



FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Curso de Licenciatura em Engenharia Química

TRABALHO DE LICENCIATURA

Síntese de cloreto de alumínio a partir dos resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal para aplicação como reagente floco-coagulante no tratamento de água e modelação do processo de produção.

Autor:

João Baptista Moane

Supervisor:

Prof. Doutor António José Cumbane, Eng^o.

Maputo, Maio de 2023



FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Curso de Licenciatura em Engenharia Química

TRABALHO DE LICENCIATURA

Síntese de cloreto de alumínio a partir dos resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal para aplicação como reagente floco-coagulante no tratamento de água e modelação do processo de produção.

Autor:

João Baptista Moane

Supervisor:

Prof. Doutor António José Cumbane, Eng^o.

Maputo, Maio de 2023



FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE TRABALHO DE LICENCIATURA

Declaro que o estudante João Baptista Moane, entregou no dia ____/____/ 2023 as ____ cópias do seu relatório de Trabalho de Licenciatura com referência: _____, intitulado: **Síntese de cloreto de alumínio a partir dos resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal para aplicação como reagente floco-coagulante no tratamento de água e modelação do processo de produção.**

Maputo, ____ de Maio de 2023

A chefe da secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, João Baptista Moane, declaro por minha honra que este relatório de trabalho de licenciatura é de minha autoria, não foi aceite em nenhuma instituição de ensino como trabalho de culminação de curso, as experiências realizadas, o planeamento estatístico de ensaios laboratoriais, a interpretação e discussão dos resultados experimentais, foram por mim efectuadas.

Estudo de outros autores, foram usados no trabalho e devidamente citados de acordo com as Normas para apresentação de relatório de trabalho de licenciatura patente na Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane.

(João Baptista Moane)

Data: _____ Maio de 2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho de culminação do curso:

À mim mesmo;

À minha família e em especial a minha mãe Inês Baptista Moane;

Aos meus irmãos Helena, Luísa, Gabriel e Lucas Moane;

Aos meus padrinhos: Novais A. J. Chele e Francisca F. Chele;

José Ger Manuel e Francisco Aizeque Domingos.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço à **Deus** por me ter concebido o dom da vida e saúde, para que este trabalho seja realizado e apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da UEM.

À UEM, pelo seu excelente elenco de professores que participaram no meu processo de formação, em especial ao Ph.D. Eng^o. Cumbane, Prof. Eng^o. Biquiza, Ph.D. Eng^o. Borges, Ph.D. Eng^o. Tsamba, Mestre Eng^o Rodrigues Manjate e Mestre Eng^a. Karina Motani.

Ao meu supervisor, Prof. Doutor Eng^o. António José Cumbane, pela confiança, dedicação, paciência e inestimável auxílio que tornou possível a realização deste trabalho.

Aos profissionais dos laboratórios do DEQUI em especial à Eng^a. Virgínia, Eng^a. Asmina, ao Técnico Raniel, a dr^a. Nazira e a dr^a. Cândida pelo apoio e orientação em procedimentos experimentais.

A todos meus colegas do curso, em particular ao Francisco Aizeque, António Tomás, Joaquim Pinifolo, Wilson Cuambe, Isaiás Nhapele, Eng^o. Vicente Pinto, Eng^o. Zacarias Lucas, Eng^o. Andicene Saene, Eng^a. Argentina Sumburane, Eng^o. Abílio Chele, Eng^o. Eric Grachane, Eng^o. Jones Xerife, António Chirico Jr., Vicente Mathe, Raúl Raposo e Bucha pela amizade, ajuda e companheirismo durante o meu percurso de formação.

A todos amigos em particular Prof. Alberto Uaisse, Prof. Carlitos Chicono, Prof. Girrengana; Prof. Júlio Cumbe, José Ger, José Macumo, José Mandevo, Portugal Afonso, Jerónimo Nhazombo, Valdo Baera, Raimundo Saíbo, Alfredo Warota, Luís Quinze, Lucas Samoson, Dinis Palme, Inoque Bande, Edson Súpia, Isaura Agostinho, Sulina Rene, Avesta, Florinda e Miquelina Chele pela força e incentivo durante a minha formação.

Aos familiares, em especial a minha mãe, a meus padrinhos, aos meus irmãos, aos primos e sobrinhos, em especial ao Jamal e Ancha José, Josefa Fernando, Mateus Fotine, Manuel e Maria Mabingue, Ancha e Isabel Baptista.

A todos que não foram mencionados, mas que de maneira directa ou indirecta contribuíram no percurso da minha formação profissional e na realização deste trabalho.

O meu muito obrigado!

*“ O insucesso é apenas uma oportunidade
para recomeçar de novo, com mais Inteligência”*

Henry Ford

RESUMO

O objectivo deste trabalho foi de obter o cloreto de alumínio através de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal e estudar a sua possível aplicação no tratamento de água. Com vista a assegurar o objectivo definido foi feita, inicialmente, a caracterização da amostra dos resíduos de alumínio da Mozal, a fim de se apurar o tamanho ideal das partículas para a síntese de cloreto de alumínio. Baseando-se no planeamento estatístico de ensaios com três variáveis de estudo (temperatura, concentração do ácido clorídrico e concentração de hidróxido de potássio) com dois níveis por cada variável, avaliaram-se as variáveis que maximizam a produção do cloreto de alumínio na base dos resíduos.

Com o objectivo de avaliar a qualidade do cloreto de alumínio obtido a partir dos resíduos de alumínio da Mozal, foram submetidas 2 (duas) amostras de produtos finais ao ensaio de fluorescência dos raios-x, cujos resultados revelaram uma qualidade de 98.70% e 98.85% para o primeiro e segundo produto respectivamente, também tendo-se constatado a existência de traços de alguns elementos considerados como impurezas, como cobre, bromo, vanádio e gálio.

Em seguida foi realizado o estudo comparativo através de teste de jaros do cloreto de alumínio sintetizado a base de resíduos e o cloreto de alumínio comercial (em uso na FIPAG), os resultados apresentaram eficiência na remoção de turbidez de 69.63% para o $AlCl_3$ comercial e 70.54% para o sintetizado e eficiência na remoção de sólidos totais de 58.89% para $AlCl_3$ comercial e 55.91% para o sintetizado, apresentando variâncias de 0.01 e 0.05 para remoção de turbidez e de sólidos totais respectivamente.

Por fim foi criado o modelo matemático que descreve o processo de obtenção de cloreto de alumínio a partir dos resíduos e com um estudo de adequação, verificou-se que o modelo criado descreve o processo embora apresente alguns desvios.

Palavras-chave: valorização dos resíduos, cloreto de alumínio, Modelação.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA.....	III
AGRADECIMENTOS.....	IV
RESUMO.....	VI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XII
LISTA DE GRÁFICOS.....	XIV
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJECTIVO.....	2
1.2. Metodologia.....	2
1.3. Justificativa.....	3
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Mozal (Mozambique Aluminium).....	4
2.1.1. História da empresa.....	4
2.2. Alumínio.....	5
2.3. Principais sectores de aplicação do alumínio.....	6
2.4. Formas de obtenção do alumínio.....	6
2.4.1. Alumínio primário.....	7
2.4.2. Alumínio secundário.....	12
2.5. Resíduos de alumínio.....	14
2.5.1. Factores que influenciam na formação dos resíduos de alumínio.....	15
2.5.2. Classificação dos resíduos de alumínio.....	15
2.6. Cloreto de alumínio (AlCl ₃).....	2
2.7. Método de obtenção de cloreto de alumínio.....	2
2.7.1. Propriedades físicas de cloreto de alumínio.....	3
2.7.2. Algumas aplicações do cloreto de alumínio na indústria.....	3

2.8.	Processo de tratamento de água.....	4
2.8.1.	Descrição das etapas da estação de tratamento de água.....	4
2.8.2.	Alguns produtos químicos empregues no tratamento de água.....	6
2.9.	Princípio de modelação matemática e planeamento estatístico de ensaios.....	7
2.9.1.	Planeamento estatístico de ensaios.....	7
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL.....		9
3.1.	Obtenção de matéria-prima.....	9
3.1.1.	Caracterização dos resíduos de alumínio.....	9
3.2.	Preparação da amostra.....	9
3.3.	Preparação dos reagentes.....	11
3.4.	Planeamento estatístico dos ensaios laboratoriais na síntese de cloreto de alumínio a partir dos resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal.....	12
3.5.	Síntese de cloreto de alumínio a partir de resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal.....	13
3.5.1.	Descrição das etapas do processo de obtenção de cloreto de alumínio a partir de resíduos de oxidação de alumínio na Mozal.....	13
3.5.2.	Operações e processos unitários utilizados na obtenção de cloreto de alumínio.....	15
3.6.	Avaliação de qualidade do cloreto produzido a partir de resíduos.....	16
3.6.1.	Espectrometria de fluorescência dos raios-x.....	16
3.7.	Avaliação da eficiência de cloreto de alumínio sintetizado e comparação o comercial (em uso na FIPAG) no tratamento de água.....	16
3.7.1.	Descrição de alguns parâmetros para determinação da eficiência, no tratamento de água usando cloreto de alumínio.....	17
3.7.2.	Método utilizado na avaliação de eficiência do cloreto de alumínio sintetizado e comercial no tratamento de água.....	18

3.8. Análise comparativa do cloreto de alumínio sintetizado com o comercial no tratamento de água.....	18
CAPÍTULO 4: ANÁLISE, DISCUSSÃO E TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	20
4.1. Análise granulométrica da matéria-prima.....	20
4.2. Avaliação da qualidade do cloreto de alumínio obtido através de resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal.....	20
4.2.1. Estudo da solubilidade em água do cloreto de alumínio sintetizado a partir resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal.....	22
4.3. Proposta de aplicação de cloreto de alumínio obtido a base de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal no tratamento de água.....	22
4.4. Eficiência do cloreto de alumínio no tratamento de água.....	23
4.4.1. Análise preliminar- Determinação da dosagem óptima do coagulante.....	23
4.5. Análise comparativa do cloreto de alumínio produzido na base de resíduos da Mozal com o cloreto de alumínio usado na FIPAG.....	24
4.6. Determinação do modelo matemático e otimização do processo de obtenção do cloreto de alumínio.....	28
4.6.1. Verificação da homogeneidade das variâncias.....	29
4.6.2. Proposta de modelo matemático da síntese de cloreto de alumínio produzido na base de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal.....	30
4.6.3. Verificação da adequação do modelo matemático proposto.....	32
4.6.4. Verificação de papel das variáveis.....	34
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	37
5.1. Conclusões.....	37
5.2. Recomendações.....	38
CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39
Bibliografia consultada.....	39

Bibliografia referenciada.....	42
Sites visitados.....	43
ANEXOS.....	44
Apêndice A: Condições de operação das experiências.....	i
Apêndice B: Dados laboratoriais, análise de dados laboratoriais.....	ii
Apêndice C: Tabelas de valores de critérios de verificação de hipóteses.....	ix

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<u>Símbolo</u>	<u>Significado</u>	<u>Unidades</u>
CFC	Cúbica de Face Centrada	----
COV	Compostos orgânicos voláteis	—
DEQUI	Departamento de Engenharia Química	---
DTP	Distribuição de tamanho de partículas	—
ETA	Estação de Tratamento de Água	----
FIPAG	Fundo de Investimento e Patrimônio do Abastecimento de Água	----
FRX	Fluorescência dos raios - x	----
HCl	Concentração de ácido clorídrico	%
KOH	Concentração do hidróxido de potássio	mol/l
MOPHRH	Ministério das Obras Publicas Habitação e Recursos Hídricos	----
MOZAL	Mozambique alumínio	----
m_{ss}	Massa do sólido seco	G
pH	Potencial hidrogeniônico	—
STD	Sólidos totais dissolvidos	mg/l
t	Tempo	min
t_s	Tempo de sedimentação	min
UEM- FE	Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane	---
V	Volume do titulante	ml
ε	Erro absoluto dos valores preditos pelo modelo matemático	---

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização por satélite da Mozal.....	4
Figura 2. Principais sectores de aplicação de alumínio na Europa em 2011.....	6
Figura 3. Amostra de bauxite.....	7
Figura 4. Diagrama simplificado de processo de Bayer na produção de alumina a partir de bauxite.....	9
Figura 5. Esquemática do processo electrolítico de Hall-Heroult.....	11
Figura 6. Sistema bifásicos formado pelo banho electrolítico e alumina.....	13
Figura 7: Lingote de alumínio.....	14
Figura 8: Resíduos de alumínio antes da moagem; (a): mistura de alumínio metálico e cinzas, (b) cinzas na forma de grânulo e pobre em alumínio, (c) mistura rica em alumínio.....	9
Figura 9: Moinho de bolas usado na preparação da matéria-prima.....	10
Figura 10: Amostras de alumínio após a classificação; (a): maior diâmetro, (b): menor diâmetro.....	11
Figura 11: Reagentes: HCl a 20 e 30%, KOH a 2 e 4M respectivamente.....	11
Figura 12. Representação esquemática do processo químico.....	13
Figura 13: Processo de digestão.....	14
Figura 14: 1ª Filtração a vácuo; (a): Produto: solução de aluminato de potássio, (b): Rejeitos: lama.....	14
Figura 15: Processo de obtenção de cloreto de alumínio; (a): aluminato de potássio, (b): Acido clorídrico, (c): Cloreto de alumínio, (d): solução aquosa de cloreto de potássio.....	15

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de bauxites.....	8
Tabela 2: Propriedades físicas de cloreto de alumínio.....	3
Tabela 3: Algumas características de coagulantes mais usados no tratamento de água e efluente.....	6
Tabela 4. Planeamento estatístico de ensaios laboratoriais na síntese de cloreto de alumínio.....	12
Tabela 5.Resultados de análise qualitativa e quantitativa do cloreto de alumínio sintetizado na base de resíduos.....	21
Tabela 6: Solubilidade dos compostos obtidos através de combinação dos elementos presentes no produto (Russel, 1994).....	22
Tabela 7: Resultados da amostra colhida no rio Umbeluzi.....	23
Tabela 8: Determinação de dosagem óptima do coagulante sintetizado.....	24
Tabela 9: Dados do estudo comparativo de cloreto de alumínio comercial e sintetizado...	25
Tabela 10: Comparação dos rendimentos do cloreto de alumínio sintetizado e cloreto de alumínio comercial.....	28
Tabela 11: Determinação dos níveis e intervalo de variação.....	29
Tabela 12: Verificação da homogeneidade das variáveis.....	29
Tabela 13: Método de mínimos quadrados para determinação dos coeficientes do modelo	31
Tabela 14: Cálculo das variâncias e comparação dos valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente.....	33

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Exportações de alumínio.....	5
Gráfico 2. Produção mensal de resíduos por tonelada de lingote de alumínio.....	15
Gráfico 3. Curva diferencial de fracção retida em função de diâmetro da partícula.....	20
Gráfico 4: Diminuição da turbidez com o aumento de volume de solução de cloreto de alumínio.....	25
Gráfico 5: Variação de pH com o aumento de volume de solução de cloreto de alumínio.	26
Gráfico 6. Diminuição da turbidez com o aumento de volume de solução de cloreto de alumínio.....	27
Gráfico 7: Comparação dos valores observados laboratorialmente com valores preditos pelo modelo proposto.....	35
Gráfico 8B: Representação de intensidade vs energia emitida pelo cloreto de alumínio (G42070) no FRX.....	vi
Gráfico 9B: Representação de intensidade vs energia emitida pelo cloreto de alumínio (G220105) no FRX.....	viii

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

O custo ascendente da água potável, as exigências da legislação de consumo e a deposição no meio natural criam necessidade de se otimizar o processo de tratamento. Em função da característica da água bruta, ocorre a escolha de métodos de tratamento a serem empregues, sendo o método convencional composto pelas etapas de coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Sabe-se que este método é eficiente para remover células de cianobactérias e cianotoxinas na forma intracelular, porém é ineficiente para remove-las na forma dissolvida (OLIVEIRA, 2005; SANTIAGO, 2008; DI BERNARDO et al., 2010).

É neste contexto que o presente trabalho tem o objectivo de sintetizar cloreto de alumínio a partir dos resíduos de alumínio da Mozal como reagente floco-coagulante alternativo e aplicar no tratamento da água. Neste trabalho também é feita a modelação matemática como forma de avaliar as variáveis com influências significativas na síntese.

Trata-se de um trabalho, no qual, para o alcance dos objectivos propostos, a metodologia empregue foi a pesquisa bibliográfica, realização de experiências laboratoriais, análise quantitativa e qualitativa dos dados obtidos, interpretação e discussão dos resultados experimentais. Assegur são abordados de forma específica os capítulos presentes no trabalho. O capítulo 1 (um) debruça sobre os principais objectivos e metodologias usadas para o presente relatório, enquanto o capítulo 2 (dois) fundamenta o trabalho descrevendo a Mozal, o processo de fundição do alumínio e seus resíduos, as principais formas de obtenção e aplicação, bem como as suas especificações. O mesmo capítulo descreve ainda o cloreto de alumínio, métodos de obtenção, propriedades físicas e aplicação na indústria; também descreve de forma resumida o processo de tratamento de água e o princípio de modelação matemática. O capítulo 3 (três) é reservado exclusivamente a parte experimental, que tem início com a caracterização dos resíduos de alumínio, apresentação do plano estatístico de ensaios, síntese e avaliação da qualidade do cloreto de alumínio obtido a partir dos resíduos de alumínio e, por fim, o teste de jarros para análise de rendimento e comparação com o cloreto de alumínio em uso na FIPAG. O capítulo 4 (quatro) faz a análise, interpretação e discussão dos resultados experimentais, enquanto o capítulo 5 (cinco) trata de conclusões e recomendações, o 6^o (sexto) e ultimo capítulo faz menção às referências bibliográficas usadas no presente trabalho.

1.1. OBJECTIVO

1.1.1. Geral

Sintetizar cloreto de alumínio a partir dos resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal para aplicação como reagente floco-coagulante no tratamento de água e modelar do processo de produção.

1.1.2. Específicos

- Avaliar a qualidade do cloreto de alumínio sintetizado na base de resíduos da Mozal;
- Comparar cloreto de alumínio sintetizado a partir dos resíduos da Mozal com o comercial (aplicado na FIPAG) no tratamento de água;
- Modelar matematicamente o processo de obtenção de cloreto de alumínio;
- Avaliar a influência da temperatura, das concentrações do ácido e da base na síntese de cloreto de alumínio.

1.2. Metodologia

Para desenvolvimento do presente relatório, adoptou-se a seguinte metodologia:

1.2.1. Pesquisa bibliográfica

É a aquisição e sistematização de conhecimento, familiarização com equipamentos, termos usados e procedimentos a usar, que levam a síntese de cloreto de alumínio a partir de resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal para aplicação no tratamento de água e modelação do processo de produção através da leitura dos manuais relacionados, artigos científicos, dissertação de mestrado e doutoramento.

1.2.2. Parte experimental

Baseou-se na realização de vários ensaios, de modo a garantir melhor fidelidade entre os resultados obtidos e para que os objectivos definidos sejam alcançados. Os ensaios laboratoriais consistem em caracterização granulométrica dos resíduos, concentração, síntese do cloreto de alumínio, avaliação de qualidade e comparação com o comercial.

1.2.3. Análise, interpretação e discussão dos resultados obtidos e elaboração de relatório

Constitui a elaboração e sistematização de informação adquirida pela literatura e experiências, comparando para a tomada de decisões.

1.3. Justificativa

O alumínio pode ser considerado um elemento bastante popular, pois está presente em quase todas as esferas da actividade humana. As inúmeras aplicações na indústria (automóvel, aeronáutica, ferroviária, naval, construção civil, electrónica, petroquímica, metalúrgica e outros) e a frequente presença no nosso quotidiano (moveis, electrodomésticos, utensílios, embalagem de alimentos, produtos de higiene, latas de refrigerantes, cosméticos e produtos farmacêuticos), ilustra de forma clara a importância económica no mundo contemporâneo (Constantino et al., 2002). Na crosta terrestre, representa 8,1 % da sua composição e encontrado como Al_3^+ combinado com silicatos e outros óxidos, além de ser um produto que exige tecnologia avançada, alto consumo de electricidade e necessidade de grande investimento, incluindo grande volume de insumos consumidos na sua produção (Escobar et al., 2004).

Segundo John 2014, Moçambique é um dos principais Países de processamento de bauxite para obtenção de alumínio em África. A presença da Mozal posiciona o País na lista de um dos maiores exportadores de alumínio no mundo. A empresa faz parte dos chamados “Mega projectos”, que no ano financeiro 2016 - 2017 produziu um total 272 000 (duzentos setenta e dois mil) toneladas de alumínio, este valor representa 2% quando comparado com ano financeiro anterior. A mesma produz grandes quantidades de resíduos por mês, que são consideradas como poluentes da atmosfera, mas o País não dispõe de condições para seu tratamento, por razões de exigências da legislação ambiental, faz com que a empresa envie para a vizinha Essuatíni para efeitos de tratamento. Neste contexto surge a ideia da escolha desta matéria-prima para projecto de síntese de cloreto de alumínio a partir de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal para aplicação no tratamento de água, que visa em recuperação, valorização e redução dos efeitos ambientais causados pelos mesmos.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Mozal (Mozambique Aluminium)

É o primeiro Mega-Projecto industrial implementado no País após a independência. Neste contexto, Mozal é uma empresa Moçambicana dedicada a fundição de alumínio primário, situada no distrito de Boane na localidade de Beleluane, a cerca de 20 Km da Cidade de Maputo (Figura 1). A produção Mundial de alumínio metálico primário estima-se em 24 milhões de toneladas por ano, enquanto a contribuição de Moçambique através da empresa, estima-se em 580.000 toneladas por ano (GUSBERT, 2007 citado por CHITACA, 2012). A empresa possui um capital de investimento total de 2.0 bilhões de dólares americanos e com a participação do Governo Moçambicano em 4%, Industrial Development Corporation (África de Sul) em 24%, Mitsubishi em 25% e a detenção da maior percentagem a BHP- Billiton (Reino unido) em 47% que por sua vez acabou vendendo suas acções para South32.

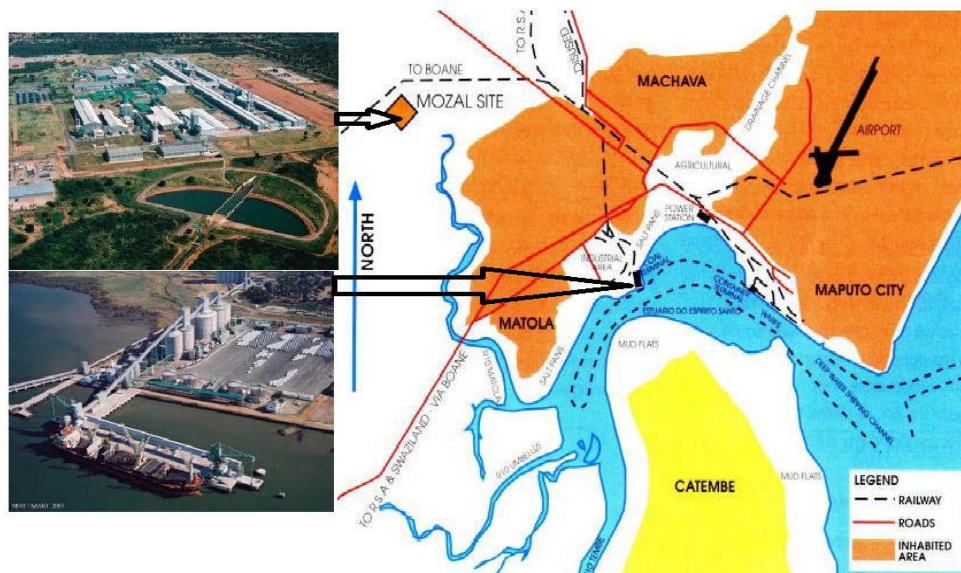


Figura 1. Localização por satélite da Mozal

2.1.1. História da empresa

Segundo John, a Mozal usa alumina para produzir lingotes de alumínio, que até 2013 tinham sido inteiramente exportados por via marítima para a Europa. A alumina é originária da Austrália, enquanto a energia eléctrica é proveniente dos geradores domésticos e da África de Sul.

A primeira fase de operação começou em 1999, e tornou-se operacional em 2003, enquanto a segunda fase de expansão transformou a Mozal na maior produtora de alumínio do País e a segunda maior fundidora em África, com uma produção anual de 580 mil toneladas, é responsável por 30% das receitas de exportação de Moçambique (Gráfico 1). Até 2013, toda a produção final de lingote de alumínio foi exportada para a Europa pelo mar embora o primeiro projecto para uso doméstico a jusante foi acordado no início do mesmo ano.

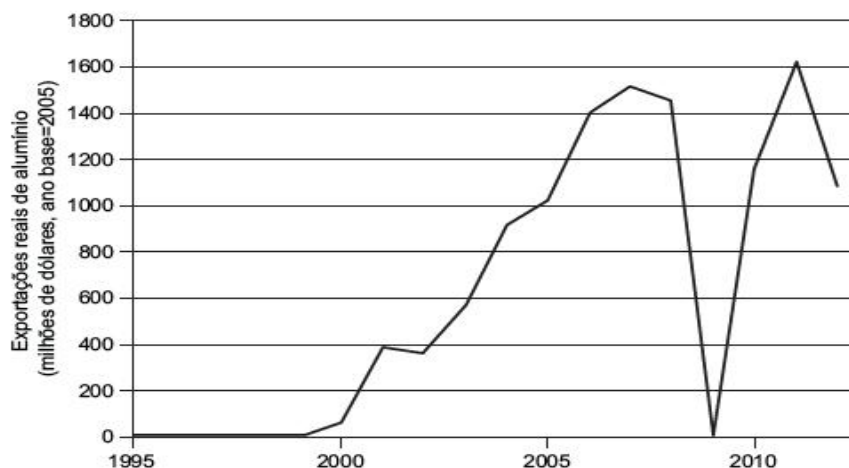


Gráfico 1. Exportações de alumínio

2.2. Alumínio

É um elemento metálico pertencente ao grupo IIIA da tabela periódica, trivalente de cor branca prateada, sem odor característico, brilhante, leve, dúctil, maleável, pouco denso com peso específico $2,70\text{g/cm}^3$ (cerca de 1/3 do peso específico do aço), resistente e com baixo ponto de fusão ($\sim 660,00\text{ }^\circ\text{C}$) (European Aluminium, 2015a).

Segundo a Aluminium Association 2011, o alumínio apresenta na forma sólida estrutura cristalina CFC e quando passa ao estado líquido apresenta-se na forma amorfa. É o terceiro elemento químico e metal mais abundante na crosta terrestre, com uma abundância aproximada igual à 8,10%, sendo que este não se encontra disponível sob forma isolada, mas sim a outras matérias como pedras e argila no solo e na vegetação combinada com oxigénio e outros elementos.

2.3. Principais sectores de aplicação do alumínio

A descoberta de alumínio e de todas as suas particularidades impulsionou muitos avanços para o desenvolvimento de novos produtos onde este era integrado. A Figura 2 mostra os principais sectores de aplicação do alumínio (European Aluminium, 2015a).

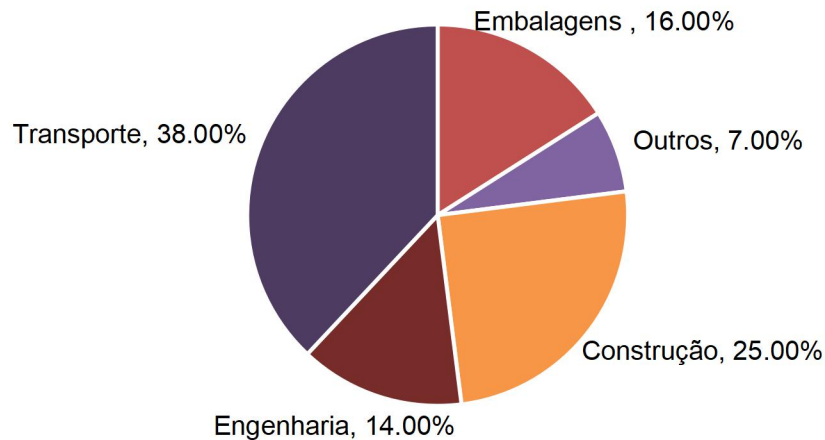


Figura 2. Principais sectores de aplicação de alumínio na Europa em 2011

Fonte: (European Aluminium, 2015a)

Com o aumento da aplicabilidade e utilização deste metal, a quantidade de resíduos gerado contendo alumínio aumentou significativamente. Assim, a evolução tecnológica associada ao conceito de reciclar permitiu desenvolver técnicas para obtenção de alumínio secundário, que tem como origem a fusão dos resíduos de alumínios gerados quer novos ou velhos, cuja principal vantagem é de apenas 5% de energia total da produção do alumínio primário é consumida, ainda que as características do metal secundário não se alteram em relação ao primário (European Aluminium, 2015a).

2.4. Formas de obtenção do alumínio

Segundo US Environmental Protection Agency, 1995, a electrólise do sistema de criolita - alumina foi patenteada de forma independente em 1886 (mil oitocentos oitenta e seis) por Paul T. Heroult (Francês) e Charles Martin Hall (Americano) e é chamada por Hall-Heroult de redução de alumínio.

2.4.1. Alumínio primário

É obtido directamente a partir do mineiro de bauxite, a sua produção envolve a extracção de bauxite (óxido de alumínio hidratado) que pelo processo de Bayer origina alumina. Está por sua vez é reduzida electroliticamente a alumínio pelo processo designado de Hall-Heroult. O produto obtido é refinado e origina alumínio primário que posteriormente é comercializado (US Environmental Protection Agency, 1995).

a) Fases do processo de obtenção de alumínio primário

- i. A extracção do mineiro de bauxite,
- ii. O processo de Bayer no qual se digere o mineiro de bauxite para obtenção de alumina,
- iii. O processo de Hall-Heroult, onde por uma redução electrolítica a alumina é convertida em alumínio,
- iv. Refinação de alumínio fundido, originando alumínio comercial.

b) Descrição das fases do processo de obtenção de alumínio primário

i. Extracção de bauxite

Bauxite é uma rocha que contém cerca de 40 a 60% de massa de Al_2O_3 combinada com pequena quantidade de óxidos que são as impurezas, tais como caulinita, quartzo (sílica), hematita (óxido de ferro), goethita (hidróxido de ferro), rutilo e anatásio. Geralmente é de cor vermelha devido a contaminação com óxido de ferro. O óxido de ferro determina a coloração da rocha composta por hidróxido de alumínio, representado pelos minerais gibsite ($Al(OH)_3$) e isómeros de bohemita ($AlO(OH)$) e diásporo ($AlO(OH)$) (Sampaio et al, 2008).



Figura 3. Amostra de bauxite

Fonte: (Sampaio, 2008)

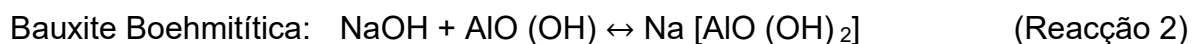
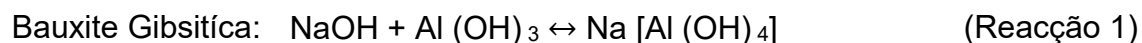
A tabela 1 mostra o resumo das características de bauxite, sendo que principal diferença entre bohemita e diásporo em relação a gibsita, está na estrutura cristalina. A gibsita apresenta-se na forma cristalina, e outros na forma de mono-hidrato (Sampaio et al, 2008).

Tabela 1: Comparação de bauxites

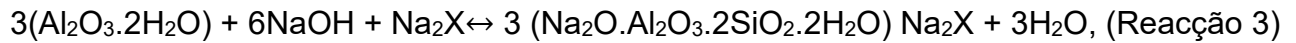
CARACTERÍSTICAS DE BAUXITES			
Característica	Gibsita	Bohemita	Diásporo
Fórmula química	$Al(OH)_3 - \gamma$	$AlO(OH)_3 - \gamma$	$AlO(OH)_3 - \alpha$
$Al_2O_3 \cdot H_2O$	1:3	1:1	1:1
(%) Máxima de alumínio	65,40	85,00	85,00
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrômbico	Ortorrômbico
Dureza de Moh	2,50-3,50	3,50-4,00	6,50-7,00
Densidade	2,42	3,01	3,44
Índice de refração	1,57	1,65	1,70
Temperatura (°C)	150,00	350,00	450,00
Produto de desidratação	$Al_2O_3 - x$	$Al_2O_3 - \gamma$	$Al_2O_3 - \alpha$
Solubilidade (g Al_2O_3/l)	128,00	54,00	Insolúvel

Reacções do processo de extracção da alumina no bauxite

As reacções (Reacção 1 e Reacção 2) simplificadas de extracção da alumina contida no bauxite, para a formação de aluminato de sódio, são:



Em relação ao resíduo de dessilicação (solidalíta Bayer), parte deste adere em superfícies metálicas a temperaturas elevada, de forma que a precipitação ocorra principalmente em trocadores de calor e nos digestores. Reacção de sílica com NaOH:



ii. Processo de Bayer

Segundo The International Aluminium Institute, 2012, o processo de Bayer (Figura 4) é que origina a alumina, através da digestão de bauxite em geral de tamanho abaixo de 208 micrómetros e uma razão mássica ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$) maior que 10 (dez). Esta digestão é feita com bauxite seca e de partículas finas de modo a garantir maior área superficial de contacto.

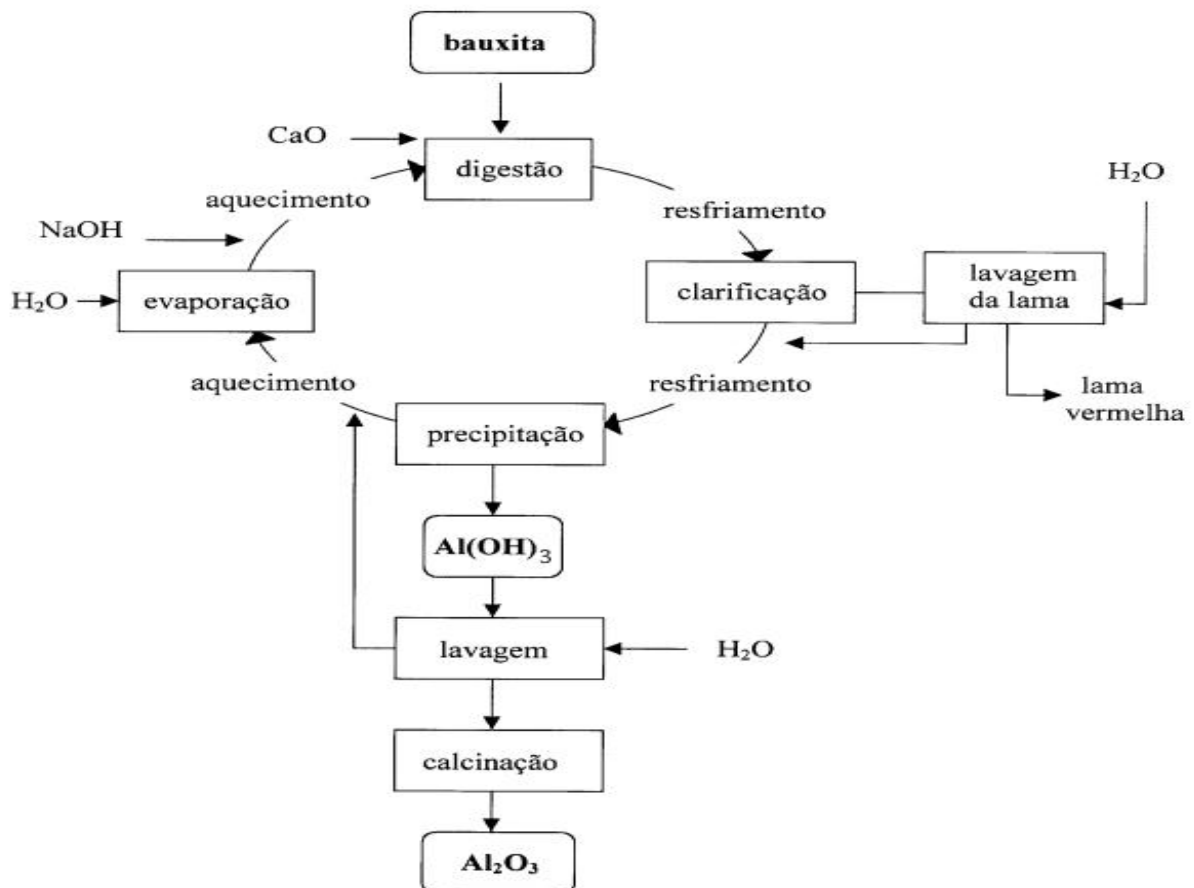


Figura 4. Diagrama simplificado de processo de Bayer na produção de alumina a partir de bauxite

Fonte: (Constantino, 2002)

Descrição de processo de Bayer na produção de alumina a partir de bauxite

- **Digestão**

Segundo Kimmerle, 2004, o objectivo da digestão é solubilizar a maior quantidade possível da alumina contida no bauxite, através da reacção com NaOH (licor pobre) e proporcionar um tempo adequado de retenção para efectiva dessilicação do licor.

- **Clarificação do aluminato de sódio (processo de filtração)**

Kimmerle 2004, destaca que o objectivo da filtração é remover sólidos residuais do licor rico oriundo da decantação e lavagem da lama, promovendo um licor filtrado contendo não mais de 5 mg/l (cinco miligramas por litro) de sólidos em suspensão para a área de precipitação. Este e outros processos de filtração realizados são feito pelos filtros de pressão compostos por telas metálicas e recobertos por meio filtrante adequado com condições de filtração.

- **Precipitação de aluminato de sódio**

Nesta etapa, o aluminato de sódio livre de sólidos não solúveis é reconvertido ao hidróxido de alumínio (hidratado) de modo que ocorra uma reacção inversa à digestão (Reacção 4).



A precipitação ocorre com a redução de temperatura do aluminato de sódio para aproximadamente 60°C, por meio da passagem por trocadores de placas. A mesma é conduzida com 2 (dois) princípios fundamentais:

- i. Recuperação da máxima quantidade de hidrato do licor e,
- ii. A obtenção do produto cristalino com determinado tamanho de partículas.

Por outro lado, a alta temperatura favorece a dissolução enquanto o resfriamento do aluminato de sódio fornece a supersaturação, que é a força motriz para a ocorrência da precipitação (Kimmerle, 2004).

- **Evaporação – calcinação do hidrato**

Neste estágio, a alumina tri-hidratada é desidratada em cristais, os quais são lavados e separados do licor pobre durante a precipitação (Kimmerle, 2004).

iii. Processo de Hall – Heroult

Segundo a Agência Europeia do Ambiente, 2013, os cristais de alumina proveniente do processo de Bayer prosseguem para esta fase que corresponde a um processo electrolítico (Figura 5) usando células revestidas de carbono que funcionam como ânodo e o revestimento em carbono das células como cátodo de um banho de creólita (Na_3AlF_6).

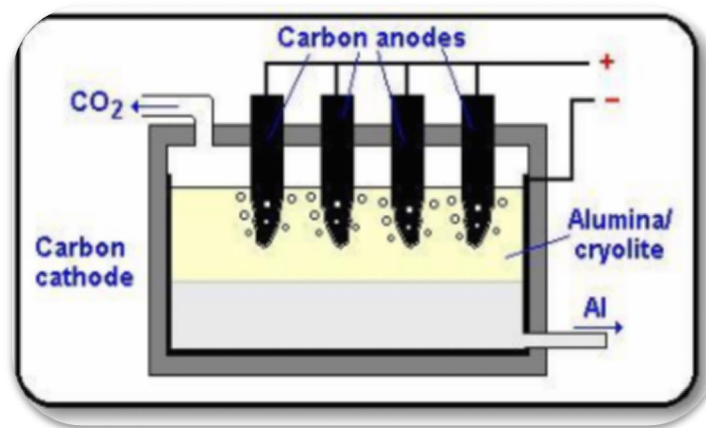
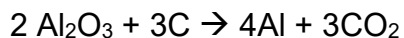


Figura 5. Esquemática do processo electrolítico de Hall-Heroult

Fonte: (Davyson, 2016)

O alumínio formado no cátodo permanece abaixo da superfície de banho de criolita e posteriormente é removido em intervalos de tempo definidos. Abaixo está a reacção química de redução electrolítica da alumina em alumínio (US Environmental Protection Agency, 1995).



Reacção 5

iv. Refinação

A refinação é a última fase do processo de obtenção de alumínio primário, no qual são removidas as impurezas tais como sólidos, partículas de óxido de cálcio e hidrogénio através de injeção de uma corrente de gás sobre o metal fundido. Este gás é posteriormente tratado consoante a sua composição química no final do processo.

2.4.2. Alumínio secundário

Desde o início da produção do alumínio primário existiu também o seu processo secundário de reciclagem. O alumínio reciclado representa cerca de 1/3 do total de alumínio consumido mundialmente, uma vez que, para sua produção são requeridos apenas 5% de energia necessária para a produção do alumínio primário, verificando-se assim elevadas poupanças energéticas (Wallace et al., 2011).

Estima-se que a energia necessária para a produção deste material se encontre na gama de 6 a 10 MJ/Kg, com a eficiência média do processo de 60-80%; isto é, da totalidade de resíduo de alumínio admitido ao forno, a conversão em lingote de alumínio corresponde a 60-80% (Grimes et al., 2008).

Segundo a European Aluminium existem dois tipos de produtores de alumínio secundário, a destacar:

- I. **Refinadores:** empresas produtoras de ligas fundidas e alumínio desoxidado a partir de sucata velha e nova, os produtos são alumínio na forma fundida (alumínio líquido) ou na forma de lingote.
- II. **Refundidores:** empresas produtoras de ligas forjadas a partir de sucata forjada limpa e classificada, obtendo-se como produto alumínio secundário na forma de lingotes de laminagem, lingotes de extrusão ou de ligas de alumínio com elevado teor de pureza.

Processo de obtenção de alumínio secundário

O processo de produção de alumínio secundário pode ser dividido em 4 (quatro) etapas, a destacar (US Environmental Protection Agency, 1995):

- i. Reacção de resíduo metálico,
- ii. O pré-tratamento.
- iii. A fusão/ refinação e,
- iv. A produção dos lingotes de alumínio secundário.

Na Mozal o processo de obtenção de alumínio inicia com recepção da alumina em pó (processada) proveniente da Austrália e é submetida à electrólise, onde a alumina é fluorinada no centro de tratamento de gases através de um processo de adsorção e

electrolisada num banho electrolítico na presença de fluoretos à 960°C com uma corrente directa de 360 KA. Nesta célula electrolítica, 20 (Vinte) ânodos são introduzidos no banho electrólito (Figura 6) e o oxigénio da alumina é electricamente descarregado para o ânodo como produto intermediário, contudo, o oxigénio reage imediatamente com o carbono do ânodo formando CO₂ (dióxido de carbono) de forma gradual (Reacção 6, 7 e 8) enquanto a alumina fluorinada (Al₂O₃) é adicionado periodicamente a solução gerando o alumínio metálico que se decanta formando um sistema líquido bifásico (Soares e Oliveira, 2010 citados por Massinguil, 2014).

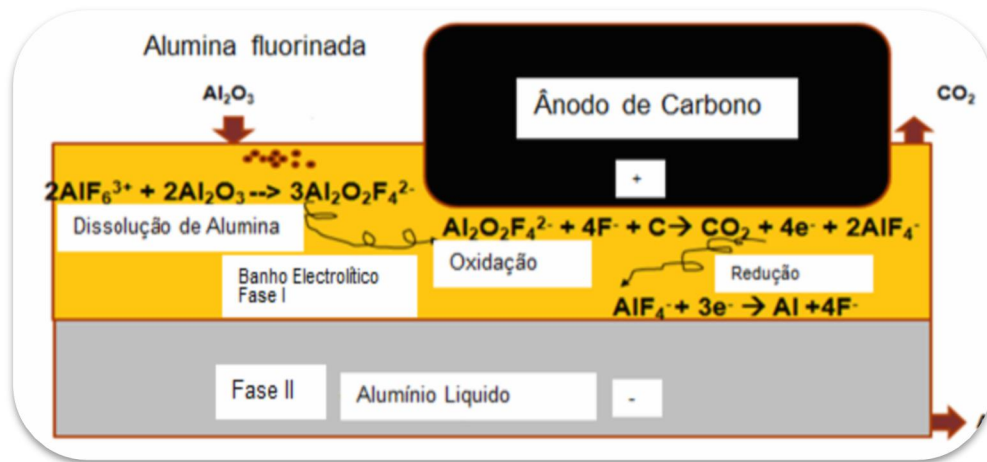
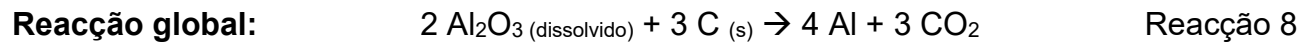
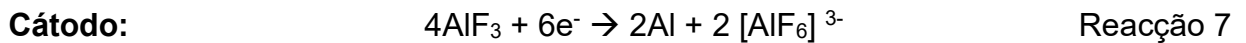
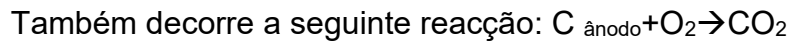
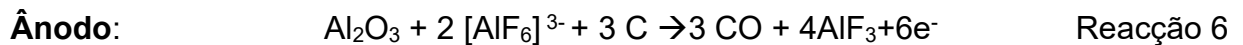


Figura 6. Sistema bifásicos formado pelo banho electrolítico e alumina

Fonte: (Chitaca, 2012)

O alumínio líquido produzido pela electrolise é retirado periodicamente dos potes e transferido em cadinho até os chamados fornos de espera, em seguida o metal segue para máquinas de lingotamento (Figura 7) onde é conformado e resfriado para a produção de lingotes destinado a venda (Chitaca et al., 2012).

Neste processo, são gerados resíduos ricos em alumínio e óxido de alumínio que são considerados rejeitos para a Mozal. Estes são tratados em indústrias secundárias para a produção do alumínio secundário, caso a proveniência seja da indústria primária. Quando provêm da indústria secundária gera resíduos menos ricos em alumínio que será tratado na indústria terciária.



Figura 7: Lingote de alumínio

Fonte: (Chitaca, 2012)

2.5. Resíduos de alumínio

A etapa de fusão e refinação do alumínio é a que apresenta maiores emissões gasosas e produção de resíduos sólidos (Figura 8), influenciados pelo tipo de forno utilizado. A utilização de forno revérbero é responsável por parte significativa das emissões de partículas e gases na produção de alumínio secundário, sendo o local da carga do metal a fundir, responsável pela emissão de partículas orgânicas e inorgânicas, COV não queimados e dióxido de carbono (US Environmental Protection Agency, 1995).

Os resíduos de alumínio são subprodutos de processo de fundição de alumínio. Pode ser considerado como óxidos metálicos (óxido de alumínio - alumina), mas também contem sulfitos metálicos e átomos de metais na sua forma elementar, os mesmos protegem o alumínio da oxidação que é gerado após a adição dos agentes da liga e antes do vazamento do metal fundido. São formados principalmente pela oxidação do metal líquido que ocorre pela sua exposição do ar e a humidade atmosférica. A espessura da camada depende fundamentalmente da temperatura em que se encontra o banho líquido.

A temperatura óptima de fusão de alumínio oscila entre 700 a 750°C, maiores temperaturas tende a elevar a espessura da camada de óxido de alumínio durante o processo de fundição e conseqüentemente maiores quantidades dos resíduos de alumínio (Gráfico 2) por tonelada de alumínio produzido.

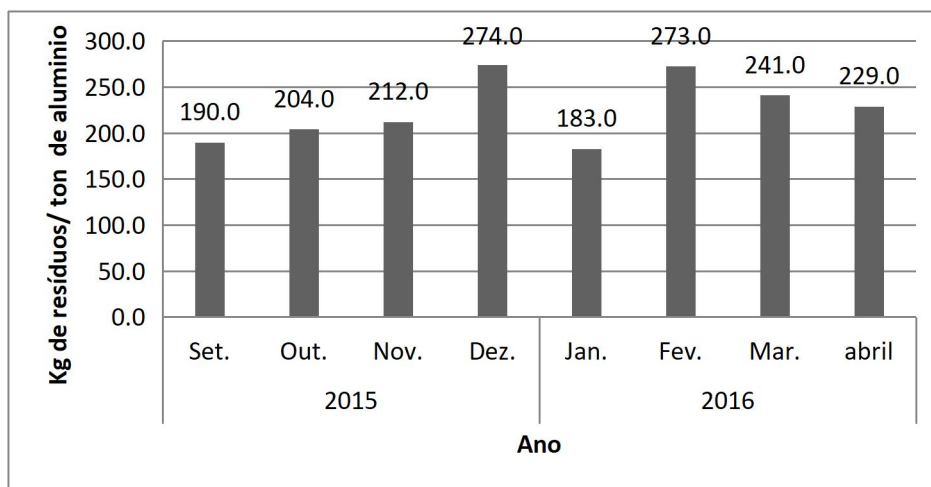


Gráfico 2. Produção mensal de resíduos por tonelada de lingote de alumínio

Fonte: (Abalralatas, 2007)

2.5.1. Factores que influenciam na formação dos resíduos de alumínio

- **Composição química do metal:** quanto maior for o teor de magnésio Mg (magnésio) na liga, maior será a perda de produtividade daquele processo, pois o magnésio é sensível à oxidação;
- **A área da fonte a ser fundida:** a oxidação ocorre em maior grau. Quanto menor for a espessura (relação área/ peso do material) do material a ser fundido, maior será a sua oxidação no banho electrolítico e conseqüentemente maior será a geração de resíduos;
- **Temperatura:** a temperatura condiciona a espessura da camada em que se encontra o banho líquido (Abalralatas et al., 2007).

2.5.2. Classificação dos resíduos de alumínio

De acordo com o teor e óxido de alumínio nos resíduos, pode ser classificada em 3 (três) tipos, a destacar:

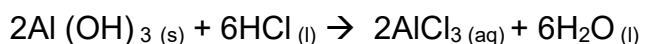
- I. **Resíduo branco (*white dross*):** mistura de óxido de alumínio e alumínio metálico, gerado durante a fusão do alumínio ou transporte de alumínio das cubas electrolíticas para cadinho ou fornos, com conteúdo metálico variando de 25 à 80% e sais de 0 à 1% (Tenório 2001 e Shinato, 2004).
- II. **Resíduo preto (*black dross*):** mistura de óxido de alumínio, alumínio metálico e sais, gerado em fornos revérbero com *side well* que utilizam pequenas quantidades de sais como camada protectora à oxidação, com conteúdo metálico variando entre 7 a 50%, 30 a 50% de sais (Shinato et al., 2004).
- III. **Resíduo salino (*salt cake*):** mistura de óxido de alumínio, alumínio metálico e grandes quantidades de sais, gerado em fornos rotativos ou estacionários que utilizam sais como camada protectora ou fundente, com conteúdo metálico variando de 3 a 10% e de 20 a 80% de sais (Tenório 2001 e Shinato, 2004).

2.6. Cloreto de alumínio (AlCl₃)

Segundo Wade 2003, é um sal, preparado pela adição de ácido clorídrico e alumínio metálico, que liberta hidrogénio gasoso (H₂), é conhecido como sal anidro (sem água) ou como sal hexahidratado. Sua forma anidra tem uma estrutura especial embora seja um halogeneto de um metal altamente electropositivo, as ligações químicas são principalmente covalentes (e não iónicas como se poderia esperar), este factor faz com que cloreto de alumínio sofra derretimento a temperaturas baixas e sublimação a temperatura alta (178 °C), e que o estado líquido tenha baixa condutividade eléctrica ao contrário dos outros halogéneos.

2.7. Método de obtenção de cloreto de alumínio

Para Wade, 2003, o cloreto de alumínio é produzido em escala industrial, através da passagem de cloro gasoso sobre alumínio quente ou pela passagem de óxido de alumínio aquecido sobre carbono. Também pode ser obtido através da reacção de neutralização entre hidróxido de alumínio e ácido clorídrico em estequiometria balanceada, como mostra a reacção abaixo:



Reacção 9

2.7.1. Propriedades físicas de cloreto de alumínio

O cloreto de alumínio é um sólido branco, que geralmente é encontrado na cor amarela devido a contaminação com o cloreto férrico (III). Este sal anidro cristaliza no sistema hexagonal e apresenta uma densidade relativa de 2,44 enquanto o sal hidratado ($6\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) cristaliza no sistema rômico e apresenta uma densidade relativa de 2,40 e perde água à 100°C . A tabela 2 apresenta o resumo das propriedades de cloreto de alumínio (N, Greenwood et al., 1984).

Tabela 2: Propriedades físicas de cloreto de alumínio

Identificadores (unidades)		Valor
Densidade (g/cm^3)		2,44
Ponto de ebulição ($^\circ\text{C}$)		180
Ponto de sublimação (Decompõe-se) ($^\circ\text{C}$)		262
Entalpia de formação (H^0_{298} , KJ /mol)		-704
Solubilidade (g/ 100 ml) em função de temperatura	0($^\circ\text{C}$)	43,9
	20 ($^\circ\text{C}$)	45,8
	40($^\circ\text{C}$)	47,3
	60($^\circ\text{C}$)	48,1
	80 ($^\circ\text{C}$)	48,6
	100 ($^\circ\text{C}$)	49,0
Frase de risco no manuseio		R34
Frase de segurança no manuseio		S1/2, S7/8, S28, S45

2.7.2. Algumas aplicações do cloreto de alumínio na indústria

O cloreto de alumínio sólido tem maior importância na:

- I. Indústria petroquímica: como catalisador de ácido de Lewis na reacção de Friedel-Crafts (em acilações e alquilações),
- II. Introdução de grupos aldeídos nos anéis aromáticos durante a reacção de Gattermann-Koch,
- III. Fabricação de tintas,
- IV. Na indústria de alumínio, como fundente na fusão de alumínio,

- V. Na ETA como agente floculante e coagulante no processo de tratamento de água, por possuir baixo peso molecular, também é recomendada em todas aplicações onde é necessária uma forte formação de flocos e eficiente separação dos sólidos, por possuir as seguintes vantagens:
- a) Eliminação ou redução de uso de sulfato de alumínio,
 - b) Proporciona maior velocidade de sedimentação ou flotação,
 - c) Tem maior efectividade na redução de turbidez, maior eficiência no tratamento de poluentes orgânicos,
 - d) Encurtamento de processo no tratamento de água, causando pouca ou nenhuma alteração de pH da água tratada.

2.8. Processo de tratamento de água

É um conjunto de processos físicos e químicos que visa transformar “água bruta” em água potável.

Abaixo estão descritas as etapas do processo de tratamento de água mais frequente em ETA, de salientar que nem todos eles são necessários, a estrutura é moldada conforme a qualidade da água captada (Florençano, 2016).

2.8.1. Descrição das etapas da estação de tratamento de água

I. Captação

Nesta primeira etapa, a água é captada e direcionada a um sistema que retêm resíduos maiores, como galhos, lixo, entre outros. A água em seu estado natural conte resquícios de rejeitos e microrganismos (Schiavo, 2016).

II. Adução

Nesta etapa, a água é conduzida por meio de bombas até o local de tratamento, ou seja para a ETA (Schiavo, 2016).

III. Coagulação

As impurezas presentes na água, são pequeníssimas e demasiadas leves para sedimentarem, razão pela qual permanecem suspensas. Assim como forma de tornar estas impurezas mais pesadas, é adicionado sulfato de alumínio ou cloreto de alumínio à

água captada, como coagulante insolúvel que promove a união destas partículas (Schiavo, 2016).

IV. Floculação

Após a adição do coagulante, a água é submetida a agitação mecânica para que as impurezas formem flocos maiores e mais pesados. Neste processo o coagulante é dispersado de forma fácil através da agitação forte durante 30 minutos. Em seguida o agitador continua levemente para promover união das partículas e a formação de flocos (Schiavo, 2016).

V. Decantação (sedimentação)

Nos tanques de decantação, os flocos de impurezas formados na etapa anterior depositam-se no fundo do tanque e são separados do restante líquido. No fundo eles formam um lodo que será posteriormente removido e descartado em aterros sanitários, desta forma a água isenta de partículas sólidas pode passar para a etapa seguinte de tratamento (Piveli e Ferreira, 2016).

VI. Filtragem

Nesta etapa, a água passa por filtros, que pode ser formado por camadas de areia grossa, areia fina, cascalho, pedregulhos e carvão. Esses materiais têm o potencial de reter flocos que não decantaram além da completa remoção dos resíduos menores (Piveli e Ferreira, 2016).

VII. Pós- alcalinização

Essa é uma das principais etapas de tratamento de água, ela garante a eliminação de vírus e bactérias, primeiro corrige-se o pH da água e só depois adiciona-se cloro ou ozônio para eliminação de microrganismos e por fim aplica-se fluor, elemento importante na prevenção de caries, para água destinada ao consumo humano (Schiavo, 2016).

VIII. Reservatório

Após o processo de tratamento de água, ela é armazenada nos reservatórios da indústria e está pronta para distribuição (Piveli e Ferreira, 2016).

2.8.2. Alguns produtos químicos empregues no tratamento de água

Segundo Wade, 2003, existem vários tipos de coagulantes disponíveis no mercado (Tabela 5), porém os mais conhecidos e utilizados são divididos em 4 (quatro) grandes categorias, a destacar:

- I. Cal (hidróxido de cálcio),
- II. Sais de alumínio, tal como sulfato de alumínio, aluminato de sódio e cloreto de alumínio,
- III. Sais de ferro, tais como sulfato férrico, cloreto férrico, sulfato ferroso e,
- IV. Polímeros (hipoclorito de alumínio).

Tabela 3: Algumas características de coagulantes mais usados no tratamento de água e efluente

Substância química	Forma disponível	pH	Dosagem (ppm)	pH de actuação
Sulfato de alumínio	Líquido e sólido	3.5	20 a 60	5.5 a 7.0
Cloreto de alumínio	Líquido	*	*	*
Hidróxido de cálcio (cal)	Pó e pasta	*	*	*
Cloreto férrico	Líquido e sólido	3 a 4	30 a 80	8.0 a 9.4
Sulfato férrico	Granular	3 a 4	30 a 80	8.0 a 9.4
Cloreto ferroso	Granular	*	*	8.0 a 9.4
Aluminato de sódio	Líquido e floco	11 a 12	10 a 30	5.5 a 7.0

* Não informado

2.9. Princípio de modelação matemática e planeamento estatístico de ensaios

Segundo Luyben 1990, **Modelação** é um método progressivo de investigação experimental e teórico de sistemas complexos que permite estudar em vez do fenómeno ou objecto real, chamado original, um dos seus modelos.

Modelação matemática: consiste em descrever sob forma de equações matemáticas quer algébricas, quer diferenciais, os esquemas construídos pelo investigador sobre o original. Assim, um o modelo matemático é uma representação matemática de uma situação real que pode ser usado para investigação do original e permitir tomar decisões ou simplesmente para otimizar a actual situação.

2.9.1. Planeamento estatístico de ensaios

As tomadas de decisão, visam avaliar novos procedimentos e optimização de processos em várias áreas de conhecimento, esta tomada decisão é feita com recursos da estatística de forma geral e, em especial, das técnicas de planeamento estatístico, que é uma metodologia de experimentação eficiente, isto é, que permite com um único número mínimo de experiências obter os modelos mais adequados.

Um experimento planeado é uma série de testes no qual são feitas algumas mudanças nas variáveis de entrada de um processo (variáveis independentes) de modo a observar-se variações correspondentes nas variáveis de resposta ou de saída (variáveis dependentes). Nem todas variáveis do processo são controláveis, sendo as não controláveis chamadas de perturbações (Montgomery et al., 2001).

O planeamento estatístico de ensaio permite:

- I. O estudo simultâneo de diversas variáveis, separando os seus efeitos,
- II. Determinação da confiabilidade dos resultados,
- III. Selecção das variáveis que influenciam no processo com número reduzido de ensaios,
- IV. Representação de processos estudados, por meio de expressões matemáticas,
- V. Elaboração de resultados a partir de dados qualitativos.

O planeamento factorial 2^K é dos mais importantes tipos de planeamento estatístico, sendo particularmente útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental, em que

muitos factores são prováveis de serem investigados. Eles fornecem menor número de excussões para K factores. Assim assume-se que a resposta é linear na faixa dos níveis escolhidos (Button et al., 2001).

Em situações em que a linearidade da resposta é claramente irreal, usa-se alternativamente o planeamento de Box – Behnken (planeamento estatístico para modelos de 2ª ordem). Assumindo que a codificação dos níveis seja feita em unidades padronizadas, de forma que os 3 (três) valores alcançados por cada uma das variáveis X_1 , X_2 , X_3 sejam -1, 0 e +1 (Montgomery et al., 2003).

CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Obtenção de matéria-prima

Os resíduos de alumínio foram obtidos no DEQUI, vindo da Mozal através do supervisor (Prof. Doutor Eng^o. António José Cumbane).

3.1.1. Caracterização dos resíduos de alumínio

Os resíduos de alumínio (Figura 9) apresentam-se no estado sólido e com baixo teor de humidade, granulometria diversificada, na forma de misturas entre pós finos, grânulos médios e grossos.



Figura 8: Resíduos de alumínio antes da moagem; (a): mistura de alumínio metálico e cinzas, (b) cinzas na forma de grânulo e pobre em alumínio, (c) mistura rica em alumínio

3.2. Preparação da amostra

Devido a apresentação da matéria-prima na forma de sólidos granulados, esta foi submetida a operação de moagem e posteriormente a operação de classificação com ajuda de moinho de bolas e seguida a classificação por crivos.

I. Operação de moagem

Os resíduos foram moídos de forma descontínua no intervalo de 30 minutos num total de 3 (três) operações, com ajuda de moinho de bolas (Figura 10) isento das mesmas. A limpeza e a retirada das bolas de aço no interior do moinho foram feitas para evitar a contaminação da amostra e evitar que elas esmaguem parte rica em alumínio, consequentemente aumentando o teor de cinzas na amostra de menor tamanho.

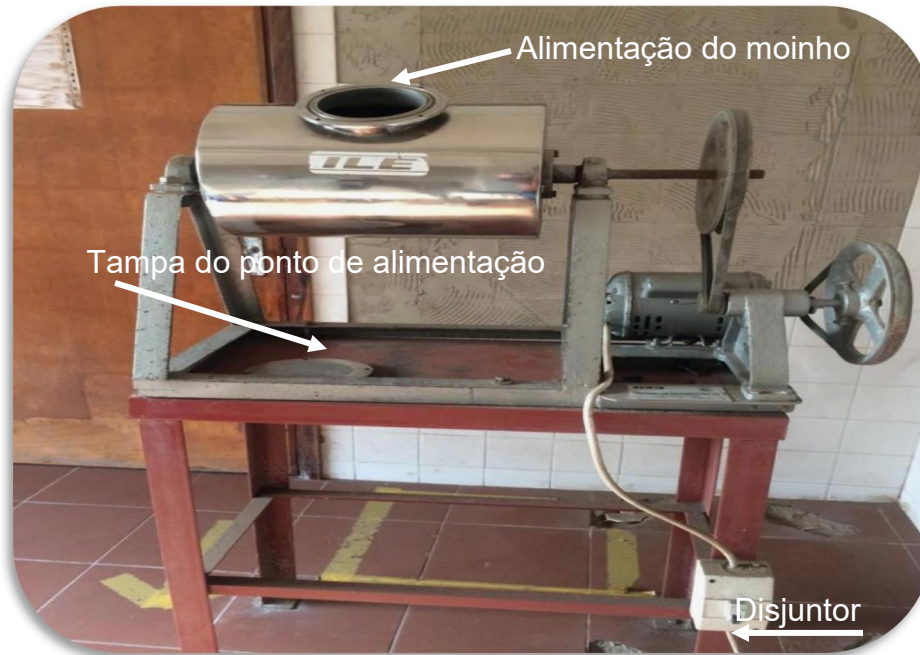


Figura 9: Moinho de bolas usado na preparação da matéria-prima

II. Classificação granulométrica dos resíduos

As amostras foram submetidas a análise granulométrica, para em seguida fazer-se o traçado da curva diferencial de distribuição de tamanho, usando uma série de peneiros organizados, mediante uma separação de 1,41 mm de abertura de peneiros. Abaixo estão os procedimentos para a classificação granulométrica.

- a) Introdz-se inicialmente a amostra no crivo de 1 mm de abertura, com o intuito de retirar a parte mais grossa da amostra moída,
- b) Organizou-se a série de peneiros de 125 μm até 38 μm , conforme o espaçamento referenciado de 1,41 mm,
- c) Introdz-se 500 g de resíduos no primeiro peneiro para a crivagem,
- d) Fez-se a crivagem durante 30 minutos, com ajuda de peneiras vibratórias a uma frequência de 100 Hz durante 15 minutos,
- e) Por fim pesa-se e regista-se a massa retida e massa passante (Figura 10).

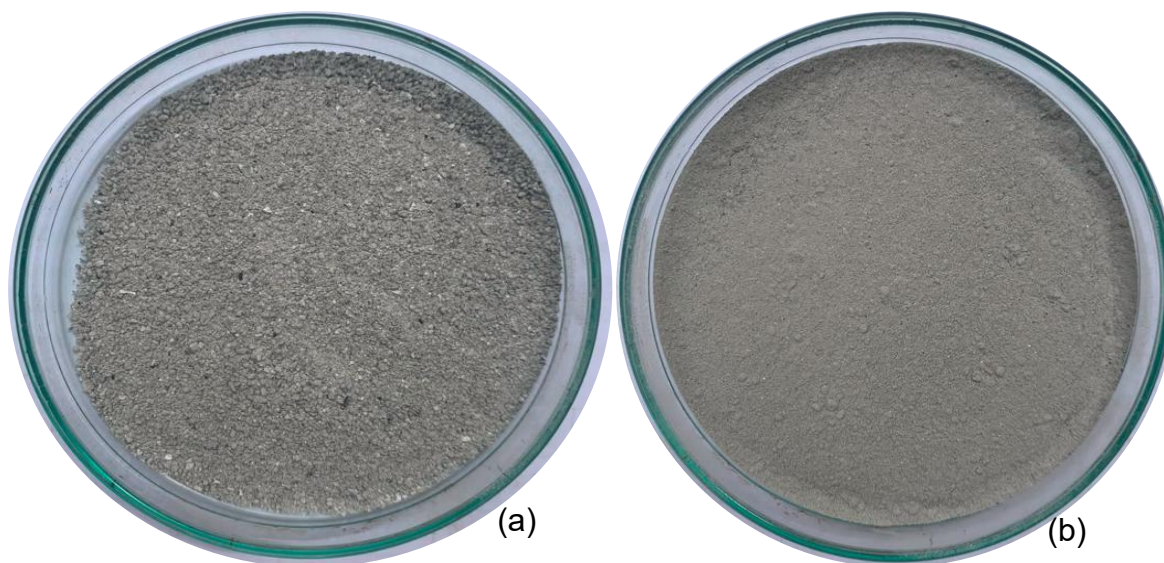


Figura 10: Amostras de alumínio após a classificação; (a): maior diâmetro, (b): menor diâmetro

3.3. Preparação dos reagentes

Para atingir o objectivo fez-se a preparação das seguintes soluções (Figura 11), usando a lei de diluição.

- Preparação de solução KOH e HCl de acordo com as concentrações desejadas,
- Preparação das soluções de AlCl_3 (produzido a nível laboratorial) e AlCl_3 (comercial- fornecido pela FIPAG) para efeitos de comparação no teste de eficiência.



Figura 11: Reagentes: HCl a 20 e 30%, KOH a 2 e 4M respectivamente

3.4. Planejamento estatístico dos ensaios laboratoriais na síntese de cloreto de alumínio a partir dos resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal

O planejamento estatístico de ensaios laboratoriais na síntese de cloreto de alumínio, permite-nos identificar o modelo mais adequado para obtenção do cloreto de alumínio e otimizá-lo, com um número mínimo de ensaios laboratoriais.

Como uma primeira aproximação, assumimos modelos de primeira ordem, que segue o planejamento factorial 2^k , onde: K é o número de variáveis de análise. Este planejamento estatístico é de fácil manuseio, em estágios iniciais todos os factores são prováveis de serem investigados (Montgomery e Runger et al., 2003).

Tabela 4. Planejamento estatístico de ensaios laboratoriais na síntese de cloreto de alumínio

Experiência	Variáveis codificadas			Variáveis reais		
	X ₁	X ₂	X ₃	Temperatura	Concentração	
				T, °C (Z ₁)	KOH, M (Z ₂)	HCl, % (Z ₃)
1	-1	-1	-1	70	2	20
2	-1	-1	+1	70	2	30
3	-1	+1	-1	70	4	20
4	-1	+1	+1	70	4	30
5	+1	-1	-1	105	2	20
6	+1	-1	+1	105	2	30
7	+1	+1	-1	105	4	20
8	+1	+1	+1	105	4	30

3.5. Síntese de cloreto de alumínio a partir de resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal

O fluxograma (Figura 12), descreve o processo de obtenção de cloreto de alumínio a partir de resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal.

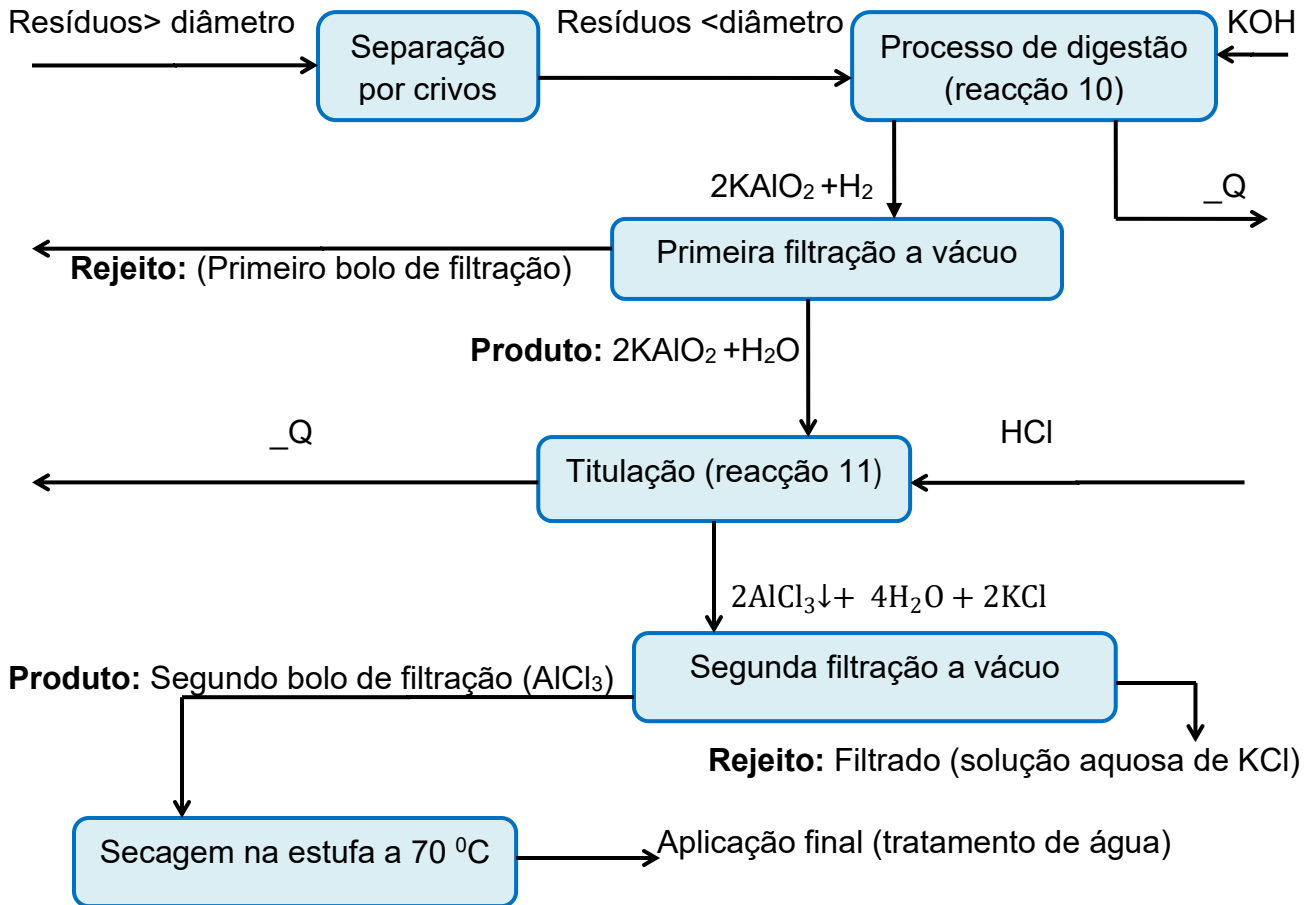


Figura 12. Representação esquemática do processo químico

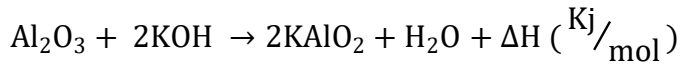
3.5.1. Descrição das etapas do processo de obtenção de cloreto de alumínio a partir de resíduos de oxidação de alumínio na Mozal

Constituem etapas principais do processo de obtenção de cloreto de alumínio, a lista abaixo:

- Obtenção de aluminato de potássio,
- Obtenção de cloreto de alumínio.

Obtenção de aluminato de potássio

É o processo de digestão de alumina (Figura 13) pela adição de hidróxido de potássio líquido para a formação aluminato de potássio, como ilustra a reacção abaixo.



Reacção 10



Figura 13: Processo de digestão

Com o objectivo de compensar a energia perdida na ocorrência da reacção 10, garantir a homogeneidade da mistura e maior área de superfície de contacto entre as partículas, a reacção é conduzida na presença de um trocador de calor do tipo condensador e agitador magnético.

Após 30 minutos de digestão a temperatura desejada, segue o processo de filtração a vácuo, usando a bomba a vácuo (Figura 14).

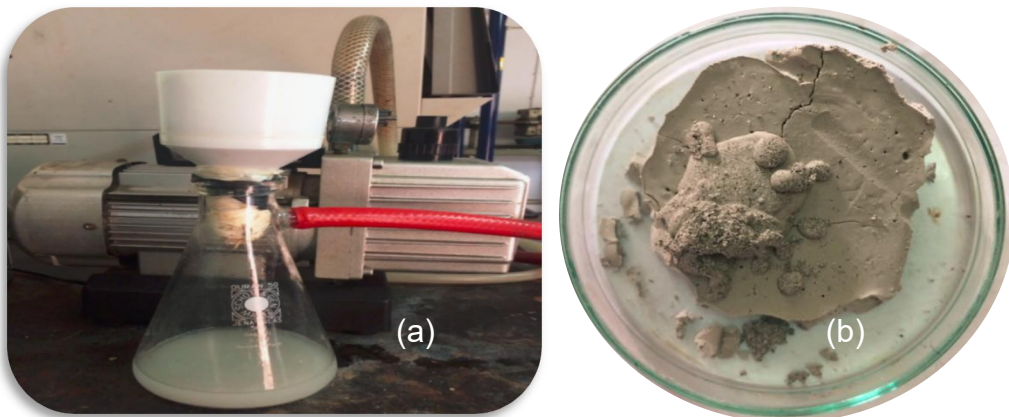
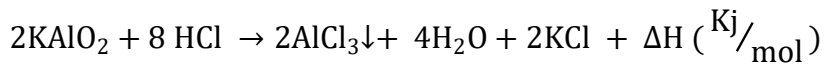


Figura 14: 1ª Filtração a vácuo; (a): Produto: solução de aluminato de potássio, (b): Rejeitos: lama

Obtenção de cloreto de alumínio

Consiste em reagir aluminato de potássio com ácido clorídrico diluído (reacção 11). Causando assim a precipitação do cloreto de alumínio através da neutralização alcalina da solução.



Reacção 11



Figura 15: Processo de obtenção de cloreto de alumínio; (a): aluminato de potássio, (b): Acido clorídrico, (c): Cloreto de alumínio, (d): solução aquosa de cloreto de potássio.

3.5.2. Operações e processos unitários utilizados na obtenção de cloreto de alumínio

I. Potenciometria

A titulação é um procedimento analítico no qual uma substância de concentração desconhecida (amostra) reage com uma solução de concentração precisamente conhecida (titulante) que em geral está na bureta, a fim de determinar a sua concentração. O ponto final da titulação é percebido pela mudança de alguma propriedade da solução, por exemplo cor, temperatura, pH ou condutividade. O equilíbrio químico de complexação é um sistema que envolve comportamento de ácidos e bases em solução, assim como outras espécies químicas complexas que são formadas pela combinação de íões metálicos, bases ou ligantes e prótons (H^+) (Suyama et al., 2001).

II. Sedimentação

A sedimentação é uma operação unitária física que separa partículas sólidas em suspensão na água e é utilizada em tratamento de água. Consiste na utilização das forças gravíticas para separar partículas de densidade superior que a da água, depositando-as no fundo de sedimentador (Ritcher et al., 2009).

III. Cristalização

Cristalização é um processo unitário baseando simultaneamente nos mecanismos de transferência de massa e de quantidade de movimento. É um processo de separação que partindo de uma mistura líquida (solução ou sólido fundido – magma) se obtêm cristais de um dos componentes da mistura, onde criam-se as condições termodinâmicas que levam as moléculas a aproximarem-se e formar estruturas organizadas denominadas por cristais (Perry e Chilton et al., 1980).

3.6. Avaliação de qualidade do cloreto produzido a partir de resíduos

A avaliação de qualidade de cloreto de alumínio obtido através dos resíduos, foi feita recorrendo a espectroscopia de fluorescência dos raios-x, no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade Eduardo Mondlane.

3.6.1. Espectrometria de fluorescência dos raios-x

O método de FRX é aplicado em análise qualitativa de amostras, permitindo a identificação quantitativa dos elementos nele existente. O mesmo pode ser aplicado para fins qualitativos e quantitativos, baseando-se na medição da intensidade dos raios -x característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. (Melo Júnior, et al 2013).

3.7. Avaliação da eficiência de cloreto de alumínio sintetizado e comparação o comercial (em uso na FIPAG) no tratamento de água

O teste de rendimento de cloreto de alumínio produzido foi realizado, recorrendo a procedimentos específicos que consistem na medição de alguns parâmetros, tais como:

- I. Turbidez da água antes e depois da adição do coagulante (AlCl_3 comercial e sintetizado).
- II. Concentração de sólidos totais dissolvidos antes e depois da adição do coagulante (AlCl_3 comercial e sintetizado).
- III. pH e temperatura antes e depois da adição do coagulante (AlCl_3 comercial e sintetizado).

3.7.1. Descrição de alguns parâmetros para determinação da eficiência, no tratamento de água usando cloreto de alumínio

Turbidez: é uma expressão de propriedade óptica que faz com que a luz seja espalhada e não transmitida em linha recta através da amostra. Na água, a turbidez é causada por materiais em suspensão, tais como, matéria orgânica e inorgânica, compostos orgânicos solúveis coloridos, plâncton e outros organismos microscópicos. Quanto maior for a dispersão da luz, maior será a turbidez. Os valores são expressos em NTU (Unidades Nefelométricas de turbidez), traduzido do inglês, “Nephelometric *turbidity unit*” (Parron, et al, 2011).

Temperatura e pH: o pH (potencial hidrogeniônico) é uma grandeza que varia de 0 a 14 e indica a intensidade de acidez ($\text{pH} < 7.00$), neutralidade ($\text{pH} = 7.00$) e alcalinidade ($\text{pH} > 7.00$) de uma solução aquosa. É um dos parâmetros frequentemente utilizado e importante em todas as fases de tratamento da água (Parron et al, 2011).

Em água pura o valor de pH é neutro, i.e. 7,00; ou seja, a concentração de íões H^+ e OH^- é igual. Este parâmetro depende do percurso da água, ou seja, depende das características geológicas dos solos que a água captada atravessa (Parron et al, 2011)

A temperatura da água é um factor com maior influência no processo de coagulação, se a temperatura da água for baixa, poderá dificultar o processo de a coagulação.

Concentração total de sólidos dissolvidos (STD): o termo deriva do inglês “*total dissolved solids*”, mede a quantidade de sólidos dissolvidos na água em mg/l (miligramas por litro), sem necessariamente especificar quais são as substâncias. Quanto menor for o nível de STD, mais pura é a água (Parron et al, 2011).

3.7.2. Método utilizado na avaliação de eficiência do cloreto de alumínio sintetizado e comercial no tratamento de água

Teste de jarro

É uma execução experimental do processo de clarificação da água, pode quantificar a dosagem ótima de coagulante que será utilizado na clarificação, considerando a cor e a turbidez da água (Funasa et al., 2014).

A “dosagem ótima” de solução é determinado do teste de jarro que produz os melhores flocos e fornece a melhor quantidade de sobrenadante. Salientar que existem muitos métodos que podem ser aplicados no estudo de otimização da dosagem, mas todos apresentam em comum as seguintes etapas (Netto e José, 1987):

- a) Fixa-se diferentes valores de pH nos jarros com o auxílio de um ácido ou base,
- b) Aplica-se uma quantidade fixa de coagulante (AlCl_3 comercial e sintetizado) em todos os jarros e escolhe-se o pH ótimo correspondente ao jarro que oferece melhor floculação e limpidez de sobrenadante,
- c) Executa-se um novo ensaio, fixando o pH ótimo em todos jarros variando a quantidade de coagulante (AlCl_3 comercial e sintetizado),
- d) Conforme o aspecto dos flocos, da cor final e turbidez final, escolhe-se a melhor dosagem.

3.8. Análise comparativa do cloreto de alumínio sintetizado com o comercial no tratamento de água

A análise de rendimento do cloreto de alumínio produzido a partir de resíduos de alumínio da Mozal, pode ser feito recorrendo o teste de jarro, para avaliação de alguns parâmetros físicos, tais como:

- Temperatura, cor, turbidez, concentração total de sólidos.

Abaixo segue os procedimentos experimentais da análise e os respectivos parâmetros estudados.

1. Colheu-se amostra representativa de água, no rio Umbeluzi e mediu-se o pH, a Temperatura, a turbidez e a concentração total de sólidos dissolvidos na água;
2. Encheu-se 6 (seis) copos, com amostra de água do rio Umbeluzi contendo em cada um deles 500 ml de água bruta;
3. Prepara-se 3 g/l (dosagem óptima) de solução de cloreto de alumínio sintetizado;
4. Em cada copo com água, colocou-se 2 ml, 4 ml, 6 ml, 10 ml, 14 ml e 20 ml de solução de cloreto de alumínio preparado previamente preparado;
5. Agitou-se a solução com a insuflação de ar durante 30 minutos;
6. Após os 30 minutos de agitação pelo ar, fecha-se a válvula de ar e esperou-se 30 minutos para a sedimentação dos sólidos;
7. Após os 30 minutos de sedimentação, mediu-se o pH, a Temperatura, a turbidez e a concentração total dos sólidos dissolvidos.
8. Repetem-se os ensaios com cloreto de alumínio comercial;
9. Faz-se os cálculos de eficiências, como formula indicada no trabalho..

CAPÍTULO 4: ANÁLISE, DISCUSSÃO E TRATAMENTO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. Análise granulométrica da matéria-prima

A curva cumulativa de frações corresponde ao resultado da fração acumulada em cada peneira no processo de classificação da matéria-prima a determinado diâmetro de partícula, assim pode se traçar a curva de diferencial (Gráfico 3) partindo da curva de fração acumulada, por meio de extrapolação dos pontos coordenados.

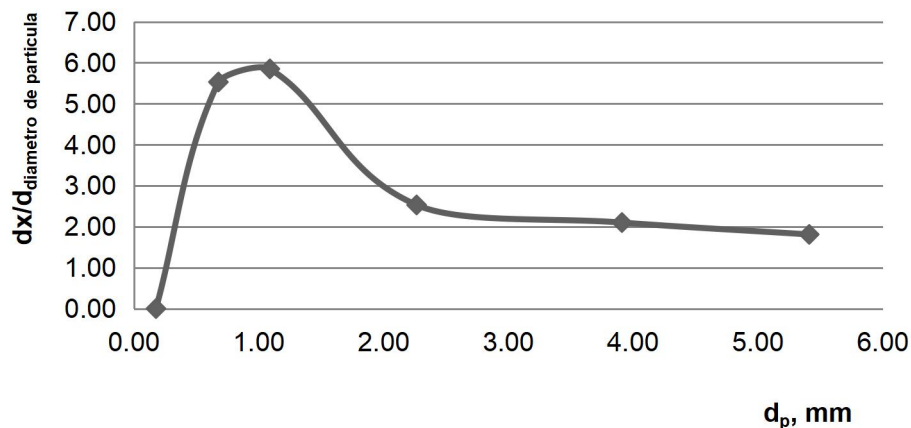


Gráfico 3. Curva diferencial de fração retida em função de diâmetro da partícula

O gráfico acima ilustra a curva diferencial, nele observa-se um ponto máximo ($d_p = 1,18$ mm), significando assim uma distribuição monomodal por possuir apenas um pico na faixa de tamanho em que se fez a análise.

4.2. Avaliação da qualidade do cloreto de alumínio obtido através de resíduos do processo de oxidação do alumínio na Mozal

A avaliação da qualidade do produto para poder afirmar se o cloreto de alumínio sintetizado pode ser aplicado no tratamento de água, foi realizado com recurso a FRX analisando no produto alguns parâmetros químicos do produto, tais como:

- Composição do ião cloreto;
- Composição do ião de alumínio;
- Composição de potássio e;
- Composição de impureza.

Para este efeito foram submetidos dois produtos a FRX designadamente:

Produto 1 - G42070: amostra de maior diâmetro produzido a concentração da base de 4 mol/l, 20% de concentração do ácido e 70°C de temperatura.

Produto 2 - G220105: amostra de maior diâmetro, produzido a concentração da base de 2 mol/l, 20% de concentração do ácido e 105°C de temperatura.

Através da mudança dos tubos de raios-x e cristais difratores foi possível identificar os elementos presentes nos produtos selecionados. A tabela 5, ilustra o resumo dos resultados de FRX.

Tabela 5. Resultados de análise qualitativa e quantitativa do cloreto de alumínio sintetizado na base de resíduos

Elementos presentes no produto final	Composição	
	G42070	G220105
Cl	45.29%	44.99%
Al	35.38%	33.41%
K	18.03%	20.45%
P	1.27%	1.07%
V	0.00%	0.04%
Cu	0.02%	0.02%
Ga	0.00%	0.01%
Br	0.01%	0.01%
Total	100.00%	100.00%

Os resultados (Tabela 5) da análise qualitativa e quantitativa demonstram existência de cloreto de alumínio para os dois produtos submetidos a FRX, com pureza de 98,70 % e 98,85% para o primeiro e segundo produto respectivamente.

Os mesmos demonstram a existência de traços de elementos secundários (Ga e V) no segundo produto e impurezas (P, Cu e Br) no primeiro e segundo produto respectivamente. Estes elementos secundários acima, são gerados devido a operação a altas temperaturas, enquanto algumas impurezas provêm da eventual contaminação do produto.

4.2.1. Estudo da solubilidade em água do cloreto de alumínio sintetizado a partir resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal

Segundo Russel 1994, A solubilidade é a propriedade que as substâncias têm de se dissolver em um solvente. Ela varia de soluto para soluto, com determinado solvente e é directamente influenciado pela temperatura (Tabela 6).

Tabela 6: Solubilidade dos compostos obtidos através de combinação dos elementos presentes no produto (Russel, 1994).

Composto	AlCl ₃	Al(OH) ₃	KOH	KCl
Solubilidade a 25°C (<i>g de i</i> /100 ml de H ₂ O)	46,20	0,0001	1,12	0,33

Para Russel 1994, o KOH é um composto altamente básico formando soluções fortemente alcalinas em água e em outros solventes polares. Estas soluções têm a capacidade de protonar muitos ácidos, mesmo os mais fracos. Al(OH)₃ é uma base contrária de outras bases metálicas, é um anfótero capaz de reagir ou seja comporta-se como ácido e como base, dependendo do seu meio, é pouco solúvel em água, por esta razão é utilizado como componente antiácido e o KCl é um sal branco que a temperatura de 20 °C dissolve-se completamente em água.

- Para a determinação da solubilidade de cloreto de alumínio obtido através dos resíduos, introduziu-se e 24,4 gramas de cloreto de alumínio sintetizado em um recipiente de 100 ml de H₂O e este dissolveu-se completamente a temperatura de 25 °C.

4.3. Proposta de aplicação de cloreto de alumínio obtido a base de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal no tratamento de água

Hoje, estima-se que 44% da população Moçambicana, já tenha acesso a água tratada. O desafio está em universalizar essa oferta (Diário económico do MOPHRH dia 23 de Março de 2022).

Cada país, adota diferentes técnicas para a realização do tratamento da água, de acordo com as características e necessidades específicas exigidas. Quando a captação da água é feita em poços, o tratamento é mais simplificado, com a adição de fluor para a prevenção da cárie dentária e de cloro para o combate de microrganismos causadores de várias doenças (Florençano, 2016).

4.4. Eficiência do cloreto de alumínio no tratamento de água

Para análise da eficiência do cloreto de alumínio sintetizado na base dos resíduos da Mozal, foi feito o teste de jarros através de solução previamente preparada de 3g/l (dosagem ótima) de cloreto de alumínio, obtido no ponto de maior eficiência durante os ensaios de síntese de cloreto de alumínio, assim mediu-se algumas propriedades, como a concentração total dos sólidos dissolvidos, a turbidez, pH e a Temperatura antes e depois de adição do coagulante (AlCl_3 comercial e sintetizado) na água. A mesma foi colhida no rio Umbeluzi e apresentou as propriedades abaixo.

Tabela 7: Resultados da amostra colhida no rio Umbeluzi

Parâmetro	Valor medido	Unidades
Temperatura	26.20	°C
pH	8.00	-
SDT (Total de sólidos dissolvidos)	595.00	mg/ ml
Turbidez	7.84	NTU

Foi realizado o ensaio de *jar - test* para obter informações sobre os efeitos do coagulante (AlCl_3) e sobre os parâmetros de qualidade da água durante o processo de coagulação e floculação.

4.4.1. Análise preliminar- Determinação da dosagem ótima do coagulante

O ensaio de coagulação e floculação foi de extrema importância na determinação da dosagem econômica e eficaz do coagulante. Para isso, foram introduzidos em cada bequer 500 ml de H_2O bruta, um dos bequer foi usado como controle, enquanto outros foram ajustados com a concentração do coagulante de 0, 3, 9, 12 e 18 g/l de AlCl_3 sintetizado. Com a ajuda de insuflação do ar foi criada a agitação durante 30 minutos cuja função é manter a suspensão em condições de equilíbrio. Depois de agitação, os

equipamentos foram desligados a fim de permitir que a agitação seja interrompida e que a H₂O entre em repouso para que os sólidos suspensos entrassem em sedimentação, durante 30 minutos. Depois da sedimentação mediu-se pH, Temperatura, turbidez e SDT em cada recipiente. A melhor dosagem de coagulante foi determinada pelo jarro que apresentou menor turbidez. Para a determinação de melhor dosagem, abaixo estão os resultados obtidos.

Tabela 8: Determinação de dosagem óptima do coagulante sintetizado

Concentração de AlCl₃ sintetizado, g/l	T (° C)	SDT (mg/l)	pH	Turbidez (NTU)
0	29.5	103.6	6.90	7.84
3	29.60	103.50	6.90	2.19
9	29.60	105.90	6.80	6.32
12	29.50	207.80	6.80	13.15
18	29.40	363.00	6.70	15.09
Média	29.53	195.05	6.80	9.19

4.5. Análise comparativa do cloreto de alumínio produzido na base de resíduos da Mozal com o cloreto de alumínio usado na FIPAG

Com o objectivo de apurar o nível de aplicabilidade do cloreto de alumínio sintetizado a partir dos resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal no tratamento de água, foram realizados ensaios de teste de jarro através de solução previamente preparada de cloreto de alumínio sintetizado e comercial. A Tabela 9 demonstra os resultados dos parâmetros estudados.

Tabela 9: Dados do estudo comparativo de cloreto de alumínio comercial e sintetizado

V (ml)	Turbidez, NTU		SDT, mg/l		pH		Temperatura (°C)	
	Com.	Sint.	Com.	Sint.	Com.	Sint.	Com.	Sint.
0	4.00	4.00	313.00	313.00	6.00	6.00	28.00	28.00
2	2.10	2.00	200.00	209.00	7.10	7.00	27.30	27.00
4	1.51	1.70	159.00	180.00	6.90	7.00	27.10	26.90
6	1.31	1.34	132.00	153.00	7.00	7.10	27.00	26.80
10	1.23	1.20	109.00	113.00	6.80	7.00	27.00	26.80
14	0.80	0.53	97.00	93.00	7.00	7.00	27.10	26.90
20	0.34	0.30	75.00	80.00	7.00	7.10	27.00	26.80
Média	1.22	1.18	128.67	138.00	6.97	7.03	27.08	26.87

Denotação:

Com.: Comercial

V: Volume de cloreto de alumínio comercial ou sintetizado

Sint.: Sintetizado

Turbidez: Do gráfico abaixo, pode-se notar que a turbidez inicial da água captada é de 4 (quatro) NTU, a adição da solução de cloreto de alumínio quer comercial, assim como o sintetizado a diferentes quantidades no jarros, causa a diminuição da turbidez, até 0,34 e 0,30 para o cloreto de alumínio comercial e sintetizado respectivamente, obtendo assim uma eficiência na remoção de turbidez de: 69,63% e 70,54% para o coagulante comercial e sintetizado, respectivamente; gerando assim um desvio padrão de 0,01, como pode ser observado na tabela 10.

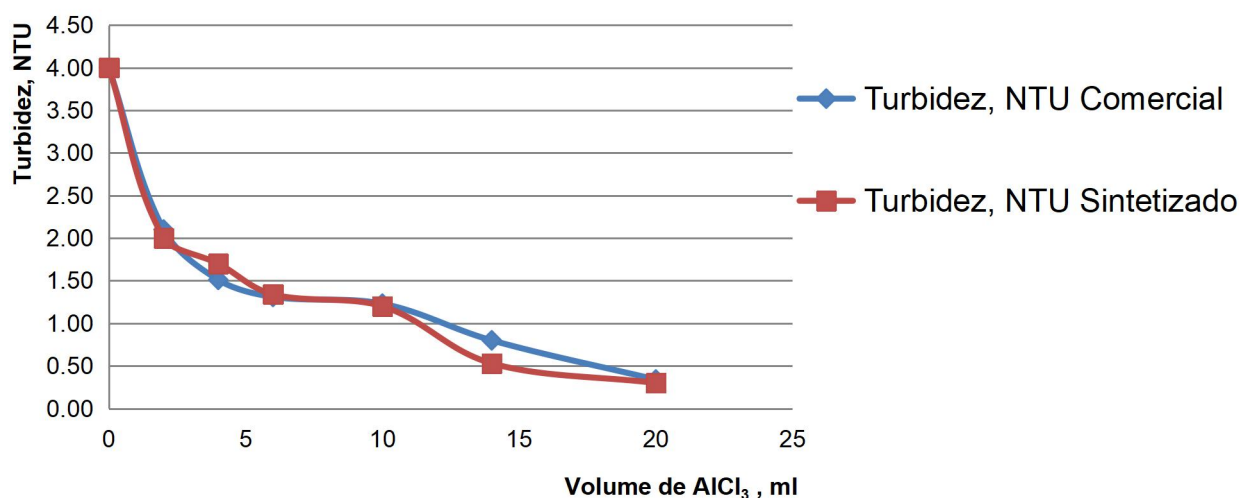


Gráfico 4: Diminuição da turbidez com o aumento de volume de solução de cloreto de alumínio

O processo de coagulação torna-se mais eficiente para os dois tipos de coagulante, através da adição de volumes altos para qualquer dos coagulantes, fazendo com que as partículas (geralmente para partículas de diâmetro menor que $1\ \mu\text{m}$) negativas suspensas na água, sejam atraídas pelo carácter positivo dos catiões de alumínio dissolvidos na água, o que permite a atracão das partículas, promovendo a aglomeração (formação de partículas pesadas) de partículas fáceis de sedimentar.

pH: o gráfico abaixo ilustra que o pH inicial da água é 6,0, com adição de 2 ml de solução de cloreto de alumínio comercial ou sintetizado, o pH aumenta; depois vai oscilando com a adição de volumes seguintes, comprovando assim a literatura (o cloreto de alumínio causa pouca ou nenhuma alteração de pH na água tratada), também podemos notar através da tabela 9, diferentes valores de pH quando adicionado a solução de cloreto de alumínio, obtemos pH igual à 6,97 e 7,05 para cloreto de alumínio comercial e sintetizado respectivamente.

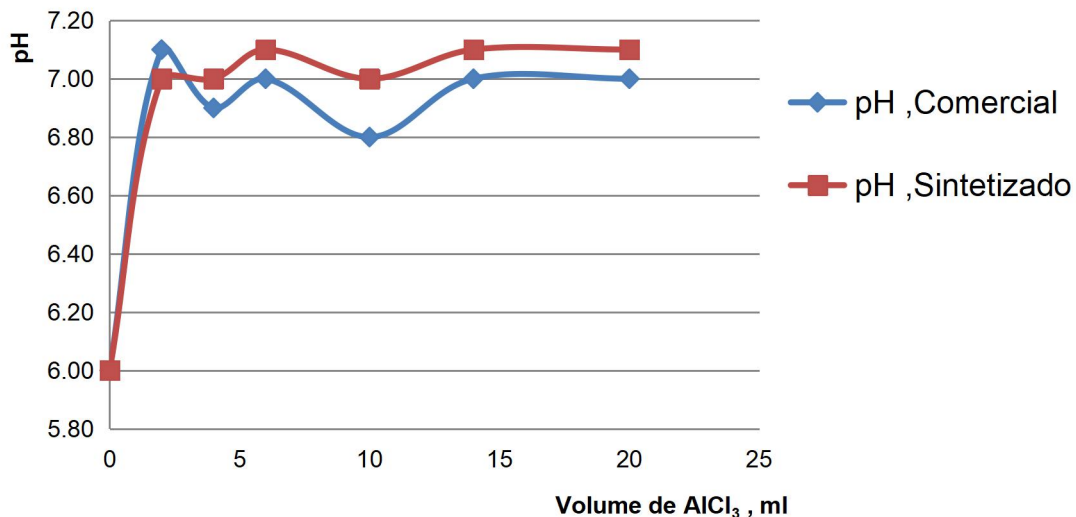


Gráfico 5: Variação de pH com o aumento de volume de solução de cloreto de alumínio

O cloreto de alumínio, quer comercial ou sintetizado dissolvido na forma iões de Cl^- e Al^{3+} , como catião (Al^{3+}) gera bases fracas ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e o anião (Cl^-) gera ácidos fortes, razão pela qual não reage com o catião (H^+) da água. A permanência dos iões de hidrogénio na solução é que causam a redução do pH na água a ser tratada.

Concentração de sólidos totais dissolvidos (SDT): o gráfico abaixo (Figura 5) ilustra que, antes da adição do qualquer coagulante, i.e. a volume de coagulante 0,0ml nos jarros, é de 313 mg/l, o mesmo ilustra que com aumento da gradual do volume da solução de cloreto de alumínio comercial ou sintetizado causa a diminuição da SDT na água para 75 e 80 mg/l, para coagulante comercial e sintetizado respectivamente; obtendo uma eficiência na remoção de sólidos de 58,89% e 52,40% para coagulante comercial e sintetizado respectivamente; gerando assim um desvio padrão de 0,05 para os dois coagulantes.

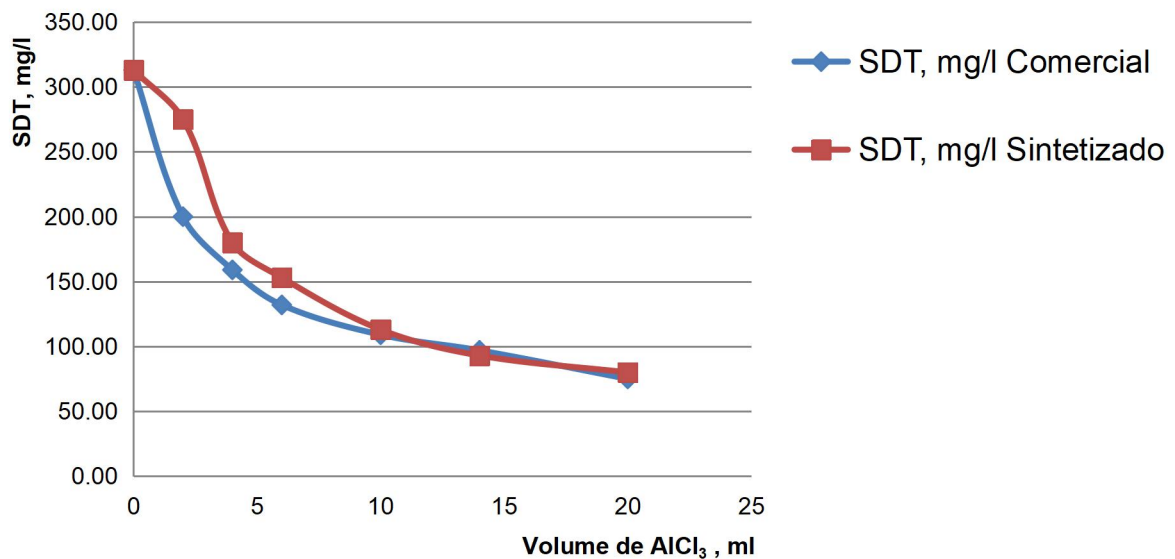


Gráfico 6. Diminuição da turbidez com o aumento de volume de solução de cloreto de alumínio

Através dados de ensaios feitos (Tabela 9) no estudo comparativo, a redução dos SDT na água deve-se ao processo de floculação, resultante da sedimentação lenta das partículas que provem de todas regiões superiores dos jarros para o fundo dos jarros, causando assim a diminuição da concentração dos sólidos dissolvidos.

Abaixo, apresenta uma tabela resumida do nível de aplicabilidade do cloreto de alumínio produzido na base de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal, com o cloreto de alumínio comercial (em uso na FIPAG), determinado através da equação abaixo:

$$\text{Eficiência na remoção de } i = \frac{i_{\text{inicial}} - i_{\text{final}}}{i_{\text{inicial}}} \cdot 100\%$$

Equação 1

Onde: i - SDT (mg/l),

Turbidez (NTU)

Tabela 10: Comparação dos rendimentos do cloreto de alumínio sintetizado e cloreto de alumínio comercial

Análise com AlCl_3	pH		SDT (mg/l)		Turbidez (NTU)		Eficiência na remoção de SDT	Eficiência na remoção de Turbidez
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final		
Comercial	6.00	6.97	313.00	128.67	4.00	1.22	58.89%	69.63%
Sintetizado	6.00	7.05	313.00	138.00	4.00	1.18	55.91%	70.54%

4.6. Determinação do modelo matemático e otimização do processo de obtenção do cloreto de alumínio

O modelo matemático é uma representação matemática de uma situação real que pode ser usado para investigação do original.

A construção de um plano estatístico de ensaios para modelos matemáticos de 1ª ordem, segue os seguintes passos:

1º Determinação de níveis de variáveis:

- Determinação de nível superior Z_{i1} (Z variável real),
- Determinação de nível inferior Z_{i2} (i - número de variável)

2º Determinação de nível básico: $Z_{i,0} = \frac{1}{2} (Z_{i,1} + Z_{i,2})$

3º Determinação de intervalo de variação das variáveis independentes: $\Delta_{i,0} = \frac{1}{2} (Z_{i,1} - Z_{i,2})$

Com os valores obtidos nos passos 1,2 e 3 através da Tabela 4, obtemos a seguinte tabela.

Tabela 11: Determinação dos níveis e intervalo de variação

Características	Variáveis independentes		
	Z ₁	Z ₂	Z ₃
Nível básico Z _{i,0}	87.50	3.00	25.00
Intervalo de variação, Δ _i	17.50	1.00	5.00
Nível superior, Z _{i,1}	105.00	4.00	30.00
Nível inferior, Z _{i,2}	70.00	2.00	20.00

4.6.1. Verificação da homogeneidade das variâncias

Os valores médios de ensaios paralelos e as variâncias são determinados pelas equações já conhecidas, assim, diz-se que as variâncias são homogêneas se:

$$G_{\text{cal.}} < G_{\text{tab.}}; \text{ Onde: } G_{\text{cal.}} = \frac{S_{e, \text{máx}}^2}{\sum_{i=1}^8 S_e^2} \text{ e } G_{\text{tab.}} = f(\alpha, f, m), \text{ Assumindo } \alpha = 0,05$$

$$f - (\text{grau de liberdade}) = R-1$$

$$m - \text{Número de ensaios realizados}$$

Tabela 12: Verificação da homogeneidade das variáveis

Ensaio	Variáveis de código				Resposta			Y _{méd}	Se ²
	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃		
1	1	+1	+1	+1	8.34	8.87	8.53	8.58	0.02
2	1	-1	+1	+1	8.26	8.00	8.30	8.19	0.01
3	1	+1	-1	+1	8.10	8.45	7.96	8.17	0.02
4	1	-1	-1	+1	6.98	7.07	7.07	7.04	0.01
5	1	+1	+1	-1	6.87	7.09	6.21	6.72	0.05
6	1	-1	+1	-1	6.37	6.00	6.50	6.29	0.02
7	1	+1	-1	-1	7.35	7.82	7.51	7.56	0.01
8	1	-1	-1	-1	7.70	7.65	7.63	7.66	0.00
Soma	8	0	0	0	59.99	60.95	59.71	60.22	0.13
Média	1	0	0	0	7.50	7.62	7.46	7.53	0.02

$$G_{\text{cal.}} = \frac{S_{e, \text{máx}}^2}{\sum_{i=1}^8 S_e^2} = \frac{0,05}{0,13} = 0,42 \text{ e } G_{\text{tab.}} = G_{\alpha; f, m}, f = R - 1 = 3 - 1 = 2; m = 8 \text{ e } \alpha = 0,05$$

Da tabela do critério G dos anexos (**Tabela C. 5 dos Anexos**), temos $G_{\text{tab}} = 0,52$, portanto as variâncias são homogêneas, porque $G_{\text{cal.}} < G_{\text{tab.}}$.

4.6.2. Proposta de modelo matemático da síntese de cloreto de alumínio produzido na base de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal

Seja R ou Y a massa do sólido seco produzido (função resposta ou rendimento da síntese de cloreto de alumínio, produzido na base de resíduos da Mozal), que pode ser determinado pela equação de 1ª (primeira) ordem abaixo na forma de variáveis de código:

Equação 2

$$Y = f(X_i) = b_0X_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Onde: $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}$ coeficientes do modelo proposto, determinado pelo método de mínimos quadrados, através da tabela e fórmulas abaixo:

Tabela 13: Método de mínimos quadrados para determinação dos coeficientes do modelo

Ensaio	$X_0 Y_{\text{méd}}$	$X_1 Y_{\text{méd}}$	$X_2 Y_{\text{méd}}$	$X_3 Y_{\text{méd}}$	$X_1 X_2 Y_{\text{méd}}$	$X_1 X_3 Y_{\text{méd}}$	$X_2 X_3 Y_{\text{méd}}$	$X_1 X_2 X_3 Y_{\text{méd}}$
1	8.58	8.58	8.58	8.58	8.58	8.58	8.58	8.58
2	8.19	-8.19	8.19	8.19	-8.19	-8.19	8.19	-8.19
3	8.17	8.17	-8.17	8.17	-8.17	8.17	-8.17	-8.17
4	7.04	-7.04	-7.04	7.04	7.04	-7.04	-7.04	7.04
5	6.72	6.72	6.72	-6.72	6.72	-6.72	-6.72	-6.72
6	6.30	-6.29	6.29	-6.29	-6.29	6.29	-6.29	6.29
7	7.56	7.56	-7.56	-7.56	-7.56	-7.56	7.56	7.56
8	7.66	-7.66	-7.66	-7.66	7.66	7.66	7.66	-7.66
SOMA	60.22	1.85	-0.65	3.74	-0.20	1.19	3.76	-1.27

Determinação da matriz informação: $C = \begin{vmatrix} c_{00} & c_{01} & c_{02} & c_{03} \\ c_{10} & c_{11} & c_{12} & c_{13} \\ c_{20} & c_{21} & c_{22} & c_{23} \\ c_{30} & c_{31} & c_{32} & c_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 \end{vmatrix}$

$$b_0 = \frac{D_0}{c_{00}} = 7,52 \quad b_1 = \frac{D_1}{c_{11}} = 0,23 \quad b_2 = \frac{D_2}{c_{22}} = -0,08 \quad b_3 = \frac{D_3}{c_{33}} = 0,47$$

$$b_{12} = \frac{D_{12}}{c_{11}} = -0,03 \quad b_{13} = \frac{D_{13}}{c_{11}} = 0,15 \quad b_{23} = \frac{D_{23}}{c_{22}} = 0,47 \quad b_{123} = \frac{D_3}{c_{11}} = -0,16$$

Foi proposto o modelo matemático para a variável de resposta, com base nas variáveis de entrada (Equação 2) e suas combinações significativas para a resposta, obtendo assim através do método de mínimos quadrados (relações apresentadas pela Tabela 13), os

coeficientes de regressão do modelo linear (modelo de primeira ordem) para a resposta (R_i ou Y_i) com as variáveis independentes codificadas (X_1 , X_2 e X_3). Abaixo temos a equação do modelo proposto com os respectivos valores das constantes para $X_0 = 1$.

Equação 3

$$Y = R_i = 7,52 + 0,23X_1 - 0,08X_2 + 0,47X_3 - 0,03X_1X_2 - 0,15X_1X_3 + 0,47X_2X_3 - 0,16X_1X_2X_3$$

4.6.3. Verificação da adequação do modelo matemático proposto

O cálculo de variância dos valores experimentais da variável dependente em relação ao seu valor médio aritmético. Os valores de $Y_{cal.}$, os termos $(Y_{obs} - Y_{méd.})^2$ e $(Y_{obs} - Y_{cal.})^2$ estão apresentados na Tabela 14, na mesma tabela consta uma comparação dos valores preditos pelo modelo e valores observados laboratorialmente. Diz-se que, o modelo adequa-se as observações experimentais, se for verificado a condição de Fischer.

Teste (condição) de Fischer: $F_{cal.} < F_{tabelado}$, $F_{cal.} = \frac{S_R^2}{S_{R0}^2}$ e $F_{tab.} = f(\alpha, f_1, f_2)$

$$S_{R0}^2 = \frac{1}{f_2} \sum_{j=1}^8 (Y_i - Y_{méd.})^2, S_R^2 = \frac{1}{f_1} \sum_{j=1}^8 (Y_i - Y_{cal.})^2, f_2 = m - 1 = 7 \text{ e } f_1 = m - n - 1 = 4$$

Onde: S_{R0}^2 : Dispersão média entre os valores calculados,

S_R^2 : Dispersão média entre os valores observados (experimentais),

m : Número de ensaios,

n : Número de variáveis independentes,

Y_i : Rendimento no ensaio i ,

$Y_{méd.}$: Rendimento médio dos ensaios,

$Y_{cal.}$: Rendimento gerado pelo modelo de primeira ordem proposto.

Tabela 14: Cálculo das variâncias e comparação dos valores preditos pelo modelo e os observados experimentalmente

Ensaio	Y méd, observado	Y cal.	(Y obs.-Y Méd) ²	(Y cal.-Y obs.) ²	Y cal. Sem X ₂	Erro,%
1	8.58	8.50	1.11	0.00	8.34	2.84%
2	8.19	8.19	0.44	0.00	7.61	7.00%
3	8.17	8.17	0.41	0.00	8.34	2.05%
4	7.04	7.04	0.24	0.00	7.61	8.14%
5	6.72	6.72	0.64	0.00	7.14	6.21%
6	6.29	6.30	1.53	0.00	6.98	10.89%
7	7.56	7.56	0.00	0.00	7.14	5.53%
8	7.66	7.66	0.02	0.00	6.98	8.94%
Soma	60.22	60.13	4.38	0.00	60.14	51.61%
Média	7.5269	7.52	0.5479	0.00	7.52	4.63%

Através da tabela 14, chegou-se a seguintes valores:

$$R_{\text{méd}} = \frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 Y_{\text{obs.}} = 7,53; \quad \sum_{i=1}^8 (Y_{\text{obs.}} - Y_{\text{méd}})^2 = 4,38; \quad \sum_{i=1}^8 (Y_{\text{cal.}} - Y_{\text{obs.}})^2 = 0,0059$$

Cálculo da dispersão média entre os valores calculados e os valores experimentais correspondentes:

$$S_{R0}^2 = \frac{1}{f_2} \sum_{j=1}^{15} (Y_{\text{obs.}} - Y_{\text{méd}})^2 = \frac{1}{7} * 4,38 = 0,63$$

$$S_R^2 = \frac{1}{f_1} \sum_{j=1}^{15} (Y_{\text{obs.}} - Y_{\text{cal.}})^2 = \frac{1}{4} * 0,00 = 0,00.$$

Aplicando teste de Fischer: $F_{\text{cal.}} = \frac{S_R^2}{S_{R0}^2} = \frac{0,00}{0,63} = 0,00$, $F_{\text{tabelado}} = f(\alpha, f_1, f_2)$

Para $\alpha=0.05$, temos $F_{0.05, 4, 7} = 4,12$ “interpolado” (**Tabela C3, nos anexos**).

Pela aplicação do teste de Fischer, constata-se que $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, satisfazendo assim a condição de adequação do modelo matemático proposto na equação 3, assim sendo conclui-se que o modelo é adequado.

4.6.4. Verificação de papel das variáveis

Através da matriz informação obtemos a matriz co- informação, com $m=1/8$, aplicando o teste t- student, temos:

$$t_{i, \text{cal.}} = \frac{|b_i|}{S_e \sqrt{\frac{1}{m}}} \text{ e } t_{\text{tab}} = t_{\alpha, f} \text{ para } f = m(R - 1) = 8(3 - 1) = 16 \text{ e } S_e = \sqrt{\overline{S_e^2}} = 0,13$$

Hipóteses:

Se: $t_{i, \text{cal}} > t_{\text{tab}}$: A variável tem influência significativa sobre o processo,

$t_{i, \text{cal}} < t_{\text{tab}}$: A variável não influencia significativamente sobre o processo, portanto deve ser eliminada do modelo

$$t_{1, \text{cal.}} = \frac{|b_1|}{S_e \sqrt{\frac{1}{m}}} = \frac{|0,23|}{0,13 \sqrt{1/8}} = 5,23$$

$$t_{2, \text{cal.}} = \frac{|b_2|}{S_e \sqrt{\frac{1}{m}}} = \frac{|-0,08|}{0,13 \sqrt{1/8}} = 1,83$$

$$t_{3, \text{cal.}} = \frac{|b_3|}{S_e \sqrt{\frac{1}{m}}} = \frac{|0,47|}{0,13 \sqrt{1/8}} = 10,58$$

$t_{1, \text{cal.}} = t_{0,05;16} = 2,17$ interpolado da tabela de critério t-student – **Tabela C. 2**

Portanto, $t_{1, cal}$ e $t_{3, cal}$ são maiores que o $t_{tab.}$, então as variáveis X_1 e X_2 tem influência significativa sobre o processo, enquanto X_3 deve ser eliminado do modelo por apresentar $t_{2, cal}$ menor que $t_{tab.}$; assim a equação 3 reduz-se a equação abaixo.

Equação 4

$$Y = f(X_i) = 7,53 + 0,23X_1 + 0,47X_3 - 0,15X_1X_3$$

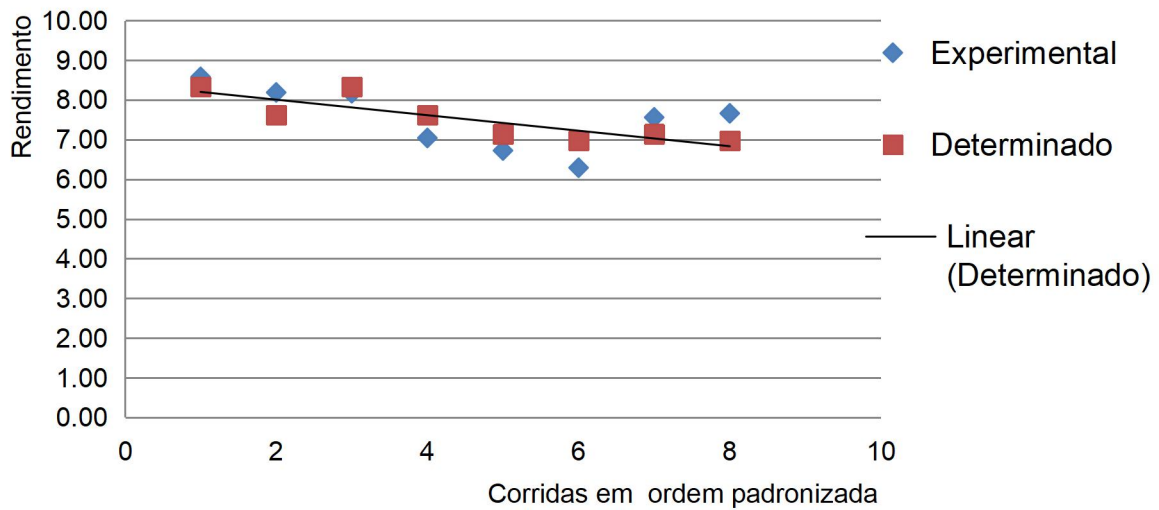


Gráfico 7: Comparação dos valores observados laboratorialmente com valores preditos pelo modelo proposto

A Tabela 14 apresenta o erro médio 4,63% do modelo proposto, mas quando ignorado o terceiro ensaio das experiências (Gráfico 7), por ponto com maior desvio em relação a outros ensaios com aproximação linear, como forma de minimizar o erro determinado pelo modelo. No mesmo gráfico notamos que todos pontos do ensaio, a curva dos valores observados (curva a cor azul) possuem o mesmo comportamento com a curva dos valores preditos pelo modelo proposto (curva a cor de vermelho).

4.6.5. Descodificação do modelo matemático construído

Seja $X_{ij} = \frac{Z_{ij}-Z_{i0}}{\Delta_i}$; então: $X_1 = \frac{Z_1-87.50}{17.50}$ e $X_3 = \frac{Z_3-25.00}{5.00}$.

Substituindo os termos X_1 e X_3 na equação 4, obtemos a equação 5, o modelo descodificado.

Equação 5

$$R_i = f(Z_i) = 7,64 - 0.03Z_1 - 0.05Z_3$$

Onde: Z_1 : Temperatura de operação, °C

Z_3 : Concentração de ácido clorídrico diluído, %

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

Após o tratamento, a análise e a interpretação dos dados experimentais pode-se concluir que:

- Foi sintetizado cloreto de alumínio a partir dos resíduos da Mozal e o estudo mostra ser aplicável;
- Foi estudada a qualidade do cloreto de alumínio obtido a partir dos resíduos, sendo que os ensaios de FRX revelara uma pureza média de 98,85% e este se mostrou ser mais eficaz na remoção de turbidez com 70,54% quando comparado ao cloreto de alumínio aplicado na FIPAG com eficiência de 69,63%, e menos eficiente na remoção de sólidos totais dissolvidos com eficiência de 55,91% quando comparado ao cloreto de alumínio aplicado na FIPAG com eficiência de 58,89%;
- Foi criado o modelo matemático de primeira ordem que descreve o processo de obtenção de cloreto de alumínio a partir dos resíduos da Mozal e foi feito um estudo de sua adequação e o mesmo apresenta desvios (erro de 4,63%) dos valores obtido através dele, este factor pode ser explicado através de existência de erros enganosos e erros experimentais devido a fraca calibração dos instrumentos usados nos laboratórios;
- Foi estudado a influência das variáveis do processo, tendo-se constatado que, a temperatura e a concentração do ácido clorídrico como variáveis com influência significativa, quando comparado com a concentração de hidróxido de potássio e que a temperatura elevada leva a formação de produtos indesejados, assim conclui-se que o reactor deve ser operado a temperaturas baixas (70°C).

5.2. Recomendações

Com base nos resultados de pesquisa bibliográfica, tanto como experimental, surgem ideias e curiosidades, mais devido a complexidade do trabalho e a limitação do objectivo, recomendo para melhoria deste e futuro trabalho, recomendo a:

- Estudar o efeito de tamanho das partículas, visto que segundo Mah, Toguri e Smith (1986), as partículas com diâmetro maior que $9.525,00 \mu\text{m}$ apresentam cerca de 95% de teor de alumínio;
- Estudar o tempo de residência no processamento do batch, pois o tempo pode ser factor importante para maximizar a conversão da alumina em aluminato de potássio na primeira reacção da síntese;
- Fazer o estudo de viabilidade económica;
- Estudar a cinética da reacção que maximiza a produção do produto desejado. Salientar realçar que, a cinética da reacção é um factor importante na análise económica, pois permite uma avaliação exaustiva.

CAPÍTULO 6: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Bibliografia consultada

Alves, Á. A. 2017 - *Extracção de Alumina*, 1ª edição: Uma Avaliação dos Parâmetros Influentes. Belém.

Chitata, F. E, 2012 - Desenvolvimento de método potenciométrico para determinação de fluoretos em amostras de banho eletrolítico. Trabalho de Licenciatura, E.U.M, Departamento de Engenharia Quinica, Maputo.

Constantino, V. L., Akaki, K., Silva, D. O., & Oliveira, W.,2002 - *Preparação de compostos de alumínio a partir de bauxite*, 1ª edição, São Paulo: Universidade de São Paulo.

Coulson and Richardson, 2002 - *Particle Technology and Separation process*, 4ª edição, volume 6, England.

Ebicha, Q. I.,2018 - Relatório de Estágio realizado na Mina Alumina Limitada em Julho de 2018. UEM- Maputo.

Florençano, J. C, 2016 – *Saneamento básico: sistema de abastecimento e distribuição de água*, são Paulo.

Florençano, J. C., 2011- *Sistemas de tratamento e distribuição de água*, 1ª edição, São Paulo.

Geankopolis, C. J., 1998 - *Processos de transporte y operaciones unitárias*, 3ª edição, México.

Greenwood N.N., A, 1984 - Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, UK.

Handbook of Chemistry and Physics, 1990, 71ª edição, CRC Ann Arbor, Michigan;

Luyben, W.L., 1990 - Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers, 2nd ed. McGraw-Hill.

Mafra, E. D., 2014 - Análise Experimental do Processo de Extração do Óleo Essencial de Puxuri Licaria Puchury-Major (Mart.) Kosterm., Lauraceae) por Arraste com Vapor. Belém: Universidade Federal do Pará – UFPA. Dissertação de Mestrado.

Montgomery, D. C., & Runger, G. C., 2001.- Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. Ed. LTC, Arizona States.

Montgomery, D. C., & Runger, G. C., 2003. - Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros. Ed. LTC, Arizona States.

Nappi, C., 2013 - The global aluminium industry: 40 years from 1972. World Aluminum.

Neto, A; José, M, 1987 - Técnicas de Abastecimento e Tratamento de Água. São Paulo, CETESB.

Paron, S; Petriella, A. Ortega, M. E., 2011 – avaliação dos parâmetros de qualidade no sistema de tratamento de água, São Paulo.

Piveli, R.P; Ferreira Filho, S. S., 2016 - Apresentação da disciplina de saneamento I, são Paulo.

Richter, C.A, 2009 - Método e tecnologia de Tratamento de Água. São Paulo, SP Editora Edgard Blucher LDT.

Russel, J.B., 1994 - Química Geral, 2ª edição, person.

Sampaio, J. A., Da Silva, F. A. 2001 - Determinação das densidades de sólido e polpas em tratamento de mineiros, pratica laboratoriais CEMET/MTC.

Schiavo, L. A e Monteiggia, L. O, 2007 - Sistema e processos de tratamento de águas e abastecimentos, 1ª edição, Porto Alegre.

Sheeve, R. N., 1997 - Indústria de processos Químicos: Livros Técnicos, científicos editora, Rio de Janeiro.

Soares, F.M e Oliveira, R. C., 2010 - *Learning and Nonlinear Models (L&NLM) – Journal of the Brazilian Neural Network Society. Vol. 8.*

Sutton, J. 2014 - Mapa empresarial de Moçambique, Londres.

Tenório, J., Shinato, D., Araújo, F.L, Pereira, S. R., Ferreira, A. V., 2014 - Portland-Parte II: alita com adições de Fe e Al. Revista Metalúrgica e Matéria, Minas.

The International Aluminium Institute, 2012 - Mining and Refining – Process, UK.

Wade L. G., 2003 - Organic Chemistry, 5ª edição, Prentice Hall, Upper Saddle Rive, New Jersey, E.U.A.

Wallace, G., 2011 - production of secondary aluminium. In R. Lumley (Ed.), Fundamentals of aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications, Oxford.

Bibliografia referenciada

Eastern Research Group Inc., 2001. Preferred and alternative methods for estimating air emissions from secondary (Vol. II).

European Aluminium. (2015a). European Aluminium. Visitado em 4 de Dezembro, 2021, from <http://www.european-aluminium.com>.

Grimes, S., Donaldson, J., & Gomez, G. C., 2008. *Report on the Environmental Benefits of Recycling.*

Pereira, M. D. V. S. de A. A., 2003. *Optimização das condições de processamento para inertização de resíduos industriais de alumínio em matrizes cerâmicas estruturais.* Escola de Engenharia, Universidade do Minho.

Santos et al, E. S. (2013). *Espectrometria de fluorescência de raio- x na determinação de espécies químicas.* Minas Gerais.

The International Aluminium Institute, 2012. Mining and Refining Process.

Sites visitados

Davyson, S. Aluminium. <http://sam.davyson.com/as/physics/aluminium/site/index.html>, 22 de Janeiro de 2022.

<http://bauxite.worldaluminium.org/en/refining/process.html>, 20 de Março de 2022.

<http://sam.davyson.com/as/physics/aluminium/site/index.html>, 22 de janeiro de 2022.

<http://scholar.google.com/scholarhl=en&btnG=Search&q=intitle:Aluminum+:+The+Element+of+Sustainability#0>, 20 de agosto de 2022.

<https://books.google.pt/books?id=mXpwAgAAQBAJ&lpg=PP1&dq>, 02 de Setembro de 2002.

<https://opais.co.mz/mozal-atinge-melhor-nivel-de-producao-de-alumnio/>, 09 de Maio de 2023.

<https://www.diarioeconomico.co.mz> -MOPHRH, dia 13 de Maio de 2023.

ANEXOS

Apêndice A: Condições de operação das experiências

Tabela A 1: Condições de operação das experiências

Variável	Fonte	Representação	Valor	Unidade
Temperatura	(1)	T	70-105	°C
Concentração da base	(1)	[KOH]	2 - 4	M
Concentração do ácido	(1)	[HCl]	20 - 30	%
Tempo de reacção	(1)	t_r	30	minutos
Tempo de agitação	(1)	t_a	30	minutos
Tempo de sedimentação	(1)	t_s	30	minutos
Diâmetro das partículas	(1)	d_p	1,18	mm

(1) Arbitrado pelo autor,

Apêndice B: Dados laboratoriais, análise de dados laboratoriais

Tabela B 1: Lista de reagentes e equipamentos necessários

Reagentes	Quantidade	Equipamento	Quantidade	Equipamento	Quantidade
Resíduos da Mozal de diâmetro maior 1.44 micrómetros	500 g	Nicho	01	Condensador	01
HCl (ácido clorídrico) a 20% e 40%M respectivamente	800 ml	Vidro de relógio	03	Balança analítica	01
KOH (Hidróxido de potássio) a 5M e 10M respectivamente	800 ml	Termómetro	01	Papel de filtro de diâmetro 110mm	02 (caixas)
Água-régia ou água destilada	10 Litros	Erlemeyrs	05	Bureta	01
AlCl ₃ comercial para efeitos de comparação com o AlCl ₃ produzido	250 ml	Funil de vidro	01	Provetas graduadas	02
Água não tratada	100 Litros	Pipeta	01	Agitador magnético	01
Placa de aquecimento	01	Balança analítica	01	Placa de agitação	02

Tabela B 2: Dados de classificação dos resíduos de alumínio da Mozal

Abertura dos peneiros, mm	d_{mínimo}, mm	d_{máximo}, mm	d_{médio}, mm	Massa retida, g	Fracção ⁽¹⁾	Fracção ⁽²⁾	Diferencial $\left(\frac{dFracção^1}{dd_{médio}}\right)$
0.335	-	0.36	0.18	9.84	0.05	0.95	0.00
0.355-1.000	0.36	1.00	0.68	47.23	0.24	0.76	5.53
1.000-1.180	1.00	1.18	1.09	74.78	0.38	0.62	5.85
1.180-3.350	1.18	3.35	2.27	139.73	0.71	0.29	2.53
3.350-4.470	3.35	4.47	3.91	179.09	0.91	0.09	2.10
4.760-6.350	4.47	6.35	5.41	196.80	1.00	0.00	1.81

(1) Fracção de massa retida ou acumulada,

(2) Fracção da massa passante.

Tabela B 3: Dados de síntese de cloreto de alumínio na base de resíduos do processo de oxidação de alumínio na Mozal

Codificação dos produtos	Concentração		Temperatura, °C	V _{HCl} (ml)	Massa obtida de cloreto de alumínio, g					
	[KOH], M	[HCl], %			Resposta (Húmido)			Resposta (Seco)		
					Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₁	Y ₂	Y ₃
G220105	2.00	20.00	105.00	7.00	21.86	10.32	13.53	8.34	8.87	8.53
G22070	2.00	20.00	70.00	11.00	8.21	11.34	11.40	8.26	8.00	8.30
G230105	2.00	30.00	105.00	6.00	9.73	10.80	9.86	8.10	8.45	7.96
G23070	2.00	30.00	70.00	12.00	13.76	9.05	14.77	6.98	7.07	7.07
G420105	4.00	20.00	105.00	41.00	20.04	9.68	8.19	6.87	7.09	6.21
G42070	4.00	20.00	70.00	40.00	23.25	7.04	8.58	6.37	6.00	6.50
G430105	4.00	30.00	105.00	16.00	10.85	12.87	13.55	7.35	7.82	7.51
G43070	4.00	30.00	70.00	19.00	11.88	9.37	8.83	7.70	7.65	7.63

Tabela B 4: Resultados de análise qualitativa e quantitativa de cloreto de alumínio (G420270) sintetizado

Sample : AC1347020-JOAO
 Operator:
 Comment : Quick&easy Air-Metal
 Group : easy
 Date : 2022-11-04 11:07:23

Measurement Condition

Analyte	TC kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time(sec)	DT(%)
Al-U	Rh 50	63-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 30	30
Na-Sc	Rh 15	381-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	29

Qualitative Result

Element: Cl, Al, P, K, Cu, Br, Rh, Ar, Mn

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)	
Al-U	ClKaBSC	0.88	1.9147	
	AlKa	1.48	3.1533	
	P Ka	1.96	1.0852	qf
	ClKa	2.62	138.6184	qf
	K Ka	3.32	96.9728	
	K Kb	3.60	14.2262	
	CuKa	8.04	2.0736	QF
	BrKa	11.92	1.5742	QF
	RhKaC	19.16	26.7830	
	RhKa	20.18	25.6726	
	RhKbC	21.46	4.5582	
RhKb	22.74	3.8784		
Na-Sc	----	0.88	0.8728	
	----	1.07	0.1248	
	AlKa	1.49	1.6567	QF
	----	1.93	0.1961	
	RhLa	2.63	63.3268	
	RhLb1	2.82	8.5167	
	ArKa	2.96	2.3855	QF
	K Ka	3.32	32.5117	QF
	K Kb	3.60	4.5516	
	----	5.24	0.3538	
MnKa	5.92	0.3527		

Quantitative Result

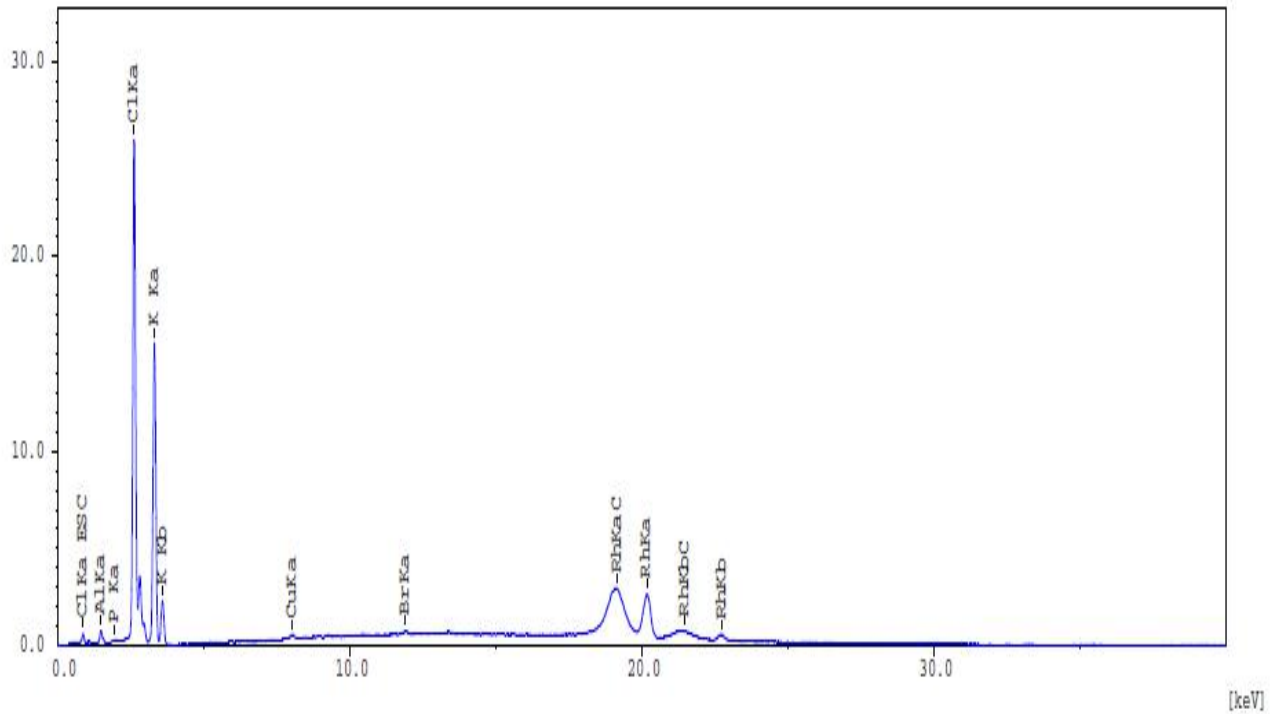
Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Cl	45.288 %	[0.264]	Quan-FP	ClKa	138.6184
Al	35.384 %	[0.720]	Quan-FP	AlKa	1.6567
K	18.031 %	[0.088]	Quan-FP	K Ka	32.5117
P	1.273 %	[0.141]	Quan-FP	P Ka	1.0852
Cu	0.019 %	[0.002]	Quan-FP	CuKa	2.0736
Br	0.006 %	[0.001]	Quan-FP	BrKa	1.5742

Sample : AC1347020-JOAO
Operator:

Group : easy
Comment : Quick&easy Air-Metal

Date : 2022-11-04 11:07:23
01/01

[cps/uA] Al-U



[cps/uA] Na-Sc

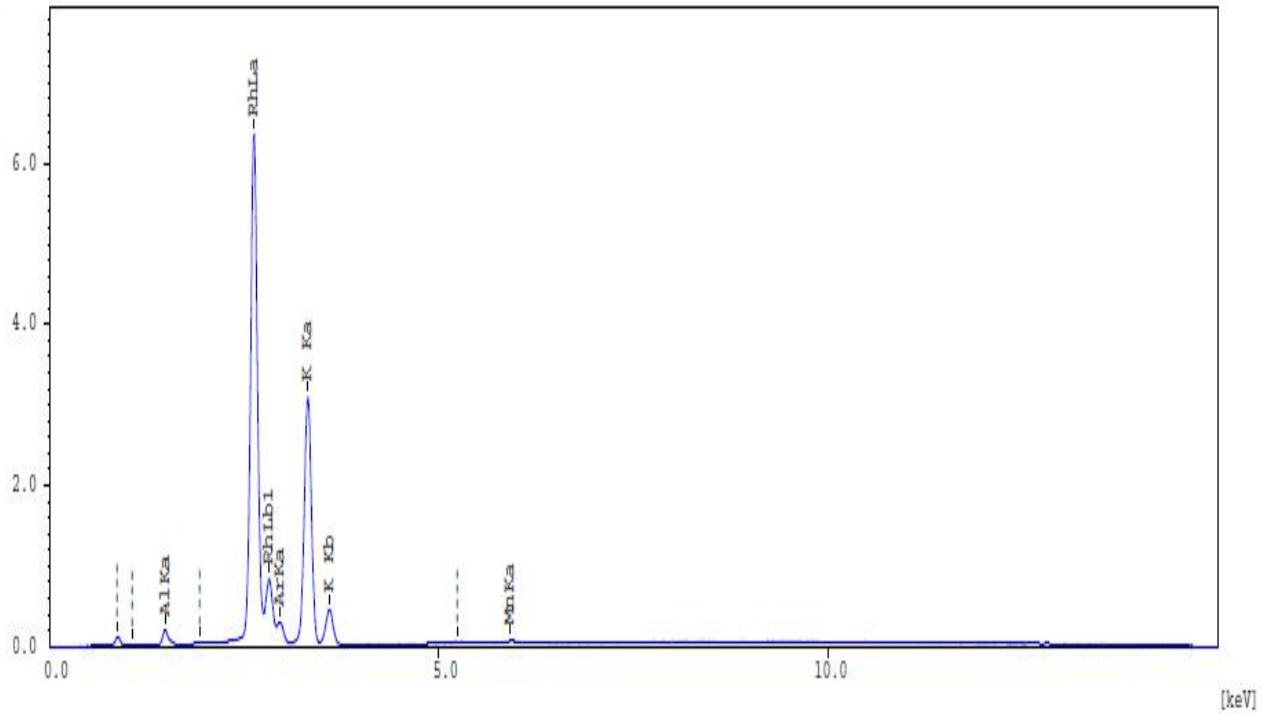


Gráfico 8B: Representação de intensidade vs energia emitida pelo cloreto de alumínio (G42070) no FRX

Tabela B 5: Resultados de análise qualitativa e quantitativa de cloreto de alumínio (G220105) sintetizado

Sample : AlCl3G210520-JOAO
 Operator:
 Comment : Quick&easy Air-Metal
 Group : easy
 Date : 2022-11-04 11:05:11

Measurement Condition

Analyte	TG kV	uA	FI	Acq. (keV)	Anal. (keV)	Time(sec)	DT(%)
Al-U	Rh 50	58-Auto	----	0 - 40	0.00-40.00	Live- 30	30
Na-Sc	Rh 15	381-Auto	----	0 - 20	0.00- 4.40	Live- 30	29

Qualitative Result

Element: Cl, Al, P, K, V, Cu, Ga, Br, Rh, Ar, Mn

Peak List

Channel	Line	keV	Net Int. (cps/uA)	
Al-U	ClKaRSC	0.88	1.7510	
	AlKa	1.48	2.7526	
	P Ka	1.96	0.8877	qf
	ClKa	2.62	133.2888	qf
	K Ka	3.32	100.2715	
	K Kb	3.60	14.6353	
	V Ka	4.96	0.7539	QP
	CuKa	8.04	2.2647	QP
	GaKa	9.24	1.3132	QP
	BrKa	11.90	1.5718	QP
	RhKaC	19.14	30.6101	
	RhKa	20.20	30.4674	
	RhKbC	21.50	5.8297	
RhKb	22.72	4.5511		
Na-Sc	----	0.87	0.8663	
	----	1.07	0.1180	
	AlKa	1.49	1.4618	QP
	----	1.93	0.1585	
	RhLa	2.63	62.0760	
	RhLb1	2.82	8.5007	
	ArKa	2.96	2.2762	QP
	K Ka	3.32	35.0791	QP
	K Kb	3.60	4.9111	
	V Ka	4.97	0.2329	
	----	5.26	0.3381	
MnKa	5.95	0.3742		

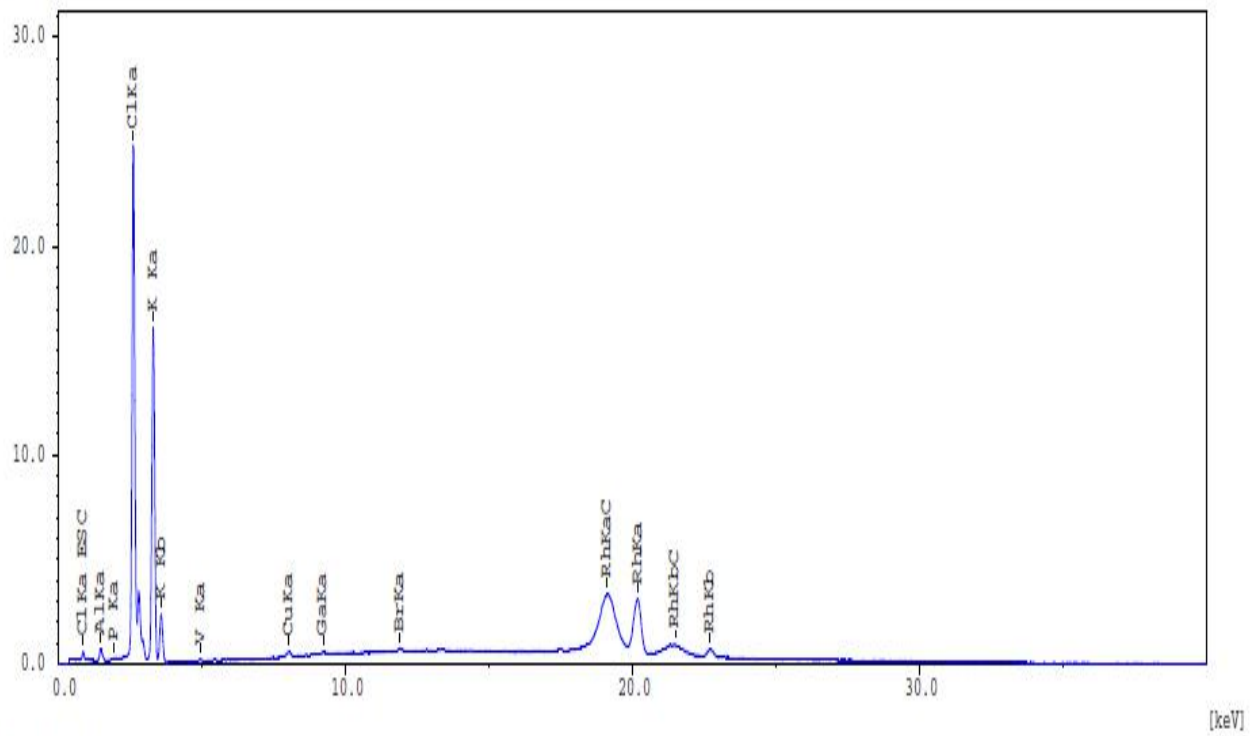
Quantitative Result

Analyte	Result	[3-sigma]	Proc.-Calc.	Line	Int. (cps/uA)
Cl	44.987 %	[0.278]	Quan-PP	ClKa	133.2888
Al	33.411 %	[0.724]	Quan-PP	AlKa	1.4618
K	20.454 %	[0.006]	Quan-PP	K Ka	35.0791
P	1.073 %	[0.153]	Quan-PP	P Ka	0.8877
V	0.037 %	[0.005]	Quan-PP	V Ka	0.7539
Cu	0.023 %	[0.002]	Quan-PP	CuKa	2.2647
Ga	0.009 %	[0.002]	Quan-PP	GaKa	1.3132
Br	0.006 %	[0.001]	Quan-PP	BrKa	1.5718

Sample : AlCL3G210520-JOAO Group] : easy
Operator: Comment : Quick&easy Air-Metal

Date : 2022-11-04 11:05:11
01/01

[cps/uA] Al-U



[cps/uA] Na-Sc

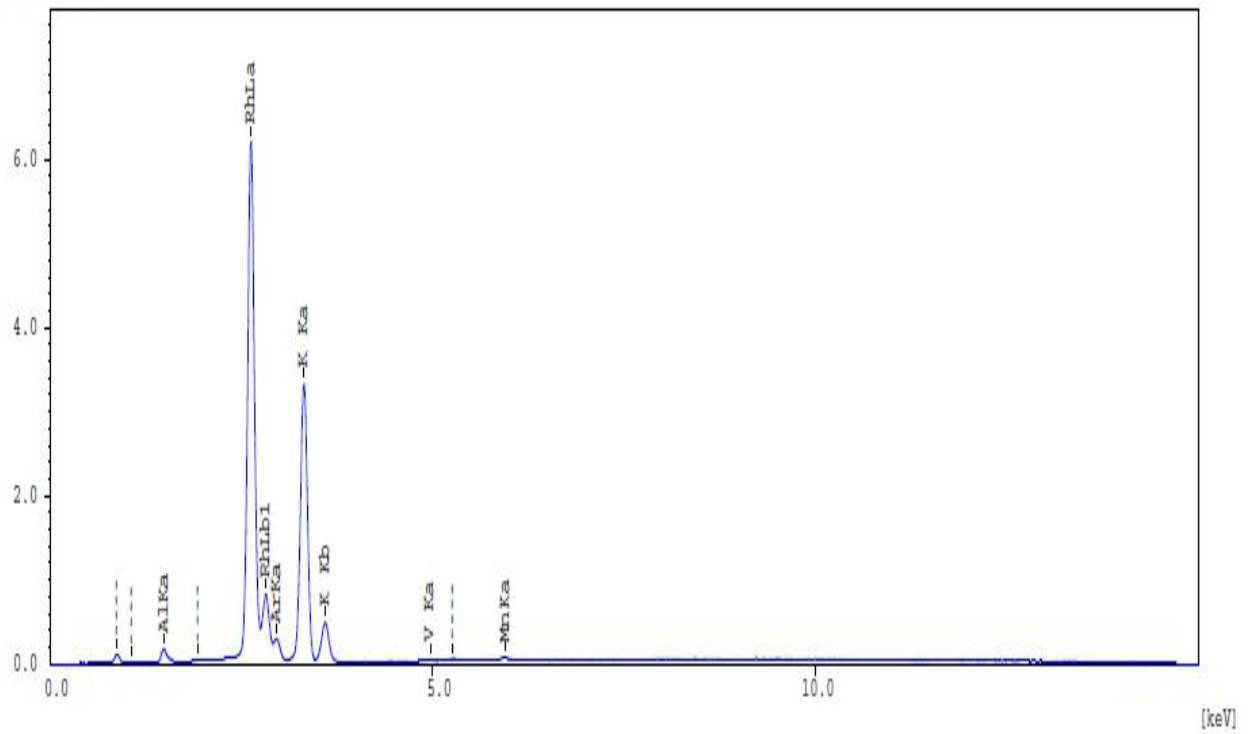


Gráfico 9B: Representação de intensidade vs energia emitida pelo cloreto de alumínio (G220105) no FRX

Apêndice C: Tabelas de valores de critérios de verificação de hipóteses

Tabela C 1. Critério R

α	Valores críticos do critério R a vários f										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20
0.05	1.41	1.71	1.92	2.07	2.18	2.27	2.35	2.41	2.47	2.52	2.78
0.10	1.41	1.69	1.87	2.00	2.09	2.17	2.24	2.29	2.34	2.39	2.62
0.20	1.41	1.64	1.79	1.89	1.97	2.04	2.10	2.15	2.19	2.23	2.45

Tabela C 2. Critério t- student

α	Valores críticos do critério -t a vários valores de f											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞
0.05	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.36	2.31	2.26	2.23	2.09	1.96
0.10	6.31	2.92	2.35	2.13	2.01	1.94	1.89	1.86	1.83	1.81	1.79	1.65
0.20	3.08	1.89	1.64	1.53	1.48	1.44	1.41	1.40	1.38	1.37	1.33	1.28

Tabela C 3. Critério F, com, $\alpha = 0.05$

f_2	f_1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞
1	161	199	216	225	230	234	237	239	241	242	248	254
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.66	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.80	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.56	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.87	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.44	3.22
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.15	2.93
9	5.12	4.26	3.84	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	2.94	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.77	2.54
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.12	1.84
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.57	1.0

Tabela C 4. Critério F, $\alpha = 0.1$

f_2	f_1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞
1	40	49	54	56	57	58	59	59	60	60	62	63
2	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.44	9.49
3	5.53	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23	5.18	5.13
4	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92	3.84	3.76
5	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.29	3.21	3.10
6	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.93	2.84	2.72
7	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.59	2.47
8	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.42	2.29
9	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.41	2.30	2.16
10	3.28	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35	2.32	2.20	2.06
20	2.97	2.59	2.38	2.25	2.16	2.09	2.04	2.00	1.96	1.94	1.79	1.61
∞	2.71	2.30	2.08	1.89	1.85	1.77	1.72	1.67	1.63	1.59	1.42	1.00

Tabela C 5. Critério G, $\alpha = 0.05$

Valores críticos do critério – G a vários valores de f												
m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	∞
2	0.998	0.975	0.939	0.906	0.877	0.853	0.833	0.816	0.801	0.788	0.734	0.500
3	0.967	0.871	0.798	0.746	0.707	0.677	0.653	0.633	0.617	0.602	0.547	0.333
4	0.906	0.768	0.684	0.629	0.590	0.560	0.536	0.518	0.502	0.488	0.437	0.250
5	0.841	0.684	0.598	0.544	0.506	0.478	0.456	0.439	0.424	0.412	0.364	0.200
6	0.781	0.616	0.532	0.480	0.445	0.418	0.398	0.382	0.368	0.357	0.314	0.167
7	0.727	0.561	0.480	0.431	0.397	0.373	0.354	0.338	0.326	0.315	0.276	0.143
8	0.680	0.520	0.438	0.391	0.360	0.336	0.318	0.304	0.293	0.283	0.246	0.125
9	0.638	0.478	0.403	0.358	0.329	0.307	0.290	0.277	0.266	0.257	0.223	0.111
10	0.602	0.445	0.374	0.331	0.303	0.282	0.267	0.254	0.244	0.235	0.203	0.100
15	0.471	0.335	0.275	0.242	0.220	0.203	0.191	0.182	0.174	0.167	0.143	0.067
20	0.389	0.270	0.220	0.192	0.173	0.160	0.150	0.142	0.136	0.130	0.111	0.050
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0