja necessário a adsorção de Zn.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Universidade de São Paulo (USP) e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] AKPOMIE, K.G., DAWODU, F.A., "Treatment of an automobile effluent from heavy metals contamination by an eco-friendly montmorillonite", *Journal of Advanced Research*, v. 6, n. 6, pp. 1003–1013, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2014.12.004>. PubMed PMID: 26644939.
- [2] EZEKIEL, S.N., AYOOLA, A.A., DURODOLA, B., *et al.*, "Data on zinc phosphating of mild steel and its behaviour", *Chemical Data Collections*, v. 38, pp. 100838, Abr. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100838>.
- [3] NARAYANAN, T.S.N.S., "Surface pretreatment by phosphate conversion coatings: a review", *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 9, n. 2, pp. 130–177, 2005.

- [4] NGUYEN, T., CHENG, T., YANG, J., *et al.*, “A zinc-manganese composite phosphate conversion coating for corrosion protection of AZ91D alloy: growth and characteristics”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 19, pp. 2965–2980, Jul. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.079>.
- [5] RIYAS, A.H., GEETHANJALI, C.V., ARATHY, S., *et al.*, “Exploration and tuning of Al₂O₃/Mo composite for enhancement of anti-corrosion and tribological characteristics in zinc phosphate conversion coatings”, *Applied Surface Science*, v. 593, pp. 153370, Ago. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153370>.
- [6] ZINI, L.P., LONGHI, M., JONKO, E., *et al.*, “Treatment of automotive industry wastewater by electrocoagulation using commercial aluminum electrodes”, *Process Safety and Environmental Protection*, v. 142, pp. 272–284, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2020.06.029>.
- [7] INNOCENZI, V., CANTARINI, F., AMATO, A., *et al.*, “Case study on technical feasibility of galvanic wastewater treatment plant based on life cycle assessment and costing approach”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 6, pp. 104535, 2020. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2020.104535>.
- [8] RENU, AGARWAL, M., SINGH, K., “Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review”, *Journal of Water Reuse and Desalination*, v. 7, n. 4, pp. 387–419, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.2166/wrd.2016.104>.
- [9] AJIBOYE, T.O., OYEWO, O.A., ONWUDIWE, D.C., “Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: a review”, *Chemosphere*, v. 262, pp. 128379, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>. PubMed PMID: 33182079.
- [10] CHEN, X., HOSSAIN, M.F., DUAN, C., *et al.*, “Isotherm models for adsorption of heavy metals from water: a review”, *Chemosphere*, v. 307, n. Pt 1, pp. 135545, Nov. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135545>. PubMed PMID: 35787879.
- [11] DANISH, M., ANSARI, K.B., DANISH, M., *et al.*, “A comprehensive investigation of external mass transfer and intraparticle diffusion for batch and continuous adsorption of heavy metals using pore volume and surface diffusion model”, *Separation and Purification Technology*, v. 292, pp. 120996, Jul. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120996>.
- [12] MUSTAPHA, S., SHUAIB, D.T., NDAMITSO, M.M., *et al.*, “Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using Albizia lebeck pods”, *Applied Water Science*, v. 9, n. 6, pp. 142, Ago. 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s13201-019-1021-x>.
- [13] RAJENDRAN, S., PRIYA, A.K., SENTHIL KUMAR, P., *et al.*, “A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater: a review”, *Chemosphere*, v. 303, n. Pt 2, pp. 135146, Set. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135146>. PubMed PMID: 35636612.
- [14] BUSCA, G., “The surface of transitional aluminas: a critical review”, *Catalysis Today*, v. 226, pp. 2–13, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>.
- [15] BUSCA, G., “Silica-alumina catalytic materials: a critical review”, *Catalysis Today*, v. 357, pp. 621–629, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.011>.
- [16] RAHMANI, A., MOUSAVI, H.Z., FAZLI, M., “Effect of nanostructure alumina on adsorption of heavy metals”, *Desalination*, v. 253, n. 1–3, pp. 94–100, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.027>.
- [17] COLAK, G., LEINDERS, G., DELVILLE, R., *et al.*, “Infiltration of porous uranium oxide microspheres prepared by internal gelation”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 562, pp. 153587, Abr. 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153587>.
- [18] HUNT, R.D., COLLINS, J.L., REIF, T.J., *et al.*, “Key process parameters to modify the porosity of cerium dioxide microspheres formed in the internal gelation process”, *Journal of Nuclear Materials*, v. 495, pp. 33–37, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.08.007>.
- [19] RUI, X., JIANGSONG, C., SHIJIAO, Z., *et al.*, “Preparation of monodisperse ZrO₂ ceramic microspheres (>200 μm) by co-axial capillary microfluidic device assisted internal gelation process”, *Ceramics International*, v. 45, n. 16, pp. 19627–19634, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.210>.
- [20] WANG, L., LIU, J., RONG, Y., *et al.*, “Novel design of microsphere adsorbent for efficient heavy metals adsorption”, *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 17, n. 5, pp. 2228–2239, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1111/ijac.13538>.

- [21] XU, D., JIANG, H., LI, M., “Synthesis of monolithic alumina-silica hollow microspheres and their heat-shielding performance for adiabatic materials”, *Ceramics International*, v. 44, n. 2, pp. 1545–1555, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.073>.
- [22] SALEHI, E., ASKARI, M., DARVISHI, Y., “Novel combinatorial extensions to breakthrough curve modeling of an adsorption column — Depth filtration hybrid process”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 86, pp. 232–243, Jun. 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.015>.
- [23] SILVA NETO, H.A., GARCIA, H.L., ARAUJO, R.G.O., *et al.*, “Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água”, *Scientia Plena*, v. 14, n. 6, pp. 23, Jul. 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2018.064208>.
- [24] RAJABZADEH, M., AGHAIE, H., BAHRAMI, H., “Thermodynamic study of Iron (III) removing by the synthesized α -Alumina powder and evaluating the corresponding adsorption isotherm models using Response Surface Method”, *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 2, pp. 4254–4262, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2019.07.006>.
- [25] MIRANDA CRISTE, C., “Efeitos de variáveis do processo de gelificação interna nas propriedades físicas e químicas de microesferas de alumina”, Tese de M.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, São Paulo, 2012.
- [26] NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B., *et al.* *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*, Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [27] SING, K.S.W., “Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)”, *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, pp. 603–619, 1985. doi: <http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603>.