

BR 9127162

INIS BR -- 2656

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO EM
ÁGUAS E EFLUENTES**

MARIA YOUSSEF CHARBEL



Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do grau
de Doutor em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Alcídio Abrão

São Paulo
1990

AGRADECIMENTOS

Ao *Prof. Dr. Alcídio Abrão* pela orientação e colaboração.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente, *Prof. Dr. Cláudio Rodrigues*.

À *Profª Drª Laura T. Atalla* pelas sugestões.

Às *Equipes dos Laboratórios de instrumentação analítica*: Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido, Difratometria de raios-X, Sistema modular de análise térmica e Cromatografia de ions.

Ao técnico *Elias Santana da Silveira* pela colaboração.

À desenhista *Marta Yoshiko Markawa*.

Ao colega *Alder Sebastião Pereira*.

A todos os amigos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização desse trabalho.

RESUMO

ESTUDO PARA A REMOÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS E EFLUENTES

Maria Youssef Charbel

Apresenta-se um estudo para a remoção de fluoreto em águas e efluentes industriais, nos quais a concentração do ânion pode variar de poucos até algumas dezenas de mg/L. A técnica aplica-se ao tratamento de águas municipais, que devem apresentar concentração de fluoreto menor ou igual a 1mg/L e aos efluentes gerados em usinas nucleares.

Na busca de um trocador iônico que atendesse a esse requisito estudaram-se trocadores orgânicos e inorgânicos:

1. Microesferas de alumina, alumina granulada e alguns tipos de zircônia especialmente preparados.

2. Resinas catiônicas na forma de seus sais: Al-III, Fe-III, Zr-IV, Ca-II, Mg-II, TR-III.

3. Resinas catiônicas como suporte para os óxidos hidrosos de Al-III, TR-III, Fe-III e Zr-IV.

4-Resinas aniônicas nas formas OH⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ e ClO₄⁻ e sais complexos de zircônio.

Estudou-se o comportamento dos mencionados trocadores para soluções puras de fluoreto e na presença de íons mais comumente presentes em águas e efluentes: Fe-III, Ca-II, Mn-II, Cu-II, Al-III, Cd-II e U-VI.

Dos trocadores estudados apresentaram melhor resultado a resina catiônica na forma de seus sais de zircônio, a resina aniônica na forma hidroxila e a resina aniônica na forma de sulfato complexo de zircônio. Este trocador, especialmente preconcebido e preparado, mostrou-se excelente para a remoção do íon fluoreto. Os resultados permitem sua indicação para o uso industrial.

ABSTRACT

STUDY ON THE REMOVAL OF FLUORIDE FROM DRINKING WATER AND EFFLUENTS.

Maria Youssef Charbel

A study for removal of excess fluoride from drinking water and aqueous effluents is presented.

Inorganic and organic ion exchangers were used for this purpose:

1. Alumina microspheres form, granular alumina and zirconium oxide (powder or granular form with the aid of agglutinants) were experimented.

2. Strong cation exchange resins as Al-III, Fe-III, Zr-IV, RE-III, Ca-II and Mg-II salt form were examined.

3. Retention on hydrous oxide of Al-III, Fe-III, Zr-IV and RE-III supported on strong cation ion exchanger was performed.

4. Strong anion exchange resins in the form of OH⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, ClO₄⁻ and Zr(SO₄)₃²⁻ were examined.

For the experiments pure fluoride solutions or dilute solutions containing the cations of Fe-III, Ca-II, Mn-II, Cu-II, Al-III, Cd-II and U-VI were used.

Cation exchange resin loaded with zirconium, anion exchange resin as hydroxyl and zirconium sulfate complex form exhibited very good results, but the last performed best and we suggest it for industrial application.

ÍNDICE

	PÁGINA
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	
I.1 Fluoreto em água	1
I.2 Fluoreto: Aspecto ecológico	2
I.3 Objetivo	6
I.4 Revisão bibliográfica	9
CAPÍTULO II	
ASPECTOS TEÓRICOS	
II-1 Trocadores de ions	22
II.1.1 Trocadores orgânicos	22
II.1.1.1 Afinidade e seletividade dos trocadores iônicos	25
II.1.1.2 Escolha do trocador iônico	26
II.1.1.3 Processos de troca iônica	28
II.1.2 Trocadores inorgânicos	29
II.1.2.1 Alumina	30
II.1.2.2 Óxido hidroso de zircônio	32
II.1.2.3 Outros trocadores inorgânicos ..	34
II.2 Constante de instabilidade de compostos complexos	35
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	
III.1 Introdução: plano de trabalho	38
III.2 Equipamentos	39

	PÁGINA
III.3 Resinas, reagentes e compostos químicos	40
III.4 Preparação das soluções	43
III.4.1 Soluções com concentração de 1mg/L ...	43
III.4.2 Solução de fluoreto para os experimen- tos de retenção	44
III.4.3 Solução para o estudo de retenção de fluoreto na presença de outros ions	44
III.5 Condições experimentais para a troca iônica.	45
III.6 Alumina	46
III.6.1 Princípio do método	46
III.6.2 Microesferas de alumina	48
III.6.2.1 Preparo do suporte	48
III.6.2.2 Ensaio de retenção do ion fluoreto	48
III.6.2.3 Comportamento do fluoreto na presença de outras impurezas	51
III.6.2.4 Eluição do ion fluoreto em alumina	52
III.6.3 Alumina granular - CETESB AA02.....	58
III.6.4 Conclusão	58
III.7 Óxido de zircônio	62
III.7.1 Princípio do método	62
III.7.2 Produção experimental de óxido de zirconio	63
III.7.3 Ensaio de retenção de fluoreto em óxidos de zircônio	64
III.7.4 Estudo de eluição em óxido de zircônio	67
III.7.5 Conclusão	67
III.8 Formação de óxido hidroso em resinas catiônicas	71

	PÁGINA
III.8.1 Princípio do método	71
III.8.2 Sínteses dos óxidos hidrosos suportados em resina catiônica	72
III.8.3 Caracterização do suporte contendo óxido hidroso	78
III.8.4 Estudos de retenção do íon fluoreto em óxidos hidrosos suportados em resina catiônica	84
III.8.5 Conclusão	88
III.9 Sais metálicos de resinas catiônicas	89
III.9.1 Princípio do método	89
III.9.2 Preparo do suporte	91
III.9.3 Retenção do íon fluoreto. Ensaio e resultados	92
III.9.3.1 Alumínio	92
III.9.3.1.1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas	94
III.9.3.2 Zircônio	96
III.9.3.2.1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas	100
III.9.3.3 Ferro	102
III.9.3.4 Terras raras	106
III.9.3.5 Magnésio e cálcio	106
III.9.4 Eluição do íon fluoreto. Ensaio e resultados	106
III.9.5 Conclusão	112
III.10 Resina aniônica	114
III.10.1 Princípio do método	114
III.10.2 Estudo da retenção de fluoreto em resina aniônica forte	115

III.10.2.1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas	117
III.10.3 Resina aniônica na forma de sais complexos	124
III.10.3.1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas	126
III.10.4 Estudo de eluição de fluoreto em resina aniônica	126
III.10.5 Conclusão	130
III.11 Resina catiônica e aniônica - zircônio	134
III.11.1 Princípio do método	134
III.11.2 Resina catiônica - zircônio	138
III.11.2.1 Preparo do suporte	138
III.11.2.2 Retenção do ion fluoreto. Ensaaios e resultados	139
III.11.2.2.1 Resina saturada com zircônio em meio clorídrico	142
III.11.2.2.2 Resina saturada com zircônio em meio nítrico	145
III.11.2.3 Eluição do ion fluoreto. Ensaaios e resultados	145
III.11.3 Resina aniônica - zircônio complexo com sulfato	145
III.11.3.1 Preparo do suporte	145
III.11.3.2 Retenção do ion fluoreto. Ensaaios e resultados	150
III.11.3.3 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas e em função do pH	152

	PÁGINA
III.11.3.4 Retenção de fluoreto em concen- tração menor	155
III.11.3.5 Eluição do ion fluoreto. En- saio e resultados	158
III.11.4 Conclusão	158
III.12 pH dos efluentes nos diversos trocadores.	162
III.13 Comentários e conclusão final	163
III.13.1 Comparação dos resultados com a lite- ratura	165
APÊNDICE I	171
APÊNDICE II	175
APÊNDICE III	178
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	179

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1 FLUORETO EM ÁGUA

A crescente poluição causada pelo fluoreto, seja ela de origem natural ou provocada por usinas que liberam efluentes com alta concentração de fluoreto vem causando preocupações e exigindo, desta forma, que se desenvolvam processos para remoção do fluoreto em excesso, principalmente em regiões onde a reserva de água potável é escassa.

Sabe-se hoje que a presença de fluoreto na água potável é essencial para o ser humano, principalmente para prevenir a cárie dentária. Por outro lado, o assunto é polêmico, pois discute-se muito até que concentração o fluoreto não causaria efeitos colaterais.

No artigo de HILEMAN (53) pode-se observar com clareza esse fato. Foi observado que se o fluoreto for ingerido em média de 20mg ao dia, durante vinte anos ou mais, pode provocar a doença conhecida como fluorose esquelética. Doses de 2 a 5mg ao dia podem levar ao estágio pré-clínico e posteriormente, ao clínico.

A situação é mais complicada do que parece, pois o risco da fluorose não depende somente da quantidade de fluoreto ingerido, mas também, do aspecto nutricional do indivíduo, como por exemplo da ingestão de vitamina D e proteína, do cálcio e magnésio existentes na água potável e de outros fatores.

Em seres humanos 98% do fluoreto ingerido em

água são absorvidos pelo sangue via região gastrointestinal. O fluoreto se difunde pelos tecidos celulares do corpo e na maioria das vezes aloja-se nos ossos e dentes ou são eliminados pelos rins.

A quantidade armazenada nos ossos e dentes varia muito com a idade do indivíduo. Em crianças, geralmente mais que 50% da dose de fluoreto ingerida é depositada nos dentes, enquanto que em adultos o depósito é cerca de 10%.

Os efeitos (22) que o fluoreto pode provocar nos seres humanos são as conhecidas fluorose dental e esquelética. A fluorose dental (manchas no esmalte) depende da quantidade de fluoreto ingerida durante a formação dos dentes. Fluoreto em concentrações de 4mg/L ou mais, em água potável, pode provocar em algumas pessoas manchas moderadas ou fortes e, muitas vezes, até manchas com sérias deformações. Em concentrações de 2 a 3mg/L as manchas são mais suaves.

1.2 FLUORETO: ASPECTO ECOLÓGICO

A água (58) é uma necessidade básica do ser humano, é essencial para os diversos tipos de vida e para proteção e crescimento da civilização. Seus vários usos podem ser classificados como doméstico, industrial, agricultura e recreação. No setor doméstico é usada em bebida, cozimento e limpeza; na indústria é empregada em vários processos como: químico, têxtil, produção, energético e transporte. Na recreação é usada em atividades como natação, navegação e pesca. O volume de água necessária para esses propósitos é grande e vem crescendo rapidamente com o crescimento da população mundial, bem como na expansão industrial e agrícola. Em muitas regiões a água é de difícil abastecimento e a demanda está crescendo. A quantidade de água numa área é mais ou menos fixada pela natureza, surgindo, assim, uma

necessidade universal de se utilizar as fontes tão eficientemente quanto possível.

O ciclo da água pode ser molestado quando são introduzidos rejeitos num ecossistema. As fontes poluidoras do ambiente podem ser de origem industrial, agrícola, doméstica ou mesmo de ocorrência natural.

Toda indústria de produção (21) gera rejeitos químicos os quais, se não tratados adequadamente, irão contaminar o solo e água do meio ambiente. Os rejeitos químicos industriais tornam-se problema sério. No setor doméstico, os detergentes usados são liberados nos esgotos, podendo seguir para os rios. No setor da agricultura a contaminação do solo e água ocorre pelo uso direto de pesticidas e fertilizantes. Metais, minerais e toxinas de plantas ou animais são naturalmente encontrados no meio ambiente e esses também podem causar a contaminação.

Embora exista um número grande de contaminantes, nesse trabalho, dar-se-á atenção somente ao fluoreto. .

O fluor (74) é considerado o 17º elemento em abundância na crosta terrestre, ocorrendo principalmente como fluorita (CaF_2), fluorapatita [$\text{C}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$] e criolita (Na_3AlF_6). A concentração do fluoreto em águas naturais depende principalmente da solubilidade das rochas fluoradas.

O fluoreto (4) é encontrado no meio ambiente nas plantas, que o absorvem tanto do solo, através das raízes, como do ar, pelas folhas; nos alimentos, animais, vegetais, águas superficiais e subterrâneas.

O fluoreto na água subterrânea ou superficial tem concentração variável, pois depende de fatores geológicos, químicos e físicos da área onde ela se localiza.

Além da contribuição natural do fluoreto nas

águas, há também a colaboração de diversas indústrias, entre elas estão:

a) Produção de alumínio (14) cujos efluentes apresentam, na maioria das vezes, a seguinte composição : $F^- = 50-500\text{mg/L}$, $SO_4^{2-} = 0-500\text{mg/L}$, $Ca^{2+} = 0-40\text{mg/L}$, na faixa de pH entre 3-8.

b) Produção de fertilizantes fosfatados, ácido fosfórico e fósforo elementar (4) a partir principalmente da fluoroapatita $[Ca_{10}F_2(PO_4)_6]$, onde ocorre a liberação na atmosfera de grandes quantidades de SiF_4 e HF , quando o minério é tratado com H_2SO_4 ou H_3PO_4 .

c) Fabricação de aço, onde a fluorita (CaF_2) é usada para aumentar a fluidez das escórias e ajudar na remoção do fósforo e enxofre.

d) Combustão do carvão mineral (hulha).

e) Manufatura de tijolos, telhas e cimentos utilizando argilas que contenham pequenas taxas de fluoreto.

f) Produção de dióxido de urânio (UO_2)(20) através do processo de conversão de $UF_6(g) \longrightarrow (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3](s) \longrightarrow UO_2(s)$. Nos diferentes estágios do processo de conversão são gerados certos efluentes aquosos contendo grandes concentrações de NH_4^+ (80 a 120g/L), várias espécies de carbonato (acima de 85g/L, expressos como CO_3^{2-}), F^- (50 a 80g/L) e uma pequena concentração de U (300mg/L).

No caso de água potável(21) sabe-se que a presença de fluoreto em concentrações de aproximadamente 1mg/L é favorável para prevenção de cárie dentária. Porém, nem sempre as fontes de água possuem a concentração adequada, podendo estar abaixo ou acima da concentração ideal. A fluoretação da água é bem conhecida e está em prática há muitos anos. A concentração excessiva, portanto, pode levar a efeitos indesejáveis. Os padrões de água estabelecidos pela

USPHS (16) em 1962 com relação ao fluoreto baseiam-se na média anual de temperatura como indicado na Tabela I.1. O fato de se associar o fluoreto com a temperatura é baseado na premissa de que crianças bebem mais água em climas quentes.

A concentração máxima (21) encontrada para os 969 fornecedores avaliados em 1968 pelo "Community Water Supply Survey" era de 4,4mg/L. A maioria dos abastecimentos que não eram intencionalmente fluoretados tinha concentração de fluoreto menor que 0,3mg/L.

Um estudo mais amplo feito pelo "Dental Health Division of the U.S Public Health Service" mostrou que mais de 2600 comunidades com uma população de 8 milhões de pessoas eram abastecidas com água natural com concentrações superiores a 0,7mg/L de fluoreto. A maioria destas comunidades está localizada no Arizona, Colorado, Illinois, Iowa, Novo México, Ohio, Oklahoma, Dakota do Sul e Texas. Dessas, 524 comunidades, representando um milhão de pessoas, eram abastecidas com água de concentrações superiores a 2mg/L de fluoreto.

Nas cidades do interior de São Paulo (2) foi constatado que em águas subterrâneas a concentração de fluoreto para diversos poços varia de 2,1 a 17,6mg/L, como pode ser visto pela Tabela I.2.

A concentração de fluoreto (18) em águas subterrâneas varia de <1 até 25mg/L. Na água potável superficial, as concentrações são menores, variando de 0,01 a 0,3mg/L, a menos que existam outras fontes poluidoras. Tem-se constatado concentrações elevadíssimas de fluoreto, maiores que 1000mg/L, em águas superficiais, onde é comum a existência de rochas vulcânicas ricas em fluoreto. A concentração média de fluoreto nas águas do mar está em torno de 1,35mg/L. Em fluidos geotérmicos a concentração está na faixa de <1mg/L a 100mg/L de fluoreto.

O fluoreto está presente, também, em quase

TABELA I.1

PADRÕES DE ÁGUA POTÁVEL USPHS: LIMITES

RECOMENDADOS PARA CONCENTRAÇÃO DE FLUORETO (16)

Temperatura média (°C)	limites para fluoreto(mg/L)		
	inferior	ótimo	superior
10,0-12,1	0,9	1,2	1,7
12,1-14,6	0,8	1,1	1,5
14,7-17,7	0,8	1,0	1,3
17,8-21,4	0,7	0,9	1,2
21,5-28,2	0,7	0,8	1,0
28,3-32,5	0,8	0,7	0,8

TABELA I.2

*CONCENTRAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DO ESTADO
DE SÃO PAULO (2)*

Município	poço (nº)	F (mg/L)
Riolândia	6/03	8,20
Santa Albertina	13/14	4,40
Barretos	58/21	2,50
Coroados	91/11	5,00
Itápolis	140/05	2,20
Santo Expedito	153/04	4,40
Queiroz	158/07	4,40
Arealva	163/07	3,00
Pres. Prudente	177/82	11,60
Pres. Prudente	177/82	10,50
Pres. Prudente	177/82	13,30
Pres. Prudente	177/82	9,80
Lene	193/02	7,10
Lene	193/16	3,50
Teod. Sampaio	200/06	9,20
Rio Claro	247/07	6,60
Rio Claro	218/04	2,10
Araras	220/22	2,68
Piracicaba	246/10	3,60
Piracicaba	247/21	4,90
Cosmópolis	249/11	5,60
Jaguariuna	249/38	6,40
Anhembi	273/03	10,40
Conchas	274/05	8,57
Campinas	277/60	3,90
Bofete	297/06	17,60
Pereiras	298/02	8,00
Pereiras	298/02	3,20
Pereiras	298/12	5,14
Pereiras	298/13	6,80
Campo Limpo	302/278	2,50
Taubaté	307/01	2,50
São Paulo	343/2541	8,90
São Paulo	343/3046	4,40
São Paulo	343/2659	2,60
Carapicuíba	342/921	2,10
Cubatão	363/10	2,20
Colômbia	371/03	2,40

todos os alimentos, porém as concentrações variam grandemente. Alves (4) faz uma revisão na literatura especificando o teor de fluoreto em diversos alimentos. Os cereais normalmente contém menos que $1\text{mg F}^-/\text{kg}$ de cereal. Nas frutas e vegetais encontram-se concentrações de fluoreto comparáveis àquelas encontradas nos cereais, com exceção do espinafre, que apresenta valores mais altos. O chá é uma das bebidas mais ricas em fluoreto, suas concentrações variam de 3,2 a 400mg/kg na folha seca. Peixes do mar, moluscos e crustáceos apresentam maiores concentrações de fluoreto que a maioria dos outros alimentos.

I.3 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é a procura de adsorvedores e o desenvolvimento de procedimentos para o abaixamento da concentração de fluoreto em água destinada ao consumo humano e em efluentes gerados na indústria nuclear. Neste caso a preocupação maior é eliminar o risco de contaminação do meio ambiente pela adição de fluoreto. Para se atingir as duas metas procurou-se adequar procedimentos eficientes com economia aceitável.

Para isso experimentar-se-ão: a) os trocadores inorgânicos: alumina em forma de microesferas e óxido de zircônio em pó ou aglutinado.

b) as resinas catiônicas na forma de cátions metálicos como Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , TR^{3+} (terras raras) e Zr^{4+} ou os correspondentes óxidos hidrosos precipitados na própria resina.

c) a resina aniônica na forma hidróxido e na forma de zircônio complexado com sulfato.

I.4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há muito tempo a remoção de fluoreto em águas municipais vem sendo estudada. Nos anos subseqüentes à descoberta da fluorose dental, causada pelo fluoreto, vários pesquisadores intensificaram seus estudos na tentativa de descobrir novos métodos e materiais para a remoção de fluoreto em concentrações abaixo de 20mg/L.

A alumina ativada (Al_2O_3) foi primeiramente estudada por BORUFF (12) e logo em seguida por FINK e LINDSAY (42) e SWOPE-HESS (97), alcançando sucesso nas suas demonstrações em pequena escala. De 1930 a 1940 vários pesquisadores patentearam processos que empregavam o uso de óxido de alumínio.

SAVINELLI e BLACK (86), em 1958, estudaram o uso de alumina ativada para remoção do fluoreto em água. Fizeram uma revisão dos métodos citados na literatura e sugeriram que os métodos de remoção do fluoreto podem ser divididos em dois tipos: aqueles que usam a adição de algum material na água durante os processos de amolecimento ou coagulação e aqueles baseados no processo de troca iônica ou adsorção. Os métodos aditivos incluem os seguintes tratamentos: cal (12), cal com magnésio, cal dolomítico ou sulfato de magnésio (43,91) e magnesia (24,110); fosfato de cálcio adicionado como pó (33,63) ou precipitado "in situ" (26,36); sulfato de alumínio com ou sem coagulante (8,13,40,50,51,52,59,60,71,91,98). Outros compostos químicos tais como sílica gel, bauxita, silicato de sódio, aluminato de sódio e sais férricos também foram experimentados (12,55,64,73). Para se obter uma remoção apreciável do fluoreto com qualquer um desses materiais exigia-se, portanto, pH baixo (menor que 3) ou quantidades excessivas do material. Nos métodos de adsorção usam-se: osso (15,95),

carvão ativado (27), magnesia (1,38), fosfato de cálcio ou hidroxiapatita (9,24,33,39,41,48,105) fosfato de magnésio (41,106), materiais trocadores sintéticos ou naturais (10,30,31,34,35,37,56,82,99,102) e alumina ativada (12,25,26,29,32,42,61,97). Todos os materiais experimentados na época apresentavam uma ou mais desvantagens, entre elas: baixa capacidade, regeneração difícil e cara, alto custo inicial. Os autores experimentaram como regenerante o sulfato de alumínio, que fornecia bons resultados.

BORUFF (12) foi o primeiro a experimentar uma variedade de materiais para remoção do fluoreto, entre eles sulfato de alumínio, sulfato de sódio, fluoreto férrico, aluminato de sódio, zeólitos, bauxita, sílica gel e cal. Com exceção do cal e sulfato de alumínio os demais materiais não eram adequados.

KEMPF (59), SCOTT et al (81) e CULP e STOLTENBERG (19) estudaram a coagulação com alúmen. Estes autores mostraram que eram necessários 250 mg/L de alúmen para reduzir a concentração de fluoreto em águas subterrâneas de 3,6 para 1,5mg/L e 350 mg/L para reduzir até 1,0mg/L. Os resultados fornecidos pelos vários autores variavam consideravelmente, por causa das diferentes condições utilizadas. Porém, todos empregavam muito alúmen para remover pequenas quantidades de fluoreto, tornando o método impraticável para o tratamento de águas municipais.

MACKEE e JOHNSTON (64) estudaram carvão ativado para a remoção de fluoreto e mostraram que era excelente para tal finalidade em pH igual ou inferior a 3, porém em pH 8,0 a remoção era pequena. Assim, a diminuição do pH nos sistemas de abastecimento de água tornar-se-ia cara e inadequada.

BORUFF (12) mostrou que o anolecimento com cal removia o fluoreto da água e vários anos mais tarde, SCOTT et al (81) mostraram que a redução era uma função da quantidade

de magnésio removida durante o processo de amolecimento. O mecanismo da remoção de fluoreto era determinado pela coprecipitação com hidróxido de magnésio. SCOTT verificou que existia uma relação entre o magnésio e a remoção de fluoreto. Eram necessários 79mg/L de magnésio para reduzir de 4 para 1,5mg/L de fluoreto e 137mg/L de magnésio para reduzir de 8 para 1,5mg/L. Se essa quantidade de magnésio estivesse presente na água a ser tratada, então não seria necessário adicionar magnésio e o método seria favorável para redução do fluoreto.

Por causa da limitação da aplicação tanto da coagulação com alúmen, como carvão ativado ou amolecimento com cal, o método mais frequentemente aplicado para remoção do fluoreto tem sido a troca iônica com alumina ativada, osso carbonizado ou fosfato de cálcio granulado.

Osso foi um dos primeiros materiais a ser sugerido como trocador iônico por causa da sua elevada afinidade pelo fluoreto. O principal componente do osso é $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$. O mecanismo de remoção é sugerido pela troca do radical carbonato com fluoreto. Devido ao seu alto custo o material não era muito empregado.

BURWELL (15) tem empregado em usinas de desfluoretação o osso carbonizado, ou seja, detritos de ossos de animais carbonizados para remover o material orgânico e que consiste essencialmente de fosfato e carbonato de cálcio. A regeneração era realizada com hidróxido de sódio. Uma das primeiras usinas de desfluoretação a usar esse material foi a USPHS em Britton, S.D., USA. Essa usina operou de 1953 a 1971 com osso carbonizado e os dados indicaram uma capacidade de troca de 102g fluoreto/m³ de osso carbonizado quando se renoviam 5mg/L de fluoreto.

A desvantagem de se usar osso carbonizado foi descoberta por BELLACK (8), pela comprovação de que o arsênio também era removido e além de competir com o íon fluoreto não

era eluido com hidróxido de sódio, diminuindo desta forma a capacidade de remoção de fluoreto em águas que continham arsênio. O osso carbonizado é solúvel em meio ácido, por isso era necessário controlar o pH da água.

Fosfato de cálcio (68), material ósseo sintético, em forma granular, também foi experimentado como trocador iônico. Foi empregado nas usinas de Britton S.D., de 1948 a 1951. Era considerado eficiente porém, muito quebradiço e, durante os quatro anos de uso, sofreu uma perda de 42%. A capacidade era de 685g fluoreto/m³. Sua capacidade diminuía cerca de 3% para cada 100mg/L de sulfato presente na água.

A mais conhecida e que mais tempo esteve em operação foi a usina de desfluoretação em Barlett, Texas, construída pela USPHS em 1952 (66), que empregava alumina ativada (28 a 48mesh) como trocador iônico. Operou continuamente até 1977 quando foi fechada.

A capacidade de troca para fluoreto na usina de Bartlett foi determinada por MAIER (67) e era de 1590g fluoreto/m³ quando a água continha 8mg/L de fluoreto e 920g/m³ para 3mg/L de fluoreto. SAVINELLI e BLACK (86) mostraram que a capacidade de troca era função da concentração do fluoreto, pH da água tratada e quantidade de regenerante usado.

A alumina não tem a sua capacidade de troca afetada quando sulfato e cloreto estão presentes na água. SAVINELLI e BLACK (86) demonstraram esse fenômeno para concentrações de até 1000mg/L de cada um dos ânions.

A alumina ativada tem seu custo relativamente baixo, cerca de 10% do custo da resina sintética aniônica e cerca de 25% do custo do osso carbonizado.

O processo de regeneração para a alumina ativada consta de tratamento com hidróxido de sódio 1N

seguido de neutralização com ácido diluído, geralmente H_2SO_4 0,05N e lavagem com água SAVINELLI e BLACK (86) sugeriram como agente regenerante o alúmen, mas na literatura não consta o uso deste composto como regenerante em usinas operantes.

Com o encerramento da usina de Bartlett, Texas, restaram somente outras duas operando em grande escala para a desfluoretação; Desert Center, California e X-9 Ranch próximo a Tucson, Arizona. Surgiu mais tarde, em maio de 1978 (83), uma outra usina que operava em Gila Bend, Arizona. A usina Desert Center, construída em 1970, tem capacidade de $5680m^3/dia$ e reduzia fluoreto de $8mg/L$ para $1mg/L$. A usina de X-9 Ranch, $2650m^3/dia$, reduzia fluoreto de $5mg/L$ para concentrações inferiores a $1mg/L$. A usina Gila Bend tem uma capacidade de $2840m^3/dia$ no tratamento de água com $5mg/L$ de fluoreto. Embora não houvesse nada publicado na literatura, o autor SORG (96) em visita a duas dessas usinas constatou que a capacidade de remoção de fluoreto é de $4520g/m^3$, correspondendo, portanto, a cerca de quatro vezes a capacidade da usina de Bartlett, Texas.

THOMPSON e MacGARVEY (99) verificaram o uso de resinas trocadoras aniônicas fortemente básicas na forma cloreto para a remoção do fluoreto. Além da retenção de fluoreto, outros íons também ficavam retidos, o que tornava a capacidade de remoção do fluoreto dependente da concentração total dos ânions. Constatou-se que a capacidade para a resina Amberlite XE-75 era de aproximadamente $88g/m^3$ de resina quando a razão de fluoreto com relação aos ânions totais era de 0,05. Por causa da sua capacidade de troca relativamente baixa para o alto custo quando comparada com a alumina ativada, as resinas aniônicas sintéticas não eram recomendadas para a remoção do fluoreto. No entanto, se outros ânions precisassem ser removidos juntamente com o fluoreto então as resinas aniônicas sintéticas eram mais vantajosas que a alumina ativada e o osso carbonizado.

HINDIN (54) empregou a osmose reversa para a remoção de fluoreto. A cela continha uma membrana de acetato de celulose e constatou-se que podia reduzir fluoreto de 58,5mg/L para 1,0mg/L. Os testes foram realizados em escala muito pequena. Segundo a companhia Du Pont, a remoção do fluoreto dependia do pH. Quando este aumentava de 5,5 para 7 ocorria uma remoção de 45 a 90%. O processo de osmose reversa é recomendado para o tratamento da água em comunidades onde o consumo é pequeno.

SORG (96) resumiu em sua revisão bibliográfica que para a remoção do fluoreto, a coagulação com alumínio e amolecimento com cal não eram recomendadas, apesar de ocorrer a remoção, pois eram de aplicação limitada. A osmose reversa devia ser aplicada somente em circunstâncias especiais, uma vez que não foi demonstrada em escala industrial. De todas as técnicas, a troca iônica é a mais recomendada. Os trocadores à base de alumina ativada, osso carbonizado e fosfato de cálcio já foram utilizados em escala industrial. Dos três, a alumina ativada foi a que teve maior sucesso.

Em artigos mais recentes, SCHOEMAN e MacLEOD (90), mencionaram que nos EUA algumas usinas têm empregado a alumina ativada (84) para a desfluoretação de águas subterrâneas com concentrações de fluoreto de 2 a 8 mg/L. No Sul da África (87,89) foram instaladas recentemente duas usinas empregando alumina ativada, cada uma operando 500m³/dia e removendo fluoreto de águas com concentração em torno de 8mg/L para valores inferiores a 1,5mg/L.

Para um melhor entendimento do processo de remoção do fluoreto com alumina ativada SHOEMAN e MacLEOD (90) fizeram um estudo sobre o efeito do tamanho da partícula da alumina e a interferência de outros íons na remoção do fluoreto. Comprovaram que a proporção de adsorção do fluoreto sobre partículas menores (0,5 a 1,0mm) é significativamente maior que em partículas maiores (1 a 3mm). Com relação à

concentração inicial do fluoreto, verificaram que a quantidade de fluoreto adsorvido pela alumina ativada aumentava quase que linearmente quando a concentração inicial passava de 2,5 para 80mg/L. Provou-se, desta forma, que a alumina ativada podia reduzir concentrações elevadas de fluoreto, de 20 a 40mg/L para concentrações menores que 1,5mg/L. O pH ótimo para a remoção do fluoreto era cerca de 6, porém seria mais vantajoso remover em pH de 4 a 5 por haver menor competição do silicato com o fluoreto. Comprovaram, também, que o efeito sobre a eficiência da remoção do fluoreto era pequeno quando estavam presentes silicato e fosfato nas concentrações de 5 a 80mg/L. Sulfato nas concentrações de 100 a 1600mg/L também apresentava pequeno efeito sobre a eficiência da remoção. Parecia, porém, que o único e mais importante fator que afetava a remoção do fluoreto utilizando a alumina ativada era a alcalinidade da água.

SAVINELLI e BLACK (86) mostraram que à medida que aumentava a alcalinidade na água, diminuía a capacidade de remoção de fluoreto, sugerindo desta forma, que os hidróxidos e bicarbonatos presentes na água eram competitivos com os íons fluoreto no processo de troca iônica.

RUBEL e WOOSLEY (83) analisaram o custo efetivo de três usinas de tratamento de água para a remoção do excesso de fluoreto com alumina ativada. As usinas submetidas à análise são: a) Lake Tamarisk em Desert Center, Califórnia, b) Rincon Water Co em Vail, Arizona e c) Usina de Gila Bend, Arizona. Com o controle do pH, as três usinas eram capazes de operar rotineiramente com capacidade de remoção de 4600g/m³. A capacidade de remoção podia alcançar até 7000g/m³ como foi observada durante a operação piloto feito em Gila Bend, Arizona. A granulometria da alumina ativada, nas três usinas, era de 28 a 48mesh. Concluíram que o processo era de baixo custo, e que as instalações e operações eram compatíveis com o orçamento público.

WU e ASCE (106) realizaram um estudo levando em consideração o controle de alguns fatores como pH, relação da adsorção do fluoreto com o adsorvente e a cinética de adsorção da desfluoretação da água com alumina ativada. Concluíram que o pH ótimo para remoção era 5 e que neste pH a razão de adsorção era função da proporção da concentração inicial do fluoreto com relação à quantidade de alumina ativada. A capacidade máxima de adsorção do fluoreto pela alumina ativada era de $637 \mu\text{mole F}^-/\text{g}$ de alumina ativada.

SCHOEMAN e LEACH (89) realizaram estudos sobre a eficiência de duas usinas de desfluoretação instaladas no sul da África e alguns fatores que afetam a sua eficiência. Foi verificado que ocorria uma redução na capacidade da usina devido à contaminação da alumina provocada pelos sólidos suspensos e hidróxidos metálicos depositados durante a percolação e regeneração. Carbonatos e silicatos adsorvidos não eram totalmente removidos quando hidróxido de sódio era empregado na regeneração. Foi demonstrado, portanto, que a capacidade da usina poderia ser recuperada caso fosse feito, periodicamente, um tratamento com ácido para a remoção dos silicatos e carbonatos. Além disso, um período intermitente seria favorável, mostrando que a adsorção era um processo lento de difusão.

CHOI e CHEN (16) realizaram estudos da remoção do fluoreto em águas deionizada, destilada, do mar e geotérmica empregando carvão ativado, bauxita e alumina ativada. Os fatores levados em consideração eram: tempo de contato, pH, salinidade, concentração inicial do fluoreto e interferência de outras espécies químicas como, sílica, cálcio, magnésio, alumínio, ferro e sulfato. Os carvões ativados experimentados não eram adequados para a remoção do fluoreto por causa da reduzida faixa de pH ótimo, baixa capacidade de remoção e dos efeitos de salinidade, interferência dos íons e da concentração inicial do fluoreto. Constataram também que, tanto a bauxita ativada como a

alumina ativada, são excelentes para remoção de fluoretos de água de composição variada. A alumina ativada é mais eficaz do que a bauxita ativada. Porém, a bauxita é de custo mais baixo que a alumina. A faixa de pH ótimo para a bauxita ativada é de 5,5 a 7,0 enquanto que para a alumina ativada é de 5,0 a 8,0. A eficiência da remoção do fluoreto geralmente aumentava quando se tinha concentração inicial do fluoreto reduzida. Para atingir uma concentração final inferior a 1mg/L era necessário uma concentração inicial de fluoreto inferior a 40mg/L. Outras espécies químicas não interferem seriamente na remoção do fluoreto pela alumina ativada ou bauxita ativada. Apesar de a remoção do fluoreto pela alumina ativada ou bauxita ativada depender de um certo número de parâmetros, o pH da água em tratamento era o fator mais crítico na determinação da eficiência de remoção.

SCHOEMAN e BOTHA (88) fizeram uma comparação dos métodos de regeneração com hidróxido de sódio e sulfato de alumínio quando a alumina ativada era empregada na remoção de fluoreto. Verificaram a importância de ajustar o pH da água e estabeleceram um projeto para a usina operar com capacidade de 518m³/dia e determinaram o custo do processo. Concluíram que hidróxido de sódio é um regenerante melhor do que o sulfato de alumínio, pois ele fornecia uma água de qualidade superior. Além disso, o sulfato de alumínio muitas vezes precipitava no leito da coluna durante a regeneração, causando a diminuição na velocidade de percolação e na eficiência da remoção (11). Quando o pH da água em tratamento estava em torno de 7 e usava-se alumina ativada para a remoção de fluoreto, verificava-se que havia uma competição dos íons silicato e hidroxila com o fluoreto, reduzindo, assim, a eficiência do processo. Esse efeito era minimizado quando o pH da água era ajustado entre 5-6, pois o fluoreto era preferencialmente adsorvido.

BISHOP e SANSOUY (11) mencionaram que o emprego da alumina ativada para remoção de fluoreto era

excelente, porém eram pessimistas no que dizia respeito aos problemas operacionais, controle e manutenção. O maior problema era com a obstrução do leito. Por isso, estudaram a remoção do fluoreto com alumina ativada fluidizada que eliminava o problema do empacotamento, resultando no uso mais eficiente do adsorvente. Comprovaram assim que, com o uso da alumina ativada num sistema contínuo de fluxo fluidizado, dispunha-se de um processo eficiente para a desfluoretação em águas de abastecimento e que a adsorção em alumina ativada nesse sistema era de maior capacidade de remoção do fluoreto do que numa simples percolação, resultando numa maior área para adsorção. Além disso, o reator fluidizado podia operar numa proporção de carga cinco vezes maior do que na coluna de troca iônica. Devido à eficiência do processo, fornecendo concentrações de fluoreto inferiores a 0,1mg/L, então não seria necessário tratar toda água. A água tratada poderia ser misturada com a não tratada até atingir concentrações de até 1mg/L. A capacidade alcançada era maior do que $2300\text{gF}/\text{m}^3$ quando as partículas apresentavam granulometria de 30-35mesh.

Na Califórnia (49) foi encontrado fluoreto em excesso nas águas subterrâneas, principalmente nas regiões áridas e semi-áridas do sul do Estado. O crescimento da população e o progresso que se desenvolviam nessa região tornaram necessária a instalação de usinas para a remoção do fluoreto. Foram instaladas, entre 1951 e 1961, usinas empregando fosfato de cálcio como meio de desfluoretação em três regiões; osso carbonizado em cinco regiões; farinha de osso em uma região e alumina ativada em duas regiões. Das onze usinas instaladas no sul da Califórnia, quatro usavam o processo de substituição do meio sem regeneração enquanto, as outras sete empregavam a regeneração. Em alguns processos que empregavam a regeneração, o meio perdia gradualmente a capacidade de desfluoretação após regenerações sucessivas, o que acarretava sua eventual substituição. Em todas essas usinas empregava-se hidróxido de sódio como regenerante, porém a neutralização era feita com ácido, geralmente ácido

fosfórico, sulfúrico, clorídrico, dióxido de carbono ou bissulfato de sódio.

RAO e PURUSHOTMAN (81) realizaram estudos para a remoção do fluoreto usando serpentina, levando em consideração uma série de parâmetros como: variedade da serpentina, sua composição química, tamanho da partícula, pH do meio e tempo de contacto. Os autores constataram que para a eficiência de remoção do fluoreto era essencial a presença do grupo OH^- na serpentina. Se o sulfato ou outro ion substituisse o grupo OH^- o material tornava-se inativo. Isso significava que os ions OH^- eram substituídos pelo fluoreto durante o processo de remoção. Os OH^- trocáveis na serpentina correspondiam somente a 1,65meq quando existiam oito ions OH^- na sua estrutura, indicando que nem todos os OH^- eram envolvidos no processo. Constataram que com o aumento da acidez ocorria um aumento na remoção. A serpentina verde apresentou melhor remoção de fluoreto do que as amarela e preta. Nos estudos do tamanho da partícula verificaram que a retenção aumentava com o tamanho até 80mesh e acima disto permanecia constante.

ALCHERA et al (2) empregaram a alumina ativada denominada "A.A.02 CETESB", de produção nacional. Os experimentos foram realizados em escala de laboratório e ficou comprovado, após sucessivos ciclos de remoção do fluoreto e regeneração do material, realizados em regime de escoamento contínuo, que a alumina ativada era eficiente na remoção do fluoreto de soluções preparadas sinteticamente a partir de água de rede pública e fluoreto de sódio, em concentrações de fluoreto variando entre 12,0 e 18,4mg/L. A capacidade de remoção estava em torno de 7g F-/L leito.

LIUMING et al (82) estudaram um novo método para remoção do excesso de fluoreto baseado na eletrólise usando um anodo de alumínio. A concentração de fluoreto diminuía de 4-5mg/L para 0,5-1,0mg/L, sem ocorrer alterações significativas no nível de concentração dos outros ions.

FOX et al (44) realizaram estudos do controle de arsênio, fluoreto e urânio em águas por osmose reversa, a qual podia ser usada pelas comunidades pequenas ou pelas próprias residências particulares.

RABOSKY (79) faz uma revisão do tratamento de fluoreto em efluentes líquidos originados de diferentes tipos de indústrias, produção de tubos para televisão colorida, processos de preparação de superfícies vítreas, produção de aço, alumínio, inseticidas, fertilizantes e outros produtos químicos.

MIN et al (70) empregaram osmose reversa, O'BRIEN(75) sugeriu tres processos de tratamento para remoção de nitrato e outros seis para remoção do fluoreto em águas de abastecimento. WU (107) estudou a remoção do fluoreto em alumina ativada por alimentação contínua levando em consideração o efeito do fluxo e o tamanho das partículas.

Além da remoção do fluoreto de águas municipais, havia também a preocupação de tratamento dos efluentes com alta concentração de fluoreto, na ordem de algumas dezenas de g/L, liberados pelas usinas. Apesar de o tratamento desses efluentes verificava-se que o processo por eles desenvolvido ainda não atingia concentrações suficientemente baixas, a nível de água potável (1mg/L).

O tratamento (109) de rejeitos industriais carregados com fluoretos, liberados pela usina de fabricação de vidro, era feito com a alumina ativada onde a redução final atingia valores inferiores a 1,0mg/L, porém, antes era necessário um pré-tratamento do rejeito líquido com cal.

Em 1973, RABOSKY e MILLER (80) mostraram que a remoção do fluoreto pela precipitação com cal era muito difícil quando a concentração era abaixo de 20mg/L.

Estudos de CULP e STOLTENBERG (19) mostraram

que o fluoreto presente nos abastecimentos de água de La Crosse, Kansas, era reduzido de 3,6mg/L a 0,25mg/L usando 225mg/L de alúmen em pH de 6,5 a 7,5. Essas observações foram confirmadas por PARKER e FONG (78), provando que sempre eram requeridas grandes quantidades de alúmen para a remoção do fluoreto com concentrações inferiores a 10mg/L.

SKRIPACH et al (94) propuseram um esquema para a remoção de fluoreto, em que grandes quantidades do íon eram removidos pela reação com óxido de cálcio, seguida pela reação com superfosfato e óxido de cálcio ou sulfeto de alumínio para a remoção do fluoreto residual. O método de precipitação apresentava desvantagens uma vez que havia a necessidade de se adicionar reagentes, causando com isso produção de grande volume de lama.

Existe uma variedade de métodos mencionados no artigo de BUFFLE et al (14) para a remoção de fluoreto em rejeitos líquidos gerados na produção de alumínio. O método mais barato era a precipitação do fluoreto com cal. Baseando-se nos dados termodinâmicos (92), teoricamente era possível reduzir o fluoreto a níveis abaixo de 10mg/L, porém na prática a concentração do fluoreto após o tratamento estava em torno de 40 mg/L.

No processo de conversão do $UF_6(g)$ para $UO_2(s)$, via tricarbonato de amônio e uranilo, efluentes aquosos contêm NH_4^+ (80 a 120g/L), carbonatos (acima de 65g/L expressos como CO_3^{2-}), F^- (50-80g/L) e U (até 300mg/L), pH de 8,5 a 9,5. Para o tratamento desse efluente DOKUZOGUZ et al (20) desenvolveram um processo que era dividido em quatro estágios, tendo como resultado final um circuito contínuo para a liberação de $CO_2(g)$, sendo o urânio precipitado com H_2O_2 como $UO_4.2NH_3.2HF$. A recuperação de $NH_3(g)$ e H_2O permite que sejam reciclados no processo por meio de um sistema de batelada para precipitar fluoreto com um excesso de CaO. Com esse tratamento o efluente passava a conter: $<100mg NH_4^+/L$, $<10mg F^-/L$ e $<1mg U/L$.

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS

II.1 TROCADORES DE ÍONS

Os trocadores iônicos (69) tem adquirido um papel muito importante na química analítica moderna. São, na maioria das vezes, usados para a separação de mistura de ions, pré-concentração de ions em soluções muito diluídas e purificação de soluções.

Todo trocador iônico, de natureza orgânica ou inorgânica, é composto de um esqueleto e um grupo trocador de ions, conhecido como grupo funcional ou ionogênico.

II.1.1 TROCADORES ORGANICOS

Hoje, o esqueleto de trocadores sintéticos orgânicos é predominantemente formado por um copolímero de estireno com divinilbenzeno (DVB). Uma rede tridimensional de hidrocabonetos pode ser facilmente preparada e exibir, sob várias condições, suficiente estabilidade física e química; os grupos ionogênicos (trocadores) podem ser facilmente agregados a esse esqueleto por meio de reações químicas apropriadas.

Basicamente, as propriedades desse esqueleto são determinadas proporcionalmente pela quantidade de monômeros individuais usados durante sua síntese. Trocadores iônicos cujo esqueleto contém uma baixa proporção de DVB incham consideravelmente em soluções aquosas, permitindo a difusão de numerosos ions através do trocador, sendo que a

cinética de troca ocorre rapidamente. Por outro lado, a resistência mecânica do esqueleto diminui com a taxa de DVB. Na escolha de um trocador leva-se em consideração os dois fatores.

A rede polimérica pode ser usada como um trocador de ions somente depois de se introduzir um grupo ionogênico em seu esqueleto. Uma variedade de estrutura trocadora de ions pode ser obtida de acordo com o esqueleto e o tipo de grupo ionogênico introduzido.

De acordo com as características do grupo ionogênico, os trocadores de ions podem ser classificados da seguinte maneira:

a) Trocadores catiônicos, onde o grupo funcional é ácido



b) Trocadores aniônicos, contem grupo funcional básico



c) Trocadores anfotéricos - contem grupos funcionais ácido e básico.

Trocadores de ions contendo somente um tipo de grupo ionogênico é conhecido como trocador monofuncional. Resinas contendo mais de um tipo de grupos funcionais, por exemplo, $-SO_3H$ e $-OH$; $-COOH$ e $-SO_3H$ são denominados trocadores iônicos polifuncionais.

O grupo ionogênico de um trocador iônico orgânico pode ser dividido em duas partes. Uma parte do grupo é fixada firmemente ao esqueleto da resina por meio de uma ligação covalente formando uma espécie de macroion. Essa parte do grupo funcional é conhecida por ion fixo. Íons de carga oposta são ligados ao macroion por forças eletrostáticas e são denominados ions trocáveis ("counter ions"). Esses ions podem ser trocados por uma quantidade

equivalente de outros ions de mesmo tipo de carga.

De acordo com a capacidade de dissociação dos vários grupos ionogênicos o trocador de ions pode ser classificado como forte, médio ou fracamente ácido, ou ainda forte, médio ou fracamente básico.

Os grupos ionogênicos ácidos na forma hidrogênio se dissociam liberando o ion H^+ :



Semelhantemente, os grupos ionogênicos básicos na forma OH^- liberam ions OH^- :



Os trocadores iônicos possuem uma certa quantidade de grupos trocáveis. Seu número é quantitativamente expresso pelo termo de capacidade de troca.

A capacidade de troca pode ser definida teoricamente por uma unidade arbitrariamente escolhida. Até o momento não foi introduzida uma terminologia obrigatória. Porém, existe a terminologia recomendada pela IUPAC em 1972 que segue abaixo.

Q_0 = Capacidade teórica de troca em massa. É expressa pelo número total de milimoles de grupos ionogênicos em relação a um grama da resina seca nas formas H^+ ou Cl^- .

Q_v = Capacidade teórica de troca em volume. Tem significado semelhante ao Q_0 porém, é relativa a um mililitro de resina úmida.

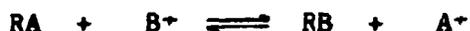
Q_A = Capacidade analítica de troca em massa. É expressa como a quantidade total de ions (em milimoles) trocáveis por um grama de resina seca sob dadas condições específicas.

Q_b = Capacidade do "break-through" ou

capacidade de quebra. Fornece a capacidade prática de uma quantidade conhecida do trocador iônico em coluna. Uma solução do soluto em estudo é percolada através da coluna (sob condições pré-determinadas) até que os primeiros traços do eletrólito apareçam no efluente, ou, até a concentração do eletrólito no efluente alcançar um valor estabelecido. A capacidade "break-through" é expressa em milimoles, miligramas ou outras unidades apropriadas relativas a um grama de resina seca ou um cm³ de resina unida.

II.1.1.1 Afinidade e seletividade dos trocadores iônicos.

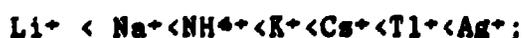
Se o trocador iônico é colocado numa solução aquosa de um eletrólito, ocorrerá uma reação de troca entre os ions do trocador e os ions da solução. A reação de troca para ions de mesma carga poderá ser representado da seguinte forma:

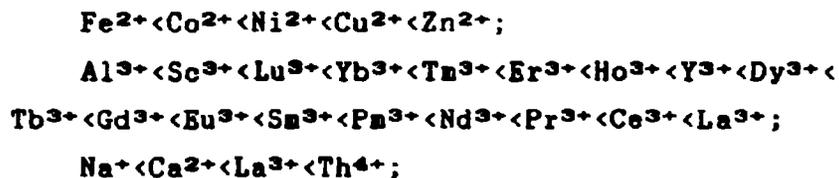


O sistema atinge o equilíbrio uma vez que a troca de ions é um processo reversível. As concentrações de equilíbrio dos ions que participam da reação não são idênticas sob condições de equilíbrio. Elas dependem da afinidade relativa dos ions em relação ao trocador iônico bem como de suas concentrações iniciais. Experimentalmente tem sido verificado, por diversos autores, que a afinidade de vários ions por uma mesma resina aumenta com a carga iônica do ion em estudo. Desta forma, ions polivalentes são mais firmemente fixados no trocador quando comparado com ions monovalentes. Para ions de mesma carga, tem-se verificado que as afinidades são inversamente proporcionais ao tamanho do raio do ion hidratado. Cabe lembrar, que essa afirmação é de validade genérica, existem exceções.

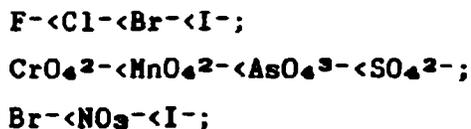
Algumas séries de afinidade:

a) trocadores catiônicos fortemente ácidos:





b) trocadores aniônicos fortes:



A diferença de afinidade entre os íons individuais é chamada de seletividade. A seletividade depende do tipo e concentração dos íons bem como da qualidade do solvente e natureza do trocador.

Do ponto de vista analítico, o controle da seletividade da resina é de grande importância. A maneira mais conveniente é adicionar um agente complexante no sistema de troca iônica. Pela escolha adequada de um agente é possível separar facilmente íons de uma mistura, alterando-se a seletividade dos íons em solução.

II.1.1.2 Escolha do trocador iônico

Para se resolver um problema analítico com sucesso é necessário escolher um trocador iônico adequado. Embora exista uma grande variedade comercial de resinas, a escolha correta do tipo de resina muitas vezes se torna difícil.

Três regras básicas são consideradas na escolha:

- a) tipo do grupo ionogênico e sua forma iônica.
- b) o esqueleto, seu cruzamento e porosidade.
- c) tamanho dos grãos da resina e uniformidade das partículas.

Os trocadores, sejam aniônicos ou catiônicos, são escolhidos para uma série de aplicações. Um exemplo

típico é a separação de uma mistura de cátions metálicos quando se opta por trocadores catiônicos. Porém, o uso de um trocador aniônico, neste caso, pode muitas vezes ser mais vantajoso quando os cátions são convertidos em complexos aniônicos. É o exemplo da separação dos íons Fe(III) e Ni(II). Esses dois cátions são adsorvidos por um trocador catiônico fortemente ácido. Mas a separação deles pode ser feita pela eluição sucessiva com ácido clorídrico de diferentes concentrações. Uma outra opção é empregar um trocador aniônico forte, onde é possível adsorver somente íons de Fe(III) quando se escolhe uma concentração adequada de ácido clorídrico. Neste caso os íons de níquel não são adsorvidos.

A taxa de cruzamento das resinas (% de DVB) afeta principalmente o grau de inchamento, a seletividade e a velocidade de equilíbrio. Uma resina com baixa taxa de cruzamento permite um elevado inchamento quando em contacto com o solvente, além do que diminui as diferenças na afinidade dos íons. Por outro lado, um elevado grau de cruzamento reduz o inchamento porém, aumenta a seletividade.

A desvantagem de resinas com alta taxa de cruzamento é a restrição da difusão iônica internamente na resina, resultando numa menor cinética de troca. Além disso, íons maiores têm dificuldade de penetrar na resina.

Um compromisso entre esses dois extremos faz concluir que os cruzamentos mais comumente empregados são: 8% de DVB para trocadores catiônicos fortemente ácidos e 4-8% de DVB para trocadores aniônicos fortemente básicos. Comercialmente são encontrados resinas com cruzamento na faixa de 2-16% de DVB.

Um outro fator importante na escolha da resina é o tamanho da partícula. Dá-se preferência às resinas de forma esférica. Resinas com granulometria na faixa de 0,1-0,3mm são muitas vezes indicadas para separações simples. No

entanto, os grânulos com diâmetro entre 0,4-0,6mm são sugeridos para a maioria das operações de troca iônica.

II.1.1.3 Processos de Troca Iônica

A troca dos ions da solução com o trocador iônico pode ocorrer por dois métodos; batelada ou coluna. No método por batelada, o trocador iônico é contactado com uma solução num recipiente com agitador. A reação de troca iônica se processa nesse sistema até que o equilíbrio do trocador iônico e os ions da solução se estabeleça. Após o equilíbrio, o trocador é separado da fase solução por filtração, centrifugação ou decantação.

No método de coluna a resina trocadora de ions (inchada em água ou em solvente apropriado) é colocada, normalmente, em um tubo vertical. A solução em análise é percolada através do leito da resina.

Na separação por coluna segue-se o procedimento: a)adsorção, b)lavagem com uma solução ou solvente apropriado (na maioria das vezes é água) e, c)regeneração (eluição dos ions retidos). Na etapa de adsorção seletiva, estabelecem-se condições de adsorção adequadas para um elemento ou um grupo de elementos na mistura. As condições de adsorção são selecionadas de forma que somente os elementos de interesse são retidos, ou seja, componentes indesejáveis seriam convertidos numa forma não-adsorvível. Uma maneira bastante empregada é adicionar agentes complexantes de forma que os elementos interferentes tornam-se suficientemente estáveis impedindo suas retenções na resina.

A eluição também pode ser seletiva. Uma certa espécie iônica retida é eluída do trocador iônico sob condições tais que os demais ions retidos continuem firmemente presos no trocador. Desta forma, podem-se usar

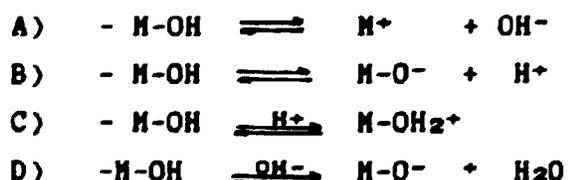
colunas pequenas e o processo de separação seria menos demorado. O método da eluição seletiva é o processo de separação mais usado e é baseado nas diferenças das constantes de estabilidade de vários complexos dos elementos a serem separados.

II.1.2 TROCADORES INORGÂNICOS

A aplicação cromatográfica (45) de certos óxidos hidrosos, principalmente alumina e sílica gel, vem sendo feita há muitos anos. Tem-se verificado que muitos trocadores inorgânicos exibem boa resistência térmica e estabilidade com relação à radiação e por isso são considerados de interesse, principalmente no campo da energia nuclear.

Comparando com as resinas orgânicas, muitos trocadores inorgânicos são mais seletivos para certos íons ou grupos de íons e, na maioria das vezes são mais baratos que os trocadores orgânicos. A maior desvantagem dos trocadores inorgânicos com relação aos orgânicos é que eles apresentam, geralmente, menor capacidade de troca e são menos resistentes ao ataque de ácidos e bases.

As propriedades de troca iônica dos trocadores inorgânicos são atribuídas às reações anfotéricas dos grupos hidroxilas contidos em suas estruturas e os grupos funcionais predominantes são provavelmente ligações metal-hidróxido, com dissociação ou associação, como por exemplo para metais quadrivalentes (M representa o metal):



As reações A e C produzem propriedades de troca aniônica e são favorecidas por pH baixos e, as reações

B e D são favorecidas por pH altos e possuem as características de troca catiônica. Para a maioria de óxidos hidrosos e óxidos anfotéricos, existe uma faixa de pH onde pode ocorrer tanto a sorção de cátions como de ânions.

Muitos óxidos como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , MnO_2 e TiO_2 exibem as características de troca iônica quando imersos em soluções aquosas.

II. 1.2.1. ALUMINA

A alumina (47), termo empregado aos hidróxidos e óxidos de alumínio, vem sendo usada como adsorvente há muitos anos. Em tempos mais recentes, sua aplicação tem sido muito maior, principalmente nos setores de rejeitos municipais, farmacêuticos, tratamento de água e efluentes industriais.

Apesar de a alumina estar em uso há várias décadas, ainda são obscuros muitos conceitos com relação às suas propriedades físico-químicas.

Várias modificações do hidróxido de alumínio são descritas na literatura (17). Comercialmente existem três tipos de alumina: neutra (pH 6,9 a 7,1); básica (pH 10 a 10,5) e ácida (pH 3,5 a 4,5). A maioria das aluminas cromatográficas é uma mistura de β -alumina com uma pequena quantidade de óxido-hidróxido de alumínio.

A estrutura da alumina determina as características de adsorção. Os óxidos de alumínio existem em pelo menos cinco fases termodinamicamente estáveis e muitas mais nas formas de transição meta-estável. Com exceção de algumas α -aluminas, elas possuem em sua superfície hidroxilas com certo grau de atividade de adsorção. Porém, os óxidos e hidróxidos estáveis cristalograficamente não são considerados úteis como adsorventes, uma vez que eles possuem pouca

porosidade e área superficial pequena.

Dependendo do método de síntese, a forma inicial na produção de aluminas de transição pode ser amorfa. De fato, vários produtos comerciais classificados como "alumina gama" são amorfas.

Alumina gelatinosa compreende um outro grupo de materiais que pode ser considerado de importância como adsorvente. Esses materiais possuem somente uma pequena faixa de estrutura ordenada e podem ser preparados de diversos modos. Suas áreas superficiais e atividade química extremamente elevada fazem com que as aluminas gelatinosas tornem-se de interesse em catálise e adsorção.

A natureza química dos locais ativos responsáveis pelo fenômeno de adsorção da alumina ainda não é bem conhecida. Os defeitos estruturais formados via de-hidroxilação resultam em regiões localizadas de adsorção e atividade catalítica. A atividade não pode ser atribuída completamente às vacâncias de ânions.

São identificadas pelo menos cinco formas distintas de hidroxilas superficiais nas aluminas ativas. Dependendo de sua síntese, orientação geométrica e concentração, elas podem possuir diferentes graus tanto de caráter ácido como básico na adsorção.

Estudos de titulação ácido-base em alumina hidratada (45) indicam que esse material é um trocador catiônico monofuncional, mas um trocador aniônico trifuncional. A explicação desse fenômeno é que a alumina se dissocia como ácido em um estágio:



e no entanto, sua dissociação como base ocorre em três estágios, isto é:



A capacidade dos tres estágios é de 0,09; 0,13 e 1,78 meq/g, respectivamente.

Fazendo um resumo de várias teorias descritas na literatura pode-se sugerir os seguintes tipos de locais de adsorção (7) sobre a alumina:

- 1) grupos de hidroxila superficiais
- 2) ions de oxigênio (O^{2-})
- 3) ions de alumínio (Al^{3+} , o ácido de Lewis)
- 4) locais vazios formados pela remoção dos grupos hidroxilas coordenados.

II.1.2.2 ÓXIDO HIDROSO DE ZIRCÔNIO

O precipitado branco (17) gelatinoso conhecido por óxido hidroso de zirconilo é obtido pela adição de um excesso de uma solução alcalina sobre uma solução de sais de Zr(IV). É muito difícil predizer a forma desse precipitado, pois suas composições e propriedades são fortemente influenciadas pela maneira de síntese e tratamento posteriores à precipitação. Pode-se obter formas amorfas pela neutralização dos sais solúveis de Zr(IV). Porém, sob condições apropriadas p se obter, também, algumas formas cristalinas. Todas as formas de precipitado dos óxidos hidrosos de zircônio mostram propriedades de troca iônica. Os grupos hidroxilas podem ser trocados por ânions para valores de pH abaixo do ponto isoelétrico, enquanto em pH mais alto ocorre a troca de cátions. O ponto isoelétrico ocorre no $pH=8,05$ (101). É evidente que a capacidade de troca, como ocorre em outros óxidos hidrosos, depende do número de grupos de hidroxilas existentes na superfície do óxido hidroso.

A maioria dos procedimentos de precipitação produz óxido hidroso de zirconilo amorfo. A precipitação depende da concentração inicial e tipos de ânions presentes no sistema envolvido.

A ebulição da suspensão contendo o precipitado de óxido hidroso de zircônio, recém-preparado, a partir de soluções básicas, permite a troca de ânions da fase sólida com os grupos hidroxila da fase aquosa. Durante esse processo, o óxido de zircônio amorfo é transformado numa forma cristalina. No início, ocorre uma modificação cúbica (ou tetragonal) do óxido hidroso. Prosseguindo-se com a ebulição essa forma do material permite a formação da fase monoclinica. Essas modificações cristalinas mantem as mesmas propriedades de troca iônica que a forma gel. As distâncias interplanares das formas cristalinas da zircônia hidrosa são similares àquelas do ZrO_2 cristalino. O óxido hidroso de zircônio cristalino contém aproximadamente 11% de água que estão localizadas provavelmente na superfície das partículas.

Um estudo do comportamento dos ions de Zr(IV) em soluções, bem como a verificação da influência do modo de preparação sobre as propriedades do trocador, permite uma determinação apropriada do mecanismo da formação da zircônia hidrosa. Verifica-se a existência de um ion complexo tetramérico do cloreto de zirconilo em suas soluções concentradas. Quando se adiciona a base ou por ebulição, tais ions tendem a polimerizar-se. Quando a precipitação é realizada lentamente, ocorrem formações mais organizadas de polímeros. Nestes, cada átomo de zircônio é rodeado por oito grupos hidroxilas na forma de um arranjo cúbico distorcido.

Quando o óxido hidroso de zirconilo (101) é preparado pela mistura de soluções de sais de zircônio com álcalis, pode-se obter materiais bem granulados pela secagem a frio do gel a 268, 263 e 258K. Esse procedimento não afeta a capacidade de troca iônica e é adequado, também, para a preparação de outros óxidos hidrosos granulares. Um trocador com propriedades mecânicas adequadas pode também ser preparado pela mistura de óxido hidroso de zircônio com SiO_2 tipo gel hidroso.

A capacidade de troca do óxido de zircônio hidroso é de 1 a 2 meq/g de ZrO_2 .

II.1.2.3 OUTROS TOCADORES INORGANICOS

ÓXIDO HIDROSO DE Fe(III) (17) - Vários tipos de óxidos hidrosos de Fe(III) são conhecidos e existem em diferentes formas cristalinas dependendo do método de preparação; as formas α -FeOOH, β -FeOOH e γ -FeOOH são amorfas. A curva de titulação ácido-base dos óxidos de ferro (III) amorfos, de composição $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$, exibe propriedades tipicamente anfotéricas no comportamento de troca iônica, enquanto que β -FeOOH mostra somente comportamento de troca aniônica. Ambas as amostras são praticamente insolúveis em solução com pH acima de 1,6, visto que ocorre a transformação dessas formas em α - Fe_2O_3 pela inersão, por um longo tempo, em solução fortemente alcalina.

O trocador inorgânico Fe_2O_3 hidratado e secado a $170^\circ C$, fornece a seguinte série de seletividade dos ions (45):

OH^- , AsO_4^{3-} , S^{2-} , $B_4O_7^{2-} \rightarrow PO_4^{3-} \rightarrow F^-$, $CO_3^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$; CrO_4^{2-} ;
 $SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$. $IO_4^- \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow BrO_3^- \rightarrow SCN^- \rightarrow NO_2^-$,
 $NO_3^- \rightarrow Cl^-$, $ClO_3^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^- \rightarrow ClO_4^-$.

ÓXIDO DE LANTÂNIO (17) - Quando se adiciona álcali ou amônia a uma solução de sais de lantânio, obtém-se um precipitado gelatinoso. O precipitado, quando lavado com solução 2M de hidróxido e finalmente secado a $50^\circ C$, apresenta propriedades de troca aniônica.

A série de seletividade dos ions para o óxido de lantânio é dada por (45):

$PO_4^{3-} \rightarrow C_2O_4^{2-} \rightarrow CrO_4^{2-}$, $MnO_4^- \rightarrow I^- \rightarrow S^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$
 $\rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} \rightarrow Cl^-$

II.2 CONSTANTE DE INSTABILIDADE DE COMPOSTOS COMPLEXOS

O termo complexo (76) é utilizado para designar os compostos formados pela combinação de espécies químicas com existência independente. Assim, por exemplo, a amônia é capaz de combinar-se com um sal de cobre dando o complexo $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Os estudos sobre o comportamento das soluções dos complexos revelaram que ions complexos, a exemplo de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, têm existência como espécies discretas.

A constante de instabilidade (104) caracteriza quantitativamente o equilíbrio em solução dos compostos complexos, seu conhecimento sendo de extrema importância.

A principal característica termodinâmica de uma espécie complexa em solução é a constante de equilíbrio da dissociação em seus componentes: ion central e ligante.

A dissociação da espécie complexa MA_n em solução pode ser representada pela equação:



para simplificar, as cargas das espécies são omitidas.

A constante de equilíbrio é dada por:

$$K_n = [\text{M}] \cdot [\text{A}]^n / [\text{MA}_n] \quad /2/$$

e é denominada constante de instabilidade do complexo da espécie MA_n .

A constante de instabilidade é a característica mais objetiva da espécie complexa em solução, com respeito à dissociação, visto que no sentido físico sua determinação não depende das condições de concentração (pH do meio, reagente em excesso, etc), ou do método de determinação. Ela pode ser relacionada com a variação de energia livre durante a

formação do complexo pela equação termodinâmica:

$$\Delta Z = RT \ln K_n$$

Na realidade, a dissociação da espécie complexa não é tão simples, podendo ocorrer em diversos estágios:



Dependendo da concentração do ligante, a solução contém diferentes quantidades de produtos nos diversos estágios da dissociação do complexo MA_n , MA_{n-1} , MA_{n-2} , ..., MA .

As constantes de equilíbrio para cada estágio correspondente são dadas por:

$$k_{n-1} = [MA_{n-1}] \cdot [A] / [MA_n] \quad \text{para a reação /3/}$$

$$k_{n-1} = [MA_{n-2}] \cdot [A] / [MA_{n-1}] \quad \text{para a reação /4/}$$

e são conhecidas como constantes de instabilidade sucessivas ou intermediárias.

As constantes sucessivas são relacionadas com a constante de instabilidade global pela relação:

$$K_n = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_{n-1} \cdot k_n$$

O termo constante de instabilidade global (K_n) naturalmente refere-se não somente aos complexos com saturação máxima de coordenação, mas também, a todas as outras espécies resultantes dos vários estágios de dissociação.

Em geral, $k_1 > k_2 > k_3 \dots$

Quanto maior (3) a constante de instabilidade, tanto mais o complexo se dissocia e menos estável ele é.

A constante de instabilidade pode ser

expressa por meio de outra grandeza, ou seja, pK que corresponde ao logaritmo negativo da constante de instabilidade:

$$pK_{inst} = - \log K_{inst}$$

É comum encontrar-se na literatura o termo constante de estabilidade, cujo valor é o recíproco da constante de instabilidade e que, geralmente, é expresso por:

$$K_y = \beta = 1/K_n$$

e a constante de estabilidade sucessiva é dada por

$$k_y = x = 1/k_n$$

e a constante de estabilidade global evidentemente é:

$$\beta_n = x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_{n-1} \cdot x_n$$

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 INTRODUÇÃO: PLANO DE TRABALHO

Levando-se em consideração que o excesso de fluoreto na água precisa ser removido para torná-la potável, realizar-se-ão estudos sobre a retenção do íon fluoreto em diversos tipos de adsorventes sólidos.

Sabe-se que existem problemas como: empacotamento em colunas grandes com o uso de trocadores inorgânicos, principalmente se estes são de granulometria pequena ou então por apresentarem baixa resistência ao ataque ácido ou alcalino, como é o caso da alumina.

Quando se empregam resinas orgânicas trocadoras de ânions há o problema da remoção de outros ânions juntamente com o fluoreto, resultando assim a competição entre eles.

Por causa da diversidade de adsorventes usados, dividiu-se a Parte Experimental em capítulos onde se expõem, separadamente, os resultados obtidos com cada tipo de trocador.

Foram usados os seguintes adsorventes, na ordem da sua apresentação:

TROCADORES INORGANICOS - Usaram-se: a alumina produzida no IPEN/CNEN/SP, em forma de microesferas, e o óxido de zircônio na forma de partículas muito finas ou aglutinado com outros materiais para o uso em coluna.

RESINAS CATIONICAS - a) Estudo da formação de óxidos hidrossos metálicos nos grãos da resina. Apresenta-se a preparação dos suportes com alumínio, zircônio, ferro e

terras raras; discutem-se os resultados obtidos para cada caso.

b) Resina catiônica na forma de seus sais.

Aqui leva-se em consideração a formação de complexos do ion fluoreto com o metal retido na resina. Para isso, selecionaram-se cátions capazes de formar complexos estáveis com o fluoreto.

RESINAS ANIÔNICAS - Estudo do comportamento da resina aniônica na forma de hidróxido e na forma de zircônio complexado com sulfato. Este último suporte foi estudado num capítulo à parte.

Para os trocadores com melhor desempenho, faz-se também um estudo do comportamento do fluoreto na presença dos cátions e ânions de ocorrência mais comum em água ou em efluentes industriais fluorados.

III.2 EQUIPAMENTOS

- 1- Coletor de frações - Modelo Fracsil 100, Incibras
- 2- Bomba peristáltica - Modelo BP-100, Incibras.
- 3- pHmetro - Modelo B274 (digital), Micronal
- 4- Agitador magnético - Magne-matic Thomas Stirrer
- 5- Agitador mecânico - Modelo Q-250, Quimis
- 6- Eletrodo Seletivo

Eletrodo para fluoreto Modelo 94-09, Orion Research

Eletrodo de referência - Modelo 90-01, Orion Research

Medidor com eletrodos sensíveis a ions - Modelo 407A,
Orion Research

- 7- Sistema Modular de Análise Térmica

Analizador termogravimétrico modelo 951 acoplado a um analizador térmico modelo 990, Du Pont Instruments

- 8- Chapa aquecedora - Modelo PC 351, Corning
- 9- Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma induzido (ICP) - Modelo Atom Comp Series 800, Jarrell Ash Co.
- 10- Difratorômetro de raios-X
Gerador de raios-X - Modelo DC10, Rigaku Denki
Goniômetro de raios-X - Modelo SG-7, Rigaku Denki
Unidade de aquisição de dados, Rigaku Denki
- 11- Cromatógrafo de íon - Modelo 10 Dionex equipado com detector de condutividade e registrador.
- 12- Microscópio - Marca Leitz Wetzlar

III.3 RESINAS, REAGENTES E COMPOSTOS QUÍMICOS

- 1- Resina Dowex 50W-X12 - trocadora de cátions, forma hidrogênio, grupo funcional $-SO_3H$, microporosa
Granulometria- 50-100mesh
Capacidade de troca
5,0meq/grana de resina seca
2,0meq/mL de resina úmida
% de DVB - 12
Distribuidor - Bio-Rad Laboratories
- 2- Resina Dowex 1-X10 - trocadora de ânions, forma cloreto, grupo funcional amônio quartenário, microporosa

Granulometria - 50-100mesh

Capacidade de troca

3,0meq/grama de resina seca

1,2meq/mL de resina úmida

% de DVB - 10

Distribuidor - Bio Rad Laboratories

- 3- Resina Lewatit S-100 - trocadora de cátions, forma sódio, grupo funcional $-SO_3H$, microporosa

Granulometria - 0,3-1,2mm

Capacidade de troca

4,7mmol H^+ /grama de resina seca

2,2mmol H^+ /mL de resina úmida

% de DVB - 8

Distribuidor - Farbenfabrik Bayer

- 4 - Resina Amberlite IR-120 - trocadora de cátions, forma hidrogênio, grupo funcional $-SO_3H$, microporosa

Granulometria - 0,5 - 0,6mm

Capacidade de troca

5,0mmol H^+ /grama de resina seca

1,9mmol H^+ /mL de resina úmida

% de DVB - 8

Distribuidor - Rohm and Haas Co

- 5- Resina Amberlite IRA-400 - trocadora de ânions, forma cloreto, grupo funcional $-N(CH_3)_3OH$, microporosa

Granulometria - 0,4-0,5mm

Capacidade de troca

3,7mmol H^+ /grama de resina seca

1,2mmol H^+ /mL de resina úmida

X de DVB - 8

Distribuidor - Rohm and Haas Co

- 6- Hidróxido de bário - $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ - Carlo Erba
- 7- Fluoreto de potássio (cristais) - $KF \cdot 2H_2O$ - J.T. Baker
- 8- Tartarato de potássio e sódio - $C_4H_4O_6KNa \cdot 4H_2O$ - Carlo Erba
- 9- Acetato de sódio - $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ - Quimibras
- 10- Cloreto de sódio (cristais) - $NaCl$ - J.T. Baker
- 11- Cloreto de amônio (granulado) - NH_4Cl - J.T. Baker
- 12- Carbonato de cálcio (precipitado) - $CaCO_3$ - Merck
- 13- Hidróxido de potássio (lentilhas) - KOH - J.T. Baker
- 14- Hidróxido de zircônio - $Zr(OH)_4$ - produto comercial IPEN/CNEN/SP
- 15- Ácido salicílico - $C_7H_6O_3$ - Merck
- 17- EDTA - $[CH_2N(CH_2COOH)CH_2COONa]_2 \cdot 2H_2O$ (Sal dissódico) - Carlo Erba
- 18- Fluoreto de sódio (pó) - NaF - J.T. Baker
- 19- Hidróxido de sódio (lentilhas) - $NaOH$ - Carlo Erba
- 20- Oxalato de potássio (cristais) - $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ - J.T. Baker
- 21- Ácido oxálico - $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ - Merck
- 22- Ácido clorídrico fumegante - HCl - Merck
- 23- Hidróxido de amônio - NH_4OH - Merck
- 24- Ácido nítrico - HNO_3 - Merck
- 25- Ácido Sulfúrico - H_2SO_4 - Carlo Erba

- 26- Ácido acético glacial - CH_3COOH - Merck
- 27- Cloreto de cálcio - CaCl_2 - Merck
- 28- Nitrato de alumínio - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- 29- Sulfato de ferro(III) - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - J.T. Baker
- 30- Sulfato de cádmio - $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ - Merck
- 31- Cloreto de cobre(II) - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - J.T. Baker
- 32- Cloreto de manganês - $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - Carlo Erba
- 33- Óxido de urânio (nuclearmente puro) - U_3O_8 - IPEN/CNEN/SP
- 34- Alumina (microesferas) - Al_2O_3 - IPEN/CNEN/SP

III.4 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

III.4.1 Soluções com concentração de 1mg/mL .

Fluoreto - Dissolvem-se 1,1075g de NaF com água e completa-se o volume a 500mL.

Cálcio - Dissolvem-se 1,3846g de CaCl_2 com água e completa-se o volume a 500mL .

Alumínio - Dissolvem-se 6,9516g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ com água e completa-se o volume a 500mL.

Ferro - Dissolvem-se 1,7917g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ com água sob chapa aquecedora e completa-se o volume a 500mL.

Cobre - Dissolvem-se 1,3415g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ com água e completa-se o volume a 500mL.

Cádmio - Dissolvem-se 1,4964g de $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com água e completa-se o volume a 500mL.

Manganês - Dissolvem-se 1,8011g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ com água e completa-se a 500mL.

Urânio - Dissolvem-se 0,5908g de U_3O_8 com HNO_3 a quente e completa-se o volume a 500mL com água destilada.

III.4.2 Solução de fluoreto para os experimentos de retenção.

Num balão de 2000mL adicionam-se 40mL da solução de fluoreto de 1mg/L e completa-se o volume com água destilada.

Nessa solução está presente somente o ion fluoreto como ânion.

III.4.3 Solução para o estudo de retenção de fluoreto na presença de outros ions.

Num balão de 2000mL adicionam-se 40mL da solução de fluoreto de 1mg/mL e 2mL de cada solução do ion desejado de concentração 1mg/mL, completando-se o volume com água destilada.

São estudados os cátions: Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} e UO_2^{2+} e os ânions Cl^- , SO_4^{2-} e NO_3^- .

III.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A TROCA IÔNICA.

Dimensões das colunas(vidro) trocadoras de ions:

Diâmetro interno - 8mm

Comprimento - 300mm

Volume do trocador (orgânico ou inorgânico)

10mL - resina úida ou outro trocador úido

Vazão das soluções

1,0-1,5mL/min - controlada por bomba peristáltica

Amostra

Coletam-se amostras para análise com auxílio de um coletor de frações

Análise das amostras

Determinação do ion fluoreto - Eletrodo sensível a ions.

Determinação dos cátions - ICP (Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido).

III.6 ALUMINA

III.6.1 PRINCÍPIO DO MÉTODO

A alumina é um material muito conhecido e extensamente divulgado há muitos anos. Como suporte para catalisadores e como trocador inorgânico também tem sido usado com muita freqüência. Especificamente para o tratamento de água e efluentes tem sido recomendado para a remoção de fluoreto. Porisso julgou-se oportuno fazer uma breve revisão das propriedades e aplicação da alumina para a mencionada finalidade. Como trocador aniônico (meio ácido) conhece-se a seguinte ordem de seletividade (89):

$$\text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{F}^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}, \quad \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow$$

$$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}; \quad \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{CNS}^- \rightarrow \text{I}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{NO}_3^-$$

$$\rightarrow \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{S}^{2-}.$$

A alta seletividade da alumina ativada (89) para a retenção de fluoreto, quando comparada com trocadores orgânicos e aniônicos, a torna adequada para remoção de fluoreto em águas mesmo na presença de outros ânions como sulfato, cloreto e bicarbonato. Quando comparada com a resina aniônica Dowex 2 (100), observa-se que a sorção do fluoreto é menor que os outros haletos.

CLIFFORD et al (18) recomendam o seguinte ciclo para a remoção do fluoreto:

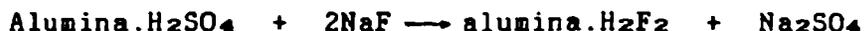
1- Acidificação

A alumina neutra lavada com água é representada por alumina.HOH e tratada com ácido sulfúrico para sua acidificação:



2- Processo de troca

A percolação da solução fluoreto:



Para otimizar as condições de adsorção do fluoreto é sugerido trabalhar com soluções levemente ácidas (pH entre 5 e 6) para diminuir o efeito de competição dos ions hidroxila e silicato.

3- Regeneração

Normalmente é feita com solução diluida de hidróxido de sódio:



4-Lavagem

É necessário para remover excesso de regenerante da alumina.

5-Acidificação

Fechando o ciclo a alumina é tratada com ácido novamente:



A alumina ácida está pronta para o novo ciclo.

A alumina na forma de pó é muito eficiente para a remoção de fluoreto, operação necessariamente feita em batelada, com os inconvenientes já conhecidos. Não é adequada para o trabalho em colunas.

A alumina na forma de grãos pode ser um material aproveitável. Porém, nem sempre, as propriedades físicas e mecânicas das aluminas comerciais são adequadas. Com o uso em colunas acabam também se desagregando.

Como o objetivo desse trabalho é a remoção de fluoreto em grandes volumes de efluentes e água, operação que deve ser feita obrigatoriamente em colunas, procurou-se

experimentar um tipo de alumina na forma de microesferas, tecnologia já desenvolvida no IPEN(85).

III.6.2 MICROESFERAS DE ALUMINA

III.6.2.1 Preparo do suporte

As microesferas de alumínio utilizadas nos experimentos são resultantes de um trabalho desenvolvido no Departamento de Engenharia Química do IPEN/CNEN/SP (85).

As microesferas são obtidas da seguinte forma: Prepara-se o sol com 100g de nitrato de alumínio cristalizado, 32g de uréia e 40mL de água. A mistura é mantida em banho de gelo, sob agitação, até dissolução completa. Colocam-se aos poucos 60g de hexametileno tetraamina e deixa-se o sol envelhecer por 120 minutos. Injeta-se o sol em óleo quente (coluna). Depois de lavadas as microesferas são secadas a 65°C por 15 horas e a 120°C por 48 horas. Depois são calcinadas a 550°C por 4 horas. Finalmente faz-se a classificação granulométrica.

III.6.2.2 Ensaios de retenção do íon fluoreto.

Estudou-se a retenção de fluoreto usando-se colunas com 10mL de microesferas de alumina pré-tratada com ácido diluído, lavada com água até neutralidade seguido da percolação da água contendo fluoreto.

Para estudos de retenção de fluoreto usou-se, neste trabalho, sistematicamente, o seguinte esquema: Primeiro estudou-se a retenção com solução diluída de fluoreto (água desionizada com adição de fluoreto conforme item III.4.2) e num segundo bloco de experimentos a retenção de fluoreto na presença das demais impurezas (item III.4.3).

Nos primeiros experimentos as microesferas

tinham granulometria variando de 0,59 a 0,84mm. As condições experimentais estão descritas no item III.5. A curva de retenção de fluoreto encontra-se na Figura 1A.

Como o objetivo do trabalho é obter água com baixa concentração de fluoreto, ou seja, torná-la potável a nível de 1mg/L, em todos os experimentos para a retenção de fluoreto será observado o volume total do efluente com concentração menor ou igual a 1mg/L. Esse é o volume de "break-through" do trocador iônico, de especial importância para esse trabalho. Observa-se pela Figura 1 curva A que o volume do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L chega a 2500mL.

Para verificação da reprodutibilidade repetiu-se o procedimento após a eluição do fluoreto. Pela Figura 1 curva B observa-se que houve uma queda na retenção, obtendo-se no segundo ciclo 2000mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Na Figura 1C está a curva correspondente ao terceiro ciclo, observando-se nova queda na retenção, com 1560mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Essas quedas nas retenções podem ser atribuídas à dissolução parcial da alumina ou envenenamento dos pontos ativos pelo próprio fluoreto. No oitavo ciclo mediu-se o volume da alumina e verificou-se que dos 10mL inicialmente empregados restaram agora pouco mais de 5mL. Com a diminuição do tamanho do grão observou-se também o empacotamento da coluna.

Experimentos análogos realizados com microesferas de menor diâmetro (0,50 a 0,59mm) reproduzem, de maneira geral, os resultados iniciais, porém com tendência de empacotamento do leito da coluna.

Independente do tamanho do diâmetro das microesferas subsiste o problema de dissolução. Para o

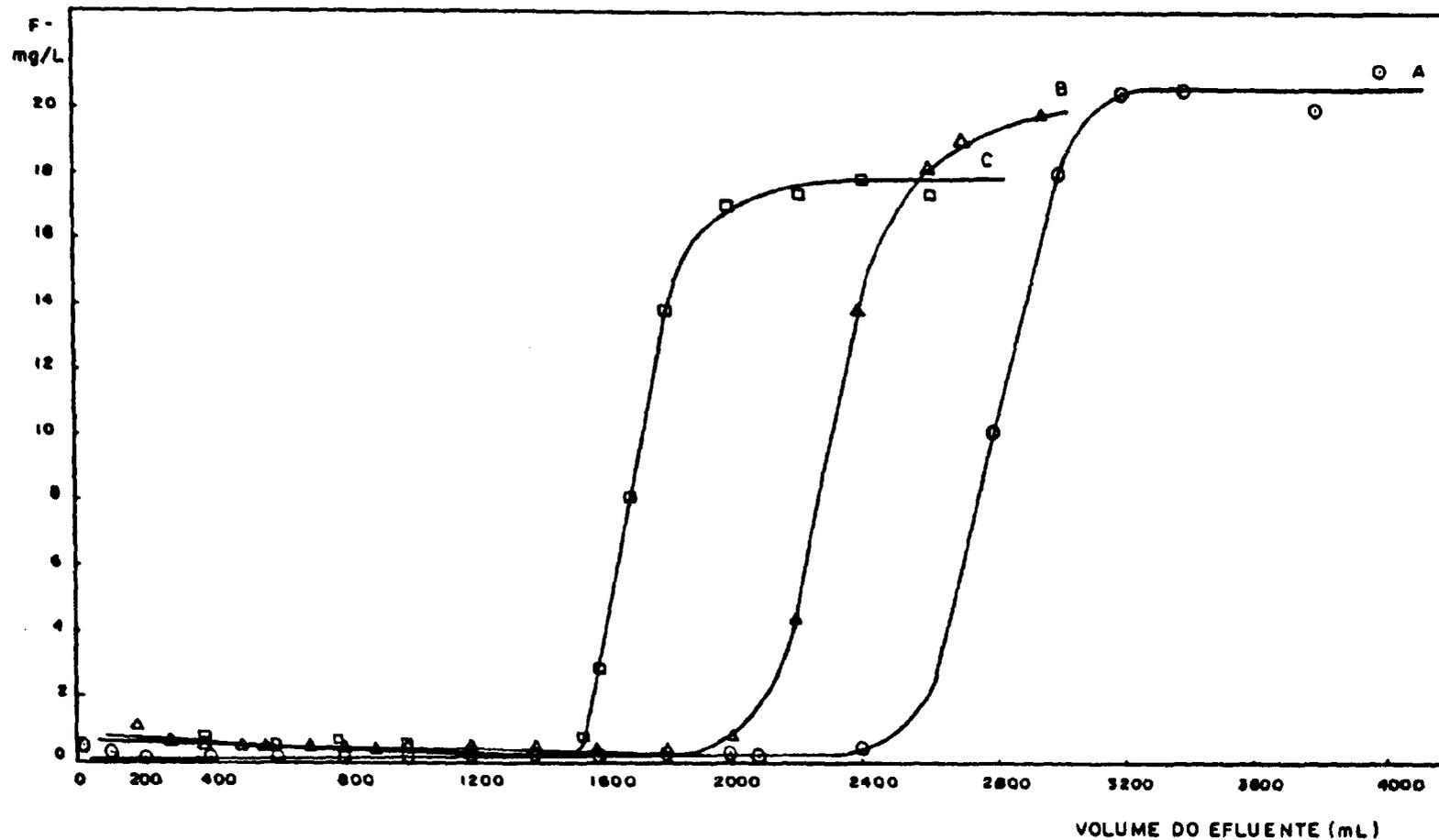


FIGURA 1 - Retenção de fluoreto em 10mL de microesferas de alumina (0,59-0,84mm)
 Vazão - 1mL/min Solução influente - ~20mg/L pH 5-6
 Curva A - primeiro ciclo Curva B - segundo ciclo
 Curva C - terceiro ciclo

material de granulometria mais fina ocorre o empacotamento.

Considerando-se que o tipo de ácido empregado para a eluição do fluoreto fosse responsável pela diminuição da capacidade de troca estudou-se a eluição com NaOH 1M. Constatou-se que a dificuldade persiste.

Outra tentativa foi realizada com eluente NaOH 0,1M. Verifica-se que neste caso a retenção é reprodutível. No quarto ciclo de retenção o trocador mantinha-se com volume igual ao inicial. A eluição é mais lenta, sendo necessários cerca de 250mL para eluir todo o fluoreto. Esse eluente foi experimentado para eluir o fluoreto retido sem a presença de outras impurezas. Sabe-se que a alumina também retém cátions (Tabela III.1) e é nesta situação que o NaOH 0,1M não é recomendado por não ser capaz de eluir os cátions retidos, envenenando desta forma as microesferas de alumina.

III.6.2.3 Comportamento do fluoreto na presença de outras impurezas

Para fins práticos, é necessário conhecer o comportamento do fluoreto na presença de outros ions, uma vez que as águas em tratamento apresentam certamente outros contaminantes. No caso de águas provenientes de poços, deve-se esperar a presença de ions como ferro, cálcio, magnésio, cádmio, cloreto, sulfato e fosfato. No campo da energia nuclear, as soluções efluentes consideradas rejeito contém os ions urânio e fluoreto, entre outros. A concentração desses dois ions não deve ultrapassar 7 e 1mg/L, respectivamente, para que esses efluentes possam ser lançados nos esgotos.

Para simular essas soluções, fizeram-se estudos com uma solução preparada artificialmente e que contém, além do fluoreto (20mg/L) os seguintes cátions, na concentração aproximada de 1mg/L: ferro, cádmio, cálcio, cobre, alumínio, urânio e manganês. Os ânions estão presentes

na concentração aproximada (mg/L): Cl^- (4,2), SO_4^{2-} (3,5) e NO_3^- (7,0).

A determinação dos cátions nos efluentes dos trocadores foi realizada pela técnica do ICP e a determinação do fluoreto foi feita por eletrodo sensível a íons usando como tampão o ácido salicílico/EDTA, conforme indicado no apêndice II.

Para os experimentos de retenção usou-se como suporte esferas de alumínio com granulometria entre 0,59 e 0,84mm.

A composição da solução influente, expressa em mg/L, era: F(20,2), Cd(3,9), Cu-II(0,8), Al(1,0), Mn-II(1,1), Fe-III(0,4), Ca(0,8), U-VI(1,5). pH da solução: 5,8 acertado com NH_4OH .

A curva de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 2 e o comportamento dos cátions pode ser verificado na Tabela III.1. Embora tenha havido uma boa retenção de fluoreto, nota-se que os cátions foram apenas parcialmente retidos pela alumina.

III.6.2.4 Eluição do íon fluoreto em alumina

Experimentou-se NH_4Cl 1M pH 9,2 como eluente de fluoreto em alumina. A curva correspondente está na Figura 3A. Verifica-se que a eluição é muito lenta, pois aos 350mL ainda não é total. Para completar a eluição continuou-se com HNO_3 1M (Figura 3B).

A eficiência de HNO_3 1M como eluente de fluoreto pode ser vista na Figura 4, observando-se que 50mL de ácido eluem totalmente o fluoreto.

Na Figura 5 está a curva de eluição de fluoreto em alumina com NaOH 1M, observando-se que cerca de

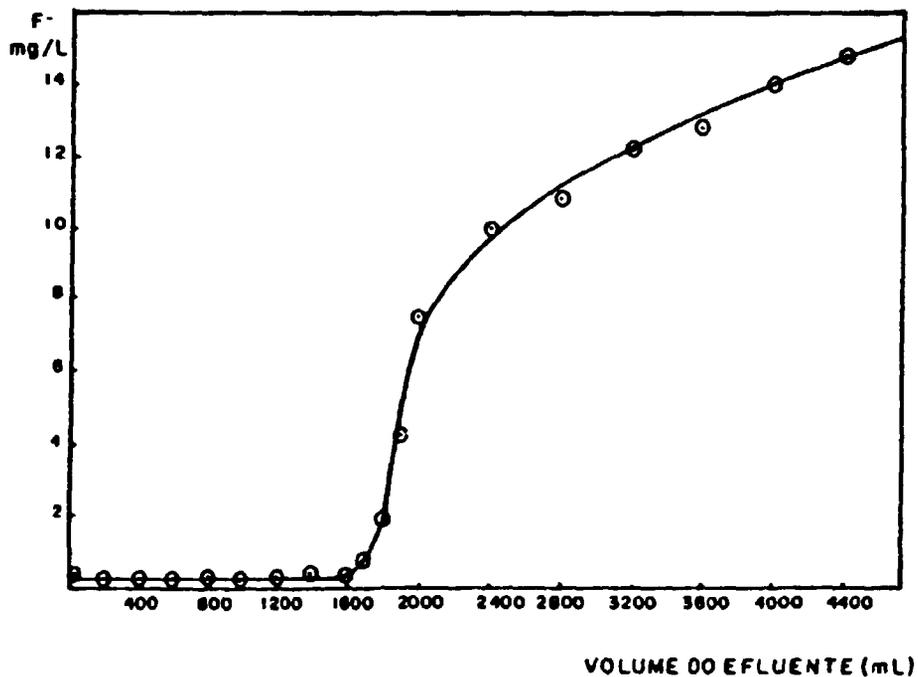


FIGURA 2

Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas
em 10mL de alumina (0,59-0,84mm)

Vazão - 1mL/min

Solução influente (mg/L) - F(20,2), Cd(3,9), Cu-II (0,8),
Al(1,0), Mn-II(1,1), Fe-III(0,4), Ca(0,8), U-VI(1,5)

pH=5,8

TABELA III.1

RETENÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS EM 10mL DE ALUMINA (0,59-0,84mm)
 SOLUÇÃO INFLUENTE (mg/L) - F(20,2), Cd(3,9), Al(1,0), Mn-II(1,1), Fe-III(0,4), Cu-II(0,8), Ca(0,8), U-VI(1,5) PH 5,8
 VAZÃO - 1mL/min

Efluente (mL)	concentração (mg/L)						
	Cd	Cu-II	Al	Mn-II	Fe-III	Ca	U-VI
20	1,2	0,1	41	0,4	0,1	0,8	0,8
200	1,5	0	3,6	0,8	0	0,8	0,4
600	0,1	0	1,0	0,2	0	0,4	0,4
1000	0	0	0,3	0,2	0	0,4	0,4
1400	0	0	0	0,1	0	0,4	0,4
2000	0	0	0,2	0	0	0,3	0,5
2800	0	0	0,3	0,2	0,1	0,6	0,3
3600	0,5	0	0,3	1,2	0	0,9	0,3

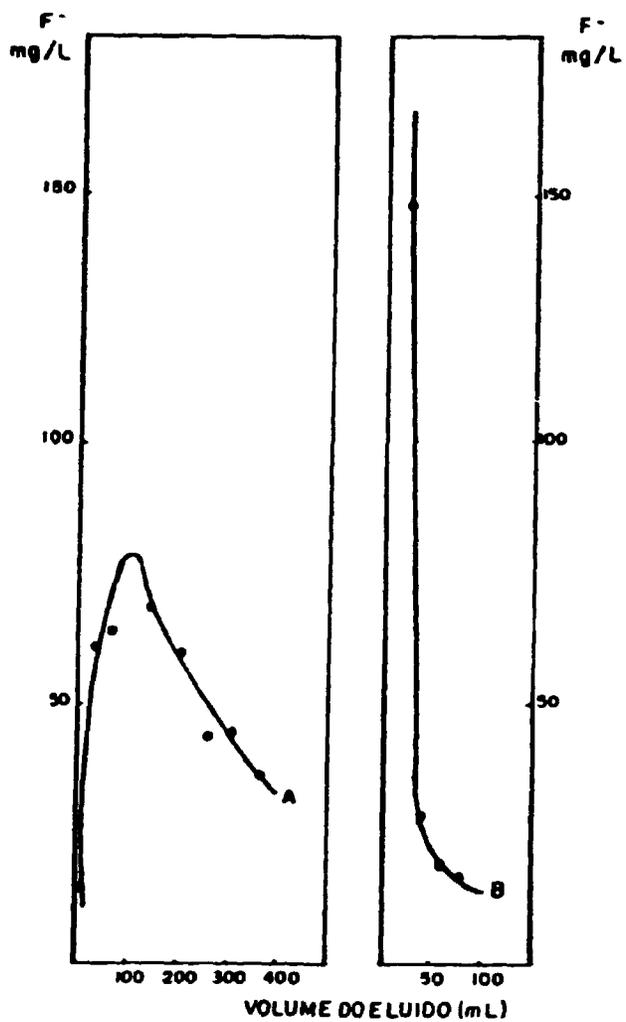


FIGURA 3

Eluição de fluoreto em alumina
(0,59-0,84mm)

Eluente - Curva A - NH_4Cl 1M
pH=9,2

Curva B - HNO_3 1M

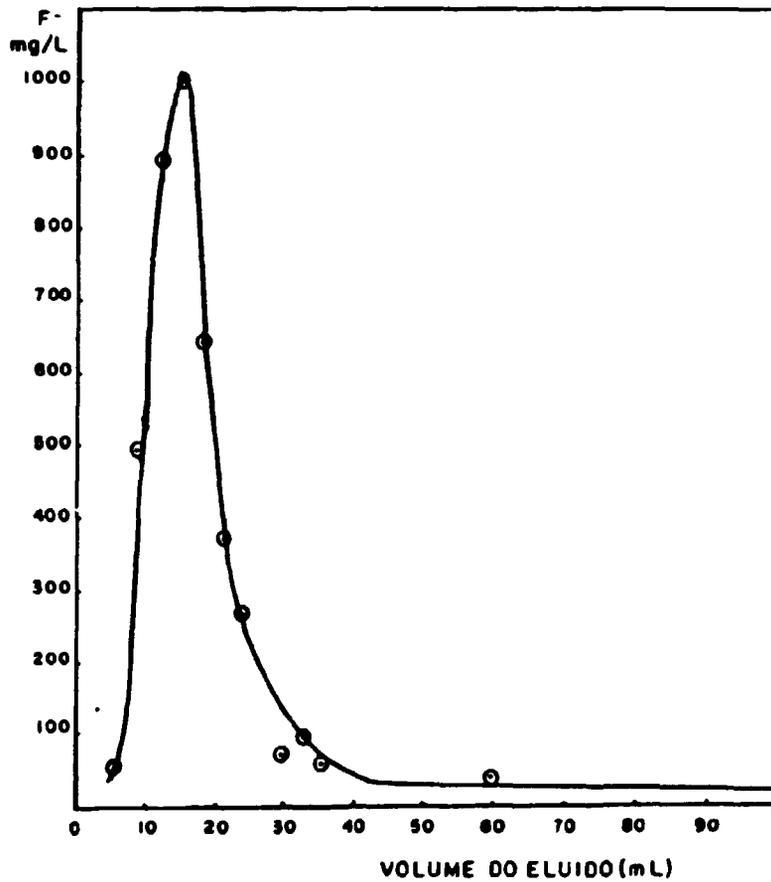


FIGURA 4

Eluição de fluoreto em alumina
(0,59-0,84mm)
Eluente - HNO₃ 1M

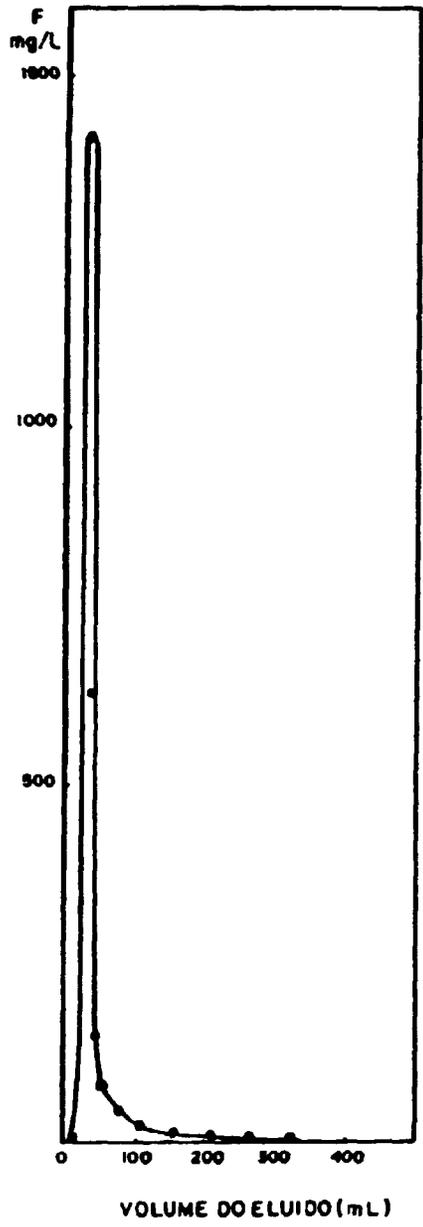


FIGURA 5 - Eluição de fluoreto em alumina (0,59-0,84mm)
Eluente - NaOH 1M

80mL eluem praticamente todo o fluoreto.

Na Figura 6 encontra-se a curva de eluição do fluoreto retido em presença de outras impurezas. Usou-se HNO_3 2M como eluente. Verifica-se que 80mL eluíram praticamente todo o fluoreto.

III.6.3 ALUMINA GRANULAR - CETESB AA02.

Fizeram-se experimentos usando alumina granular proveniente da CETESB e registrada em patente com a denominação AA02 CETESB.

As condições experimentais são análogas aos dos experimentos anteriores. A curva de retenção está na Figura 7, obtendo-se 2200mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Para verificação da reprodutibilidade, eluiu-se o fluoreto com NaOH 1M (Figura 8), lavou-se com água até pH 7-8. Iniciou-se o segundo ciclo percolando-se a solução de fluoreto. Notou-se que não houve retenção. O pré-tratamento desta alumina com HNO_3 1M resultou na cominuição dos grânulos, impedindo posterior trabalho em coluna.

III.6.4 CONCLUSÃO

Estes experimentos usando-se microesferas de alumina (Tecnologia IPEN) permitiram concluir que o suporte é eficiente para a remoção de fluoreto em águas. A máxima capacidade de troca se observa no primeiro ciclo, isto é, quando a alumina é usada pela primeira vez. Para a mesma coluna, a eficiência de remoção de fluoreto cai com o número de ciclos. Observa-se também que há solubilização do suporte, com conseqüente redução do diâmetro das microesferas, especialmente pela eluição com agentes ácidos, observando-se,

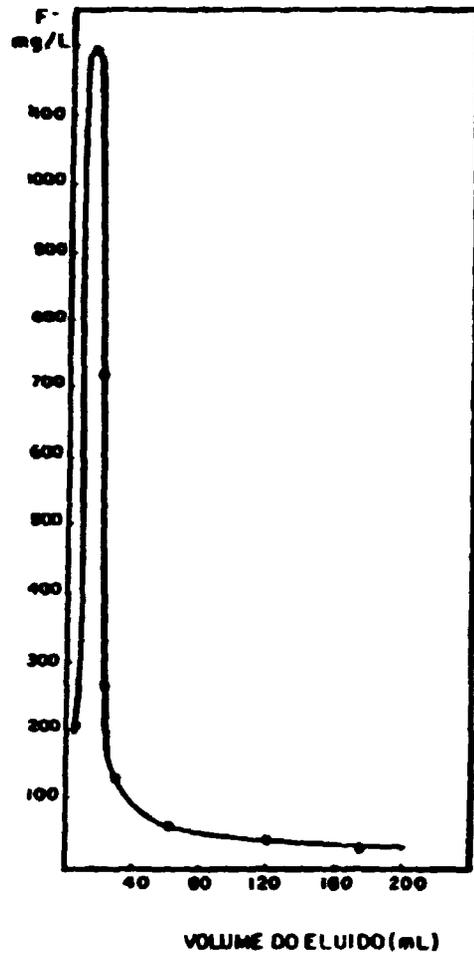
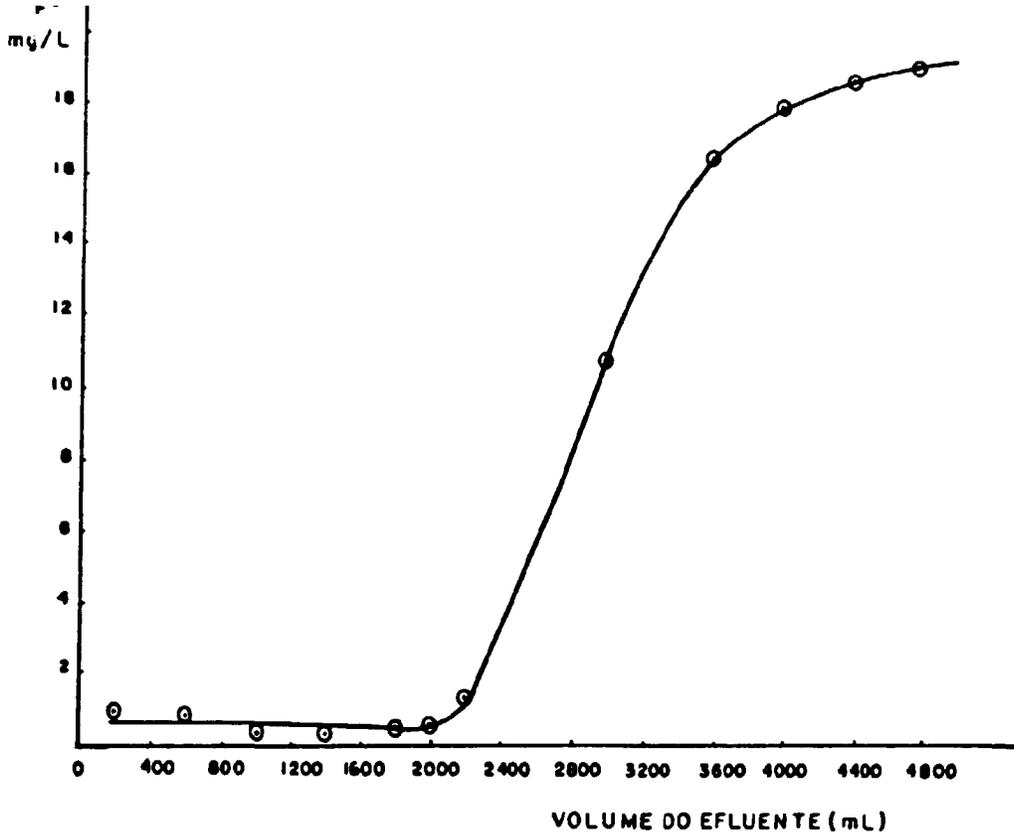


FIGURA 6

Eluição de fluoreto na presença
de Cd, Cu-II, Al, Mn-II,
Fe-III, Ca, U-VI em 10mL de
microesferas de alumina (0,59-
0,84mm)
Eluente - HNO₃ 2M



FIGRUA 7 - Retenção de fluoreto em 10mL de alumina granular CETESB A.A.02
Vazão - 1mL/min
Solução influente - 20,5mg/L pH 5,4

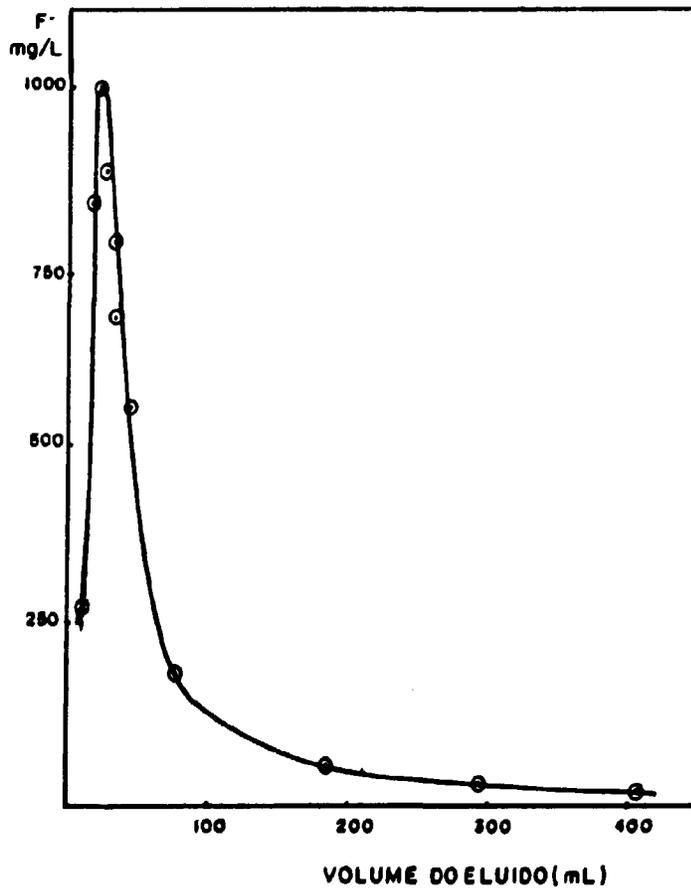


FIGURA 8 - Eluição de fluoreto em alumina CETESB A.A.02
Eluente - NaOH 1M

finalmente, o empacotamento do trocador na coluna.

No processo em que se usa NaOH 0,1M como eluente, praticamente não se observa a dissolução da alumina, porém, sabe-se que para a retenção de fluoreto na presença de outras impurezas o eluente não é eficiente para eluir os cátions retidos juntamente com o fluoreto, provocando o envenenamento do trocador.

A alumina granular CETESB apresentou resultados de retenção de fluoreto comparáveis às microesferas de alumina produzidas pelo IPEN, com a desvantagem de não suportarem um tratamento com ácido para o segundo ciclo. A alumina na forma de microesferas(IPEN) se comportou melhor neste aspecto.

Com relação à retenção de fluoreto na presença de outras impurezas pode-se dizer que estas causaram uma diminuição da capacidade de retenção, a qual pode ser atribuída à competição dos cátions.

III.7 ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

III.7.1 PRINCÍPIO DO MÉTODO

O óxido de zircônio (65) é um trocador inorgânico que se comporta como trocador aniônico ou catiônico. Apresenta carga nula a $\text{pH} = 6,05$ (101). Em meio ácido (pH abaixo do ponto isoelétrico), o polímero carregado positivamente é neutralizado por ânions trocáveis. As características como trocador aniônico são:

- A adsorção dos ânions diminui com o aumento do pH .
- Ânions polivalentes são mais fortemente adsorvidos do que ânions monovalentes.
- Complexos metálicos carregados negativamente são também adsorvidos.
- A capacidade do trocador é da ordem de 1 a 2 meq/g.
- AMPHLETT e colaboradores (5) propõem a seguinte série de afinidade em solução de 0,1N dos diferentes ânions a 25°C :



- Para ânions que interagem com o trocador formando complexos pode ocorrer elevada adsorção, como é o caso do fluoreto. Segundo FULLER (45), a capacidade de retenção para esse ânion é de 4 meq/g, atribuída ao fato de Zr(IV) ser fortemente complexado pelo íon fluoreto.

Em pH acima do ponto isoelétrico (6,05), o óxido hidroso de zircônio é carregado negativamente e tem característica de trocador catiônico. À medida que aumenta o pH aumenta a adsorção de cátions.

Sabendo-se que fluoreto é fortemente retido

pelo óxido de zircônio, o Brasil rico em minerais de zircônio (zircão) e sendo o IPEN um produtor, em escala piloto, de óxidos e outros compostos de zircônio, justifica-se o estudo deste trocador buscando atingir o objetivo desta tese.

III.7.2 PRODUÇÃO EXPERIMENTAL DE ÓXIDO DE ZIRCÔNIO.

O material empregado na preparação do óxido de zircônio é o hidróxido correspondente produzido no IPEN/CNEN/SP. A calcinação do hidróxido a 500°C em mufla por 1,5 horas após atingir a temperatura, forneceu o material que será experimentado.

O óxido de zircônio resultante é um pó fino. Embora ótimo retentor de fluoreto apresenta, porém, o mesmo inconveniente já descrito para a alumina, isto é, o empacotamento.

Para contornar este problema procurou-se um procedimento para conformar o óxido de zircônio em grãos. Algumas tentativas são descritas a seguir:

A- Misturou-se óxido de zircônio com álcool polivinílico (PVA) e carvão ativo granulado na proporção 5:2:2(m/m/m), respectivamente, umedeceu-se com água o suficiente para aglomerar o material. Secou-se em lâmpada infravermelho.

B- Misturou-se óxido de zircônio com isopor (poliestireno) dissolvido em benzeno na proporção 10:1(m/m) respectivamente. Secou-se sob lâmpada infravermelho e triturou-se o material seco.

C- Misturou-se óxido de zircônio com isopor dissolvido em benzeno na proporção 20:1(m/m), respectivamente. Secou-se o material sob lâmpada infravermelho. Triturou-se o material seco.

D- Misturou-se óxido de zircônio com ácido

fosfórico, 1 a 2 gotas para cada grama de óxido. Homogeneizou-se o material seco em almofariz e prensou-se na forma de pastilhas. Estas foram trituradas em pequenos grãos. O material tem boa resistência mecânica.

E- Repetiu-se a preparação descrita em D e secou-se sob raios infravermelhos, obtendo-se um material de boa resistência mecânica, triturado depois.

F- Misturou-se óxido de zircônio com metassilicato de sódio 0,5%(m/m) e algumas gotas de água. Homogeneizou-se em almofariz e prensou-se na forma de pastilhas. Estas são trituradas em pequenos grãos. O material é bastante resistente.

III.7.3 ENSAIOS DE RETENÇÃO DE FLUORETO EM ÓXIDOS DE ZIRCÔNIO

Estudou-se, inicialmente, a retenção de fluoreto em óxido de zircônio na forma de pó e pela técnica de batelada.

Dez mililitros de óxido de zircônio calcinado a 500°C durante 1,5h são colocados em um copo e adicionam-se alíquotas de 100 em 100mL da solução de 18,3mg/L em fluoreto, agitando-se durante 15 minutos. Deixa-se de repouso alguns minutos e separa-se o sobrenadante, o qual é filtrado em papel de filtro. Determina-se no filtrado a concentração de fluoreto. A curva de retenção encontra-se na Figura 9, observando-se um efluente de 5800mL menor ou igual a 1mg/L em fluoreto.

Fizeram-se experimentos empregando 10mL do mesmo óxido de zircônio, porém, neste caso, empregando-se o volume total (8 litros) de água fluoretada, adicionando-se impurezas tais como cálcio, alumínio, manganês, cádmio, ferro

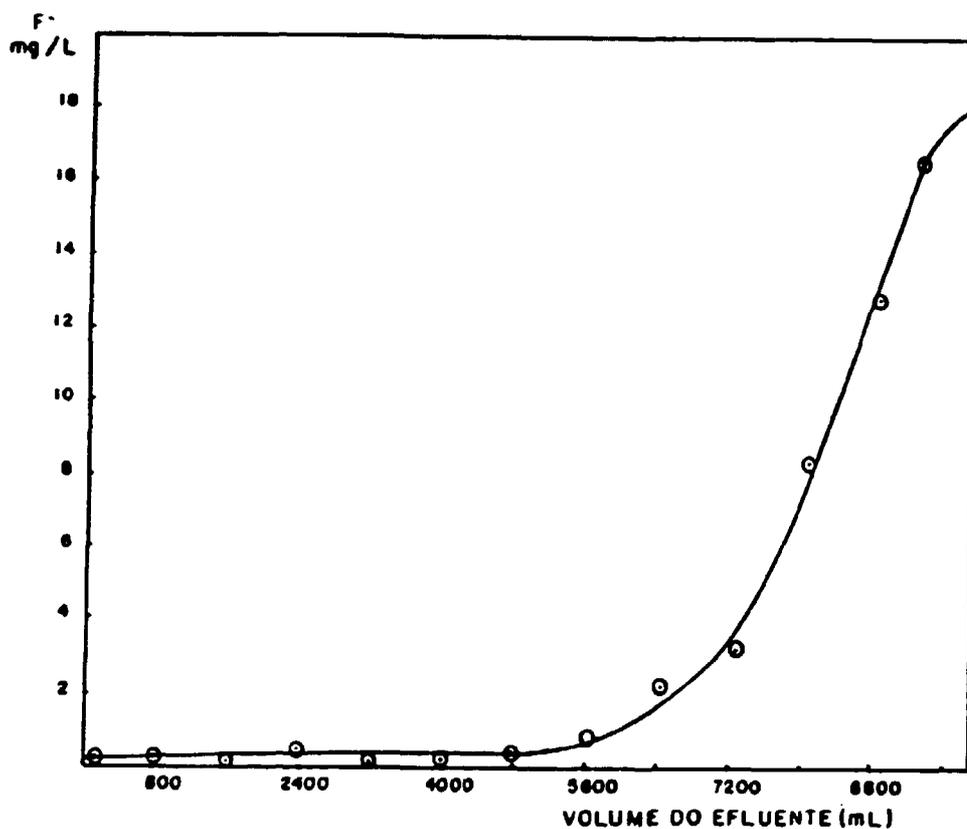


FIGURA 9

Retenção de fluoreto em 10mL de óxido de zircônio.

Técnica por batelada

Tempo de agitação - 15min por alíquota

Solução influente - 18,3mg/L pH 5,5

e urânio na concentração de aproximadamente mg/L e fluoreto na concentração $17,3\text{mg/L}$. Agitou-se por períodos de duas horas, uma hora e uma hora, retirando-se amostras correspondentes para as análises. Obtiveram-se os seguintes resultados: $1,85 - 1,28$ e $1,20 \text{ mg/L}$ em fluoreto, respectivamente. Após manter o sistema em repouso por seis dias, constatou-se que a concentração de fluoreto era reduzida para $0,81\text{mg/L}$.

Repetiu-se o experimento usando-se 5 litros de solução com a seguinte composição (mg/L): F(20,2), Cu-II(1,0), Al(1,2), Mn-II(1,2), Ca(1,1) e U-VI(0,8), $\text{pH}=5,4$ acertado com NH_4OH , agitando-se com 10mL de ZrO_2 durante duas horas. A análise do efluente revelou a composição (mg/L): F(0,8), Cu-II(0,1), Al(0,1), Mn-II(1,0), Ca(0,9), U-VI(0) e Zr(0) $\text{pH}=4,9$.

Fez-se a eluição com 250mL de $\text{NaOH } 2\text{N}$, sob agitação por 15min , à temperatura ambiental, encontrando-se no eluido 350mg/L em fluoreto.

Em seguida lavou-se o óxido de zircônio com água destilada para o segundo ciclo, notando-se que o material perdeu sua propriedade de trocador aniônico, pois o fluoreto não foi retido.

O mesmo óxido de zircônio foi submetido a uma calcinação a 500°C por uma hora e um tratamento com ácido diluído, com a finalidade de reativar o trocador. Mesmo com o óxido assim tratado, verificou-se que não ocorria a retenção do fluoreto.

Confirmada a retenção de fluoreto em óxido de zircônio na forma de pó, cujos inconvenientes para operação em colunas já foram mencionados, procurou-se conhecer o comportamento do mesmo ZrO_2 granulado segundo os procedimentos de preparação descritos em III.7.2. Usaram-se colunas contendo 10mL do óxido, procurando-se manter as mesmas condições em cada experimento. Obtiveram-se os

seguintes resultados:

item de preparação (ZrO ₂)	curva de retenção	Volume efluente (mL) com 4mg/L em fluoreto
III.7.2A	Fig.10A	500
III.7.2B	Fig.10B	800
III.7.2C	Fig.10C	1600
III.7.2D	-	não houve retenção
III.7.2E	-	não houve retenção
III.7.2F	-	não houve retenção

III.7.4 ESTUDO DE ELUIÇÃO EM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO

Procurou-se escolher um eluente adequado para o fluoreto. Para o óxido de zircônio granulado com isopor (III.7.2C) carregado com fluoreto usou-se NaOH 2M, como eluente (Figura 11). Embora consiga-se eluir bem, constatou-se que o óxido não mais retém fluoreto no segundo ciclo.

Pode-se eluir também o fluoreto retido no óxido de zircônio com NH₄OH 2M. Adicionam-se alíquotas, 20mL do eluente, mantendo a agitação durante 15 minutos após cada adição. Após alguns minutos filtra-se o sobrenadante e faz-se a determinação do íon fluoreto. Uma eluição tipo é vista na Figura 12.

III.7.5 CONCLUSÃO

Embora a literatura mencione que óxido de zircônio é excelente retentor de fluoreto, fato comprovado nesta tese, experimentalmente encontram-se várias dificuldades, principalmente o problema de empacotamento da coluna.

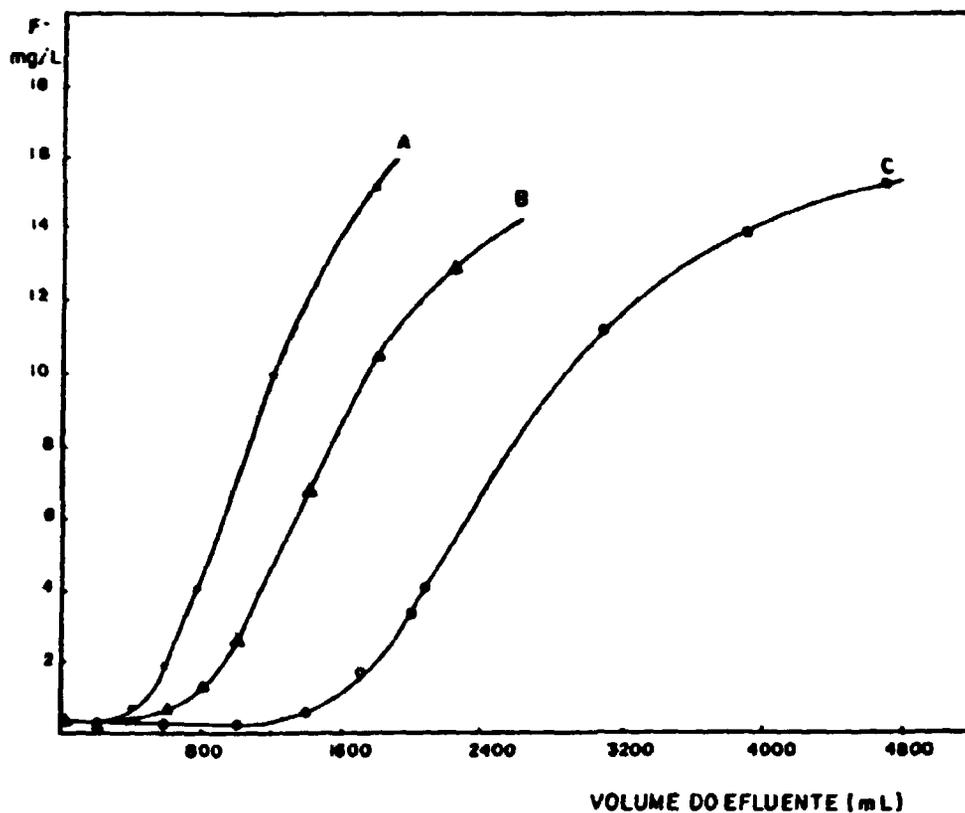


FIGURA 10

Retenção de fluoreto em 10mL de trocador

Vazão - 1mL/min

Solução influente - ~20mg/L pH 5-6

Curva A - trocador: ZrO_2 + PVA + carvão ativo (5:2:2)
(m:m:m)

Curva B - trocador: ZrO_2 + 10% isopor (benzeno)

Curva C - trocador: ZrO_2 + 5% isopor (benzeno)

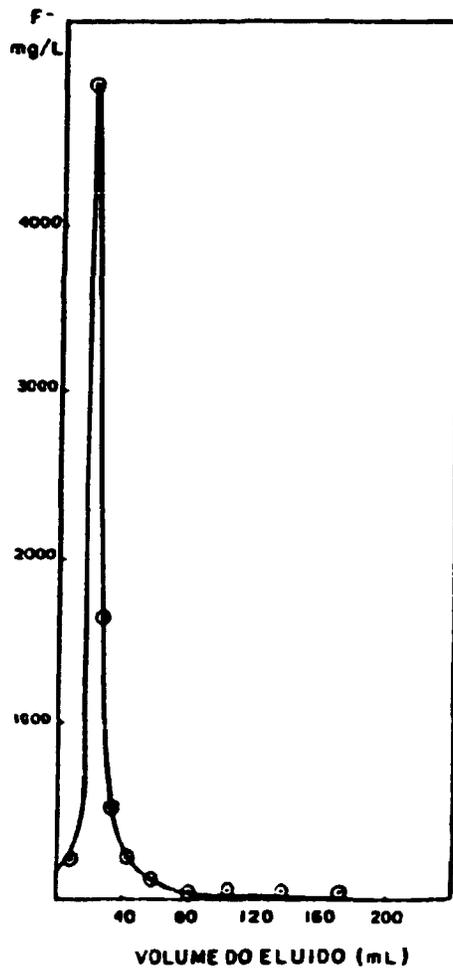


FIGURA 11 - Eluição de fluoreto em ZrO_2 + 5% isopor (benzeno)
Coluna com 10mL de suporte
Eluente - NaOH 2M

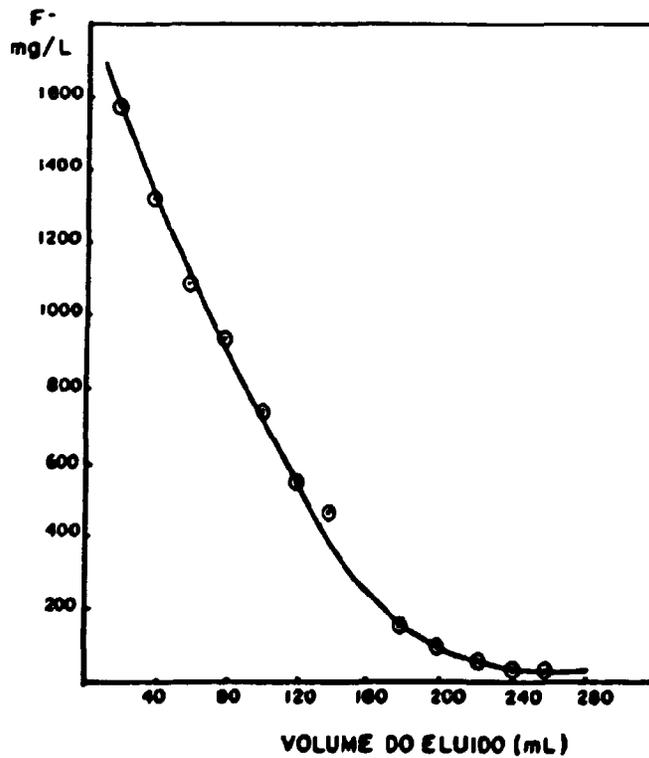


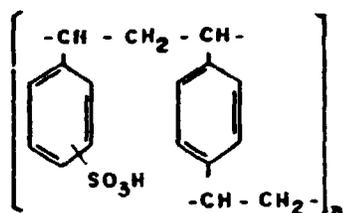
FIGURA 12 - Eluição de fluoreto em ZrO_2 pó em batelada
Eluente - NH_4OH 2M

Procurou-se aqui preparar óxido de zircônio granulado por várias técnicas (III.7.2A a F) para uso em coluna. O óxido granulado obtido com auxílio de poliestireno dissolvido em benzeno na proporção 20:1(m/m) foi o único que apresentou resultado razoável, principalmente no primeiro ciclo. Porém, num segundo ciclo não foi possível reter fluoreto.

III.8 FORMAÇÃO DE ÓXIDO HIDROSO EM RESINAS CATIÔNICAS

III.8.1 PRINCÍPIO DO MÉTODO

Existe no mercado uma variedade de trocadores iônicos com diferentes estruturas e grupos funcionais. As resinas catiônicas, Dowex 50, Amberlite IR-120 e Lewatit S-100, empregadas no presente trabalho apresentam como fórmula estrutural o polímero (69):



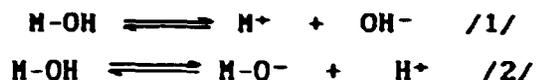
O radical $-\text{SO}_3\text{H}$ é o grupo funcional, ocorrendo nele a troca de cátions com o íon hidrogênio segundo o equilíbrio:



A idéia desse trabalho é reter nessa resina cátions como Al^{3+} , TR^{3+} (elementos de terras raras), Fe^{3+} e Zr^{4+} , seguidos por um tratamento com hidróxido de sódio ou amônio, precipitando sobre a resina o correspondente óxido hidroso. Supõe-se que o mesmo venha se comportar como um trocador inorgânico, com a vantagem de se apresentar como partículas discretas para uso em colunas.

As propriedades de adsorção dos óxidos hidrosos são conhecidas há muitos anos e pode-se afirmar que a adsorção é essencialmente por troca iônica. Esses trocadores apresentam um interesse particular, principalmente por comportarem-se como trocadores aniônicos e catiônicos. Geralmente são substâncias anfotéricas e sua dissociação pode

ser representada esquematicamente da seguinte maneira (101):



a reação /1/ indica propriedade de troca aniônica e é favorecida em pH baixos; a reação /2/ indica a característica de trocador catiônico e é favorecida por pH alto.

Os trocadores inorgânicos de interesse para esse trabalho são os óxidos hidrosos de alumínio, ferro, zircônio e elementos de terras raras.

III.8.2 SÍNTESES DOS ÓXIDOS HIDROSOS SUPTADOS EM RESINA CATIONICA

Baseando-se na hipótese de que os óxidos hidrosos depositados na resina comportam-se como trocadores inorgânicos, fizeram-se estudos para a síntese dos óxidos hidrosos de Al-III, TR-III, Fe-III e Zr-IV e os ensaios destes materiais como prováveis trocadores para o íon fluoreto.

Estudou-se mais detalhadamente o óxido hidroso de alumínio, principalmente quanto à preparação e caracterização do suporte.

Nos primeiros experimentos empregaram-se as resinas catiônicas Dowex 50W-X12 (50-100mesh) e a Amberlite IR-120. Para ambas seguiu-se o mesmo procedimento. Saturou-se a resina com alumínio percolando-se pela coluna uma solução de aproximadamente 6g/L. Construíram-se as curvas de quebra correspondentes (Figura 13 e 14) pelas quais se observa a saturação da resina. O método analítico para a determinação da concentração de alumínio está mencionada no Apêndice II.

A resina saturada com alumínio e lavada com

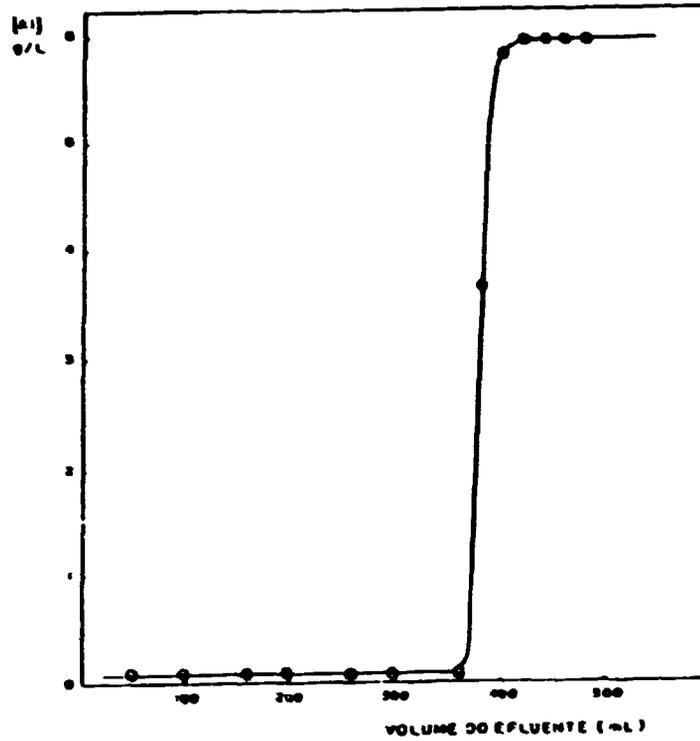


FIGURA 13 - Curva de quebra. Retenção de alumínio em 100mL de resina Dowex 50W-X12 50-100mesh
Solução influente - 6g/L em alumínio

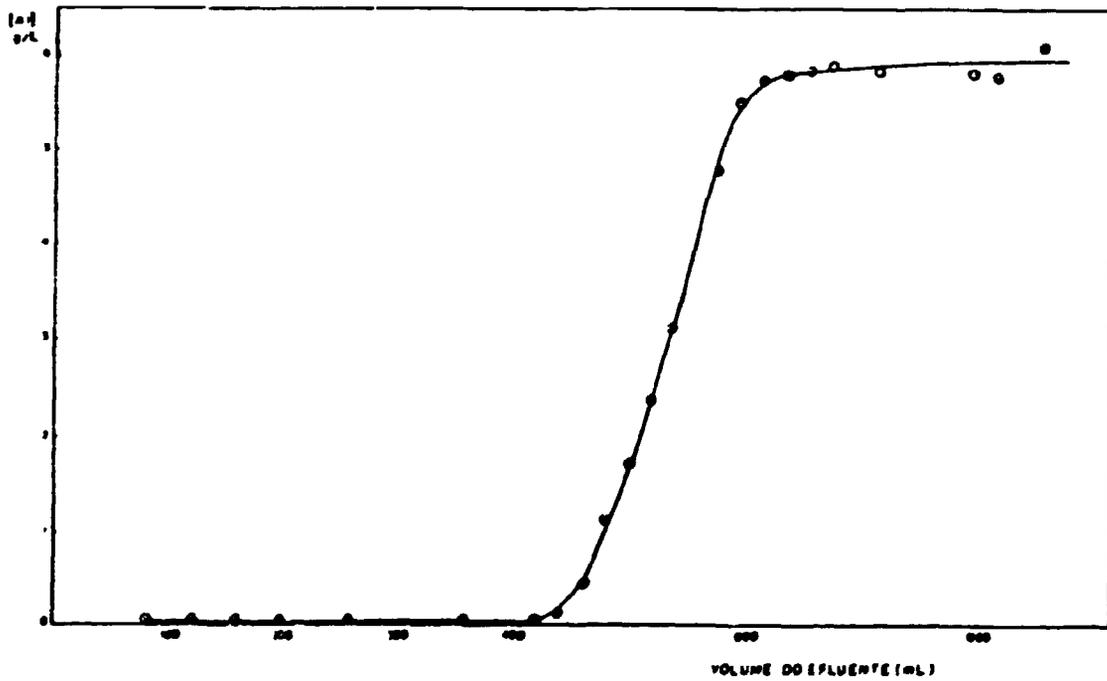


FIGURA 14 - Curva de quebra. Retenção de alumínio em 150mL de resina Amberlite IR-120
Solução influente - 6g/L em alumínio

água até eliminação total do alumínio excedente é tratada com hidróxido de sódio ou de amônio, em copo, sob agitação e com constante controle do pH. A finalidade é obter, na superfície dos grãos da resina, uma camada de hidróxido de alumínio que deverá comportar-se como trocador inorgânico.

Os hidróxidos de sódio ou amônio são adicionados de 2 em 2mL sobre a resina carregada na forma alumínio, sob agitação constante até o pH estabilizar-se. Com os correspondentes pHs e volumes de hidróxido adicionados constroem-se as curvas potenciométricas. A partir delas é possível estabelecer o volume de hidróxido necessário para reagir com o alumínio retido na resina.

Na Figura 15 tem-se a curva correspondente à titulação de 10mL da resina Amberlite IR-120 (forma alumínio) com NH_4OH 0,5M. Verificou-se que 20mL de NH_4OH 0,5M são suficientes para reagir com todo alumínio na resina.

Fez-se a titulação com NaOH 0,5M sobre outra aliquota da resina, atingindo a reação final aos 14mL de NaOH (Figura 16).

Na Figura 17 o mesmo procedimento é seguido para 10mL da resina Dowex 50W-X12, empregando NH_4OH 0,5M, com saturação aos 34mL. Para outra aliquota da resina e NaOH 0,5M a saturação ocorre aos 34mL (Figura 18).

O fato de se adicionar hidróxido sobre a resina na forma alumínio e ocorrer variação do pH após um certo tempo de contato permite afirmar que está ocorrendo reação do alumínio com o hidróxido. Supõe-se que dependendo da maneira como é feita a adição do hidróxido o precipitado depositado nos grãos da resina pode ocorrer em diferentes formas estruturais, as quais, certamente, deverão apresentar diferentes comportamentos de retenção iônica.

Por isso, pensou-se em adicionar rapidamente o hidróxido, ou seja, adicionar de uma só vez o volume de

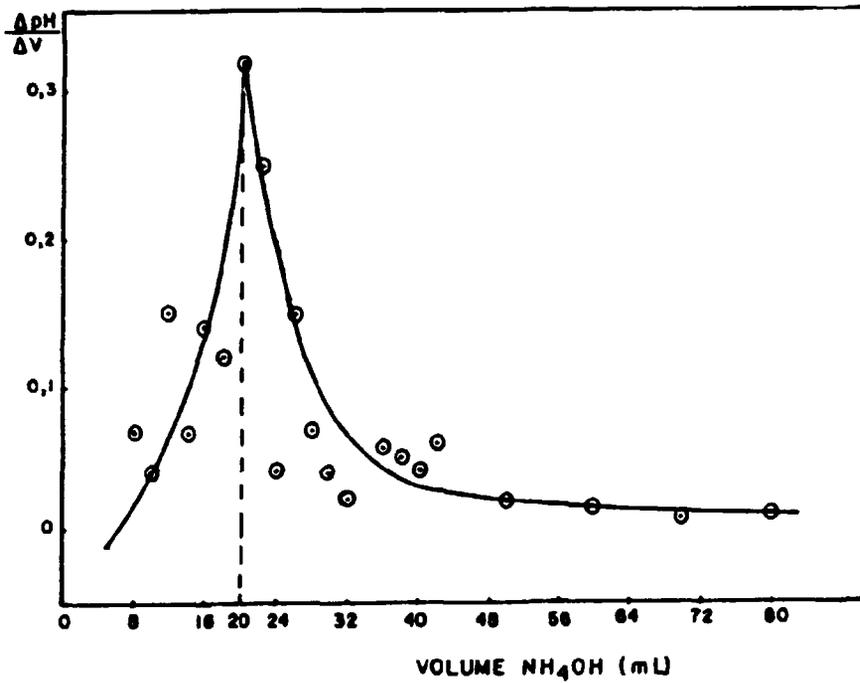


FIGURA 15 - Variação do pH pela adição do NH_4OH 0,5M em 10mL de resina Amberlite IR-120 forma alumínio

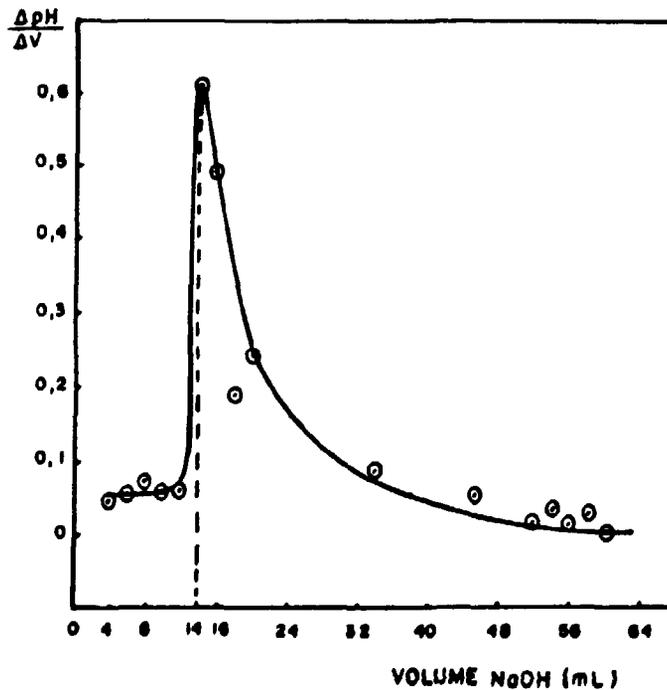


FIGURA 16 - Variação do pH pela adição de $NaOH$ 0,5M sobre 10mL de resina Amberlite IR-120 forma alumínio

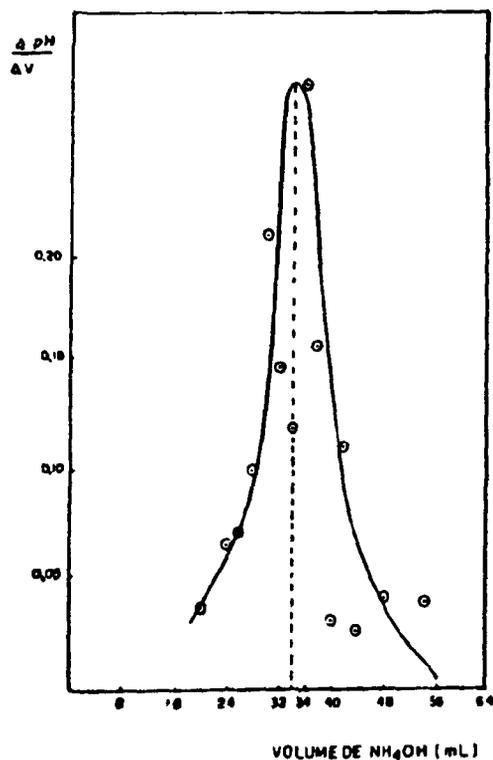


FIGURA 17 - Variação do pH pela adição de NH_4OH 0,5M em 10mL de resina Dowex 50W-X12 forma alumínio

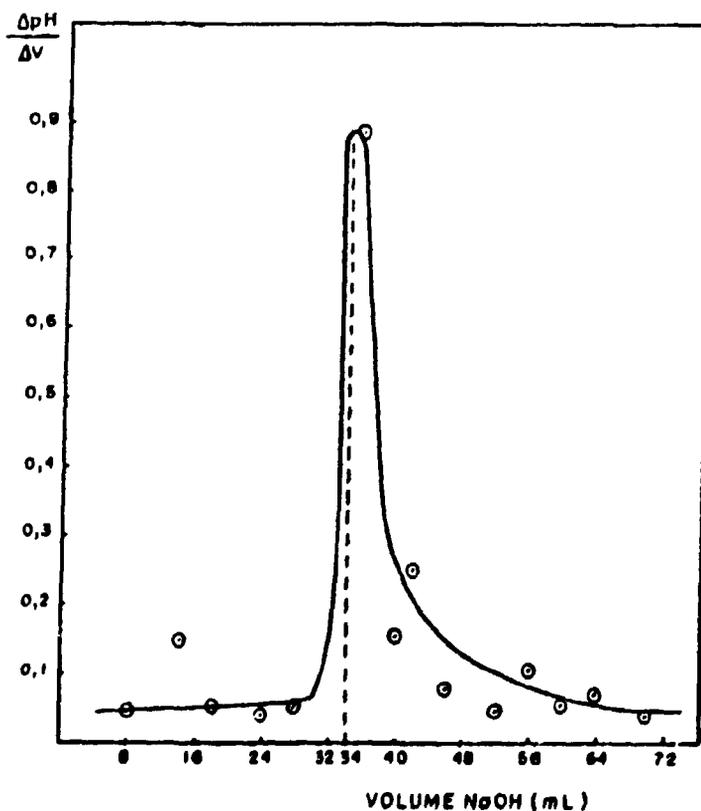


FIGURA 18 - Variação do pH pela adição de $NaOH$ 0,5M em 10mL de resina Dowex 50W-X12 forma alumínio

hidróxido estabelecido, sob agitação, até o pH tornar-se constante, ou adicionar lentamente pequenas frações do hidróxido, agitando-se após cada adição, até pH constante. O processo é repetido até completar o volume total de hidróxido estabelecido pelas curvas potenciométricas. Executou-se esse experimento para as resinas Dowex 50W-X12 e Amberlite IR-120. Trataram-se oito partidas de resina na forma alumínio para a deposição do correspondente óxido hidroso:

A- Dowex 50W-X12 forma alumínio

	Hidróxido	Adição
A1	NH ₄ OH	lenta
A2	NH ₄ OH	rápida
A3	NaOH	lenta
A4	NaOH	rápida

B- Amberlite IR-120 forma alumínio

	Hidróxido	Adição
B1	NH ₄ OH	lenta
B2	NH ₄ OH	rápida
B3	NaOH	lenta
B4	NaOH	rápida

As resinas assim preparadas são submetidas à análise termogravimétrica para caracterização do óxido hidroso, como descrito no item III.8.3.

Para os demais cátions(Fe³⁺, TR³⁺, Zr⁴⁺), a precipitação dos hidróxidos sobre os grãos da resina é realizada seguindo o mesmo procedimento, mas usando-se somente NH₄OH 0,5M.

Para preparar o óxido hidroso de ferro-III carrega-se a resina com Fe³⁺ percolando uma solução de 6g/L até saturação. Lava-se com água destilada até eliminação completa do Fe³⁺ em excesso. Transfere-se a resina para um copo e adicionam-se sucessivamente aliquotas de NH₄OH 0,5M, sob agitação, até leve excesso, mantendo-se o sistema alcalino. Lava-se com água até eliminação completa do excesso

de NH_4OH . Volumes de dez mL desse material são submetidos a experimentos para retenção do íon fluoreto. Por questão de simplificação o material assim preparado será denominado R- $\text{Fe}(\text{OH})_3$, significando óxido hidroso férrico nos grãos da resina catiônica.

O mesmo procedimento é seguido para o zircônio e terras raras. Para cada um deles usa-se a mesma representação, ou seja, R- $\text{TR}(\text{OH})_3$, R- $\text{Zr}(\text{OH})_4$ respectivamente; para o alumínio a representação é R- $\text{Al}(\text{OH})_3$. R representa a resina catiônica.

Para a preparação do suporte com os elementos de terras raras, empregou-se, na percolação, uma solução de aproximadamente 6g/L de cloretos mistos de terras raras.

III.8.3 CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE CONTENDO ÓXIDO HIDROSO.

Para conhecer melhor as propriedades das várias resinas usadas neste trabalho, nas várias formas, fez-se um estudo de caracterização empregando-se as técnicas de difração por raios-X, observação microscópica e análise termogravimétrica. Por meio desta última pretende-se, também, estabelecer a temperatura ideal para a secagem da resina, sem que a mesma tenha destruída sua estrutura, para posteriores estudos de retenção do íon fluoreto.

Para caracterização usaram-se os seguintes suportes: Dowex 50W-X12 forma H^+ e Al^{3+} , Amberlite IR-120 forma H^+ e Al^{3+} e os correspondentes óxidos hidrosos (A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3 e B4) descritos no item anterior.

As análises termogravimétricas foram realizadas sob atmosfera de ar com velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura variando da ambiental até 900°C . Os gráficos resultantes para a resina Amberlite IR-120 encontram-se nas Figuras 19 a 24. Para a resina Dowex 50W-X12, obtiveram-se curvas semelhantes às da resina Amberlite

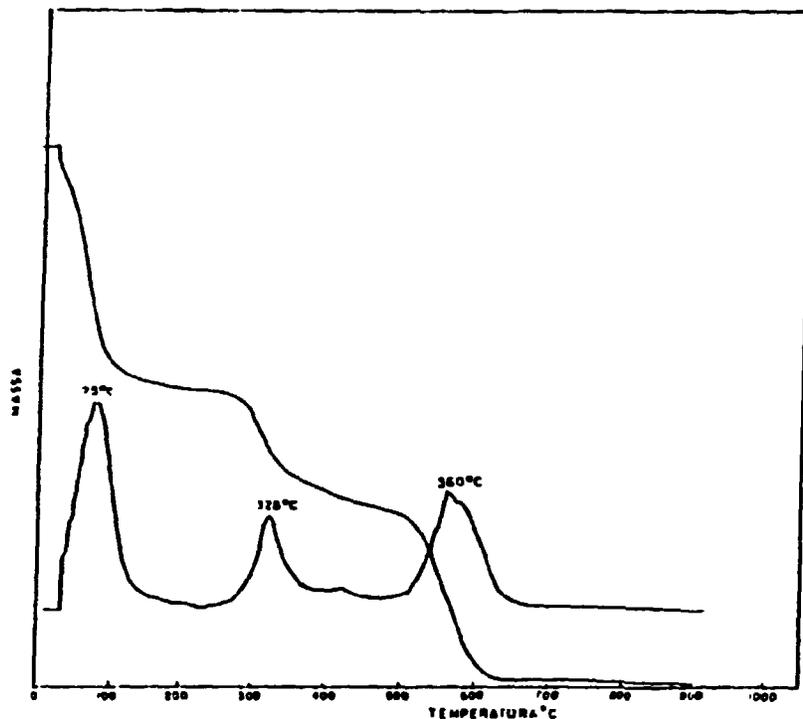


FIGURA 19 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) da resina Amberlite IR-120 na forma hidrogênio.

perda de massa: 20-200°C - 45,07%
 200-450°C - 21,87%
 450-800°C - 32,27%
 Resíduo a 900°C - 0,8%
 massa inicial - 7,5mg secada ao ar

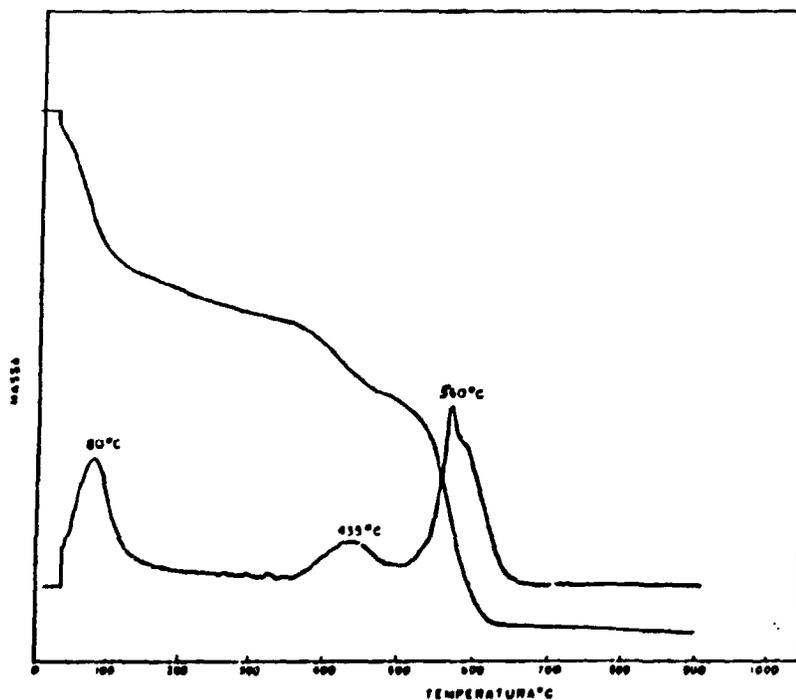


FIGURA 20 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) da resina Amberlite IR-120 na forma alumínio.

perda de massa: 20-300°C - 38,3%
 300-450°C - 12,98%
 450-800°C - 45,74%
 Resíduo a 900°C - 4,98%
 Massa inicial - 7,83mg secada ao ar

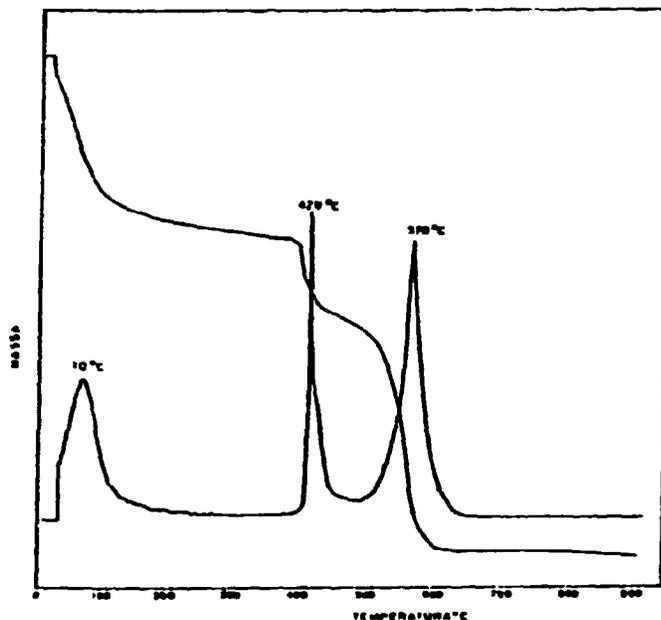


FIGURA 21 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) da resina Amberlite IR-120 na forma $Al(OH)_3$ obtida pela adição lenta de NH_4OH 0,5M sob a resina na forma Alumínio.

perda de massa: 20-300°C - 33,61%
 300-460°C - 16,75%
 460-900°C - 43,98%
 Resíduo a 900°C - 5,66%
 massa inicial - 8,30mg secada ao ar

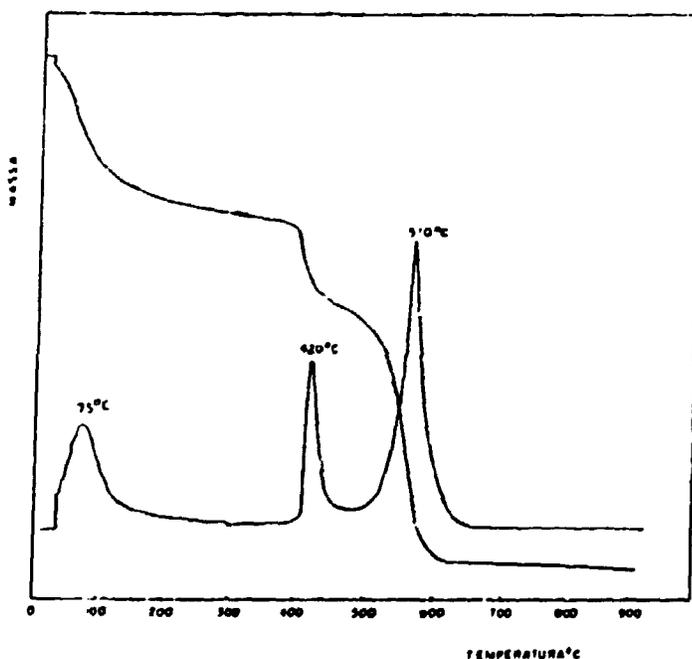


FIGURA 22 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) da resina Amberlite IR-120 na forma $Al(OH)_3$ obtida pela adição rápida de NH_4OH 0,5M sob a resina na forma Alumínio.

Perda de massa: 20-300°C - 28,42%
 300-470°C - 17,82%
 470-900°C - 48,68%
 Resíduo a 900°C - 5,28%
 massa inicial: 8,34mg secada ao ar

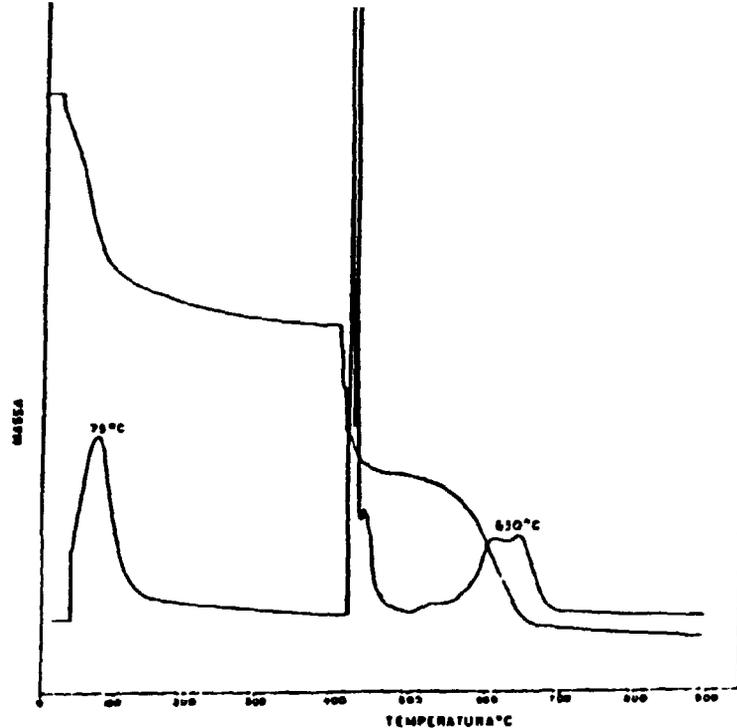


FIGURA 23 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) da resina Amberlite IR-120 na forma $Al(OH)_3$ obtida pela adição lenta de NaOH 0,5M sob a resina na forma Alumínio.

Perda de massa: 20-400°C - 39,15%
 400-500°C - 25,73%
 500-890°C - 25,6
 residuo a 890°C - 9,51%
 massa inicial: 8,20mg secada ao ar

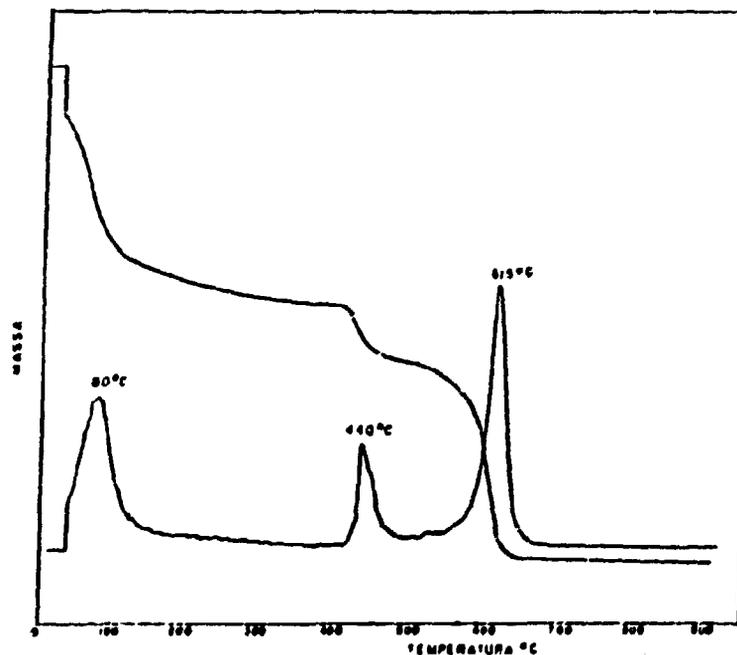


FIGURA 24 - Análise termogravimétrica (TG e DTG) da resina Amberlite IR-120 na forma $Al(OH)_3$ obtida pela adição rápida de NaOH 0,5M sob a resina na forma Alumínio.

Perda de massa: 20-400°C - 42,93%
 400-500°C - 10,84%
 500-800°C - 35,4%
 residuo a 800°C - 11,02%
 massa inicial: 7,71mg secada ao ar

IR-120, sendo desnecessário a apresentação das figuras.

De certa forma os gráficos apresentam semelhança entre si. Pode-se verificar que a perda de massa ocorre em três pontos bem estabelecidos. Faz-se identificação do gas liberado nestes pontos, por testes qualitativos em papel de filtro, como mencionado no Apêndice II. Constatou-se assim que o primeiro pico (70-80°C) equivale à perda de água. O segundo pico corresponde à liberação de CO₂, entre 325 e 445°C, e o terceiro pico entre 565-800°C corresponde à liberação de SO₂.

Na Tabela III.2 estão os resíduos resultantes da análise termogravimétrica correspondente ao alumínio depositado na resina. Nota-se que a taxa dos resíduos da resina Dowex 50W-X12 é, de um modo geral, superior à da Amberlite IR-120.

No estudo realizado por difração de raios-X usando-se uma câmara de Günier constatou-se que todos os espectros resultantes correspondiam a um material de espécie amorfa, inclusive para as resinas na forma de hidróxidos tratadas a 250°C.

Ao observar os grãos das resinas no microscópio Leitz Wetzlar, com aumento de aproximadamente 150 vezes, constatou-se que a maioria delas apresentava partículas vitrificadas semelhantes à resina original; outras, porém, tinham aspecto esbranquiçado em alguns grãos, tornando-os opacos, como é o caso da resina na forma Al(OH)₃ obtida pela adição rápida de hidróxido de amônio. Na resina em que o Al(OH)₃ foi obtido com NaOH adicionado de uma só vez, os grãos eram praticamente opacos.

Levando-se em consideração os estudos pela análise termogravimétrica, Difração de raios-X e a observação microscópica, pode-se dizer que não foram observadas diferenças acentuadas entre as resinas. Desta forma, optou-se em iniciar os estudos de retenção do ion fluoreto com a

TABELA III.2

RESÍDUO DAS RESINAS A 900°C (ANÁLISE TG)

forma da Resina	R e s í d u o (%)	
	Dowex 50W-X12	Amberlite IR-120
Hidrogênio	0,29	0,80
Alumínio	5,63	4,98
Al(OH) ₃ adição lenta de NaOH	14,37	9,51
Al(OH) ₃ adição rápida de NaOH	13,99	11,02
Al(OH) ₃ adição lenta de NH ₄ OH	3,80	5,66
Al(OH) ₃ adição rápida de NH ₄ OH	4,35	3,28

resina Amberlite IR-120 na forma de hidróxido de alumínio obtido pela adição rápida de NH_4OH e a mesma tratada em mufla a 200 e 250°C por uma hora após atingir a temperatura desejada. Submeteu-se, também, a ensaios a resina R-Al(OH)_3 obtida pela adição rápida do NaOH , onde os grãos se apresentam opacos.

III.8.4 ESTUDOS DE RETENÇÃO DO ÍON FLUORETO EM ÓXIDOS HIDROSOS SUPORTADOS EM RESINA CATIONICA

Para estes estudos usaram-se as resinas Amberlite IR-120 e Lewatit S-100, de propriedades semelhantes, nas formas dos óxidos hidrosos de alumínio, ferro, terras raras e zircônio.

Para os ensaios de retenção do íon fluoreto seguiu-se sempre o mesmo procedimento. Empregam-se 10mL de resina na forma R-M(OH)_x onde M é o cátion metálico em estudo numa coluna de diâmetro interno 8mm e altura 30cm. A percolação da solução é feita com auxílio de uma bomba peristáltica acoplada a um coletor de frações. A concentração de fluoreto foi analisada quantitativamente pelo eletrodo sensível a íons. A concentração da solução influente de fluoreto foi preparada em torno dos 20mg/L (item III.4.2). As demais condições experimentais estão mencionadas no item III.5.

Percolou-se pelo suporte R-Al(OH)_3 , R representando a resina cationica Lewatit S-100, uma solução de fluoreto de 19 mg/L, com vazão de 1mL/min. Para cada alíquota de efluente determinou-se a concentração de fluoreto pelo eletrodo sensível. Construiu-se a curva de retenção (curva de quebra) representada na Figura 25, observa-se que aos 500mL de efluente tem-se uma concentração menor ou igual a 1mg/L para o fluoreto.

Na Figura 26 encontra-se o resultado para a

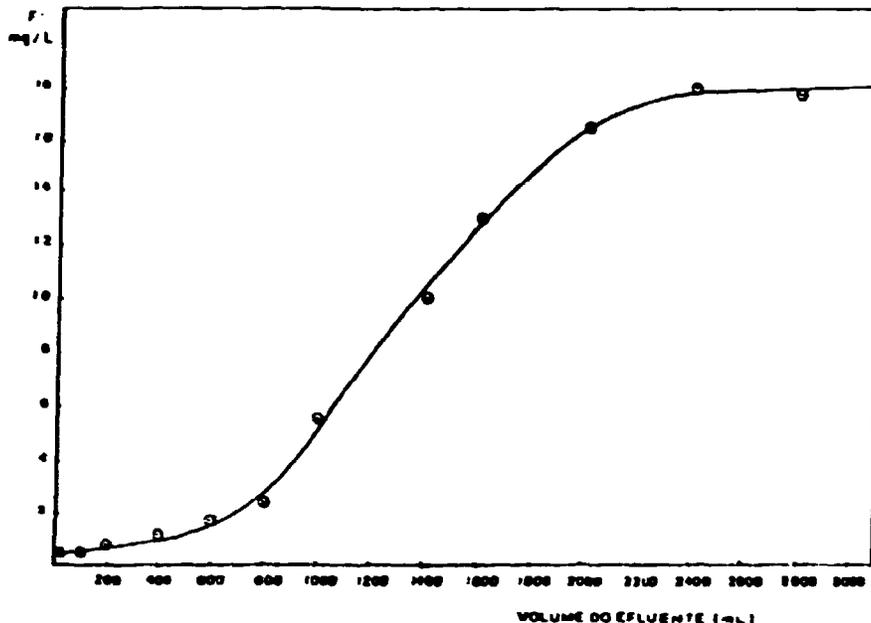


FIGURA 25 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina R-Al(OH)₃.
 (R=Lewatit S-100)
 Vazão - 1mL/min
 Solução influente - 19mg/L pH 5,3

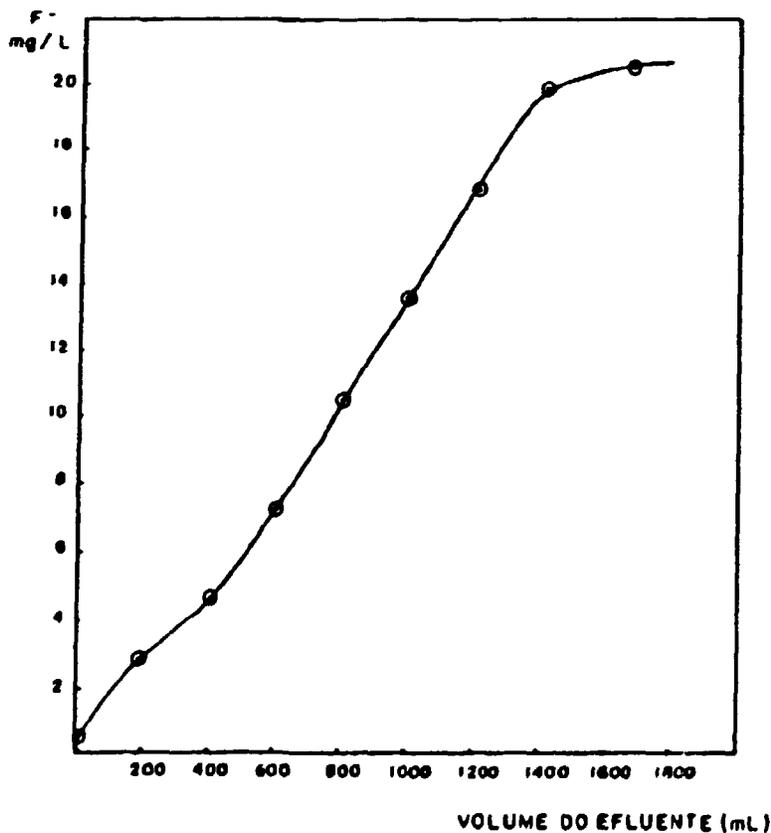


FIGURA 26 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina R-Al(OH)₃
 obtida pela adição rápida de NaOH. (R=Amberlite
 IR-120)
 Vazão - 1mL/min
 Solução influente - 21,1mg/L pH 5,4

retenção de fluoreto usando-se o óxido hidroso de alumínio em resina Amberlite IR-120 obtido pela adição rápida de NaOH.

O mesmo procedimento é seguido para as demais resinas. Para a resina na forma $R-TR(OH)_3$ (R - resina catiônica Amberlite IR-120) percola-se uma solução influente de fluoreto de 18,8mg/L nas condições experimentais mencionadas no item III.5. Pela Figura 27 nota-se que, apesar de ocorrer uma certa retenção, em nenhum volume a solução apresentou concentração menor ou igual a 1mg/L.

Em 10mL da resina na forma $R-Fe(OH)_3$ (R - resina Amberlite IR-120) percolou-se uma solução de 20,7mg/L, observando-se que não ocorreu retenção significativa do íon fluoreto.

Em 10mL da resina $R-Zr(OH)_4$ (R - Lewatit S-100) percolou-se uma solução de 21,2mg/L nas condições experimentais mencionadas no item III.5. Verificou-se que a retenção não é adequada para o objetivo desse trabalho.

Para experimentos da retenção do íon fluoreto, pensou-se, também, em fazer testes com a resina modificada e tratada em diferentes temperaturas. Porém esse tratamento não deve destruir a resina na sua estrutura básica, isto é, não se deve perder CO_2 e SO_2 . Pelos gráficos da análise termogravimétrica observa-se que a temperatura ideal está entre 200-300°C.

Experimentos empregando a resina catiônica com $Al(OH)_3$ depositado em seus grãos e secada a 200°C por uma hora em mufla mostraram que somente 100mL do efluente apresentam concentração igual ou inferior a 1mg/L (Figura 28).

O mesmo tipo de experimento foi realizado com a resina $R-Fe(OH)_3$ e secada a 200°C em mufla por uma hora, observando que a retenção é baixa.

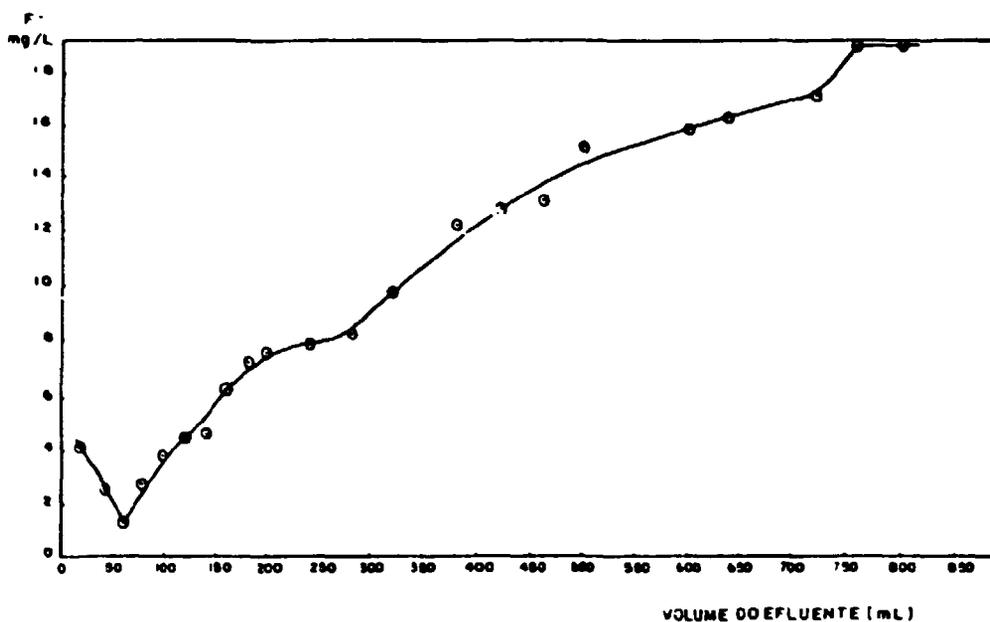


FIGURA 27 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina R-TR(OH)₃.
 (R=Amberlite IR-120)
 Vazão - 1mL/min
 Solução influente - 18,8mg/L pH 5,3

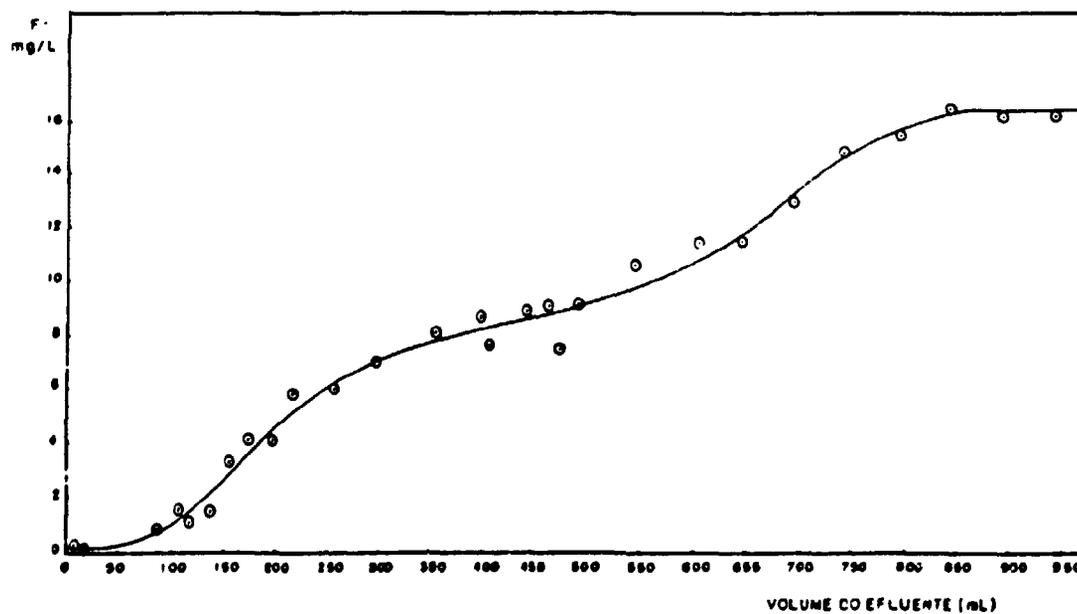


FIGURA 28 - Retenção de fluoreto em 10mL de R-Al(OH)₃ calcinada a 200°C. (R=Amberlite IR-120)
 Vazão - 1mL/min
 Solução influente - 18mg/L pH 5,5

III.8.5 CONCLUSÃO

Esperava-se, baseado em fundamentos teóricos, que os óxidos hidrosos nos grãos da resina se comportassem como trocadores inorgânicos, sendo os mesmos eficientes retentores para ion fluoreto, principalmente o óxido hidroso de zircônio. Este, conforme dados da literatura, na forma de pó, tem retenção de 4meq de F/mL. Para o óxido hidroso de alumínio a capacidade de retenção é de 2meq/mL. Experimentalmente constatou-se que apenas o óxido hidroso de alumínio apresentou alguma retenção do ion fluoreto. Os óxidos hidrosos de zircônio, ferro e terras raras, suportados em resina catiônica forte, conforme já descrito, apresentaram retenção de fluoreto insignificante.

Para o óxido hidroso de alumínio suportado em resina catiônica, obteve-se um volume de efluente de 500mL (para 10mL de resina) com concentração de fluoreto menor que 1mg/L, considerado por nós como não satisfatório. Mesmo os óxidos hidrosos em suporte de resina tratados termicamente à 200°C apresentaram retenção insignificante.

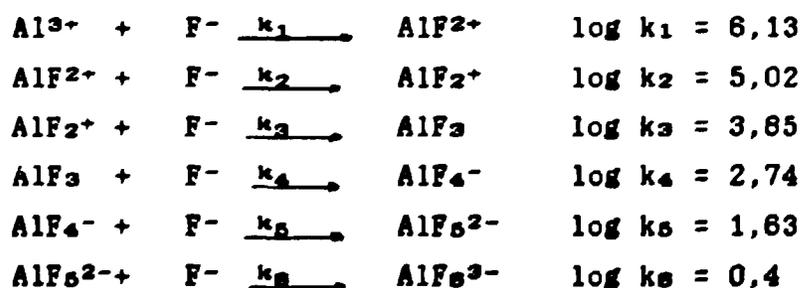
III.9 SAIS METÁLICOS DE RESINAS CATIONICAS

III.9.1 PRINCÍPIO DO MÉTODO

Sabe-se que o ion fluoreto é capaz de formar complexos com vários cátions. Procurou-se explorar esta propriedade de alguns cátions fixando-os previamente em resina cationica tipo forte, isto é, procurou-se usar o sal insolúvel correspondente e usar a resina em coluna. Selecionaram-se previamente os cátions alumínio-III, ferro-III, zircônio-IV, cálcio-II, magnésio-II e terras raras-III para a realização dos experimentos.

Para o alumínio, BROSSET e ORRING e KLEINER (93) mostraram que as espécies complexas formadas entre Al^{3+} e F^- , compreendidas entre AlF_2^+ e AlF_6^{3-} podem existir em soluções aquosas. LACROIX (93) indica a presença dos complexos AlF_2^+ , AlF_3 e AlF_6^{3-} em solução quando se realiza titulação, com base, de soluções de alumínio contendo fluoreto. CAGLIOTI (93) indica que soluções diluídas de fluoreto de alumínio contem os ions AlF_4^- e $Al_2F_6^{3-}$ bem como AlF_3 e AlF_5^{2-} . Outros trabalhos (93) mostram, também, a existência de fluoretos básicos de alumínio de fórmula geral $Al_{2+x}(OH)_xF_{3x}$, onde x varia de 0,4 a 14,0.

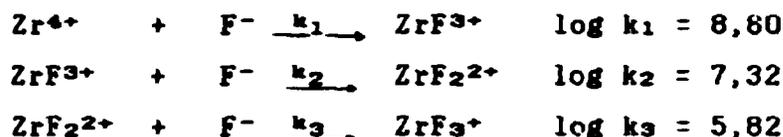
As constantes de equilibrio das diversas espécies entre fluoreto e o alumínio (93) são:



Condições: 0,53M KNO_3 ou NH_4NO_3 $pK = 19,77$

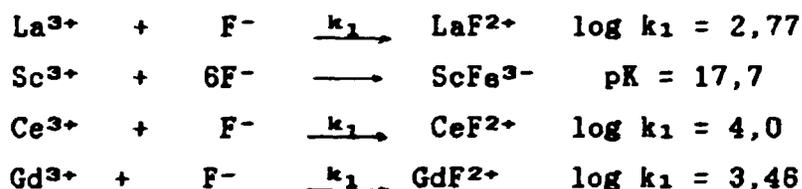
Para o zircônio, CONNICK e McVEY (93) mostraram que para o sistema F⁻-Zr(IV), mesmo em soluções diluídas como HF 8x10⁻³M encontram-se as espécies ZrF₃⁺ e à medida que aumenta a relação F⁻/Zr outras espécies, isto é, ZrF₂²⁺, ZrF₃⁺, ZrF₄, ZrF₅⁻ e ZrF₆²⁻, vão se formando.

Constantes de equilíbrio para alguns complexos de zircônio e fluoreto (104):



$$pK = 21,94$$

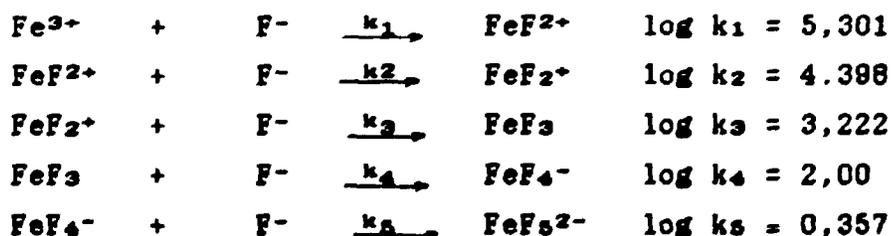
Para os elementos das terras raras encontram-se na literatura (104,93) as seguintes constantes de equilíbrio:



Para concentrações abaixo de 10⁻³M Ce³⁺ e 7x10⁻³M HF, o fluoreto de cério não precipita e 20% de cério III em solução são associados ao fluoreto como CeF²⁺.

BROSSET e GUSTAVER (93), BABBO e KLEINER (93) e DODGEN ROLLEFSON (93) verificaram que o íon férrico forma a série de complexos adicionando de um a seis íons F⁻, em solução.

Constantes de equilíbrio para os diversos complexos do íon férrico (93):



$$\text{Condições : } 0,1\text{M HNO}_3 \quad pK = 15,29$$

Estudos (93) revelaram a existência dos compostos de KMgF_3 , RbMgF_3 e Rb_2MgF_4 , mas não há evidência sobre a existência dos ânions complexos em solução. CONNICK (104) apresenta o seguinte equilíbrio:



Apesar de não ter sido comprovada a existência de íons complexos com Ca e Mg, resinas catiônicas na forma dos sais destes metais serão ensaiadas para se estudar a fixação do íon fluoreto por meio da formação de CaF_2 e MgF_2 .

Outros cátions como, Th^{4+} e UO_2^{2+} , também formam complexos estáveis com fluoreto.

Sabendo que quanto maior o valor de pK mais estável é a espécie formada, pode-se supor de antemão a possibilidade de formação de complexos e estabelecer a série de estabilidade com relação à associação do íon fluoreto:



III.9.2 PREPARO DO SUPORTE

A preparação do suporte é muito simples e consiste apenas em saturar a resina na forma do cátion desejado. Para os elementos alumínio, ferro, zircônio e terras raras o procedimento para a saturação já foi descrito no item III.8.2.

Para a saturação nas formas cálcio e magnésio percola-se pela resina na forma hidrogênio as soluções de cálcio e magnésio na concentração de cerca de 12g/L, passando-se um excesso e controlando a operação de carga para garantir a saturação. A resina saturada com o metal é lavada com água até eliminação do excesso e está pronta para o ensaio de retenção de fluoreto.

III.9.3 RETENÇÃO DO ÍON FLUORETO. ENSAIOS E RESULTADOS.

A coluna trocadora de íons empregada para esses estudos apresenta diâmetro interno de 8mm e altura 300mm, contendo 10mL da resina preparada como antes mencionado. A solução influente de fluoreto tem concentração em torno de 20mg/L. As demais condições experimentais estão mencionadas no item III.5.

III.9.3.1 Alumínio

Inicialmente, empregou-se a resina catiônica Dowex 50W-X12 na forma alumínio. A retenção do íon fluoreto é mostrada na Figura 29A. Fluoreto foi analisado nos efluentes empregando-se o tampão sulfossilicilato de amônio/EDTA segundo o método analítico desenvolvido por PALMER (77). Segundo o autor o emprego desse tampão elimina a interferência dos íons alumínio, cálcio, sílica, hidróxido, Fe(III), U(VI), Be, Zr e Ti.

Pela figura pode-se dizer que aos 1200mL do efluente tem-se concentração de fluoreto igual ou inferior a 1mg/L.

Para verificar a reprodutibilidade de retenção, eluiu-se o fluoreto na resina e repetiu-se todo o procedimento a partir da saturação com alumínio.

O resultado da segunda retenção encontra-se na Figura 29B. Verifica-se que aos 1000mL de efluente a concentração do íon fluoreto é igual ou inferior a 1mg/L.

Comparando-se os resultados da primeira retenção (Figura 29A) com os da segunda (Figura 29B), pode-se

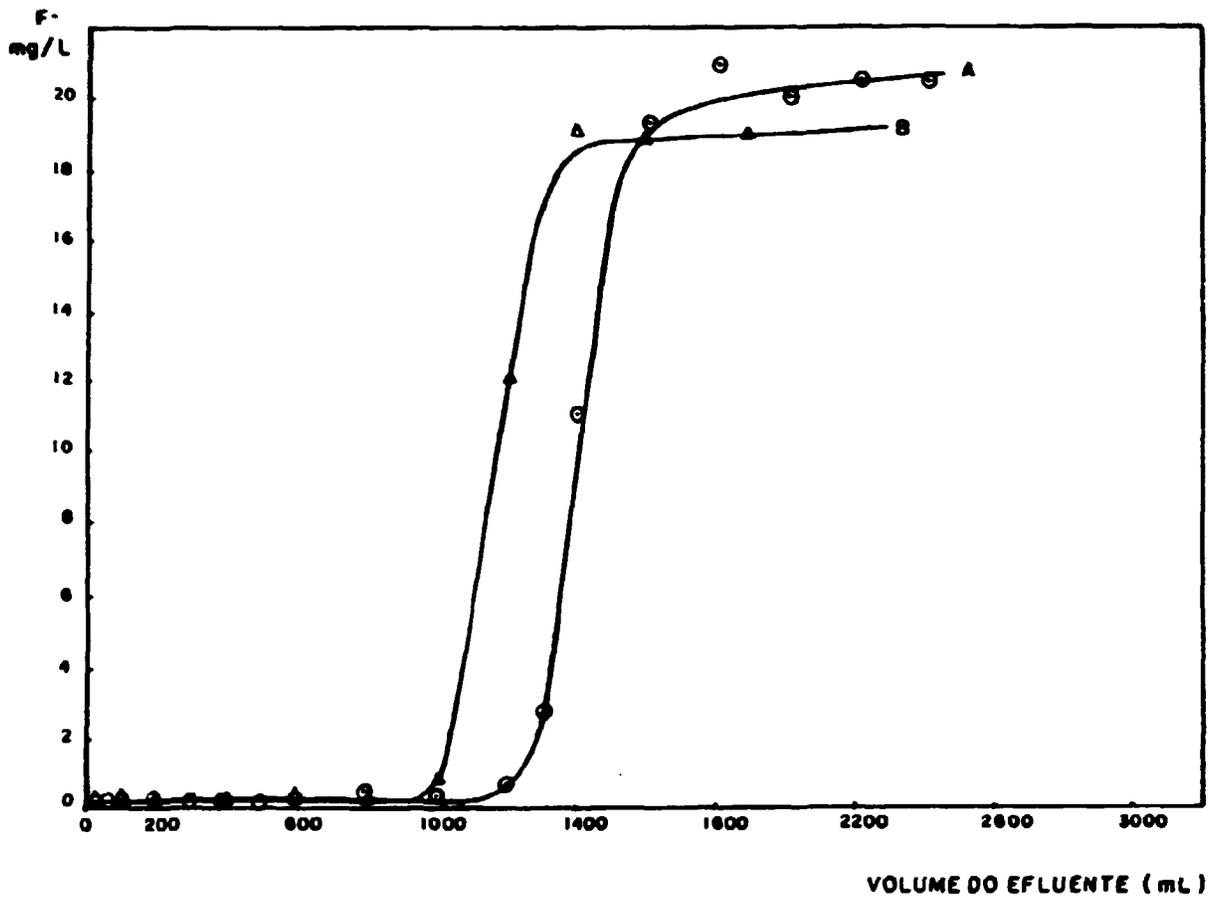


FIGURA 29 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina Dowex 50W-X12 forma alumínio

Vazão - 1mL/min

Solução influente - ~20mg/L pH 5-6

Curva A - primeiro ciclo

Curva B - segundo ciclo

dizer que houve reprodutibilidade. Nota-se que ocorreu, na segunda retenção, uma diminuição de apenas 200mL no volume do efluente com concentração de fluoreto menor ou igual a 1 mg/L.

É bom salientar que a saturação completa da resina catiônica com alumínio é uma etapa muito importante, pois é na associação com o alumínio que ocorrerá a retenção do fluoreto.

O mesmo procedimento é empregado para a resina catiônica Lewatit S-100. A curva de retenção resultante encontra-se na Figura 30A. Nota-se que aos 1000mL do efluente tem-se concentração de fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Repete-se o procedimento para verificação da reprodutibilidade. Elui-se o fluoreto retido na primeira vez e depois inicia-se o procedimento desde a retenção do cátion metálico.

A Figura 30B representa a retenção do ion fluoreto, observando-se que houve reprodutibilidade, obtendo-se 980mL de efluente com concentração menor ou igual a 1mg/L, enquanto que na retenção anterior o volume era de 1000mL.

Fez-se a análise do alumínio no efluente e verificou-se que somente a partir de 1000mL ele era detectado. A concentração máxima obtida foi de 6mg/L de alumínio.

III.9.3.1.1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas.

Para tal experimento usou-se a solução influente com a seguinte composição, expressa em mg/L: F(18,5), Cd(3,2), Cu-II(0,8), Al(1,3), Mn-II(1,0), Fe-III(0,4), Cs(1,4) e U-VI(0,8). O pH da solução foi acertado

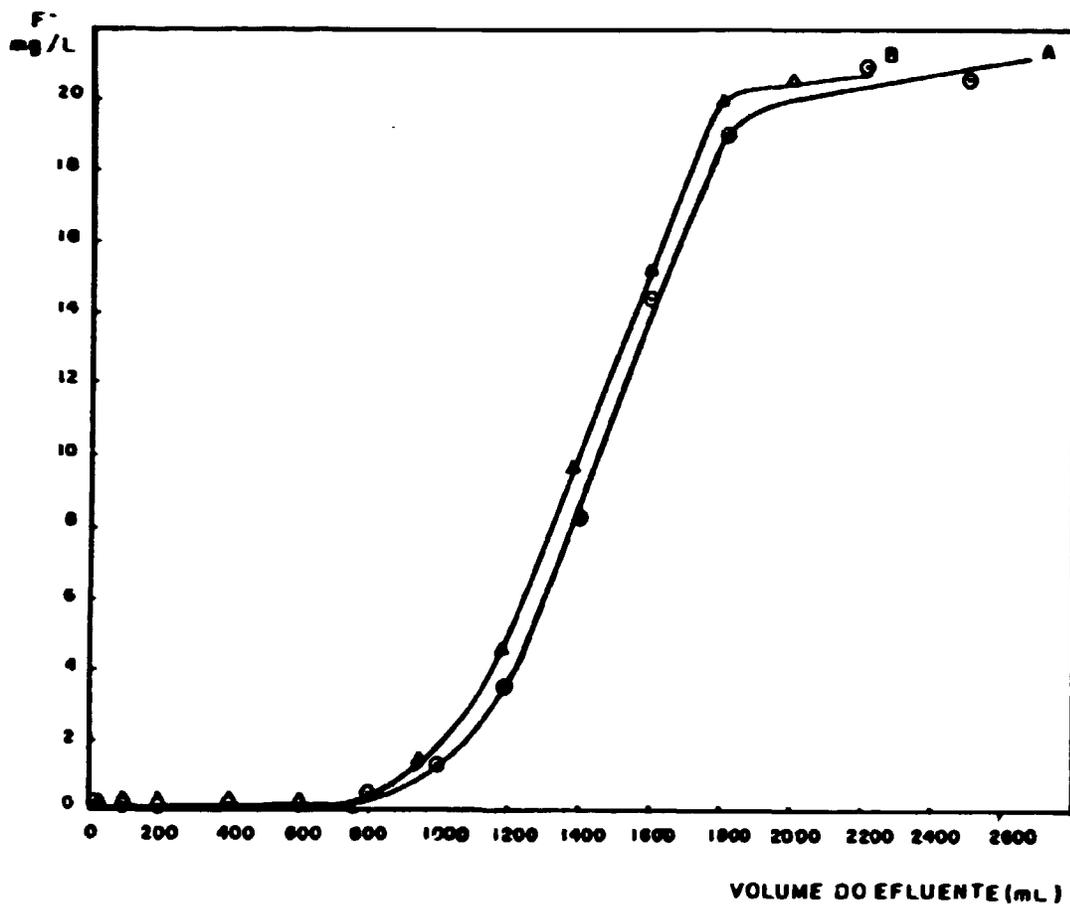


FIGURA 30 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina Lewatit S-100 forma alumínio

Vazão - 1mL/min

Solução influente - ~20mg/L pH 5-6

Curva A - primeiro ciclo

Curva B - segundo ciclo

em 5,8 com NH_4OH .

A curva de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 31. Notam-se 400mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L. Isso mostra uma diminuição com relação à solução preparada somente com NaF (20mg/L de fluoreto).

O comportamento dos cátions encontra-se na Tabela III.3. Nota-se um aumento gradativo de alumínio no efluente à medida que outros cátions estão sendo retidos.

III.9.3.2 Zircônio

A retenção do ion fluoreto na resina Lewatit S-100 na forma de zircônio é realizada percolando uma solução de 20,5mg/L de fluoreto. As condições experimentais encontram-se no item III.5 e os resultados na Figura 32A. Observa-se pelo gráfico que aos 2800mL de efluente tem-se uma concentração menor ou igual a 1mg/L de fluoreto.

A curva para o segundo ciclo de retenção encontra-se na Figura 32B, obtendo-se 2400mL de efluente com concentração igual ou inferior a 1mg/L.

A saturação completa da resina com zircônio é extremamente importante, pois o mecanismo de retenção do fluoreto é a associação com o próprio zircônio na resina.

Sabe-se que a química do zircônio em solução é muito complexa, principalmente por apresentar diversas espécies complexas e produtos de hidrólise que dependem da acidez do meio, podendo mesmo apresentar espécies carregadas negativa ou positivamente. Assim, para se conhecer melhor a interação zircônio-resina fez-se um estudo à parte (item III.11).

Para os primeiros experimentos as condições de

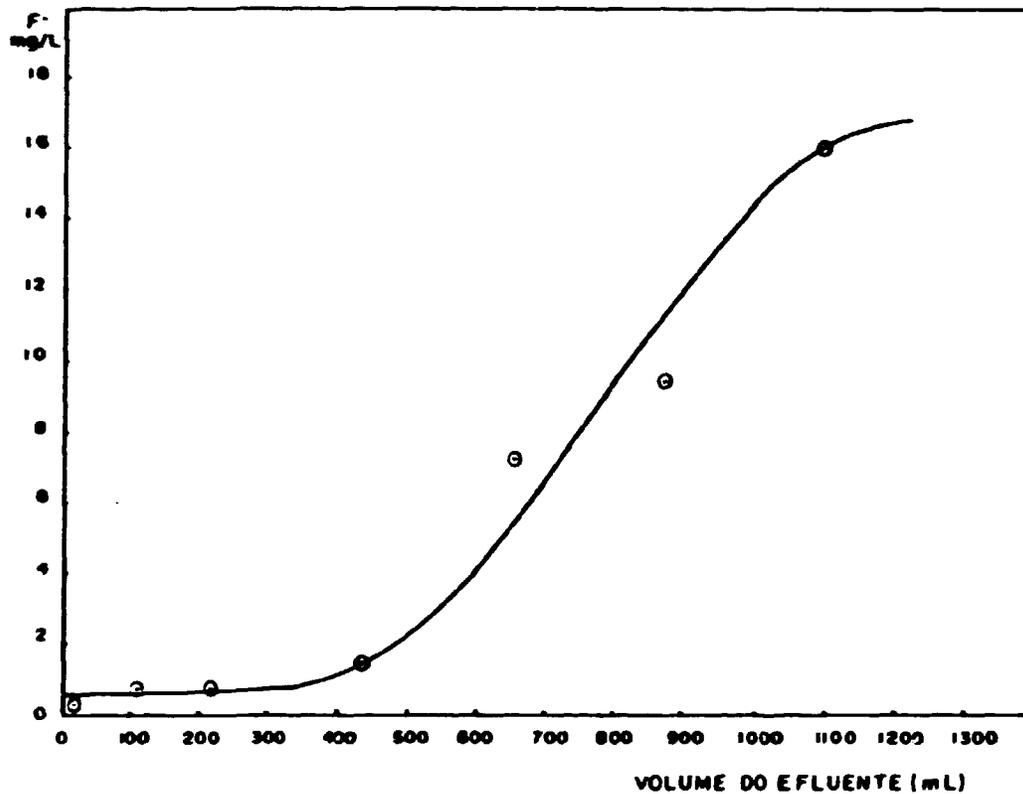


FIGURA 31

Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas em 10mL de resina Lewatit S-100 forma alumínio

Vazão - 1mL/min

Solução influente (mg/L) - F(18,5), Cd(3,2),

Cu-II(0,8), Al(1,3), Mn-II(1,0), Fe-III(0,4),

Ca(1,4), U-VI(0,8) pH=5,8

TABELA III.3

RETENÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS EM 10mL DE RESINA LEVATIT S-100 FORMA ALUMÍNIO
SOLUÇÃO INFLUENTE (mg/L) - F(18,5), Cd(3,2), Cu-II(0,8), Al(1,3), Mn-II(1,0), Fe-III(0,4), Ca(1,4), U-VI(0,8) pH 5,8
VAZÃO - 1mL/min

Efluente (mL)	concentração (mg/L)						
	Cd	Cu-II	Al	Mn-II	Fe-III	Ca	U-VI
22	0	0	6,9	0	0	0	0
110	0	0	8,0	0	0	0	0
220	0	0	5,6	0	0	0	0
440	0	0	6,7	0	0	0	0
660	0	0	8,7	0	0	0	0
880	0	0	10,4	0	0	0	0
1100	0	0	11,7	0	0	0	0
1320	0	0	12,6	0	0	0	0
1540	0	0	13,1	0	0	0	0
1958	0,1	0,1	14,8	0	0	0,1	0

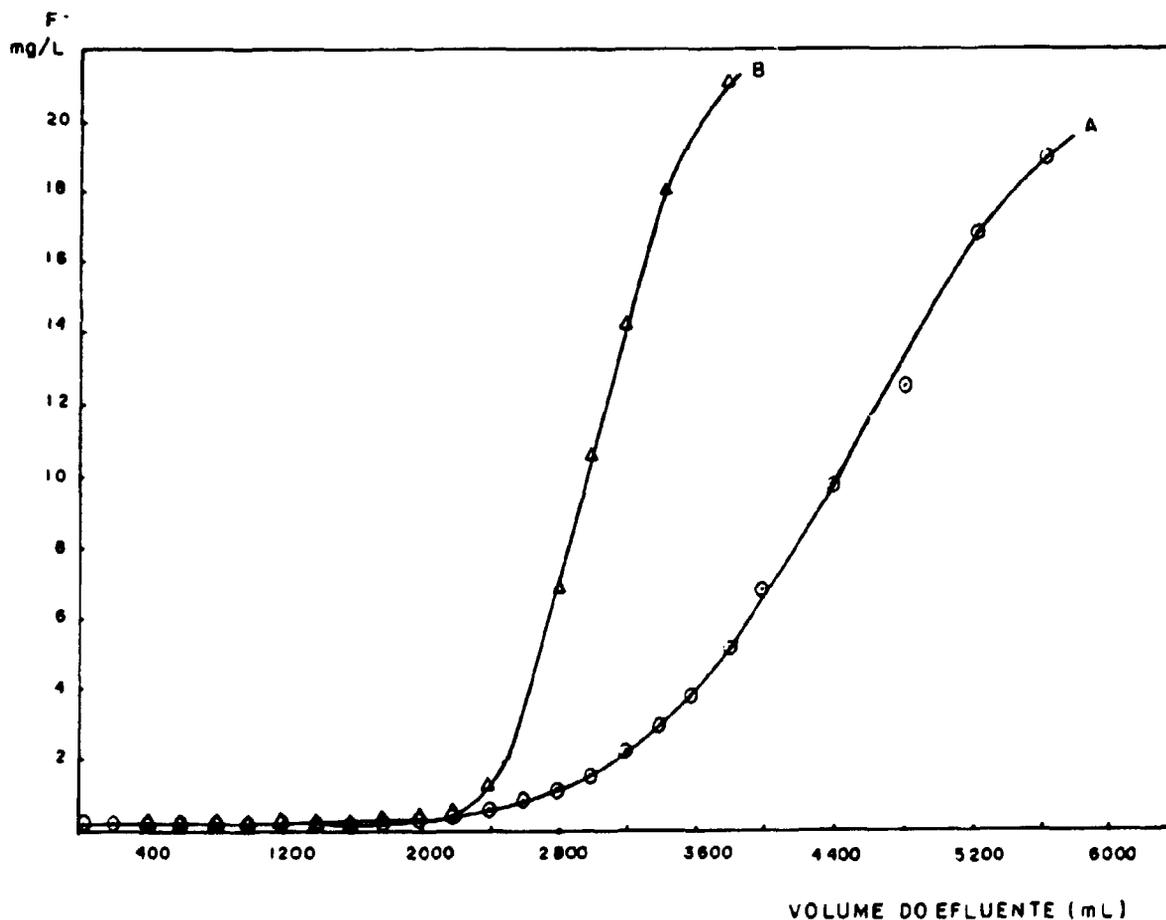


FIGURA 32

Retenção de fluoreto em 10mL de resina Lewatit S-100
forma zircônio

Vazão - 1mL/min

Solução influente - ~20mg/L pH 5-6

Curva A - primeiro ciclo

Curva B - segundo ciclo

retenção do zircônio ainda não estavam bem estabelecidas. A solução de zircônio era preparada pouco antes do uso dissolvendo-se 50g de $Zr(OH)_4$ em 50mL de HCl concentrado, a quente, completando-se o volume de 500mL com água destilada, com acidez livre de 1,2M.

Importante também era saber se estava ocorrendo perda do zircônio durante a retenção do íon fluoreto. Para isso, fez-se a determinação do zircônio por ICP (Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido), nas aliquotas do efluente. Os resultados estão na Tabela III.4. Observa-se pela tabela que a partir dos 3000mL de efluente tem-se início a eluição do zircônio, aumentando gradativamente a partir desse volume. Como a retenção do íon fluoreto tem interesse até 2800mL então, a eluição do zircônio deixa de ser preocupante.

Embora não haja comprovação de que o zircônio seja tóxico ao ser humano, convém não ser ingerido. No Apêndice I encontram-se mais informações sobre a toxidez do zircônio.

III.9.3.2 1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas

Para os atuais experimentos seguiu-se sempre o mesmo procedimento. A preparação da resina foi realizada percolando-se solução de zircônio preparada dissolvendo-se 15g de $Zr(OH)_4$ com 15-20mL de HCl concentrado sob aquecimento, volume completado a 500mL com água destilada, ficando a acidez em torno de 0,3-0,5M.

Usou-se uma solução influente com a seguinte composição em mg/L: F(21,2), Cd(4,0), Cu-II(0,9), Al(2,5), Mn-II(1,2), Fe-III(0,5), Ca(0,9) e U-VI(0,5), pH 4,3. A curva

TABELA II 4

*DETERMINAÇÃO DO ZIRCÔNIO NO EFLUENTE DURANTE A
RETENÇÃO DO ÍON FLUORETO EM 10mL DE LEWATIT
S-100 FORMA ZIRCÔNIO.*

Efluente(mL)	Zircônio (mg/L)
20	0
400	0
1000	0
1400	0
2200	0
2600	0
3000	0,2
3400	1,6
3800	6,0
4200	15,0
4400	22,2
5200	56,6
5900	88,9

de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 33A. Notam-se 1700mL do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L. O comportamento dos cátions está na Tabela III.5. Nota-se que ocorre a retenção dos cátions juntamente com o fluoreto.

Repetiu-se o procedimento anterior, porém acertando-se o pH da solução em 5,8. A curva da Figura 33B mostra retenção maior que a obtida na condição anterior, isto é, 2400mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Num outro experimento foi feita uma percolação prévia da solução por uma resina catiônica Amberlite IR-120 na forma hidrogênio. O efluente da coluna tinha pH 3,0 e foi percolado diretamente pela resina na forma zircônio. Construiu-se a curva da Figura 33C onde se verifica 2500mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Repetiu-se o último experimento, porém acertou-se o pH em 5,7 da solução efluente resultante da percolação pela resina catiônica na forma hidrogênio. A curva de retenção do fluoreto está na Figura 33D. Observa-se um efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L de 2200mL.

Examinando os quatro resultados, conclui-se que somente a retenção sem prévia separação dos cátions e pH 4,3 é que apresentou um retenção pouco inferior aos outros três experimentos.

III.9.3.3 Ferro

Por 10mL da resina catiônica Lewatit S-100 na forma ferro-III percolou-se uma solução de 20,5mg/L em fluoreto sob as condições mencionadas no item III.5. Nota-se pela Figura 34 que apenas 390mL do efluente são obtidos com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

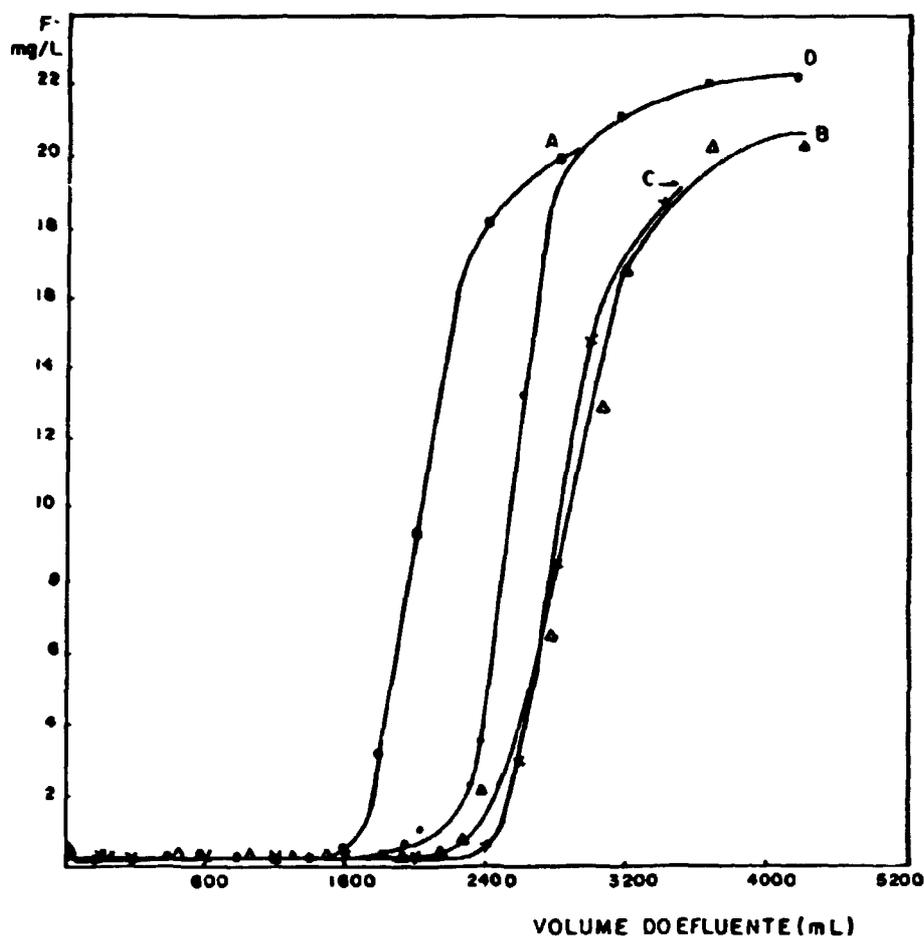


FIGURA 33

Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas em 10mL de resina Lewatit S-100 forma zircônio retido em meio clorídrico em acidez 0,3-0,5M

Vazão - 1mL/min

Curva A - Solução influente em mg/L: F(21,2), Cd(4,0), Cu-II(0,9), Al(2,5), Mn-II(1,2), Fe-III(0,5), Ca(0,9) U-VI(0,5) pH=4,3

Curva B - Solução influente em mg/L: F(18,7), Cd(3,4), Cu-II(0,8), Al(0,9), Mn-II(1,1), Fe-III(0,1), Ca(0,9), U-VI(0,5) pH=5,8

Curva C - Solução influente com prévia separação dos cátions pH=3,0 F(20,1mg/L)

Curva D - Solução influente com prévia separação dos cátions pH=5,7 F(18,5mg/L)

TABELA III.5

RETENÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS
 EM 10mL DE RESINA LEWATIT S-100 FORMA ZIRCÔNIO.
 SOLUÇÃO INFLUENTE (mg/L) - F(21,2), Cd(4,0), Cu-
 II(0,9), Al((2,5), Mn-II(1,2), Fe-III(0,5), Ca(0,9),
 U-VI(0,5) pH 4,3
 VAZAO- 1mg/mL.

Efluente (mL)	concentração (mg/L)							
	Cd	Cu-II	Al	Mn-II	Fe-III	Ca	U-VI	Zr
20	0	0	0	0	0	0	0	-
400	0	0	0	0	0	0	0	0
800	0	0	0	0	0	0	0	0
1400	0	0	0	0	0,1	0	0	0
1600	0	0	0	0	-	0	0	0,4
1800	0	0	0	0	0,6	0	0	9,7
2400	0	0	0,3	0	4,5	0,3	0	20,2
2800	0	0	0,1	0	5,2	0	0	95,3

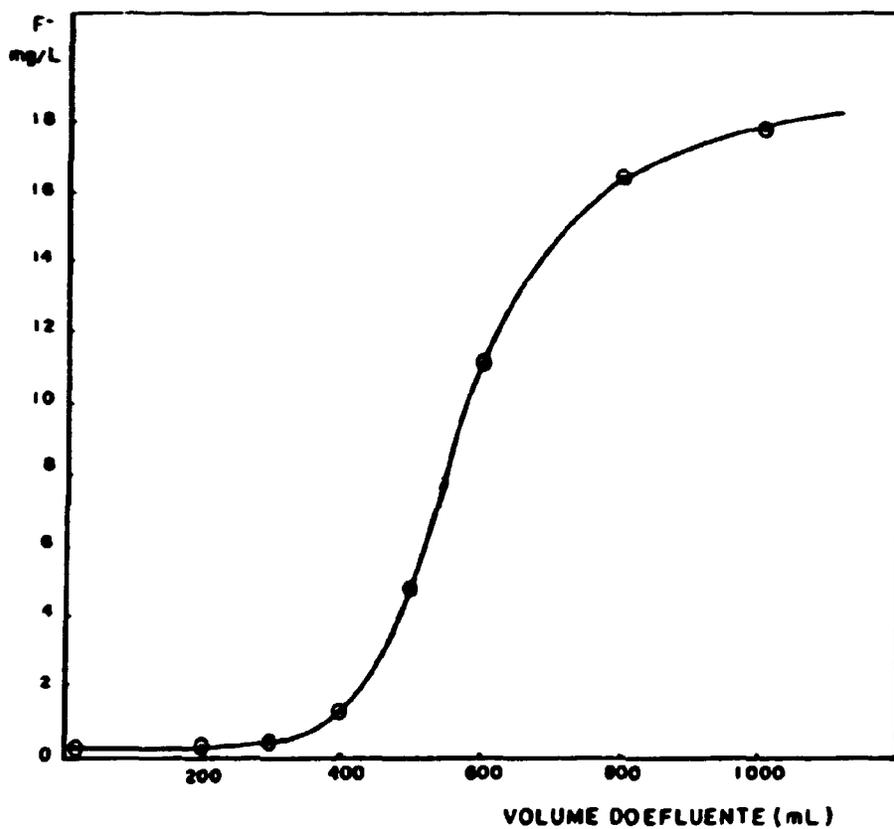


FIGURA 34 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina Lewatit S-100 (forma ferro-III)

Vazão - 1mL/min

Solução influente - 20,5mg/L pH 5,3

III.9.3.4 Terras Raras

Usaram-se 10mL da resina catiônica Amberlite IR-120 carregada com os elementos de terras raras. As condições experimentais estão mencionadas no item III.5. Pela Figura 35A verifica-se que somente 220mL do efluente apresentam concentração menor ou igual a 1mg/L de fluoreto.

Repetiu-se o mesmo procedimento com a resina na forma de terras raras, porém tratada a 200°C por uma hora em mufla. Nota-se pela Figura 35B que praticamente não houve melhor retenção. O volume do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L foi de 250mL.

III.9.3.5 Magnésio e Cálcio

Estudou-se a retenção de fluoreto em resina catiônica Lewatit S-100 na forma magnésio e resina Amberlite IR-120 na forma cálcio. As condições experimentais estão mencionadas no item III.5. Para o magnésio a retenção foi muito pequena, enquanto que para o cálcio não houve retenção.

III.9.4 ELUIÇÃO DO ÍON FLUORETO. ENSAIOS E RESULTADOS.

O eluente ideal seria aquele capaz de romper o complexo formado na resina pelo íon metálico e fluoreto, ou seja, um eluente capaz de eluir somente o fluoreto, mantendo o metal fixo na resina. Seria possível então repetir vários ciclos de retenção sem precisar recarregar a resina com o íon metálico, tornando o processo de tratamento de água mais econômico.

Nos primeiros experimentos empregou-se NH_4Cl 0,1M pH 9,2 para eluir o fluoreto em resina catiônica Dowex

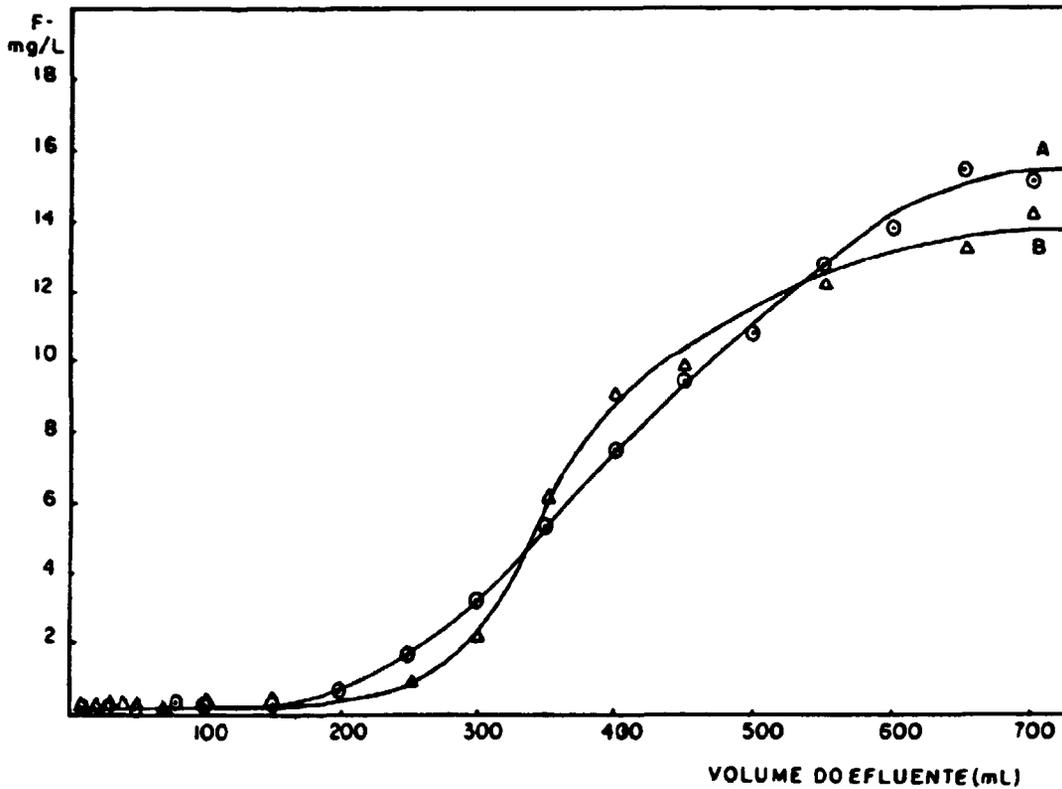


FIGURA 35

Retenção de fluoreto (~18mg/L) em 10mL de resina Amberlite IR-120 forma terras raras

Vazão - 1mL/min

Curva A - resina sem calcinar

Curva B - resina calcinada a 200°C por uma hora

50W-X12 (Al^{3+}). Coletaram-se em alíquotas de 20mL por meio de um coletor de frações. A determinação do íon fluoreto foi feita por meio do eletrodo sensível. Para concentrações elevadas fez-se uma prévia diluição. Os resultados encontram-se na Figura 36A. A eluição é quase que total com 100mL de eluente.

O fluoreto retido na resina Lewatit S-100 (Al^{3+}) foi eluído com NH_4OH 2M e os resultados encontram-se na Figura 36B. Com 190mL a eluição é praticamente total.

Estudou-se também a eluição do fluoreto com $NaOH$ 2M, verificando-se que aos 70mL o fluoreto é eluído quase que totalmente (Figura 37).

O fluoreto retido na presença de outras impurezas na resina catiônica na forma alumínio foi eluído com HNO_3 2M. Constatou-se que 20mL do eluente eluem o fluoreto retido.

Nos casos de eluição com eluentes de pH alto constatou-se que ocorria remoção do íon alumínio juntamente com o fluoreto. Alíquotas do eluído eram analisadas pelo ICP, indicando em algumas frações concentrações superiores a 1000mg/L de alumínio.

Estudou-se a eluição de fluoreto na Lewatit S-100 (forma zircônio) com NH_4OH 2M. Os resultados estão na Figura 38A. Verificou-se que aos 90mL a eluição ainda não era total.

Estudou-se também a eluição do fluoreto na resina forma zircônio com HNO_3 2M (Figura 38B). Verificou-se que aos 100mL a eluição era praticamente total.

Para a eluição do fluoreto na presença de outras impurezas usou-se HNO_3 2M (Figura 39). Nota-se que cerca de 150mL são suficientes para eluir o fluoreto.

Embora não se tenha analisado quantitativa-

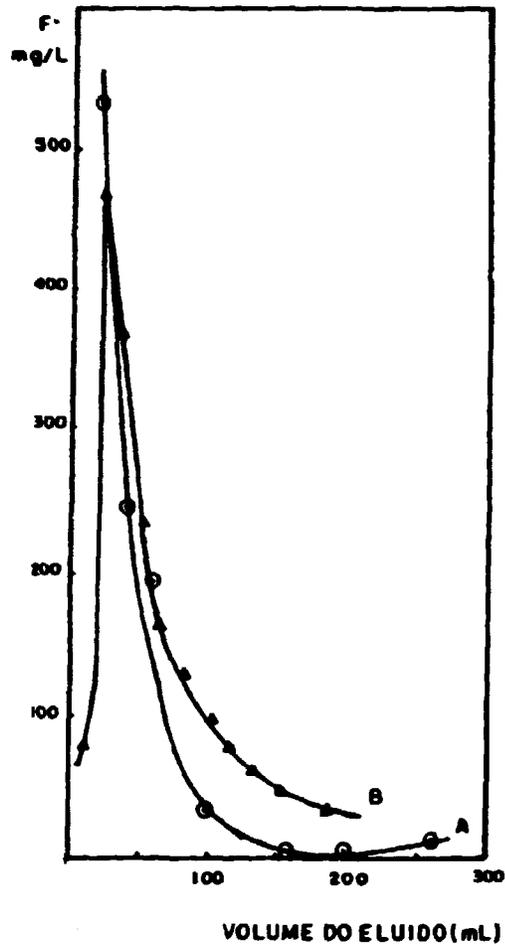


FIGURA 36

Eluição de fluoreto

- Curva A - Em resina Dowex 50W-X12
forma alumínio
Eluente - NH_4Cl 0,1M pH=9,2
- Curva B - Em resina Lewatit S-100
forma alumínio
Eluente - NH_4OH 2M

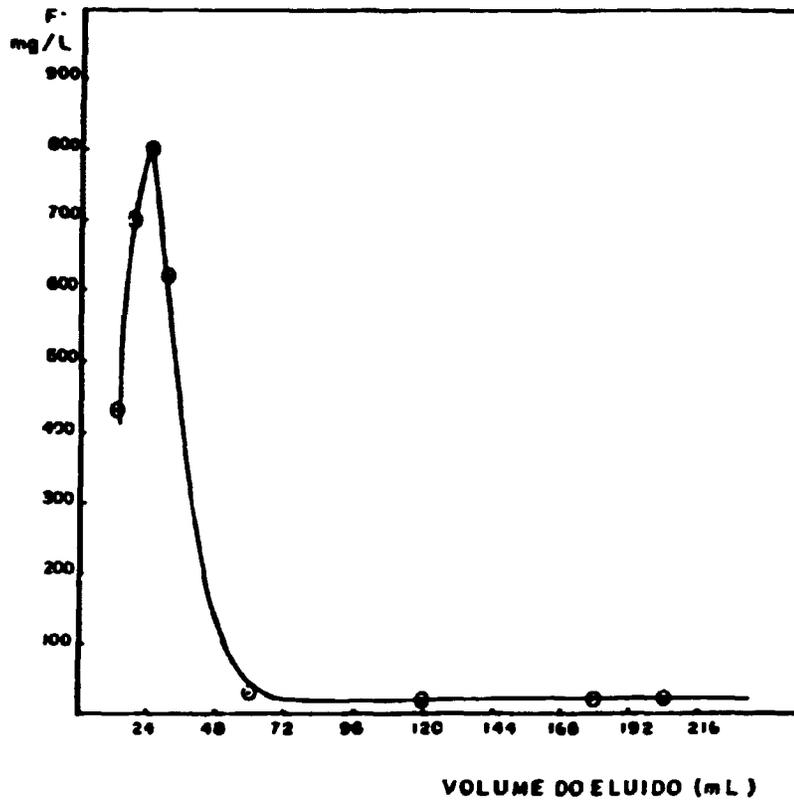


FIGURA 37 - Eluição de fluoreto em Lewatit S-100 forma alumínio
Eluente - NaOH 2M

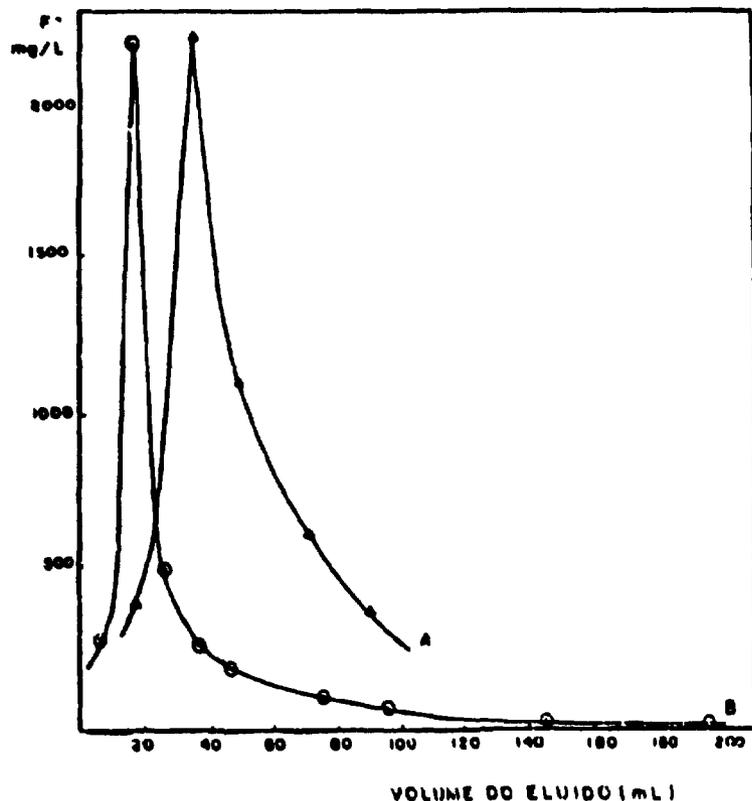


FIGURA 38

Eluição de fluoreto em resina Lewatit S-100 forma zircônio

Curva A - Eluente: NH₄OH 2M

Curva B - Eluente: HNO₃ 2M

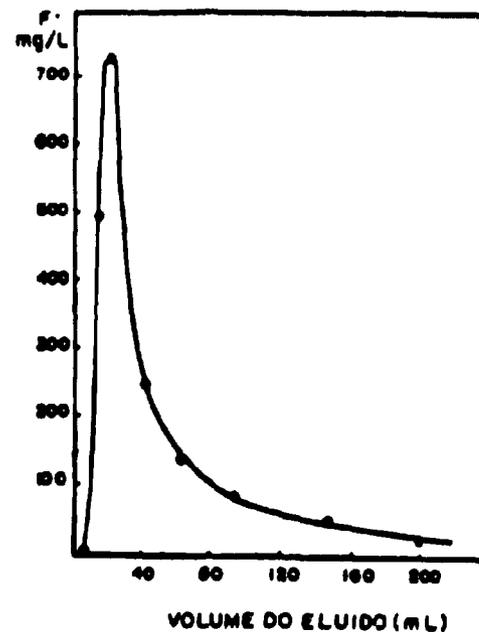


FIGURA 39

Eluição de fluoreto em Lewatit S-100 forma zircônio e na presença de Cd, Cu-II, Al, Mn-II, Fe-III, Ca, U-VI
Eluente - HNO₃ 2M

mente zircônio nos eluidos, observou-se que ocorria a eluição parcial juntamente com o fluoreto. Usando-se NH_4OH como eluente notou-se a formação de precipitado branco, comprovando a presença do zircônio. O mesmo ocorria quando se adicionava NH_4OH ao eluido com HNO_3 .

III.9.5 CONCLUSÃO

Dos ions metálicos estudados (Al, Ca, Mg, Fe, Zr e TR) retidos em resinas catiônicas o zircônio apresentou melhor retenção, seguido pelo alumínio, ferro e elementos de terras raras. Cálcio e magnésio praticamente não retiveram o fluoreto. Observa-se que esses resultados são concordantes com a série de estabilidade dos complexos sugeridos no item III.9.1.

No que diz respeito à presença do cátion metálico na água tratada, sabe-se que existem normas que estipulam os valores máximos permitidos na ingestão dos mesmos. Maiores detalhes são fornecidos no Apêndice I. Porém, observou-se que tanto para o alumínio como para o zircônio, a presença deles no efluente ocorre a partir de um volume que não é prejudicial.

O tratamento térmico da resina na forma de seu sal, para melhorar a retenção do ion fluoreto, não produziu o efeito desejado.

O que se pretendia nesse trabalho era reter o ion fluoreto pela associação com o cátion metálico da resina e, em seguida, eluir somente o ion fluoreto. Isso não ocorreu como esperado, pois os eluentes experimentados eluem o fluoreto mas removem parcialmente o contraion, prejudicando o processo imaginado para o tratamento de água. Assim, para usar o sistema aqui descrito, torna-se obrigatório o condicionamento da resina após cada ciclo, o que torna o processo mais caro e demorado.

No estudo da retenção do fluoreto na presença de outras impurezas na resina catiônica forma zircônio, contorna-se a interferência das impurezas pelo prévio tratamento da solução influente, isto é, remoção dos cátions pela troca iônica, ou então pelo ajuste do pH da solução influente. Nota-se que não há diferenças significativas nas retenções.

III.10 RESINA ANIÔNICA

III.10.1 PRINCÍPIO DO MÉTODO (69)

As resinas aniônicas encontram-se no mercado em grandes variedades, com características forte, média e fracamente básica. A capacidade de troca das resinas fortemente básicas não depende apreciavelmente do pH da solução e operam na faixa de pH de 1 a 13. A seletividade das resinas aniônicas aumenta com o aumento da valência do íon e diminui com o aumento do raio iônico hidratado.

A seletividade para os diversos tipos de resina aniônica decresce de acordo com a série:

Dowex 1-X8:

I⁻→HSO₄⁻→NO₃⁻→Br⁻→CN⁻→HSO₃⁻→NO₂⁻→Cl⁻→HCO₃⁻→H₂PO₄⁻
 >HCOO⁻→OH⁻→F⁻;

SO₄²⁻→CrO₄²⁻→citrato>tartarato>NO₃⁻→AsO₄³⁻→PO₄³⁻
 >MoO₄²⁻>acetato>I⁻→Br⁻→Cl⁻→F⁻.

Dowex 2-X8:

ClO₄⁻→I⁻→HSO₄⁻→SCN⁻→CCl₃COO⁻→CF₃COO⁻→NO₃⁻=Br⁻
 >NO₂⁻=CN⁻→Cl⁻→BrO₃⁻→OH⁻→HCO₃⁻→H₂PO₄⁻→IO₃⁻→CH₃COO⁻→F⁻.

Mofatit SBW:

[Fe(CN)₆]⁴⁻= [Fe(CN)₆]³⁻=SCN⁻=I⁻→NO₃⁻→Br⁻→HSO₄⁻
 >CN⁻→NO₂⁻→Cl⁻→H₂PO₄⁻→SO₃²⁻→C₂O₄²⁻→HPO₄²⁻→SO₄²⁻→N₂O₂⁻→N₂O₃⁻
 >HCO₃⁻>acetato>PO₄³⁻→F⁻→OH⁻.

As três resinas, mencionadas acima, são

aniônicas fortes e diferem apenas no grupo funcional. A Dowex 1-X8 e Wofatit SBW tem o grupo funcional tipo I ($-\dot{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) e a Dowex 2 tipo II ($-\dot{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{Cl}^-$).

Para resinas fracamente básicas a afinidade dos vários ânions diminui segundo a série:

$\text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{citrato} \rightarrow \text{tartarato} \rightarrow \text{NO}_3^- \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{I}^- = \text{Br}^- \rightarrow \text{Cl}^- \rightarrow \text{F}^-$.

Pode-se notar, pela série da seletividade, que o ion fluoreto é o mais fracamente retido nas resinas aniônicas, sejam elas fracas ou fortemente básicas. Para fins comparativos com os demais estudos já realizados nesse trabalho, executaram-se alguns ensaios de retenção nas resinas aniônicas Amberlite IRA-400 e Dowex 1-X10, fortemente básicas e com grupo funcional do tipo I.

III.10.2 ESTUDO DA RETENÇÃO DE FLUORETO EM RESINA ANIÔNICA FORTE

Para efeito de comparação com os trocadores até agora ensaiados, procurou-se conhecer o comportamento de fixação de fluoreto em resina aniônica tipo forte. Ensaiou-se a troca com a resina na forma de: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e OH^- . Experimentaram-se duas resinas comerciais: Dowex 1-X10 e Amberlite IRA-400.

Para os experimentos com a Dowex 1-X10 50-100mesh na forma hidróxido, foi a mesma saturada com NaOH 5M e depois lavada com água até eliminação total do excesso de NaOH.

Pela Figura 40A, verifica-se um volume de 9200mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L. Observou-se assim uma surpreendente retenção de fluoreto, muito superior àquelas até então encontradas para os

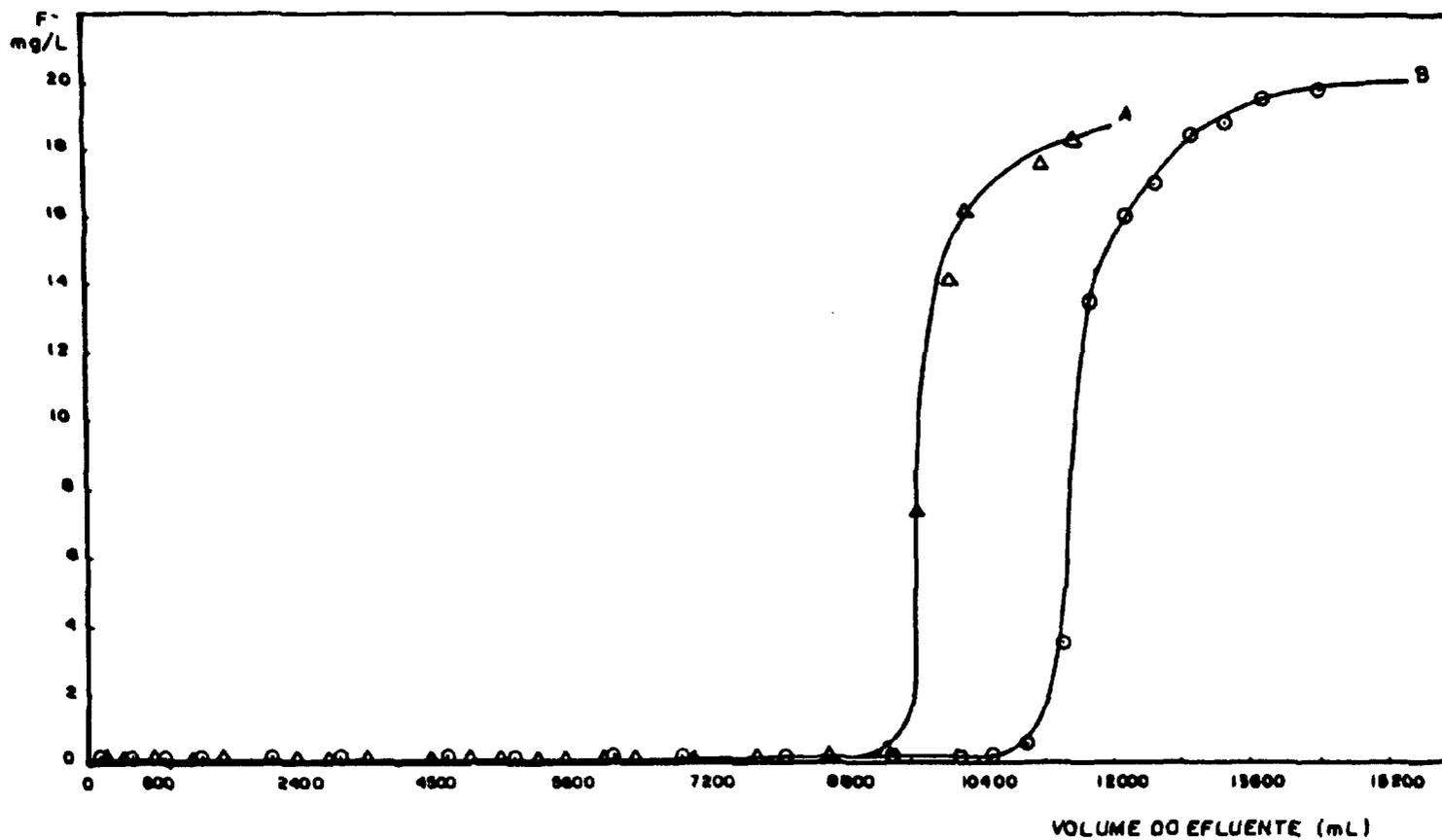


FIGURA 40 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina aniônica
 Dowex 1 X-10 forma hidróxido
 Vazão - 1mL/min Solução influente - ~20mg/L pH 5,4
 Curva A - primeiro ciclo Curva B - segundo ciclo

trocadores já ensaiados.

Para verificação da reprodutibilidade eluiu-se o fluoreto e fez-se nova carga. A curva correspondente ao segundo ciclo encontra-se na Figura 40B, obtendo-se 11000mL do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L. Comprovou-se que a retenção é reprodutível.

Os mesmos tipos de testes foram feitos para a resina aniônica Amberlite IRA-400. A curva de retenção para fluoreto pode ser vista na Figura 41, observando-se retenção muito boa com 9200mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Para os testes de retenção com a resina nas formas carbonato, perclorato, cloreto, sulfato e nitrato, condicionou-se a resina com soluções de carbonato de amônio 10g/L, ácido perclórico 10g/L, cloreto de sódio 5g/L, H₂SO₄ 0,5M e ácido nítrico 2M. Como já esperado não houve retenção para algumas (sulfato, nitrato e perclorato) e nos casos da resina na forma carbonato e cloreto, Figuras 42 e 43, respectivamente, a retenção foi pequena quando comparada com a resina aniônica na forma hidróxido.

III.10.2.1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas.

A composição da solução influente, em mg/L, foi a seguinte: F(20,5), Cd(4,0), Cu-II(0,9), Al(1,0), Mn-II(1,3), Fe-III(0,2), Ca(1,2) e U-VI(3,0) e pH 6,1.

No primeiro experimento obteve-se a curva de retenção do fluoreto apresentada na Figura 44. Nota-se que a retenção, nessas condições, é muito menor do que a obtida na ausência de impurezas. Além disso, as impurezas são parcialmente retidas pelo trocador, conforme os resultados da

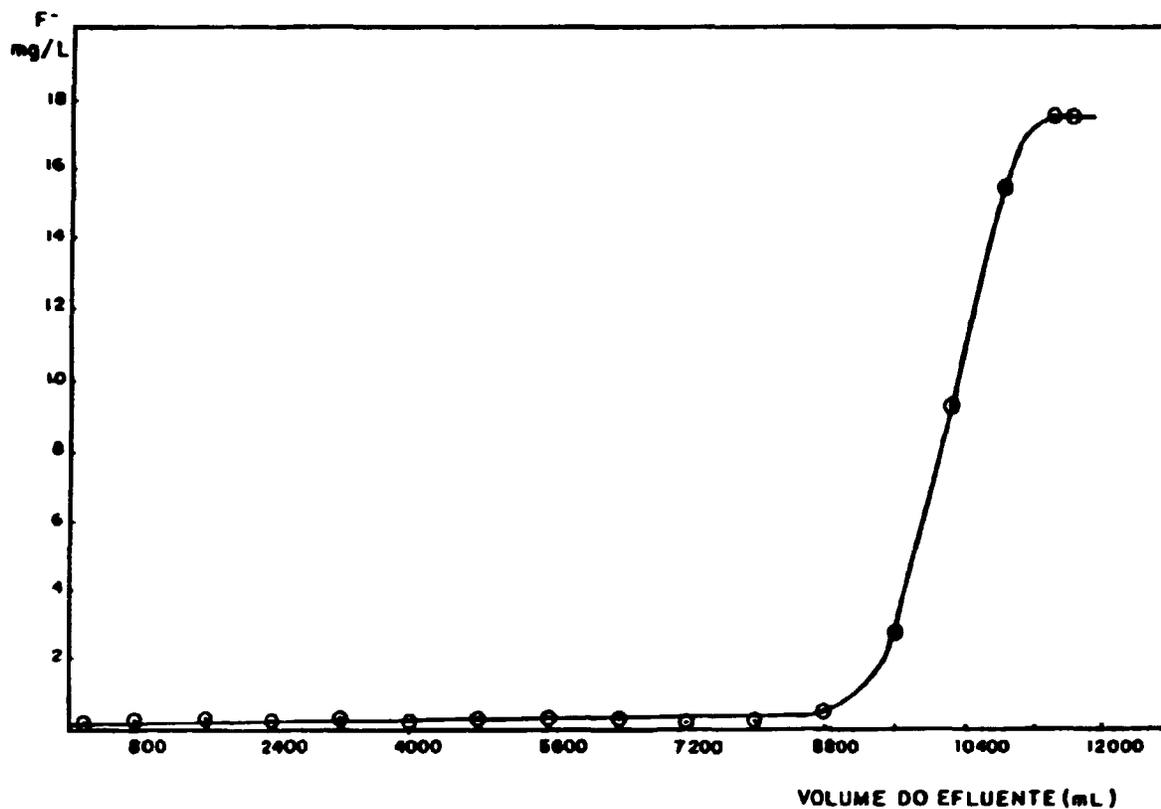


FIGURA 41 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina Amberlite IRA-400 forma hidróxido

Vazão - 1mL/min

Solução influente - 17,5mg/L

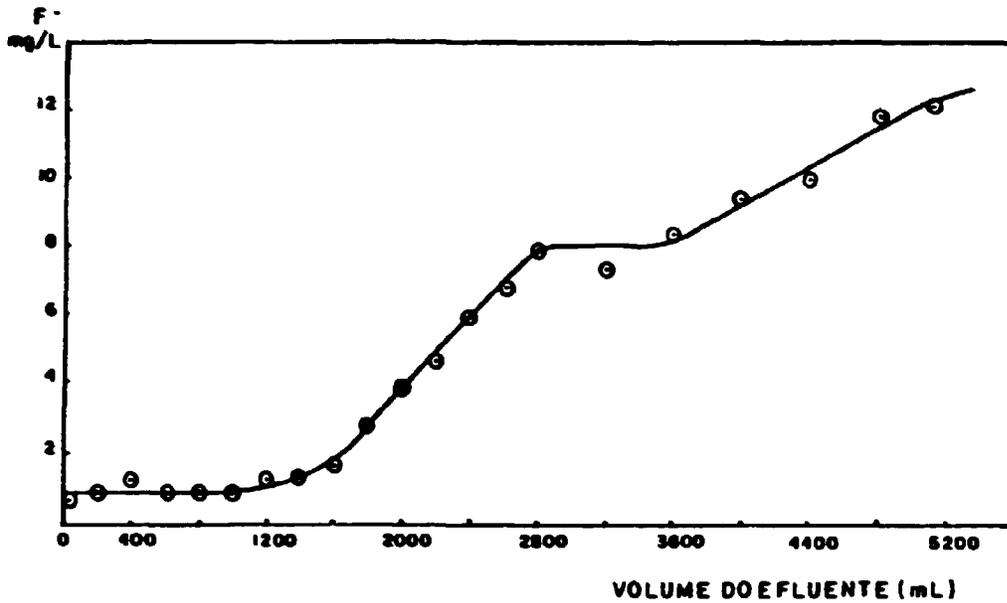


FIGURA 42 - Retenção de fluoreto (19,2mg/L) em 10mL de resina Amberlite IRA-400 forma carbonato Vazão - 1mL/min

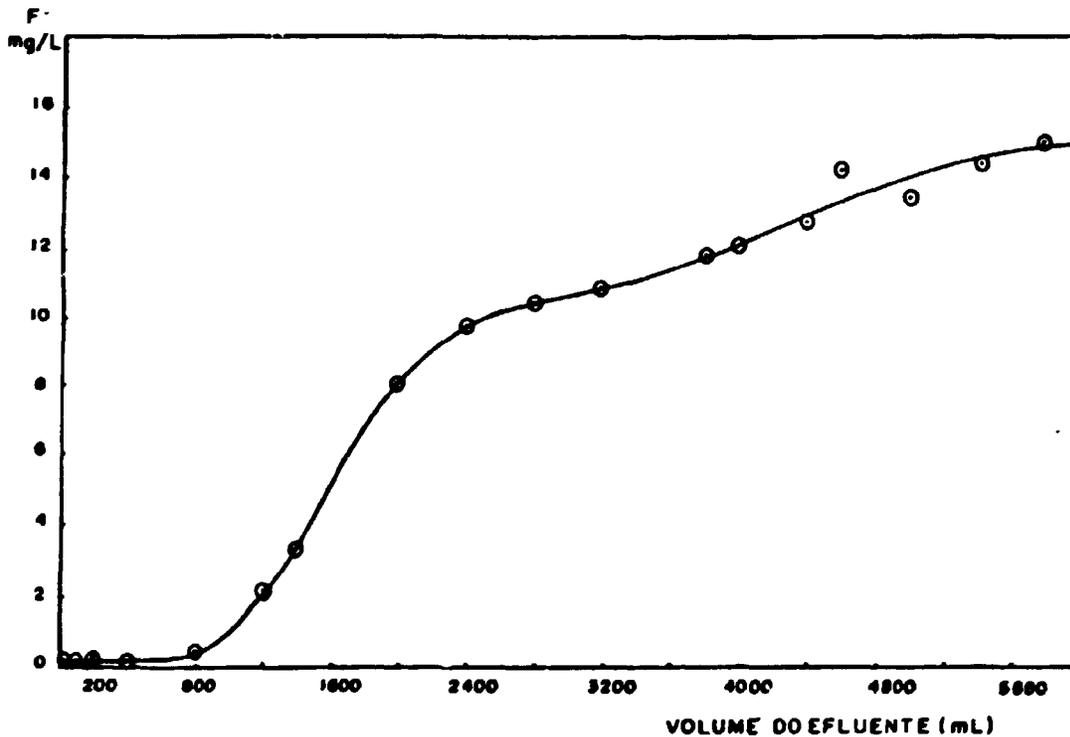


FIGURA 43 - Retenção de fluoreto (18,8mg/L) em 10mL de resina Dowex 1-X10 forma cloreto Vazão - 1mL/min

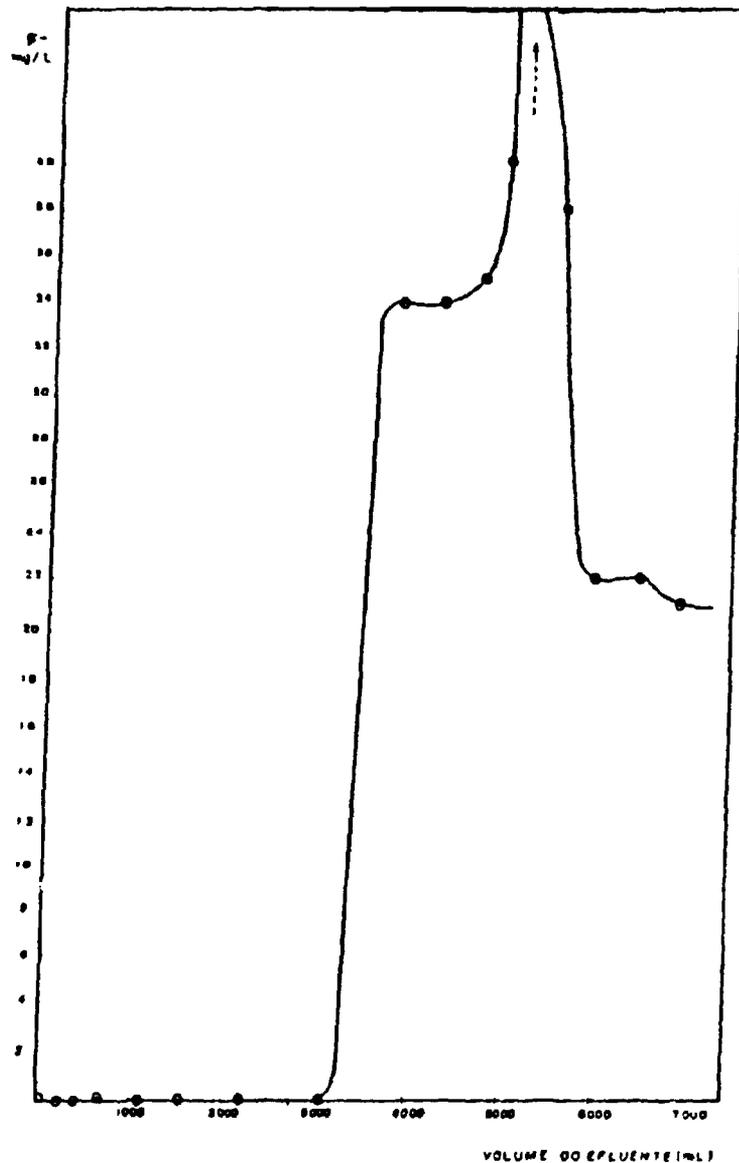


FIGURA 44 - Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas em 10mL de Amberlite IRA-400 forma hidróxido
 Vazão - 1mL/min
 Solução influente (mg/L) - F(20,5), Cd(4,0), Cu-II(0,9), Al(1,0), Mn-II(1,3), Fe-III(0,2) Ca(1,2), U-VI(3,0) pH=6,1

Tabela III.6.

Fizeram-se outros experimentos nessas condições mas não se obteve reprodutibilidade de resultados. O volume de efluente com concentração menor do que 1mg/L de fluoreto variou de 500 a 3000mL. Em nenhuma condição foi possível reproduzir os resultados obtidos com uma solução que continha só o fluoreto.

Além do que, observou-se nesse tipo de retenção a formação de um pico na curva de retenção, introduzindo no efluente concentrações elevadas de fluoreto. Esse pico surgiu logo após o ponto "break-through".

Supondo que a causa desse pico fosse a presença de NO_3^- na resina aniônica devido a eluição com HNO_3 , preparou-se outra coluna com resina aniônica tratada com excesso de NaOH. Lavou-se com água para eliminar o volume intersticial.

A solução influente possuía a composição em mg/L: F(20,5), Cd(3,6), Cu(1,0), Al(1,1), Mn(1,2), Fe(0,6), Ca(1,0) e U(1,3), pH 3,0.

A curva de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 45. Nota-se que não houve formação do pico e o volume de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 6500mL. Verifica-se, também que a partir dos 5700mL surge dificuldade em se dar seqüência à percolação devido ao precipitado formado no interior da coluna. Apesar da dificuldade deu-se continuidade aos experimentos até ocorrer a saturação da resina.

A eluição foi realizada com NaOH, onde verificou-se que ocorria a eluição do fluoreto, porém o precipitado formado no interior da coluna permanecia.

Apesar de o precipitado ainda estar presente no interior da coluna, deu-se seqüência ao processo de

TABELA III.6

RETENÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS EM
 10mL DE RESINA AMBERLITE IRA-400 FORMA HIDRÓXIDO.
 SOLUÇÃO INFLUENTE (mg/L) - F(20,5), Cd(4,0), Cu-II (0,9),
 Al(1,0), Mn-II(1,3), Fe-III(0,2), Ca(1,2), U-VI(3,0)
 pH 6,1
 VAZÃO - 1mL/min.

Efluente (mL)	concentração (mg/L)						
	Cd	Cu-II	Al	Mn-II	Fe-III	Ca	U-VI
22	0	0	0	0	0	0,2	0
220	0	0	0	0	0	1,0	0
880	0	0	0	0	0	1,0	0
1320	0,1	0	0	0	0	1,0	0
1980	0	0	0,1	0	0	1,2	0
2420	0	0	0	0	0	1,1	0
3300	-	0	0,1	2,0	0	1,5	0
4180	6,1	1,3	0,1	1,8	0	1,3	0
5060	4,1	0,2	0	1,2	0	1,2	0
5940	4,2	1,0	1,5	1,2	0	1,1	0
6820	4,2	1,1	1,4	1,2	0	1,1	0

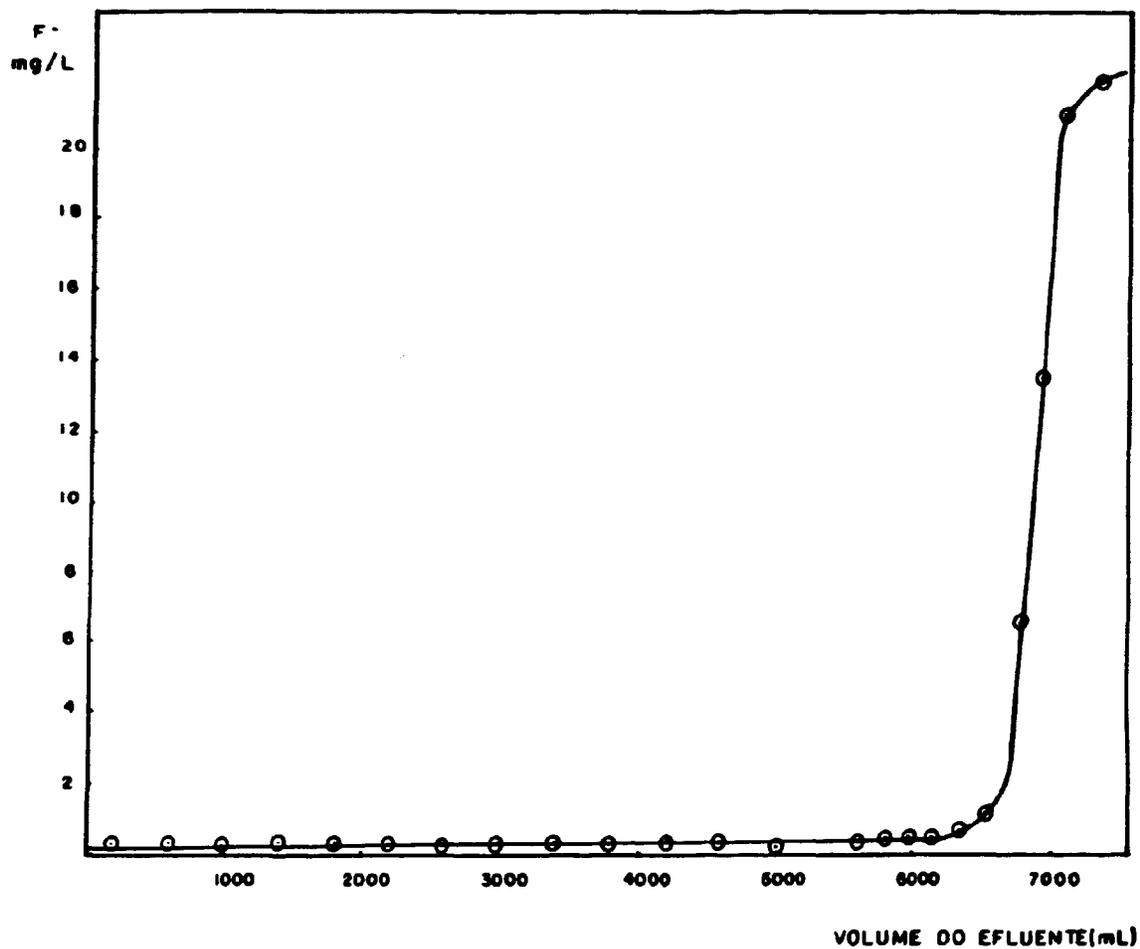


FIGURA 45 - Retenção de fluoreto na presena de outras impurezas em 10mL de Amberlite IRA-400 forma hidróxido

Vazão - 1mL/min

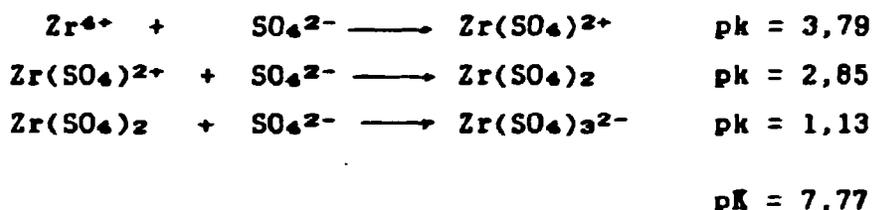
Solução influente (mg/L) - F(20,5), Cd(3,8),
Cu-II(1,0), Al(1,1), Mn-II(1,2), Fe-III(0,6),
Ca(1,0), U-VI(1,3) pH=3,0

retenção.

Pela Tabela III.7 nota-se que há retenção do fluoreto, mas a vazão estava se tornando cada vez mais lenta, sendo obrigado interromper a percolação de carga.

III.10.3 RESINA ANIÔNICA NA FORMA DE SAIS COMPLEXOS

Tentou-se um outro artifício para a retenção de fluoreto em resina aniônica. O processo baseia-se na saturação da resina com um ânion complexo de zircônio, cujo ligante fosse trocado preferencialmente com o fluoreto. Uma revisão da química de zircônio nos indicou a possibilidade de se usar a resina na forma de sulfatos complexos de zircônio (104):



Sabe-se, também, que o zircônio forma complexos estáveis com o ion fluoreto (III.9.1) cujo pK é 21,94, enquanto o pK para $\text{Zr}(\text{SO}_4)_3^{2-}$ é 7,77. Assim, teoricamente, seria possível substituir o ligante SO_4^{2-} pelo F^- , este ficando retido na resina. Conhecem-se (III.9.1) os pK para os complexos ZrF^{3+} , ZrF_2^{2+} e ZrF_3^+ , encontrando-se na literatura (93) a menção da espécie ZrF_7^{3-} .

Para comprovação desta hipótese, preparou-se uma coluna com 10mL de resina Amberlite IRA-400 na forma sulfato e percolou-se solução de sulfato de zircônio. Esta foi obtida tratando-se 13g de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ com 40mL de H_2SO_4 concentrado sob aquecimento. À pasta obtida adicionou-se água até dissolução e transferiu-se para um balão volumétrico de 1000mL completando-se o volume com água destilada.

TABELA III.7

RETENÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS
IMPUREZAS EM 10mL DE RESINA AMBERLITE IRA-400
FORMA HIDRÓXIDO.

SOLUÇÃO INFLUENTE (mg/L) - F(19,9), Cd(3,0), Cu-
II(0,9), Al(1,1), Mn-II(1,0), Fe-III(0,6),
Ca(0,8), U-VI(0,6) pH 3,0

VAZÃO - 1mL/min.

Efluente (mL)	concentração de fluoreto (mg/L)
21,5	0,30
215	0,30
645	0,53
1075	0,23
1505	0,24
1935	0,27
2365	0,39
2795	0,27
3225	0,25
4085	0,32
4880	0,22

Lavou-se a resina com água e em seguida percolou-se a solução de 19,8mg/L em fluoreto. Pela Figura 46 nota-se cerca de 3150mL do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

III.10.3.1 Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas

A solução de zircônio percolada pela resina Amberlite IRA-400 (forma sulfato) foi obtida dissolvendo-se 3g de $Zr(OH)_4$ em 8,3mL de H_2SO_4 concentrado a quente e completou-se o volume a 1000mL com água destilada. A acidez da solução era de 0,15M. Lavou-se com água para eliminar o volume intersticial e percolou-se a solução influente de composição em mg/L: F(21,1), Cd(3,8), Cu(1,0), Al(1,4), Mn(1,2), Fe(0,5), Ca(1,4), U(0,7) e pH 5,3.

A curva de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 47. O volume do efluente com concentração de fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 3200mL.

O comportamento dos cátions encontra-se na Tabela III.8. Verifica-se de um modo geral que os cátions são apenas parcialmente retidos.

III.10.4 ESTUDO DE ELUIÇÃO DE FLUORETO EM RESINA ANIÔNICA

Considerou-se que o melhor eluente para o fluoreto na resina aniônica era hidróxido de sódio, regenerando a resina na forma hidróxido para novo ciclo. Por outro lado é um reagente comercial, de preço acessível. Comprovou-se isso na prática, fazendo-se a eluição com NaOH 2M, com a ajuda de bomba peristáltica. Uma curva de eluição

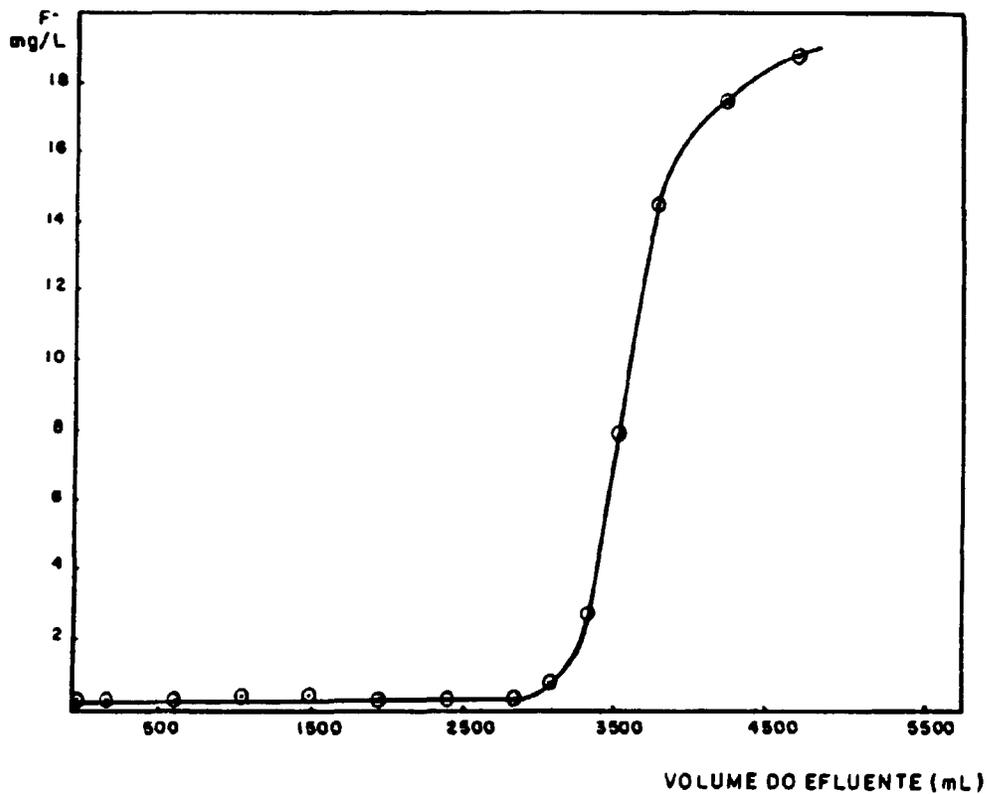


FIGURA 46 - Retenção de fluoreto em 10mL de resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato
Vazão - 1mL/min
Solução influente - 19,8mg/L pH 5,6

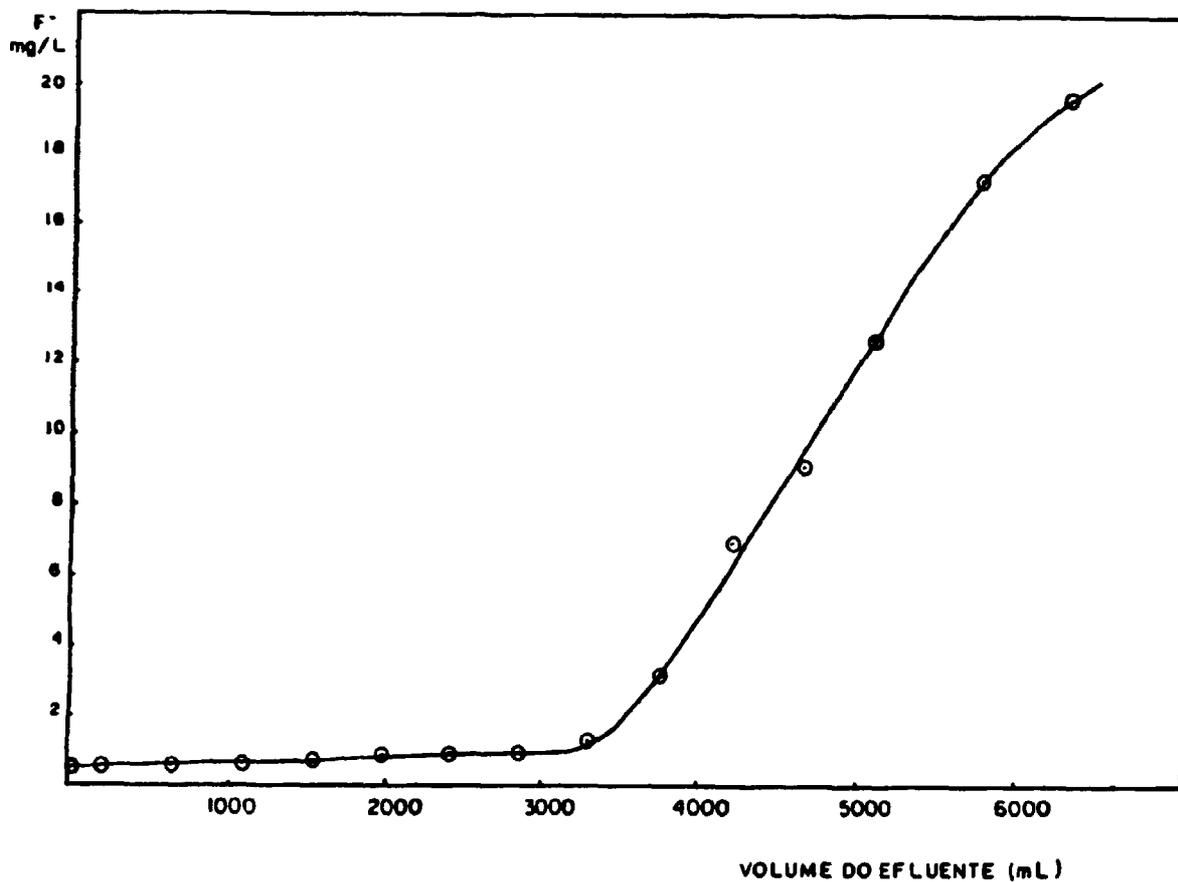


FIGURA 47 - Retenção de fluoreto na presença de outras impurezas em 10mL de resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato

Vazão - 1mL/min

Solução influente (mg/L) - F(21,1), Cd(3,8),

Cu-II(1,0), Al(1,4), Mn-II(1,2), Fe-III(0,5),

Ca(1,4), U-VI(0,7) pH=5,3

TABELA III.8

RETENÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS EM
10mL DE RESINA AMBERLITE IRA-400 FORMA ZIRCÔNIO
COMPLEXADO COM SULFATO

SOLUÇÃO INFLUENTE (mg/L) - F(21,1), Cd(3,8), Cu-II(1,0),
Al(1,4), Mn-II(1,2), Fe-III(0,5), Ca(1,4), U-VI(0,7)

pH 5,3

VAZÃO - 1mL/min.

Efluente (mL)	concentração (mg/L)							
	Cd	Cu-II	Al	Mn-II	Fe-III	Ca	Zr	U
220	2,2	0,6	0,7	0,7	0	0,8	0	0
660	2,3	0,6	0,6	0,8	0,1	0,9	0	0
1100	2,7	0,6	0,7	0,9	0,1	0,9	0	0,1
1540	3,1	0,7	0,7	1,0	0	1,0	0	0
2420	3,7	0,8	0,9	1,3	0,1	1,3	0	0,1
3300	4,1	0,8	0,9	1,4	0,2	1,2	0	0,3
4180	3,4	0,7	1,1	1,1	0,2	1,0	0	0,3
5060	3,3	0,6	1,1	1,1	0,4	1,0	0,1	0,8
6270	3,7	0,7	1,1	1,3	0,4	1,1	0,1	0,9

tipo para a Dowex 1-X10 pode ser vista na Figura 48, observando que a eluição é completa com 40mL de eluente.

Eluição com hidróxido de amônio mostrou-se menos eficiente, uma curva tipo para a resina Amberlite IRA-400 é vista na Figura 49.

Para eluir o fluoreto retido na presença de outras impurezas na resina aniônica (forma hidróxido) usou-se NaOH 2M. O resultado encontra-se na Figura 50. Verifica-se que 50mL são suficientes para eluir o fluoreto.

O fluoreto retido na resina aniônica na forma $Zr(SO_4)_3^{2-}$ foi eluído com H_2SO_4 0,5M (Figura 51). Nota-se que 200mL do eluente são necessários para a eluição. Eluição com H_2SO_4 0,05M levou a resultados insatisfatórios. Eluições com H_2SO_4 2M encontram-se no item III.11.3.5.

III.10.5 CONCLUSÃO

Dos experimentos realizados com a resina aniônica nas formas Cl^- , OH^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e ClO_4^- , somente a resina na forma hidróxido apresentou resultado excelente, melhor mesmo que os outros trocadores experimentados anteriormente, entre os quais alumina e resina catiônica na forma zircônio. A resina aniônica tipo forte apresentou também a vantagem de trabalho em muitos ciclos, iniciando-se na forma hidróxido, eluindo-se com NaOH e ficando pronta para uso no próximo ciclo.

Até aqui o influente era água à qual se adicionou fluoreto de sódio. Sabe-se, contudo, que a água a ser tratada contém várias outras impurezas e é nessa etapa que a resina aniônica na forma hidróxido deixa de ser favorável.

Encontram-se na literatura poucos trabalhos

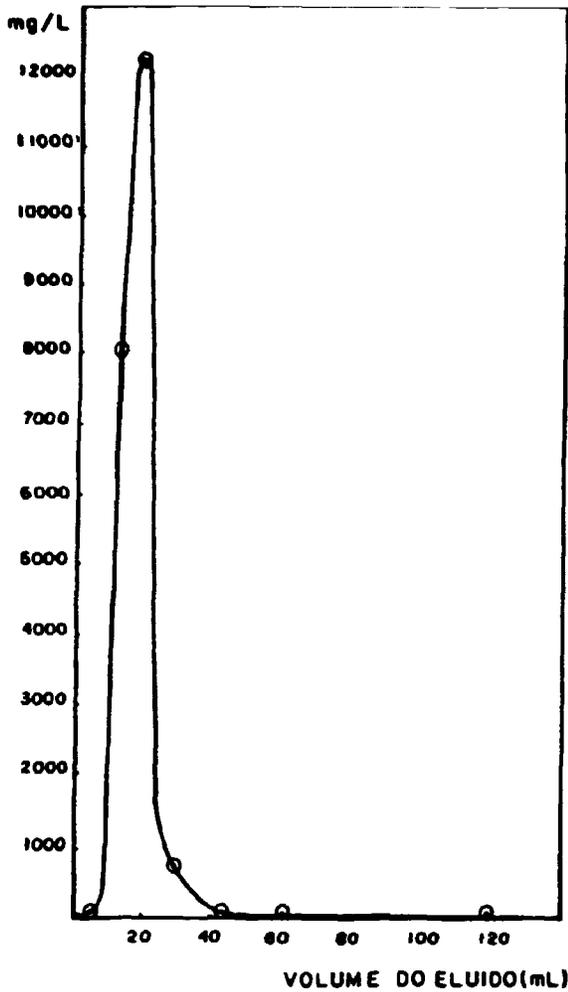
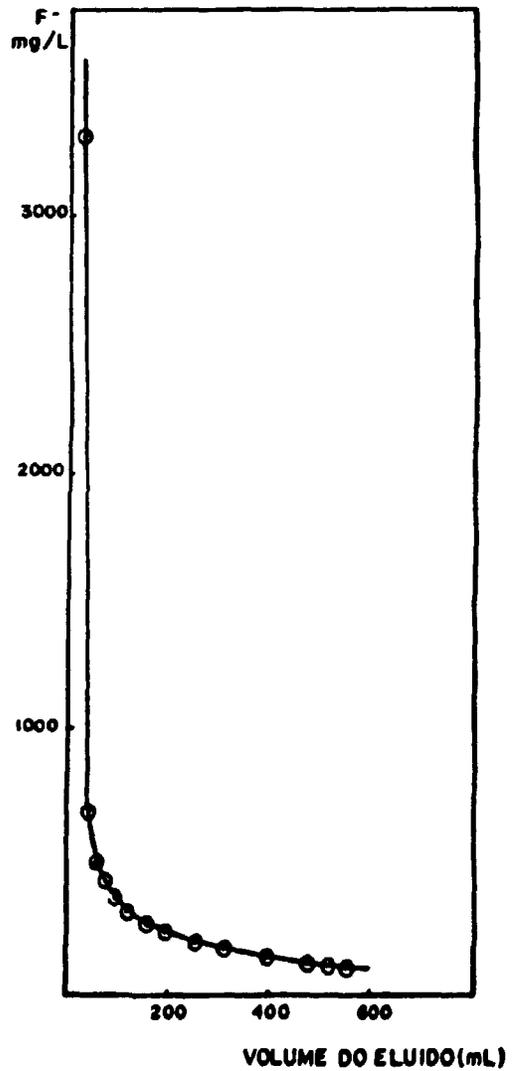


FIGURA 48

Eluição de fluoreto em resina Dowex 1-X10 forma hidróxido (retenção Figura 40 curva B) Eluente - NaOH 2M

FIGURA 49

Eluição de fluoreto em resina Amberlite IRA-400 forma hidróxido (retenção Figura 41) Eluente - NH₄OH 2M



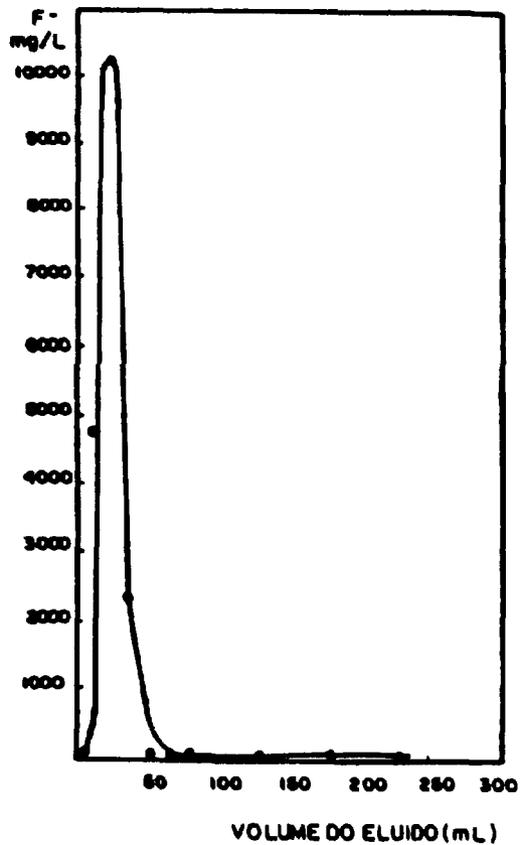


FIGURA 50

Eluição de fluoreto em presença de Cd, Cu-II, Al, Mn-II, Fe-III, Ca, U-VI em resina Amberlite IRA-400 forma hidróxido (Retenção Figura 45)
 Eluente - NaOH 2M

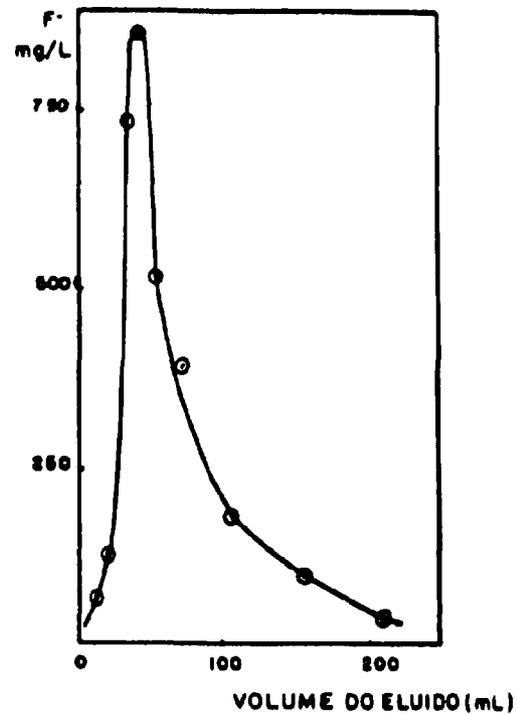


FIGURA 51

Eluição de fluoreto em resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato
 Eluente - H₂SO₄ 1N

que empregam resina aniônica para o tratamento de águas. TOMPSON e MacGAVEY (99) estudaram a resina aniônica forte Amberlite XE-75 na forma cloreto e comprovaram que a capacidade de retenção é de 88g de fluoreto por m³ de resina para uma relação fluoreto/outros ions igual a 0,05. O uso da resina na forma hidróxido para a retenção de fluoreto em águas não é mencionado.

Nos experimentos realizados nesse trabalho usando-se resina aniônica na forma hidróxido e solução sintética de fluoreto com outras impurezas, pode-se constatar algumas dificuldades tais como, a liberação em excesso de fluoreto no efluente a partir de um determinado volume, ou então a obstrução do leito provocada pela formação de precipitado no interior da coluna.

Nos experimentos realizados para a resina na forma sulfato complexo de zircônio encontrou-se retenção inferior que para mesma resina na forma hidróxido. Porém ainda não havíamos estabelecido as condições ideais para a retenção do zircônio (item III.11.3).

III.11 RESINAS CATIONICA E ANIÔNICA - ZIRCÔNIO

III.11.1 PRINCÍPIO DO MÉTODO

Na química analítica do zircônio (23), o conhecimento do estado dos íons na solução é muito importante. Há algum tempo, não se conhecia adequadamente o estado dos íons de zircônio em soluções aquosas; acredita-se que o zircônio tetravalente nunca se encontrava presente em soluções como íons Zr^{4+} , mas sempre combinado com o oxigênio formando o íon zirconilo ZrO^{2+} . Assim as fórmulas de sulfato, cloreto, nitrato, eram escritas como $ZrO(SO_4)_2^{2-}$, $[ZrOCl_4]^{2-}$ e $ZrO(NO_3)_2$.

Estudos posteriores mostraram, porém, que a estrutura do íon zirconilo dos compostos mencionados acima, em soluções aquosas ou ácidas não tinha sido comprovada, uma vez que o comportamento dos íons de zircônio em soluções é muito complicado e depende de vários processos que nem sempre confirmam a existência de íons zirconilo.

Vários trabalhos publicados sobre a química do zircônio em soluções aquosas apresentam muitas vezes contradições que foram relacionadas por SOLOVKIM e TSKETKOVA (23). Em seus estudos, esses autores negam a existência de íons zirconilo, principalmente em soluções de cloretos e nitratos.

Os compostos de zircônio em solução aquosa são caracterizados pelo seu alto grau de hidrólise e pela sua tendência de formar vários íons complexos e polímeros. O estado do íon zircônio depende da predominância de um ou de outro desses processos. A complexidade do comportamento do zircônio em solução aumenta pelo fato de que, em muitos

casos, as reações são demoradas levando semanas ou meses para atingir um estado de equilíbrio.

O zircônio pode estar presente nas soluções como oxo-ions, hidroxio ions, aquo-ions etc.; essas formas dependem da composição da solução e do método de sua preparação. Isso explica porque as técnicas analíticas nem sempre dão resultados reprodutíveis.

Estudos mostraram que a hidrólise dos compostos de zircônio têm grande influência nas propriedades de suas soluções, podendo gerar ions de Zr^{4+} , bem como diferentes compostos complexos que dependem da natureza do ânion presente.

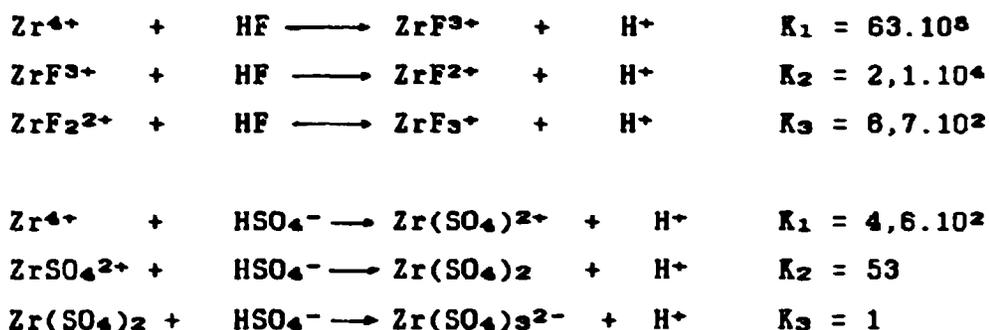
Devido à sua alta carga, raio pequeno e potencial de ionização baixo, é possível classificar o Zr^{4+} , como um típico formador de complexos.

De acordo com a sua tendência de formar complexos com o zircônio, os ligantes inorgânicos podem ser relacionados da seguinte forma:



Estudos (23) do sistema $Zr(SO_4)_2-H_2SO_4-H_2O$ em trocadores catiônicos mostram que, ao aumentar a concentração de H_2SO_4 , existe uma queda brusca na adsorção do zircônio pelo trocador catiônico, fazendo com que a curva de adsorção em função da concentração de H_2SO_4 mude de direção. Pode-se, assim, assumir que existe a formação de $H_4[Zr(SO_4)_4]$.

CONNICK e McVEY (23) estudaram em detalhe a ação complexante do zircônio em $HClO_4$ 2M com os ions sulfato e fluoreto e mostraram que os complexos com o ion fluoreto são mais estáveis do que com o ion HSO_4^- . Usaram o método Leden para calcular a constante de equilíbrio (K) para as sucessivas reações de formação de complexos com ions F^- e SO_4^{2-} :



BELEYAVSKAYA e MU PING-WEN (23), aplicando a troca iônica e a eletroforese, estudaram o estado do zircônio quando presente ao nível de traços em ácidos minerais. Eles mostraram que é possível admitir a presença do íon monovalente $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ em HCl 0,1N, do íon divalente $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ em HCl 0,5-1,5N e, do íon trivalente $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$ em HCl 2N. A adsorção de íons em solução de HCl nos trocadores catiônico KU-2 e aniônico EDB-10P mostra que, na faixa de HCl 0,05 a 1N cerca de 90% do zircônio estão na forma de íons com carga positiva. Um aumento na acidez (HCl 1 a 5N) causa uma queda brusca na adsorção catiônica e para HCl 11N a adsorção aniônica atinge cerca de 100%.

Os íons de zircônio carregados positivamente e as partículas neutras predominam em HNO_3 0,3-2N. Considerável adsorção catiônica é notada em H_2SO_4 0,076N. A adsorção aniônica em H_2SO_4 4N é predominante. Aparentemente, as soluções mais ácidas contêm íons carregados negativamente e partículas neutras.

Foram obtidos resultados semelhantes por PAROMONOVA e VOEVODSKII (23) em seus estudos do comportamento das soluções de sulfatos e nitratos quando usaram o trocador catiônico KU-2 e o aniônico PE-9. Mostraram que o zircônio é adsorvido por ambos os trocadores, porém é mais adsorvido pelo aniônico. A sorção do zircônio em solução de sulfato depende da concentração dos íons hidrogênio e da concentração de íons sulfato na solução. Assim, pelo menos dois processos ocorrem simultaneamente nessas soluções: a formação de

complexos sulfato e a hidrólise.

Um sinal característico que mostra a formação de complexo pela hidrólise é a presença, em solução, de partículas de zircônio hidrolizadas com uma carga positiva ou uma carga nula e a ausência de partículas carregadas negativamente. Por exemplo, soluções de H_2SO_4 0,1 a 0,2N contem ions carregados positivamente, e o zircônio é adsorvido exclusivamente pelo trocador catiônico. A formação de sulfatos complexos pode produzir partículas neutras ou carregadas negativamente, estas adsorvidas exclusivamente por trocadores aniônicos. A adsorção de zircônio pelo trocador catiônico cessa na acidez de 0,5-1,0N, o que vem mostrar a ausência de hidrólise nessa acidez. A sorção máxima de zircônio pelo trocador aniônico (85-95%) foi observada na acidez de 0,001-0,2N, a qual indica a existência de quantidades consideráveis de complexo aniônico sulfato de zircônio em tais soluções.

As formas do zircônio em soluções de ácido nítrico diferem daquelas em soluções de ácido sulfúrico. Junto aos complexos carregados negativamente, encontram-se, nas soluções de nitrato, complexos carregados positivamente $[ZrO(NO_3)]^+$. Contudo, o complexo de zircônio formado em meio de ácido nítrico é consideravelmente mais fraco do que em ácido sulfúrico.

Tem sido estabelecido que, em ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico com concentração menor do que 0,5M, o zircônio está presente exclusivamente na forma de cátion. A formação de ânions e partículas neutras é observada em soluções de ácido clorídrico e nítrico com concentração maior do que 1,5N. A quantidade de zircônio na forma aniônica e catiônica é a mesma em HCl 8-9N e em HNO_3 maior que 4N.

III.11.2 RESINA CATIONICA - ZIRCÔNIO.

III.11.2.1 PREPARO DO SUPORTE.

Como foi visto, a retenção de zircônio numa resina, seja ela aniônica ou cationica, precisa ter as suas condições experimentais cuidadosamente estabelecidas, principalmente no que diz respeito à acidez da solução de zircônio.

Sendo assim, realizaram-se experimentos para verificar a retenção de zircônio em função da acidez.

Para a resina cationica, o estudo foi feito com o zircônio em meio de ácido clorídrico e ácido nítrico.

Preparam-se várias colunas contendo cada uma 10mL de resina cationica Lewatit S-100 na forma hidrogênio.

No caso do ácido clorídrico, a resina foi tratada com HCl 2M, o suficiente para transformar toda a resina na forma hidrogênio; em seguida, foi lavada com água destilada até eliminar o volume intersticial e depois percolaram-se cerca de 50mL de HCl na concentração correspondente à acidez da solução de zircônio a ser percolada.

Preparam-se 50mL da solução de zircônio, dissolvendo em chapa aquecedora 0,3g de $Zr(OH)_4$, seco em estufa a 100°C por 30min, no volume apropriado de HCl para obter a acidez estabelecida.

Vinte mililitros dessa solução foram percolados pela resina preparada como indicado acima, numa vazão de aproximadamente 1mL/min. A solução efluente foi coletada num balão de 50mL e o volume foi completado com HCl percolado pela resina na acidez correspondente.

Com as concentrações de zircônio determinadas

na solução influente e efluente por ICP (Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido) determinou-se a porcentagem de retenção de zircônio na resina.

A acidez livre de cada solução influente foi determinada pelo método analítico indicado no Apêndice II.

A curva resultante da retenção de zircônio, em função da acidez livre (HCl) está na Figura 52A.

Seguiu-se o mesmo procedimento com o ácido nítrico (Figura 52B). Comparando as duas Figuras, nota-se que as curvas são semelhantes sendo que para o HCl a máxima retenção de zircônio ocorre na faixa de 0,3 a 1,5M enquanto que para o HNO₃, a faixa máxima de retenção está entre 0,8 a 1,7M.

Para estabelecer a quantidade de zircônio necessária para saturar a resina, preparou-se uma coluna com 50mL de resina catiônica Lewatit S-100 na forma hidrogênio. A solução de zircônio percolada tinha acidez livre de 1,19M em meio clorídrico.

A curva resultante foi obtida determinando-se a concentração de zircônio nas aliquotas da solução efluente e encontra-se na Figura 53. Verifica-se que, com 1500mL de solução de aproximadamente 2,5g/L de zircônio, os 50mL da resina foram saturados.

Nos experimentos para a verificação da retenção de fluoreto, empregaram-se 10mL de resina catiônica saturada com zircônio.

III.11.2.2 RETENÇÃO DO ÍON FLUORETO. ENSAIOS E RESULTADOS.

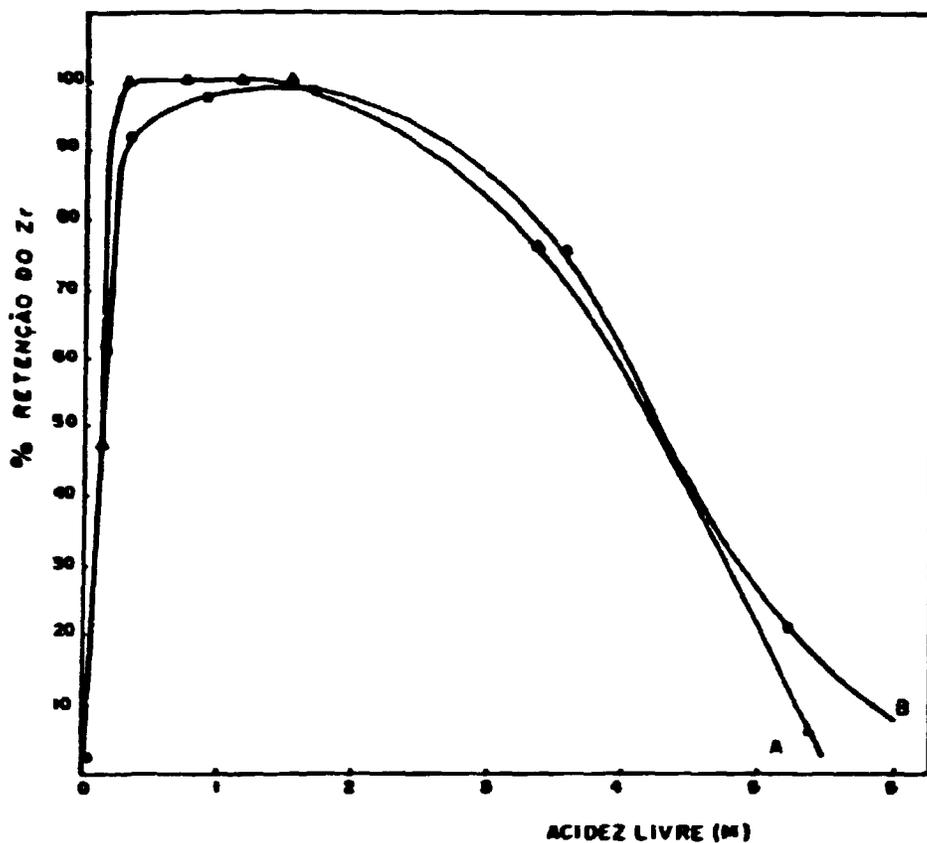


FIGURA 52 - Retenção de zircônio em função da concentração do ácido em 10mL de resina Lewatit S-100

Curva A - meio clorídrico

Curva B - meio nítrico

Influente - 2,5g/L em zircônio

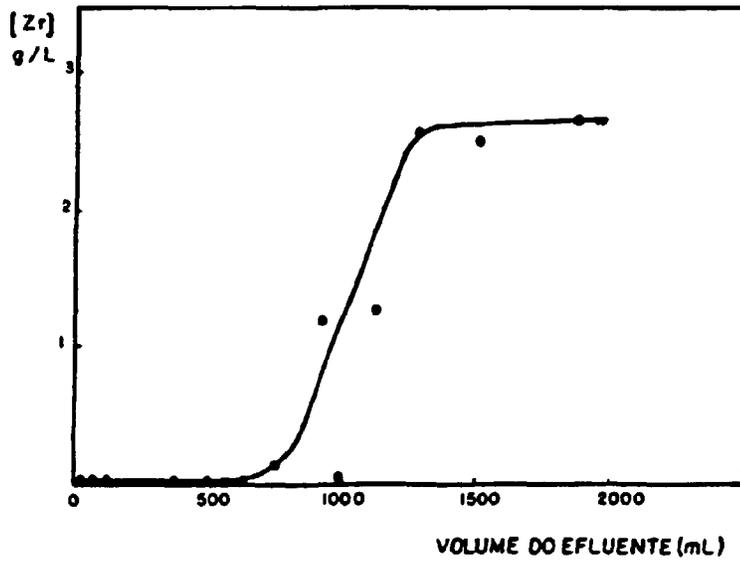


FIGURA 53 - Curva de saturação de zircônio em 50mL de resina Lewatit S-100
Carga - 2,5g/L em zircônio e HCl 1,19M

III.11.2.2.1 Resina saturada com zircônio em meio clorídrico.

Visto que a máxima retenção de zircônio ocorre em HCl 0,3- 1,5M (Figura 52A), experimentou-se a retenção de fluoreto em resinas saturadas com zircônio nesta faixa de acidez.

Num primeiro experimento, usou-se a solução de zircônio em HCl 1,27M para saturar a resina. Depois da lavagem com 50mL de água, percolou-se a solução de fluoreto na concentração de 20,2mg/L e vazão de 1mL/min. A curva de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 54. Nota-se que o volume de efluente com concentração de fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 1160mL.

Repetiu-se o processo, variando a concentração de HCl da solução de zircônio usada para saturar a resina. Em alguns experimentos variou-se a concentração de zircônio. Os resultados encontram-se na Tabela III.9.

Em vista da falta de reprodutibilidade dos resultados tentou-se trabalhar com resina carregada com zircônio e depois calcinada.

Para tais experimentos prepararam-se 50mL da resina catiônica Lewatit S-100 na forma zircônio, segundo o procedimento já indicado. A acidez da solução de zircônio (2,5g/L) era de 1.19M HCl.

A resina na forma zircônio foi dividida em três porções. Uma delas não foi calcinada e as outras duas foram calcinadas em mufla por uma hora a 250°C e 300°C. Prepararam-se colunas com 10mL do material resultante e verificou-se a retenção do fluoreto com uma solução com 20mg/L.

Verificou-se que a resina não calcinada reteve

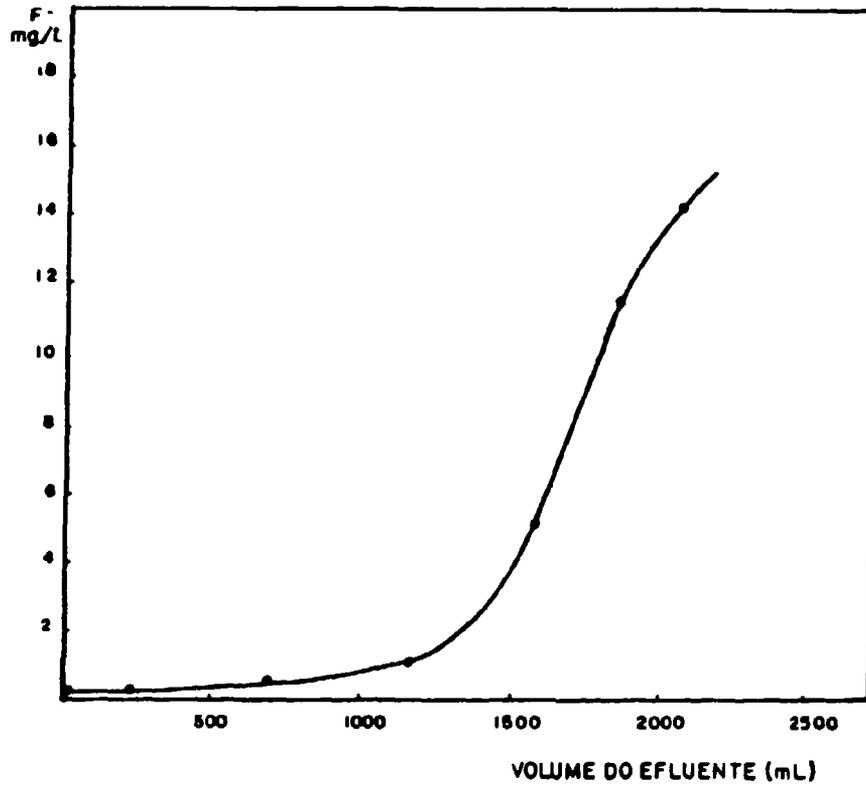


FIGURA 54 - Retenção de fluoreto (20,2mg/L) em 10mL de Lewatit S-100 forma zircônio (2,5g/L de zircônio e HCl 1,27M)
Vazão - 1mL/min

TABELA III.9

RETENÇÃO DE FLUORETO EM RESINA CATIONICA EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA SOLUÇÃO DE ZIRCÔNIO USADA PARA SATURAR A RESINA.

[HCl] M	solução de Zr [Zr] (g/L)	Volume de efluente(mL) com até 1mg/L de fluoreto
1,27	2,5	1160
1,10	2,5	2800
1,28	2,5	1300
0,46	2,5	1290
0,45	2,5	1500
0,41	6,0	2900
0,48	40,0	2990
0,33	2,5	870
0,37	2,5	1790
0,27	2,5	1830
0,29	5,0	1500
0,88	13,0	2330
5,66	2,5	880

fluoreto até a percolação de 685mL de solução; a resina calcinada a 200°C até 1200mL e a terceira, calcinada a 300°C, até 580mL.

III.11.2.2 Resina saturada com zircônio em meio nítrico

Usou-se primeiramente uma solução com 2,5g/L de zircônio em HNO₃ 1,23M para saturar a resina. Ao percolar uma solução com cerca de 20mg/L de fluoreto, obteve-se a curva de retenção apresentada na Figura 55A. Verifica-se que até o volume de 1430mL do efluente tem-se fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Repetiu-se o experimento mais três vezes com resinas saturadas com solução de zircônio (2,5g/L) em HNO₃: 1,70M(Figura 55B), 0,89M(Figura 55C) e 0,31M(Figura 55D). O melhor resultado é o apresentado na Figura 55C, com 2550mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

III.11.2.3 ELUIÇÃO DO ÍON FLUORETO. ENSAIOS E RESULTADOS.

A eluição na maioria dos casos foi realizada com HNO₃ 2M (Figuras 38B/39). Experimentou-se, também, o H₂SO₄ 0,5M como eluente. O resultado encontra-se na Figura 56, onde se verifica que a eluição é total depois de percolados 200mL de eluente, volume maior que o usado no caso do HNO₃ 2M.

III.11.3 RESINA ANIÔNICA - ZIRCÔNIO COMPLEXADO COM SULFATO

III.11.3.1 PREPARO DO SUPORTE

Usou-se como suporte a resina aniônica Amberlite IRA-400 para a retenção do zircônio em meio de

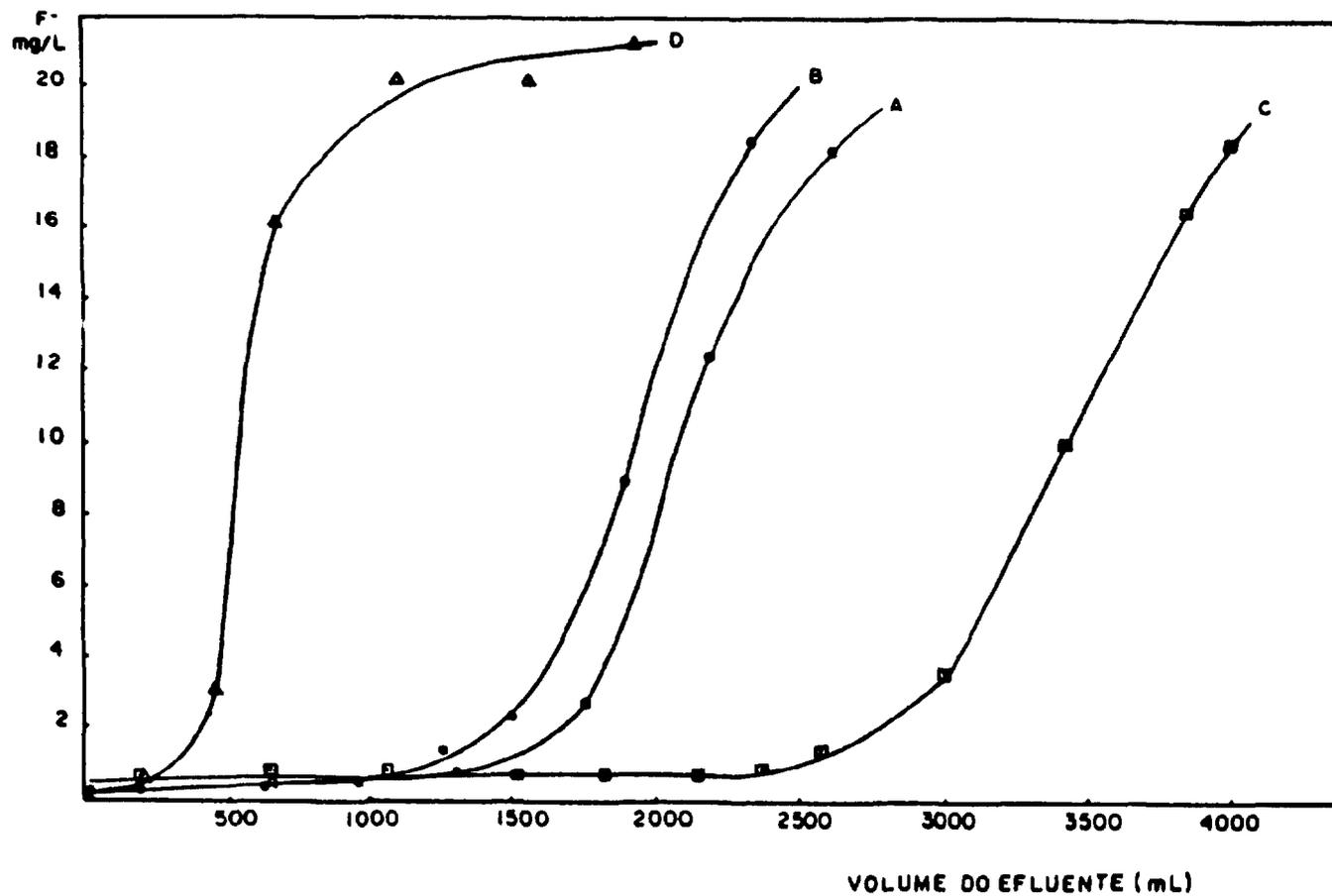


FIGURA 55 - Retenção de fluoreto ($\sim 20\text{mg/L}$) em 10mL de resina Lewatit S-100 forma zircônio (saturada em diferentes concentrações de HNO_3)
 Curva A - 1,23M Curva B - 1,70M
 Curva C - 0,89M Curva D - 0,31M
 Vazão - 1mL/min

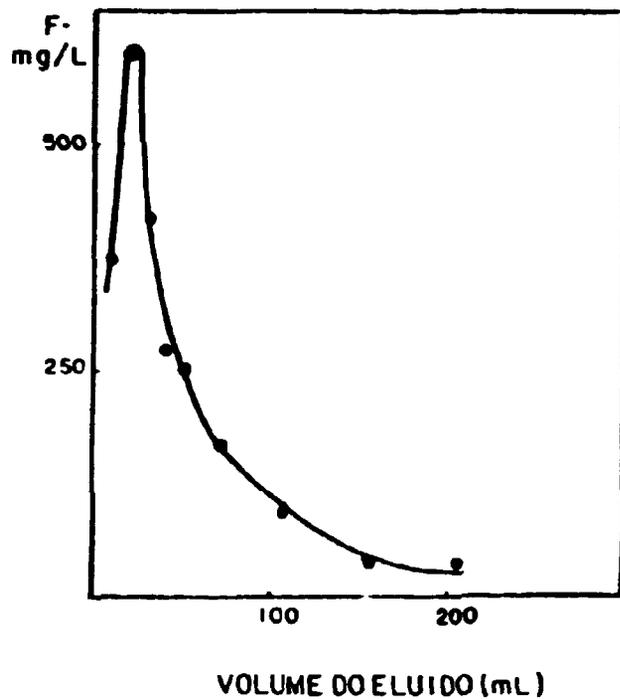


FIGURA 58

Eluição de fluoreto em resina Lewatit S-100 forma zircônio (carga: 2,5g/L de Zr e HCl 1,28M)

Eluente - H₂SO₄ 0,5M

H₂SO₄.

O procedimento é semelhante ao empregado para a resina catiônica. Trataram-se dez mililitros da resina aniônica com H₂SO₄ 1M em excesso, lavou-se a resina com água destilada para eliminar o volume intersticial e, em seguida, percolaram-se cerca de 50mL de ácido sulfúrico na mesma concentração da solução de zircônio que ia ser percolada depois.

A solução de zircônio foi obtida por dissolução de 0,3g de Zr(OH)₄ seco em estufa a 100°C, com ácido sulfúrico concentrado num volume estabelecido, completando-se a 50mL com água destilada. Vinte mililitros da solução foram percolados pela coluna que continha a resina aniônica na forma sulfato. O efluente foi coletado num balão de 50mL e o volume foi completado com ácido sulfúrico de mesma concentração e percolado pela resina.

Determinou-se a concentração do zircônio no efluente e influente e calculou-se a porcentagem de retenção do zircônio.

Na Figura 57 encontra-se a curva da taxa de zircônio retido na resina em função da concentração de ácido sulfúrico livre. Verifica-se que a retenção máxima ocorre na acidez de 0,29M.

Para verificar qual é a quantidade de zircônio necessária para saturar a resina, preparou-se uma coluna de 50mL com resina aniônica Amberlite IRA-400, tratada com ácido sulfúrico e lavada com água. Percolaram-se 250mL de H₂SO₄ 0,3M e, em seguida, a solução com 2,7g/L de zircônio e acidez de 0,28M.

Determinou-se a concentração de zircônio nas alíquotas do efluente e traçou-se o gráfico da concentração em função do volume do efluente (Figura 58). Verifica-se que cerca de 1000mL da solução são suficientes para saturar os

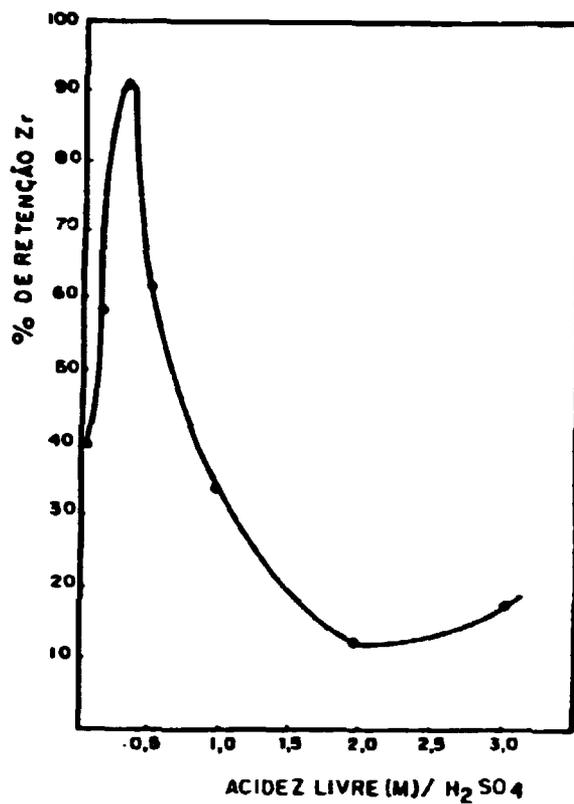


FIGURA 57 - Retenção de zircônio em função da concentração de H₂SO₄. Resina Amberlite IRA-400 (10mL)

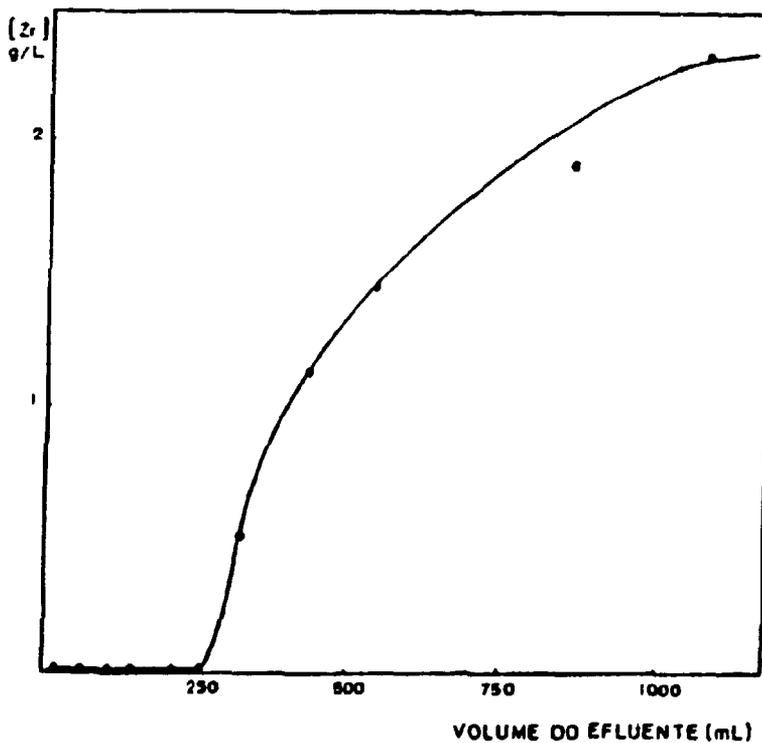


FIGURA 58 - Curva de saturação do zircônio em 50mL de resina Amberlite IRA-400
Carga - 2,5g/L de zircônio e H₂SO₄ 0,28M

50mL de resina aniônica.

Uma vez comprovado que a máxima retenção do zircônio na resina aniônica ocorre por volta de 0,3M em meio sulfúrico, preparou-se a coluna para os testes de retenção do fluoreto.

Trataram-se dez mililitros da resina Amberlite IRA-400 com H_2SO_4 2M e lavou-se com água destilada. Em seguida preparou-se a solução de zircônio pela dissolução de 3g de $Zr(OH)_4$ em 8,33mL de ácido sulfúrico concentrado, com aquecimento. O volume foi completado a 500mL com água destilada, resultando numa acidez de 0,25M.

Cerca de 350mL dessa solução foram percolados pela resina aniônica na forma sulfato com uma vazão de 1mL/min; lavou-se a resina com água para eliminar o volume intersticial.

III.11.3.2 RETENÇÃO DO ÍON FLUORETO. ENSAIOS E RESULTADOS.

Depois de preparado o suporte, percolou-se a solução com aproximadamente 20mg/L de fluoreto e pH em torno de 5,5. Obteve-se a curva apresentada na Figura 59A onde se pode observar uma ótima retenção do íon fluoreto. O volume do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 4450mL.

Para verificar a reprodutibilidade da retenção do fluoreto nesse tipo de suporte fez-se a eluição do fluoreto e repetiu-se todo o procedimento, desde a retenção do zircônio. A curva resultante encontra-se na Figura 59B. O volume do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 4150mL.

Eluiu-se novamente o fluoreto e repetiu-se todo o ciclo de retenção. Pela terceira vez, empregando a mesma resina, verificou-se que há reprodutibilidade. A Figura

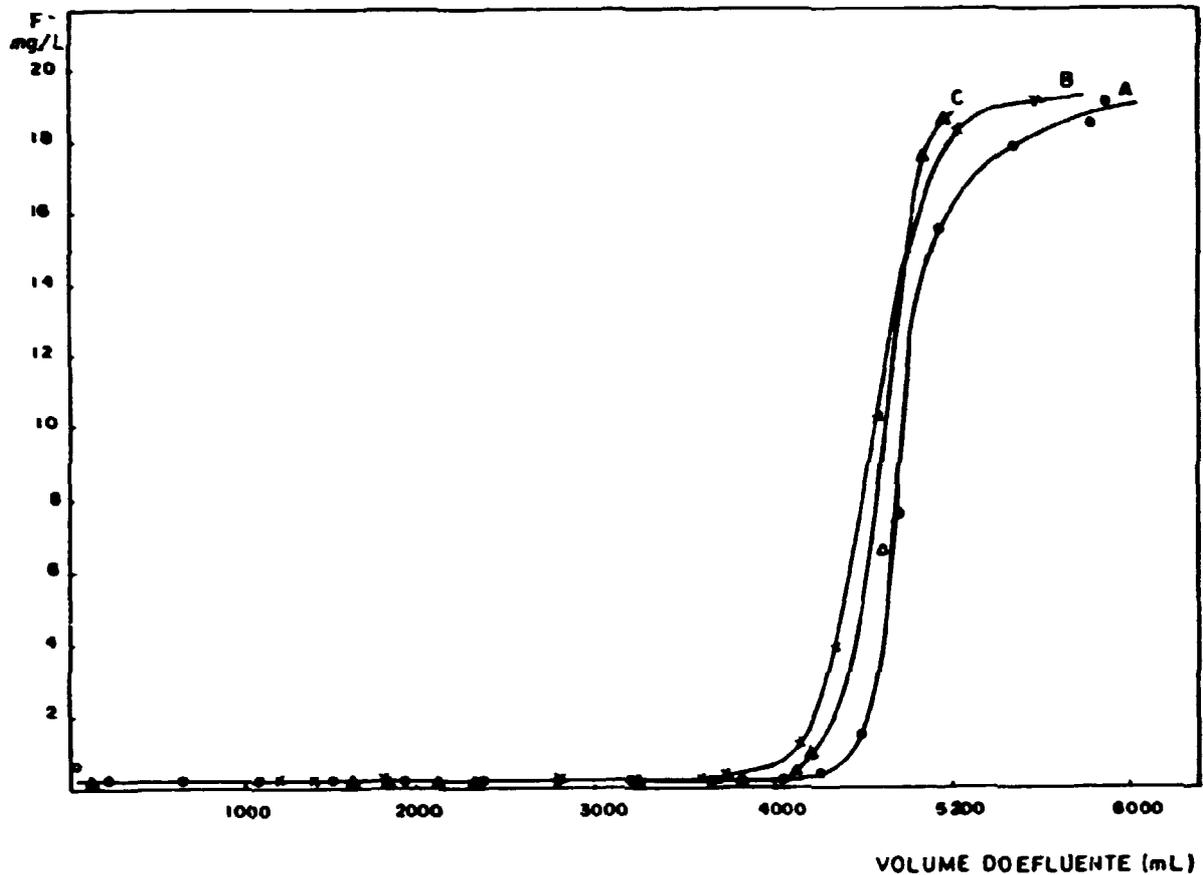


FIGURA 59

Retenção de fluoreto em 10mL de resina Amberlite
 IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato (retido
 em meio sulfúrico em acidez de 0,25M)

Vazão - 1mL/min

Solução influente - ~20mg/L, pH=5,5

Curva A - primeiro ciclo

Curva B - segundo ciclo

Curva C - terceiro ciclo

59C mostra que o volume do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 4250mL .

Uma vez que o trabalho foi desenvolvido visando ser empregado em tratamento de águas municipais foi essencial controlar no efluente os ions prejudiciais à saúde.

Os ions controlados, nesta etapa, foram o SO_4^{2-} , que não deve ultrapassar 250mg/L (Apêndice III) e zircônio, apesar de não ser considerado tóxico (Apêndice I).

O efluente coletado durante a retenção de fluoreto na resina aniônica na forma zircônio complexado com sulfato foi analisado, determinando-se o zircônio por ICP e o sulfato por cromatografia de ions. Os resultados estão na Tabela III.10. Nota-se que em nenhum volume do efluente os ions apresentam concentrações prejudiciais, seja de zircônio ou de sulfato.

III.11.3.3 RETENÇÃO DE FLUORETO NA PRESENÇA DE OUTRAS IMPUREZAS E EM FUNÇÃO DO pH.

Verificou-se que ao percolar solução de fluoreto com pH menor do que o experimentado anteriormente, obtinha-se uma retenção muito maior do ion fluoreto. A Figura 60A mostra os resultados obtidos com uma solução de fluoreto com aproximadamente 20mg/L e pH 3,0. O volume de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 19800mL . Repetiu-se todo o processo para verificação da reprodutibilidade e constatou-se que ela realmente ocorria (Figura 60B).

Por isso fizeram-se outros experimentos variando-se o pH da solução influente e acrescentando outras impurezas além do fluoreto. A solução com fluoreto em torno de 20mg/L e os cátions em torno de 1mg/L cada foi preparada segundo descrito no item III.4.3.

Para cada experimento usaram-se 10mL de resina

TABELA III.10

**RETENÇÃO DE FLUORETO EM RESINA AMBERLITE IRA-400 FORMA
ZIRCÔNIO COMPLEXADO COM SULFATO.
CONCENTRAÇÃO DE SULFATO E ZIRCÔNIO NO EFLUENTE**

Efluente (mL)	concentração de zircônio(mg/L)	concentração de sulfato (mg/L)
21,4	0,66	239,2
214	-	125,5
642	0,02	86,3
1498	0,03	62,7
2354	0,02	64,7
3210	0,03	54,9
4066	0,03	54,9
4708	0,04	36,9
5778	0,04	7,8

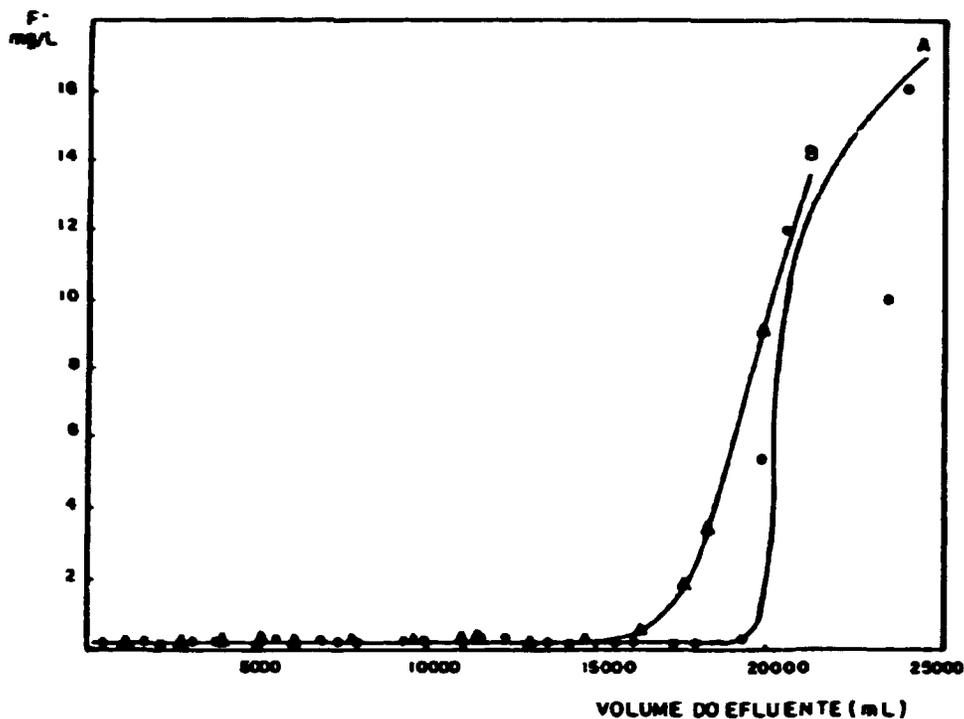


FIGURA 60

Retenção de fluoreto em 10mL de resina Amberlite
IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato

Vazão - 1mL/min

Solução influente - ~20mg/L pH=3,0

Curva A - primeiro ciclo

Curva B - segundo ciclo

na forma zircônio complexado com sulfato nas condições experimentais descritas no item III.5.

Inicialmente, experimentaram-se soluções com pH 1. Constatou-se pelos resultados que não ocorria retenção de fluoreto nesse pH.

Para soluções de pH igual a 3, tem-se os resultados na Figura 61A. Sua reprodutibilidade é comprovada pela Figura 61B. A retenção é considerada muito boa, principalmente se tomar o ponto de "break-through" como 1,1mg/L. A solução efluente com fluoreto menor ou igual a 1,1mg/L está em torno de 1000mL.

Para soluções de pH 4,2 a curva de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 62A. Nota-se que o volume do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 4200mL resultado compatível com aquelas para as soluções de pH 5,9 (Figura 62B).

Para soluções de pH 5,9 pode-se ver a retenção do fluoreto na Figura 62B, com 4200mL de efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L.

Experimentou-se, também, solução com pH 8,1 (Figura 62C). O volume do efluente com fluoreto menor ou igual a 1mg/L é de 3450mL. Observou-se a precipitação dos cátions na solução influente.

III.11.3.4 RETENÇÃO DE FLUORETO EM CONCENTRAÇÃO MENOR

Como na literatura existem trabalhos (87,86) que mostram que a capacidade de retenção do fluoreto é função da sua concentração na água a ser tratada, experimentou-se a retenção em concentração de fluoreto ainda mais baixa que as usadas até aqui.

A composição da solução era de aproximadamente

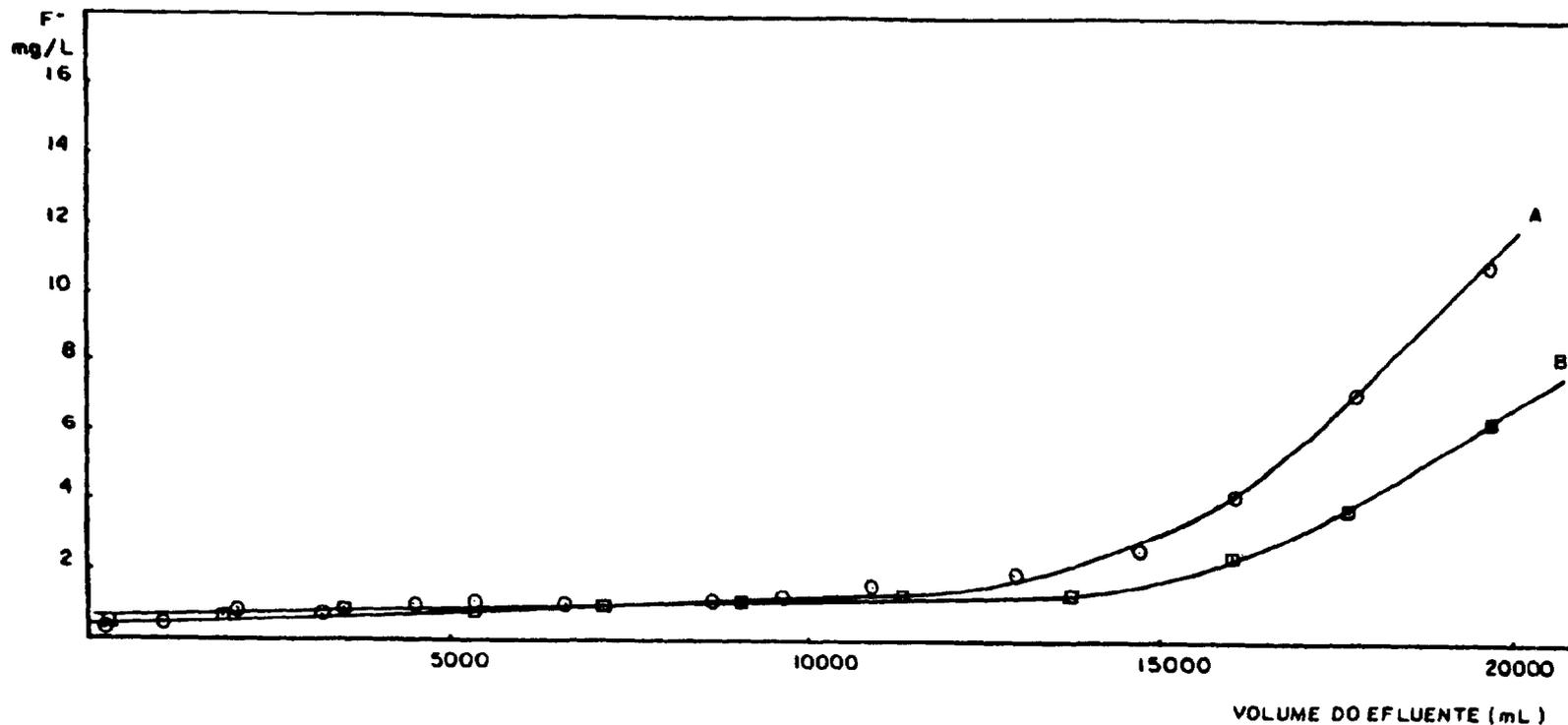


FIGURA 61 - Retenção de fluoreto ($\sim 20\text{mg/L}$) na presença de Cd, Cu-II, Al, Mn-II, Fe-III, Ca, U-VI em torno de 1mg/L cada cátion. 10mL de resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato
 Vazão - 1mL/min
 pH da solução influente - 3,0
 Curva A - primeiro ciclo
 Curva B - segundo ciclo

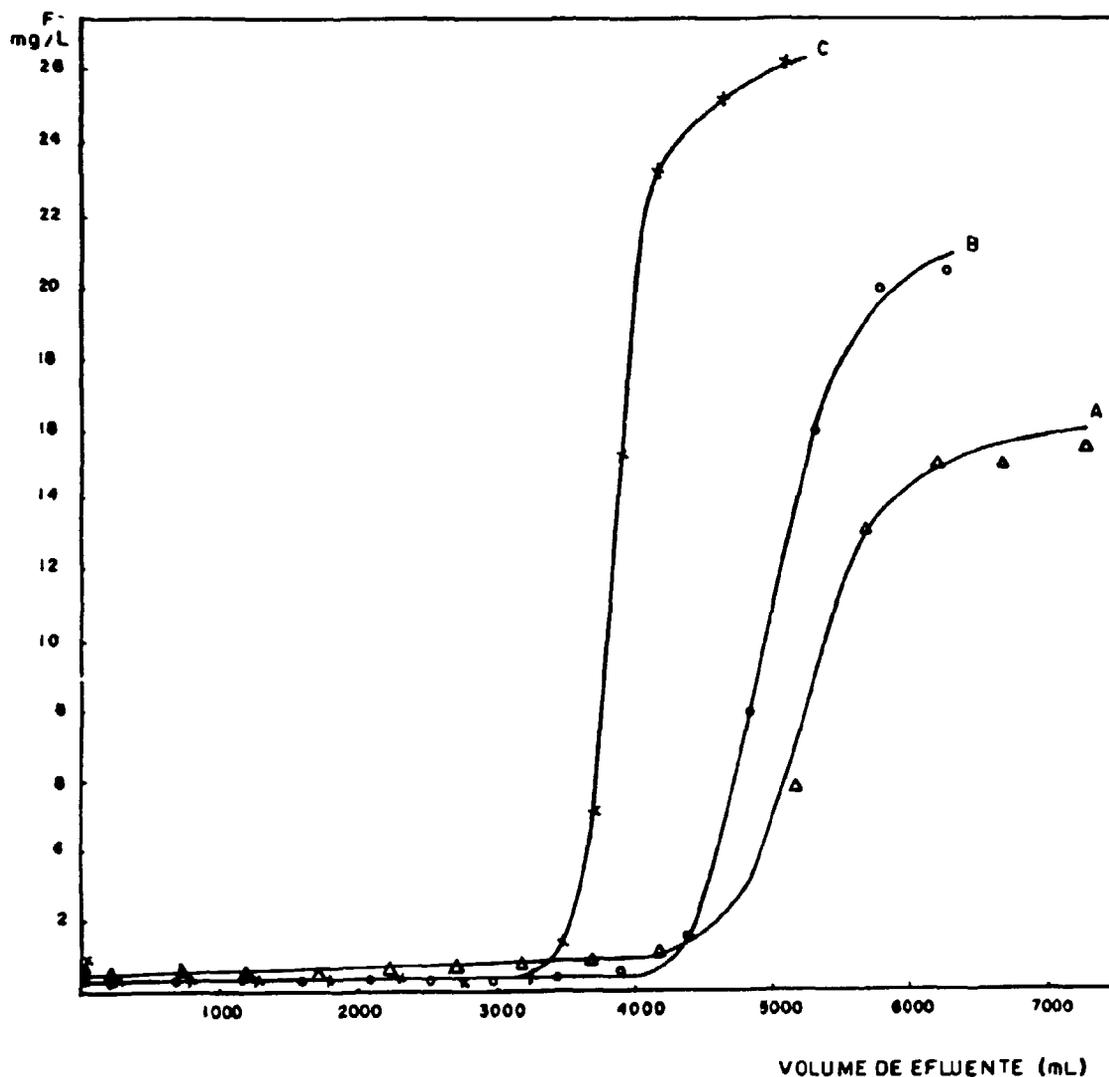


FIGURA 62

Retenção de fluoreto (~20mg/L) em diferentes pH da solução influente e na presença de Cd, Cu-II, Al, Mn-II, Fe-III, Ca, U-VI em torno de 1mg/L cada cátion

Resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato (10mL)

Curva A - pH=4,2

Curva B - pH=5,8

Curva C - pH=8,1

Vazão - 1mL/min.

1mg/L dos cátions (Al, Ca, Cu, Fe, Mn, Cd e U) e ânions em mg/L: Cl⁻(4,2), SO₄²⁻(3,5), NO₃⁻(7,0) e F(5,0) em pH 3. As condições experimentais estão descritas no item III.5.

A curva de retenção do fluoreto encontra-se na Figura 63. Nota-se que nos primeiros 26000mL do efluente a concentração do fluoreto é menor ou igual a 1mg/L. Apesar de ocorrer diminuição na capacidade de retenção, ela ainda é considerada muito boa.

III.11.3.5 ELUIÇÃO DO ÍON FLUORETO. ENSAIOS E RESULTADOS.

Para verificação da eluição do íon fluoreto, experimentou-se H₂SO₄ 2M como eluente. A curva de eluição encontra-se na Figura 64. Verifica-se que 100mL são suficientes para a eluição total.

Constata-se, também, pela Figura 65 que 100mL de H₂SO₄ 2M são suficientes para eluir totalmente o fluoreto retido em maiores quantidades, como é o caso da retenção em pH 3 (Figura 60A).

O fluoreto retido em presença de outras impurezas foi eluído com H₂SO₄ 2M e constata-se que cerca de 90mL são suficientes para eluir todo o fluoreto.

III.11.4 CONCLUSÃO

Verificou-se a retenção do íon fluoreto na resina catiônica (forma zircônio), em meios clorídrico e nítrico, e na resina aniônica (forma zircônio complexado com sulfato). A resina aniônica apresentou os melhores resultados.

Para a resina catiônica colocada na forma zircônio em meio clorídrico, fizeram-se experimentos repetitivos para verificar a reprodutibilidade. Observou-se,

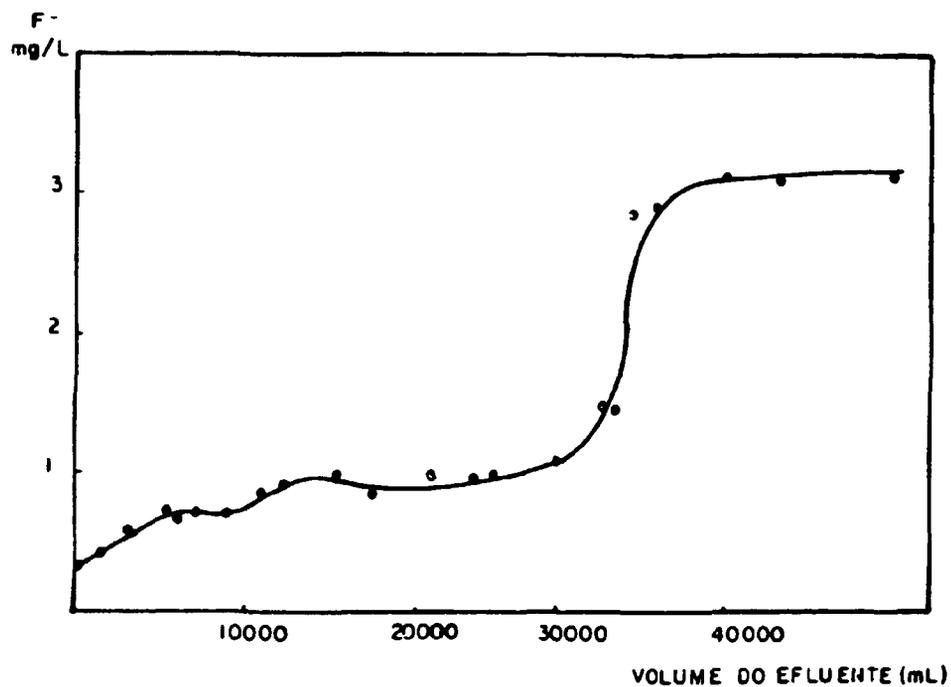


FIGURA 63

Retenção de fluoreto na presença de Cd, Cu-II, Al, Mn-II, Fe-III, Ca, U-VI em torno de 1mg/L cada cátion
Resina Amberlite IRA-400 forma zircônio complexado com sulfato

Vazão - 1mL/min

Solução influente - 4,8mg/L em fluoreto pH=3,0

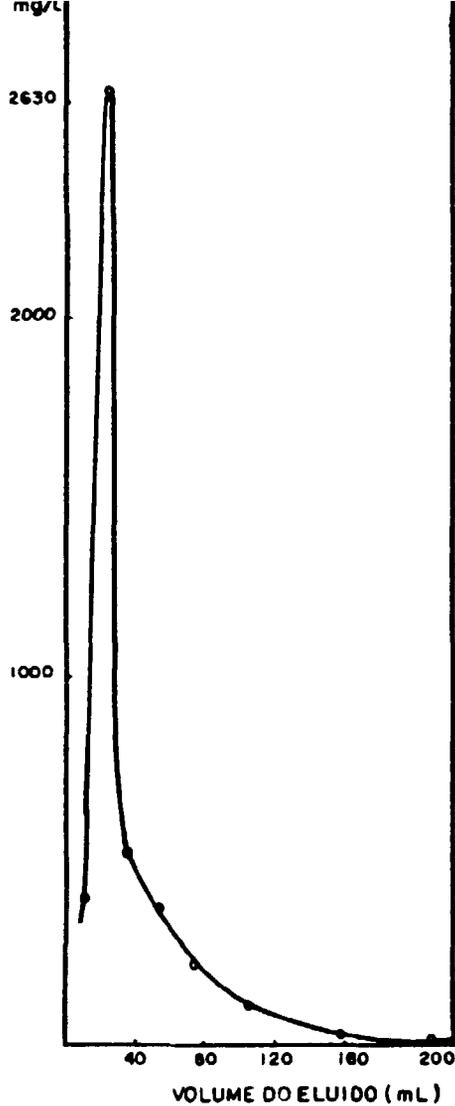


FIGURA 64

Eluição de fluoreto em resina
 Amberlite IRA-400 forma
 zircônio complexado com
 sulfato
 Retenção: Figura 59 curva A
 Eluente - H_2SO_4 2M

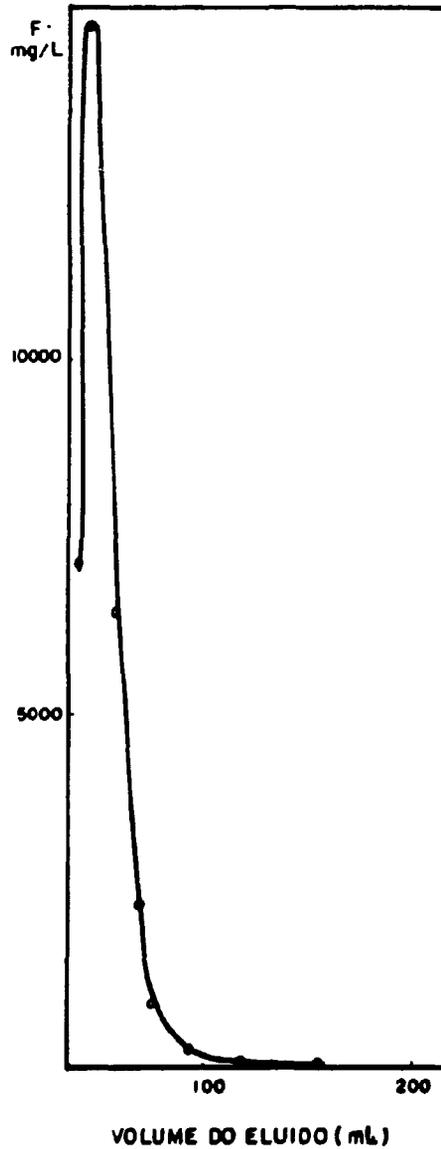


FIGURA 65

Eluição de fluoreto em resina
 Amberlite IRA-400 forma
 zircônio complexado com
 sulfato
 Retenção: Figura 60 curva A
 Eluente - H_2SO_4 2M

porém, que, apesar de ocorrer retenção de fluoreto ela não é reprodutível, mesmo na faixa de acidez onde ocorre a máxima retenção do zircônio (0,3-1,5M).

Para esse mesmo tipo de suporte experimentou-se calcinar a resina em duas temperaturas diferentes. Não houveram resultados que justificassem o uso dessa técnica e observou-se que ao eluir o fluoreto, houve também eluição do zircônio e a resina não pode ser usada num novo ciclo de retenção.

Para a resina catiônica na forma zircônio, retido em meio nítrico, a máxima retenção de zircônio ocorreu em 0,8-1,7M. Apesar disto, os experimentos realizados para a retenção de fluoreto nesta faixa de acidez mostraram que a maior remoção de fluoreto ocorreu em 0,89M (Figura 55C).

A resina aniônica na forma zircônio complexado com o sulfato em 0,3M H_2SO_4 apresentou a máxima retenção de zircônio.

A retenção nesse experimento é superior à da resina catiônica-forma zircônio, tanto em meio clorídrico como nítrico. Além disso há reprodutibilidade nos ciclos de retenção.

A presença de outras impurezas não prejudicou a retenção de fluoreto (~20mg/L) com solução de pH 5,9 porém, para pH 3 notou-se queda na retenção. Apesar disso, a retenção ainda era superior que para outros pH. Em todos os experimentos com variação do pH observou-se a reprodutibilidade no ciclo de retenção.

Experimentos com fluoreto em torno de 5mg/L, mostraram que a técnica é boa apesar de ocorrer queda na capacidade da resina.

III.12 pH DOS EFLUENTES NOS DIVERSOS TROCADORES

Sabe-se que no tratamento de águas municipais é necessário um controle constante do pH, pois existem normas estipulando a faixa de pH para água potável (6,0-8,5). Desta forma, verifica-se a variação do pH da solução efluente medindo-o nas alíquotas coletadas. A variação do pH pode ser vista na Tabela III.11.

Tabela III.11 - Variação do pH na solução efluente.

Trocador iônico	pH do efluente ¹	pH do efluente ²
Resina Catiônica		
forma Al	3,9 - 5,6	3,2 - 4,5
Resina Catiônica		
forma Al(OH) ₃	4,7 - 6,6	-
Resina catiônica		
forma zircônio	3,2 - 3,8	2,8 - 3,0
Alumina (microesfera)	4,0 - 8,0	3,1 - 6,5
Resina Aniônica		
forma hidróxido	8,0 - 11,0	8,5 - 11,0
Resina Aniônica forma		
zircônio complexado		
com sulfato	2,2 - 6,0	2,6 - 5,3
ZrO ₂ (Técnica Batelada)	3,0 - 6,5	4,8

¹ Solução percolada contém somente fluoreto como impureza.

² Solução percolada contém fluoreto e outras impurezas.

III.13 COMENTÁRIOS E CONCLUSÃO FINAL

O objetivo desse trabalho foi encontrar um trocador capaz de remover fluoreto de soluções, águas destinadas ao consumo humano e em efluentes diversos com baixa concentração de fluoreto, na ordem de ng/L. Vários trocadores foram experimentados e cada um deles apresenta suas vantagens e desvantagens. Resumidamente pode-se observar cada caso:

a) Alumina (microesferas)

Retenção razoável, compatível com o mercado, porém, à medida em que é utilizada vai se dissolvendo e a partir de alguns ciclos surge o problema de empacotamento. Além disso a cada ciclo ocorre queda na capacidade de remoção do fluoreto.

b) Óxido de zircônio.

Ótimo retentor de fluoreto, porém só pode ser usado pela técnica por batelada e para um único ciclo. Recomenda-se para remover fluoreto em efluentes produzidos em pequena escala, como, por exemplo, rejeitos fluorados com baixa concentração de fluoreto gerados em usinas nucleares.

c) Resina catiônica na forma de óxido hidroso.

Os melhores resultados foram obtidos com óxido hidroso de alumínio, mas, mesmo assim, a baixa retenção de fluoreto não permite indicar esses suportes para uso industrial

d) Resina catiônica na forma de seu sal metálico

Alumínio - A retenção deve ser

considerada baixa para a aplicação industrial, principalmente se presentes cátions na solução a ser tratada, o que é comum no caso de águas.

Zircônio - A retenção pode ser considerada razoável, porém não apresenta reprodutibilidade.

e) Resina Aniônica

1- Forma hidróxido

Apresenta excelente retenção, para os casos em que a solução influente contém como impureza somente o íon fluoreto. Na presença de outras impurezas encontram-se problemas como formação de precipitado no interior da coluna ou então, liberação de elevada quantidade de fluoreto no efluente, além do volume com fluoreto menor ou igual a 1mg/L ser pequeno e variável.

2- Forma zircônio complexado com sulfato

Ótimo retentor de fluoreto, apresenta reprodutibilidade nos ciclos, mesmo na presença de outras impurezas. Não há o problema de precipitação dos cátions no interior da coluna e nem a formação do pico na curva de retenção do fluoreto como foi constatado na resina aniônica forma hidróxido.

É de aplicação industrial. A resina submetida aos experimentos é de preço moderado e facilmente encontrada no mercado.

O hidróxido de zircônio empregado é produzido no IPEN/CNEN/SP em usinas piloto. Embora não seja comercializado, a tecnologia é totalmente dominada. O óxido de zircônio comercial é encontrado no mercado custando em média de U\$10-15 o quilo.

Há desvantagem na eluição porque o zircônio é eluído juntamente com o fluoreto, sendo

necessário, a cada ciclo de retenção, saturar a resina novamente com zircônio. Pode-se pensar, porém, numa reciclagem do zircônio após sua purificação, por exemplo, com um álcali.

O processo de retenção não apresenta o problema de toxidez em relação ao zircônio e ao sulfato.

De todos os trocadores experimentados, a resina aniônica na forma de zircônio complexado com sulfato é o mais favorável para o uso em tratamentos de águas mesmo em concentrações mais baixas, por exemplo, soluções com concentração de fluoreto em torno de 5mg/L.

III.13.1 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM A LITERATURA

Desde muito tempo várias usinas operam para a remoção de fluoreto, principalmente em águas municipais. Usam-se vários materiais trocadores, porém nos dias atuais a alumina é a mais empregada. Várias modificações vem sendo realizadas sobre a alumina com o objetivo de se obter um aumento na capacidade de remoção de fluoreto.

Para avaliação dos resultados obtidos nesse trabalho pode-se fazer uma comparação com os dados fornecidos pela literatura. É comum expressar a capacidade de remoção do trocador em gramas de fluoreto removido por m³ do trocador. Os experimentos realizados no presente trabalho são apenas em escala de laboratório, porém a título de comparação faz-se uma extrapolação para tal unidade.

Na Tabela III.12 estão relacionadas as capacidades de remoção para os diversos trocadores encontrados na literatura, enquanto que na Tabela III.13 estão os resultados obtidos nesse trabalho.

Levando em consideração a capacidade de

TABELA III.12

**CAPACIDADE DE REMOÇÃO DOS TROCADORES FORNECIDOS
PELA LITERATURA**

Usina	data de operação	material trocador	capacidade de remoção (g/m ³)	referência
Britton,SD USPHS	1953-1971	osso car- bonizado	102	(15)
Britton,SD USPHS	1948-1951	fosfato de cálcio	685	(68)
Barlett, Tex USPHS	1952-1977	alumina	920(3mg/L) 1590(8mg/L)	(67)
—	—	res. an. XE-75	88	(99)
Desert Center (Calif.) Rincon Water Co(Ariz.) Gila Bend, (Ariz.)	início em 1978	alumina	4600 ¹	(83)
—	—	alumina fluidizada	2300	(11)
—	—	alumina	7000 ²	(2)

¹ Podendo atingir até 7000g/m³

² Autores fornecem em g fluoreto/L leite (~7g/L)

TABELA III.13

CAPACIDADE DE REMOÇÃO DOS TROCADORES
EXPERIMENTADOS NO PRESENTE TRABALHO¹

material trocador	capacidade de remoção ² (g/m ³)	capacidade de remoção ³ (g/m ³)
alumina (microesfera)	5000(1ª ret.)	3300(1ª ret.)
Resina catiônica (forma zircônio)	4800(não repro- dutível)	4800
Resina aniônica (forma alumínio)	1900	720
Resina aniônica (forma hidróxido)	15640	13000
Resina aniônica (forma zircônio complexado com sulfato)	8400(pH=5,5) 38000(pH=3,0)	7900(pH=5,9) 20200(pH=3,0) 8500(pH=4,2) 6900(pH=8,1) 10400(5mg/L de fluoreto e pH=3,0)
ZrO ₂ (técnica ba- telada)	10320	9700

¹ Os valores resultam da extrapolação dos experimentos realizados em 10mL de trocador para 1m³.

² Solução influente com apenas fluoreto.

³ Solução influente com fluoreto e outras impurezas.

remoção pode-se dizer que dos materiais experimentados o de pior resultado é a resina catiônica na forma alumínio, porém comparando com a literatura ela ainda é melhor com relação aos trocadores osso carbonizado, fosfato de cálcio e resina aniônica XE-75 na forma cloreto.

A alumina (microesfera) e a resina catiônica na forma zircônio apresentam capacidade de remoção comparáveis com a alumina empregada nas usinas em operação nas regiões de Califórnia e Arizona, nos EUA. Porém, como mencionado anteriormente, a alumina perde capacidade a cada ciclo e a resina catiônica na forma zircônio não é reprodutível.

A resina aniônica Amberlite IRA-400 na forma hidróxido apresenta capacidade de remoção superior aos valores da literatura, porém existe o problema de obstrução do leito quando na água em tratamento estão presentes cátions que precipitam com hidróxido.

O óxido de zircônio também apresenta capacidade de remoção superior aos valores encontrados na literatura, porém é indicado para uso pela técnica por batelada e para um único ciclo de retenção.

Finalmente, a resina aniônica na forma zircônio complexado com sulfato tem capacidade de remoção do fluoreto superior à indicada na literatura e não apresenta dificuldades em seu uso. Para soluções influentes com pH entre 5-6 sua capacidade é de 7900g/m³ quando estão presentes cátions como impureza e 8400g/m³ quando se tem somente o fluoreto como impureza. Essa capacidade é aumentada em pH 3,0, em soluções contendo somente fluoreto, com capacidade de remoção de 38000g/m³. Na presença de cátions ocorre uma queda na capacidade para 20000g/m³. Apesar da queda, a capacidade de retenção é muito superior aos valores achados na literatura.

As águas municipais em tratamento estão

normalmente com pH entre 5 e 6, elas podem ser percoladas diretamente nesse suporte se bem que, em pH um pouco mais baixo, a retenção do fluoreto é melhor. Em vista disso, deve-se optar pelo processo mais econômico, ou seja, ajustar o pH da água a ser tratada ou perder na retenção do fluoreto, dispensando o ajuste do pH.

PLANO FUTURO

Comprovado que o processo estabelecido apresentou resultado otimista para a remoção de fluoreto em águas, pretende-se dar continuidade ao trabalho, estendendo-o para o tratamento de efluentes gerados principalmente em usinas nucleares.

O processo de conversão para UO_2 via TCAU(tricarbonato de amônio e uranilo) gera efluente com elevada concentração de fluoreto e este, após um primeiro tratamento, não atinge concentração menor ou igual a $1mg/L$ (limite para não contaminação do meio ambiente).

Sabendo-se que o mesmo será desenvolvido rotineiramente no IPEN/CNEN/SP, preocupa-nos bastante o tratamento final do efluente.

APÊNDICE I

TOXICIDADE DE METAIS (21)

Alguns metais são essenciais à vida. Outros não tem funções biológicas conhecidas, mas não apresentam sérios perigos tóxicos. Há, porém, outros capazes de provocar doenças. Embora essenciais como nutrientes, podem exercer uma ação tóxica caso o mecanismo homeostático, mantido por eles dentro dos limites fisiológicos não for balanceado. O ferro, por exemplo, é um metal incluído na dieta do ser humano, porém uma ingestão excessiva pode torná-lo tóxico.

A ingestão diária (proveniente de alimentos) e a carga no corpo humano de vários metais encontram-se na Tabela AP.1.

No presente trabalho, a principal preocupação é com os elementos alumínio e zircônio, os quais podem surgir na água após o seu tratamento.

ALUMÍNIO

O alumínio é usado como material de construção e em locais onde é necessária a resistência à corrosão e o uso de material leve. O óxido de alumínio é usado na indústria como catalizador e abrasivo. Na medicina, vários sais de alumínio são usados como adstringentes e antissépticos. Os sais insolúveis são usados como agentes anti-ácidos e anti-diarreicos. A inalação de hidróxido de alumínio é usada como agente preventivo e curativo para silicoses.