



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0700021-9 B1

(22) Data do Depósito: 10/01/2007

(45) Data de Concessão: 24/05/2016
(RPI 2368)



(54) Título: MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE ESFERAS ADSORVENTES DE ALUMINA ATIVADA VIA PROCESSO SOL-GEL APROPRIADAS PARA A ADSORÇÃO E CAPTURA DE METAIS PESADOS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM GRANDES VOLUMES DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS

(51) Int.Cl.: B01J 20/08; B01J 20/32; C01F 7/02; C02F 1/28; C02F 101/20

(73) Titular(es): CNEN - COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

(72) Inventor(es): ARMINDO SANTOS, JEFFERSON ARLEN FREITAS, SEBASTIÃO LUIZ MACHADO, ROBSON COTA DE OLIVEIRA, ELIAS BASILE TAMBOURGI

RELATÓRIO DESCRITIVO DA PATENTE DE INVENÇÃO “MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE ESFERAS ADSORVENTES DE ALUMINA ATIVADA VIA PROCESSO SOL-GEL APROPRIADAS PARA A ADSORÇÃO E CAPTURA DE METAIS PESADOS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM GRANDES VOLUMES DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS”

5

A presente invenção diz respeito a um método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, o qual se baseia no conhecido Processo Sol-Gel para imobilizar partículas de alumina ativada (por exemplo, a fase γ - Al_2O_3) no formato esférico e colá-las com nanopartículas de bohemita (α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nanopartículas estas obtidas com auxílio de uma reação de transformação sol-gel à temperatura ambiente, em meio gasoso contendo NH_3 e em um meio aquoso contendo NH_4OH , de modo a obter esferas de alumina ativada com elevada esfericidade, alta resistência mecânica, distribuição estreita de diâmetro, com boa estabilidade química em meios ácidos, básicos e neutros e com boa capacidade de absorver água sem levar a um inchamento destrutivo, esferas estas apropriadas para o tratamento alternativo de grandes volumes de rejeitos líquidos industriais contendo baixas concentrações de metais pesados, particularmente de Cd, Cu e Zn, tratamento este que explora o fenômeno da adsorção.

15

Conforme alertam VOLESKY, B. em “Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v.59, p.203-216, 2001” e ATKINSON, B. W, BUX, F., KASAN, H. C. em “Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA*, v.24, n.2, p.129-136, 1998”, tratamento de rejeitos industriais, atualmente, passou a ser uma preocupante questão ambiental e econômica causada pelo acelerado desenvolvimento industrial bem como pelo crescimento populacional. Há uma consciência globalizada de que é preciso continuar crescendo economicamente para suportar o crescimento populacional, porém sem provocar contaminação dos recursos hídricos. Este problema, portanto, demanda soluções inovadoras e industrialmente econômicas.

25

A contaminação dos recursos hídricos acontece tanto por negligência na

disposição dos rejeitos sem tratamentos adequados quanto por acidentes previsíveis, mas involuntários, na maioria das vezes. Independente das razões apontadas, o lançamento desses rejeitos, industriais e domésticos, nos recursos hídricos, sem tratamento adequado, tem provocado sérios problemas ambientais.

- 5 Atendo-se apenas aos rejeitos industriais, é bem conhecido que os principais contaminantes encontrados nos efluentes industriais são constituídos de compostos orgânicos e de metais pesados. Estreitando ainda mais o foco, a presente invenção lida, aqui, apenas com os metais pesados, especificamente com efluentes líquidos industriais contendo concentrações em faixas tão baixas quanto
- 10 1 a 100 mg/l de Cd e/ou Cu e/ou Zn, em função da comprovada periculosidade destes elementos para o meio ambiente e para os seres humanos, conforme ressalta SHENG, P. X. et al em "Sorption of lead, copper, cadmium, zinc and nickel by marine algal biomass: characterization of biosorptive capacity and investigation of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.275, p.131-141, 2004".
- 15 Isto porque os metais pesados têm sua periculosidade bio - amplificada através da cadeia alimentar, sendo acumulados nos tecidos, quando são descartados no meio ambiente. Este acúmulo provoca efeitos tóxicos em seres vivos de níveis tróficos mais elevados, como os humanos. Por exemplo, conforme esclarece AHLUWALIA, S. S., GOYA, D. em "Microbial and plant derived biomass for
- 20 removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 2006 (ainda no prelo)", o cádmio é um agente cancerígeno e pode causar danos aos ossos e aos rins. O cobre e o zinco, em alta concentração, são tóxicos ao organismo humano.

- As principais fontes de poluição do meio ambiente por metais pesados estão nas indústrias de mineração, de moagem e de acabamento superficial, as
- 25 quais descartam uma variedade de metais tóxicos tais como Cd, Cu, Zn e Pb para o meio ambiente, conforme esclarece FIGUEIRA, M. M. et al em "Biosorption of metals in brown seaweed biomass. *Water Resource*, v.34, n.1, p.196-204, 2000". Estas fontes de poluição com metais pesados têm sido responsáveis pela contaminação dos recursos hídricos brasileiros, causando prejuízos ambientais,
- 30 como pode ser constatado em alguns exemplos descritos a seguir.

Metais como manganês, cádmio, mercúrio, cobre, chumbo, ferro e níquel

foram identificados em sedimentos do rio Paraíba do Sul. Este importante rio e seus afluentes atravessam uma região economicamente importante e altamente industrializada, o Vale do Paraíba do Sul, sendo a mais importante fonte de abastecimento de água para cerca de 15 milhões de habitantes entre os estados do Rio de Janeiro e de São Paulo, conforme pontua MOREIRA, J. C. em “Threats by heavy metals: human and environmental contamination in Brazil. The Science of the Total Environment, v. 188, n.1, p.61-71, 1996”.

Estimativas revelam que, anualmente, 30 a 60 toneladas de mercúrio contaminam a bacia amazônica. Peixes capturados no rio Madeira, um dos afluentes do rio Amazonas, apresentaram teor de mercúrio de 2,7 µg/g bem acima do limite máximo de 1,0 µg/g recomendado pela OMS - Organização Mundial de Saúde. Estudo realizado em populações vivendo ao longo desse mesmo rio revelou que o teor de mercúrio nos cabelos humanos atingiu níveis de 26,7 µg/g, acima do limite crítico de 10,0 µg/g definidos pela OMS, conforme esclarece MOREIRA, J. C. em “Threats by heavy metals: human and environmental contamination in Brazil. The Science of the Total Environment, v. 188, n.1, p.61-71, 1996”.

MOREIRA, J. C. em “Threats by heavy metals: human and environmental contamination in Brazil. The Science of the Total Environment, v. 188, n.1, p.61-71, 1996” mostra que cerca de 1,6 toneladas de cádmio, 180 toneladas de zinco, 2,7 toneladas de cobre, 11 toneladas de cromo e 4,5 toneladas de chumbo são introduzidas anualmente na baía de Sepetiba, localizada a 100 km a oeste da cidade do Rio de Janeiro. A principal fonte de contaminação é uma indústria de zinco que descarrega rejeito em uma área adjacente à baía, o qual fica exposto à chuva e em contato com a água do mar. Análise de cromo, cádmio e zinco em frutos do mar (ostras, em especial), capturados na baía de Sepetiba, mostrou os seguintes resultados: 3,32 ppm de cádmio, 1.258 ppm de zinco e 9,24 ppm de cromo. Tais teores estão acima dos limites máximos permitidos e regulamentados pelo Ministério de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente em “Classificação das águas doces, salobras e salinas no território nacional - Resolução nº20, de 18 de junho de 1986, do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, Brasil, 1986”.

Em um estudo recente, desenvolvido pela Fundação Estadual do Meio Ambiente do Estado de Minas Gerais - FEAM, procurou-se diagnosticar a situação das águas superficiais das principais bacias hidrográficas do Estado de Minas Gerais em relação a sua qualidade físico-química e bacteriológica. A rede de

5 monitoramento abrangeu as oito maiores bacias hidrográficas, cobrindo 98,27% da área total de Minas Gerais. Os resultados demonstraram que, em termos de contaminação por metais pesados, os rios São Francisco, Rio das Velhas, Pará, Itapecerica, Maranhão, Paraopeba, Paracatu, Grande, Urucuia, Capivari, Jacaré, Verde, Paranaíba, Lambari, Jordão, Santo Antônio, Araguari, Tijuco,

10 Jequitinhonha e Pardo e os ribeirões Água Suja e Macacos apresentaram concentrações de metais pesados duas vezes superiores ao limite máximo permitido para esses corpos d'água, que, de acordo com o Ministério de Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente em "Classificação das águas doces, salobras e salinas no território nacional - Resolução nº20, de 18 de junho de 1986,

15 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, Brasil, 1986", são classificados como sendo de classe 2 (refere-se às águas destinadas ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional; à proteção das comunidades aquáticas; à recreação de contato primário (esqui aquático, natação e mergulho); à irrigação de hortaliça e plantas frutíferas; e à criação natural e/ou

20 intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana. Conforme o CONAMA os níveis máximos permitidos de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} nestes corpos d'água são 0,5 mg/l, 0,01 mg/l e 5,0 mg/l, respectivamente). Um ponto no rio Araguari, por exemplo, a jusante do reservatório de Miranda, apresentou uma concentração de 0,185 mg/l de Cd, 1.850% acima do valor máximo permitido

25 deste metal. Em ordem decrescente de maior incidência, os metais pesados analisados que apresentaram concentrações acima de duas vezes o limite permitido foram: $\text{Cd} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni}$. Levando em consideração a vazão destes rios, pode-se concluir que toneladas destes metais são lançadas anualmente nestes corpos d'água, com conseqüente prejuízo para a saúde ambiental e da população

30 bem como com prejuízo econômico por não ter um método eficaz de recuperar os metais pesados presentes em grandes volumes de rejeitos líquidos com baixa con-

centração de metais pesados.

É com base em exemplos como esses que as leis de controle ambiental, cada vez mais rigorosas, têm determinado limites estreitos de poluição dos rios por rejeitos tóxicos. Como resultado, as empresas devem estar preparadas para tratar

5 efluentes líquidos contendo substâncias perigosas utilizando métodos mais eficientes de prevenção da poluição ambiental. Além disto, o controle ambiental dos efluentes passou a ser uma exigência do comércio globalizado, sob pena do infrator ser submetido a severas restrições comerciais, inviabilizando a comercialização do seu produto em mercados restritivos como o europeu e o

10 americano. Assim, evoluir as técnicas de tratamentos convencionais de rejeitos industriais de baixa concentração de metal pesado e em grandes volumes passou, portanto, a ter um forte apelo econômico, com a necessidade de desenvolver técnicas alternativas de tratamento de rejeitos que atendam a legislação ambiental vigente e que proporcionem uma recuperação econômica dos metais pesados.

15 Esse tratamento de efluentes líquidos industriais e essa exigência de recuperação econômica de metais pesados não podem ser feitos pelas técnicas convencionais e usuais (precipitação química, troca iônica, tecnologia de membrana, extração por solvente, etc), já que elas são caras e/ou não permitem uma remoção completa dos metais até os níveis máximos de emissão fixados pela

20 legislação ambiental, particularmente se a concentração dos metais pesados nos rejeitos líquidos estiver na faixa de 1 a 100 mg/l, conforme esclarece muitas publicações sobre o tema, destas, particularmente KENTISH, S. E., STEVENS, G. W. em "Innovations in separation technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. *Chemical Engineering Journal*, v.84, p.149-159, 2001".

25 É neste contexto de preservação ambiental e busca de maior competitividade econômica que se abre espaço para a pesquisa e desenvolvimento de adsorventes de baixo custo, para aplicações em técnicas inovadoras de tratamento de efluentes contendo metais pesados, as quais: - são complementares às técnicas convencionais existentes; - operam como uma etapa de refino no

30 tratamento de efluentes industriais com baixas concentrações de metais pesados; - funcionam com base no fenômeno de adsorção que ocorre entre um meio sólido

(adsorvente) e um meio líquido contendo as espécies iônicas a serem adsorvidas; e - permitem a realização de uma eluição dos metais pesados adsorvidos no adsorvente, facilitando a recuperação econômica destes metais, conforme ressaltam KENTISH, S. E., STEVENS, G. W. em “Innovations in separation
 5 technology for the recycling and re-use of liquid waste streams. **Chemical Engineering Journal**, v.84, p.149-159, 2001” e BABEL, S., KURNIAWAN, T. A. em “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.B97, p.219-243, 2003”.

Pode-se dizer, então, que a pesquisa e desenvolvimento do adsorvente,
 10 motivo desta presente invenção, é uma busca de uma alternativa econômica a outros adsorventes já testados, por exemplo, carvão ativado, resinas trocadoras de íons sintéticas comerciais, alumina, caulim, zeólita natural e sintética e biomassas, os quais apresentam inconveniências para o seu uso em larga escala, como será exposto a seguir.

15 Carvão ativado tem sido, sem dúvida, o adsorvente mais popular e o mais usado em larga escala no tratamento de rejeitos líquidos no mundo. Contudo, o carvão ativado continua caro e, além disto, requer agentes complexantes para melhorar seu desempenho na remoção de materiais inorgânicos. Portanto, estas desvantagens tornam seu uso em larga escala economicamente não atrativo,
 20 conforme pontua BABEL, S., KURNIAWAN, T. A. em “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.B97, p.219-243, 2003”.

Resinas trocadoras de íons comerciais têm sido, também, usadas como adsorventes para captura de metais pesados de efluentes líquidos industriais. Elas,
 25 porém, têm sua capacidade adsorviva para os metais pesados prejudicada pelos íons de metais leves tais como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ presentes nos efluentes líquidos industriais. Além disto, resinas sintéticas têm alto custo que inibe o seu uso em larga escala, salienta MAMERI, N. et al em “Batch zinc biosorption by a bacterial nonliving streptomyces rimosus biomass. **Water Resource**, v.33, n.6, p.1347-
 30 1354, 1999.

Sólidos microporosos de alumina e de caulim têm sido pesquisados como

adsorventes de metais pesados. A baixa capacidade adsortiva deles, no entanto, desestimula seu uso em larga escala, conforme esclarece KOSMULSKI, M. em “Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model. **Colloids and Surface**, v.117, p.201-214, 1996” e ADEBOWALE, K. O., UNUABONAH, I. E., OLU-OWOLABI, B. I. em “Adsorption of some heavy metal ions on sulfate and phosphate-modified kaolin. **Applied Clay Science**, v.29, p.145-148, 2005”.

Um tipo particular de sólido microporoso é o aluminossilicato conhecido por zeólita. Tal sólido pode ser considerado como uma resina trocadora de íon natural, já que ele possui íons trocáveis do tipo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} em sua estrutura de rede. De fato, o aumento das pesquisas para determinar a capacidade adsortiva de metais pesados em pós de zeólitas naturais e sintéticas (principalmente na zeólita 4A) é real e significativo, justamente por muitas delas mostrarem capacidade adsortiva tão boa quanto a das resinas trocadoras de íons sintéticas comerciais, conforme chama a atenção diversas bibliografias pesquisadas, particularmente INGLEZAKIS, V. J., GRIGOROPOULOU, H. em “Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed reactors. **Journal of Hazardous Material**, v.B112, p.37-43, 2004” e BISKUP, B., SUBOTIC, B. em “Kinetic analysis of the exchange process between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions. **Separation Purification Technology**, v.37, p.17-31, 2004”.

No entanto, a capacidade adsortiva da alumina, do caulim e das zeólitas tem sido determinada apenas para partículas finas e individuais, não aglomeradas num formato esférico de tamanho e forma controlados. Sabe-se, porém, que por razões técnicas, partículas finas de adsorventes como a alumina, o caulim e a zeólita, precisam ser aglomeradas na forma esférica, sem perda significativa da sua capacidade adsortiva e seletividade, para viabilizar sua aplicação industrial em larga escala.

Acontece que não tem sido publicado e/ou patenteado, até o presente momento, nenhum método de aglomeração igual ao proposto na presente invenção

bem como nenhum resultado a respeito do efeito da aglomeração das partículas do pó, por exemplo, da alumina no formato esférico, sobre sua capacidade adsorativa e seletividade.

Já a situação dos adsorventes a base de biomassas, vivas ou mortas, é o
 5 oposto da situação dos adsorventes a base, por exemplo, de zeólita. Existe um número crescente de publicações estudando a capacidade adsorativa de partículas de biomassa livres e de partículas de biomassa aprisionadas em resinas num formato esferóide. Por exemplo, biomassas de: *produtos industrializados* é bem estudada por JEON, C., YOO, Y. J., HOELL, W. H. em “Environmental effects and
 10 desorption characteristics on heavy metal removal using carboxylated alginic acid. **Bioresource Technology**, v.96, p.15-19, 2005”; *plantas* é bem estudada por MIRETZKY, P., SARALEGUI, A., CIRELLI, A. F. em “Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes. **Chemosphere**, v.62, p.247-254, 2006”; *subprodutos agrícolas* é bem estudada por PINO, G. H. et al. em
 15 “Biosorption of cadmium by green coconut shell powder. **Minerals Engineering**, v.19, p.380-387, 2006”; *lomas biológicas* é bem estudada por HAWARI, A. H., MULLIGAN, C. N. em Biosorption of lead(II), copper(II) and nickel(II) by anaerobic granular biomass. **Bioresource Technology**, v.97, p.692-700, 2006”; *crustáceos* é bem estudada por VIJAYARAGHAVAN, K., PALANIVELU, K.,
 20 VELAN, M. em “Biosorption of copper(II) and cobalt(II) from aqueous solution by crab shell particles. **Bioresource Technology**, v.94, p.27-34, 2005”; *bactérias* é bem estudada por CHEN, J-Z. et al. em “Biosorption of lead, cadmium and mercury by immobilized *Microcystis aeruginosa* in a column. **Process Biochemistry**, v.40, p.3675-3679, 2005”; *fungos* é bem estudada por VEIT, M. T.
 25 et al. em “Adsorption isotherms of copper(II) for two species of dead fungi biomasses. **Process Biochemistry**, v.40, p.3303-3308, 2005”; *algas marinhas (diversos tipos)* é bem estudada por PAVASANT, P. et al. em “Biosorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} using dried marine green macroalga *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**, 2005”; e deste grupamento de algas, a alga marinha
 30 *Sargassum sp.* é bem estudada por MARTINS, B. L. et al. em “Sorption and desorption of Pb^{2+} ions by dead *Sargassum sp.* biomass. **Biochemical Enginee-**

ring Journal, v.27, p.310-314, 2006”.

Qualquer que seja o adsorvente utilizado, o sucesso da sua aplicação industrial e econômica, no já referido processo inovador de tratamento de efluentes líquidos, depende que o adsorvente mantenha elevada capacidade de adsorção dos

5 íons de metais pesados e elevada seletividade para captura de determinados íons de metal pesado. Por sua vez, estas duas importantes características dependem de propriedades físicas adequadas do adsorvente (tamanho controlado da sua partícula; sua durabilidade; grau de inchamento devido ao seu caráter hidrofílico; elevada resistência mecânica; elevada porosidade; e elevada acessibilidade à rede

10 interna de microporos) que lhe permitam ter um bom comportamento de transferência de massa (principalmente via difusão de íons) sob condições dinâmicas em sistemas contínuos de tratamento de rejeitos do tipo coluna de leito fixo ou de coluna de leito fluidizado ou de tanques agitados ou mesmo em condições estáticas em sistemas do tipo batelada. Este sucesso da aplicação

15 industrial demanda, também, que o adsorvente possa ser: - facilmente separado do efluente líquido empobrecido de metais pesados; - reutilizado em novos tratamentos de captura de metais pesados; - altamente resistente à fricção, para não gerar particulados ultrafinos de pós que venham a obstruir a porosidade entre partículas, dificultando o processo de transferência de massa; e - estruturalmente

20 estáveis para não perder constituintes importantes, responsáveis pela captura dos metais pesados. Por fim, o sucesso da aplicação industrial e econômica de um adsorvente requer ainda: - pouco processamento na sua obtenção; - abundância do adsorvente propriamente dito ou das matérias-primas usadas no seu processamento, de modo a baratear o seu custo; e/ou - que sua capacidade

25 adsorptiva e seletividade compensem os custos de fabricação do adsorvente, conforme esclarecem os autores BABEL, S., KURNIAWAN, T. A. em “Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**, v.B97, p.219-243, 2003”, INGLEZAKIS, V. J., LOIZIDOU, M. M., GRIGOROPOULOU, H. P. em “Ion exchange studies on

30 natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. **Journal of Colloid and interface Science**, v.275, p.570-576, 2004”, BAILEY, S.

- E. et al. em "A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. **Water Resource**, v.33, n.11, p.2469-2479, 1999", PAGNANELLI, F. et al. em "Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterisation and equilibrium modelling. **Chemical Engineering Science**. v.58, p.4709-4717, 2003", ARICA,
- 5 M. Y., KAÇAR, Y., GENÇ, O. em "Entrapment of white-rot fungus *Trametes versicolor* in Ca-alginate beads: preparation and biosorption kinetic analysis for cadmium removal from an aqueous solution. **Bioresource Technology**, v.80, p. 121-129, 2001", MATHEICKAL, J. T., YU, Q., WOODBURN, G. M. em "Biosorption of Cadmium (II) from aqueous solution by pre-treated biomass of
- 10 marine alga *Durvillaea Potatorum*. **Water Resource**, v.33, n.2, p.335-342, 1999", KRATOCHVIL, D., VOLESKY, B. em "Advances in the biosorption of heavy metals. **Trends Biotechnology**, v.16, p.291-300, 1998", KRATOCHVIL, D., FOUREST, E., VOLESKY, B. em "Biosorption of copper by *Sargassum fluitans* biomass in fixed-bed column. **Biotechnology Letters**, v.17, p. 777-782, 1995",
- 15 HOLAN, Z. R., VOLESKY, B., PRASETYO, I. em "Biosorption of cadmium by biomassa of marine algae. **Biotechnology and Bioengineering**, v.41, p.819-825, 1993" e BÜYÜKTUNCEL, E. et al. em "Poly(vinylalcohol) coated/Cibacron Blue F3GA-attached polypropylene hollow fiber membranes for removal of cadmium ions from aquatic systems. **Reactive & Functional Polymers**, v.47, p.1-10, 2001".

20 Até o momento, no entanto, nenhum adsorvente foi produzido com o rol de características referido acima e com a intenção e/ou com potencial para ser aplicado no tratamento de grandes volumes de rejeitos líquidos industriais com baixo teor de metais pesados.

Com base nessa oportunidade tecnológica, realizou-se na presente invenção

25 a pesquisa e desenvolvimento de um adsorvente esférico composto de partículas de alumina ativada, na fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, coladas com nanopartículas de bohemita, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, e com moléculas do Álcool Polivinílico (PVA), as quais, após uma secagem ao ar a 60 °C, por 12 horas, tem sua hidrofiliidade reforçada, favorecendo a difusão de íons metálicos na estrutura de poros de rede das

30 nanopartículas da bohemita e das micropartículas da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, onde podem sofrer adsorção e/ou formação de complexos com os sítios ativos destas duas fases

de alumina. A colagem das micropartículas da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bem como sua imobilização no formato esférico foi promovida por uma reação de transformação sol - gel, à temperatura ambiente, segundo uma modificação implementada no Processo Sol - Gel original por SANTOS, ARMINDO em “*Determinação das*
 5 *condições de obtenção de esferas e de pastilhas de alumina via processamento sol-gel*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1990. 168p. **Dissertação** (Mestrado). As esferas de alumina ativada resultantes têm um inchamento controlado que não prejudica as propriedades mecânicas das esferas, o qual é provocado pela oclusão do efluente líquido contendo metais
 10 pesados nos microporos da matriz inorgânica (óxidos hidratados de alumina) e na rede estrutural flexível do PVA. Esta oclusão, portanto, contribui, também, para a captura total dos metais pesados, criando um gradiente de concentração dos metais pesados em torno de um número maior de sítios ativos das partículas de alumina e das partículas de PVA.

15 Reafirma-se, portanto, que o método de fabricação das esferas de alumina ativada abordado na presente invenção traz modificações e simplificações importantes para uma produção industrial e econômica das referidas esferas, preservando ou não o ligante PVA que lhes garante resistência mecânica elevada, alta hidrofiliabilidade e elevada capacidade de adsorção dos metais pesados, como
 20 ficará bastante evidenciado com o estabelecimento do estado da arte em métodos de fabricação das esferas de alumina bem como do estado da arte em suas aplicações como adsorvente, conforme descreve-se a seguir.

A indústria nuclear, conhecida pela periculosidade dos seus efluentes líquidos e sólidos, pesquisa, seriamente, métodos convencionais e alternativos de
 25 aglomeração e/ou imobilização dos seus rejeitos, visando tornar a energia elétrica, de origem nuclear, competitiva e mais aceita pelo público em geral. É nesta indústria que são encontrados grandes avanços nas técnicas de aglomerar e/ou imobilizar partículas de materiais inorgânicos, na forma de microesferas, com propriedades bem definidas e com novas aplicações.

30 Um exemplo de novas aplicações é o desenvolvimento do reator HTGR - High Temperature Gas-cooled Reactor, cujo conceito do núcleo se baseia no de-

desenvolvimento de um elemento combustível na forma de um leito fluidizado de
 partículas combustíveis, empacotadas numa esfera maior de grafita. As partículas
 combustíveis devem possuir as seguintes características: dimensão nominal
 variando entre 200 μm e 1500 μm ; faixa estreita de diâmetro; elevada resistência
 5 mecânica; porosidade especificada entre 0% e 30%; e elevada esfericidade,
 conforme esclarecem ASHLEY, N. V., ROACH, D. J. em "Review of biotechnology
 applications to nuclear waste treatment. **Journal of Chemical Technology
 and Biotechnology**, v.49, issue 4, p.381-394, 1990", SIMNAD, M. T. em "A brief
 history of power reactor fuels. **Journal of Nuclear Materials**, v.100, p. 93-107,
 10 1981", BAUST, E.; WEISBRODT, I. A. em "Introducing the high-temperature
 reactor into the market - status and strategy. **Nuclear Engineering and Design**,
 v.121, n.11/12, p.787-788, 1975", AERTS, L.; BAIRIOT, H.; POTDEVIN, H. em
 "Heat treatment of surface tension kernels for the manufacture of coated particles.
 In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR**
 15 **FUELS**. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968. p.91-95",
 BAIRIOT, H. em "Cost of coated-particle fuel. In: **PANEL ON SOL-GEL**
PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS. Vienna, May 6-10, 1968.
 Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.115-118", LIEM, P. H. em "Design
 procedure for small pebble-bed high temperature reactors. **Annals of Nuclear**
 20 **Energy**, v.23, n.3, p.207-215, 1996" e FORTESCUE, P. em "Advanced HTGR
 systems. **Annals of Nuclear Energy**, v.2, n.3, p.207-215, 1996".

A pesquisa e desenvolvimento das microesferas combustíveis se basearam
 em processos que usam os **princípios da metalurgia do pó** ou naqueles que usam
 os **princípios da tensão superficial** conforme salientam AERTS, L.; BAIRIOT,
 25 H.; POTDEVIN, H. em "Heat treatment of surface tension kernels for the
 manufacture of coated particles. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR**
CERAMIC NUCLEAR FUELS. Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings...
 Vienna: IAEA, 1968. p.91-95", LIEM, P. H. em "Design procedure for small
 pebble-bed high temperature reactors. **Annals of Nuclear Energy**, v.23, n.3,
 30 p.207-215, 1996", PRICE, M. S. T. em "Sol-gel processes in the Dragon Project: a
 summary of work. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC**

- NUCLEAR FUELS.** Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.119-129”, BILDSTEIN, H. em “Sol-gel processes for the fabrication of ceramic fuel particle for high-temperature reactors. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS.** Vienna, May 6-10, 1968.
- 5 Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.81-84”, SHIRATORI, T.; FUKUDA, K. em “Fabrication of very high density fuel pellets of thorium dioxide. *Journal of Nuclear Materials*, v.202, p.98-103, 1993”, YAMAGISHI, S.; TAKAHASHI, Y. em “High density (Th,U)O₂ pellet preparation by sol-gel microsphere pelletization and diluted-hydrogen sintering. *Journal of Nuclear Materials*, v.227, p.144-149,
- 10 1995”, ZIFFERERO, M. em “Status report from Italy Sol-gel research and development. In: **PANEL ON SOL-GEL PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS.** Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.9-20”, WYMER, R. G. em “Laboratory and engineering studies of sol-gel processes at Oak Ridge National Laboratory. In: **PANEL ON SOL-GEL**
- 15 **PROCESSES FOR CERAMIC NUCLEAR FUELS.** Vienna, May 6-10, 1968. Proceedings... Vienna: IAEA, 1968.p.131-172”, FINNEY, B. C.; HAAS, P. A. em “Sol-gel process: engineering scale demonstration of the preparation of high density UO₂ microsphere. Tennessee:Oak Ridge National Laboratory, 1972, 39p. (ORNL-4802)”, NAEFE, P.; ZIMMER, E. em “Preparation of uranium kernels by
- 20 an external gelation process. *Nuclear Technology*, v. 42, p. 163-171, 1979” e YAMAGISHI, S.; TAKAHASHI, Y. em “Sol-gel method using carbon tetrachloride as drop-formation medium for producing large ThO₂-base microspheres. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v.22, n.12, p.995-1000, 1985”.
- 25 Processos baseados nos princípios da metalurgia do pó usam misturar pós dos compostos desejados, granulá-los adequadamente, esferoidizar os grânulos obtidos e peneirar as microesferas resultantes, classificando-as em faixas de tamanho. As microesferas classificadas são tratadas termicamente para resultar em microesferas densas e de alta resistência mecânica. Acontece, porém, que estes
- 30 processos não permitem um controle apurado de muitas das propriedades das microesferas combustíveis e, além disto, expõem o operador a suspensões de pós

danosas à saúde, o que levou à pesquisa de novos métodos.

Processos baseados nos **princípios da tensão superficial** superam os referidos problemas da metalurgia do pó. Esses métodos necessitam preparar gotas de um líquido contendo os compostos desejados e estabelecer as condições em

5 que estas gotas possam ser mantidas esféricas, permitindo que a solidificação do líquido dentro delas aconteça de maneira a preservar sua forma esférica. Nesta categoria se encaixam métodos típicos que realizam a solidificação do líquido por meio de uma desidratação (O **método de desidratação** consiste em gotejar soluções coloidais, com elevada concentração do metal desejado, dentro de um

10 álcool de cadeia longa (por exemplo, *methyl isobutyl ketone*, $C_6H_{12}O$), onde as gotas se esferoidizam e o excesso de água é transferido das gotas esféricas para o álcool, provocando, assim, a aglomeração e colagem dos óxidos hidratados dentro da gota esférica, conforme ensina HARDY, C. J.; LANE, E. S. em “Gel process development in the United Kingdom. In: **SYMPOSIUM ON SOL-GEL**

15 **PROCESSES AND REACTOR FUEL CYCLE**. Gatlinburg, Tenn. May 4-7, 1970. Oak Ridge, USAEC, 1970. P.137-149.(CONF-700502)”) ou de uma gelatinização de uma dispersão coloidal (O **método da gelatinização** consiste em realizar uma reação ácido - base de fora para dentro (**Processo de Gelatinização Externa**) ou de dentro para fora (**Processo Hidrólise**) de uma gota esférica de uma

20 solução coloidal, a qual foi gotejada dentro de uma base (solução amoniacal, Processo de Gelatinização Externa) ou dentro de um óleo quente (óleo mineral, Processo Hidrólise, onde ocorre liberação dos íons NH_4^+) conforme ensinam VAN DER BRUGHEN et al. em “Sol-Gel processes for the preparation of spherical thorium-containing fuel particles. In: **INTERNATIONAL THORIUM FUEL**

25 **CYCLE SIMPOSIUM**, 2, Gatlinburg, Tenn. May 3-6, 1966. Proceedings... Oak Ridge, USAEC, 1968. P377-389.(CONF.-660524)”) e GALLONE, S.; SCHILEO, G.; ZIFFERERO, M. em “Laboratory studies and pilot plant development of sol-gel processes in Italy. In: **SYMPOSIUM ON SOL-GEL PROCESSES AND REACTOR FUEL CYCLE**. Gatlinburg, Tenn. May 4-7, 1970. Oak Ridge,

30 USAEC, 1970. p.150-163.(CONF-700502)”). O mais conhecido destes métodos químicos por via úmida, o Processo Sol - Gel e suas variantes (Processo Hidrólise

e Processo de Gelatinização Externa) se baseiam nestes dois procedimentos de solidificação do líquido.

A patente 4.013.587 adaptou o Processo Hidrólise aplicado na obtenção de microesferas combustíveis para obter esferas de alumina. A solução de
5 alimentação é uma dispersão grosseira composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição mais HMTA (Hexametileno tetra amina) mais uma fase sólida formadora de porosidade. Esta dispersão grosseira é gotejada em óleo mineral quente (90 °C a 95 °C), onde a transformação sol - gel acontece. Esferas de alumina com elevada esfericidade, alta resistência
10 mecânica e diâmetro superior a 2 mm são obtidas. As patentes PI 7804958, 4.216.122 e 4.250.058 seguem o mesmo procedimento, porém, sem colocar a fase sólida alumina de transição. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere destes nos seguintes pontos: - não necessita de um doador de amônia (HMTA), cuja presença pode requerer resfriamento da dispersão
15 coloidal para que não ocorra precipitação antecipada do hidróxido de alumínio; - não usa óleo como meio de precipitação, o qual, após uso, demanda ser retirado das esferas por outro óleo, encarecendo o processo; - não gasta energia para aquecer o meio de precipitação, uma vez que o meio de precipitação é amônia gás e solução amoniacal diluída presentes à temperatura ambiente; e - não demanda
20 tratamento térmico em temperaturas tão altas quanto 400 °C, já que as esferas são usadas secas a apenas 60 °C por 12 h.

As patentes 4.116.882, 4.179.408, 4.198.318, PI 8001096, 4.279.779, 4.315.839, 4.390.456, 4.392.987 e 4.542.113 descrevem um Processo de Gelatinização Externa para obtenção de esferas de alumina. Segundo o processo
25 descrito, uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição, é gotejada em um meio de precipitação constituído de uma camada de óleo mineral (temperatura ambiente) sobre uma camada maior de solução amoniacal (temperatura ambiente), onde formação das gotas esféricas e transformação sol - gel acontecem. O método de
30 fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere destes nos seguintes pontos: - não usa óleo como meio de precipitação, o qual, após uso, demanda ser

retirado das esferas por outro óleo, encarecendo o processo e - não demanda tratamento térmico em temperaturas tão altas quanto 400 °C, já que as esferas são usadas secas a apenas 60 °C por 12 h.

A patente PI 8108392 descreve um Processo de Emulsificação para
5 obtenção de esferóides de alumina. Segundo o processo descrito, uma dispersão grosseira, composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição de elevada capacidade de rehidratação, é emulsionada com óleo mineral quente (95 °C), oportunidade em que as gotas são formadas e a rehidratação das partículas aumenta, colando estas partículas umas nas outras,
10 preservando o formato esferóide da gota inicial. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere destes nos seguintes pontos: - não usa óleo como meio de precipitação, o qual, após uso, demanda ser retirado das esferas por outro óleo, encarecendo o processo; - não gasta energia para aquecer o meio de precipitação, uma vez que o meio de precipitação é amônia gás e solução
15 amoniacal diluída presentes à temperatura ambiente; e - não demanda tratamento térmico em temperaturas tão altas quanto 400 °C, já que as esferas são usadas secas a apenas 60 °C por 12 h.

A patente 3.960.772 descreve um procedimento de obtenção de esferas de alumina, onde o endurecimento do aglomerado de partículas de alumina, causado
20 pela forte rehidratação destas partículas, baseia-se num fenômeno de coagulação, parecido com o fenômeno que ocorre nos ligantes de cimentos hidráulicos (um cimento hidráulico típico é o cimento Portland, o qual é constituído por aproximadamente 75% de carbonato de cálcio, CaCO_3 , com nome de calcita; 13% de sílica, SiO_2 ; 5% de alumina, Al_2O_3 ; e 7% de impurezas do tipo Na, K, Fe, etc..
25 Quando o cimento é misturado com água, aluminatos e silicatos de cálcio hidratados são formados, resultando no endurecimento, à temperatura ambiente, da pasta que se forma). Por este procedimento, uma pasta de alumina de elevada capacidade de rehidratação é extrudada em pedaços uniformes. Estes pedaços caem dentro de um óleo mineral quente (45 °C), onde são esferoidizados com a
30 aplicação de ondas vibratórias no óleo e endurecem. As esferas resultantes são lavadas com um solvente do óleo e tratadas hidrotermalmente com vapor d'água

saturado, a 100 °C por 8 horas. Esferas de alumina de 7 mm de diâmetro e elevada resistência mecânica são reportadas. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere deste nos seguintes pontos: - não usa óleo como meio de precipitação, o qual, após uso, demanda ser retirado das esferas por
 5 outro óleo, encarecendo o processo; - não gasta energia para aquecer o meio de precipitação, uma vez que o meio de precipitação é amônia gás e solução amoniaca diluída presentes à temperatura ambiente; e - não demanda tratamento térmico em temperaturas tão altas quanto 400 °C, já que as esferas são usadas secas a apenas 60 °C por 12 h.

10 SANTOS, ARMINDO em "Determinação das condições de obtenção de esferas e de pastilhas de alumina via processamento sol-gel. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1990. 168p. **Dissertação (Mestrado)**" descreve um Processo de Gelatinização Externa para obtenção de esferas de alumina. Segundo o processo descrito, uma dispersão
 15 grosseira, composta de um sol de alumínio mais uma fase sólida constituída de pó de alumina de transição mais etanol mais PVA, é gotejada em dois meios de precipitação, sendo um constituído de amônia gás (temperatura ambiente) e outro constituído de uma solução amoniaca (temperatura ambiente), onde formação das gotas esféricas e transformação sol - gel acontecem. As esferas gel obtidas não
 20 colam entre si. As esferas gel são envelhecidas em solução amoniaca a quente e, em seguida, lavadas criteriosamente com água. As esferas lavadas são tratadas termicamente para induzir as propriedades desejadas nelas. Ele reporta ter obtido esferas de alumina de elevada esfericidade, alta resistência mecânica (2 a 6 Kg/esfera), faixa estreita de diâmetro (3,3 a 3,6 mm) e com superfície específica
 25 elevada (200 a 300 m²/g). O termo fase sólida é usado para admitir a adição não só da alumina ativada e/ou dopada com outros metais, mas, também, a adição de outros óxidos metálicos (óxidos de ferro, por exemplo) bem como formadores de porosidade (por exemplo, fuligem e/ou pó de madeira). Este é o trabalho de base realizado para gerar a presente invenção.

30 A presente invenção trata, adicionalmente, de um processo industrial de separação, o qual, por definição, caracteriza-se por um conjunto de operações que

transforma uma mistura de dois ou mais componentes em produtos distintos, com agregação de valor econômico e com composição diferente daquela da mistura inicial. Assim fazendo, tal processo gera produtos comercializáveis e rejeitos, os quais, se necessário, devem ser tratados e/ou acondicionados adequadamente antes de serem descartados no meio ambiente. Este cuidado com os rejeitos gera custos. Como consequência, a melhoria dos processos de separação existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias que reaproveitam subprodutos industriais têm se tornado uma meta desafiadora para os meios produtivos, conforme salientam VOLESKY, B. em “Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy*, v.59, p.203-216, 2001” e TIEN, C. em “Adsorption calculations and modeling. New York: Butterworth-Heinemann, 1994. 244p”.

De maneira geral, todo processo de separação (precipitação química, troca iônica, tecnologia de membrana, extração por solvente, adsorção, etc.) envolve a contactação de uma mistura (contendo os elementos de interesse) com um agente de separação (matéria ou energia) de modo a gerar um produto e um rejeito. Deste modo, quando uma fase fluida é colocada em contato com uma superfície sólida, é estabelecido um equilíbrio termodinâmico. Ocorrendo tal equilíbrio, pode acontecer que a concentração das espécies químicas constituintes da fase fluida na interface fluido - sólido seja maior do que a concentração no volume restante da solução. Isto ocorrendo, diz-se que aconteceu uma **adsorção** das espécies químicas no sólido. Neste caso, a adsorção ocorreu devido à interação entre as espécies químicas (**adsorvatos**) presentes na fase fluida e os sítios existentes na superfície porosa do sólido (**adsorvente**), resultando dois produtos: uma fase fluida empobrecida de adsorvatos e um sólido saturado com um ou mais adsorvatos. Tal fato, portanto, caracteriza a adsorção como um fenômeno de superfície, o qual envolve: - difusão do adsorvato via poro e via superfície para dentro do adsorvente, onde a adsorção do adsorvato acontece nos sítios ativos destes espaços vazios (poros e superfícies) e - estabelecimento de um equilíbrio químico entre a fase fluida e o adsorvente. Portanto, a capacidade de captura dos íons ou moléculas de adsorvatos vai depender da acessibilidade do fluido contendo os adsorvatos aos

poros. Isto porque, uma vez que os poros estejam preenchidos com o fluido, cria-se um gradiente de concentração que propicia a difusão dos íons (ou moléculas) do adsorvato e sua adsorção nos sítios ativos dos poros e superfícies do adsorvente. É importante salientar que esta acessibilidade é ditada pela compatibilidade entre o tamanho dos poros e o tamanho dos íons ou moléculas bem como pela completa desobstrução dos poros, conforme esclarecem INGLEZAKIS, V. J., LOIZIDOU, M. M., GRIGOROPOULOU, H. P. em “Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *Journal of Colloid and interface Science*, v.275, p.570-576, 2004” e TIEN, C. em “Adsorption calculations and modeling. New York: Butterworth-Heinemann, 1994. 244p”.

Adsorção, portanto, é um fenômeno de superfície e seu bom funcionamento depende das características já mencionadas do adsorvente. Ou seja, um dos pré-requisitos que um sólido precisa ter para ser considerado um bom adsorvente é possuir uma grande área superficial específica. Esta condição é atendida quando as partículas do sólido adsorvente são produzidas com uma elevada microporosidade, uniformemente distribuída no sólido. Outros pré-requisitos essenciais são: tamanho controlado das partículas; partículas preferencialmente na forma esférica; grau de inchamento controlado; elevada resistência mecânica; elevada resistência ao atrito; alta estabilidade química; elevada acessibilidade à rede de microporos; alta capacidade de adsorção de metais pesados; alta seletividade para os metais pesados de interesse; cinética de adsorção favorável; alta regenerabilidade do adsorvente; e baixo custo de produção.

O adsorvente cerâmico alumina, da presente invenção, é uma mistura de hidróxido de alumínio com alumina de transição feita para dotar o referido adsorvente com os referidos pré-requisitos de um bom adsorvente.

O hidróxido de alumínio é, normalmente, denominado como óxido hidratado de alumínio, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Ele contém teores variados de água em sua rede estrutural que dependem das suas condições de síntese (pH, T, etc.). Estes óxidos hidratados podem conter 1 molécula de água ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com o nome de Bohemita e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, com o nome de Diáspora) e 3 moléculas de água

(α - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com o nome de Hidrargilita ou Gibbisita; β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com o nome de Bayerita; e nova β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, com o nome de Nordstrandita). Estes óxidos hidratados podem ser obtidos a partir da precipitação química de sais de alumínio e de aluminatos alcalinos em condições de temperatura que iniba o

5 crescimento das partículas hidratadas, de modo a preservar sua característica coloidal na forma de um gel. As partículas coloidais do gel de alumina são altamente hidrofílicas, característica esta que favorece a difusão dos cátions de metais pesados até os sítios ativos, conforme ensinam SEN, T. K., MAHAJAN, S. P., KHILAR, K. C. em "Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and

10 its importance on Ni^{2+} transporting porous media. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.211, p.91-102, 2002" e KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. em "Aluminum compounds to azo dyes. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1967, v.2, p. 1-65".

Quando o gel de alumina sofre tratamento térmico em temperaturas

15 crescentes mas inferiores a 1200 °C, ele perde a água estrutural e assume modificações estruturais que passam a ser denominadas de alumina de transição. Nesta presente invenção priorizou-se obter, predominantemente, a alumina de transição γ - Al_2O_3 , o que significa tratar o gel de alumina a uma temperatura menor ou igual a 400 °C, por até 2 horas, ao ar ambiente. As partículas ultrafinas desta

20 alumina de transição possuem elevada superfície específica, na faixa de 100 a 300 m^2/g . Esta alumina tem elevada capacidade de rehidratação sem destruir seu arranjo estrutural de rede original e sem mostrar nenhum inchamento, conforme ensina KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. Aluminum compounds to azo dyes. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience,

25 1967, v.2, p. 1-65".

Portanto, na presente invenção, o adsorvente resultante é produto de uma mistura de um gel de alumina com alumina de transição, a qual apresenta: - uma fina estrutura de poros que facilita a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos, conforme salienta KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. em "Aluminum compounds to

30 azo dyes. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1967, v.2, p. 1-65"; - elevada hidrofiliabilidade causada pela natureza

polar da superfície da alumina que, também, facilita a difusão dos íons metálicos até os sítios ativos, conforme ensina KIRK, R. E. & OTHMER, D. F. em “Adsorption, theoretical. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1963, v.1, p. 421-470”; e - uma composição química que

5 torna o adsorvente cerâmico alumina capaz de adsorver seletivamente metais pesados, já que ele possui como sítios ativos os grupos funcionais $\equiv\text{Al} - \text{OH}$, denominados de aluminóis, em sua superfície, os quais podem reagir tanto com meios ácidos quanto com meios básicos, embora a carga superficial da alumina seja positiva, conforme esclarecem YABE, M. J. S., OLIVEIRA, E. em “Heavy

10 metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v.7, p.263-272, 2003”, KOSMULSKI, M. em “Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model. **Colloids and Surface**, v.117, p.201-214, 1996” e KIRK, R. E. & OTHMER,

15 D. F. em “Aluminum compounds to azo dyes. In: -&-. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 2nd ed. New York: Interscience, 1967, v.2, p. 1-65”.

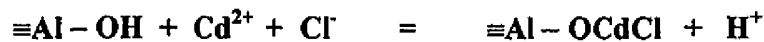
A presença dos grupos funcionais $\equiv\text{Al} - \text{OH}$ na superfície da partícula de alumina propicia a formação de complexos com os metais pesados sem depender da presença de outros ânions complexantes, ensinam YABE, M. J. S., OLIVEIRA,

20 E. em “Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v.7, p.263-272, 2003”, APAK, R. et al. em “Heavy metals cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). **Water Resource**, v.32, n.2, pp.430-440, 1998”, KOSMULSKI, M. em “Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of

25 stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model. **Colloids and Surface**, v.117, p.201-214, 1996” e SEN, T. K., MAHAJAN, S. P., KHILAR, K. C. em “Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.211, p.91-102, 2002”.

30 Segundo KOSMULSKI, M. em “Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated

for different parameters of triple layer model. **Colloids an Surface**, v.117, p.201-214, 1996”, numa reação de alumina com os íons metálicos Cd^{2+} , o complexo mais provável de se formar é dado pela reação:



- 5 sendo esta reação responsável pela adsorção do Cd na superfície da alumina.

Está bem estabelecido, portanto, que a adsorção de íons metálicos em solução aquosa pela alumina é controlada pelo acesso aos grupos funcionais aluminóis e/ou a outros grupos funcionais adicionados intencionalmente à superfície da alumina e pelo valor pH da solução, resultando numa adsorção

10 química característica, conforme esclarecem YABE, M. J. S., OLIVEIRA, E. em “Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances in Environmental Research**, v.7, p.263-272, 2003”, APAK, R. et al. em “Heavy metals cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes). **Water Resource**, v.32, n.2, pp.430-440, 1998”, KOSMULSKI, M. em

15 “Adsorption of cadmium on alumina and silica: analysis of the values of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model. **Colloids an Surface**, v.117, p.201-214, 1996”, SEN, T. K., MAHAJAN, S. P., KHILAR, K. C. em “Adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} on iron oxide and kaolin and its importance on Ni^{2+} transport in porous media. **Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**, v.211, p.91-102, 2002” e ARIAS, M., BARRAL, M.T., MEJUTO, J. C. em “Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. **Chemosphere**, v.48, p.1081-1088, 2002”.

20

A execução de experimentos de adsorção, usando o sistema de testes em bateladas, permitiu determinar a **eficiência de remoção (ER(%))** e a **capacidade de adsorção ($q(\text{mg/g}$ ou mmol/g ou $\mu\text{mol/g}$)** dos metais pesados Cd, Cu e Zn

25 juntos pelas esferas de alumina no tratamento de rejeitos líquidos com baixas concentrações dos metais pesados Cd, Cu e Zn, simulando as condições existentes em rejeitos líquidos industriais. Esta eficiência de remoção e a capacidade de adsorção foram calculadas com auxílio das equações:

$$30 \quad ER(\%) = \left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) \times 100 \quad \text{e} \quad q = \frac{V(C_i - C_f)}{m}$$

onde C_i e C_f são as concentrações de metal pesado (mg/l, mmol/l ou $\mu\text{mol/l}$) do efluente industrial sintético no início e no fim da adsorção. Tais equações estão deduzidas adequadamente em DAVIS, T. A., VOLESKY, B., MUCCI, A. em “A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Reserach*, v.37, p.4311-4330, 2003 e em TIEN, C. em “Adsorption calculations and modeling. New York: Butterworth-Heinemann, 1994. 244p”.

A patente US2005029198 descreve um meio granular para remover arsênio de um sistema aquoso, o qual compreende uma mistura de nanofibras de alumina e um composto de ferro, obtido pela digestão de hidróxido de alumínio com hidróxido de sódio, a quente ($175\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$), seguida por uma neutralização com solução amoniacal e adsorção com uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Segue-se uma calcinação a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos, resfriamento, moagem e calcinação a $250\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ar}/4\text{ h}$. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere totalmente do método desta patente, o qual foca na obtenção de um grânulo sem forma e tamanho definidos. O método da presente invenção pode, no entanto, ser facilmente adaptado para incluir compostos de Fe e outros metais, de modo a ampliar seu leque de aplicação também para adsorver arsênio.

A patente US2001017081 descreve um adsorvente granular apropriado para remover dioxinas em gases de exaustão, capaz de trabalhar em altas temperaturas ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Este adsorvente é formado por alumina ativada ou por zeólita contendo ferro ou por zeólita pura ou por zeólita contendo potássio ou por sílica. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere totalmente do método desta patente, o qual foca na obtenção de um grânulo sem forma e tamanho definidos. As esferas de alumina ativada da presente invenção podem ser termicamente ativadas a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e ser usadas também na adsorção de dioxinas.

A patente JP2001104737 descreve um adsorvente granular de alumina ativada, dopada com sílica e/ou óxido de ferro e/ou Na_2O , tendo superfície específica menor ou igual a $299\text{ m}^2/\text{g}$, apropriada para adsorver CO_2 e/ou H_2O presentes em uma corrente gasosa, para aplicações envolvendo processo de adsorção do tipo PSA. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere totalmente do método desta patente, o qual foca na obtenção de um

grânulo sem forma e tamanho definidos. As esferas de alumina ativada da presente invenção podem ser produzidas com teores de Fe, Si e Na e termicamente ativadas a 400 °C para viabilizar seu uso também na adsorção de CO₂ e/ou H₂O.

A patente 5,935,894 descreve um método de fabricação do adsorvente granular alumina ativada impregnada com, no mínimo, dois metais alcalinos ou alcalinos terrosos apropriados para a remoção de CO₂. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere totalmente do método desta patente, o qual foca na obtenção de um grânulo sem forma e tamanho definidos. As esferas de alumina ativada da presente invenção podem ser produzidas com teores de metais alcalinos ou alcalinos terrosos e termicamente ativadas a 400 °C para viabilizar seu uso também na adsorção de CO₂.

As patentes EP0720864 e RU2087186 descrevem um adsorvente de alumina capaz de adsorver NO_x e SO_x de rejeitos gasosos, cuja composição contém um estabilizante (sílica ou óxido de lantânio ou óxidos de outras terras raras, óxido de titânio, zircônia ou óxidos de metais alcalinos terrosos) que permite o adsorvente resultante ser regenerado a temperaturas superiores a 600 °C. Partículas esféricas deste adsorvente são obtidas por métodos do tipo *spray drying* ou do tipo gotejamento em uma camada de óleo (temperatura ambiente) sobre uma solução amoniacal (temperatura ambiente). O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere totalmente do método desta patente, o qual foca na obtenção de esferóides de alumina com outros óxidos metálicos. As esferas de alumina ativada da presente invenção podem ser produzidas com teores de óxidos dos metais estabilizantes da referida patente e termicamente ativadas a altas temperaturas para viabilizar seu uso também na adsorção de NO_x e SO_x.

As patentes US6479429 e MXPA02004331 descrevem um adsorvente de alumina capaz de adsorver enxofre presente em fluidos (por exemplo, gasolina), cuja composição contém óxidos de zinco e/ou de Si e/ou de Ni e/ou de Ca. Partículas esféricas deste adsorvente são obtidas por métodos do tipo *spray drying*. O método de fabricação das esferas de alumina da presente invenção difere totalmente do método desta patente, o qual foca na obtenção de esferóides de alumina com outros óxidos metálicos. As esferas de alumina ativada da presente

invenção podem ser produzidas com os teores desejados dos óxidos metálicos das referidas patentes e termicamente ativadas a altas temperaturas para viabilizar seu uso também na adsorção de enxofre.

Considerando a prospecção bibliográfica realizada, pode-se dizer que nenhuma das patentes encontradas trata da obtenção de esferas adsorventes de alumina com as características de um bom adsorvente de metais pesados, particularmente de Cd e/ou Cu e/ou Zn, com as seguintes particularidades:

- Esferas adsorventes de alumina ativada obtidas por uma variante do Processo Sol-Gel, gotejadas em dois meios, um gasoso (NH_3) e outro aquoso (solução amoniacal 5 molar), estando ambos os meios à temperatura ambiente;
- Esferas adsorventes de alumina ativada contendo micropartículas ($\leq 38 \mu\text{m}$) de uma fase de alumina ativada (preferencialmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com superfície específica superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, com poros com diâmetro máximo superior a $700 \text{ \AA}$ e diâmetro médio superior a $30 \text{ \AA}$) recobertas com nanopartículas de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e com moléculas de PVA;
- Esferas adsorventes de alumina ativada contendo 81% ou mais de alumina ativada (preferencialmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 12% ou mais de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e 0% a 8% de PVA;
- Esferas adsorventes de alumina ativada tratadas termicamente apenas a $60^\circ\text{C}/12 \text{ h}$ /ar ambiente;
- Esferas adsorventes de alumina ativada com faixa estreita de diâmetro, tendo um diâmetro médio na faixa de 1 mm a 5 mm, elevada esfericidade, densidade variando entre 2 e $2,5 \text{ g/cm}^3$ e resistência mecânica superior a 2 Kg/esfera;
- Esferas adsorventes de alumina ativada fabricadas a partir de fontes baratas de alumina do tipo alumina hidratada comercial e/ou aluminatos de sódio; e
- Esferas adsorventes de alumina ativada capazes de tratar um efluente industrial contendo quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, $1.790 \mu\text{mol/l}$, $1.760 \mu\text{mol/l}$ e $1.870 \mu\text{mol/l}$, num total de Cd+Cu+Zn de $5.420 \mu\text{mol/l}$, quantidades estas acrescidas de Na^+ ($1.300 \mu\text{mol/l}$), de Ca^{2+} ($12.100 \mu\text{mol/l}$), de Mg^{2+} ($3.900 \mu\text{mol/l}$) e de Al^{3+} (70

$\mu\text{mol/l}$) com uma eficiência de remoção de Cd+Cu+Zn da ordem de 27%, sendo que a eficiência de remoção individual de Cd, Cu e Zn é, respectivamente, igual a cerca de 18%, 45% e 25%.

É, portanto, objetivo da presente invenção proporcionar um método de
5 etapas simples e econômicas de fabricação industrial de esferas adsorventes de alumina ativada, as quais são apropriadas para o tratamento de grandes volumes de efluentes industriais contendo baixas concentrações de metais pesados, particularmente de Cd e/ou Cu e/ou Zn, explorando o fenômeno da adsorção.

A presente invenção inova em relação aos métodos convencionais de
10 obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da metalurgia do pó ao propiciar um método que admite: - uma mistura homogênea de outros óxidos de metais à matriz de alumina ativada; - simplificação da etapa de formação das esferas; - controle estreito da faixa de diâmetro das esferas; e - simplificação do equipamento de obtenção das esferas, permitindo uma produção
15 industrial e econômica das esferas.

A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método que admite: - uma mistura homogênea de outros óxidos de metais à matriz de alumina ativada; - simplificação da etapa de
20 formação das esferas usando como meio de precipitação uma atmosfera gasosa (NH_3) e uma solução amoniacal de baixa concentração (5 molar) estando estes meios à temperatura ambiente ao invés de usar um meio constituído por um óleo quente (95°C), o qual demanda eliminar o óleo da superfície das esferas com um solvente orgânico, encarecendo o processo; - controle estreito da faixa de diâmetro
25 das esferas; e - simplificação do equipamento de obtenção das esferas, permitindo uma produção industrial e econômica das esferas.

A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método que obtém esferas adsorventes de
30 alumina ativada com micropartículas ($\leq 38 \mu\text{m}$) de uma fase de alumina ativada (preferencialmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, com superfície específica superior a $200 \text{ m}^2/\text{g}$, com

poros com diâmetro máximo superior a 700 Å e diâmetro médio superior a 30 Å) recobertas com nanopartículas de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e com moléculas de PVA.

5 A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método que obtém esferas adsorventes de alumina ativada contendo 81% ou mais de alumina ativada (preferencialmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), 12% ou mais de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e 0% a 8% de PVA.

10 A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método que obtém esferas adsorventes de alumina ativada apropriadas para a adsorção de metais pesados que necessitam ser tratadas termicamente apenas a 60 °C/12 h/ar ambiente, propiciando economia no processo de obtenção destas esferas.

15 A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método que obtém esferas adsorventes de alumina ativada apropriadas para a adsorção de metais pesados que, mesmo tratadas termicamente apenas a 60 °C/12 h/ar ambiente, propiciando economia no
20 processo de obtenção destas esferas, permite a fabricação de grandes quantidades de esferas adsorventes de alumina ativada com resistência mecânica superior a 2 Kg/esfera, com faixa estreita de diâmetro, tendo um diâmetro médio na faixa de 1 mm a 5 mm, com elevada esfericidade e com densidade variando entre 2 e 2,5 g/cm³.

25 A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método que permite a obtenção de esferas adsorventes de alumina a partir de fontes baratas de alumina do tipo alumina hidratada comercial e/ou aluminatos de sódio, com as quais se pode preparar a fase
30 de alumina ativada desejada (preferencialmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) através de uma simples neutralização, a quente ou a frio, de uma solução nítrica de alumínio (com solução

amoniaca concentrada) ou de uma solução de aluminato de sódio (com solução nítrica) e onde o sol de alumínio pode ser obtido por uma digestão ácida de uma alumina hidratada comercial ou através de uma simples neutralização parcial, a quente ou a frio, de uma solução nítrica de alumínio (com solução amoniaca concentrada) ou de uma solução de aluminato de sódio (com solução nítrica).

A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método que permite a fabricação industrial de esferas adsorventes de alumina ativada capazes de tratar um efluente industrial contendo quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.790 $\mu\text{mol/l}$, 1.760 $\mu\text{mol/l}$ e 1.870 $\mu\text{mol/l}$, num total de Cd+Cu+Zn de 5.420 $\mu\text{mol/l}$, quantidades estas acrescidas de Na^+ (1.300 $\mu\text{mol/l}$), de Ca^{2+} (12.100 $\mu\text{mol/l}$), de Mg^{2+} (3.900 $\mu\text{mol/l}$) e de Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$) com uma eficiência de remoção de Cd+Cu+Zn da ordem de 27%, com uma eficiência de remoção individual de Cd, Cu e Zn da ordem de 18%, 45% e 25%, respectivamente.

A presente invenção inova em relação aos métodos não convencionais de obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada baseados nos princípios da tensão superficial ao propiciar um método de fabricação industrial de esferas adsorventes de alumina ativada que admitem eluir os metais pesados adsorvidos, já que possuem uma boa estabilidade química nos meios ácidos usados para tal eluição, possibilitando a recuperação econômica dos metais pesados e a reutilização das esferas adsorventes de alumina ativada em novos ciclos de adsorção - dessorção, o que torna o processo de tratamento de grandes volumes de efluentes industriais, contendo baixas concentrações de metais pesados, economicamente viável.

FIG. 1 mostra aspectos morfológicos das partículas de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), onde seus aglomerados possuem partículas caracteristicamente esferoidais.

FIG. 2 mostra aspectos topológicos da superfície de uma esfera de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), revelando que as micropartículas de alumina ativada estão fir-

memente coladas entre si, deixando em seus contornos e nos contornos dos seus aglomerados, poros e canais (estes com largura entre 210 Å e 2.130 Å), os quais são importantes para a sorção da solução de metal pesado até o interior da esfera.

FIG. 3 compara os difratogramas das partículas de alumina ativada antes (a) e após formação da esfera (b, c), onde se pode observar o efeito da cobertura das micropartículas de alumina ativada por nanopartículas de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, veja picos no eixo 2θ entre 20 e 30) e de PVA (FIG. 3b) e após retirada do PVA, parcial ou totalmente, com auxílio do tratamento de envelhecimento das esferas, o que contribui na desobstrução dos poros e canais referidos na FIG. 2 bem como com a maior cristalização da bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, veja picos no eixo 2θ entre 20 e 30) (FIG. 3c).

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao se adquirir pós de hidróxido de alumínio comerciais, de baixo custo, contendo predominantemente a fase gibbsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o qual pode ser usado diretamente para formar a fase de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou, preferivelmente, ser solubilizado por fusão alcalina com auxílio de hidróxido de sódio e tratamento térmico da mistura hidróxido de alumínio - hidróxido de sódio a 440 °C/2 h, sendo que a mistura fundida obtida é solubilizada com água destilada e a solução resultante é filtrada, precipitada com ácido nítrico, preferencialmente, ou com outro ácido de baixo custo, sendo que o gel de bohemita obtido é filtrado e lavado adequadamente para eliminar o sódio completamente ou deixando uma quantidade desejada de sódio. Parte deste gel de bohemita pode, facilmente, ser solubilizado e convertido em solução nítrica para preparar um sol de alumínio e outra parte pode ser seca a 100 °C, moída adequadamente e calcinada a 400 °C/2 h/ar para produzir a alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao obter um sol de alumínio, preferencialmente através da digestão da bohemita processada e referida acima com auxílio de ácido nítrico concentrado, preferencialmente a outros ácidos, a quente, obtendo uma solução nítrica de alumínio com a concentração desejada e com valor pH ajustado entre os valores 2,5 e 3, com auxílio da adição posterior de gotas de solução amoniacal concentra-

da.

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao obter uma solução de álcool polivinílico (PVA) a partir da solubilização das partículas de PVA em água destilada, a 95 °C, por 2 horas, na concentração de

5 PVA desejada.

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao preparar uma mistura de partículas de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) com o sol de alumínio, com etanol e com a solução PVA, de modo a resultar esferas de alumina ativada contendo pelo menos 81% de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), pelo menos 12%

10 de bohemita e até 7% de PVA.

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao realizar o gotejamento da mistura de partículas de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) com o sol de alumínio, com etanol e com a solução PVA em uma montagem constituída de: - um *recipiente de parede dupla*, no qual circula água quente ou gelada para

15 manter a temperatura da mistura no valor desejado, o qual admite pressurização com ar comprimido e no qual se acopla um sistema de agitação mecânica da referida mistura; - uma *bomba peristáltica*, acoplada ao recipiente de parede dupla com auxílio de uma mangueira fina, com a função de transportar a referida mistura até o sistema de gotejamento; - um *sistema de gotejamento* formado por um

20 batente com frequência controlada, ao qual se acopla um ou vários bocais dosadores com diâmetro especificado, no caso, 2,65 mm; - uma *coluna de precipitação de vidro* com parede grossa (≥ 3 mm), diâmetro da ordem de 120 mm e comprimento máximo de 1.200 mm, à qual se acopla, no topo, um sistema de exaustão da amônia gasosa (NH_3) que flui sobre a coluna de solução amoniacal

25 contida na coluna de vidro, e, na base, um tambor plástico para acúmulo das esferas gel de alumina ativada; e - um *sistema de abastecimento de amônia gasosa* (NH_3) acoplado ao topo da coluna de vidro.

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao envelhecer as esferas gel de alumina ativada, se desejado, com solução amoniacal

30 (solução aquosa contendo 20% em volume de solução amoniacal min. 25% em peso) a 90 °C, por 30 minutos, duas vezes consecutivas, sendo o volume da solu-

ção amoniacal igual a uma vez o volume de esferas gel de alumina ativada.

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao lavar as esferas gel de alumina ativada, envelhecidas ou não, com solução amoniacal (solução aquosa contendo 5% em volume de solução amoniacal min.
5 25% em peso) à temperatura ambiente, por 15 minutos, seis vezes consecutivas, sendo o volume da solução amoniacal igual a uma vez e meia o volume de esferas gel de alumina ativada.

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao lavar as esferas gel de alumina ativada, previamente lavadas com solução
10 amoniacal, com etanol, à temperatura ambiente, por 15 minutos, três vezes consecutivas, sendo o volume do etanol igual a uma vez o volume de esferas gel de alumina ativada.

O objetivo da presente invenção, especificado acima, tem sido atingido ao secar as esferas gel de alumina ativada a 60 °C/12 h/ar e realizar as caracterizações
15 físicas bem como determinando a capacidade adsorviva e a eficiência de captura de metais pesados presente num efluente industrial líquido.

Dá-se, a seguir, exemplos de aplicação do processo desenvolvido para a fabricação industrial de esferas adsorventes de alumina ativada, as quais são apropriadas para o tratamento de grandes volumes de efluentes industriais
20 contendo baixas concentrações de metais pesados, particularmente de Cd e/ou Cu e/ou Zn, explorando o fenômeno da adsorção.

Exemplo 1

Pó de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi preparado a partir da dissolução de 900 g de aluminato de sódio comercial (ou de aluminato de sódio obtido a partir da
25 fusão alcalina de hidróxido de alumínio comercial) em água destilada, formando 3 litros de solução. A solução resultante foi filtrada e neutralizada completamente com 330 ml de solução HNO_3 concentrada, à temperatura ambiente. O precipitado branco resultante foi filtrado e lavado, preferencialmente com água destilada quente (90 °C), durando cada lavagem 15 minutos, tendo sido realizadas 5
30 lavagens. Após a lavagem, o material foi seco a 230 °C/12 h/ar e moído finamente com auxílio de um moinho de disco, sendo o pó resultante calcinado a 400 °C/2 h

/ar. O pó resultante tem aglomerados com tamanho $\leq 38 \mu\text{m}$ (veja FIG. 1), cuja fase predominante é $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (veja FIG. 3a). Esta alumina ativada tem uma superfície específica igual a $274 \text{ m}^2/\text{g}$, com um volume total de poros de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$, poros estes com diâmetro máximo igual a $963 \text{ \AA}$ e diâmetro médio igual a $32 \text{ \AA}$,
 5 conforme determinado pelo método BET.

Exemplo 2

O sol de alumínio foi preparado a partir da dissolução de 1.134 g de nitrato de alumínio (comercial ou produzido a partir do aluminato de sódio) em 2.400 ml de água destilada. A solução resultante foi aquecida a 95°C e neutralizada
 10 parcialmente com 460 ml de solução amoniacal mín. 25% em peso. O sol resultante foi concentrado por destilação de cerca de 1.000 ml de água. Características do sol resultante: - $2,5 \leq \text{pH} < 3,0$; - $1,41 \text{ g/ml}$; - $82,98 \text{ gAl/l}$; e - $58,9 \text{ gAl/Kg}$.

Exemplo 3

15 As esferas de alumina ativada foram fabricadas a partir de uma dispersão grosseira ($2,5 \leq \text{pH} < 3,0$) contendo 136,8 g do sol de alumínio descrito no Exemplo 2, 97,7 g de alumina ativada descrita no Exemplo 1, 97,7 g de solução PVA ($1,02 \text{ g/ml}$, $79,6 \text{ gPVA/l}$ e $78,0 \text{ gPVA/Kg}$) e 15,6 g de etanol. Esta dispersão grosseira foi gotejada com auxílio de um bocal dosador de 2,65 mm em um meio
 20 gasoso (NH_3) onde as gotas se formam e tem início uma transformação sol-gel, formando uma película gelatinosa na superfície da gota, dando a esta gota resistência mecânica suficiente para cair dentro de uma solução amoniacal (5 molar) dentro da coluna de precipitação, estando os dois meios de precipitação à temperatura ambiente. As esferas gel resultantes são coletadas num tambor plástico
 25 acoplado à coluna de precipitação. As esferas gel não colam entre si. As esferas gel de alumina ativada foram lavadas 6 vezes com água destilada e 3 vezes com álcool etílico, à temperatura ambiente. As esferas gel lavadas foram secas a $60^\circ\text{C}/12 \text{ h/ar}$. Características das esferas secas: - diâmetro médio igual a $3,117 \pm 0,099 \text{ mm}$; - densidade igual a $2,283 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$; - resistência mecânica à compressão igual a
 30 $62,69 \pm 3,34 \text{ N/esfera}$; - superfície específica igual a $257 \text{ m}^2/\text{g}$, com volume total de poros igual a $0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$, com poros com diâmetro máximo de $842 \text{ \AA}$ e diâmetro

médio de 38 Å; e - composição: 81,1% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 12,6% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e 6,3% de PVA. As esferas gel mantêm a integridade física após os testes de estabilidade química em meios ácidos, básicos e neutros.

Exemplo 4

- 5 Nova batelada de esferas foi obtida com a mesma composição das esferas de alumina ativada do Exemplo 3, só que nestas esferas foi realizado um envelhecimento prévio, antes da etapa de lavagem, o qual consistiu em submeter as esferas gel de alumina ativada a uma imersão em uma solução amoniacal (solução aquosa contendo 20% em volume de solução amoniacal min. 25% em peso) a
- 10 90 °C, por 30 minutos, duas vezes consecutivas, sendo o volume da solução amoniacal igual a uma vez o volume de esferas gel de alumina ativada. Nesta oportunidade, há um crescimento do cristalito da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e maior rehidratação da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, promovendo maior colagem das partículas destas duas fases de alumina bem como eliminando, praticamente, todo o PVA, com
- 15 reflexos na desobstrução dos poros das fases de alumina e na resistência mecânica das esferas secas resultantes. Características das esferas secas: - diâmetro médio igual a $3,149\pm0,089$ mm; - densidade igual a $2,275\pm0,001$ g/cm³; - resistência mecânica à compressão igual a $23,45\pm3,14$ N/esfera; - superfície específica igual a 289 m²/g, com volume total de poros igual a $0,28$ cm³/g, com poros com diâmetro
- 20 máximo de 834 Å e diâmetro médio de 39 Å; e - composição: 86,6% de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 13,4% de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\approx 0\%$ de PVA. As esferas gel mantêm a integridade física após os testes de estabilidade química em meios ácidos, básicos e neutros.

Exemplo 5

- Foram realizados testes de adsorção no pó de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) do
- 25 Exemplo 1. Num frasco plástico de 250 ml foi adicionada 1 g de pó de alumina ativada e 100 ml de um efluente industrial sintético contendo quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, $1,790$ $\mu\text{mol/l}$, $1,760$ $\mu\text{mol/l}$ e $1,870$ $\mu\text{mol/l}$, num total de Cd+Cu+Zn de $5,420$ $\mu\text{mol/l}$, quantidades estas acrescidas de Na^+ ($1,300$ $\mu\text{mol/l}$), de Ca^{2+} ($12,100$ $\mu\text{mol/l}$), de
- 30 Mg^{2+} ($3,900$ $\mu\text{mol/l}$) e de Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$). Razão sólido-líquido igual a 10 g/l. O

frasco contendo a mistura foi mantido a 25 °C, sob agitação de 100 ciclos/minuto. O tempo de equilíbrio foi estipulado em 24 h e o valor pH foi mantido em torno de 4,70. O conteúdo do frasco foi filtrado. A solução filtrada foi acidificada com uma solução aquosa contendo 50% em volume de HNO₃. O teor dos metais pesados Cd, Cu e Zn desta solução acidificada foi analisado pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP/AES. A capacidade adsorptiva obtida foi a seguinte: 88,9 µmol/g de Cu, 27,7 µmol/g de Zn e 24,9 µmol/g de Cd, num total de 141,5 µmol/g de Cd+Cu+Zn, equivalendo a 10,26 mg/g de Cd+Cu+Zn. A eficiência de remoção obtida foi a seguinte: 50,8% para Cu, 14,9% para Zn, 14,0% para Cd e 23,7% para Cd+Cu+Zn. Estes resultados mostram que 10 g do adsorvente na forma de pó de alumina ativada (γ -Al₂O₃) foram capazes de adsorver cerca de 103 mg de Cd+Cu+Zn, em pH=4,70, totalizando, aproximadamente, uma captura de 1.415 µmol dos 5.420 µmol de Cd+Cu+Zn existentes em um litro do efluente industrial sintético tratado pelo referido pó adsorvente.

Exemplo 6

Foram realizados testes de adsorção nas esferas de alumina ativada (γ -Al₂O₃) do Exemplo 3. Num frasco plástico de 250 ml foi adicionada 1 g de esferas de alumina ativada e 100 ml de um efluente industrial sintético contendo quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 1.790 µmol/l, 1.760 µmol/l e 1.870 µmol/l, num total de Cd+Cu+Zn de 5.420 µmol/l, quantidades estas acrescidas de Na⁺ (1.300 µmol/l), de Ca²⁺ (12.100 µmol/l), de Mg²⁺ (3.900 µmol/l) e de Al³⁺ (70 µmol/l). Razão sólido-líquido igual a 10 g/l. O frasco contendo a mistura foi mantido a 25 °C, sob agitação de 100 ciclos/minuto. O tempo de equilíbrio foi estipulado em 24 h e o valor pH foi mantido em torno de 4,90. O conteúdo do frasco foi filtrado. A solução filtrada foi acidificada com uma solução aquosa contendo 50% em volume de HNO₃. O teor dos metais pesados Cd, Cu e Zn desta solução acidificada foi analisado pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP/AES. A capacidade adsorptiva obtida foi a seguinte:

77 $\mu\text{mol/g}$ de Cu, 46 $\mu\text{mol/g}$ de Zn e 31 $\mu\text{mol/g}$ de Cd, num total de 154 $\mu\text{mol/g}$ de Cd+Cu+Zn, equivalendo a 11,4 mg/g de Cd+Cu+Zn. A eficiência de remoção obtida foi a seguinte: 44,6% para Cu, 24,7% para Zn, 17,5% para Cd e 26,5% para Cd+Cu+Zn. Estes resultados mostram que 10 g do adsorvente na forma de esferas de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) coladas com nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e com moléculas de PVA foram capazes de adsorver cerca de 114 mg de Cd+Cu+Zn, em pH=4,95, totalizando, aproximadamente, uma captura de 1.540 μmol dos 5.420 μmol de Cd+Cu+Zn existentes em um litro do efluente industrial sintético tratado pela referida esfera adsorvente.

10 Exemplo 7

Foram realizados testes de adsorção nas esferas de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) do Exemplo 4. Num frasco plástico de 250 ml foi adicionada 1 g de esferas de alumina ativada e 100 ml de um efluente industrial sintético contendo quantidades aproximadamente equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, 15 1.790 $\mu\text{mol/l}$, 1.760 $\mu\text{mol/l}$ e 1.870 $\mu\text{mol/l}$, num total de Cd+Cu+Zn de 5.420 $\mu\text{mol/l}$, quantidades estas acrescidas de Na^+ (1.300 $\mu\text{mol/l}$), de Ca^{2+} (12.100 $\mu\text{mol/l}$), de Mg^{2+} (3.900 $\mu\text{mol/l}$) e de Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/l}$). Razão sólido-líquido igual a 10 g/l. O frasco contendo a mistura foi mantido a 25 °C, sob agitação de 100 ciclos/minuto. O tempo de equilíbrio foi estipulado em 24 h e o valor pH foi 20 mantido em torno de 5,02. O conteúdo do frasco foi filtrado. A solução filtrada foi acidificada com uma solução aquosa contendo 50% em volume de HNO_3 . O teor dos metais pesados Cd, Cu e Zn desta solução acidificada foi analisado pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP/AES. A capacidade adsorviva obtida foi a seguinte: 69 $\mu\text{mol/g}$ de 25 Cu, 40 $\mu\text{mol/g}$ de Zn e 26 $\mu\text{mol/g}$ de Cd, num total de 135 $\mu\text{mol/g}$ de Cd+Cu+Zn, equivalendo a 9,9 mg/g de Cd+Cu+Zn. A eficiência de remoção obtida foi a seguinte: 40,1% para Cu, 21,5% para Zn, 15,0% para Cd e 23,3% para Cd+Cu+Zn. Estes resultados mostram que 10 do adsorvente na forma de esferas de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) coladas com nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ foram capazes de 30 adsorver cerca de 99 mg de Cd+Cu+Zn, em pH=5,02, totalizando, aproxima-

mente, uma captura de 1.350 μmol dos 5.420 μmol de Cd+Cu+Zn existentes em um litro do efluente industrial sintético tratado pela referida esfera adsorvente. Estes resultados mostram, também, que o envelhecimento é importante para aumentar o acesso aos poros e canais das micropartículas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e das nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, obstruídos pelas moléculas de PVA. No entanto, este aumento de acesso só é traduzido em maior captura de metal pesado se o valor pH for ajustado para um valor mais próximo de 4,70, viabilizando a existência de íons ou moléculas do metal pesado com tamanhos menores do que o tamanho dos poros da matriz inorgânica.

REIVINDICAÇÕES

- 1- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada via processo sol-gel apropriadas para a adsorção e captura de metais pesados presentes em baixas
5 concentrações em grandes volumes de efluentes líquidos industriais, caracterizado pela obtenção de esferas adsorventes de alumina ativada contendo micropartículas de uma fase de alumina ativada recobertas com nanopartículas de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e, opcionalmente, com moléculas de PVA.
- 2- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com a
10 reivindicação 1, caracterizado pelo fato das esferas adsorventes de alumina ativada serem obtidas por uma variante do processo sol-gel, denominado processo de gelatinização externa, pelo qual as esferas gel de alumina ativada são gotejadas em dois meios, um gasoso (NH_3) e outro aquoso (solução amoniacal 5 molar), estando ambos os meios à temperatura ambiente.
- 15 3- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato das esferas gel de alumina ativada serem obtidas de uma dispersão grosseira composta por micropartículas de alumina ativada, de um sol de alumínio, de uma solução de álcool polivinílico (PVA) e de etanol.
- 4- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com a
20 reivindicação 3, caracterizado pelo fato de se poder usar pós de hidróxidos de alumínio comerciais, de baixo custo, contendo predominantemente a fase gibbsita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), o qual pode ser usado diretamente para formar a fase de alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou, preferivelmente, ser solubilizado por fusão alcalina com auxílio de hidróxido de sódio e tratamento 440 °C/2h, sendo que a mistura fundida obtida é
25 solubilizada com água destilada e a solução resultante é filtrada, precipitada com ácido nítrico, preferencialmente, ou com outro ácido de baixo custo, sendo que o gel de bohemita obtido é filtrado e lavado adequadamente para eliminar o sódio completamente ou deixando uma quantidade desejada de sódio, sendo que parte deste
30 gel de bohemita pode, facilmente ser solubilizado e convertido em solução nítrica para preparar um sol de alumínio e outra parte pode ser seca a 100 °C, moída adequadamente

e calcinada a 400°C/2h/ar para produzir as micropartículas de alumina ativada (γ - Al_2O_3).

5- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato do sol de alumínio ser obtido preferencialmente através da solubilização da bohemita, obtida via fusão alcalina, com ácido nítrico concentrado, preferencialmente a outros ácidos, a quente, obtendo uma solução nítrica de alumínio com a concentração desejada e com valor de pH ajustado, preferencialmente entre valores 2.5 e 3, com auxílio da adição posterior de gotas de solução amoniacal concentrada.

6- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato da solução de álcool polivinílico (PVA) ser obtida a partir da solubilização das partículas de PVA em água destilada, a 95 °C, por 2 horas, na concentração de PVA desejada.

7- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato das esferas gel de alumina ativada não colarem entre si dentro da solução amoniacal 5 molar usada como meio de precipitação.

8- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato das esferas gel de alumina ativada poderem sofrer tratamento de envelhecimento em meio amoniacal (solução aquosa contendo até 20% em volume de solução amoniacal min. 25% em peso), a 90 °C, por 30 minutos, duas vezes consecutivas., sendo o volume da solução amoniacal igual a uma vez o volume de esferas gel de alumina ativada.

9- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato das esferas gel de alumina ativada, envelhecidas ou não, serem lavadas com solução amoniacal (solução aquosa contendo 5% em volume de solução amoniacal min. 25% em peso) à temperatura ambiente, por 15 minutos, seis vezes consecutivas, sendo o volume da solução amoniacal igual a uma vez e meia o volume de esferas gel de alumina ativada.

- 10- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato das esferas gel de alumina ativada, previamente lavadas com solução amoniacal, serem lavadas com etanol, à temperatura ambiente, por 15 minutos, três vezes consecutivas, sendo o volume de etanol igual a uma vez o volume de esferas gel de alumina ativada.
- 11- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato das esferas gel de alumina ativada sofrerem um tratamento térmico, onde são submetidas a 60 °C/12 h/ar, para resultar em esferas secas apropriadas para o tratamento de um efluente industrial líquido.
- 12- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1, 3 e 4, caracterizado pelo fato das micropartículas de alumina ativada possuírem diâmetro $\leq 38 \mu\text{m}$, tendo, preferencialmente, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como fase predominante, com superfície específica superior a 200 m²/g e com poros com diâmetro máximo superior a 700 Å e diâmetro médio superior a 30 Å.
- 13- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1, 3, 8, 9, 10 e 11, caracterizado pelo fato das esferas adsorventes de alumina ativada conterem 81% ou mais de alumina ativada, 12% ou mais de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) e 0% a 8% de PVA.
- 14- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1, 3, 8, 9, 10, 11 e 13, caracterizado pelo fato das esferas adsorventes de alumina ativada serem obtidas com faixa de estreita de diâmetro, tendo um diâmetro médio na faixa de 1 mm a 5 mm, elevada esfericidade, densidade variando entre 2 e 2,5 g/cm³ e resistência mecânica superior a 2 Kg/esfera.
- 15- Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, de acordo com as reivindicações 1 a 12 e 14, caracterizado pelo fato das esferas adsorventes de alumina ativada poderem conter outros óxidos metálicos, por exemplo, Na₂O, Fe₂O₃, ZnO, NiO, SiO₂, ZrO₂, ou mesmo formadores de poros (fuligem, pó de serra), as quais, com tratamento térmico apropriado, podem ser usadas como adsorventes de SO_x ou de NO_x ou de CO₂ ou de H₂O ou de Arsênio.

- 16 - Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada de acordo com as reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato das esferas adsorventes de alumina ativada possuírem boa estabilidade química em meios ácidos, básicos e neutros e boa capacidade de absorção de água sem que o inchamento decorrente dessa absorção leve à
- 5 fragmentação das esferas, o que permite a sua aplicação na eluição e recuperação dos metais pesados em baixas concentrações a partir dos efluentes industriais líquidos e a sua reutilização em novos ciclos adsorção-dessorção.
- 17 - Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada de acordo com as reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato das esferas adsorventes de alumina
- 10 ativada possuírem eficiência de remoção de metais pesados em baixas concentrações de até 100 mg/L, compreendendo Cd, Cu e Zn, inclusive na presença de cátions de outros metais, compreendendo Na, Ca, Mg e Al, a partir de grandes volumes de efluentes industriais líquidos.
- 18 - Método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada de acordo com a
- 15 reivindicação 17, caracterizado pelo fato dos metais pesados serem adsorvidos pelas esferas de alumina ativada preferencialmente nas quantidades equimolares de Cd, Cu e Zn, respectivamente, de 1.790 $\mu\text{mol/L}$, 1.760 $\mu\text{mol/L}$ e 1.870 $\mu\text{mol/L}$, num total de Cd+Cu+Zn de 5.420 $\mu\text{mol/L}$, podendo ser acrescidas de Na^+ (1.300 $\mu\text{mol/L}$), Ca^{2+} (12.100 $\mu\text{mol/L}$), de Mg^{2+} (3.900 $\mu\text{mol/L}$) e de Al^{3+} (70 $\mu\text{mol/L}$), com uma eficiência de
- 20 remoção de Cd+Cu+Zn de 27%, sendo que a eficiência de remoção individual de Cd, Cu e Zn é de 18%, 45% e 25%, respectivamente.

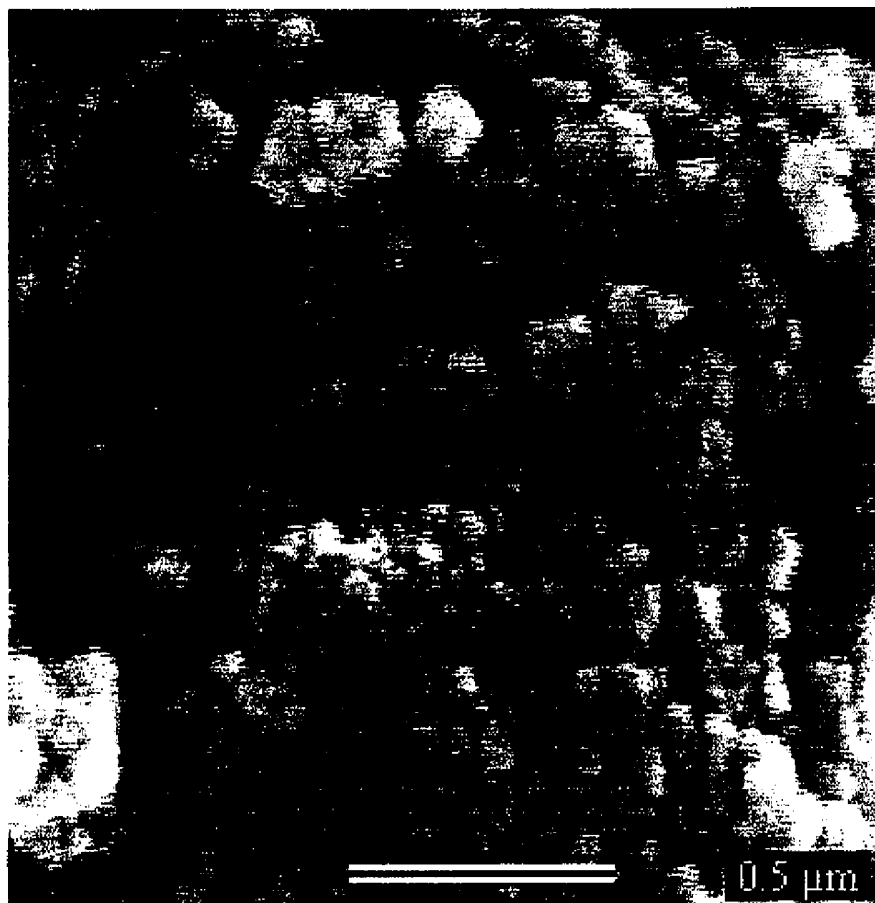


FIG. 1

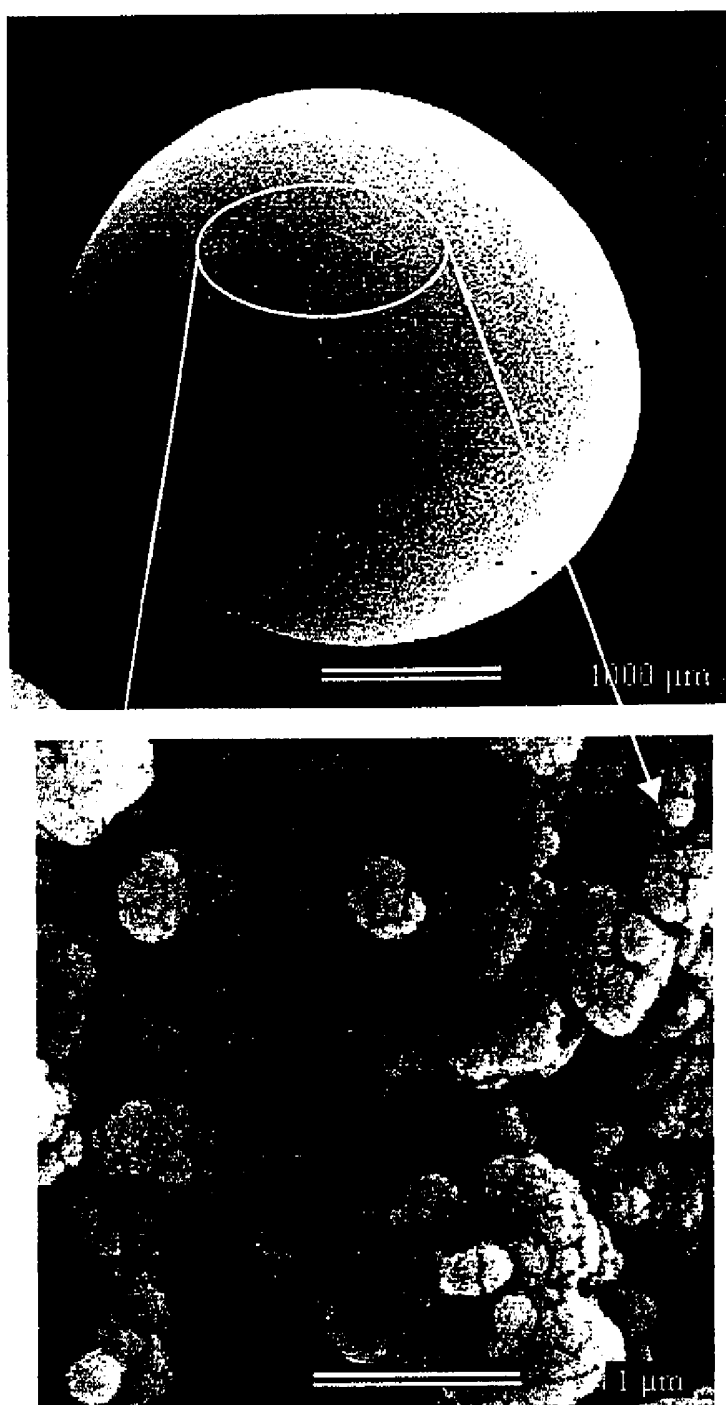


FIG. 2

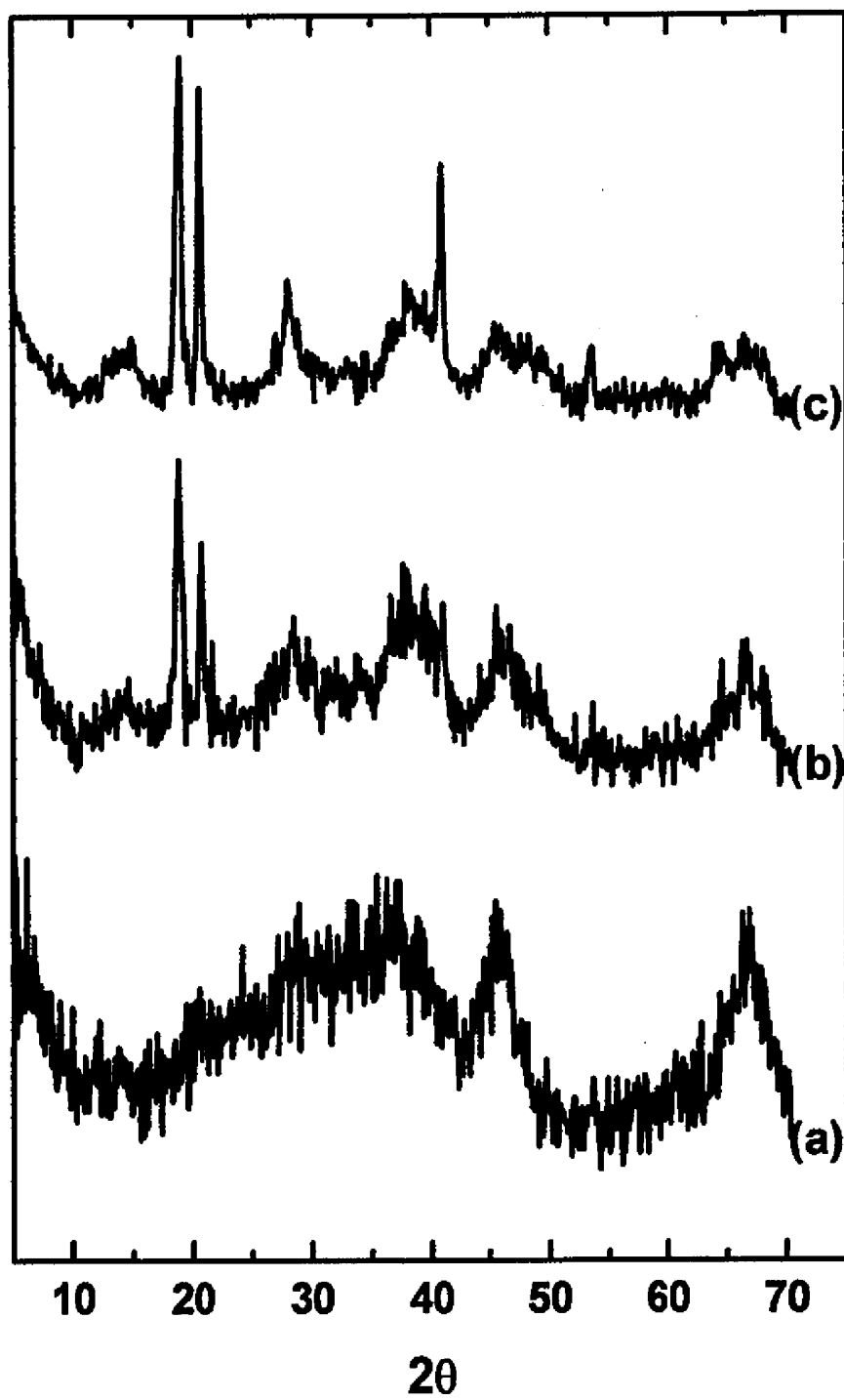


FIG. 3

RESUMO

Resumo da Patente de Invenção: **“MÉTODO DE FABRICAÇÃO DE ESFERAS ADSORVENTES DE ALUMINA ATIVADA VIA PROCESSO SOL-GEL APROPRIADAS PARA A ADSORÇÃO E CAPTURA DE METAIS PESADOS PRESENTES EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES EM GRANDES VOLUMES DE EFLUENTES LÍQUIDOS INDUSTRIAIS”**

A presente invenção diz respeito a um método de fabricação de esferas adsorventes de alumina ativada, o qual se baseia no conhecido Processo Sol-Gel para imobilizar micropartículas ($\leq 38 \mu\text{m}$) de alumina ativada, preferencialmente a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no formato esférico e colá-las com moléculas de álcool polivinílico (PVA) e com nanopartículas de bohemita ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), nanopartículas estas obtidas com auxílio de uma reação de transformação sol-gel à temperatura ambiente, em meio gasoso contendo NH_3 e em um meio aquoso contendo NH_4OH . As esferas de alumina ativada são obtidas com elevada esfericidade, resistência mecânica superior a 2 Kg/esfera, distribuição estreita de diâmetro, com diâmetro médio entre 1 mm e 5 mm, com boa estabilidade química em meios ácidos, básicos e neutros e com boa capacidade de absorver água sem levar a um inchamento destrutivo. Estas esferas são apropriadas para o tratamento alternativo de grandes volumes de rejeitos líquidos industriais contendo baixas concentrações de metais pesados, particularmente de Cd, Cu e Zn, já que elas podem ser obtidas industrialmente a baixo custo e com uma eficiência de remoção da ordem de 27 %, 18%, 45% e 25% para Cd+Cu+Zn, Cd, Cu e Zn, respectivamente.