

# ADSORÇÃO DE NÍQUEL E COBALTO EM RESINA DE TROCA IÔNICA COMO ALTERNATIVA PARA O TRATAMENTO DE LICOR DE LIXIVIAÇÃO

P.F. Siqueira<sup>1</sup>, C.A. Silva<sup>1</sup>, I.A. Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Rede Temática de Engenharia de Materiais, REDEMAT (UFOP/ UEMG/ CETEC)  
Praça Tiradentes, 20, Ouro Preto, MG. 35400-000. e-mail: [prisiqueira2000@yahoo.com.br](mailto:prisiqueira2000@yahoo.com.br)

<sup>1</sup>Rede Temática de Engenharia de Materiais, REDEMAT (UFOP/ UEMG/ CETEC)  
Praça Tiradentes 20, Ouro Preto, MG. 35400-000. e-mail: [casilva@em.ufop.br](mailto:casilva@em.ufop.br)

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Metalúrgica, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto  
Campus do Morro do Cruzeiro, S/N, Ouro Preto, MG, 35400-000. e-mail: [itavahn@em.ufop.br](mailto:itavahn@em.ufop.br)

## RESUMO

Estudou-se o emprego da resina PUROLITE S-930 como substrato para a remoção de níquel e cobalto de soluções sulfúricas. Experimentos de adsorção com diferentes razões [Ni]/[Co] mostraram uma significativa seletividade da resina em soluções mais ricas em níquel (Ni 600 mg/L –Co 800 mg/L). Isotermas de adsorção mostraram um aumento na capacidade de adsorção da resina em temperaturas mais elevadas ( $q_{max}$  0,28 mol/L para Ni a 70°C e  $q_{max}$  0,18 mol/L para Co a 60°C). Os valores de  $\Delta H$  sugerem uma fisissorção endotérmica. Para modelar a cinética de carregamento da resina, em leito fixo, utilizou-se o modelo de difusão superficial homogênea (*Homogeneous Surface Diffusion Model* - HSDM). Os resultados mostram um bom ajuste ao modelo, com  $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$  m/s e  $D_s = 4,5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s, indicando que o carregamento da resina baseia-se em difusão na camada limite e nos poros da resina.

**PALAVRAS-CHAVES:** cinética, adsorção, resina, níquel, cobalto.

## 1 INTRODUÇÃO

A obtenção de níquel a partir da lixiviação ácida de seus minérios é, normalmente, conduzida com ácido sulfúrico, em tanques agitados. Esta rota é utilizada para minérios com elevados teores do metal (produz licores com aproximadamente 8,0 g/L Ni – Mendes *et al.*, 2004). O desenvolvimento de projetos hidrometalúrgicos de lixiviação química em pilhas permite a extração de níquel de minérios de baixo teor (lateríticos) que representam cerca de 2/3 das reservas mundiais de níquel (Ciminelli *et al.*, 2006). Porém, as concentrações do metal na solução resultante da lixiviação são baixas, aproximadamente 1,0 g/L e os teores de ferro variáveis 0,002 g/L a 20 g/L (Agatzini e Dimaki, 2000), exigindo uma etapa de enriquecimento e purificação desta solução. Assim justifica-se avaliar o emprego de resinas de troca-iônica para a purificação destes licores.

Resinas quelantes têm sido desenvolvidas para remoção seletiva de metais de transição de soluções, através da formação de quelatos (Sengupta *et al.*, 1991). A maioria das resinas quelantes típicas, contendo os grupos aminodiacetato e aminofosfônico, são fracamente ácidas e assim, não são utilizadas como trocadores de cátions em soluções muito ácidas.

O presente trabalho teve como objetivo estudar a remoção de níquel e cobalto de soluções sulfúricas, utilizando a resina de troca de íons com o grupo quelante ácido aminodiacético (PUROLITE S-930). Foram determinadas as isotermas de adsorção, bem como, estudou-se, do ponto de vista do modelamento cinético, os efeitos devidos às resistências associadas ao processo de adsorção: a difusão na camada limite (difusão externa) e a difusão nos poros das resinas (difusão interna), inseridas no HSDM (Lee *et al.*, 2004).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A resina de troca de íons PUROLITE S-930, é uma resina quelante, macroporosa, de poliestireno e com grupos aminodiacético (IDA) designados para a remoção de cátions de efluentes industriais. A remoção pode ser realizada em soluções fracamente ácidas e fracamente básicas, dependendo do metal a ser removido. Os grupos funcionais aminodiacético, na forma sódica ou ácida, formam quelantes por atração iônica da função ácido dicarboxílico e doação eletrônica do nitrogênio.

Para este trabalho, utilizou-se resinas com diâmetro entre 0,7 mm e 1,2 mm. Inicialmente na forma sódica, a resina PUROLITE S-930 foi tratada com uma solução de ácido clorídrico 1,0 mol/L, por 24 horas, a fim de remover impurezas (outros metais que possam estar ligados à mesma) e convertida para a forma ácida (resina-H<sup>+</sup>). Em seguida, foi lavada com água deionizada e então armazenada.

### 2.1 Experimentos de adsorção

Os testes de adsorção de níquel e cobalto de solução sintética foram feitos em pH inicial igual a 4. Foram conduzidos em “shakers” com velocidade de agitação controlada (165 min<sup>-1</sup>), variando-se a concentração do metal em solução (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 800 e 1000 mg/L Ni; 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 900 e 1000 mg/L Co; soluções mistas: Ni 300 mg/L – Co 550 mg/L; Ni 550 mg/L – Co 300 mg/L; Ni 550 mg/L – Co 550 mg/L; Ni 600 mg/L – Co 800 mg/L), às temperaturas de 25 °C, 35 °C, 55 °C, 60 °C e 70 °C.

100 mL das diferentes soluções foram colocados em erlenmeyers aos quais foi acrescentado 1 mL de resina, para carregamento durante 6 horas. Analisou-se a concentração dos metais na solução final dos diferentes erlenmeyers, através do método ICP - OES. Isotermas de adsorção foram traçadas utilizando-se o carregamento da resina em função da concentração final dos metais, em solução. Os modelos de *Langmuir* e *Freundlich* foram utilizados para interpretar os dados de adsorção.

Experimentos prévios de determinação de tempo de equilíbrio (realizados em erlenmeyer de 250 mL, pelo contato de 200 mL de solução de sulfato do metal - 500 mg/L Ni ou 500 mg/L Co, pH inicial = 4, e de 2 mL de resina, sob agitação constante, a 25 °C e a 35 °C, por um período de 24 horas) indicaram que o período de contato citado, de 6 horas, é suficiente para se atingir o equilíbrio.

## 2.2. Experimentos cinéticos em coluna de leio fixo

Os experimentos cinéticos foram conduzidos em uma coluna de vidro de 20 cm de comprimento e 1,38 cm de diâmetro interno que foi preenchida com 25 mL da resina de troca iônica PUROLITE S-930. A coluna foi irrigada com solução sintética de sulfato de níquel e sulfato de cobalto (266 mg/L Ni – 580 mg/L Co; e 522 mg/L Ni – 546 mg/L Co) – pH inicial 4, a vazões de 3 mL/min e 6 mL/min. Amostras das soluções que circularam pela coluna foram retiradas em intervalos de tempo crescentes para um tempo total de 6 horas e o teor de níquel e cobalto determinados por ICP - OES. A cinética de adsorção do presente trabalho foi modelada segundo o HSDM (Lee *et al.*, 2004).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto aos testes iniciais de carregamento, realizados para se determinar o tempo para se atingir o equilíbrio, observou-se que o mesmo se estabelece, na prática, após 120 minutos, para todos os experimentos realizados. Não foram adotadas medidas preventivas para a manutenção do valor de pH; desta forma o pH das soluções (Ni<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>) evoluiu naturalmente, em função do progresso da reação de troca, para valores próximos de 2,5. Os dados de carregamento encontrados podem ser comparados com a capacidade teórica da resina, informada pelo fabricante (32,3 g/L), o que representou 41% da sua capacidade.

### 3.1 Isotermas de adsorção

Calculou-se a quantidade máxima de metal adsorvida (g) por L de resina, através da equação:

$$q = \frac{(C_0 - C) \times V_{sol}}{V_{res}} \quad (1)$$

Onde  $q$  é o carregamento em gramas de metal por litro de resina,  $C_0$  e  $C$  as concentrações iniciais e finais do metal em solução (g/L), respectivamente.  $V_{sol}$  é o volume da solução (em L) e  $V_{res}$  (em L) é o volume da resina.

Os dados dos experimentos de adsorção dos metais Ni e Co, ajustados ao modelo de *Langmuir*, permitiram calcular a capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) e a constante de afinidade metal – resina ( $b$ ), segundo a equação (2):

$$q = \frac{q_{max} b C}{1 + b C} \quad (2)$$

Onde:  $q$  é a quantidade de metal adsorvido por litro de resina,  $C$  é a concentração final do metal em solução.

Nas Figuras 1 e 2 têm-se os pontos experimentais ajustados ao modelo de *Langmuir*, para os ensaios da adsorção de Ni e Co e a tabela I apresenta o carregamento máximo da resina ( $q_{max}$ ), a constante de *Langmuir* ( $b$ ) e o coeficiente de correlação ( $r^2$ ). Observa-se uma maior capacidade de adsorção da resina em temperaturas mais elevadas ( $q_{max}$  0,28 mol Ni/L resina, a 70 °C e  $q_{max}$  0,18 mol Co/L de resina, a 60°C), o que pode ser justificado pela maior mobilidade dos íons em temperaturas maiores. Esses valores indicam aplicabilidade das isotermas de adsorção, segundo *Langmuir*, para o sistema adsorvato (metal) /adsorvente (resina). Os dados experimentais também se ajustam ao modelo da isoterma de *Freundlich* (equação 3) cujas constantes ( $k$  e  $m$ ) e o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) estão, também, apresentados na tabela I.

$$q = k C^m \quad (3)$$

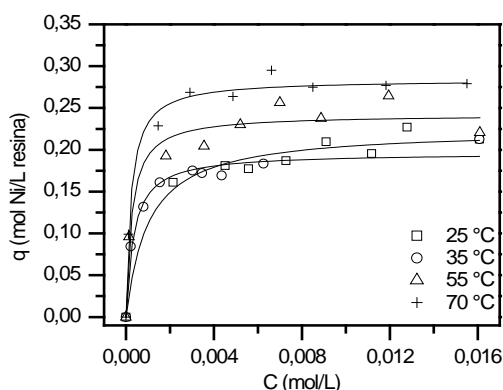


Figura 1: Isotermas de *Langmuir* para ensaios de adsorção de Ni.

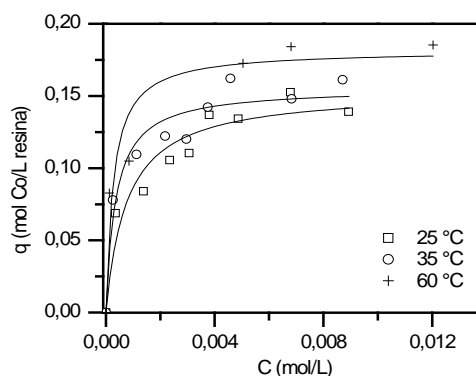


Figura 2: Isotermas de *Langmuir* para ensaios de adsorção de Co

**Tabela I:** Parâmetros dos modelos de *Langmuir* e *Freundlich* para a adsorção dos metais (Ni e Co) em resina PUROLITE S-930, em diferentes temperaturas (T).

$T (^{\circ}\text{C})$	$q_{max} (\text{mol/L})$		$b (\text{L/mol})$		$r^2$		$k$		$m$		$r^2$	
	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
25	0,23	0,15	980	1289	0,98	0,93	0,42	0,52	0,16	0,26	0,98	0,96
35	0,20	0,16	2906	2789	0,98	0,94	0,45	0,43	0,17	0,20	0,97	0,97
55	0,24	-	3924	-	0,96	-	0,53	-	0,17	-	0,94	-
60	-	0,18	-	3697	-	0,93	-	0,47	-	0,20	-	0,98
70	0,28	-	4473	-	0,99	-	0,60	-	0,16	-	0,94	-

Resinas quelantes com o grupo aminodiacético (IDA) são conhecidas por recuperar seletivamente níquel e cobalto de soluções de sulfato (Mendes e Martins, 2004). Visando estudar a seletividade da resina para soluções mistas Ni/ Co, ensaios de carregamento foram conduzidos e a quantidade dos metais adsorvida (g Ni e g Co) por L de resina, foi calculada. A Figura 3 ilustra curvas de adsorção de Ni e Co de soluções mistas, em diferentes temperaturas.

Os resultados mostraram que, para soluções mistas de sulfato de níquel e sulfato de cobalto, a temperatura não apresentou um efeito significativo no processo de adsorção do metal Ni em resina PUROLITE S-930, mas provocou um pequeno aumento na capacidade da resina em adsorver Co: não houve adsorção de cobalto a 25 °C, porém um pequeno carregamento ( $q = 0,07 \text{ mol Co/L resina}$ ) foi encontrado a 60 °C. Estes resultados diferem daqueles obtidos para soluções contendo apenas um dos metais (Figuras 1 e 2).

A análise da Figura 3 também permite confirmar a maior afinidade da resina por íons  $\text{Ni}^{2+}$  em relação ao  $\text{Co}^{2+}$ , para as condições dos ensaios realizados. Nota-se que, em presença de Ni, o carregamento de Co é substancialmente reduzido. Este comportamento é consequência da diferente afinidade dos íons metálicos pelos grupamentos presentes na matriz sólida da resina. O íon metálico (centro de adsorção) é imobilizado ao agente quelante por ligações de coordenação envolvendo os átomos de nitrogênio e oxigênio presentes na estrutura do agente quelante. De acordo com Porath (1989), a estabilidade dos quelatos formados entre IDA com alguns íons metálicos decresce na seguinte ordem:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$ .

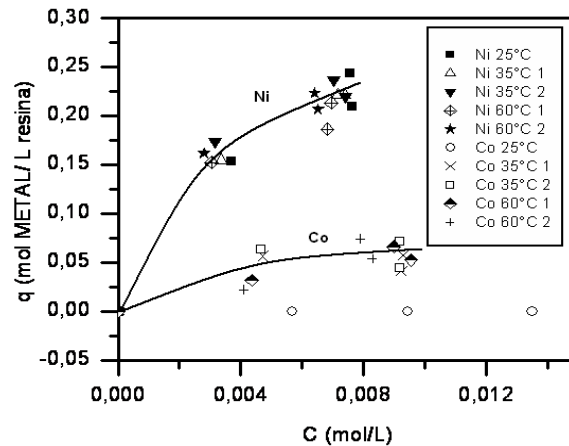


Figura 3: Isotermas de adsorção conjunta de Ni e Co em resina PUROLITE S-930; 25 °C, 35 °C e 60 °C.

Como esperado, em função da seletividade sugerida da resina em relação aos dois metais, à medida que a concentração inicial de níquel em solução foi aumentada, a adsorção de cobalto diminuiu notadamente, indicando que existe uma competição entre os metais pelos mesmos grupos. Resultado semelhante também foi observado por Mendes e Martins (2004). Sendo assim, os testes de troca iônica indicaram um elevado poder de adsorção seletiva da resina.

### 3.2 Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção

Para melhor avaliar os efeitos da temperatura no equilíbrio de adsorção dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  na resina de troca iônica, parâmetros termodinâmicos como, variação da entalpia ( $\Delta H$ ) e variação da entropia ( $\Delta S$ ) também foram obtidos utilizando-se a equação de van't Hoff (4):

$$\ln.K_L = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4)$$

sendo, a constante de equilíbrio de Langmuir  $k_L = \text{keq}/[\text{H}^+]^2 = b$ , tal como Bayramoglu *et al.* (2009).

Os valores positivos de entalpia de adsorção (+21,8 kJ/mol Ni e +11,6 kJ/mol Co) sugerem um processo de fisissorção endotérmica. A entropia positiva (+133,5 J/mol.K Ni e +101,6 J/mol.K Co) corresponde a um aumento na desordem na interface sólido-líquido e pode ser atribuída, segundo Bayramoglu *et al.* (2009), à mudança da estrutura interna do adsorvente durante o processo de adsorção dos íons ( $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ ).

### 3.3 Estudo cinético da adsorção de Níquel em coluna de leito fixo

Os experimentos de adsorção em coluna com a resina PUROLITE S-930 forneceram curvas de ruptura (Figuras 5 e 6),  $C/C_0$  versus tempo, sendo  $C_0$  a concentração inicial das soluções de níquel ou cobalto, a partir da qual se pode determinar os efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação.

Através das Figuras 5 e 6, pode-se verificar uma longa faixa de transferência de massa para a resina PUROLITE S-930. O ponto de ruptura (*breakthrough*) ocorreu, para ambos os metais, em um tempo pequeno (tabela II), porém o tempo para a sua completa saturação, que corresponde à zona de transferência de massa (ZTM), é, relativamente, grande (maior que 360 minutos para níquel e para cobalto). A duração da ZTM é representada nas Figuras 5 e 6 pelo intervalo de tempo entre o aparecimento dos metais na saída da coluna e se estende até a completa saturação do leito.

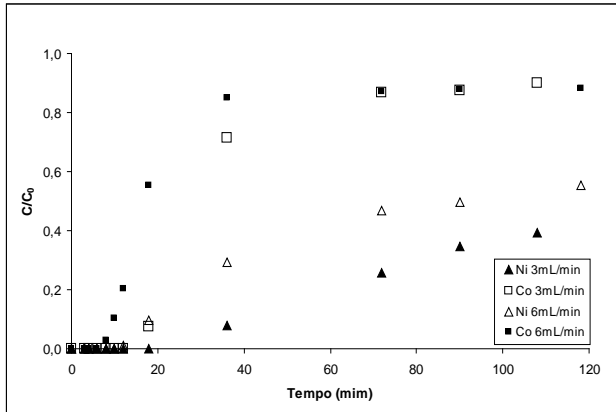


Figura 5: Curvas de ruptura para os experimentos em coluna de leito fixo (1) e (4).

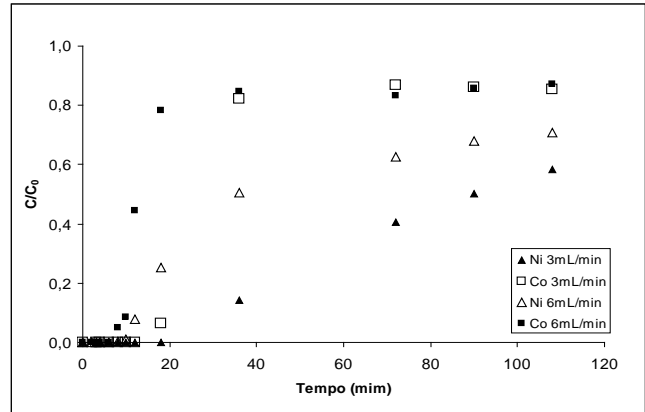


Figura 6: Curvas de ruptura para os experimentos em coluna de leito fixo (2) e (3).

**Tabela II:** Concentração das soluções de alimentação da coluna, vazão da alimentação e *breakthrough* para os diferentes ensaios realizados,  $q_{max} Ni = 0,349 \text{ mol/L}$  e  $q_{max} Co = 0,042 \text{ mol/L}$

Experimento	Vazão (mL/min)	Concentração inicial (mg/L)		Breakthrough (min)	
		Ni	Co	Ni	Co
1	6	266	580	12	8
2	3	522	546	36	18
3	6	522	546	8	8
4	3	266	580	36	18

A recuperação do cobalto tende a diminuir durante o tempo, em todos os ensaios realizados, mostrando que o cobalto inicialmente adsorvido pela resina é posteriormente deslocado por íons níquel. Segundo Masschelein (1992), devido à competição, substâncias presentes simultaneamente com o metal que se deseja remover podem mudar o equilíbrio da adsorção por interações mútuas, podendo existir, algumas vezes, até eluição de um dado composto adsorvido.

Em geral, a adsorção de íons em resina pode ser descrita em uma série de etapas: transferência de massa da fase fluida para a superfície da partícula, atravessando a camada limite; difusão nos poros e adsorção na superfície. É importante notar que a transferência de massa dentro da partícula pode envolver dois diferentes fenômenos: difusão nos poros (o adsorvato difunde no líquido, preenchendo os poros, e então é adsorvido) e a difusão superficial (o adsorvato é primeiramente adsorvido e então difunde até um outro sítio). A formulação matemática do HSDM não distingue estas duas contribuições relativas à difusão. As Figuras 7 a 10 apresentam as curvas de ruptura para os ensaios de adsorção de Ni e Co, em resina PUROLITE S-930, modeladas segundo o HSDM.

Os ensaios de adsorção de  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$  em resina PUROLITE S-930, feitos em batelada, mostraram a maior afinidade da mesma pelo  $Ni^{2+}$ . Sendo assim, durante o carregamento da resina, em leito fixo, as camadas mais próximas da entrada da coluna adsorvem o Ni, enquanto as camadas mais afastadas adsorvem o Co. No decorrer do processo de carregamento, o Ni excedente (livre) desloca o Co, inicialmente adsorvido, para camadas mais próximas da saída da coluna. Como esperado, o *breakthrough* do Co acontece antes do *breakthrough* do Ni, em todos os ensaios realizados (Figuras 7 a 10 e tabela 3). O HSDM descreve com sucesso a cinética de carregamento do Ni: prevê o tempo de *breakthrough* e o início da curva de carregamento; porém o modelo desenvolvido neste trabalho não discute a competição entre os íons ( $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$ ), resultando em um adiantamento na saturação do sistema ( $C/C_0=1$ ).

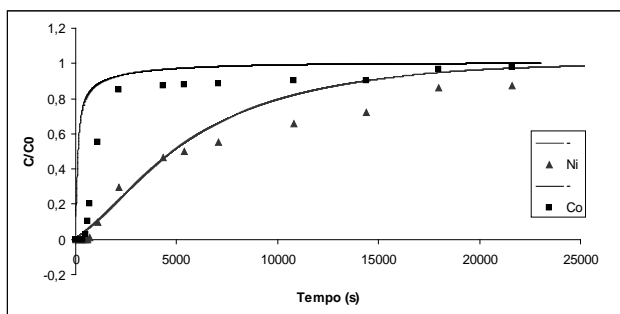


Figura 7: Modelamento das curvas de ruptura para o experimento em coluna de leito fixo (1);  $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$  m/s e  $D_S = 4,5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

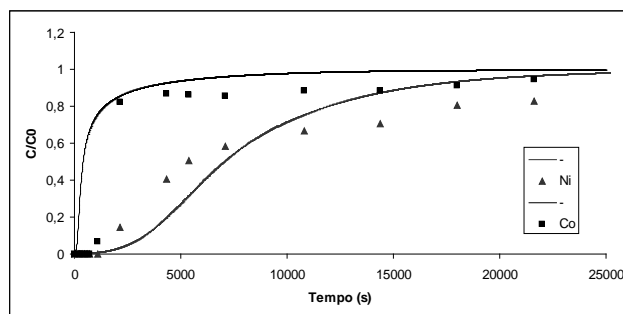


Figura 8: Modelamento das curvas de ruptura para o experimento em coluna de leito fixo (2);  $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$  m/s e  $D_S = 4,5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

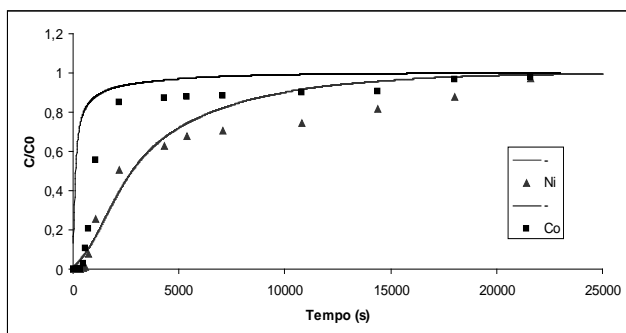


Figura 9: Modelamento das curvas de ruptura para o experimento em coluna de leito fixo (3);  $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$  m/s e  $D_S = 4,5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

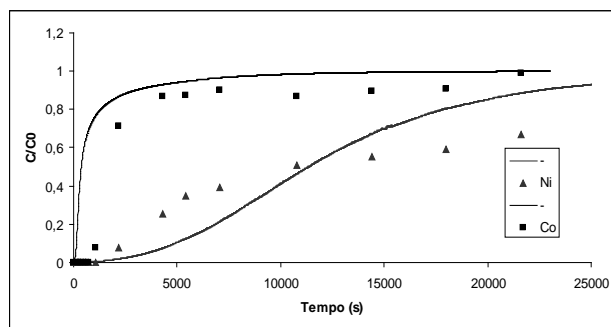


Figura 10: Modelamento das curvas de ruptura para o experimento em coluna de leito fixo (4);  $k_f = 5,2 \times 10^{-6}$  m/s e  $D_S = 4,5 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s.

Para o cobalto, utilizando-se o HSDM, curvas de ruptura com formato semelhante às obtidas experimentalmente foram encontradas, porém, como supracitado, o modelo não contempla a competição entre os íons, e, portanto, não descreve com mesma eficácia o seu *breakthrough*. A dificuldade principal, do ponto de vista de modelamento, é que os parâmetros da isoterma de *Langmuir*, determinados para soluções de um só cátion (tabela 2), não se aplicam ao caso de soluções mistas, para as quais a resina mostra preferência por um dos metais. Este efeito se mostra evidente através da Figura 3, onde se nota que adsorção do cobalto é comparativamente suprimida em presença de níquel. Neste caso, pode-se mostrar que as hipóteses que fundamentam a isoterma de *Langmuir* não se aplicam e que um ajuste em termos desta se torna expediente puramente matemático.

#### 4 CONCLUSÕES

Através deste trabalho, foi possível determinar o tempo de equilíbrio de adsorção de níquel e cobalto na resina PUROLITE S-930. Isotermas de adsorção foram traçadas a fim de estudar a interação entre o adsorvato ( $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$ ) e o adsorvente (resina) e o modelo de *Langmuir* foi utilizado para modelar o processo de adsorção.

O comportamento dos metais durante os ensaios de adsorção em soluções simples (solução sintética contendo apenas um dos metais - Ni ou Co) diferiu daqueles realizados com soluções mistas (soluções sintéticas contendo os dois metais - Ni e Co): o aumento da temperatura resultou em um aumento na capacidade de adsorção de níquel e cobalto pela resina para ensaios conduzidos com soluções simples, no intervalo de tempo estudado; resultado semelhante não foi observado para os ensaios com soluções mistas de níquel e cobalto. O aumento da temperatura não apresentou um efeito significativo na capacidade da resina em adsorver os metais quando estes se encontram em soluções mistas.

Os parâmetros termodinâmicos ( $\Delta S$  e  $\Delta H$ ) para o processo de adsorção indicam um processo de fisissorção, sugerindo que os íons metálicos ( $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$ ) adsorvem à superfície da resina e estabelecem um equilíbrio parcial com os íons em solução, após um período de 2 horas de contato.

Os experimentos cinéticos em leito fixo permitiram obter, a partir das curvas de ruptura, características cinéticas da adsorção de níquel e cobalto em resina PUROLITE S-930: a adsorção dos íons metálicos pode ser descrita segundo o HSDM, ou seja, o carregamento da resina baseia-se em difusão na camada limite (difusão externa) e difusão nos poros das resinas (difusão interna).

## 5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AgatzinI, S., Dimaki, D. Method for extraction of nickel and/ or cobalt from nickel and/ or cobalt oxide ores by heap leaching with a dilute sulphuric acid solution, prepared from sea water, at ambient temperature. 2000. Greek patent no 1003569.
2. Bayramoglu, G., Altintas, B., Arica, M. Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new strong cation-exchange resin. *Chemical Engineering Journal*, v. 152, p. 339 – 346, 2009.
3. Ciminelli, V. S. T., Salum, M. J. G., Rubio, J., Peres, A. E. C. Água e Mineração. In: Aldo da Cunha Rebouças, Benedito Braga e José Galizia Tundisi. *Águas Doces no Brasil*. São Paulo: Escrituras Editora e Distribuidora de Livros Ltda., 2006. p. 433 - 458.
4. Lee, V. K. C., McKay, G. Comparison of solutions for the homogeneous surface diffusion model applied to adsorption systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 98, p. 255 - 264, 2004.
5. Masschelein, W. J. Adsorption. *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Marcel Dekker, Inc., Nova York, EUA, p. 321 – 363, 1992.
6. Mendes, F. D., Martins A. H. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins. *Int. J. Miner. Process*, v. 74, p. 359 – 371, 2004.
7. Porath, J. IMAC - Immobilized metal ion affinity based chromatography. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 7, p. 254 - 259, 1988.
8. Sengupta, A. K., Zhu, Y., Hauze, D. Metal (II) ion binding onto chelating exchange with nitrogen donor atoms: some new observations and related implication. *Environmental Science and Technology*, v. 25, p. 481 – 488, 1991.