

O APROVEITAMENTO QUÍMICO DA ÁGUA DO MAR

(Tema debatido na reunião dos Estudos e Projectos em 6/2/57)

I - A riqueza da água do mar

No mar cada elemento de que o homem precisa está presente em quantidades praticamente ilimitadas. As águas do mar, como as outras águas naturais, contêm uma grande variedade de substâncias orgânicas e inorgânicas em solução, em quantidades relativamente pequenas e contêm também substâncias orgânicas e inorgânicas em suspensão. Contêm também em certas zonas grandes quantidades de plantas macroscópicas e microscópicas bem como uma variadíssima gama de animais e todos os sub-produtos dos seus processos de vida e de morte. Todos estes seres reagem uns com os outros continuamente, numa sucessão complexa de fenómenos físicos, químicos e biológicos, mantendo no conjunto um equilíbrio de propriedades relativamente estável dentro dos limites estreitos que a natureza impõe. Por outras palavras, pode dizer-se que existem presentes na água do mar vários sistemas heterogêneos de composição muito complicada cujo estudo é particularmente difícil. Tal dificuldade aumenta com o facto de os componentes desses sistemas variarem apreciavelmente em intensidade relativa, especialmente em função da diferença de topografia, da geologia, da temperatura, da precipitação e de outras condições naturais.

Esta riqueza da água do mar levou os homens e, em particular, os químicos, a desejarem extrair da água do mar substâncias com interesse para a vida humana que ela contém. Daí a quantidade enorme de tentativas que se têm feito pelo mundo fora para obter o maior rendimento possível duma fonte de matérias primas que é praticamente inesgotável. E, como é evidente, são precisamente os países que têm maior abundância de tal fonte de riqueza que têm desenvolvido trabalhos de investigação sobre o seu aproveitamento químico. Assim, são numerosas as patentes que se encontram na literatura procedentes do Japão, EUA e Inglaterra.

1. Teor da água do mar em várias substâncias

No século passado realizou-se uma expedição marítima cujo objectivo era precisamente determinar o teor da água do mar nos vários sais presentes, colhendo para isso amostras em vários oceanos. Indicam-se no quadro seguinte esses valores:

	partes por mil	em % de matérias dissolvidas
ClNa	27,213	77,758
Cl ₂ Mg	3,807	10,878
SO ₄ ^{Mg}	1,658	4,737
SO ₄ ^{Ca}	1,260	3,600
SO ₄ ^{K₂}	0,863	2,465
Br ₂ Mg	0,076	0,217
Co ₃ Ca e	0,123	0,217
outras substâncias dissolvidas		

Outra análise deu os valores:

ClNa	26,05948
Cl ₂ Mg	3,66658
SO ₄ ^{Mg}	2,29578
SO ₄ ^{Ca}	1,40662
Cl ^K	0,76552
CO ₃ Ca	0,03301
Br ₂ K	0,02957
Teor de amoníaco	vestígios
Iodo	vestígios

A composição das águas dos oceanos por elementos seria, segundo vários autores:

Cloro	- 18.900 (em p.p.m.)
Sódio	- 10,561
Magnésio	- 1,272
Enxofre	- 884
Cálcio	- 400
Potássio	- 380
Bromo	- 65
Estrôncio	- 13
Iodo	- 0,05
Ferro	- 0,02
Cobre	- 0,01
Prata	- 0,0003
Ouro	- 0,0000000001

Dada a quantidade imensa de água do mar, quando se calculam as reservas de certas substâncias obtêm-se valores verdadeiramente astronômicos. Assim para 1 km³ ter-se-á aproximadamente:

Magnésio	1.421.710	toneladas
Bromo	69.024	
Iodo	47	
Cobre	134	
Estrôncio	1.390	
Ferro	2.122	
Prata	23	
Ouro	0,7	

Estes valores são muito elevados para o Mar Morto onde a salinidade é 8 vezes maior do que a dos oceanos. Assim:

Sais	Permilagem	Tonelagem Total
Cl ₂ Mg	142,4	22.000.000.000
Cl ² Na	82,4	11.000.000.000
Cl ₂ Ca	33,0	6.000.000.000
Cl ² K	11,8	2.000.000.000
Br ₂ K	3,9	980.000.000
CO ₂ Ca	1,3	-

Apenas a título de curiosidade, cita-se o valor em elementos radiactivos. A radioactividade da água do mar seria, segundo alguns autores, equivalente à presença de 20.000 ton. de Ra em todos os oceanos. Mas é claro que aqui a eventual utilização dessa radioactividade não pode pôr-se de modo algum nos mesmos termos em que se põe a extracção das substâncias estáveis presentes.

É importante notar que os números que se apresentam não têm um significado económico exacto. Quer dizer, a obtenção das substâncias que contém não se reduz a extracções mais ou menos complicadas, mas conduzindo a um aproveitamento integral dessas substâncias. Na verdade, isso só seria possível se a água do mar fosse uma simples dissolução dos sais. Ora na verdade a água do mar é um complexo onde a química dos coloides tem um papel preponderante. Daí a dificuldade de encontrar processos de separação eficazes. Por isso é que a recuperação do ouro não pôde ainda ser realizada duma forma prática e rendável. Pela mesma razão a preparação duma água do mar artificial tem sido objecto de investigação cuidada, mas até agora não parece ter sido possível reproduzir exactamente à escala laboratorial as condições bio-químicas da água natural. A literatura indica os seguintes valores dos teores de sais para preparação duma água artificial o mais próxima possível da água do mar natural

ClNa - 23,477 gr.	CO ₃ HNa - 0,192
Cl ₂ Mg - 4,981	Br ³ K - 0,096
SO ₄ Na ₂ - 3,917	BO ₃ H ₃ - 0,026
Cl ₂ Ca - 1,102	CL ₂ Sr - 0,024
ClK - 0,664	FNã - 0,003
	OH ₂ - para 1000 gr.

2. Possibilidades de aproveitamento da água do mar

De todas as possibilidades a mais conhecida e vulgarizada é a obtenção do sal comum. Na verdade todos os povos praticam a extracção do cloreto de sódio da água do mar por simples evaporação solar. Os progressos realizados neste domínio têm sido muito lentos e não têm modificado substancialmente o processo de obtenção do sal.

A extracção dos elementos contidos na água do mar é o aspecto que nos últimos 20 anos mais tem interessado os químicos.

Foi em 1924 que se pôs pela primeira vez duma forma premente a necessidade de extrair o Br da água do mar. Então o fabrico dos anti-detonantes à base de brometo de etilo necessitava dum mercado de Br em quantidades suficientes.

Fez-se então uma sistematização de todas as possíveis fontes de Br existentes no mundo. Chegou-se à conclusão de que o mar era a única fonte possuindo reservas de Br correspondentes às necessidades. A dificuldade residia no facto de a concentração na água do mar ser muito menor do que as concentrações dos resíduos industriais economicamente recuperáveis.

Numerosos projectos foram discutidos. Um dos mais curiosos foi a arrojada ideia do director da Dow que queria transportar a água do mar num pipeline desde o Pacífico às Montanhas Rochosas e evaporá-la aí até uma concentração em que o Br pudesse ser extraído economicamente. Procurou-se também extrair o Br directamente da água do mar na forma dum brometo orgânico que pudesse ser usado tal qual na preparação do fluido anti-detonante. Uma das tentativas com mais interesse histórico foi efectuada a bordo de um barco, o "Ethyl" que percorreu a costa da Virgínia, da Carolina do Norte e de Maryland, extraíndo Br da água do oceano. As dificuldades técnicas que surgiram foram de tal envergadura que não puderam ser resolvidas e o projecto teve de ser abandonado sob essa forma.

O incremento dos mercados de metais leves pôs também o problema da produção do Mg. A mesma companhia que extraíu pela 1ª vez o Br investigou durante 20 anos (de 1915 a 1935) as possibilidades de extracção do Mg da água do mar, tendo gasto nesse vasto programa de pesquisa para cima de 90.000 contos. A extracção do Mg foi para a Dow o lógico desenvolvimento do trabalho de investigação já realizado para o estudo da extracção do Br. Houve depois a vantagem de se reunirem no mesmo local as duas instalações tornando comuns pelo menos a entrada de água do mar e a operação de transporte inicial.

Na Europa, o Mg é extraído da água do mar na Inglaterra, em West Hartpool, que parece estar a funcionar desde a última guerra. Também em 1941 a Itália estabeleceu um programa de produção do Mg a partir da água do mar em que a Montecatini produziria 1.200 ton. Mg/ano num total de 3.000 ton Mg/ano, mas a literatura posterior a essa data não fornece quaisquer indicações a esse respeito.

O terceiro elemento que poderia ser extraído da água do mar é o potássio. No entanto, devido à sua elevada reactividade e à extrema dificuldade com que é manipulado, o potássio não se produz à escala comercial e praticamente não se usa fora dos laboratórios químicos. Daí não ter interesse a sua extracção industrial. Para a sua obtenção no laboratório a partir da água do mar pode utilizar-se a dipicrilamina, $\text{NH}[\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3]_2$ insolúvel em água, que precipita praticamente todos os elementos presentes, permitindo a separação do sal de K que é praticamente insolúvel dos outros sais que têm uma solubilidade normal. O dipicrilaminato de K obtido é decomposto pelo ácido de que se quer obter o sal de K.

Ainda quanto ao aproveitamento das substâncias presentes na água do mar podem citar-se as algas, entre as quais tem maior interesse a "Laminaria flexicaulis". A extracção destas algas da água do mar realiza-se já hoje à escala industrial. A composição química destas algas é ainda pouco conhecida, parecendo, no entanto, assente que elas possuem um certo valor nutritivo, comprovado pela vida dos próprios animais marinhos e pelas experiências das viagens de Kon-Tiki e do Hérétique. A sua composição parece indicá-las ainda como adjuvantes na aplicação de adubos. Mas o seu mais vasto campo de aplicação é no fabrico de algin e alginatos, cujas possibilidades crescentes de utilização vão desde a estabilização de gelados até à impregnação de tecidos.

Uma última possibilidade de tratamento da água do mar incide não sobre os elementos que contém mas sobre a própria água. Durante a última guerra, numerosos laboratórios e entidades oficiais procuraram obter água potável a partir da água

do mar, dado que os barcos de borracha para salvamento não comportavam as quantidades de água potável necessárias relativamente elevadas. Não podendo ser utilizado o processo de destilação por causa do espaço e aparelhagem requeridos para a sua efectivação, todos os esforços de pesquisa se orientaram para o tratamento químico da água do mar. Por isso procurou-se um método em que se conseguissem os seguintes resultados:

- 1) a água não deve conter mais de 200 mgr de sais por 100 cm³, determinados por evaporação a 25°.
- 2) o volume de água potável produzida terá que ser várias vezes maior que o volume ocupado pelos reagentes e aparelhos.
- 3) o equipamento e os reagentes a empregar deverão ser resistentes às mais bruscas variações de pressão e temperatura.
- 4) as operações requeridas devem ser em número mínimo e fáceis de realizar.

O problema pode considerar-se hoje praticamente resolvido graças à utilização do método à base de permutações.

II - Processo industrial de extracção do Mg da água do mar

1. Aplicações do Mg

Como se sabe, o Mg tem muito interesse em numerosas aplicações. As suas propriedades de leveza e grande resistência mecânica colocam-no praticamente a par do Al, sendo o seu maior campo de aplicação no fabrico de aviões, em especial, supersónicos. Cada avião construído durante a guerra com Mg, exigia aproximadamente 450 Kg. de metal. A análise económica da indústria mostra que, na verdade, a indústria aeronáutica foi grandemente responsável pelo desenvolvimento e aperfeiçoamento dos processos de fabrico.

Outro aspecto importante da sua utilização é nas indústrias do Ti e Zr. Como se sabe, a esponja de Ti é praticamente obtida por decomposição do $TiCl_4$ pelo Mg. Embora se não conheçam as especificações do Mg utilizado para este fim, presume-se, no entanto, que se trata de um Mg de grande pureza. A esponja de Zr é também obtida por redução de tetracloreto pelo Mg.

Só a utilização no fabrico do Zr, metal de interesse crescente no domínio da energia nuclear, justifica o interesse da indústria do Mg.

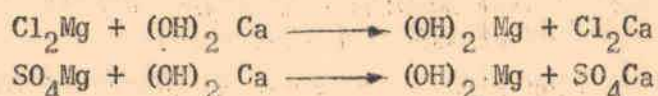
Um produto intermediário do fabrico, o óxido de magnésio, é largamente utilizado na produção de refractários especiais. A necessidade de colocar no mercado a magnésia produzida sob a forma de produtos aceitáveis levou ao estudo das propriedades do sistema quaternário $Ca - Al_2O_3 - SiO_2 - OMg$ em excesso com vista à obtenção de fórmulas adequadas para refractários. Os dados obtidos permitiram realizar composições de refractários que, ensaiados em numerosos tipos de fornos, deram resultados muito bons.

A produção de Mg não tem aumentado com o ritmo de outros metais, em especial Fe e Al. Isso deve-se, por um lado, às dificuldades tecnológicas do processo de extracção da água do mar (não se conhecem detalhes suficientes do equipamento e de certos pormenores fundamentais do processo utilizado pela Dow) e, por outro lado, ao facto de poder utilizar-se o Al na maior parte das suas aplicações. No entanto, não deve esquecer-se que o Mg existe em quantidades praticamente inesgotáveis na água do mar, enquanto os outros metais, ainda que abundantes, existem em quantidades limitadas. Por isso, é possível

dizer que o Mg aumentará a sua produção na mesma medida em que aumentarem as dificuldades e os preços de produção dos outros metais. A Dow que é praticamente o único produtor americano de Mg a partir da água do mar estabeleceu em 1949 um programa em conexão com o Governo segundo o qual se comprometeu a produzir por ano cerca de 20.000 ton. de Mg.

2. Química do fabrico de Mg

As reacções fundamentais do fabrico de Mg a partir da água do mar são as que traduzem a reacção dos sais de Mg com a cal:



A partir do hidróxido forma-se novamente um cloreto concentrado por tratamento com ClH.

A evaporação conduz à formação do cloreto hexahidratado, $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 6\text{OH}_2$, que por evaporação posterior produz o $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 1\frac{1}{2} \text{OH}_2$.

Este sal é adicionado a um banho de cloretos fundidos, obtendo-se Cl_2 e Mg por electrólise.

O ClH necessário para o tratamento do hidróxido é obtido a partir do Cl_2 da electrólise. Este é queimado com gás natural e vapor dando ClH; contudo, algum Cl passa sem reagir e é reduzido a ClH oxidando SO_2 . Absorvendo os gases em água, obtém-se uma solução de ClH contendo algum SO_4H_2 .

As condições em que estas reacções se realizam (em especial as reacções de precipitação) têm sido objecto de numerosos trabalhos de investigação.

Dado que o precipitado de hidróxido de magnésio é extremamente leve, floculoso e difícil de precipitar, um dos aspectos da investigação tem sido precisamente o estudo das possibilidades de tratamento dos reagentes ou do produto de reacção com produtos que abreviem o tempo de filtração tornando o precipitado mais espesso. Usou-se para esse efeito o tratamento da suspensão com CO_2 e o tratamento da cal com Cl_2Mg a 5%. No 1.º caso a velocidade aumentou 10 vezes e no 2.º, três vezes. Outra tentativa já patenteada consiste em fazer reagir com a cal não a água do mar tal qual mas uma mistura de água com uma solução do tratamento prévio e algumas sementes de cristais de hidróxido de magnésio.

As matérias primas utilizadas para a produção dos reagentes que intervêm no processo são as seguintes:

- 1) água do-mar limpa, livre de resíduos industriais e urbanos, não diluída
- 2) conchas de ostras para o fabrico de cal ou dolomite
- 3) ClNa para a obtenção de cloro
- 4) enxofre
- 5) gás natural para combustível

No desenvolvimento das operações de tratamento das diferentes matérias primas houve que ter em conta alguns factores fundamentais:

1) a determinação de métodos para a lavagem adequada das conchas de ostras de modo a obter uma fonte, praticamente pura, de carbonato de cálcio para a produção de cal. Ao mesmo tempo foi necessário estudar o equipamento a ser instalado nas dragas que removem estas conchas do fundo das baías.

2) obtenção de condições adequadas ao fabrico duma boa qualidade de cal a partir dessas conchas.

3) estudo de um sistema de reacção da magnésia que permita tomar a cal assim fabricada e fazê-la reagir com o cloreto de magnésio de tal modo que o precipitado resultante, em vez de ser um leite de magnésia leve, floculoso e precipitando lentamente, seja um precipitado granular, denso, com precipitação rápida, conduzindo a um equipamento de lavagem e filtração de tamanho razoável.

2. Fases do fabrico

O fabrico de magnésio a partir da água do mar envolve fundamentalmente as seguintes fases:

- 1) precipitação do hidróxido de magnésio
- 2) filtração do $(OH)_2Mg$
- 3) neutralização com ClH
- 4) evaporação do Cl_2Mg
- 5) secagem do Cl_2Mg
- 6) electrólise do Cl_2Mg

Fundação Cuidar o Futuro

Indicam-se a seguir os principais aspectos de cada uma destas fases de fabrico:

1) precipitação do $(OH)_2Mg$

A água de alimentação é captada a 9 m. abaixo da superfície do mar de modo a obter a mais elevada concentração dos sais.

Na fábrica da Dow são tratados por dia cerca de 1.135.000 m³ de água do mar que são bombados para a fábrica por 4 bombas centrífugas, cada uma com uma capacidade de 268 m³/m e uma potência de 500 CV.

A água do mar passa através de um peneiro Link-Belt onde as impurezas grosseiras ficam retidas nas aberturas de uma polegada. Segue-se um grupo de peneiros rotativos de tipo especial.

Destes peneiros a água vai para o canal de distribuição.

A água é cloretada até pelo menos 0,5 p.p.m. de halogéneo residual livre para evitar o crescimento de plantas marinhas, bactérias, etc..

Por seu turno, as conchas de ostras são dragadas do fundo do mar e conduzidas em barcas para o porto da fábrica. São descarregadas em grandes baldes e levadas por um guindaste para o lavador. No lavador a água do mar liberta as conchas da areia e mais sujidade. As conchas lavadas vão ou para grandes pilhas de armazenagem ou directamente para o forno de cal. Os fornos são horizontais e rotativos, e têm uma capacidade de 185 ton/dia. A temperatura de 1.200-1.400°C obtém-se uma cal de elevada pureza e extremamente uniforme.

Os fornos estão directamente ligados à instalação de extinção da cal.

O leite de cal obtido é bombado para os espessadores Dorr. O líquido sobrenadante recircula.

Uma vez as duas principais matérias primas postas em condições de reagirem a reacção dá-se nos flocculadores. O leite de cal entra para o flocculador através de reservatórios espalhados a igual distância à superfície do tanque de reacção. A água do mar entra por uma extremidade e passa através de chicanas o que permite um melhor contacto. O conteúdo do tanque de reacção é agitado ligeiramente com um agitador a todo o comprimento de flocculador.

É indispensável nesta fase do fabrico um controle extremamente rigoroso do pH da mistura. Fazem-se por isso periódicamente análises de várias tomas.

A água do mar contendo o $(OH)_2Mg$ precipitado cai por gravidade do flocculador em espessadores Dorr. Aí o hidróxido acumula-se no centro enquanto a água se encaminha para a periferia onde se encontram as canalizações das águas residuais. O hidróxido é bombado por bombas e transportado para os tanques de armazenagem ou de retenção junto dos filtros.

2) Filtração

A filtração é a operação mais delicada de todo o fabrico. Requer um projecto e normas de funcionamento fora dos moldes normais.

Os filtros usados são idênticos a certos tipos usados em unidades metalúrgicas, consistindo fundamentalmente numa espécie de sacos móveis, embora tenham exigido uma adaptação extremamente cuidada.

Esses sacos, depois de cheios com o bolo de $(OH)_2Mg$ pesam cerca de 60 ton. e são deslocados da unidade de filtração por meio de um guindaste.

Esta fase do processo remove cerca de 50% da água da lama de $(OH)_2Mg$ com os restantes materiais solúveis. O CO_3Ca permanece, no entanto, no bolo.

3) Neutralização

O saco de filtração é transportado por um guindaste para uma unidade anexa à de filtração onde se utiliza ar para descarregar o bolo. Este desaglomera-se e um transportador sem-fim transporta-o para a instalação de neutralização.

Em tanques de aço revestidos a borracha, o $(OH)_2Mg$ encontra a solução de ClH a 10% que o converte de novo em Cl_2Mg no estado de pureza suficiente para a electrólise. No 1º. tanque, adiciona-se cerca de 75% do ClH requerido e todo o $(OH)_2Mg$. A neutralização completa-se no 2º. tanque.

Nesta fase do processo, os carbonetos decompõem-se com o desenvolvimento de CO_2 , a concentração de SO_4 aumenta devido à presença do sulfato no ácido recirculado e produz-se uma solução com Cl_2Mg a 15%.

4) Evaporação

Começa então a concentração do cloreto de magnésio.

Numa 1ª. fase, utilizam-se evaporadores directamente aquecidos. A solução de Cl_2Mg diluído é pulverizada no topo de uma torre-fornalha cilíndrica de tijolo com 12 m de altura. Um distribuidor faz com que o líquido escorra ao longo das paredes da fornalha nas quais o gás natural é queimado sob pressão.

Mais de 60% da água é removida da solução de Cl_2Mg com esta operação e a solução é arrefecida a 49°C num arrefecedor de vácuo. Esta fase dá origem a uma solução a 35% na qual o Cl_2Mg atinge o teor requerido para a alimentação das células de electrólise. O produto do arrefecimento é tratado com uma solução contendo SO_4Mg para precipitar o Ca como SO_4Ca .

Segue-se nova filtração com filtros idênticos aos usados na fase 3). O bolo é constituído fundamentalmente por ClNa e SO_4Ca . O filtrado é ainda clarificado em filtros-prensa.

A esta filtração segue-se nova evaporação até à concentração limite de 50-55% acima da qual surgem dificuldades devido à fusão de sal hidratado ou à decomposição do Cl_2Mg em OMg e Cl_2 .

5) Secagem

O material semi-seco das operações anteriores, contendo só 1/3 da água de cristalização, converte-se em Cl_2Mg praticamente anidro no secador rotativo aquecido a gás onde se mistura com o material previamente seco na forma granular.

O produto obtido pode ser armazenado ou enviado para as células de electrólise.

6) Electrólise

A descrição da literatura sobre as células de electrólise utilizadas fornece poucos elementos. Os eléctrodos são de grafite tal como para o Al . A parte interna da célula, em aço, funciona como cátodo. O electrólito é uma mistura de sais fundidos: 25% Cl_2Mg ; 15% Cl_2Ca ; 60% ClNa .

É carregado continuamente pelo topo da célula.

Durante a electrólise produz-se Mg fundido e gás cloro. O Mg sobe à superfície do electrólito, sendo depois removido por grandes cadinhos e fundido em lingotes. Tem uma pureza de 99,9% ou mesmo mais. Cada célula produz cerca de 450 Kg. de metal por dia.

III - Processo de preparação industrial do Br

1. Generalidades

A maior aplicação industrial é, de longe, o fabrico de brometo de etileno para fluidos anti-detonantes. A restante quantidade que se produz é utilizada no fabrico de compostos orgânicos e inorgânicos.

O Br é ainda utilizado como agente de desinfecção e de branqueamento.

A extracção do Br da água do mar tem de competir com a extracção de rochas salinas.

As fábricas que utilizam a água do mar podem trabalhar mais economicamente em áreas onde a temperatura da água é elevada e o custo da energia é baixo.

As condições fundamentais a que deve obedecer a localização de uma fábrica de Br a partir da água do mar são as seguintes:

1) uma elevada concentração de Br (à volta de 67 p.p.m.) não diluída por correntes de água fresca.

2) um mínimo de matéria orgânica capaz de absorver o cloro - portanto ausência de resíduos industriais e urbanos.

3) uma corrente, ou um rio adjacente para remover a água tratada de modo que esta não dilua a água de entrada.

4) transporte adequado para os produtos acabados e para as matérias primas.

Os investimentos de capital e os custos de conservação são relativamente elevados por causa do equipamento altamente específico que é necessário. A maior incidência no preço de custo é a do transporte dos fluidos ao longo de todo o sistema de fabrico.

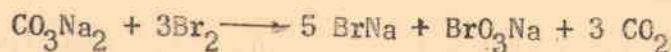
2. Química do processo

As reacções que têm lugar durante a extracção do Br da água do mar são as seguintes:

1) oxidação do brometo a Br



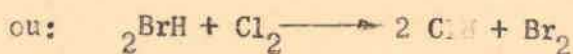
2) condensação do vapor sobre a forma de um sal



ou sob a forma do ácido



3) purificação do produto por libertação de Br:



Uma série de trabalhos de investigação realizados no Japão referentes às condições em que estas reacções se dão e ao comportamento dos outros iões presentes permite tirar as seguintes conclusões:

1) pode remover-se da água do mar mais de 90% de Br para um pH 2-2,5

2) a velocidade de passagem do ar para remoção do Br não influe decisivamente na quantidade de Br produzida.

3) o pH tem uma influência fundamental na produção de Br: entre 1,5 e 3 há uma produção constante; entre 3,0 e 4,5 a produção decresce gradualmente e entre 4,5-6,0 entra-se num regime estacionário de produção nula.

4) a temperatura da solução de que se parte é decisiva para a produção do Br: entre 16 e 24° a produção de Br aumenta com o aumento de temperatura especialmente na primeira metade do período de produção.

5) a temperatura do ar não é um elemento decisivo na geração do Br.

6) as proporções de Cl têm muita influência na quantidade de Br produzido: quando se usa menos do que 1 equivalente de Cl a produção de Br atinge os valores mais altos em 70 minutos; quando se usa mais do que 1 equivalente a velocidade de produção de Br diminui na proporção do Cl usado.

7) o Br é libertado em fases, causando a remoção do Br da solução uma libertação posterior.

8) a velocidade de produção de Br na água do mar atinge um máximo quando se usam 1,3 equivalentes de cloro para 15° sem atender ao valor do pH e 1,4-1,6 equivalentes de cloro a 20° dentro do pH de valor 2-4.

9) o Fe^{++} faz diminuir a velocidade de produção de Br visto que requer Cl para passar a Fe^{3+} . O mesmo se verifica com a matéria orgânica.

10) o carbonato prejudica a geração e a condensação de Br - a produção de Br diminui de 11-18% quando se adiciona a uma solução de BrK 1-5% de carbonato.

Estas breves notas põem em evidência a extrema complexidade da cinética das reacções em estudo e mostram a dependência da produção de Br dum grande número de factores. Daí que só se encontre referência na literatura a uma única companhia explorando o Br a partir da água do mar (a Ethyl-Dow) e que não figurem na literatura indicações detalhadas a esse respeito.

3. Descrição do processo

A água do mar passa por uma série de peneiros rotativos de modo a remover peixes e outras impurezas. A água é bombada para o topo de uma torre de cimento e tijolo de 18 m. de altura.

A certa altura do percurso introduz-se SO_4H_2 e Cl em ligeiro excesso. O ácido tem como função neutralizar os bicarbonatos da água baixando o pH a 3,5 e evitando as perdas de Cl e Br por hidrólise.

No topo da torre existem várias caixas de distribuição que dividem a solução num grande número de pequenas correntes. Estas correntes descem ao longo de câmaras paralelas que existem no interior da torre e o Br encontra a contra-corrente de ar.

A corrente de saída conduzindo o Br passa por uma torre de absorção onde a solução de carbonato de sódio dá origem aos sais de Br. O sistema de absorção é também em contra-corrente, passando o ar com o Br primeiro por uma câmara em que a solução de CO_3Na_2 está praticamente exausta e depois passando por soluções cada vez mais ricas em CO_3Na_2 até que a última é solução absolutamente fresca.

Quando a alcalinidade da solução de carbonato se torna muito baixa, a solução é enviada para um tanque de armazenagem e eventualmente tratada com SO_4H_2 para libertação do Br:



O Br é condensado.

A velocidade de adição do Cl à água de entrada é controlada por medidas de potencial de oxidação com um eléctrodo de platina. Há também uma série de instrumentos de medida e de controle para assegurar um adequado fornecimento de ácido.

Na variante do processo que conduz à produção do ácido em vez do sal, a corrente gasosa que sai da torre de extracção entra numa câmara de mistura onde o SO_2 e o vapor de água entram em ligeiro excesso. Os ácidos misturados são enviados para uma torre onde o Br é libertado com Cl. Assim economiza-se CO_3Na_2 e SO_4H_2 a expensas de Cl e SO_2 . A mistura de $ClH-SO_4H_2$ produzida é usada para a acidificação inicial da água do mar.

III - Obtenção da água potável

Os processos que tinham sido ensaiados até à 2ª. guerra para a obtenção de água potável a partir da água do mar eram fundamentalmente os seguintes:

1) precipitação - consistia na adição de óxido de prata à água do mar para precipitar cloretos seguido de neutralização da soda formada com ácido cítrico. Outras variantes foram propostas, nomeadamente a substituição do ácido cítrico por ácido úrico.

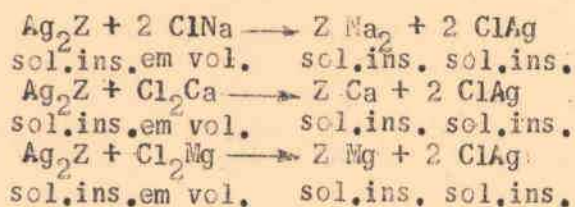
2) permuta de iões - consistia na utilização dum zeolito de prata que tornava insolúveis os cloretos

3) permuta de iões e precipitação com um precipitante adicional - a tentativa com mais interesse propunha o tratamanto da água do mar sucessivamente com um zeolito e com chumbo branco.

Nenhum destes processos pôde resolver completamente o problema da obtenção de água potável a partir da água do mar dentro do condicionalismo estreito imposto pelas forças armadas que exigiam um equipamento capaz de dar 10 a 11 vezes o volume por ele ocupado em água potável.

O processo actualmente usado e que durante a guerra salvou muitos naufragos resultou dum trabalho conjunto da Permutit Co. e do DSIR.

Fundamentalmente o processo utiliza zeolito de prata com precipitação dos cloretos segundo as reacções:



Assim, tratando-se uma solução dum cloreto solúvel pelo zeolito de prata, forma-se um zeolito de sódio insolúvel e cloreto de prata insolúvel. Este processo elimina completamente os cloretos solúveis da água do mar. Como o zeolito de Ag é insolúvel, um excesso não apresenta nenhum perigo, tendo-se além disso verificado que não existem iões Ag^+ livres na água tratada.

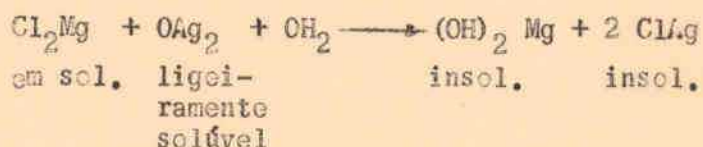
Verificou-se que é indispensável uma técnica de agitação que dissemine o cloreto precipitado.

Efectuaram-se experiências análogas sobre soluções de sulfato de sódio por meio de um zeolito de Ba. Forma-se neste caso um zeolito de sódio insolúvel e sulfato de bário insolúvel:



Aqui a técnica de agitação é também indispensável. Também não existem iões Ba^{++} na água tratada.

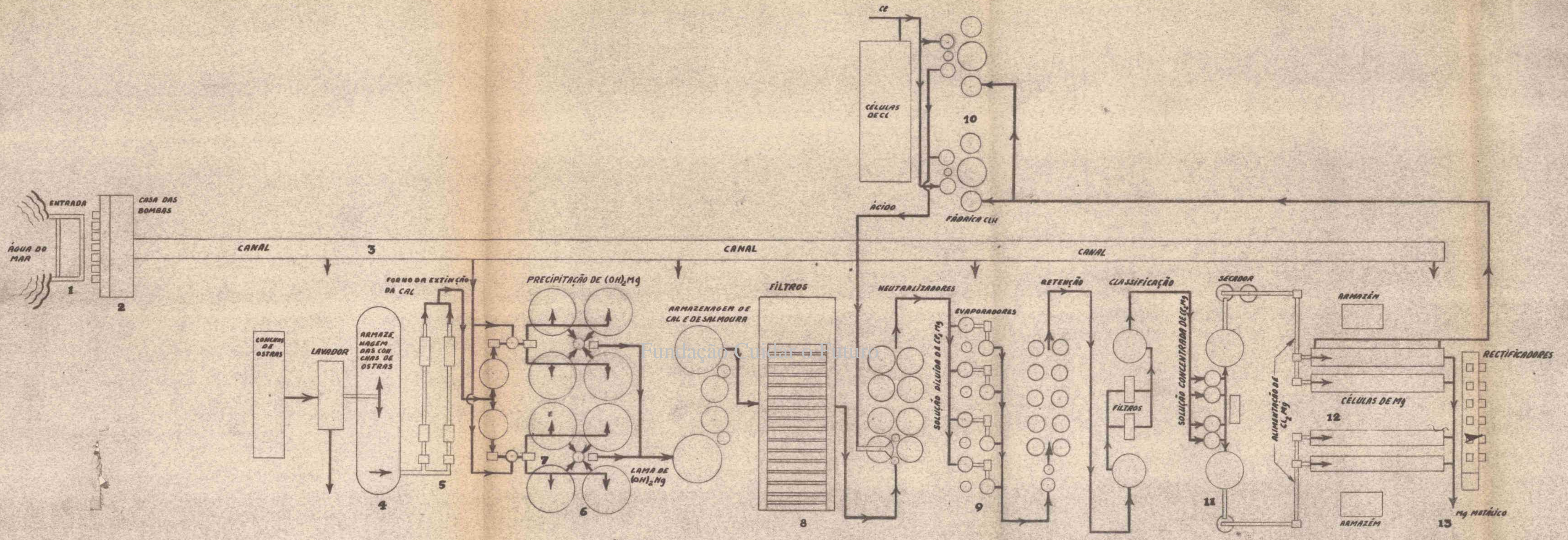
A eliminação dos iões Mg^{++} pode obter-se com um zeolito misto de Ag e Ba preparado fazendo passar uma solução de barita através de uma camada de zeolito de Ag . Deste modo, o zeolito misto contém também uma certa proporção de óxido de prata. Este aparece muito finamente dividido e é mais eficaz, para a eliminação do Mg , que uma mistura artificial de óxido de Ag com os zeolitos misturados ou separados. Dá-se a reacção:

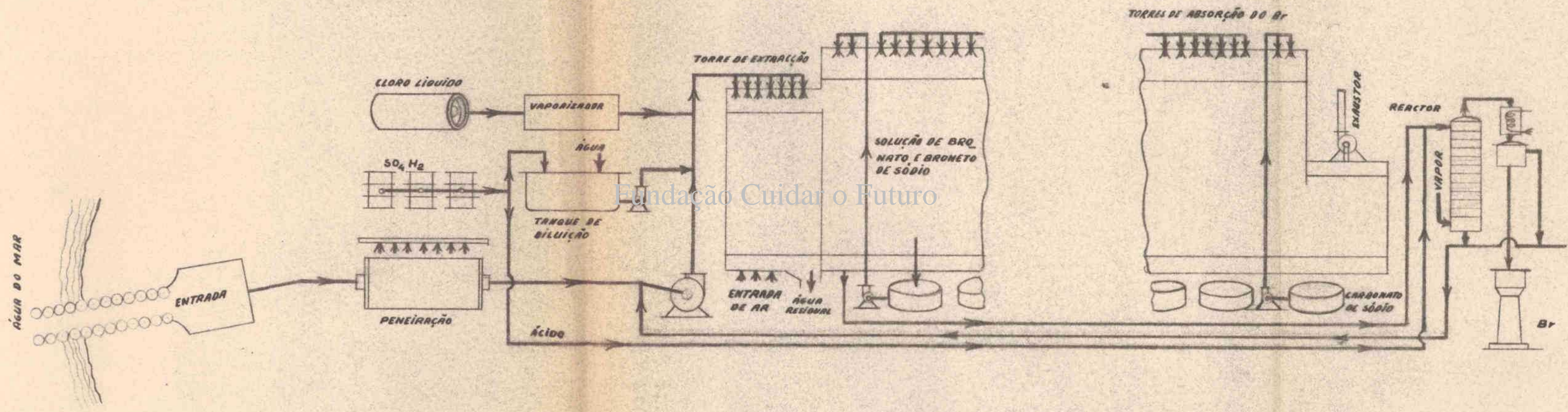


Para que os reagentes ocupassem o menor espaço possível foi ainda necessário comprimi-los em "tablettes". Esta compressão produz "tablettes" extremamente duras. Para facilitar a rotura das "tablettes" e a sua pulverização quando em contacto com a água, adiciona-se um agente de desagregação. Adiciona-se também carvão activado para clarificar a solução obtida.

Para obter uma água potável límpida, o melhor método consiste em tratar a água do mar num saco maleável adaptado a um tecido que exerça permanentemente funções filtrantes. Depois de agitação da água do mar com os reagentes, provoca-se a filtração da água potável comprimindo o saco de modo que a água passe através do tecido filtrante. Os zeolitos e a totalidade dos precipitados em suspensão são retidos, obtendo-se uma água potável límpida. A água é recebida num recipiente de plástico transparente. Como o equipamento tem de aguentar variações de temperatura de -50° a $+75^{\circ}$, sob uma umidade relativa de 90%, a substância que suporta com êxito essas condições é o "Perspex".

Maria de Lourdes Pintasilgo





Fundação Cuidar o Futuro