

Águas do Douro e Paiva SA
O novo ciclo da água



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

**RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO
DAS LAMAS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA
DE LEVER (ÁGUAS DO DOURO E PAIVA S.A.)**

Andreia Peixoto Cabral

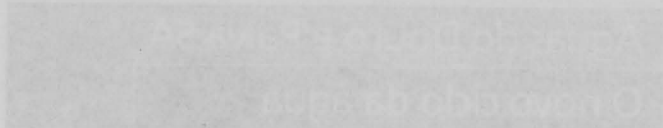
Março 2001

66(047.3)
LEQ 2000/CABa



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP



RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO
DAS LAMAS DA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA
DE LEVER (ÁGUAS DO DURO E PAIVA S.A.)

66 (47.3) / LEQ 2000 / CAB a

Universidade do Porto	
Faculdade de Engenharia	
Biblioteca	
Nº	87306
CDU	
Data	23/04/2007

ÍNDICE

1. OBJECTIVOS E PROGRAMA PROPOSTO.....	3
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS MESMOS.....	4
2.1. PREPARAÇÃO DA LAMA.....	4
2.2. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA.....	5
2.2.1. Determinação do teor em sílica volátil.....	5
2.2.2. Determinação do teor de metais.....	6
2.3. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS.....	18
2.3.1. Teor de Fe	20
2.3.2. Teor de Tempo de Aplicação.....	27
2.3.3. Teor de Tempo de Solubilização.....	33

À Marta por ter dividido comigo as dificuldades, as soluções, as desilusões e as pequenas vitórias mas sobretudo por ter sido amiga e excelente companheira de trabalho...

À Eng. Alberta Macedo por me ter ensinado as mil e umas formas de resolver problemas nas análises por espectrofotometria de absorção atómica. Às Eng. Manuela Carneiro, Eng. Manuela Lopes e ainda à Eng. Alberta por me terem iniciado no trabalho de laboratório e por me terem encorajado a não desistir quando, por exemplo quando pequenas impurezas deitavam por terra o trabalho de vários dias; por terem proporcionado um ambiente de trabalho agradável e bem humorado....

Ao Dr. Rui Boaventura por me ter proposto este estágio e direccionado a nossa investigação, por conseguir sempre reservar um momentinho para ajudar a resolver os problemas que nos foram surgindo e principalmente, por ter acreditado que éramos capazes de o fazer por ser sido mentor e ...

Ao Dr. Miguel Ferreira por ter dado a oportunidade de realizar o estágio sob a sua orientação e pela sua pronta disponibilidade...

Aos meus pais, às minhas irmãs, e ao resto dos meus amigos, pelo apoio e carinho constante...

...os meus mais sinceros agradecimentos.

ÍNDICE

1. OBJECTIVOS E PROGRAMA PROPOSTO.....	3
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS MESMOS.....	4
2.1. PREPARAÇÃO DA LAMA	4
2.2. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA.....	5
2.2.1. Determinação do teor em sólidos voláteis	5
2.2.2. Determinação do teor de metais.....	6
2.3. OPTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS	18
2.3.1. EFEITO DE pH.....	20
2.3.2. Efeito do Tempo de Agitação	27
2.3.3. Efeito do Tempo de Sedimentação.....	33
2.3.4. Efeito da Densidade de Polpa.....	40
2.4. ENSAIOS SUBMETIDOS A OXIDAÇÃO HÚMIDA PRÉVIA.....	45
3. CONCLUSÕES.....	49
ÍNDICE DE FIGURAS.....	51
ÍNDICE DE TABELAS	53
4. BIBLIOGRAFIA.....	54
ANEXOS.....	55

1. INTRODUÇÃO

DA PRODUÇÃO DE LAMAS NOS TRATAMENTOS DE ÁGUAS

A água é um elemento imprescindível à sobrevivência humana e à de vários ecossistemas. É utilizada para diversas fins sendo os principais o abastecimento doméstico e público, as aplicações industriais e agrícolas assim como a produção de energia eléctrica. Para esta última utilização, não é necessário qualquer tratamento prévio da água mas para os outros, já é preciso garantir um grau de qualidade satisfatório.

A realidade é que a água bruta apresenta inúmeras impurezas, sendo algumas delas inócuas mas havendo outras altamente prejudiciais aos organismos vivos e à saúde humana em particular (bactérias, produtos tóxicos). Sendo assim, o **tratamento prévio** da água é de fundamental importância tanto para o consumo humano, tornando-a potável e com boa aparência, como para fins piscícolas e agrícolas e até mesmo industriais. Por exemplo, há que prever que uma água com alto teor de sólidos possa provocar entupimentos em tubagens e/ou deposições em maquinarias que resultariam em prejuízos enormes.

O **Decreto-lei nº236/98 de 1 de Agosto** é a directiva actualmente em vigor e que estabelece os valores admissíveis e os valores limites para os parâmetros de qualidade relevantes para a protecção do ambiente e a melhoria da qualidade da água em si, conforme o uso a que se destina [1].

Regra geral, nas estações de tratamento de águas (ETAs), residuais (ETARs) ou não, recorre-se à **coagulação/floculação** para provocar a aglomeração dos sólidos suspensos e das partículas coloidais. Este processo químico resulta na formação de partículas de maiores dimensões, mais facilmente sedimentáveis, deixando assim sair uma água teoricamente livre de sólidos suspensos e sedimentáveis [2].

O reverso da medalha desta etapa aparece quando se verifica que grande parte dos resíduos produzidos nas ETAs resultam da etapa de coagulação/floculação química. Estes resíduos, juntos com aqueles provenientes da lavagem dos filtros utilizados no processo de filtração, têm a designação genérica de **lamas**.

As lamas químicas contêm na sua composição alguns metais, resultantes da adição dos coagulantes, matéria orgânica natural e outras impurezas insolúveis (como por exemplo, outros metais) [2]. Os **metais precipitados** sob a forma de **hidróxidos** são difíceis de espessar/desidratar sendo de admitir que constituam a maior parte (80%) do volume e da massa de sólidos produzida [3].

O tratamento e destino destes resíduos tem vindo a tornar-se uma das maiores preocupações ambientais. A presença do alumínio nas lamas continua a ser o factor de maior risco uma vez que este metal, além de **tóxico**, tem ainda a particularidade de ser **ubíquo** no ambiente tendo nele uma repercussão nociva incomensurável [4].

Tenta-se reduzir o teor de humidade das lamas que é bastante elevado (aproximadamente 99%) por **espessamento** e **centrifugação** porém mesmo após desidratação, não se consegue um teor de humidade inferior a 20-30%. Existe portanto uma grande quantidade de resíduos a necessitar de solução urgente ainda mais por ser de prever que a sua quantidade duplique na próxima década [3]. O destino final deste tipo de resíduos tem sido tradicionalmente a **deposição em aterros** ou, felizmente em poucos casos, pior, como no meio aquático ou em solos. No entanto, mesmo a solução do aterro controlado tem sido sujeita a limites mais restringidos devido aos seus teores em alumínio. Além disso, dada a grande procura, tem-se assistido nos países industrializados a um rápido aumento do custo de deposição de resíduos sólidos. De qualquer forma, esta também não é uma solução ideal uma vez que há sempre riscos de rompimento do aterro e dispersão dos lixiviados.

É do interesse geral a procura de **soluções alternativas**, mais amigas do ambiente e economicamente rentáveis de modo a aliciar o produtor.

Assim, propõe-se a **recuperação do alumínio** dos lixiviados ácidos ou alcalinos das lamas, de maneira a despoluir e reduzir o volume e massa das lamas permitindo a deposição posterior em aterros de resíduos sólidos urbanos. Como o sulfato de alumínio representa 40 a 50% das lamas está-se a falar de uma grandes quantidades recuperáveis.

A **valorização económica** do produto recuperado poderá eventualmente passar pela reutilização como **coagulante em ETAs** ou, se muito contaminado, em **ETARs**. Outra oportunidade de reutilização já experimentada é a aplicação do produto para a **remoção do fósforo em ETARs** [5].

Em última análise, a recuperação de alumínio das lamas químicas traduzir-se-ia numa diminuição das dimensões das instalações de tratamento das lamas, na redução do consumo de alumínio comercial dos custos de tratamento das lamas e consequentemente na diminuição dos custos gerais do tratamento [6].

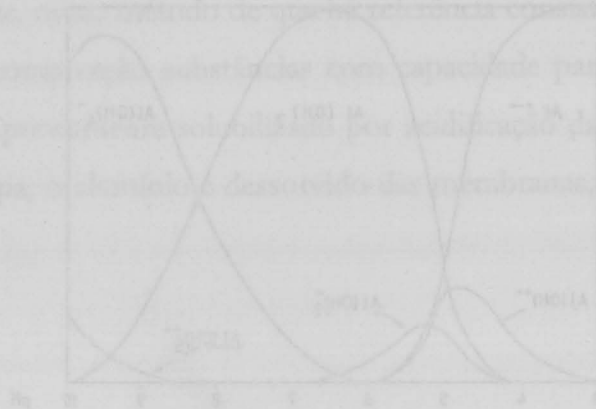


Figura 1 - Hidrólise do alumínio conforme o pH [2]

2.1. RECUPERAÇÃO POR ACIDIFICAÇÃO

Das espécies consideradas o hidróxido de alumínio ($Al(OH)_3$) é predominantemente nas águas residuais. Este é o principal componente das lamas produzidas no tratamento de águas residuais. A recuperação de alumínio a partir destas lamas pode ser realizada através da acidificação. O processo consiste em adicionar ácido a uma suspensão de lamas de alumínio, o que provoca a dissolução do alumínio sob a forma de Al^{3+} . Este íon pode ser precipitado novamente sob a forma de $Al(OH)_3$ através da adição de uma base. Este processo é conhecido por precipitação por mudança de pH. A precipitação de $Al(OH)_3$ ocorre em pH entre 8 e 10, dependendo das condições de tratamento. A precipitação de $Al(OH)_3$ também pode ser realizada através da adição de uma base a uma suspensão de lamas de alumínio.

2. RECUPERAÇÃO DE ALUMÍNIO – PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

Encontram-se descritos na bibliografia quatro métodos de extracção de alumínio das lamas de ETAs: acidificação, alcalinização, permuta iónica líquida (extracção líquido-líquido) e finalmente, sorção selectiva em membranas.

No fundo, todos tiram partido da variação da solubilidade dos produtos de reacção do alumínio com a água a diversos valores de pH. Assim, conforme o pH do meio, o alumínio poderá existir combinado com o ião hidróxido existente na água sob a forma de vários complexos ou livre.

A Figura 1 ilustra as concentrações relativas das várias espécies em solução em função do pH do meio.

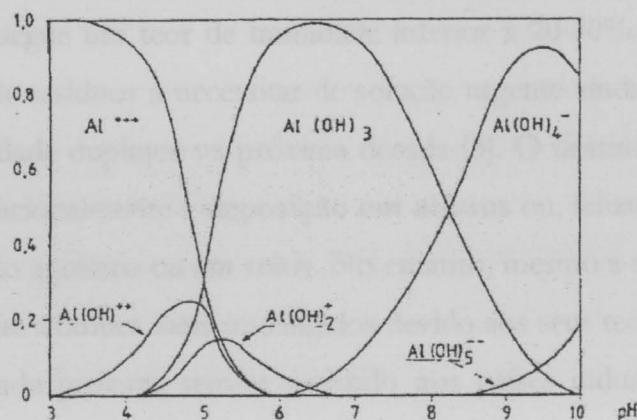


Figura 1- Hidrólise do alumínio conforme o pH [2]

Das espécies consideradas, o hidróxido de alumínio (Al(OH)_3) é predominante nas lamas uma vez que estas são aproximadamente neutras. Esta espécie hidróxido de alumínio é a menos solúvel em água ($\text{pK}=33$) pelo que se deverá procurar levar o pH para valores abaixo de 3-4, para os quais o alumínio existe sob a forma do seu ião Al^{3+} , bastante solúvel. Sendo de natureza anfotérica, outra alternativa seria alcalinizar o meio (pH entre 9 e 10), condições estas para as quais o alumínio passa a existir sob a forma do complexo Al(OH)_4^- , também bastante solúvel [2].

Estas propriedades dos produtos de reacção do alumínio com a água, permitem a ressolubilização do alumínio que se encontra precipitado por simples alteração do pH do meio. Esta é aliás a base dos processos de recuperação de alumínio conhecidos.

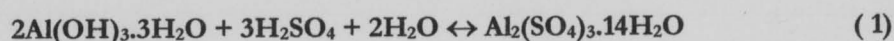
O método mais tradicional de recuperação consiste numa acidificação com ácido sulfúrico, seguida duma separação física (p.ex. decantação) para separar os restantes sólidos do produto recuperado. Da reacção do ácido com o alumínio forma-se sulfato de alumínio que pode ser reutilizado como coagulante. Este processo tem, no entanto, diversos inconvenientes, que serão discutidos oportunamente, nomeadamente no que respeita à pureza do produto obtido.

Outros métodos mais sofisticados têm sido desenvolvidos tais como a permuta iónica líquida, também designado por extracção líquida-líquida. Neste método são utilizados compostos organofosforados diluídos em querosene como solvente ou outra mistura de HC semelhante.

Finalmente, outro método de que há referência consiste no uso de membranas que contêm na sua composição substâncias com capacidade para reagir por permuta iónica com o alumínio previamente solubilizado por acidificação das lamas. Uma vez efectuada esta primeira etapa, o alumínio é desorvido das membranas, regenerando-as pela mesma ocasião.

2.1. RECUPERAÇÃO POR ACIDIFICAÇÃO

O método tradicional de recuperação é a acidificação com ácido sulfúrico sendo também o mais fácil de implementar. O processo de extracção ácida é baseado no facto do hidróxido de alumínio insolúvel das lamas do clarificador dissolver-se em ácido sulfúrico quando este é adicionado às lamas, sendo reconvertido a sulfato de alumínio segundo a equação 1 [5].



Assim, em princípio, o produto da reacção poderia ser reutilizado como coagulante. As vantagens seriam evidentes e incontornáveis tanto ao nível da diminuição dos custos de funcionamento da ETA como nos custos do encaminhamento final das lamas químicas produzidas, se não fosse a fraca pureza do produto recuperado [5].

Na verdade, este processo tem o grave inconveniente de não ser selectivo pois além do alumínio, recuperam-se outras substâncias indesejáveis tais como: matéria orgânica natural, ferro, manganês e outros metais pesados. Assim, é compreensível que o alumínio recuperado por acidificação não possa ser reutilizado directamente como coagulante em instalações de tratamento de águas para consumo, ficando então o alerta para a procura da optimização da selectividade do processo de recuperação [7]. Esta é a razão pela qual é frequente encontrar-se um processo físico de separação quando é aplicado o método da acidificação.

No que diz respeito a relatos da aplicação prática deste processo, conhece-se o caso da ETA de Durham, dos Estados Unidos da América, analisado em 1984 por Bishop *et al.* [5].

Nesse ensaio, procurou-se com especial atenção atender aos seguintes objectivos:

- Desenvolver critérios de projecto para a implementação à escala industrial;
- Testar à escala industrial a desidratação dos sólidos resultantes após recuperação do alumínio;
- Testar a eficiência do produto recuperado para reutilização na ETA;
- Avaliar a possibilidade de utilização do produto recuperado numa ETAR para remoção do fósforo em ETARs.

Vários ensaios foram realizados tendo-se concluído que o processo de recuperação do alumínio permite recobrar em média 75% do alumínio das lamas [5]. A recuperação máxima seria obtida, quando o pH de operação estivesse na gama 2-3. No entanto, se foram as características das lamas o objectivo principal, o pH óptimo passa a ser cerca de 4. Os tempos de retenção óptimos para a extracção ácida situam-se entre os 10 e 20 min [8].

A recuperação do alumínio das lamas químicas reduz o seu teor em sólidos e aumenta a sua capacidade de desidratação permitindo a redução da área dos leitos de secagem onde as lamas são concentradas em 230 % relativamente à área necessária se não for efectuada essa recuperação [5].

Infelizmente, e contrariamente ao que seria de prever pela estequiometria da reacção, em vez de se ter de adicionar ácido numa relação de 1,5 moles de ácido sulfúrico por cada mole de alumínio dissolvido, na prática, a razão é de 2:1. Uma possível explicação para esta constatação seria a ocorrência de uma reacção do ácido também com a matéria orgânica e com os metais presentes, nomeadamente com o ferro, formando-se sulfato férrico. Na verdade, verifica-se que a quantidade de ácido necessária para a extracção do alumínio das lamas depende fortemente da concentração do metal no coagulante, da de sólidos suspensos totais e da presença de outros compostos ácidos [8].

No que diz respeito ao sulfato de alumínio produzido, constatou-se que a sua concentração em alumínio apenas chega a ser cerca de trinta vezes inferior àquela que se pode medir no sulfato de alumínio comercial. Por outro lado e tal como seria de esperar, o produto obtido na recuperação contém uma concentração em vários outros metais (Fe, Mn, Zn, Cr, Cu, Pb) muito superior àquela que se verifica no produto comercial. No caso do ferro e do manganês a razão das concentrações normalizadas em relação ao alumínio para o produto comercial e para o recuperado é de quase 8 vezes para o primeiro e de 42 vezes no segundo [5].

Sendo o ferro um adjuvante de coagulação, não parece haver motivo de preocupação por causa dos altos teores em ferro. Já no que se refere ao manganês, será de se temer uma acumulação do mesmo que se revelaria nociva para o funcionamento da estação de tratamento. Seria aliás de recomendar a monitorização contínua da concentração de manganês da água captada de modo a diminuir o uso de sulfato de alumínio recuperado quando a água inicial já contivesse uma concentração elevada de manganês.

Precisamente para avaliar a aplicabilidade do sulfato de alumínio produzido, pensou-se em comparar a qualidade das águas obtidas quando tratadas com sulfato de alumínio recuperado ou comercial. Nesse intuito, dividiu-se a estação de tratamento de maneira a que cada metade fosse alimentada com um dos tipos de sulfato de alumínio.

Uma vez analisada a água assim obtida, concluiu-se que os parâmetros mínimos de qualidade foram igualmente atingidos nas duas partes da estação. A qualidade global da água revelou-se perfeitamente equiparável, exceptuando-se os teores em tri-halometanos (THMs) e o carbono orgânico total (COT), ligeiramente superiores na água tratada com o sulfato de alumínio recuperado. Outras excepções foram os valores de turvação e as concentrações de ferro e manganês cujos resultados foram claramente desfavoráveis do lado do sulfato de alumínio recuperado. Foi adiantada como potencial causa para estes valores a presença de condições hidráulicas deficientes [5].

Os investigadores experimentaram ainda usar o sulfato de alumínio produzido em estações de tratamento de águas residuais (ETARs) para remover o fósforo da água residual. Na estação em estudo o tratamento passava pela aplicação de lamas activadas, sem grande sucesso quanto à eliminação do fósforo. Fizeram-se ensaios de *jar test* com os quais se pode concluir que o uso de alumínio nunca utilizado não oferecia qualquer vantagem em relação ao recuperado para a remoção do fósforo pelo que essa poderia ser uma aplicação do alumínio recuperado ou mesmo das lamas de alumínio acidificadas, directamente [5].

A avaliação dos custos efectivos passa assim pela ponderação dos seguintes factores: da diminuição da compra do coagulante, dos custos do ácido sulfúrico (e da soda cáustica necessária para levar as lamas ao pH autorizado pelos aterros) e da redução dos custos para o encaminhamento final das lamas (incluindo-se a possibilidade do transporte para exportação!). Adverte-se no entanto para a necessidade de avaliar a situação caso a caso, examinando-se todas as variáveis.

Numa das obras sobre recuperação de alumínio que serviram de referência ao presente trabalho [6], menciona-se o Manual Técnico de Tratamento de Águas da

Degrémont¹. Não tendo tido oportunidade de consultar directamente esse manual aproveitou-se ainda assim a informação seleccionada por Luís Jorge Antunes no seu relatório.

Já no ano de 1973, a Degrémont apresentava o processo de recuperação de alumínio de lamas de uma ETA para produção de sulfato de alumínio. A estação de tratamento em causa tem o caudal médio elevado de 300 000 m³/dia, podendo abastecer 2 milhões de habitantes da zona de Orly, França. O processo também se baseia na adição de ácido sulfúrico seguindo-se a reacção da equação 1. O documento original apresentava inclusivamente um esquema da instalação e a descrição do processo. Por contra, não há qualquer dado sobre a qualidade final da água tratada nem tão pouco sobre a do produto recuperado.

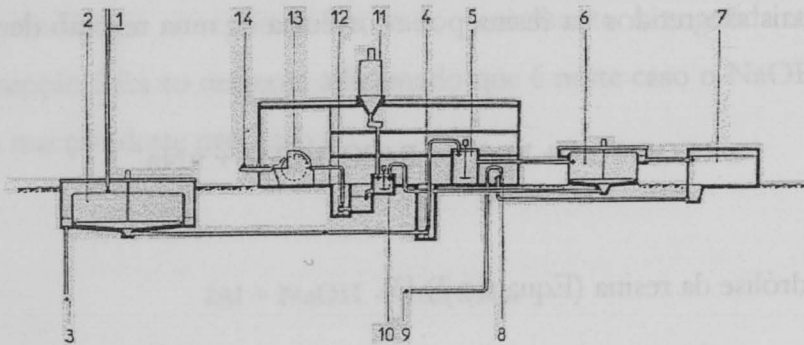


Figura 2- Processo de recuperação de alumínio de lamas apresentado pela Degrémont [6]

Após serem retiradas do fundo do clarificador (2), as lamas são enviadas para um tanque de decantação onde serão convenientemente espessadas. A operação seguinte consiste na acidificação em tanque agitado (5) até um pH entre 3,3 e 3,4 com ácido sulfúrico. Desta resulta a formação de sulfato de alumínio que será posteriormente separada num segundo decantador (6) para ser reutilizado como coagulante [6].

Infelizmente, na edição seguinte do dito manual, já não se encontra descrito este processo pelo que se poderá deduzir que deixou de ser aplicado. Luís J. Antunes avança duas possíveis explicações com base em informações recolhidas junto de técnicos da representante da Degrémont: a primeira teria a ver com a substituição progressiva do

¹ - DEGRÉMONT, *Manual técnico del agua*, Béchaux ed., 1973

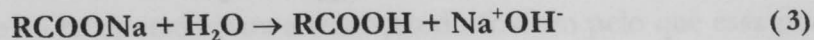
coagulante sulfato de alumínio por policloreto de alumínio, a segunda prende-se simplesmente com questões financeiras uma vez que se teria concluído que o processo não era economicamente viável [6].

Mais recentemente, surge um artigo a apresentar um processo de remoção, separação e recuperação das espécies Al^{3+} e Fe^{3+} a partir de lamas clarificadas: IERAL (IERAL - Ion Exchange Recovery of Aluminium). O objectivo deste processo é aumentar a pureza do coagulante recuperado usando para isso uma resina catiónica fraca cujos grupos funcionais são carboxilatos. Esta resina permite a remoção de metais das lamas ácidas lixiviadas e pressupõe uma fase de separação selectiva posterior. Finalmente, completa-se a recuperação dos metais alumínio e ferro durante a regeneração da resina e por controlo da quantidade estequiométrica de eluição de NaOH 0,4M [3].

Os metais são retidos na resina por ocorrência de uma reacção de permuta iónica (Equação 2),

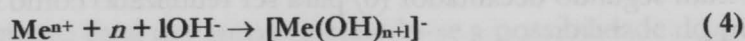


seguida pela hidrólise da resina (Equação 3) [3].

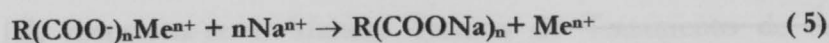


em que: R , matriz da resina; Me^{n+} , metal (Al, Fe, Mn, Pb, Ca, Mg)

Quanto à regeneração da membrana, esta poderá ser conseguida utilizando um excesso moderado de solução cáustica de modo a favorecer a reacção de hidrólise dos metais



e conseqüentemente, forçar a reacção de permuta iónica (equação 2) a ocorrer no sentido contrário [3].



em que: R , matriz da resina; Me^{n+} , Al, Fe

Este método foi aplicado a nível de uma instalação piloto tendo-se comprovado que os coagulantes recuperados sob a forma de aluminatos e ferratos são de qualidade comparável à dos produtos comerciais, podendo ser reutilizado nas operações de tratamento de águas.

2.2. RECUPERAÇÃO POR ALCALINIZAÇÃO

A recuperação de alumínio também pode ser realizada por alcalinização das lamas químicas. A metodologia a seguir é em tudo semelhante à sugerida no método da acidificação excepção feita ao reagente adicionado que é neste caso o NaOH ou Ca(OH)₂. Assim sendo, a reacção deste processo é:



Em estudos anteriores, foi determinada como óptima a gama de $11,4 < \text{pH} < 11,8$ para a recuperação por alcalinização com NaOH e de $11,2 < \text{pH} < 11,6$ com Ca(OH)₂ [9].

Infelizmente, não se encontrou muito mais literatura sobre o assunto.

No entanto, de experiências realizadas previamente na FEUP [6], [10], [11] e dos resultados que se obtiveram entretanto no laboratório, sabe-se que a alcalinização permite uma maior taxa de remoção do alumínio que a acidificação. Outra vantagem importante da alcalinização é a sua alta selectividade uma vez que o ferro e o manganês quase não são recuperados para estes valores de pH.

No que diz respeito à qualidade do sulfato de alumínio obtido existem registos de uma investigação na qual este produto foi utilizado para remover o chumbo de lamas químicas. A operação foi realizada ao pH de 11,6 de modo a otimizar a recuperação de

alumínio e a remoção de chumbo. Verificou-se que a adição de sulfato de alumínio recuperado em conjunto com o sulfato de alumínio novo, aumenta a taxa de remoção de chumbo de 79% para 96-98% com dosagem entre 100 e 180 mg/l, sendo a dosagem de sulfato de alumínio novo necessário reduzida de 175mg/l para apenas 50-12,5mg/l. Mesmo no caso de não se adicionar sulfato de alumínio novo ao sistema, o sulfato de alumínio recuperado pode ainda remover acima de 94% de chumbo, com dosagens entre 75 e 100mg/l [9].

Assim, pode se concluir que a adição de sulfato de alumínio recuperado pelo método alcalino possibilita uma remoção eficiente de metais pesados presentes nas lamas. A utilização deste produto é ainda favorável do ponto de vista económico uma vez que permite diminuir a quantidade necessária de sulfato de alumínio novo [9].

2.3. RECUPERAÇÃO POR PERMUTA IÓNICA EM FASE LÍQUIDA

A permuta iónica em fase líquida tem sido aplicada na recuperação do alumínio em lamas químicas desde há 30 anos. Este é um método que consiste na separação de espécies, no presente caso o alumínio, de uma fase líquida - **fase aquosa** - por contacto com outra solução- **fase orgânica** ou **solvente**. Esta segunda solução é constituída por um diluente no qual estão dissolvidos os sítios activos para a permuta do extractor, constituindo o todo uma fase imiscível em água. Quando a fase aquosa e a orgânica são postas em contacto dá-se a formação de um complexo metal-extractor, também insolúvel em água e que fica por esta razão contido no diluente. Por fim, resta recuperar a espécie extraída da fase orgânica por *stripping* [6].

Assim, esta técnica de extracção apoia-se nas diferenças de solubilidade de cada espécie individual em cada uma das fases líquidas [12].

A permuta iónica em fase líquida deve a sua designação ao paralelismo por vezes efectuado com a permuta iónica em resina mas sendo também por vezes designada por extracção líquido-líquido.

Voltando ao processo em si. Este passa por três fases principais sucessivas:

- formação de um complexo solúvel no diluente mas insolúvel em água por reacção química do extractor com o metal;
- separação da fase orgânica da aquosa;
- recuperação do alumínio da fase orgânica.

A transferência selectiva do alumínio da fase aquosa para a fase orgânica deve-se à dualidade de propriedades das moléculas de extractor. Estas são constituídas por uma parte apolar (linhas onduladas - Figura 3), solúvel em fase orgânica e, do outro lado, um grupo polar hidrófilo (círculos no final das linhas onduladas - Figura 3) na onde se situam os sítios activos que efectivamente permitem a troca de iões hidrogénio por iões de alumínio, complexando-os. Na Figura 3 encontra-se representada a ionização dos centros activos do extractor (3.a) seguida da reacção de complexação (3.b) que consiste na transferência dos iões de hidrogénio (H^+) por iões de alumínio (Al^{3+}) [12].

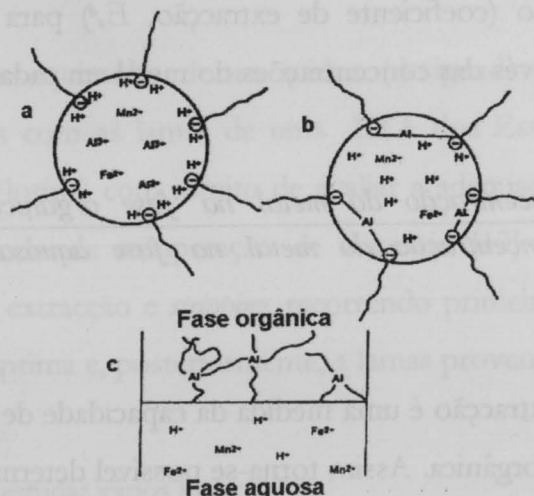


Figura 3- Transferência selectiva do alumínio da fase aquosa para a fase orgânica [12]

Uma vez dada a complexação, obtem-se o **extracto** - fase orgânica rica em alumínio - e uma outra fase, aquosa e pobre em alumínio, o **refinado** que se separaram naturalmente dada a sua imiscibilidade (Figura 3c).

Como será de prever, grande parte do sucesso deste método depende da escolha do solvente usado revestindo-se por isso de extrema importância. Como já foi referido, o solvente é constituído pelo extractor selectivo em relação ao alumínio e pelo diluente. Porém, por vezes é ainda adicionado um agente modificador no intuito de melhorar a extracção e a separação das fases e ainda na esperança de impedir a formação de alguns compostos insolúveis. Por exemplo, no caso do estudo de Cornwell, "An overview of liquid ion exchange with emphasis on alum recovery", o agente modificador foi o tri-butyl-fosfato [12].

Para cada relação extractor/modificador/diluente que se venha a escolher, traça-se a respectiva linha de equilíbrio de concentração de alumínio em cada uma das fases orgânica e aquosa - a curva de distribuição. Estas são curvas que podem ser afectadas pelo pH da alimentação mas também pela concentração de cada um dos componentes extractor, modificador e diluente assim como pela razão de fases, e que por isso deverão ser tomados em linha de conta. A obtenção das curvas de distribuição, introduz o termo coeficiente de distribuição (coeficiente de extracção, E_a^o) para duas soluções líquidas imiscíveis (equação 7) através das concentrações do metal em cada fase, no equilíbrio [12].

$$E_a^o = \frac{\text{Concentração do metal na fase orgânica}}{\text{Concentração do metal na fase aquosa}} \quad (7)$$

O coeficiente de extracção é uma medida da capacidade de um solvente extrair um dado constituinte da fase orgânica. Assim torna-se possível determinar qual a combinação dos componentes mais proveitosa para a extracção por comparação dos coeficientes de extracção obtidos.

Uma vez determinada a natureza e razão de fase ideal do extractor/modificador/diluente, ainda resta recuperar o alumínio da fase orgânica. Esta

operação é normalmente conseguida por *stripping* com o mesmo ácido (neste caso sulfúrico) para o qual foram determinadas as curvas de distribuição. Aqui, dá-se a permuta dos prótons do ácido com os prótons do alumínio presente na fase orgânica produzindo-se sulfato de alumínio e regenerando pela mesma ocasião o solvente. Na etapa de *stripping* os parâmetros determinantes são a concentração do ácido e a razão de fase [12].

O sucesso da recuperação do alumínio depende em grande parte da escolha do extractor, que deverá ter grande selectividade para o metal a separar, além de estabilidade, baixa toxicidade e baixa solubilidade em água. Foram realizados ensaios com uma grande variedade de extractores concluindo-se que a escolha de ácidos organofosfóricos (Figura 4) adequada para vários metais [12].

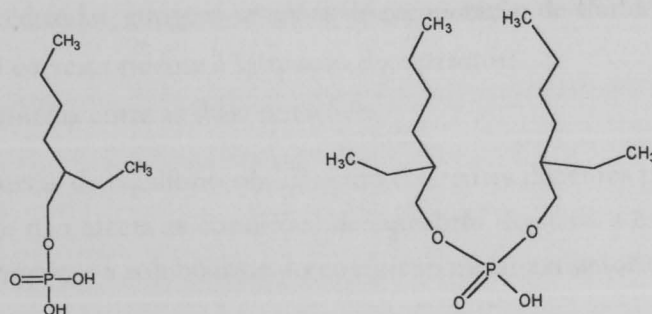


Figura 4- Ácidos mono e di(2-eti-hexil) fosfórico

Foi uma mistura equimolar destes ácidos (designada por MDEHPA) que foi utilizada para uns testes com as lamas de uma ETA dos Estados Unidos de América (cidade de Tampa, na Florida) com intuito de avaliar a adequação da permuta iónica em fase líquida como método de recuperação de alumínio [13]. Assim, foram realizados ensaios por partidas de extracção e *stripping*, recorrendo primeiro a soluções sintéticas de alumínio como matéria prima e, posteriormente, a lamas provenientes da ETA real [13].

Estes ensaios permitiram estudar vários itens:

- cinética de extracção;
- pH da alimentação;

- curvas de equilíbrio de extracção;
- natureza e avaliação do diluente;
- selectividade do MDEHPA;
- cinética de *stripping*;
- tipo de ácido utilizado em *stripping*;
- curvas de equilíbrio de *stripping*.

Excepto no caso da avaliação do pH, todas as extracções foram conduzidas a um pH da alimentação de 2,0. O diluente foi sempre o querosene a não ser nos ensaios de avaliação do próprio diluente e o ácido usado para o traçado das curvas distribuição foi o ácido sulfúrico 6N [13].

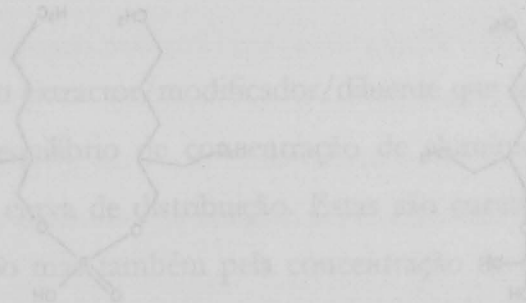


Tabela 1- Resultados dos ensaios realizados na Florida com soluções sintéticas de alumínio [13]

Cinética de extracção	Determinação da velocidade mínima de rotação do agitador a partir da qual não ha melhoramento da extracção (4 m/s) e do tempo mínimo de retenção no agitador para atingir o equilíbrio de extracção (7 min). Seleccção da velocidade de rotação do agitador em 4m/s e do tempo de detecção de 15 min para todos os ensaios posteriores.
pH da alimentação	Realização de ensaios a $1 < \text{pH} < 7$. Comprovação do aumento da extracção com o aumento do pH através das curvas de equilíbrio de extracção.
curvas de equilíbrio de extracção	Traçado de curvas de equilíbrio para várias concentrações de MDEHPA e razão de fase 1:1. Reconhecimento de três zonas distintas em todas as curvas: <ul style="list-style-type: none"> • zona inicial da curva com declive abrupto, as concentrações de alumínio no refinado são reduzidas, atingem-se níveis de recuperação de alumínio elevados; • zona final correspondente à saturação do extractor; • zona intermédia entre as duas situações.
natureza e avaliação do diluente	Análise das curvas de equilíbrio obtidas com diferentes diluentes permitindo concluir que o diluente não afecta as condições de equilíbrio. Restaria a estudar a cinética de extracção e <i>stripping</i> e a solubilidade do complexo metal-extractor no diluente.
Selectividade do MDEHPA	Análise da selectividade do MDEHPA na extracção do cobre (Cu^{2+}), cádmio (Cd^{2+}), manganês (Mn^{2+}), zinco (Zn^{2+}), ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e crómio (Cr^{6+}). O MDEHPA revela uma selectividade elevada para o Al^{3+} em relação aos restantes metais. A razão de selectividade varia de 6 para o Fe^{3+} até 930 para o Zn^{2+} sendo a razão de selectividade, o quociente do coeficiente de extracção do alumínio com o coeficiente de extracção do metal seleccionado.
cinética de <i>stripping</i>	Tal como no estudo da cinética de extracção, determinou-se a velocidade mínima de rotação do agitador (4 m/s) e o tempo mínimo de retenção no agitador para atingir o equilíbrio de extracção (10 min). Seleccção da velocidade de rotação do agitador em 4m/s e do tempo de detecção de 15 min para todos os ensaios posteriores.
ácido utilizado em <i>stripping</i>	Ensaios de <i>stripping</i> com ácido clorídrico (HCl) e com ácido sulfúrico (H_2SO_4), para várias concentrações de cada e com várias razões de fases (extracto:ácido). Recuperação máxima com H_2SO_4 9N e razão de fase 3:1 ou com HCl a 6N mas escolheu-se o H_2SO_4 por razões económicas.
curvas de equilíbrio de <i>stripping</i>	Obtenção das curvas de equilíbrio com H_2SO_4 6N e razões de fase a variar entre 3:1 a 40:1. A recuperação de alumínio aumentou linearmente com o aumento da razão de fase existindo zona de declive abrupto para baixos valores de alumínio no extracto.

Um ano depois de serem apresentados os resultados da Tabela 1, publicaram-se as conclusões dos testes de comparação entre o comportamento com soluções sintéticas e lamas reais. Concluiu-se que no caso das lamas, a velocidade de extracção é inferior pois para a mesma velocidade de agitação de 4m/s, o equilíbrio só é atingido ao fim de 12min. No entanto, os valores de extracção em si são semelhantes aos obtidos com as soluções sintéticas conseguindo-se recuperar mais de 95% do alumínio dissolvido [14].

Finalmente, ainda na sequência deste estudo, restava a aplicar o processo em contínuo para poder correctamente avaliar a aplicabilidade da permuta iónica em fase líquida. Estes testes foram realizados em duas estações piloto instaladas na ETA de Tampa da Florida (EUA) tendo permitido a obtenção de dados de operação a longo prazo, a determinação das eficiências à escala e a avaliação económica do processo [14].

Para esse efeito, foram testados dois equipamentos diferentes: o primeiro permitia uma mistura rápida do solvente e das lamas sendo posteriormente necessário um agitador-decantador para a extracção; a segunda tentativa foi realizada com uma coluna de contacto rotativo que proporciona uma mistura mais lenta.

Na primeira opção, as lamas da ETA são bombadas para a unidade de extracção onde vão ser misturadas com o solvente. Desta unidade, vão sair três correntes: uma fase orgânica – extracto - rica em alumínio, uma fase aquosa - refinado - pobre em alumínio e uma emulsão de água e solvente que contém os sólidos remanescentes das lamas. O extracto é então encaminhado para a unidade de *stripping* onde por adição de ácido sulfúrico, se vai recuperar o alumínio sob a forma de sulfato de alumínio. A operação de *stripping* permite ainda recuperar o solvente para ser reutilizado em extracções posteriores [14].

Devido à adição de H_2SO_4 há que ter o cuidado de juntar posteriormente 1,3g/L de óxido de cálcio para a neutralização do pH da corrente de refinado. Quanto à corrente emulsionada, no intuito de recuperar o solvente, teve-se de se escolher entre dois tipos de centrífugas: com sistema de injeção ou rotativa normal. A escolha baseou-se em aspectos económicos tendo recaído sobre a centrífuga do primeiro tipo uma vez que conduz às

mínimas perdas de solvente (perdas de 2 L de solvente por 1000 L de lama alimentada). Finalmente, o sulfato de alumínio produzido terá de ser filtrado em leito de carvão activado granular [14].

Optando por esta instalação, e trabalhando com razões de fase entre 2:1 e 4:1 (orgânica: aquosa) consegue-se uma extracção média de alumínio de 91%. Após recuperação do alumínio, consegue-se uma redução do teor de sólidos nas lamas superior a 60% [14].

Na segunda opção, como já foi referido, o agitador-decantador onde ocorria a extracção é substituído por uma coluna de contacto rotativo que evita a formação da corrente emulsionada. Com esta coluna, a quantidade de alumínio extraída é proporcional ao tempo de retenção na mesma e à razão de fase. Por exemplo, no caso de ter um tempo de retenção das lamas de 80min, atinge-se uma recuperação de 90% de alumínio. Consegue-se ainda uma redução de mais de 50% nos sólidos contidos no refinado em relação aos sólidos da lama alimentada ao sistema uma vez que os sólidos no refinado sedimentam rapidamente podendo ser espessados até um teor de 9 a 10% enquanto que os da lama bruta apenas podiam ser espessada até 1 a 2% de sólidos. No que diz respeito às possíveis perdas de solvente, contando com a recuperação de solvente no refinado, consegue-se limitar as perdas a 1L de solvente por 1000L de lamas alimentadas [14].

Outra preocupação na implementação deste método para recuperação de alumínio prende-se com a qualidade do sulfato de alumínio produzido. Esta foi avaliada por comparação das suas características e desempenho com o sulfato de alumínio comercial. Os parâmetros analisados foram as concentrações nos diversos metais presentes, o Carbono Orgânico Total (COT), o Potencial de Formação de Trihalometanos (PFTHM) assim como o desempenho do produto recuperado quando usado como coagulante.

De todos os metais, aquele que mais interesse teve determinar foi o alumínio. O sulfato de alumínio comercial contém cerca de 50g/l de alumínio e verificou-se que o sulfato de alumínio recuperado na fase estacionária do processo já continha, praticamente, a mesma concentração [14].

No que diz respeito aos teores nos outros metais, como se poderá observar na tabela seguinte, verificaram-se valores em tudo semelhantes aqueles que o produto comercial contém [14].

Tabela 2- Comparação das concentração de alguns metais no sulfato de alumínio recuperado com o de origem comercial [14]

	Concentração metal (mg/L)						
	Cd	Pb	Cu	Cr	Fe	Mn	Zn
Sulfato de alumínio comercial	0.4 - 0.7	9 - 10	0.8 - 1.5	2.6 - 22	850-1400	1.8 - 7	0.2 - 1.7
Sulfato de alumínio recuperado	0.2 - 0.4	3 - 16	1.5 - 5.0	1.1 - 2.3	30 - 700	3 - 7	0.1 - 13

Quanto ao carbono orgânico total do sulfato de alumínio recuperado, embora se tenham detectado inicialmente valores aproximadamente duplos dos que se observam nos produtos comerciais, depois de submetido a filtração leito de carvão activado, essa diferença reduz-se consideravelmente [14].

A eficiência como coagulante do sulfato de alumínio recuperado foi comparada com a do produto de origem comercial por ensaios de *jar-test*. O estudo do Potencial de Formação de Trihalometanos passa pela observação das amostras resultantes dos ensaios de *jar-test*, após cloração. Nas duas fases de comparação, os dois tipos de sulfato de alumínio apresentaram resultados em tudo semelhantes [14].

Sendo assim, os resultados obtidos nesta instalação piloto são bastante animadores uma vez que permitem prever uma recuperação de 90% do alumínio contido nas lamas alimentadas ao processo [14].

2.4. RECUPERAÇÃO POR SORÇÃO SELECTIVA EM MEMBRANAS

Nesta última década, foi desenvolvido um material capaz de sorver selectivamente alumínio das lamas. Essa matéria não é mais do que uma membrana compósita que contém no seu seio, substâncias capazes de reagir por permuta iónica, neste caso, de iões de hidrogénio e iões de alumínio pré-solubilizados por acidificação [7], [15].

Nesta membrana, as substâncias permutadoras iónicas encontram-se na fase sólida sob a forma de pequenas esferas ($\varnothing \cong 100 \mu\text{m}$) contidas em filmes (0,2 a 0,5 mm de espessura) do polímero PTFE, politetrafluoretileno [15].

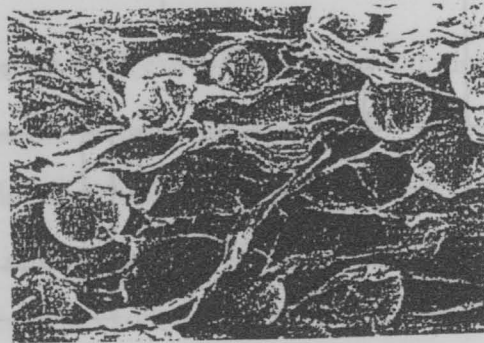


Figura 5- Estrutura da membrana (microfotografia $\times 300$) [7]

Dada a sua grande porosidade, o polímero de suporte constitui apenas 20% da massa total do conjunto, genericamente designado por membrana. O grupo funcional do permutador iónico pode ser o grupo iminodiacetato ou o ácido sulfónico [7].

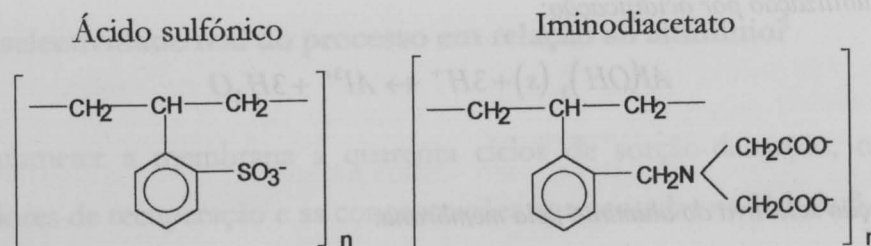


Figura 6- Fórmula estrutural dos grupos funcionais dos dois tipos de permutadores iónicos

Tal como se pode ver na Figura 7, o processo de recuperação baseado neste material passa por duas etapas.

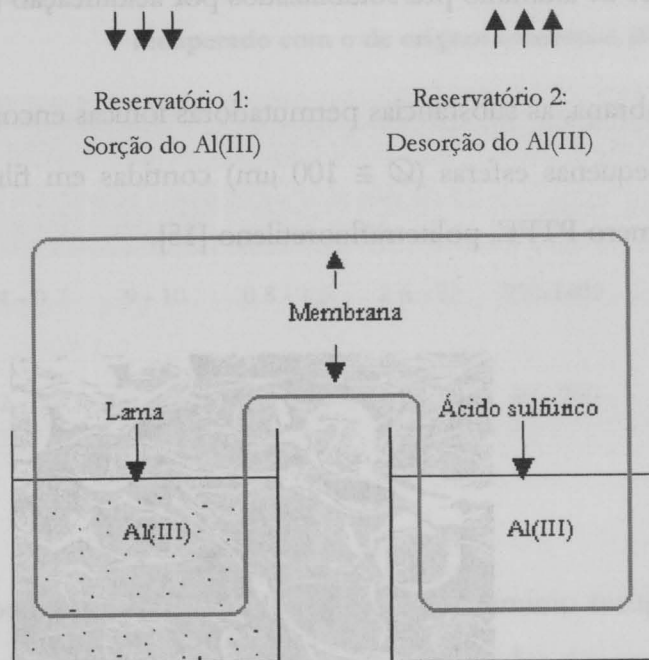
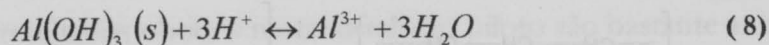


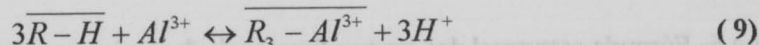
Figura 7- Esquema de uma possível instalação para recuperação de alumínio em 2 etapas [16]

No tanque da esquerda, depositam-se as lamas químicas previamente levadas a $\text{pH} \cong 3,5$ enquanto que o da direita contém ácido sulfúrico a 5-10% (v/v). Assim, ao ser mergulhada no tanque da esquerda durante um certo tempo, a membrana adsorve selectivamente o alumínio (III) dissolvido na fase aquosa: **etapa de sorção** [15].

Solubilização por acidificação:

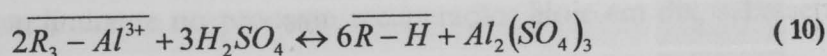


Sorção selectiva do alumínio pela membrana:



em que R é o radical da membrana variável, e em que a barra sobreposta representa a fase da membrana [15].

O alumínio assim separado será recuperado no tanque da direita onde se irá combinar com ácido sulfúrico 5-10%, regenerando a membrana: **etapa de desorção ou regeneração**[15].



Posto isto, levanta-se ainda uma série de questões sobre o processo .

- Qual a selectividade real do processo em relação ao alumínio?
- Qual a cinética que descreve a sorção do alumínio?
- Qual será a durabilidade da membrana em operação em contínuo?
- Quais as diferenças de comportamento de dois tipos de permutadores iónicos?
- Qual será a eficiência do ácido sulfúrico na regeneração da membrana?
- Qual a eficiência do produto recuperado como coagulante?

Em 1992, Sengupta e Shi publicam um artigo no qual se pode encontrar algumas das respostas a essas perguntas [15]. Alguns anos depois, surge um novo artigo de Sengupta, Li, Cumbal e Gokhale que veio completar o trabalho anteriormente realizado. As principais conclusões deste estudo foram:

- **Qual a selectividade real do processo em relação ao alumínio?**

Após submeter a membrana a quarenta ciclos de sorção-desorção, os autores mediram os valores de recuperação e as concentrações apresentadas na Tabela 3. Como se pode verificar, o alumínio é de longe a espécie com maior recuperação percentual.

Tabela 3- Percentagem de recuperação e concentrações normalizadas de vários elementos dissolvidos no produto recuperado e nas lamas alimentadas [15]

Elemento	Percentagem de recuperação (%)	Massa do elemento (µg)	
		100mg Al ³⁺ recuperado	100mg Al ³⁺ na lama
Pb	68	100	100
COD	12	8	36*
Mn ²⁺	15	0,3	1
Zn	14	0,08	0,41
Fe ²⁺	10	4,7	30,3

* Baseado no Carbono Orgânico Dissolvido (COD) total a pH alcalino

Numa tentativa de investigação da relação da selectividade com a quantidade de metais existentes na lama, procedeu-se a várias adições de nitrato de cádmio às lamas. Constatou-se que por muito que se adicionasse e deixasse acumular nitrato de cádmio, a concentração de cádmio no produto recuperado mantinha-se sensivelmente constante. Pôde então inferir-se que, *a priori*, a selectividade não devia apresentar grande dependência em relação à quantidade de metais existentes na lama a tratar.

No que diz respeito ao possível arrastamento de matéria orgânica, recorreu-se ao ácido ortoftálico para simular o comportamento da matéria orgânica. A primeira das conclusões a referir é a diminuição do arrastamento da matéria orgânica com o aumento do pH uma vez que nessa situação os sítios activos da membrana e o ácido passam ambos a ter carga negativa, repulsando-se mutuamente. Verificou-se também que parte do arrastamento do ácido ortoftálico deve-se ao material de suporte das membranas e não a qualquer ligação química [15].

Quanto à grande selectividade do processo para o alumínio perante os outros metais, supõe-se que esta seja em parte devida a reacções de complexação entre matéria orgânica e metais presentes nas lamas. Como o alumínio encontra-se em concentrações consideravelmente superiores às dos outros metais, verifica-se uma razão [matéria orgânica]:[metal] muito inferior à correspondente aos outros metais. Assim, enquanto que

todos os outros metais se encontram mais ou menos presos à matéria orgânica sob a forma de um complexo, já o alumínio encontra-se disponível para ser sorvido pela membrana [15].

- **Qual a cinética que descreve a sorção do alumínio?**

O primeiro dado de importância obtido foi o reconhecimento da sorção do alumínio como passo limitante no processo recuperação. Hoje em dia, sabe-se inclusive que essa reacção é ainda mais lenta do que seria de prever apenas por testes com soluções sintéticas. No entanto, de um modo geral, esta etapa de sorção até se revela razoavelmente rápida quando comparada com outros processos do mesmo tipo (p.ex. adsorção em carvão activado) [15].

- **Qual será a durabilidade da membrana em operação em contínuo?**

Comparados com a ultrafiltração, electrodiálise ou osmose inversa, os processos baseados na utilização destas membranas têm a grande vantagem de não pressupor o atravessamento da lama pela membrana. Essa particularidade reduz significativamente os riscos de colmatação e aumenta a duração do material compósito.

Em 1992, chega-se à conclusão que a capacidade de retenção da membrana se mantém constante qualquer que seja o número de ciclos sorção-dessorção. No entanto, fica como ressalva a indicação da necessidade de proceder a mais ensaios com lamas de diversas ETAs e sob diversas condições para poder garantir definitivamente a durabilidade da membrana [15].

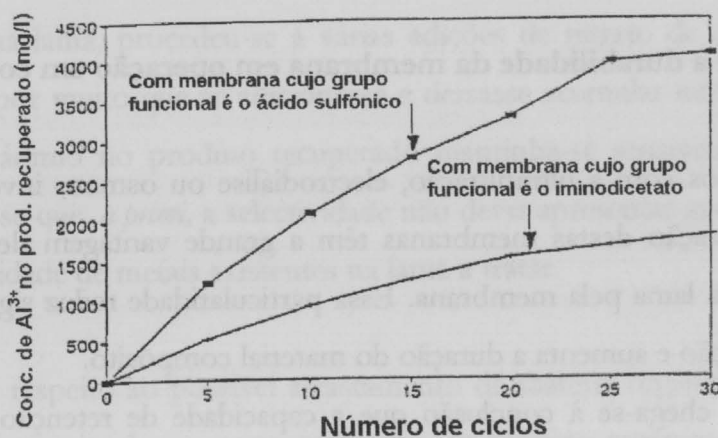
Mais tarde, Sengupta, Cumbal e Gokhale, observam uma perda de rendimento da membrana com ácido sulfónico após 10 ciclos comparado com o seu rendimento inicial. Porém, após este decaimento inicial, deixa-se de se notar qualquer diminuição do rendimento das membranas pelo menos até uma centena de ciclos [7].

- **Quais as diferenças de comportamento de dois tipos de permutadores iónicos?**

Como já foi referido, pode encontrar-se dois tipos de grupos funcionais associados às membranas compósitas (ver Figura 6) .

No entanto, por comparação da concentração de Al(III) presente no produto recuperado (figura 8) conclui-se que a associação das membranas ao grupo de ácido sulfónico proporciona melhores resultados.

Figura 8- Concentração de Al(III) no produto recuperado em função do número de ciclos e do grupo funcional da membrana [7]



- **Qual será a eficiência do ácido sulfúrico na regeneração da membrana?**

A reacção de permuta iónica consiste na troca de hidrogeniões por iões de alumínio (Al³⁺). Assim, a dessorção passa pela reposição dos iões de H⁺ provenientes do ácido sulfúrico no lugar dos iões do alumínio.

A regeneração das membranas com iminodiacetato é altamente favorecida uma vez que este grupo funcional é ácido.

assegurando um grau de dissociação muito baixo para $\text{pH} < 2$. Tudo assenta na constatação que a $\text{pH} > 2.3$, os sítios activos ionizam-se facilmente, ficando disponíveis para reagir com alumínio. Pelo contrário, para valores de pH mais baixos - $\text{pH} < 2$ - os sítios activos eram ocupados pelos H^+ do ácido sulfúrico, dando-se a substituição do alumínio pelos hidrogeniões [15].

- **Qual a eficiência do produto recuperado como coagulante?**

Comprovou-se por ensaio de *jar-test* que o produto recuperado remove melhor a turvação para praticamente todas as dosagens e proporções $\frac{\text{Al}_{\text{recuperado}}}{\text{Al}_{\text{comercial}}}$ ensaiadas [7].

2.5. RESUMO DOS MÉTODOS PROPOSTOS E CONCLUSÕES

Todos os métodos de recuperação de alumínio expostos no presente trabalho têm fundamentam-se na solubilização de alumínio contido nas lamas sob a forma precipitada de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$.

A recuperação do alumínio pode ainda incluir uma operação prévia de eliminação de matéria orgânica como por exemplo por oxidação húmida. Esta etapa permite reduzir significativamente o volume de lamas a tratar reduzindo assim também o custo associado à própria instalação de tratamento de lamas e à optimização da qualidade do produto recuperado.

Quanto à comparação dos métodos de recuperação de alumínio pode-se começar por uma comparação fria entre as eficiências de recuperação máximas conseguidas por cada um nos estudos analisados:

Acidificação: 75%

Permuta iónica em fase líquida: 90%

Sorção selectiva em membranas: 80%

Porém este não pode de modo algum ser o único critério de comparação. Por exemplo, os métodos da acidificação e alcalinização, além de serem os menos eficientes na recuperação ainda comportam alguns inconvenientes adicionais. A principal desvantagem tem que ver com a selectividade pois verificou-se que com o alumínio também eram solubilizados vários contaminantes tais como matéria orgânica, metais pesados, etc... Desta forma, a pureza do produto recuperado fica seriamente comprometida limitando as possibilidades de reutilização como coagulante do mesmo.

No que diz respeito aos dois últimos métodos, ambos se baseiam em reacções de permuta iónica. Um, com duas fases líquidas- permuta iónica em fase líquida, outro com uma fase líquida e outra sólida - sorção selectiva em membranas. Desta diferença advém diferenças na facilidade de recuperação do solvente pois é claramente mais fácil separar uma fase líquida de uma fase sólida do que duas fases líquidas.

Globalmente, estes dois métodos são superiores aos métodos de acidificação e de alcalinização porque além de ter mais eficiência de separação ainda garantem um produto recuperado mais puro. O único inconveniente, importante para quem tenha que tratar as lamas, reside no custo da implementação destes processos.

Há assim que ponderar qual o método mais adequado em cada caso pois se uns são mais dispendiosos a instalar, por outro lado, também fornecem produtos mais puros que já não necessitam de grandes tratamentos posteriores. Um produto que possa ser directamente realimentado à etapa de coagulação/floculação permitirá diminuir consideravelmente os custos de exploração de uma Estação de Tratamento de Águas.

Todos os parâmetros têm de ser cuidadosamente ponderados sem perder de vista o objectivo principal que é dar um destino a estes tipos de resíduos que não tenha consequências nocivas ao ambiente.

3. OBJECTIVOS DO ESTÁGIO E PROGRAMA PROPOSTO

É cada vez mais difícil dar um fim definitivo, ambientalmente aceitável e o menos oneroso possível às lamas químicas das ETAs. Tal como foi discutido na primeira parte deste trabalho, uma das soluções passaria pela recuperação do alumínio contido nas lamas com posterior reutilização como coagulante tornando o tratamento economicamente viável.

O presente relatório vem descrever as actividades desenvolvidas durante o estágio realizado na empresa Douro e Paiva S.A. e em colaboração com a Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto no âmbito do programa PRODEP III.

Este estágio teve como objectivo a caracterização das lamas produzidas na estação de tratamento de águas de Lever explorada pela empresa enquadradora do estágio, Douro e Paiva S.A. As lamas desta ETA são actualmente depositadas em aterro de resíduos industriais por causa do seu alto teor de alumínio proveniente principalmente da adição do coagulante policloreto de alumínio. Assim, a segunda parte do estágio consistiu na procura da valorização das lamas por eventual recuperação do alumínio nelas contido e a optimização das condições dessa recuperação.

O programa proposto passa pela caracterização prévia da lama no que diz respeito ao teor nos diversos metais, em sólidos voláteis e em matéria orgânica. A fase posterior consistirá então na optimização das condições de extracção do alumínio sendo os parâmetros em análise: pH, $t_{\text{agitação}}$, $t_{\text{sedimentação}}$ e densidade de polpa.

Planeia-se estudar a eficiência da extracção não só das lamas propriamente ditas como também a extracção do resíduo mineral das lamas, obtido após minimização da matéria orgânica por oxidação húmida sob pressão e a temperaturas elevadas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS MESMOS

4.1. PREPARAÇÃO DA LAMA

As lamas da ETA de Lever que foram efectivamente analisadas chegaram ao laboratório em sacos plásticos e ainda com um grande teor de humidade. Sendo assim, teve-se de se prepara as lamas para os estudos programados. O primeiro passo foi dispor as lamas em tabuleiros deixando-as secar ao ar livre durante uma semana no parapeito interior de uma janela exposta ao sol, revolvendo-as diariamente. Quando já não se notava qualquer humidade a olho nu, continuou-se a etapa da secagem na estufa. A fase seguinte passou pela desagregação manual dos núcleos de lama com um almofariz. Esta operação é muito importante na medida em que quanto menor for o tamanho médio das parcelas de lama, maior será a área de contacto para a dissolução dos metais nela contidos. Assim, para garantir que o diâmetro médio das partículas fosse inferior a 1,41 mm, passou-se a lama triturada por um agitador mecânico, RMU Testing equipment Science for stability nº1979, ao qual se adaptou um crivo MESH nº14 (endecots test sieves limited).

Neste ponto, as lamas são novamente levadas à estufa para completar a secagem. Após a estufa, deixam-se arrefecer as lamas e guardam-se em frascos de plástico de boca larga e com rolha, previamente lavados com ácido nítrico quente a 20% e bem secos.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DA LAMA

O primeiro passo dos estudos realizados foi a caracterização da lama isto é, a determinação do teor de sólidos voláteis assim como a concentração em vários metais.

Além destas características, teria sido interessante determinar a humidade das lamas mas tal não foi possível uma vez que as lamas a que tivemos acesso já tinham sido recolhidas há um certo tempo, impossibilitando a avaliação deste parâmetro.

4.2.1. Determinação do teor em sólidos voláteis

☞ Procedimento Experimental

Para a determinação dos sólidos voláteis na lama, começou-se por fazer o tratamento do material e a preparação das amostras. Assim, secaram-se na mufla a 550°C três cadinhos de porcelana. Uma vez arrefecidas, pesou-se rigorosamente uma certa quantidade de lama que foi calcinada em estufa a 550°C. A lama foi novamente pesada após arrefecimento em exsiccador. A determinação foi feita três vezes. Existiam 3 ensaios.

☞ Dados registados, Cálculos e Resultados

Uma vez determinadas as massas do cadinho vazio, do cadinho com amostra, antes e depois da calcinação, pode-se recorrer às seguintes equações para calcular:

$$\text{massa da amostra} = \text{massa}_{\text{cadinho+amostra antes calcinação}} - \text{massa}_{\text{cadinho}} \quad (11)$$

$$\text{massa de sólidos voláteis} = \text{massa}_{\text{cadinho+amostra antes calcinação}} - \text{massa}_{\text{cadinho+amostra depois calcinação}} \quad (12)$$

$$\text{percentagem de sólidos voláteis} = \frac{\text{massa de sólidos voláteis}}{\text{massa da amostra}} \times 100\% \quad (13)$$

Tabela 4- Resultados da pesagem das amostras e determinação do teor em sólidos voláteis

Massa do cadinho vazio (g)	Massa cadinho+amostra antes da calcinação (g)	Massa cadinho+amostra depois da calcinação (g)	Massa da amostra (g)	Massa de sólidos voláteis (g)	Percentagem de sólidos voláteis (%)
28.6339	34.0998	32.3825	5.4659	1.7173	31.42
24.3100	27.3019	26.3659	2.9919	0.9360	31.28
25.2669	28.5806	27.5656	3.3137	1.015	30.63
			Média	1.2228	31.11 %

4.2.2. Determinação do teor de metais

Para poder determinar a concentração em metais, é necessário submeter a lama a uma **digestão** prévia **com água régia** para garantir que a totalidade dos metais estejam solubilizados. O sobrenadante é filtrado e analisado por **espectrometria de absorção atômica**. Os metais efectivamente determinados foram o alumínio, o ferro, o manganês, o zinco, o cádmio, o chumbo, o cobre, o crómio e o níquel.

DIGESTÃO DAS AMOSTRAS

Procedimento Experimental

O método usado para a determinação dos metais supracitados é uma adaptação de várias referências [10, 11, 17, 18]. Os relatórios dos trabalhos realizados anteriormente nesta área sob a orientação do Dr. Boaventura, foram de grande préstimo sobretudo por fornecerem uma ideia prévia das condições a utilizar e dos problemas que poderiam surgir ao longo da análise.

Este é o método habitualmente seguido no laboratório de poluição da FEUP para este tipo de determinações e encontrava-se descrito nos documentos de apoio disponíveis no laboratório.

Os passos principais do procedimento são:

- Lavar cuidadosamente todo o material de vidro e o filtro com ácido nítrico quente a 20% v/v e passar por água destilada;
- Transferir cerca de 2,5 g de lama para dois tubos de digestão e anotar a massa exacta que foi introduzida em cada um dos tubos;
- Na *botte*, adicionar 5mL de água destilada, 12 mL de HCl e 4 mL de HNO₃ a cada uma das amostras e também dentro de 2 tubos limpos vazios que servirão de branco. Colocar todos os tubos no digestor a 140°C durante 2 horas;
- Deixar arrefecer, agitar e filtrar com conjunto de filtração por vácuo e usando um filtro de membrana;
- Diluir a 50 mL tendo o cuidado de passar água pelos tubos de digestão e pelo funil do conjunto de filtração. Recolher essas águas de lavagem.

ESPECTROMETRIA DA ABSORÇÃO ATÓMICA

Esta técnica pressupõe a determinação prévia de uma recta de calibração com soluções padrão do metal em análise. Neste caso, não foi necessário preparar quase nenhum padrão porque já existiam todos no laboratório. Ocasionalmente, foi necessário diluir padrões para baixar a gama tendo sido também necessário preparar mais quantidade dos padrões mais usados (alumínio, ferro e manganês).

O espectrofotómetro de Absorção Atómica usado era de feixe duplo, GBC modelo 902. No manual do aparelho encontravam-se especificados os valores dos parâmetros reguláveis conforme o metal em questão, que reportaremos na Tabela 5 para os metais analisados.

O espectrofotómetro foi ainda programado de modo a que cada valor apresentado fosse a média de 4 leituras internas. Mesmo com esta programação, teve-se sempre o cuidado de verificar a plausibilidade dos valores apresentados, só se registando um valor

que se mantivesse aproximadamente constante após várias leituras ($\pm 0,002$). Quando essas condições se verificassem, procedia-se manualmente à média de 4 valores, ou seja ficando na realidade com a média de $4 \times 4 = 16$ leituras.

Tabela 5- Parâmetros do espectrofotómetro ajustáveis conforme o metal [19]

Metal	Tipo de Chama	Comprimento de onda (nm)	Abertura de fenda (nm)	Corrente (mA)	Gama óptima (ppm)	Sensibilidade ($\mu\text{g/mL}$)
Al	N ₂ O – Acetileno	396,2	0,5	10,0	25 – 110	0,55
Fe	Ar – Acetileno Chama oxidante	248,3	0,2	7,0	2 – 9	0,05
Mn	Ar – Acetileno Chama estequiométrica	279,5	0,2	5,0	1 - 3,6	0,02
Zn	Ar – Acetileno Chama oxidante	213,9	0,5	5,0	0,4 - 1,5	0,008
Cd	Ar – Acetileno Chama oxidante	228,8	0,5	3,0	0,2 - 1,8	0,009
Pb	Ar – Acetileno Chama oxidante	217,0	1,0	5,0	2,5 - 20	0,06
Cu	Ar – Acetileno Chama oxidante	324,7	0,5	3,0	1 - 5	0,025
Cr	Ar – Acetileno Chama redutora	357,9	0,2	6,0	2 - 15	0,05
Ni	Ar – Acetileno Chama oxidante	232,0	0,2	4,0	1,8 - 8	1,5

Dados registados, Cálculos e Resultados

Tabela 6- Massas de lama seca submetida à digestão

Amostra	Massa de lama seca (g)
Amostra 1	2,5082
Amostra 2	2,4988

Como já foi referido no procedimento experimental, as duas amostras foram diluídas a 50 mL porém, atendendo à gama óptima de leituras do espectrofotómetro, para a determinação de alguns metais indicados oportunamente, foi necessário proceder a diluições suplementares. Os brancos também eram para ser diluídos a 50 mL porém na preparação do branco 2 passou-se a marca do balão volumétrico optando por diluir a 100 mL este padrão.

(Cálculos)

A concentração da lama num dado metal (metal X) é calculada da seguinte forma:

Determinada a recta de calibração com as soluções padrão, há que medir a absorvância das amostras e dos brancos e subtrair a absorvância do branco a cada um dos valores de absorvância das amostras. Por causa dos diferentes volumes dos dois brancos, o valor a retirar terá de ser a média ponderada das absorvâncias dos dois brancos (eq. 4).

$$Abs_{branco} = \frac{\left(\frac{Abs_{branco\ 1}}{2} + Abs_{branco\ 2} \right)}{2} \quad (14)$$

Tendo o valor de absorvância da amostra (já descontada), calcula-se pela recta de calibração a concentração em ppm que existiria na lama se não tivesse sido diluída. Este valor terá de ser multiplicado não só pelo valor da diluição para 50 mL da lama digerida mas também pela diluição posterior, necessária para que a amostra ficasse incluída na gama óptima de leitura do espectrofotómetro.

Uma vez consideradas todas estas diluições tem-se a massa do metal em questão que se encontrava na lama inicial. Dividindo este valor pela massa de lama tomada como amostra e multiplicando o resultado por 100, calcula-se a percentagem do metal X na lama. O cálculo do teor em ppm é obtido pela divisão da massa do metal X em mg pela massa da amostra inicial em kg.

De uma forma mais simplificada, pode-se representar estes cálculos pelas seguintes fórmulas:

$$\text{Concentração (ppm = mg de metal por kg de lama)} = \frac{C(\text{ppm}) \times \text{Diluição} \times 50 \times 10^{-3} (L)}{m(\text{lama sec a, kg})}$$

15)

$$\text{Concentração (\% m / m)} = \frac{C(\text{ppm}) \times \text{Diluição} \times 50 \times 10^{-3} (L)}{m(\text{lama sec a, mg})} \quad (16)$$

em que C(ppm) é a concentração determinada por substituição da absorvância das amostras corrigida, em **mg Zn/L**.

Resultados

Tabela 7- determinação do teor e percentagem da lama em ALUMÍNIO

		Absorvância	ALUMÍNIO		
Concentração da solução padrão	0 ppm	0.000			
	2 ppm	0.009			
	10 ppm	0.045			
	20 ppm	0.089			
	40 ppm	0.169			
	50 ppm	0.208			
Análise da amostra	Branco 1	0.035	Diluição	Concentração	
	Branco 2	0.005	250	ppm	%
	Amostra 1	0.136	250	154397.52	15.44
	Amostra 2	0.134	Média	152575.50	15.26
				153486.51	15.35

Tabela 8. Determinação do teor e percentagem da lama em FERRO

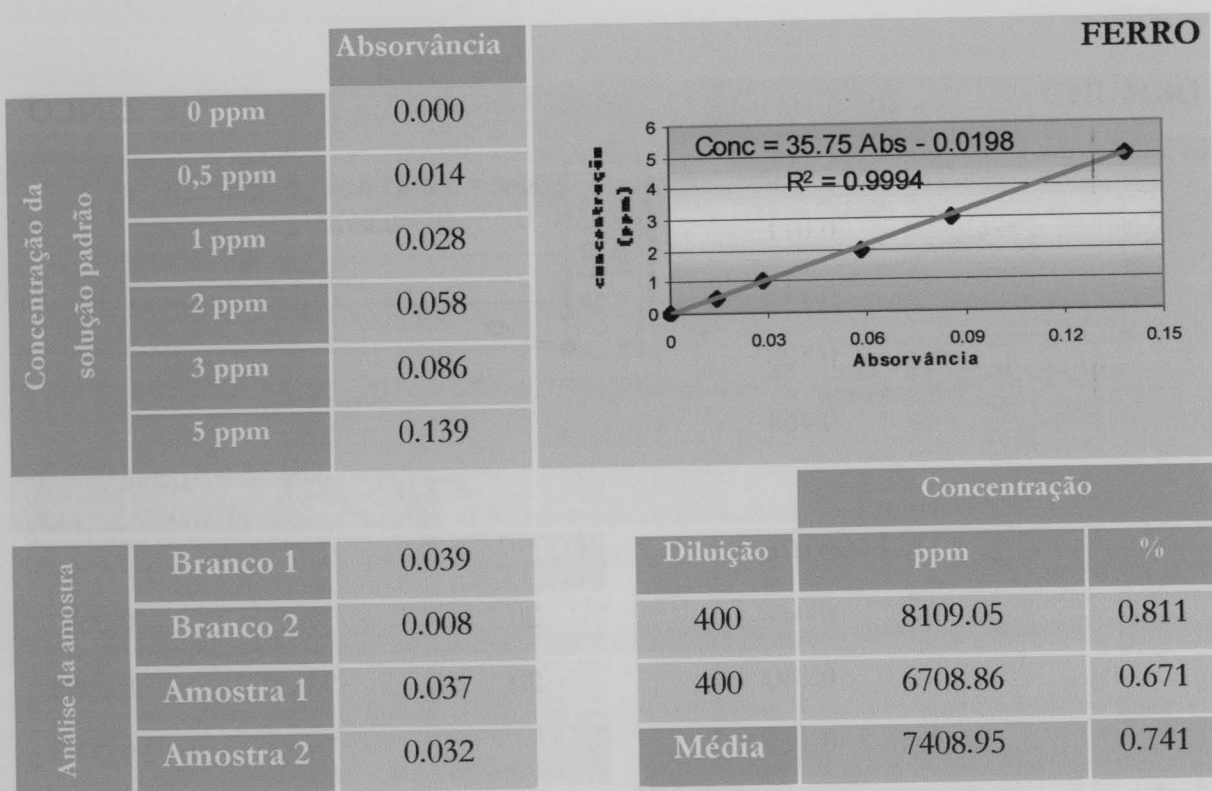


Tabela 9- Determinação do teor e percentagem da lama em MANGANÊS

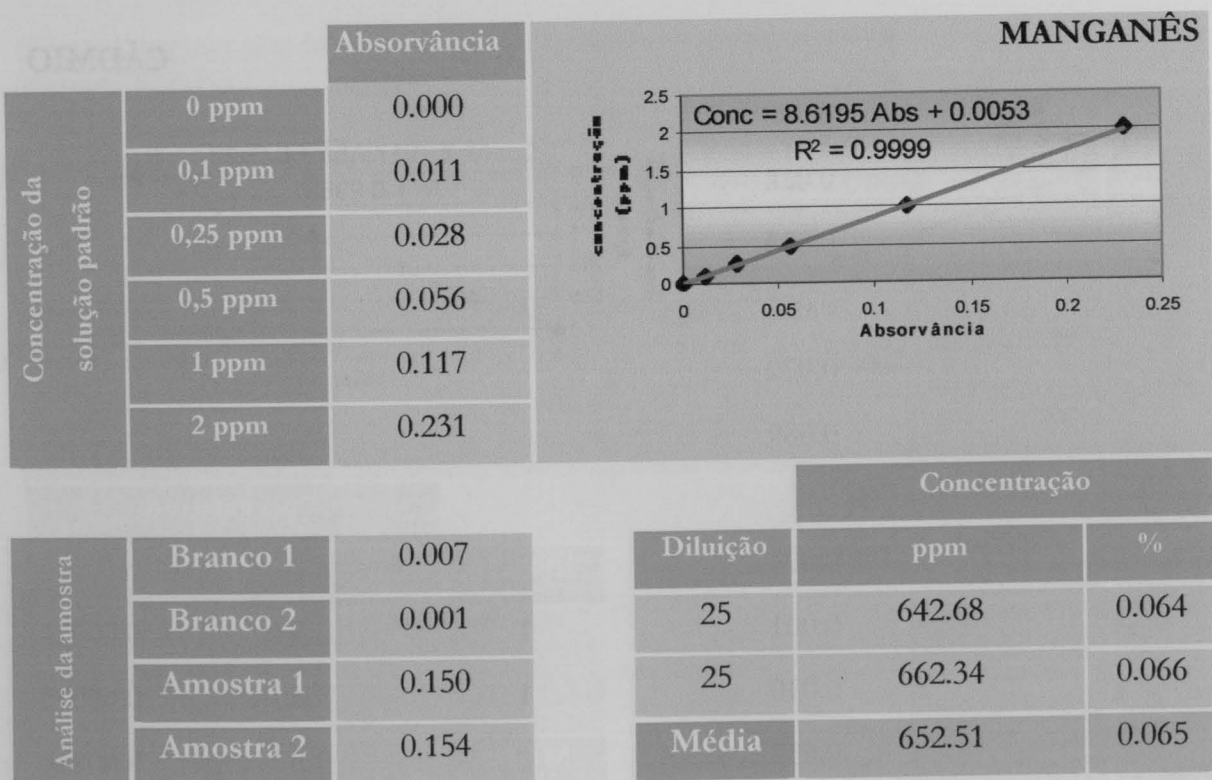


Tabela 10- Determinação do teor e percentagem da lama em ZINCO

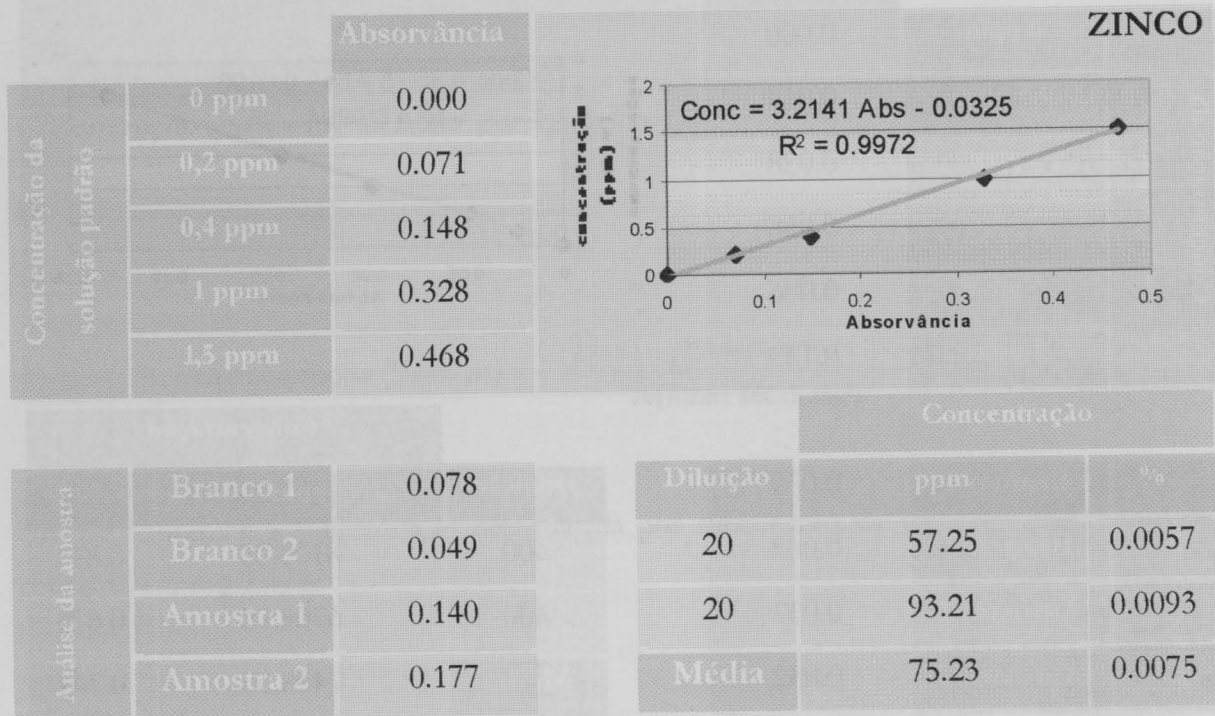


Tabela 11- Determinação do teor e percentagem da lama em CÁDMIO

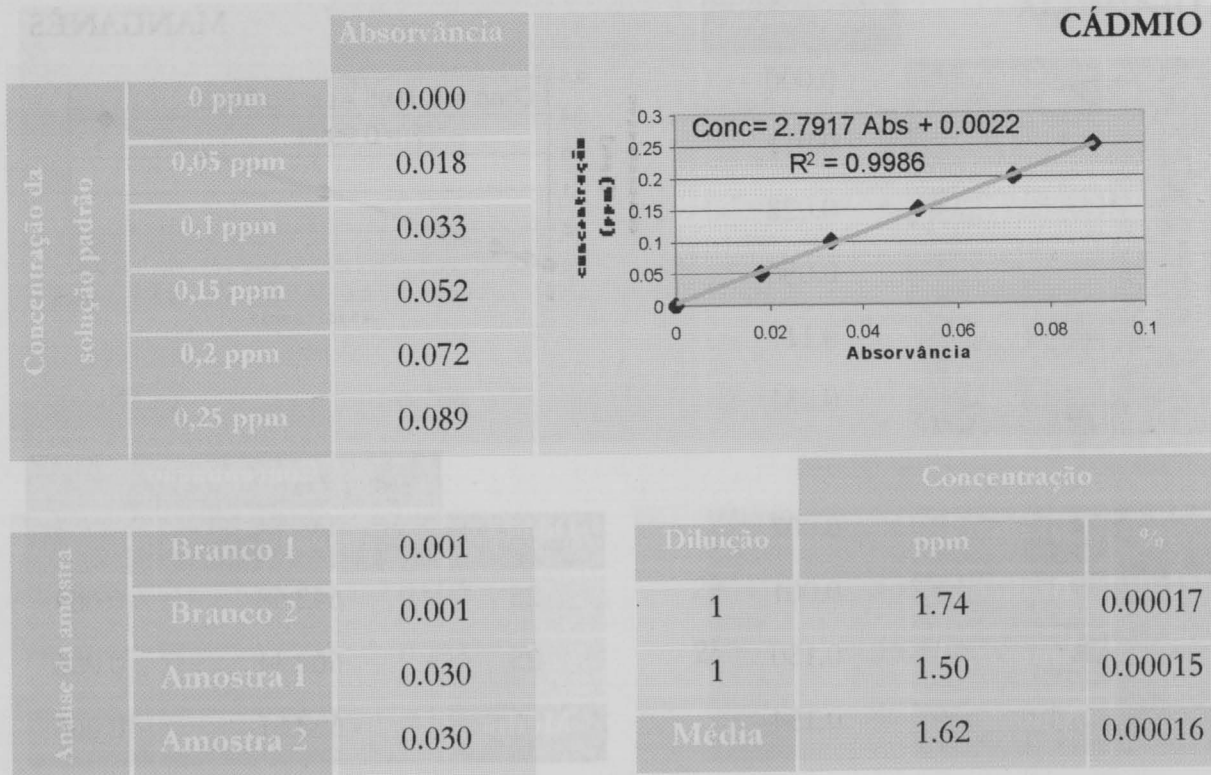


Tabela 12 - Determinação do teor e percentagem da lama em CHUMBO

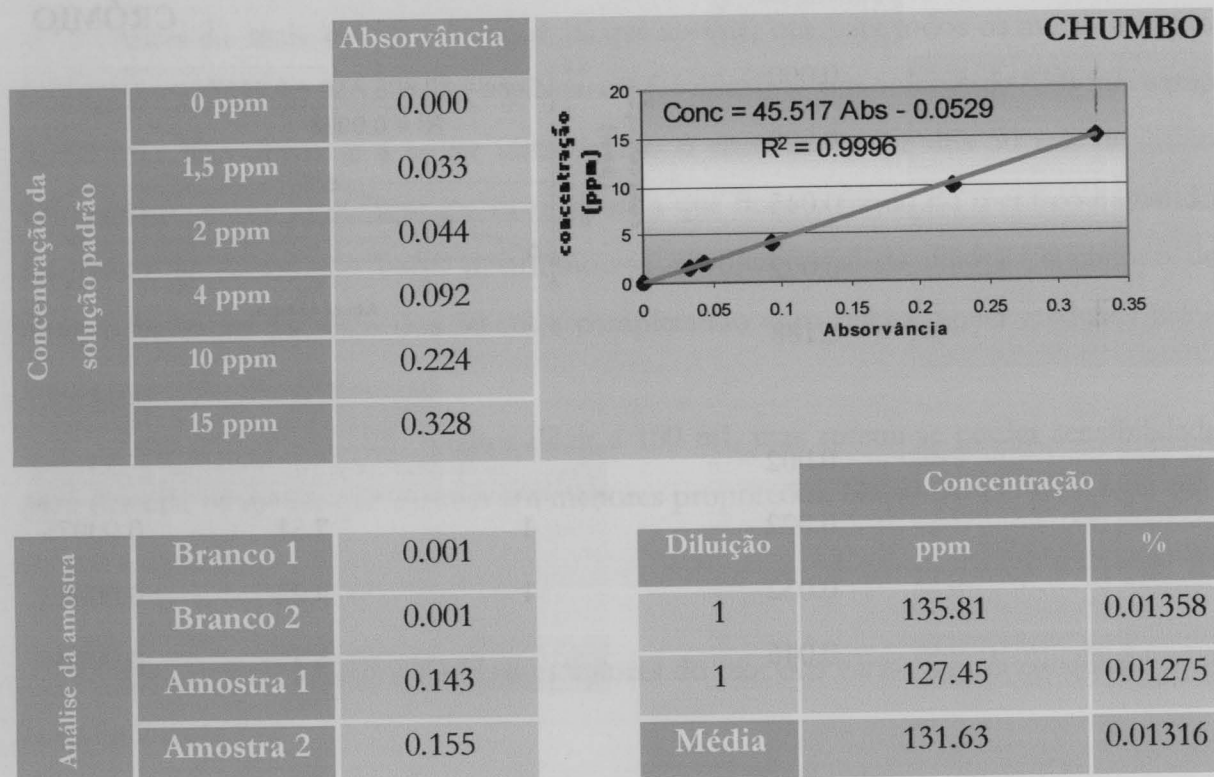


Tabela 13 - Determinação do teor e percentagem da lama em COBRE

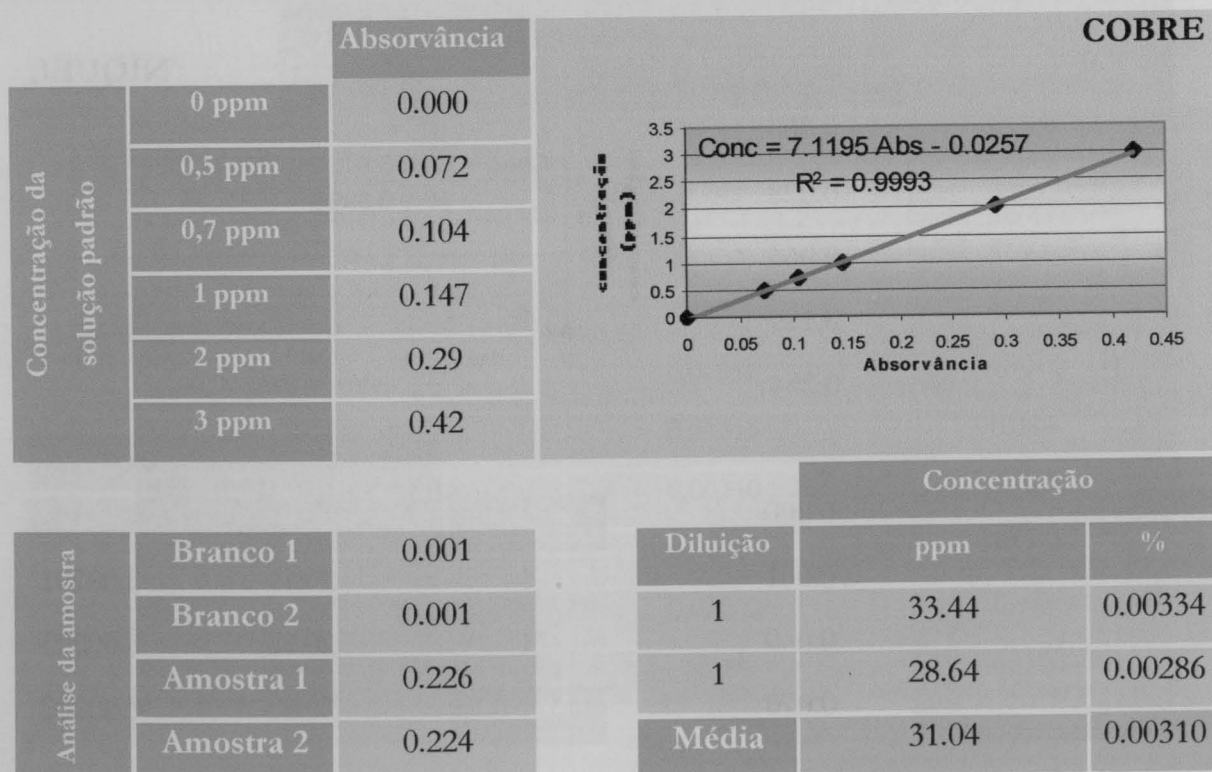


Tabela 14 - Determinação do teor e percentagem da lama em CRÓMIO

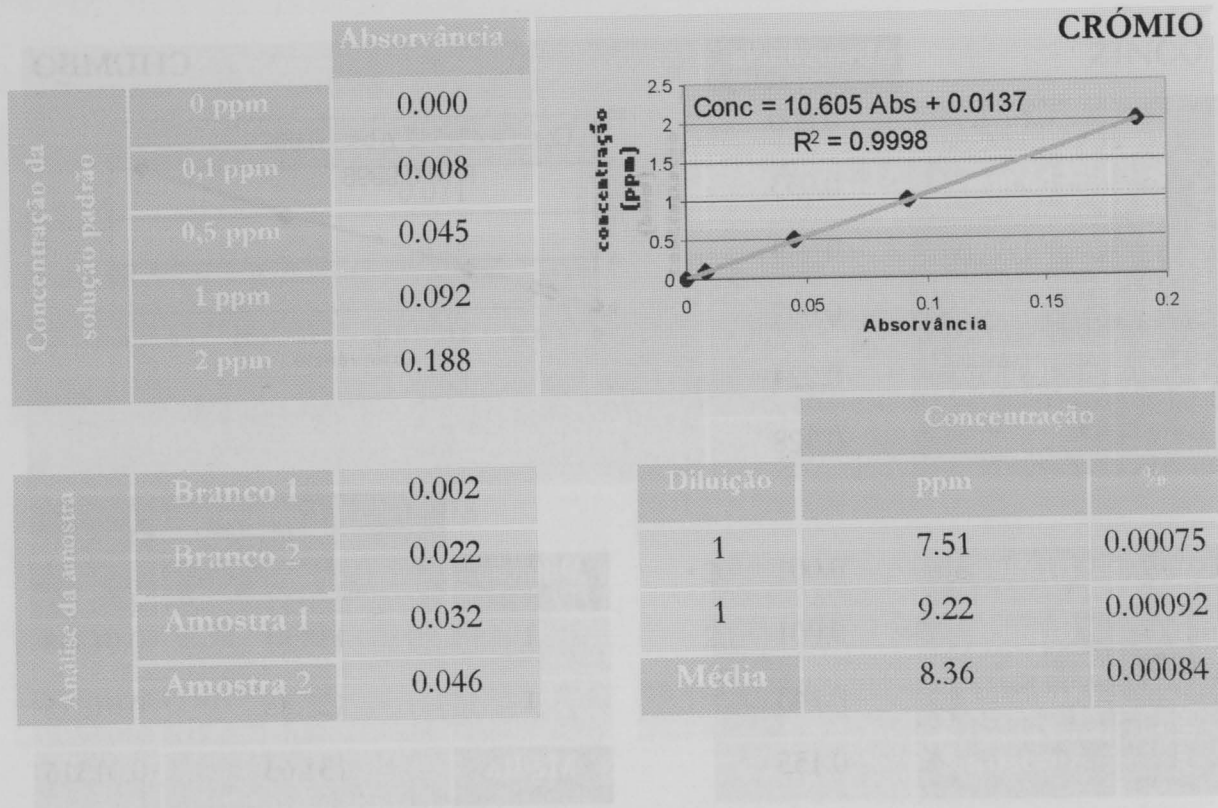
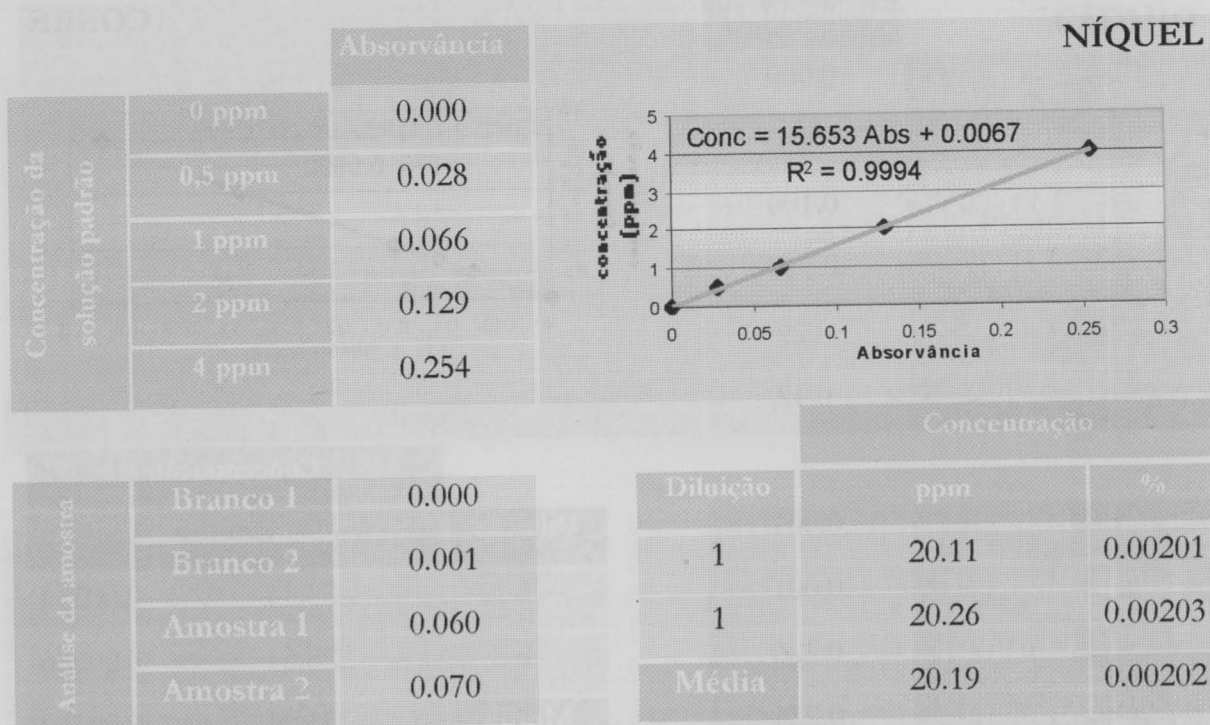


Tabela 15 - Determinação do teor e percentagem da lama em NÍQUEL



☞ Discussão

Antes de mais, em prol do rigor, há que apontar que para todos os metais excepto o alumínio, o ferro e o manganês, a amostra 2 foi diluída a um volume de 53,8 mL e não de 50 mL. Isto deveu-se a se ter ultrapassado o risco indicador dos 50 mL do balão volumétrico. Assim, decidiu-se marcar a altura a que ficou o fundo do menisco e quando finalmente se esvaziou o balão determinou-se o volume real da diluição enchendo de novo o balão até ao traço dos 50 ml e completando com micro pipeta graduada até à marca que tínhamos feito.

Sabe-se que teria sido melhor diluir a 100 mL mas receou-se perder sensibilidade para detectar os metais que existem em menores proporções. Na verdade o ideal teria sido repetir a digestão.

De qualquer forma, resume-se os valores do teor dos vários metais encontrados na lama na Tabela 16

Tabela 16 –Quadro-resumo do teor da lama nos vários metais

	Concentração		Percentagem na base metálica (%)
	Ppm	%	
Al	153486,51	15,35	93,75
Fe	7408,95	0,741	4,53
Mn	652,51	0,065	0,40
Zn	75,23	0,0075	0,049
Cd	1,62	0,00016	0,0010
Pb	131,63	0,01316	0,084
Cu	31,04	0,00310	0,020
Cr	8,36	0,00084	0,0054
Ni	20,19	0,00202	0,013
TOTAL	161816,04	16,18	98,85

Como se pode ver, o alumínio é o metal que se encontra em maior proporção representando quase 94 % dos metais contidos na lama. Logo a seguir vem o ferro que não chega aos 5 % e o manganês que nem 0,5% perfaz. Comparados com estes três metais, os outros aparecem em quantidades meramente vestigiais pois quando considerados em conjunto representam, apenas 1,72% dos metais analisados e 0,0268% da lama inicial. Embora esta não seja desculpa suficiente para serem completamente esquecidos quando se tratar de encaminhar as lamas para o seu destino final, neste trabalho, não voltarão a ser analisados focando-se apenas os metais presentes em maiores quantidades: o alumínio, o ferro e o manganês.

Note-se de passagem que um teor de alumínio de 15,35% é um valor bastante elevado. No entanto, após ponderação do facto com o Dr Boaventura, acredita-se que este teor reflecta o facto das lamas terem sido recolhidas pouco depois dos testes iniciais de arranque e que por isso possa conter mais alumínio que o que conterão as lamas agora que a ETA está em funcionamento normal.

Também será curioso verificar que a soma das percentagens na base metálica não perfaz um total de 100%. Isto acontece porque os valores indicados para o Al, o Fe e o Mn não correspondem nem à mesma amostra de lama nem sequer foram lidos no mesmo dia. Sendo leituras efectuadas em vários dias, é de se esperar que tenha sido com o aparelho calibrado de maneira não muito, mas inevitavelmente diferente.

Esta diferença de condições surgiu porque, após análise da primeira série de ensaios de pH (ver secção 4.3.1), verificou-se que os resultados indicavam valores de extracção superiores a 100%. Perante tais incongruências, resolveu-se repetir as leituras dos ensaios que claramente continham erros de leitura. Não se tendo notado grandes melhorias, resolveu-se repetir toda a série de ensaios de pH porém continuavam a existir resultados anormalmente elevados. Foi-se melhorando a técnica experimental, anotando os volumes de ácidos adicionados exactos (cálculo do volume correspondente às gotas adicionadas) e insistindo ainda mais na lavagem do material usado. Repetiram-se três vezes os ensaios experimentais até que se pôs a hipótese do problema estar na determinação do teor de alumínio da lama. Assim, repetiu-se a digestão da lama e

analisou-se o sobrenadante quanto ao três metais principais tendo obtido os resultados apresentados nas tabelas 4 a 6. Com as percentagens determinadas nesta nova digestão da lama, os resultados dos ensaios de pH já não apresentam percentagens incongruentes por isso aceitaram-se estes valores como os verdadeiros.

Assim, não é de todo de admirar que a soma das percentagens relativas dos teores de metais não perfaçam uma soma de 100% pois estas são leituras feitas em condições diferentes. Não se repetiu a caracterização dos outros metais pois na altura, em reunião com o coordenador da FEUP (Dr. Rui Boaventura) pareceu mais importante avançar com o resto do plano de estudos (optimização dos restantes parâmetros) que entretanto tinha sofrido um grande atraso.

Finalmente, apontar-se-á o teor das lamas da ETA de Lever em matéria orgânica (concentração de Carbono Orgânico Total) gentilmente determinado pelo Departamento de Engenharia Metalúrgica da FEUP e que foi de **98,47 mg de C/g de lama**.

4.3. OPTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS

A segunda parte do nosso estudo consistiu na determinação das condições que optimizam a extracção do alumínio das lamas.

Procedimento Experimental

Para cada ensaio, foi pesada rigorosamente para os frascos de vidro uma quantidade de lama tal que com cerca de 100 ml de água ficasse com a densidade de polpa (massa de lama seca (g) por 100 ml de água) desejada. A balança utilizada foi uma balança analítica (apresentação de 4 casas decimais), Mettler AE 260 DeltaRange. Depois da pesagem, colocava-se uma barra magnética no frasco, adicionava-se 100 ml de água destilada e iniciava-se a agitação. Logo a seguir, procedia-se ao acerto do pH para o valor pretendido com H_2SO_4 ou NaOH.

Para as acidificações, adicionaram-se gotas de H_2SO_4 de concentração 95-97%. Nas alcalinizações, já se encontraram muitos mais problemas pois as soluções de NaOH disponíveis no laboratório não permitiam chegar a valores superiores a $pH \cong 11,5$. Ainda se tentou a dissolução directa de pastilhas de NaOH na solução porém esta solução não foi de todo satisfatória por não permitir dosear tão bem a quantidade adicionada. Assim, decidiu-se preparar 200 ml de uma solução muito concentrada (1kg de NaOH em pastilhas por litro!). Infelizmente, mesmo com agitação constante, não se conseguiu dissolver toda a soda estimando-se que tenham ficado cerca de 10g de NaOH no fundo do balão onde se preparou a solução. Calcula-se assim, que a solução obtida teria uma concentração aproximada de 950 g /L. Com esta nova solução, já se conseguiram valores de pH superiores, mas nunca acima dos 12,67.

No início de cada série de ensaios, tinha-se o cuidado de calibrar o medidor de pH (WTW Sentix 50, medidor portátil). Os ensaios foram realizados sob agitação constante de modo a aumentar a superfície de contacto entre a lama e a solução e completar a dissolução dos componentes metálicos em estudo. Para garantir a reprodutibilidade das condições, todos os ensaios foram realizados numa placa de agitação magnética (Kika

Labortechnik) regulada para a mesma velocidade de agitação (posição 5), com barras magnéticas do mesmo tamanho.

Durante o período de agitação dos ensaios, foi necessário medir e acertar periodicamente o pH da solução, tomando sempre nota do número de gotas suplementares adicionadas.

Findo o tempo de agitação, permitia-se a sedimentação da lama na solução durante um certo tempo fixo e media-se o pH final do sobrenadante. Considera-se esse valor de pH como aquele a que ocorreu a extracção.

Finalmente, retirava-se entre 30 e 50 ml do sobrenadante e filtrava-se por vácuo com filtros de membrana de nitrato de celulose com porosidade de $0,45\mu\text{m}$.

Para os ensaios realizados a pH extremos, a extracção foi de tal modo eficiente que tornou-se necessário diluir as soluções antes da filtração que de outro modo seria demasiado demorada.

Uma vez filtrado, procedia-se à determinação dos teores de alumínio, ferro e manganês no sobrenadante tendo usado para o efeito o mesmo espectrofotómetro de absorção atómica que para a caracterização da lama e com os parâmetros indicados na Tabela 5. Adicionalmente, media-se o teor em carbono orgânico total em cada um dos sobrenadantes.

O procedimento foi em tudo semelhante no estudo dos quatro efeitos pH, tempo de agitação, tempo de sedimentação e densidade de polpa pelo que só se irá referir em cada subsecção a gama de variação do parâmetro em questão assim como os valores dos parâmetros fixos nesses ensaios. Também os cálculos conducentes aos resultados apresentados são semelhantes para cada uma das optimizações. Sendo assim, decidiu-se que tanto os dados experimentais como os cálculos e resultados intermédios referentes à optimização dos parâmetros seriam apresentados em apêndice. Deste modo, pretende-se evitar a apresentação de várias e extensas tabelas dando ênfase aos resultados em si e à sua discussão.

4.3.1. EFEITO DE pH

O primeiro parâmetro avaliado foi o pH da solução. Efectuaram-se ensaios a valores de pH entre 0,46 e 12,67, com os outros três parâmetros fixos em: densidade de polpa de 2,0 g de lama /100 ml de solução, tempo de agitação de 90 minutos e tempo de sedimentação de 45 minutos.

Os dados experimentais e os cálculos encontram-se apresentados em Apêndice.

Resultados

Figura 9 - Variação da extracção de Al conseguida conforme o pH para $t_{agitação} = 90 \text{ min}$, $t_{sedimentação} = 45 \text{ min}$ e densidade de polpa $\cong 2 \text{ g de lama} / 100 \text{ mL de solução}$

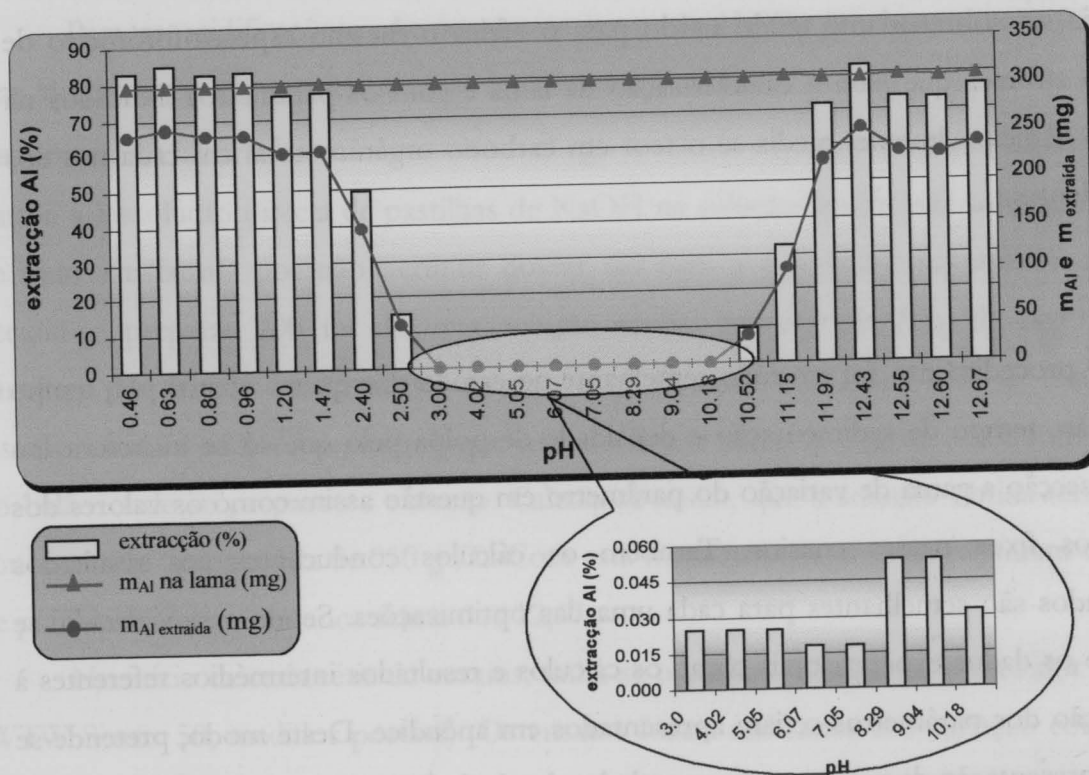


Figura 10 - Variação da extracção de Fe conseguida conforme o pH para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução

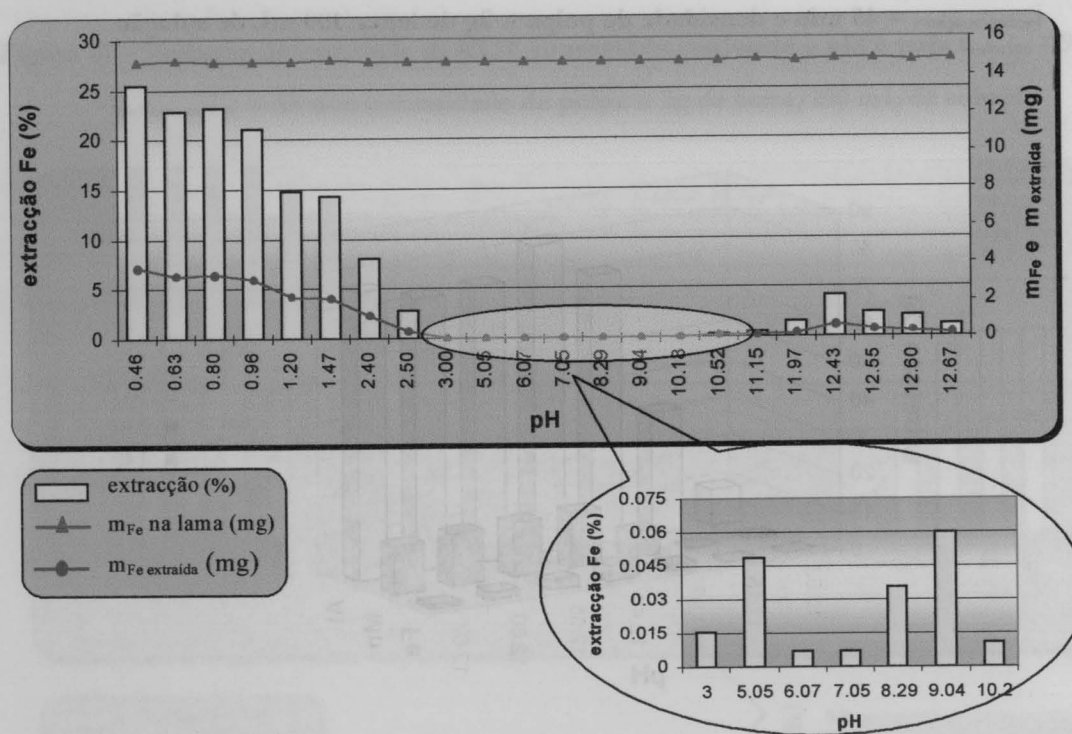


Figura 11 - Variação da extracção de Mn conseguida conforme o pH para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução

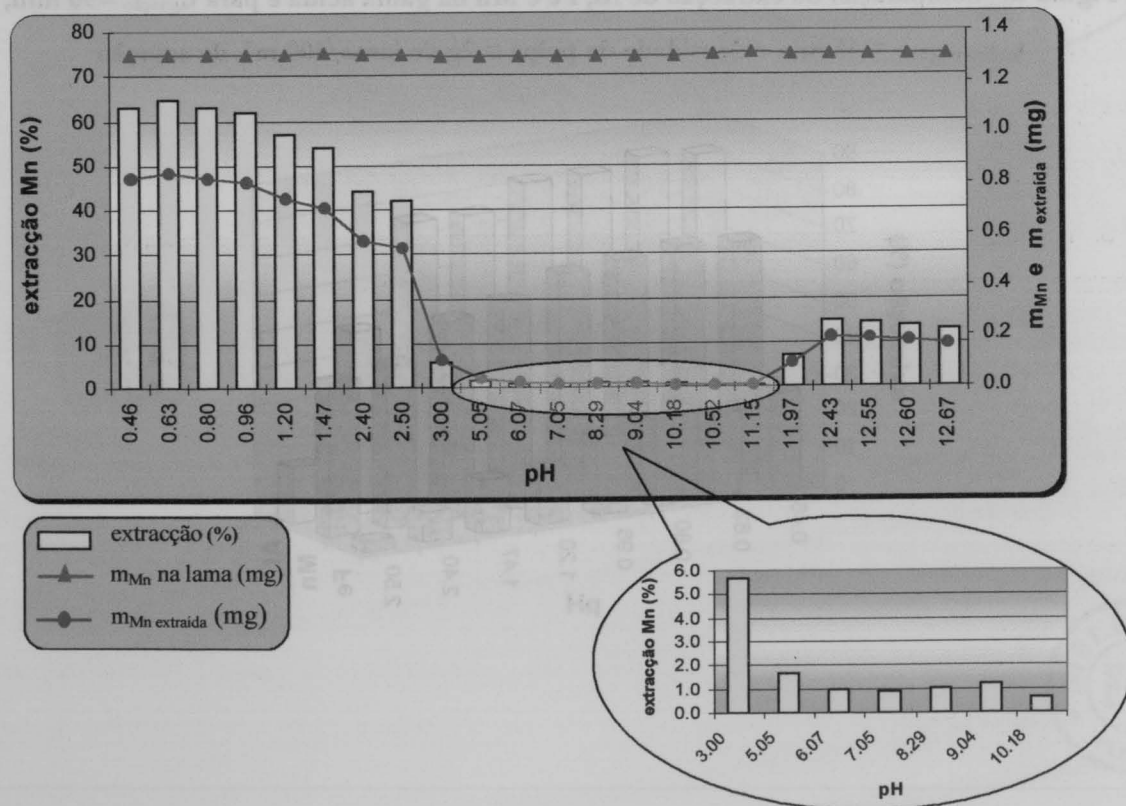


Figura 12- Comparação da extracção de Al, Fe Mn na gama alcalina e para $t_{agitação} = 90$ min, $t_{sedimentação} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução

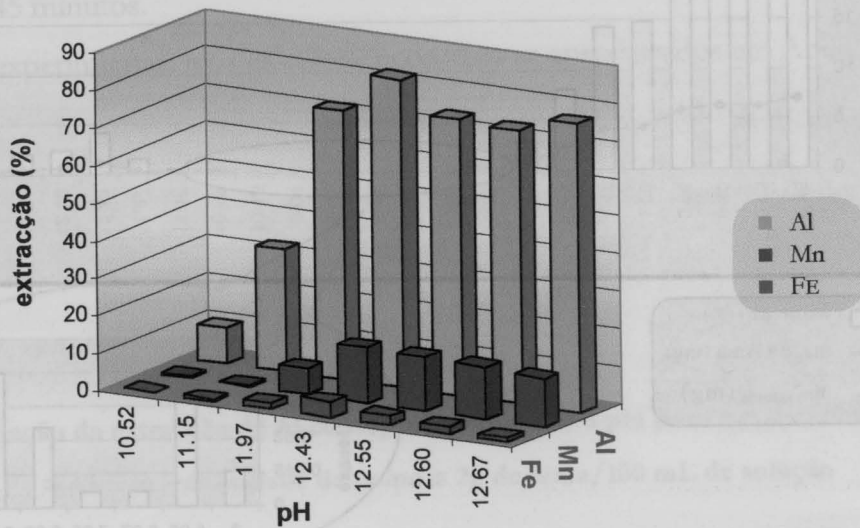


Figura 13- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida e para $t_{agitação} = 90$ min, $t_{sedimentação} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução

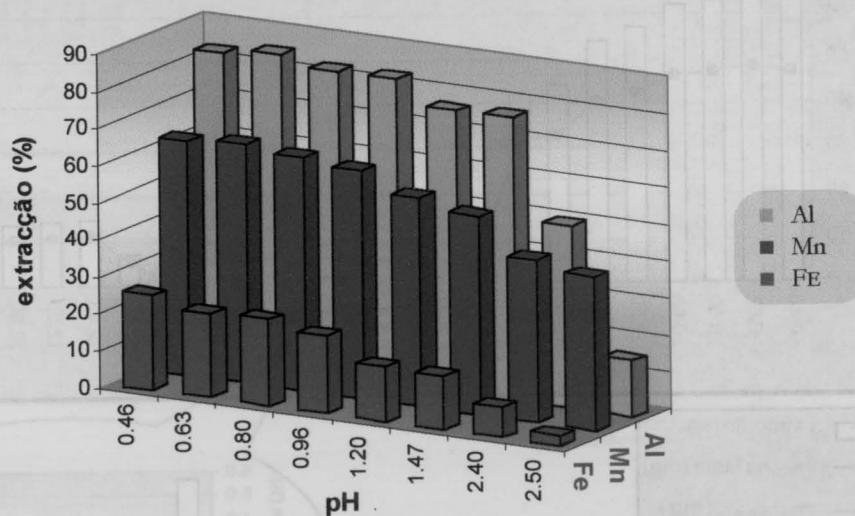
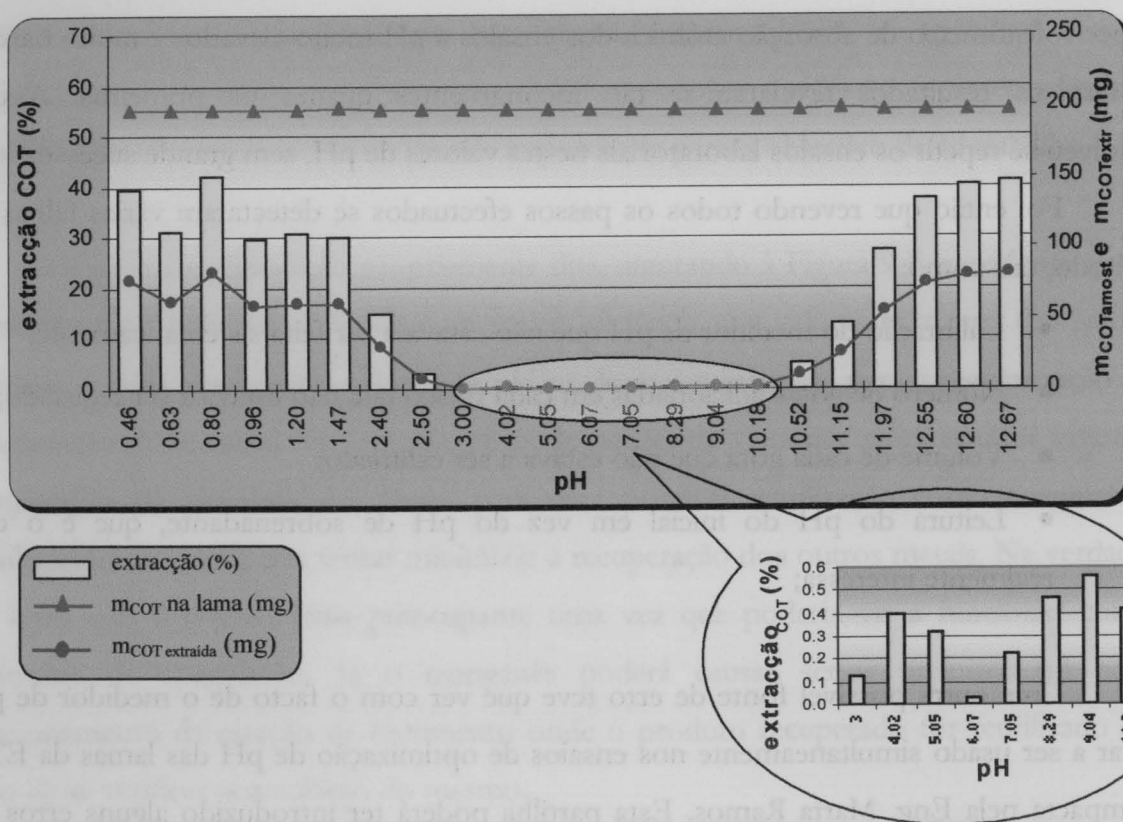


Figura 14 – Variação da extração de COT conseguida conforme o pH e para $t_{agitação} = 90$ min, $t_{sedimentação} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução



Discussão dos Resultados

Para obter estes resultados foram realizadas ao todo 3 séries de ensaios.

A primeira série varria toda a gama de pH porém apresentava resultados perfeitamente disparatados nos extremos da gama. Repetiram-se as leituras no espectrofotómetro de absorção atómica dos ensaios a pH muito elevados e muito baixos. Porém os resultados revelaram-se tão incongruentes quanto os primeiros. Assim, resolveu-se repetir os ensaios laboratoriais nestes valores de pH, sem grande sucesso.

Foi então que revendo todos os passos efectuados se detectaram várias falhas de método, tais como:

- Calibração do medidor de pH que não estava a ser feita sistematicamente;
- Número de gotas adicionadas em cada frasco que não estava a ser registado;
- Volume de cada gota que não estava a ser estimado;
- Leitura do pH do inicial em vez do pH de sobrenadante, que é o que realmente interessa;

Uma outra possível fonte de erro teve que ver com o facto de o medidor de pH estar a ser usado simultaneamente nos ensaios de optimização de pH das lamas da ETA compacta pela Eng. Marta Ramos. Esta partilha poderá ter introduzido alguns erros de leitura uma vez que o medidor foi por vezes forçado a ler alternadamente valores extremos da gama alcalina e da gama ácida. Submetido a estas variações bruscas de pH entre leituras sucessivas, notou-se que o medidor tinha dificuldade em estabilizar antes de apresentar um valor e temeu-se inclusive que se estivesse a descalibrar o aparelho. Assim, decidiu-se que, quando fosse de prever uma mudança radical no pH da próxima solução a medir, se iria passar o eléctrodo do medidor por água destilada após as leituras e deixá-lo de antemão a repousar numa solução fortemente ácida ou alcalina, no mesmo extremo da gama a que seria exposto na leitura seguinte. Com este procedimento, esperava-se que o medidor tivesse mais tempo para estabilizar possibilitando leituras mais exactas.

Corrigidas as falhas, obtiveram-se valores mais aceitáveis para pH acima de 10,5 e abaixo de 2,5. Os resultados apresentados neste relatório respeitantes à gama de pH intermédia, foram determinados na primeira série de ensaios.

Note-se que os valores intermédios de pH são inferiores aos dos extremos por vezes em várias ordens de grandeza. Nestas condições uma pequena variação nas milésimas de absorvância das leituras (ver tabelas correspondentes em apêndice) chegou para causar as variações nas extracções e concentrações que estão representadas nas figuras acima não tendo portanto grande importância para o objectivo deste trabalho.

Quanto à optimização propriamente dita, atentando à Figura 9 fica evidente que a extracção de alumínio é realizada com maior eficiência nos valores extremos das gamas alcalinas e ácida sendo estes valores de pH os de maior interesse para a maximização da recuperação deste metal. Porém, não se pode perder de vista que estes estudos visam a recuperação do alumínio das lamas para uma possível reutilização como coagulante. Sendo assim, há ainda que tentar minimizar a recuperação dos outros metais. Na verdade, o ferro não é o caso mais preocupante uma vez que poderia vir a funcionar como adjuvante de coagulação. Já o manganês poderá causar sérios prejuízos ao bom funcionamento da estação de tratamento onde o produto recuperado for reutilizado no caso de se verificar acumulação do mesmo.

Por inspecção gráfica da Figura 12, comprova-se que a extracção por alcalinização é aquela que melhor preenche os objectivos propostos pois embora se consigam níveis de extracção de alumínio superiores a 70%, a extracção do manganês não chega aos 15 % e a do ferro fica pelos 5 % (Figura 13). Assim, sem sombra de dúvidas, esta será a gama de pH óptima. Porém, não se vai desde já excluir a análise do comportamento da lama em meios ácidos e procurar-se-á **optimizar o tempo de agitação a pH entre 12 e 12,5** mas também **entre 0,6 e 0,9**. Não se escolheram as condições mais rigorosas porque a sua implementação numa estação de tratamento real traria custos tão avultosos (nas grandes quantidades de ácido ou base a adicionar) que o aumento conseguido na extracção nunca seria suficiente para contrabalançar tal despesa. Além do mais, verificou-se (laboratorialmente) que estes valores de pH são muito mais fáceis de manter constantes.

Refira-se agora que o ensaio que se encontra indicado a $\text{pH}=12,43$ quebra a tendência suave de aumento da extracção com o pH . Segundo os resultados apresentados, assistir-se-ia a um aumento pronunciado da extracção de alumínio conseguida ao passar de pH 11,97 a 12,43 porém, aumentando um pouco mais o pH até 12,55 já a extracção sofreria um ligeiro decréscimo. Uma vez que este comportamento anómalo se verifica também na análise do ferro e manganês, suspeita-se que esse ensaio tenha sido realizado na realidade a um pH superior (talvez até o mais elevado de todos os ensaios). Como explicação da ocorrência, avança-se a possibilidade de não se ter dado tempo suficiente para o medidor de pH estabilizar convenientemente e chegar a ler o pH real da solução.

Finalmente, a análise do carbono orgânico total (COT) mostra que à medida que se leva o pH para um dos extremos da gama, a concentração em COT vai sempre aumentando. Então, nas condições de pH escolhidas, é de prever que se vá também remover grandes quantidades de matéria orgânica.

4.3.2. Efeito do Tempo de Agitação

Como já foi referido, o efeito do tempo de agitação foi estudado para $12 < \text{pH} < 12,5$ assim como no intervalo $0,6 < \text{pH} < 0,9$. Os ensaios continuaram a ser realizados a densidade de polpa de cerca de 2g/100 mL de solução e com um tempo de sedimentação de 45 minutos.

Em comparação com o procedimento descrito para a optimização do pH, as únicas diferenças neste estudo teve que ver com o acerto inicial do pH. Como na série anterior já se tinha determinado a quantidade de ácido necessária para se obter um pH na gama pretendida, a totalidade do ácido era adicionada logo no início do ensaio.

Os cálculos e os resultados intermédios do estudo do efeito do tempo de agitação encontram-se apresentados em apêndice.

Resultados

Figura 15 - Variação da extracção de Al com o tempo de agitação para $pH_{\text{médio}}=0,76$, $t_{\text{sedimentação}}=45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

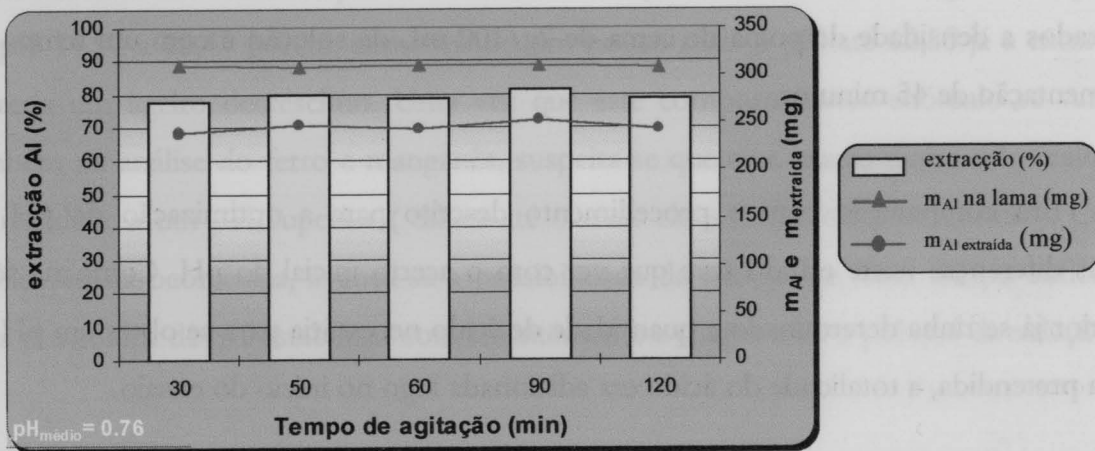


Figura 16 - Variação da extracção de Fe com o tempo de agitação para $pH_{\text{médio}}=0,76$, $t_{\text{sedimentação}}=45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

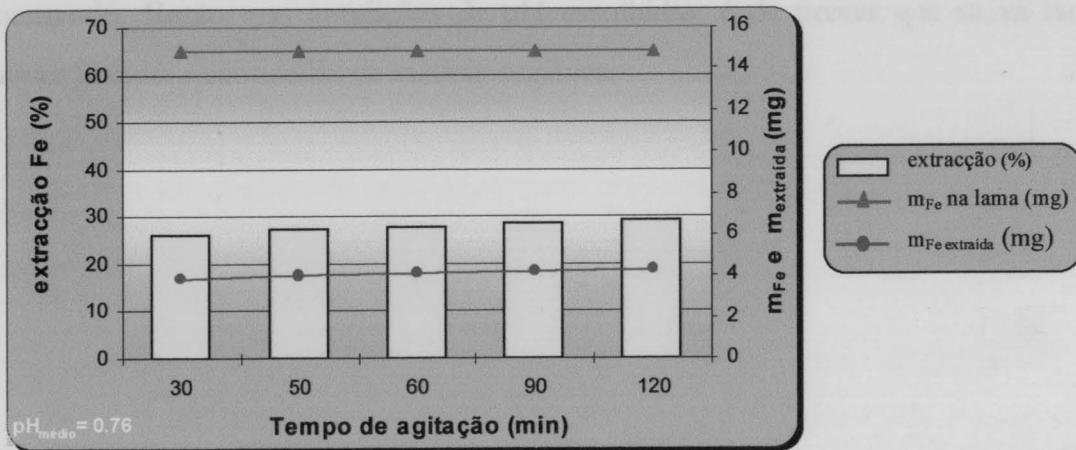


Figura 17 - Variação da extracção de Mn com o tempo de agitação para $pH_{\text{médio}}=0,76$, $t_{\text{sedimentação}}=45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

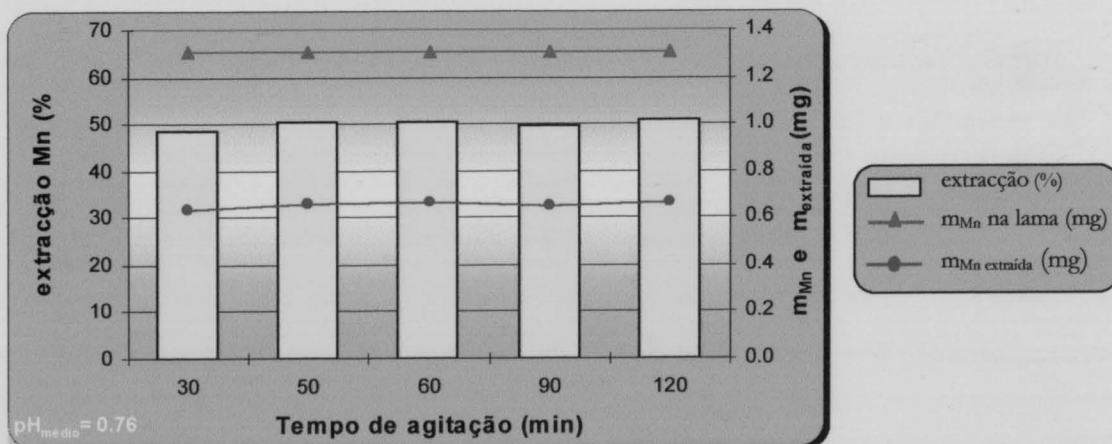


Figura 18 - Variação da extracção de Al com o tempo de agitação para $pH_{\text{médio}} = 12,32$

$t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

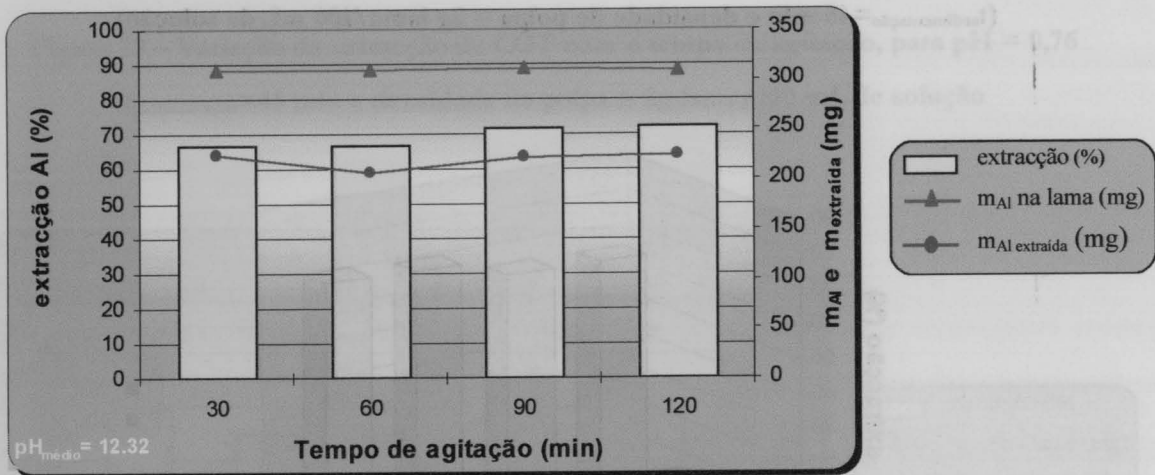


Figura 19 - Variação da extracção de Fe com o tempo de agitação para $pH_{\text{médio}} = 12,32$

$t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

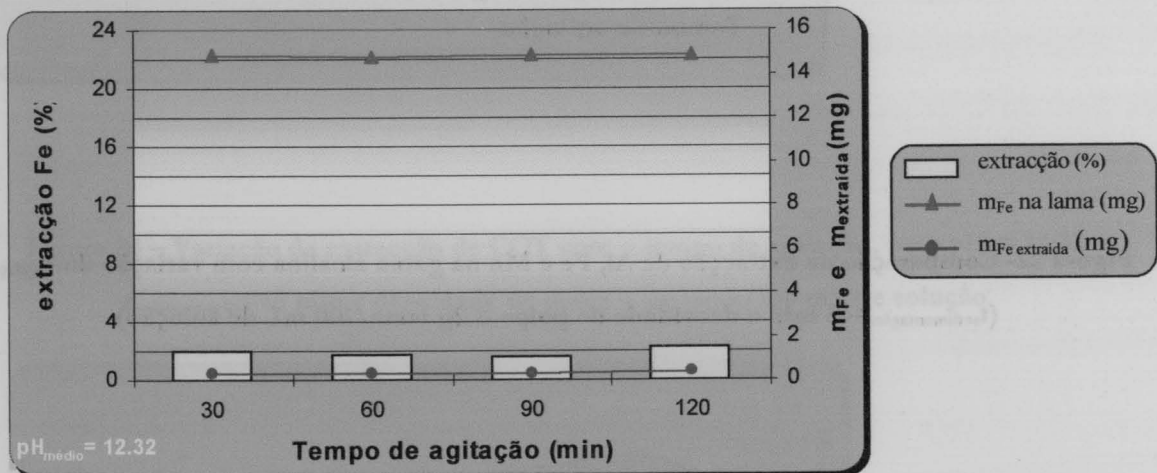


Figura 20 - Variação da extracção de Mn com o tempo de agitação para $pH_{\text{médio}} = 12,32$

$t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

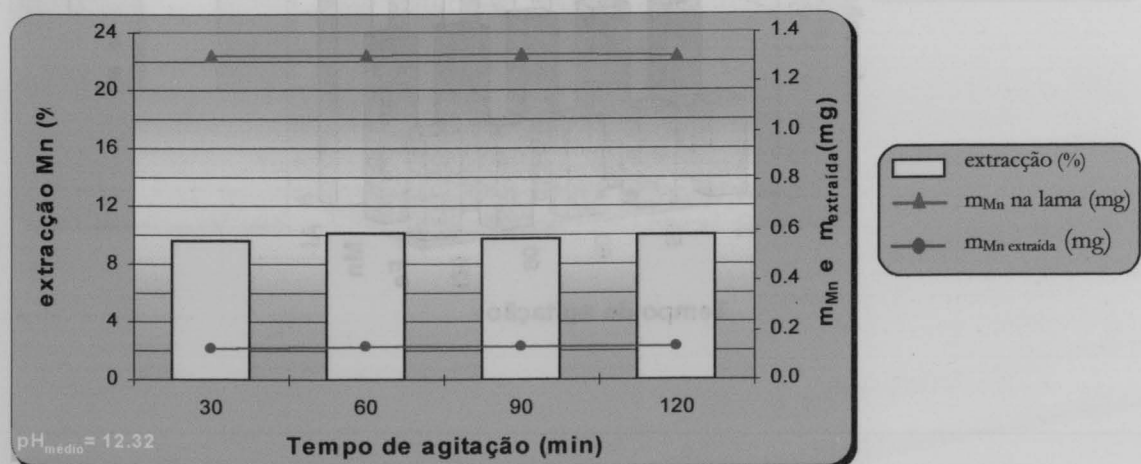


Figura 21- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida com variação do $t_{agitação}$
 ($t_{sedimentação}$ = 45 min e densidade de polpa \cong 2g lama/100 mL de solução)



Figura 22- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama alcalina com variação do $t_{agitação}$
 ($t_{sedimentação}$ = 45 min e densidade de polpa \cong 2g lama/100 mL de solução)

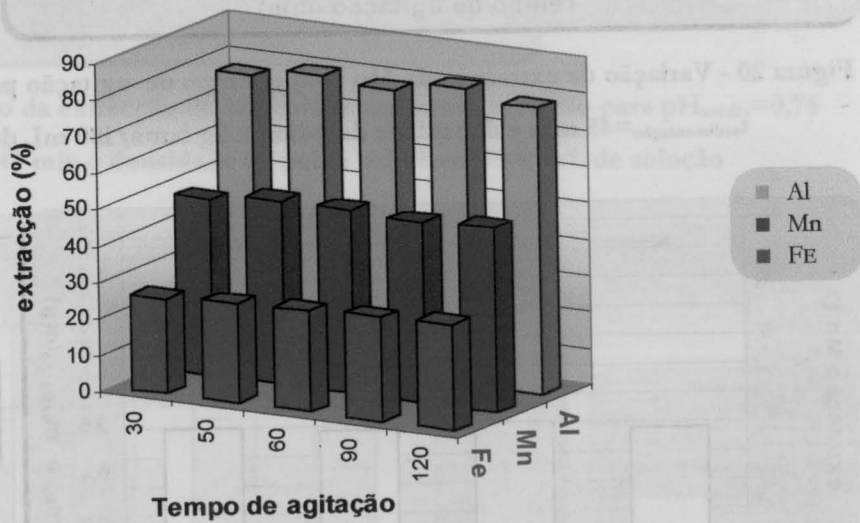


Figura 23 – Variação da extracção de COT com o tempo de agitação, para pH = 0,76

$t_{\text{sedimentação}} = 45 \text{ min}$ e densidade de polpa $\cong 2 \text{ g lama/100 mL}$ de solução

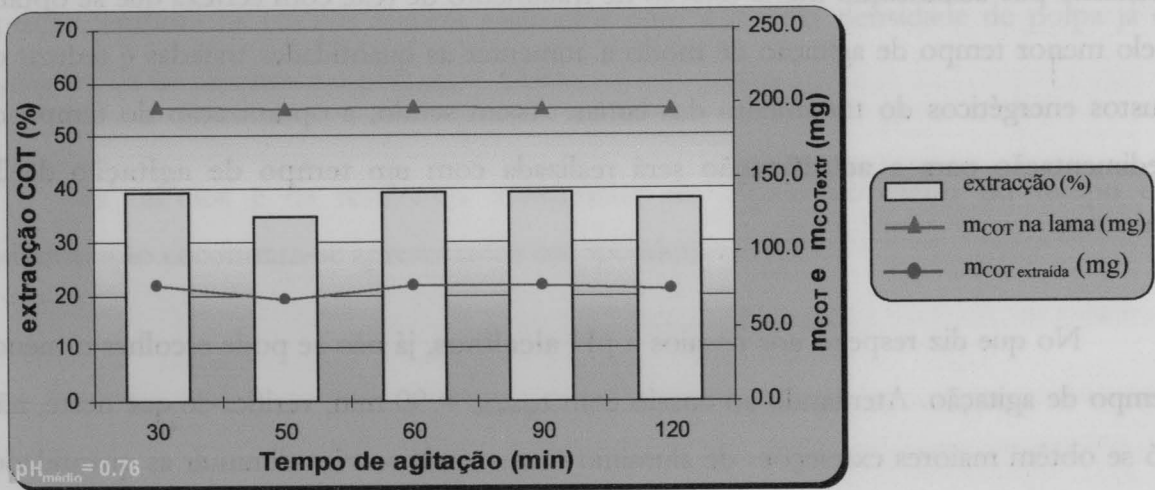
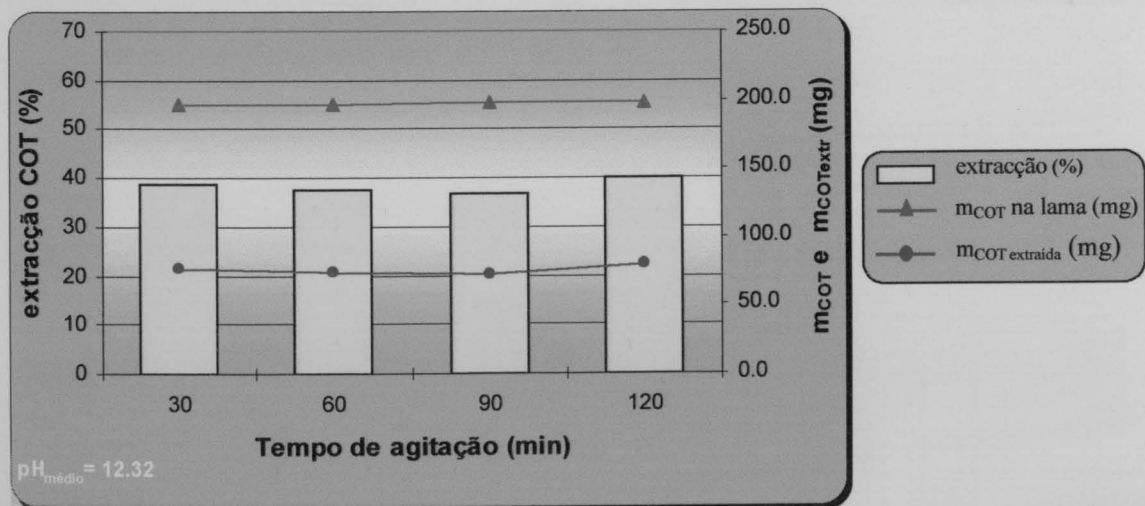


Figura 24 – Variação da extracção de COT com o tempo de agitação, para pH = 12,32

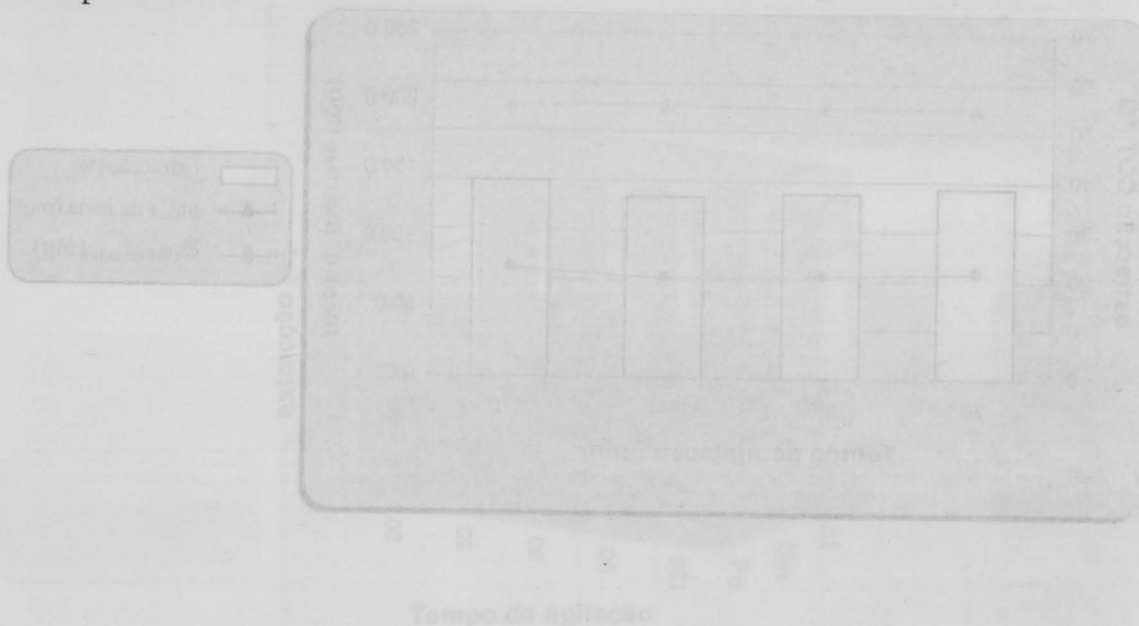
$t_{\text{sedimentação}} = 45 \text{ min}$ e densidade de polpa $\cong 2 \text{ g lama/100 mL}$ de solução



Discussão dos Resultados

Analisando os gráficos referentes aos ensaios na gama ácida de pH, não se notam diferenças significativas na extracção, à medida que se vai aumentando o tempo de agitação. Perante estes resultados, e pensando na aplicação prática da recuperação do alumínio por acidificação numa estação de tratamento de real, com certeza que se optaria pelo menor tempo de agitação de modo a aumentar as quantidades tratadas e reduzir os custos energéticos do tratamento das lamas. Assim sendo, a optimização do tempo de sedimentação para a **acidificação** será realizada com um **tempo de agitação de 30 minutos**.

No que diz respeito aos ensaios a pH **alcalinos**, já não se pode escolher o menor tempo de agitação. Atendendo ao ensaio com $t_{\text{agitação}} = 90 \text{ min}$, verifica-se que neste, não só se obtêm maiores extracções de alumínio como ainda se vêm diminuir as quantidades de Fe e de COT extraídas. Este seria em princípio o tempo de agitação adoptado no estudo do efeito do tempo de sedimentação. No entanto, uma vez que o estudo das lamas da ETA de Lever foi realizado em paralelo com o estudo das lamas da ETA compacta, decidiu-se adoptar $t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ de modo a se poder comparar o comportamento dos dois tipos lamas.



4.3.3. Efeito do Tempo de Sedimentação

A análise do tempo de sedimentação é levada a cabo por variação do tempo de sedimentação dos ensaios. Estudou-se o efeito deste parâmetro com três tipos de variáveis fixas. Numa das séries tinha-se densidade de polpa de cerca de 2g de lama /100 mL de solução a um $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$ submetido a agitação por 30 minutos. Na outra situação, embora os ensaios fossem realizados com a mesma densidade de polpa já o $t_{\text{agitação}}$ era de 60 minutos e o $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$.

Os cálculos e os resultados intermédios do estudo do efeito do tempo de sedimentação encontram-se apresentados em apêndice.

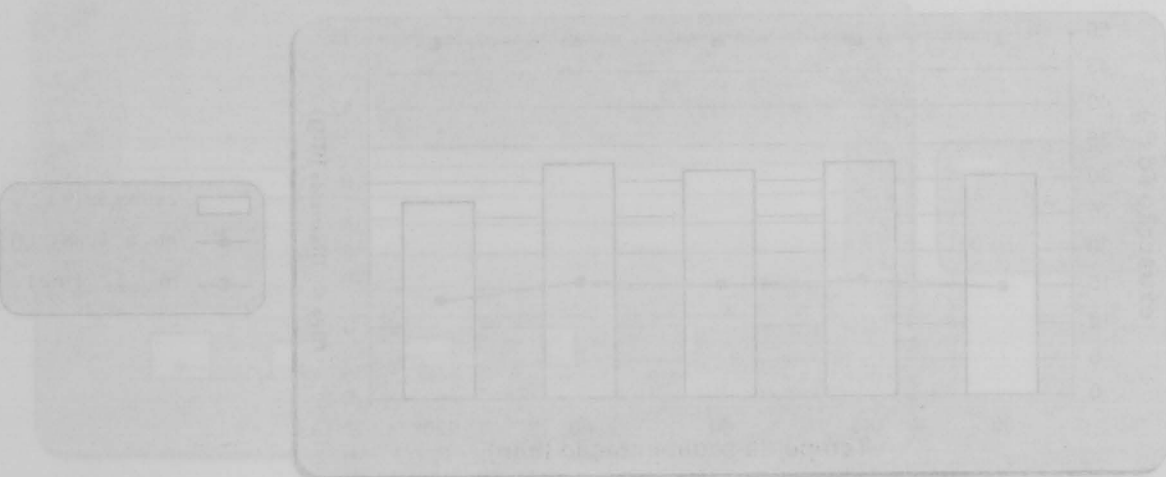


Figure 29 - Variação da recuperação de alumínio com o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$, $t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa de cerca de 2g/100 mL de solução.

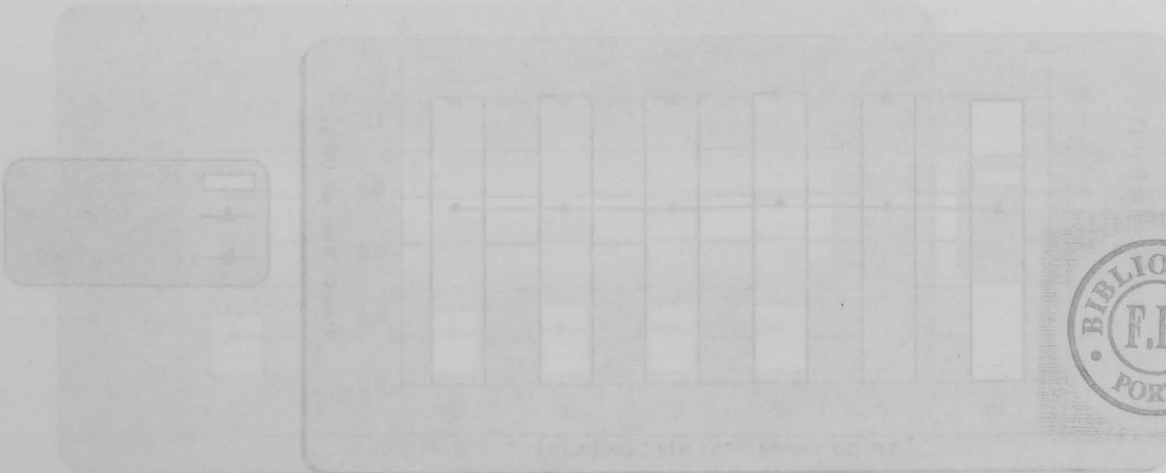


Figure 30 - Variação da recuperação de alumínio com o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$, $t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa de cerca de 2g/100 mL de solução.



Resultados

Figura 25 - Variação da extracção de Al com o tempo de sedimentação, para $pH_{\text{médio}}=0,77$, $t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

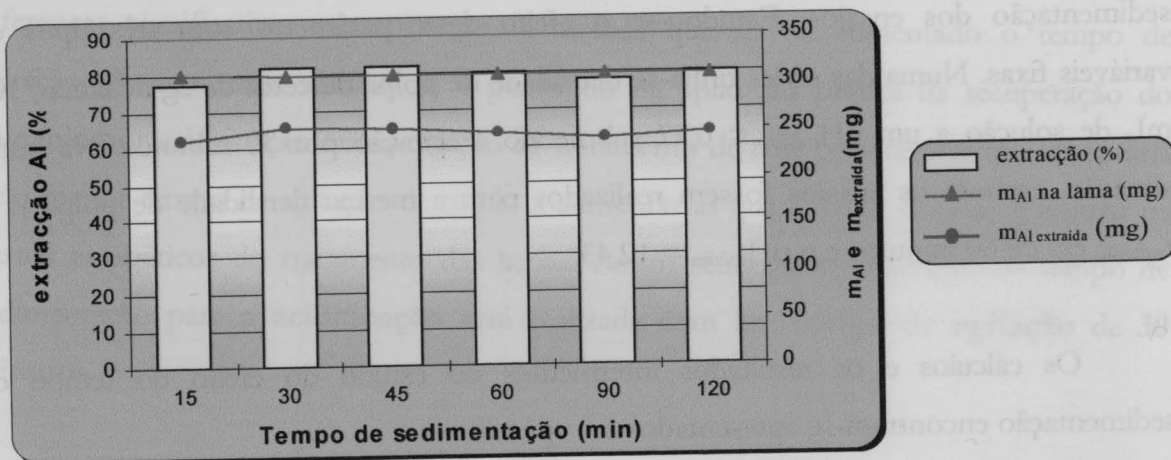


Figura 26 - Variação da extracção de Fe com o tempo de sedimentação, para $pH_{\text{médio}}=0,77$, $t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

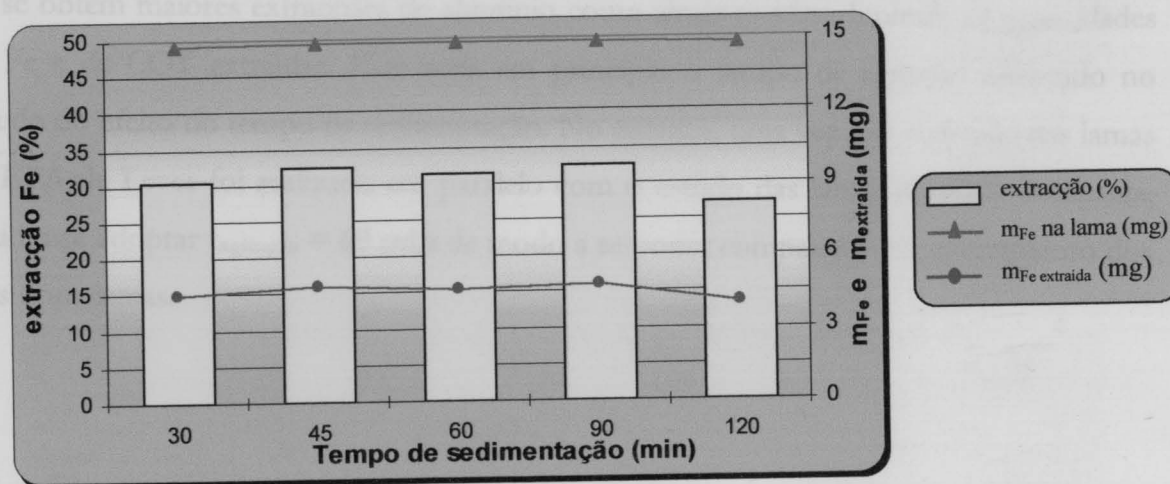


Figura 27 - Variação da extracção de Mn com o tempo de sedimentação, para $pH_{\text{médio}}=0,77$, $t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

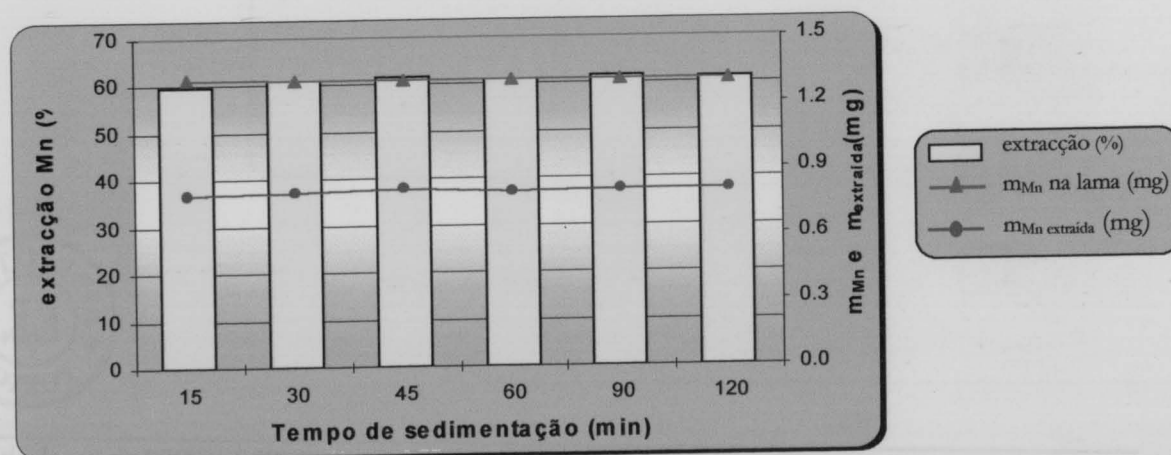


Figura 28 - Variação da extracção de Al conforme o tempo de sedimentação, para $pH_{\text{médio}} = 12,43$

$t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e densidade de polpa $\cong 2 \text{ g lama/100 mL}$ de solução

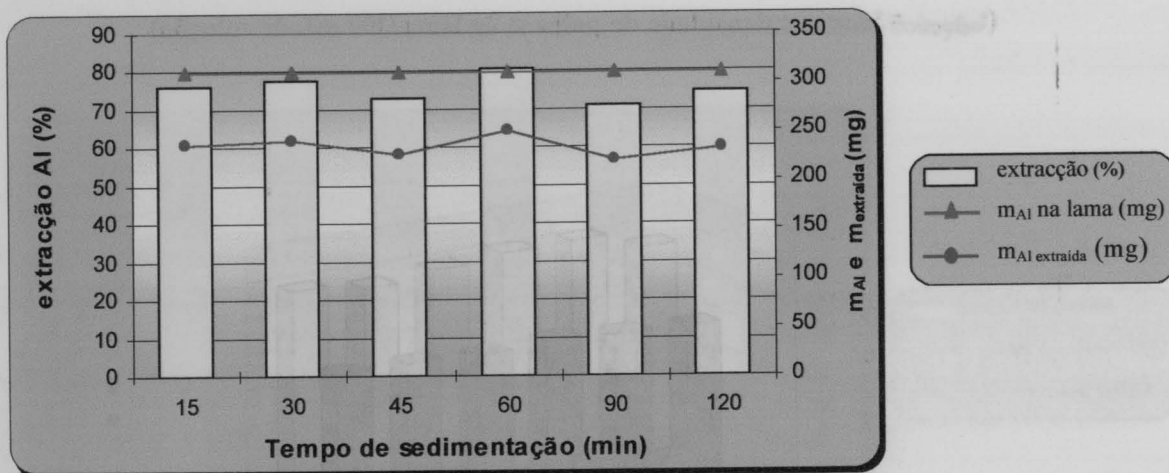


Figura 29 - Variação da extracção de Fe com o tempo de sedimentação, para $pH_{\text{médio}} = 12,43$,

$t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e densidade de polpa $\cong 2 \text{ g lama/100 mL}$ de solução

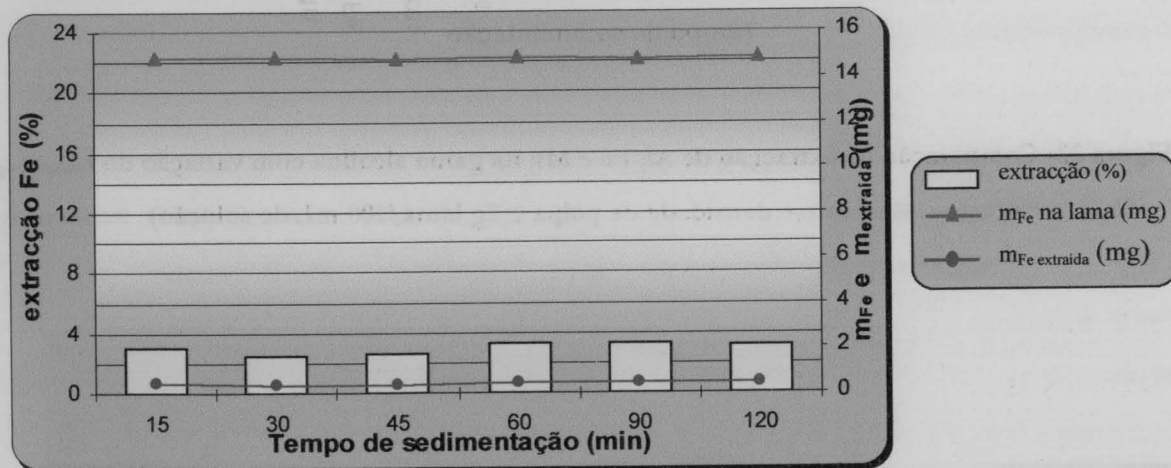


Figura 30 - Variação da extracção de Mn com o tempo de sedimentação, para $pH_{\text{médio}} = 12,43$

$t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e densidade de polpa $\cong 2 \text{ g lama/100 mL}$ de solução

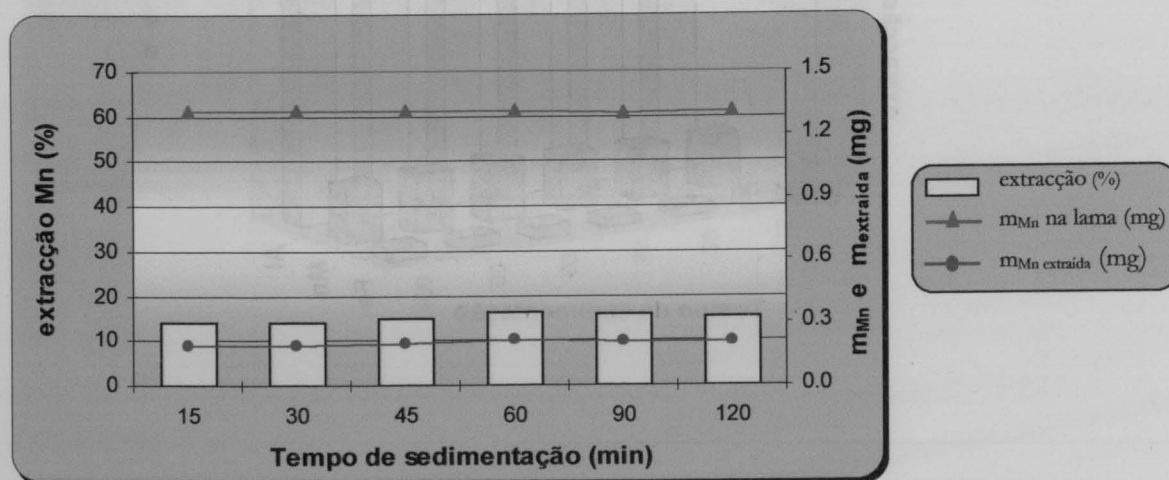


Figura 31- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida com variação do $t_{\text{sedimentação}}$
 ($t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução)

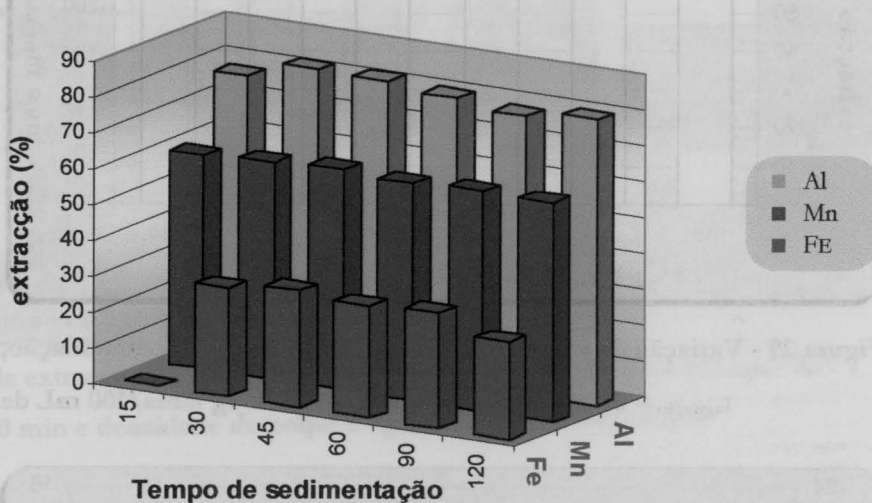


Figura 32- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama alcalina com variação do $t_{\text{sedimentação}}$
 ($t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução)

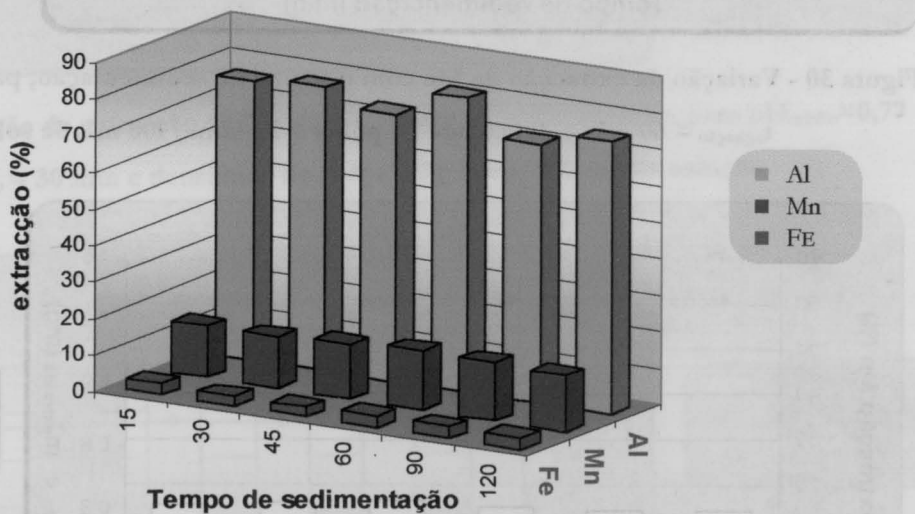


Figura 33 – Variação da extracção de COT com o tempo de sedimentação, para pH = 0,77

$t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução

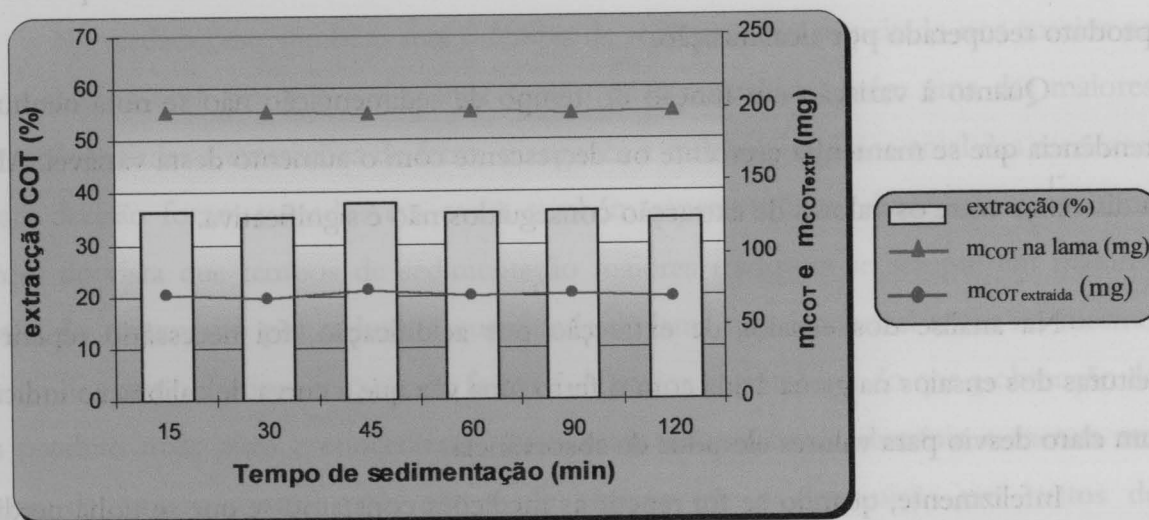
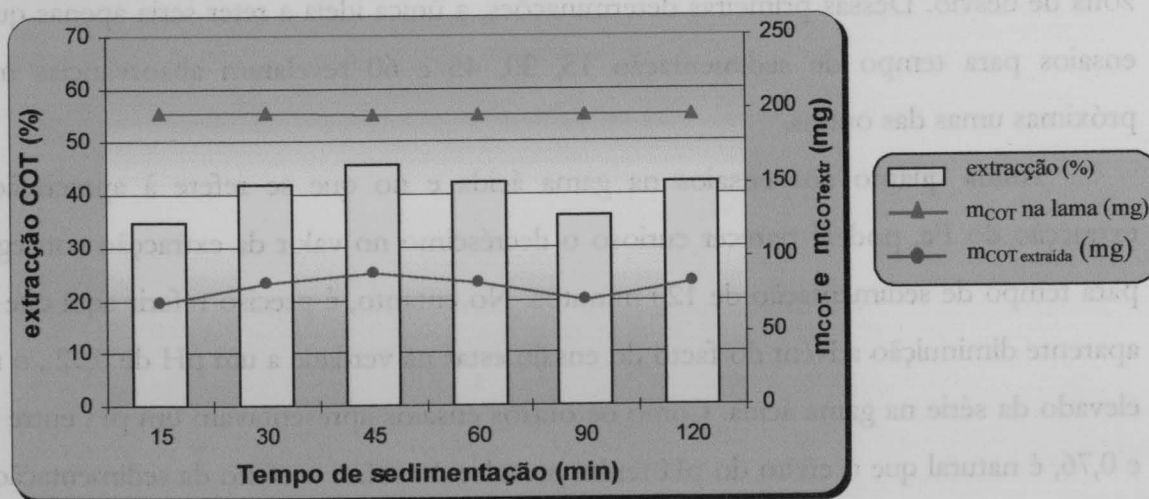


Figura 34 – Variação da extracção de COT com o tempo de sedimentação, para pH = 12,43

$t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução



Discussão dos Resultados

Confirmando aquilo que já tinha sido concluído no estudo do efeito de pH, os resultados desta série evidenciam a maior concentração em alumínio e maior pureza do produto recuperado por alcalinização.

Quanto à variação em função do tempo de sedimentação não se nota nenhuma tendência que se mantenha crescente ou decrescente com o aumento desta variável. Aliás, a diferença entre os valores de extracção conseguidos não é significativa.

Na análise dos ensaios de extracção por acidificação, foi necessário repetir as leituras dos ensaios na gama ácida com o ferro uma vez que a curva de calibração indicava um claro desvio para valores elevados de absorvância.

Infelizmente, quando se foi repetir as medições constatou-se que se tinha perdido o sobrenadante obtido com tempo de sedimentação 15 minutos, admitindo-se que o balão que o continha tenha sido despejado e lavado por engano. Por esta razão não se encontra o valor de 15 minutos em abcissa no gráfico da Figura 26 pois nem sequer seria legítimo estimar a extracção conseguida para este $t_{\text{sedimentação}}$ a partir das leituras da primeira série de leituras, já que se tinha obtido uma absorvância incluída precisamente na zona de desvio. Dessas primeiras determinações, a única ideia a reter seria apenas que os ensaios para tempo de sedimentação 15, 30, 45 e 60 revelaram absorvâncias muito próximas umas das outras.

Ainda quanto aos ensaios na gama ácida e no que se refere à apreciação da extracção do Fe, poderá parecer curioso o decréscimo no valor da extracção conseguida para tempo de sedimentação de 120 minutos. No entanto, é preciso referir aqui que essa aparente diminuição advém do facto do ensaio estar na verdade a um pH de 0,92, o mais elevado da série na gama ácida. Como os outros ensaios apresentavam um pH entre 0,71 e 0,76, é natural que o efeito do pH tenha prevalecido sobre o efeito da sedimentação até porque já aqui se verificou que este parâmetro não tem influência significativa.

Assim sendo, decidiu-se tomar $T_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$ para os ensaios de optimização de densidade de polpa na gama ácida de pH pois foi para este tempo que se atingiu a

maior extracção de alumínio. Além disso, sabia-se que os ensaios da ETA compacta iriam também ser realizados com esse tempo de sedimentação permitindo continuar a efectuar análises comparativas entre o comportamento das duas lamas.

Na verdade, este também será o tempo de sedimentação respeitado nos ensaios na gama alcalina uma vez que é o menor tempo para o qual se obtém uma das maiores extracções aliadas a extracções de ferro, manganês e carbono orgânico total das menores. Nesta decisão foram tomados em conta também aspectos financeiros. Não se poderia perder de vista que tempos de sedimentação maiores traduzem-se sempre em maiores custos do tratamento por reduzir a quantidade de lama que é possível tratar no mesmo espaço de tempo. Estima-se que este factor é de maior importância do que a obtenção de um produto mais puro e concentrado (com mais um pouco de alumínio e menos um pouco de contaminantes) pois não é de esperar que a diminuição em custos de concentração/purificação contrabalancem a redução dos custos do tratamento em si.

4.3.4. Efeito da Densidade de Polpa

A investigação da influência da densidade de polpa na extracção dos três principais metais contidos na lama da ETA de Lever foi realizada para pH ácidos e alcalinos, mantendo $t_{\text{agitação}}=30$ min (gama ácida) e 60 min (gama básica) e deixando decantar por 30 minutos em ambos os casos. Experimentaram-se densidades de polpa entre 0,5 e 2,0 g de lama /100 mL de solução.

Tal como nas subsecções anteriores, preferiu-se incluir os cálculos e os resultados intermédios desta análise em apêndice.

Resultados

Figura 35 - Variação da extracção de Al com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}}=0,76$, $t_{\text{agitação}} = 30 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

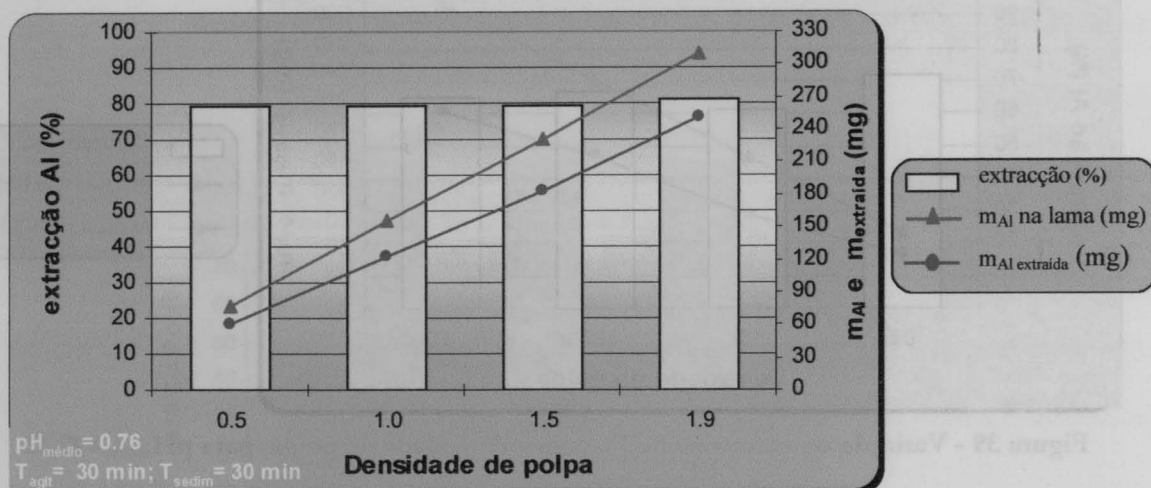


Figura 36 - Variação da extracção de Fe com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}}=0,76$, $t_{\text{agitação}} = 30 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

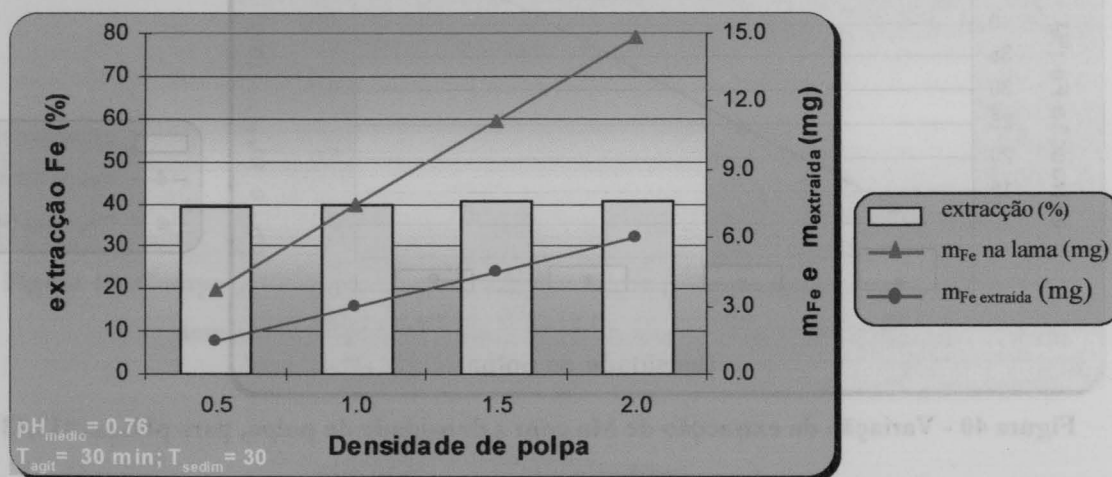


Figura 37 - Variação da extracção de Mn com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}}=0,76$, $t_{\text{agitação}} = 30 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

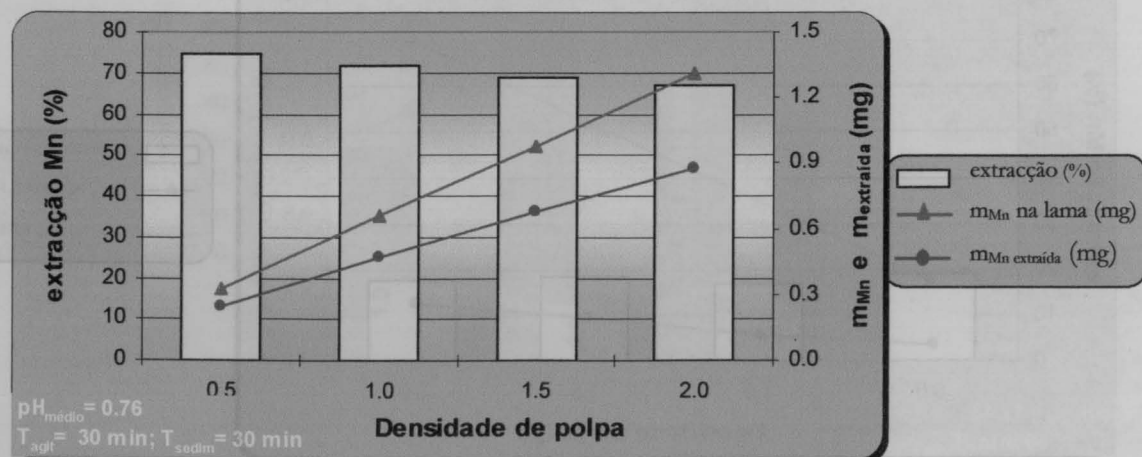


Figura 38 - Variação da extracção de Al com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}}=12,43$

$t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

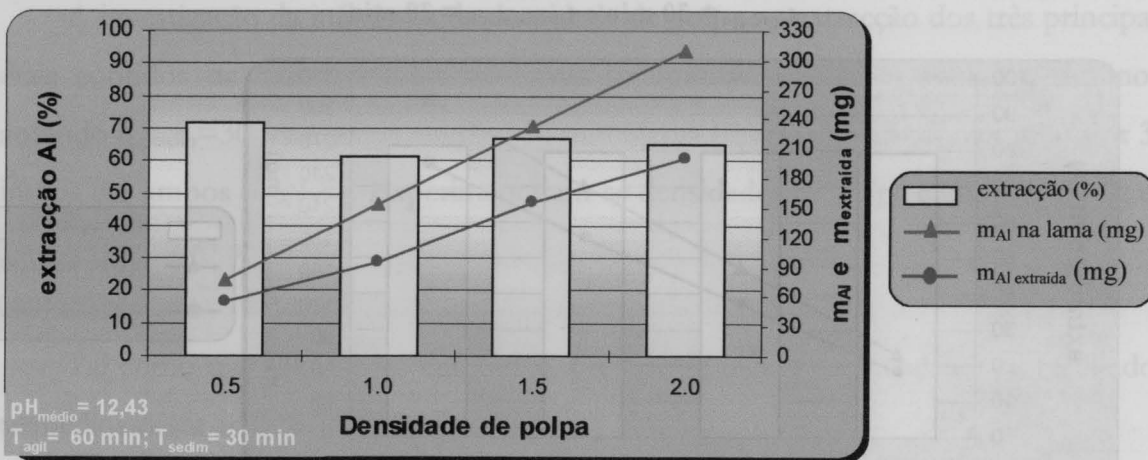


Figura 39 - Variação da extracção de Fe com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}}=12,43$

$t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

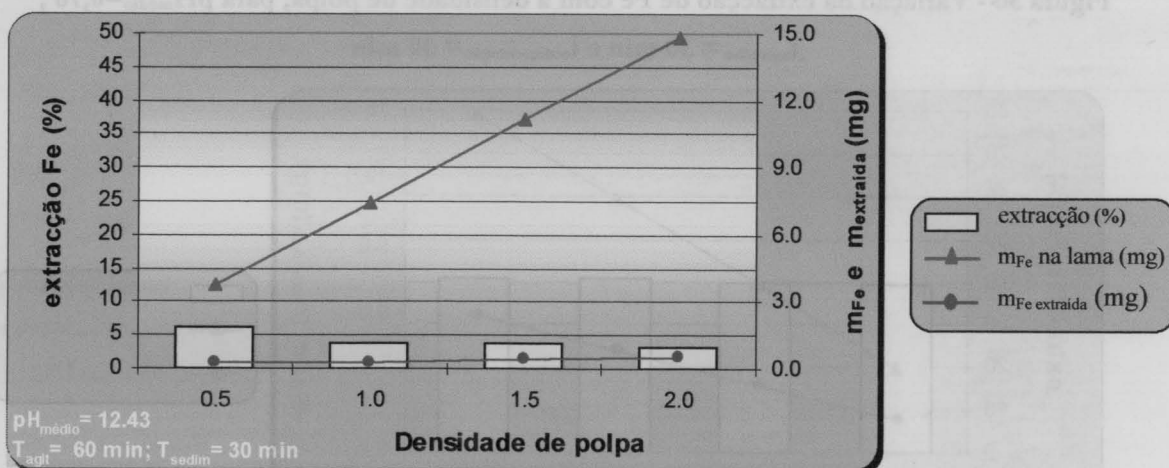


Figura 40 - Variação da extracção de Mn com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}}=12,43$

$t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

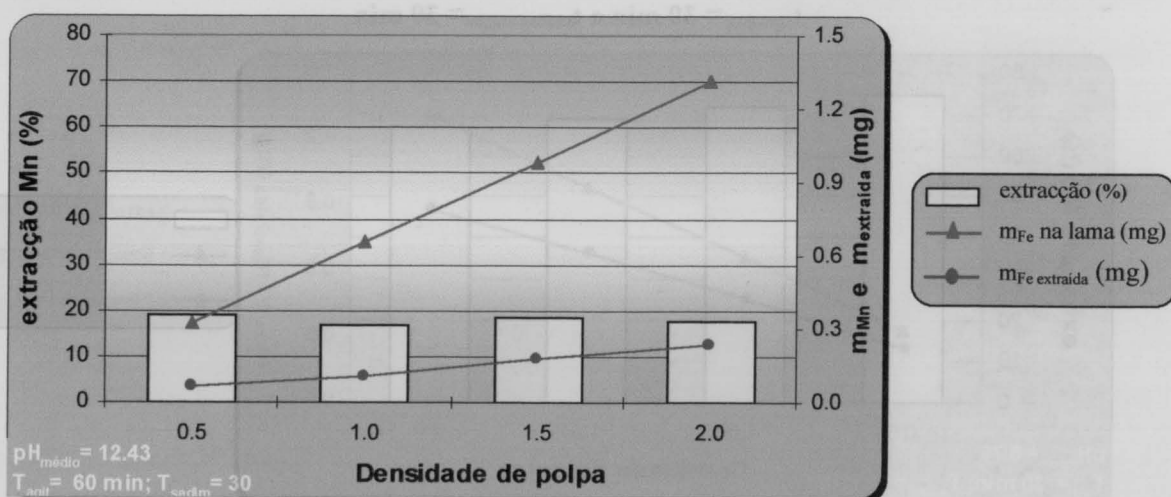


Figura 41- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida com variação da densidade de polpa ($t_{agitação} = 30 \text{ min}$ e $t_{sedimentação} = 30 \text{ min}$)

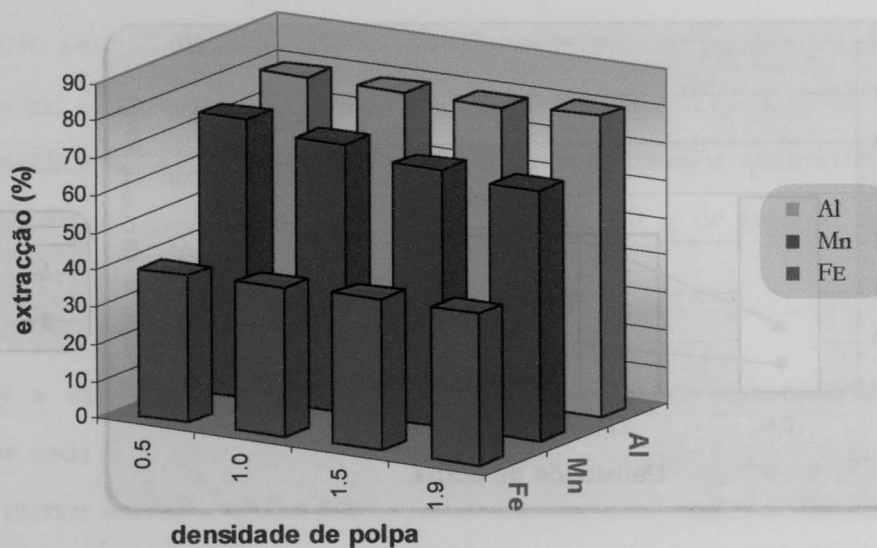


Figura 42- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama alcalina com variação da densidade de polpa ($t_{agitação} = 60 \text{ min}$ e $t_{sedimentação} = 30 \text{ min}$)

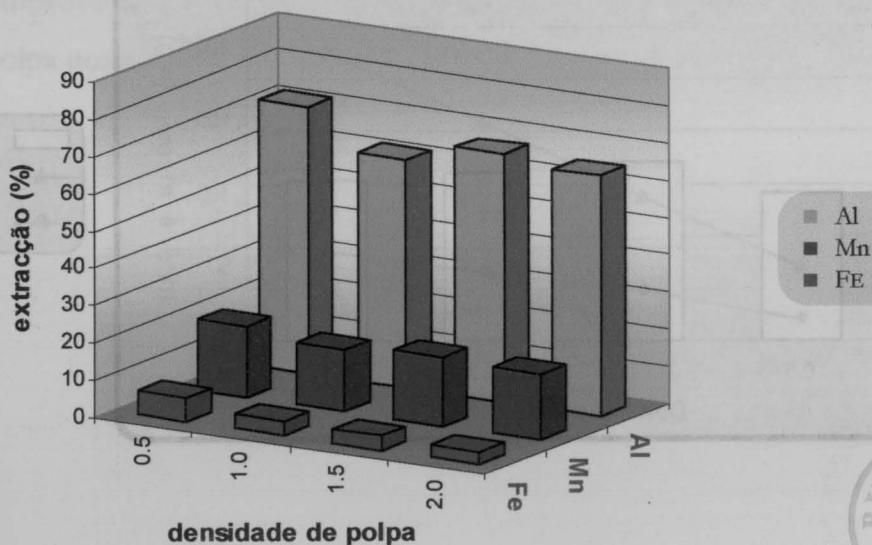


Figura 43 – Variação da extracção de COT com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}} = 0,77$
 $t_{\text{agitação}} = 30 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

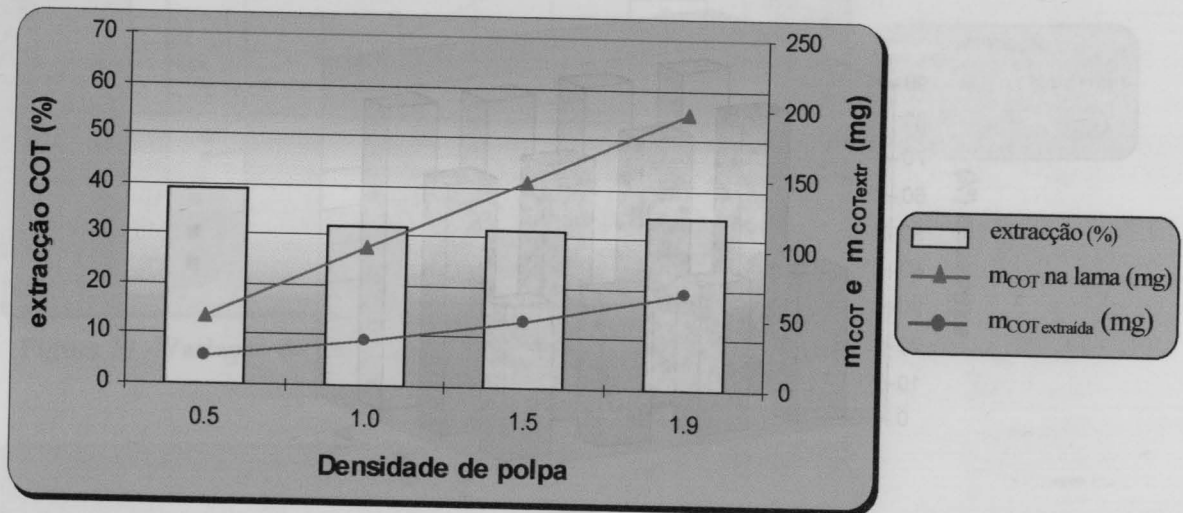
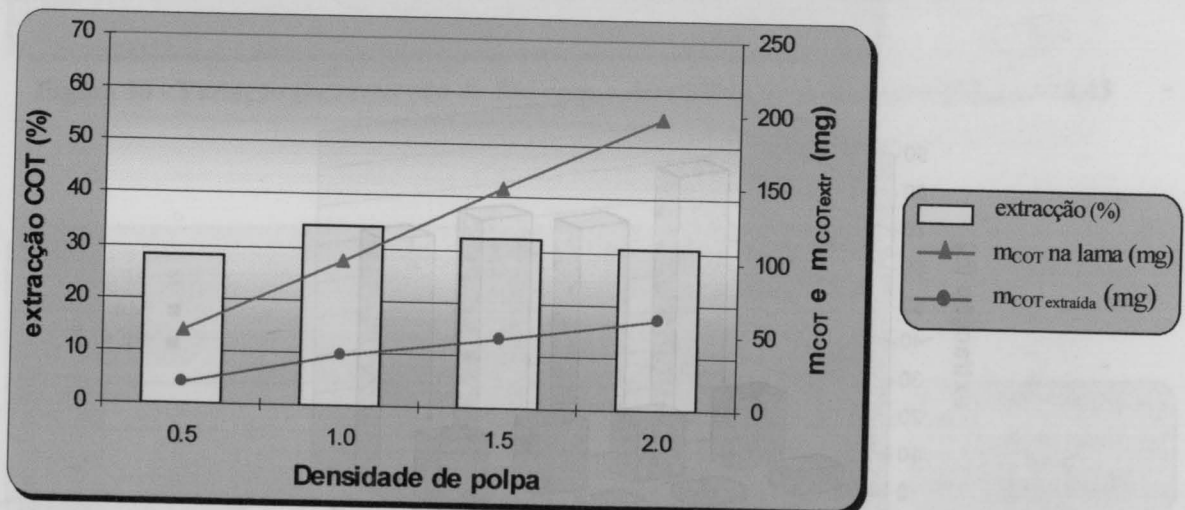


Figura 44 – Variação da extracção de COT com a densidade de polpa, para $pH_{\text{médio}} = 12,43$
 $t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$



Discussão dos Resultados

Examinando as Figuras 27 a 29 constata-se que a variação da densidade de polpa não teve grande influência nos valores de extracção conseguidos, pelo menos nos ensaios em meio ácido. Os resultados apontam uma diferença inferior a 1% nas extracções de alumínio de ferro atingidas nas diversas condições. No entanto, parece que uma maior densidade de polpa desfavorece a extracção do manganês. Assim, e tendo em conta que uma maior densidade de polpa traduz-se na realidade numa maior quantidade de lama tratada, recomendar-se-á funcionar com uma relação de 20 g de lama/L de solução quando a extracção for realizada por acidificação.

Quando a extracção for realizada por alcalinização, já será necessário pesar cuidadosamente cada factor para a escolha da densidade de polpa pois se para uma taxa de tratamento menor se obtém maior extracção de alumínio, não deixa de ser verdade que é nessas condições também que a extracção de ferro e de manganês aumenta. Além do problema das contaminações, ainda há que contar com o custo adicional de tratamento das lamas caso se adopte uma taxa de tratamento de 0,5g/mL de solução ou seja, de apenas 5g de lama por litro de solução. Acredita-se aliás que este factor prevaleça pois nunca seria de esperar que ao extrair uma quantidade de lama quatro vezes inferior se conseguisse obter maior concentração de alumínio no sobrenadante. Esta relação fica claramente comprovada se observar o crescimento da concentração de alumínio com a densidade de polpa nos gráficos das figuras 27 e 30.

4.4. ENSAIOS SUBMETIDOS A OXIDAÇÃO HÚMIDA PRÉVIA

Finalizada a fase de análise dos parâmetros pH, $t_{\text{agitação}}$, $t_{\text{sedimentação}}$ e densidade de polpa, questionou-se qual seria o comportamento da lama se fosse previamente oxidada de modo a diminuir a matéria orgânica nela contida. Assim, planearam-se ensaios prévios de oxidação para avaliar se haveria alguma vantagem em incluir a oxidação no tratamento das lamas. Para tal, utilizou-se um reactor fechado e experimentaram-se várias temperaturas de reacção – 150°C, 200°C e 250°C, tanto para os ensaios com pH alcalinos como com os ácidos. A temperatura do reactor era controlada e mantida constante durante 30 minutos de reacção. Não foi adicionado nenhum oxidante a não ser o ar que ficou contido no reactor antes de o fechar. Num primeiro tempo apenas se determinou a extracção de alumínio e de carbono orgânico total.

Os cálculos, em tudo semelhantes aos da secção anterior, e os resultados intermédios podem ser consultados em apêndice.

Resultados

Figura 45- Variação da extracção de Al com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos a oxidação húmida para $\text{pH}_{\text{médio}}=0,79$ e $t_{\text{reacção}} = 30 \text{ min}$

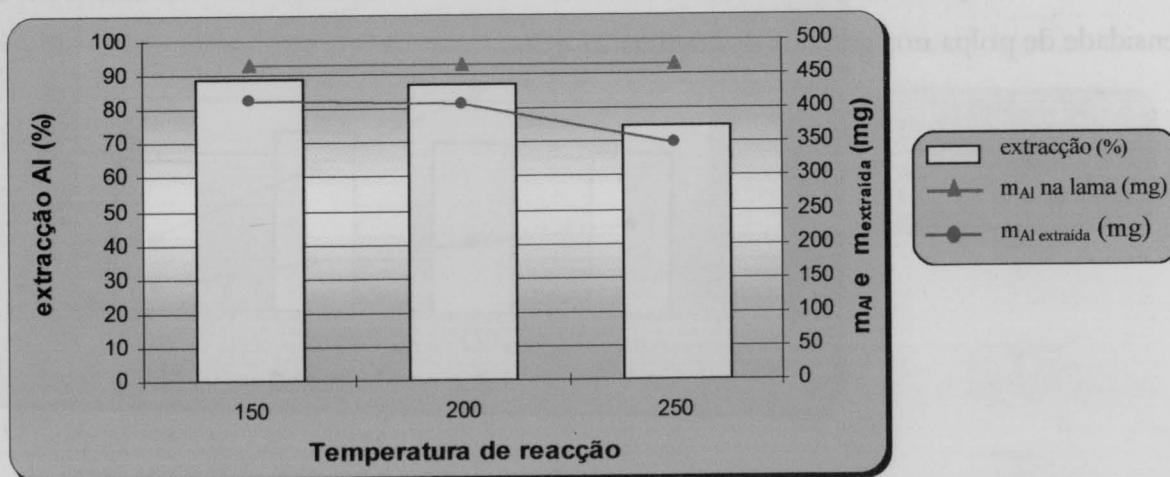


Figura 46- Variação da extracção de Al com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos a oxidação húmida para $pH_{\text{médio}}=12,71$ e $t_{\text{reacção}} = 30$ min

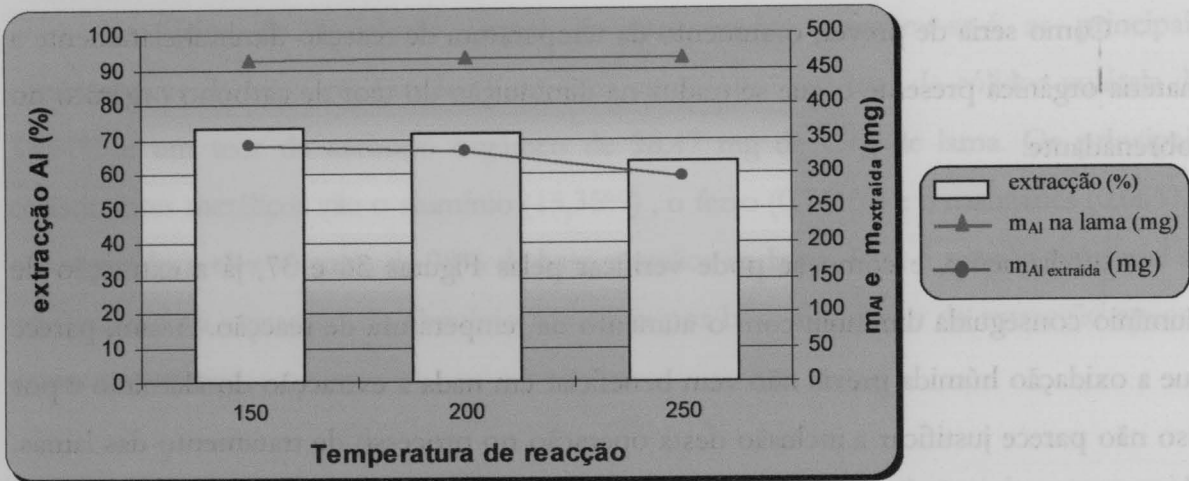


Figura 47- Variação da extracção de COT com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos a oxidação húmida para $pH_{\text{médio}}=0,79$ e $t_{\text{reacção}} = 30$ min

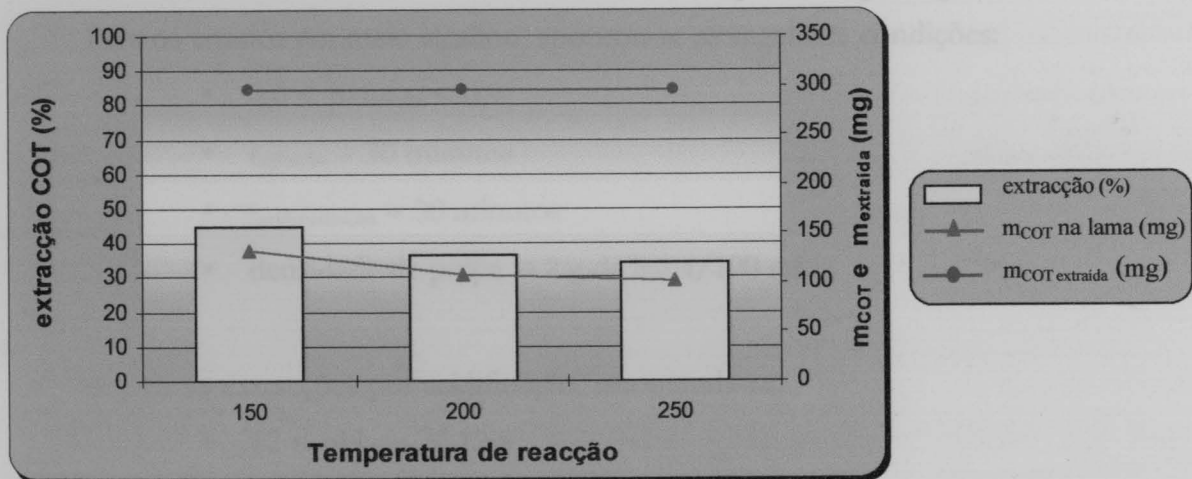
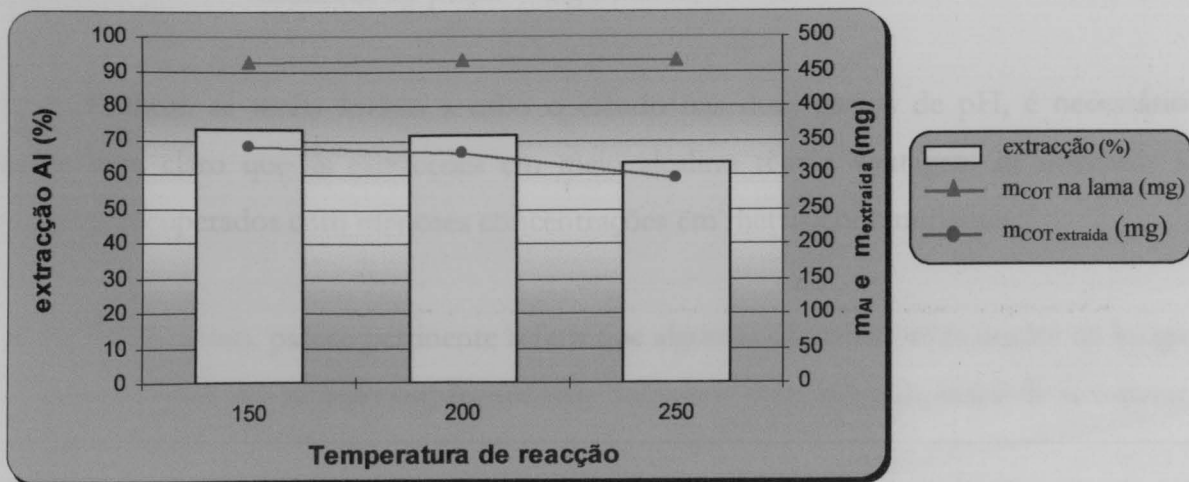


Figura 48- Variação da extracção de Al com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos a oxidação húmida para $pH_{\text{médio}}=12,71$ e $t_{\text{reacção}} = 30$ min



Discussão dos Resultados

Como seria de prever, o aumento da temperatura de reacção diminui claramente a matéria orgânica presente o que se traduz na diminuição do teor de carbono orgânico no sobrenadante.

Infelizmente, e como se pode verificar pelas Figuras 36 e 37, já a extracção de alumínio conseguida diminuiu com o aumento da temperatura de reacção. Assim, parece que a oxidação húmida prévia não vem beneficiar em nada a extracção do alumínio e por isso não parece justificar a inclusão desta operação no processo de tratamento das lamas. No entanto, antes de desistir da ideia da oxidação húmida prévia, talvez fosse interessante realizar novos ensaios mas com a alimentação de um oxidante adicional tal como o peróxido de hidrogénio por exemplo, e verificar se não se obteria melhorias.

5. CONCLUSÕES

Em jeito de conclusão, antes de mais nada, lembrar-se-á as principais características da lama em estudo. Esta lama apresentou um teor de sólidos voláteis de 31,11% e um teor de carbono orgânico de 98,47 mg de C/g de lama. Os principais constituintes metálicos são o alumínio (15,35%), o ferro (0,741%) e o manganês (0,065%) constituindo a eles só mais de 98% da base metálica da lama. Esta é a razão pela qual se vai otimizar a extracção do alumínio tomando por base a variação da extracção apenas destes três metais.

Assim, convém agora lembrar as condições afinadas ao longo do processo de optimização.

Para os ensaios em meio alcalino, apontou-se as seguintes condições:

- $0,6 < \text{pH}_{\text{médio}} < 0,9$
- $t_{\text{agitação}} = 30$ minutos
- $t_{\text{sedimentação}} = 30$ minutos
- densidade de polpa = 2 g de lama/100 mL

Já para as extracções por acidificação, recomenda-se:

- $12 < \text{pH}_{\text{médio}} < 12,5$
- $t_{\text{agitação}} = 60$ minutos
- $t_{\text{sedimentação}} = 30$ minutos
- densidade de polpa = 2 g de lama/100 mL

Embora se tenha levado a cabo o estudo nas duas gamas de pH, é necessário deixar bem claro que as extracções em meio alcalino têm a vantagem de conduzir a produtos recuperados com menores concentrações em metais contaminantes.

Neste ponto, parece pertinente referir que algumas das conclusões tiradas ao longo deste estudo não são de todo surpreendentes. Tal como já foi referido, já era de se esperar

à partida que a maior densidade de polpa experimentada fosse aquela que conduziria a maiores concentrações uma vez que já havia mais quantidade de alumínio para extrair. Sobre os tempos de agitação e de sedimentação também se podia ter inicialmente a noção que os maiores tempos de agitação e de sedimentação traduzir-se-iam em maiores extracções simplesmente por significarem maiores tempos de contacto entre a lama e a solução.

Posto isto, é preciso tomar em conta a aplicabilidade destas noções à realidade de uma estação de tratamento. É fundamental não perder de vista que se tempos de contacto levam a maiores extracções também levam a uma redução drástica da quantidade de lama a tratar. Assim, a escolha das condições apontadas neste trabalho apoiou-se num compromisso entre a maximização da concentração de alumínio no produto recuperado, a minimização da concentração em ferro mas sobretudo de manganês e a maximização da quantidade de lama tratável no mesmo intervalo de tempo.

A parte final deste trabalho consistiu na averiguação do efeito da inclusão de uma etapa de oxidação na extracção conseguida. Os resultados obtidos indicaram claramente que a remoção da matéria orgânica é realizada com sucesso porém a extracção de alumínio diminuiu com o aumento da temperatura de reacção, tanto para os ensaios na gama alcalina como na ácida.

Resta finalmente fazer uma breve referência aos resultados obtidos pela Eng. Marta Ramos no mesmo estudo com as lamas da ETA compacta. Sabe-se que, embora não recomende condições tão rigorosas quanto ao pH na gama ácida ($\text{pH}_{\text{médio}}=0,9$), já o resto dos parâmetros foram fixados nos mesmos valores óptimos que no presente trabalho.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Hidrólise do alumínio conforme o pH [2].....	6
Figura 2- Processo de recuperação de alumínio de lamas apresentado pela Degremont [6].....	11
Figura 3- Transferência selectiva do alumínio da fase aquosa para a fase orgânica [12].....	15
Figura 4- Ácidos mono e di(2-eti-hexil) fosfórico.....	17
Figura 5- Estrutura da membrana (microfotografia $\times 300$) [7].....	23
Figura 6- Fórmula estrutural dos grupos funcionais dos dois tipos de permutadores iónicos	23
Figura 7- Esquema de uma possível instalação para recuperação de alumínio em 2 etapas [16].....	24
Figura 8- Concentração de Al(III) no produto recuperado em função do número de ciclos e do grupo funcional da membrana [7]	28
Figura 9 - Variação da extracção de Al conseguida conforme o pH para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução.....	48
Figura 10 - Variação da extracção de Fe conseguida conforme o pH para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução.....	49
Figura 11 - Variação da extracção de Mn conseguida conforme o pH para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução.....	49
Figura 12- Comparação da extracção de Al, Fe Mn na gama alcalina e para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução	50
Figura 13- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida e para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução	50
Figura 14 – Variação da extracção de COT conseguida conforme o pH e para $t_{\text{agitação}} = 90$ min, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g de lama/100 mL de solução	51
Figura 15 - Variação da extracção de Al com o tempo de agitação para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,76$, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	56
Figura 16 - Variação da extracção de Fe com o tempo de agitação para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,76$, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	56
Figura 17 - Variação da extracção de Mn com o tempo de agitação para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,76$, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	56
Figura 18 - Variação da extracção de Al com o tempo de agitação para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,32$, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	57
Figura 19 - Variação da extracção de Fe com o tempo de agitação para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,32$, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	57
Figura 20 - Variação da extracção de Mn com o tempo de agitação para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,32$, $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	57
Figura 21- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida com variação do $t_{\text{agitação}}$ ($t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução).....	58
Figura 22- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama alcalina com variação do $t_{\text{agitação}}$ ($t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução)	58

Figura 23 – Variação da extracção de COT com o tempo de agitação, para $\text{pH} = 0,76$ $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	59
Figura 24 – Variação da extracção de COT com o tempo de agitação, para $\text{pH} = 12,32$ $t_{\text{sedimentação}} = 45$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	59
Figura 25 - Variação da extracção de Al com o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$,	62
Figura 26 - Variação da extracção de Fe com o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$,	62
Figura 27 - Variação da extracção de Mn com o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$ $t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	62
Figura 28 - Variação da extracção de Al conforme o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$ $t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	63
Figura 29 - Variação da extracção de Fe com o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$, $t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	63
Figura 30 - Variação da extracção de Mn com o tempo de sedimentação, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$ $t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	63
Figura 31- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida com variação do $t_{\text{sedimentação}}$ ($t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução)	64
Figura 32- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama alcalina com variação do $t_{\text{sedimentação}}$ ($t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução)	64
Figura 33 – Variação da extracção de COT com o tempo de sedimentação, para $\text{pH} = 0,77$ $t_{\text{agitação}} = 30$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	65
Figura 34 – Variação da extracção de COT com o tempo de sedimentação, para $\text{pH} = 12,43$ $t_{\text{agitação}} = 60$ min e densidade de polpa $\cong 2$ g lama/100 mL de solução	65
Figura 35 - Variação da extracção de Al com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,76$,	69
Figura 36 - Variação da extracção de Fe com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,76$,	69
Figura 37 - Variação da extracção de Mn com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,76$,	69
Figura 38 - Variação da extracção de Al com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$	70
Figura 39 - Variação da extracção de Fe com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$	70
Figura 40 - Variação da extracção de Mn com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$	70
Figura 41- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama ácida com variação da	71
Figura 42- Comparação da extracção de Al, Fe e Mn na gama alcalina com variação da	71
Figura 43 – Variação da extracção de COT com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$	72
Figura 44 – Variação da extracção de COT com a densidade de polpa, para $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$	72
Figura 45- Variação da extracção de Al com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos	74
Figura 46- Variação da extracção de Al com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos	75
Figura 47- Variação da extracção de COT com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos	75
Figura 48- Variação da extracção de Al com a temperatura de reacção nos ensaios submetidos	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Resultados dos ensaios realizados na Florida com soluções sintéticas de alumínio [13] 19

Tabela 2- Comparação das concentração de alguns metais no sulfato de alumínio recuperado com o de origem comercial [14].....22

Tabela 3- Percentagem de recuperação e concentrações normalizadas de vários elementos dissolvidos no produto recuperado e nas lamas alimentadas [15].....26

Tabela 4- Resultados da pesagem das amostras e determinação do teor em sólidos voláteis.....34

Tabela 5- Parâmetros do espectrofotómetro ajustáveis conforme o metal [19].....36

Tabela 6- Massas de lama seca submetida à digestão.....36

Tabela 7- determinação do teor e percentagem da lama em ALUMÍNIO38

Tabela 8. Determinação do teor e percentagem da lama em FERRO39

Tabela 9- Determinação do teor e percentagem da lama em MANGANÊS39

Tabela 10- Determinação do teor e percentagem da lama em ZINCO40

Tabela 11- Determinação do teor e percentagem da lama em CÁDMIO40

Tabela 12 - Determinação do teor e percentagem da lama em CHUMBO41

Tabela 13 - Determinação do teor e percentagem da lama em COBRE41

Tabela 14 - Determinação do teor e percentagem da lama em CRÓMIO.....42

Tabela 15 - Determinação do teor e percentagem da lama em NÍQUEL.....42

Tabela 16 –Quadro-resumo do teor da lama nos vários metais.....43

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto-Lei nº 236/98 de 1 de Agosto, Diário da República, I-Série A, nº176, 3576-3722, 01/08/1998
- [2] BOAVENTURA R.A., *Apontamentos de Poluição BII*, FEUP, 2000
- [3] PETRUZZELLI D., VOLPE A., LIMONI N., PASSINO. R., *Coagulants removal and recovery from water clarifier sludge*, Wat. Res., 34:7, 2177-2182, 2000
- [4] SLUDGE DISPOSAL COMMITTEE, *Committee Report: research needs for alum sludge discharge*, Journal Am. Water Works Assoc., 1987
- [5] BISHOP M.M., ROLAN A.T., BAILEY T.L., CORNWELL D.A., *Testing of alum recovery for solids reduction and reuse*, Journal Am. Water Works Assoc., 1987
- [6] ANTUNES L. J.L.B., *Recuperação de alumínio de lamas de estações de tratamento de águas- Estudo de casos*, FEUP, 2000
- [7] LI P., SENGUPTA A.K. CUMBAL L., GKHALE S., *Role of morphology and interfacial chemistry of ion exchanger for alum recovery fram clarifier sludge*, Environmental and Pollution control
- [8] <http://www.awwarf.com/exsums/90565.htm>, *Coagulant Recovery: A Critical Assessment*, 1991
- [9] CHU W., *Lead metal recovery by recycled alum sludge*, Wat- Res., 33:13, 3019-3025, 1999
- [10] VIEIRA N., ALMEIDA R., *Estudo Da Pré-Oxidação Química da Água do Douro e Paiva e Recuperação de Alumínio das Lamas Químicas da Eta de Lever*, FEUP, 2000



- [11]CAMPELO J., *Recuperação de alumínio de lamas químicas de ETAs por extração ácida e alcalina*, FEUP, 2000
- [12]CORNWELL D.A., *An overview of liquid ion exchange with emphasis on alum recovery*, Journal Am. Water Works Assoc., 1979
- [13]CORNWELL D.A., LEMUNYON R.M., *Feasibility studies on liquid ion exchange for alum recovery from water treatment plant sludges*, Journal Am. Water Works Assoc., 1980
- [14]CORNWELL D.A., CLINE G.C. PRZYBYLA J.M. AND TIPPIN D., *Demonstration testing of alum recovery by liquid ion exchange*, Journal Am. Water Works Assoc., 1981
- [15]SENGUPKA A.K., SHI B., *Selective alum recovery from clarifier sludge*, Journal Am. Water Works Assoc., 84(1), 1992
- [16]RAMOS M., *Recuperação de alumínio de lamas químicas de estações de tratamento de águas*, FEUP, Dezembro 2000
- [17]APHA/AWWA/WEF, *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*, 18th edition, APHA Washington DC, 1992
- [18]ANTUNES, L., *Projecto - Recuperação de Alumínio de Lamas de estações de tratamento de águas*, FEUP, 1998
- [19]Manual do espectrofotómetro de Absorção Atómica de feixe duplo GBC modelo 902

ANEXOS

OPTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS: DADOS EXPERIMENTAIS E CÁLCULOS

Cada etapa de optimização envolve cálculos que são em tudo semelhantes, assim sendo, explicar-se-á apenas o cálculo para um dos pontos passando a fazer menção a qualquer diferença nos cálculos nos outros ensaios de optimização, sempre que as haja.

Dados registados e Cálculos para a optimização de parâmetros

EXEMPLO DE CÁLCULO DE EXTRACÇÃO: EXTRACÇÃO DE Al A pH=0,46

Tal como na caracterização da lama, sempre que se mediu o teor de um metal nos sobrenadantes dos ensaios, foi necessário construir previamente uma recta de calibração.

A **recta de calibração** correspondente a esta série de ensaios era:

$$[Conc (mg/L)] = 240,17 [Abs] - 0,4812$$

recta esta a partir da qual se calcula facilmente a concentração de Al neste sobrenadante, que foi **diluído 100 vezes** e que apresentou **Abs=0,108**:

$$\begin{aligned} \text{Concentração (mg/L)} &= [240,17 \times 0,108 - 0,4812] \times \text{diluição} \\ &= [25,46] \times 100 \\ &= 2545,7 \end{aligned}$$

Segue então o cálculo da **massa de alumínio extraída**:

$$\begin{aligned} \text{Massa extraída (mg)} &= [\text{concentração (mg/L)}] \times \text{volume de solução}^2 (L) \\ &= 2545,7 \times 99,96 \times 10^{-3} \\ &= 254,5 \end{aligned}$$

² - O volume de solução é o resultado da soma do volume de água adicionado no início, medido com proveta, mais o volume referente às gotas de ácido/base adicionadas no início e durante o ensaio. O volume de cada gota é estimado pela contagem do número de gotas necessárias para perfazer 5 mL.

Finalmente, para se obter a percentagem de Al extraída da lama, resta ainda a determinar a massa de Al na amostra de lama:

$$\text{Massa de Al na lama (mg)} = \% \text{ Al na lama} \times \text{massa da amostra (mg)}$$

$$\begin{aligned} m_{\text{Al na lama}} \text{ (mg)} &= 0,1535 \times 1997,7 \\ &= 306,6 \end{aligned}$$

Assim,

$$\%_{\text{Al}} \text{ extraída da lama} = \frac{m_{\text{Al extraída}}}{m_{\text{Al amostra}}} \times 100$$

$$\%_{\text{Al}} \text{ extraída da lama} = \frac{254,5}{306,6} \times 100$$


$$\%_{\text{Al}} \text{ extraída da lama} = 83,00 \%$$

Note-se que no passo do cálculo da massa de metal incluída inicialmente na amostra tomar-se-ão os valores indicados para o Fe e o Manganês.

Tabela A.1- Teor da lama nos três principais metais

	%
Al	15,35
Fe	0,741
Mn	0,065

Os cálculos da remoção de matéria orgânica são ligeiramente diferentes aos cálculos da extração dos metais, pelo que se vão explicitar de seguida.

 **EXEMPLO DE CÁLCULO DE EXTRACÇÃO: EXTRACÇÃO DE COT A pH=0,46**

Tal como nas análises de Absorção Atómica, também nestas é necessária a construção previa de uma recta de calibração. Essa recta já tinha sido determinada pela Eng. Alberta Macedo e admitiu-se que continuava válida.

A **recta de calibração** considerada foi:

$$[Conc (mg_{COT}/L)] = 0,3803 [Altura do pico] - 2,0295$$

recta esta a partir da qual se calcula facilmente a concentração em COT no sobrenadante de PH = 0,46, que foi **diluído 100 vezes** e que atingiu uma altura de pico de 25,7 unidades (divisões do papel de registo):

$$\begin{aligned} \text{Concentração (mg}_{COT}/L) &= [0,3803 \times 25,7 - 2,0295] \times \text{diluição} \\ &= [7,745] \times 100 \\ &= 774,5 \end{aligned}$$

Segue então o cálculo da **massa de COT extraída**:

$$\begin{aligned} \text{Massa extraída (mg)} &= [\text{concentração (mg/L)}] \times \text{volume de solução (L)} \\ &= 774,5 \times 100,0 \times 10^{-3} \\ &= 77,45 \end{aligned}$$

Finalmente, para se obter a percentagem de COT extraída da lama, resta ainda a determinar o teor de COT na lama inicial. Graças à gentil ajuda do Prof. Fonseca de Almeida do Departamento de Metalurgia da FEUP e da Eng. Sílvia ?, determinou-se

	Concentração (mg C/g lama)
COT	98.47

Assim, para determinar a eficiência da extracção há que calcular a quantidade de COT contida na nossa amostra inicial.

$$\begin{aligned}m_{COT \text{ na amostra (mg)}} &= \text{Teor de COT na lama} \times \text{massa da amostra (g)} \\ &= 98,47 \times 1,9977 \\ &= 196,7\end{aligned}$$

Então,

$$\%_{COT} \text{ extraído da lama} = \frac{m_{COT \text{ extraída}}}{m_{COT \text{ amostra}}} \times 100$$

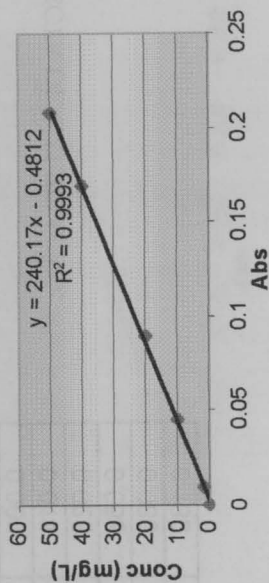
$$\%_{COT} \text{ extraído da lama} = \frac{77,45}{196,7} \times 100$$

$$\%_{COT} \text{ extraído da lama} = 39,37 \%$$

Tabela A.2 e A.3 e Figura A.1 – Ensaios de pH- Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração de Al

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.009	2
0.045	10
0.089	20
0.169	40
0.208	50

RECTA DE CALIBRAÇÃO:



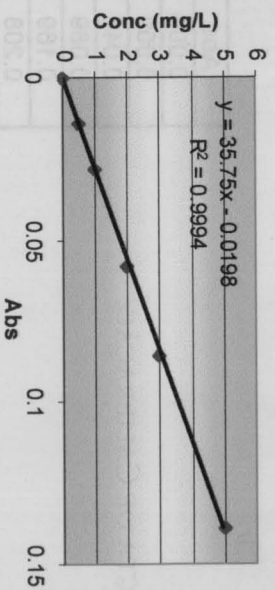
pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	m _{Al extraída} (mg)	m _{Al lama} (mg)	extração (%)
0.46	1997.7	0.108	100	2545.7	100.0	254.5	306.6	82.99
0.63	2003.6	0.107	100.3	2529.2	103.3	261.3	307.5	84.96
0.80	1999.5	0.104	100	2449.6	103.2	252.8	306.9	82.37
0.96	1996.5	0.109	100	2569.7	98.8	253.9	306.4	82.84
1.20	2002.1	0.098	100	2305.5	101.7	234.5	307.3	76.30
1.47	2009.0	0.100	100	2353.6	100.5	236.6	308.4	76.73
2.40	2001.5	0.128	50	1513.0	100.3	151.7	307.2	49.40
2.50	1997.5	0.196	10	465.92	99.7	46.46	306.6	15.15
10.52	2000.9	0.014	100	288.11	100.6	28.98	307.1	9.437
11.15	2013.7	0.043	100	984.60	101.5	100.0	309.1	32.35
11.97	2000.0	0.093	100.3	2192.0	100.0	219.2	307.0	71.41
12.43	2003.2	0.052	200	2401.5	105.0	252.1	307.5	81.99
12.55	2006.8	0.096	100	2257.5	100.1	226.0	308.0	73.36
12.60	2001.2	0.094	100	2209.5	101.1	223.4	307.2	72.72
12.67	2006.5	0.050	200	2305.4	102.3	235.8	308.0	76.56

NOTA: ppm = mg/L

Tabela A.4 e A.5. e Figura A2 – Ensaios de pH - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de Fe

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.014	0.5
0.028	1
0.058	2
0.086	3
0.139	5

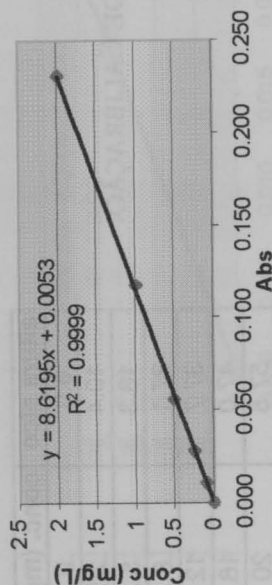


pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	mFe extraída (mg)	mFe lama (mg)	extracção (%)
0.46	1997.7	0.106	10	37.6971	100.0	3.768	14.80	25.46
0.63	2003.6	0.092	10.03	32.7902	103.3	3.387	14.84	22.82
0.80	1999.5	0.094	10	33.4071	103.2	3.448	14.81	23.27
0.96	1996.5	0.089	10	31.6196	98.8	3.124	14.79	21.12
1.20	2002.1	0.061	10	21.6096	101.7	2.198	14.83	14.82
1.47	2009.0	0.060	10	21.2521	100.5	2.136	14.88	14.35
2.40	2001.5	0.034	10	11.9571	100.3	1.199	14.83	8.087
2.50	1997.5	0.012	10	4.0920	99.7	0.4081	14.80	2.757
10.52	2000.9	0.002	10	0.5170	100.6	0.05201	14.82	0.3508
11.15	2013.7	0.003	10	0.8745	101.5	0.08880	14.92	0.5952
11.97	2000.0	0.007	10.03	2.3114	100.0	0.2311	14.82	1.560
12.43	2003.2	0.009	20	6.0391	105.0	0.6339	14.84	4.271
12.55	2006.8	0.011	10	3.7345	100.1	0.3738	14.87	2.514
12.60	2001.2	0.009	10	3.0195	101.1	0.3053	14.83	2.059
12.67	2006.5	0.003	20	1.7490	102.3	0.1789	14.87	1.203

Tabela A.6 e A.7 e Figura A3 – Ensaios de pH - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração de Mn

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.011	0.1
0.028	0.25
0.056	0.5
0.117	1
0.231	2

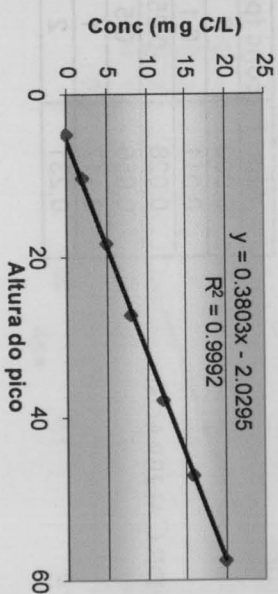
RECTA DE CALIBRAÇÃO:



pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	m _{Mn extraída} (mg)	m _{Mn lama} (mg)	extração (%)
0.46	1997.7	0.095	10	8.2411	100.0	0.8238	1.304	63.20
0.63	2003.6	0.094	10.03	8.1794	103.3	0.8449	1.307	64.63
0.80	1999.5	0.092	10	7.9825	103.2	0.8238	1.305	63.14
0.96	1996.5	0.094	10	8.1549	98.8	0.8056	1.303	61.84
1.20	2002.1	0.084	10	7.2930	101.7	0.7417	1.306	56.77
1.47	2009.0	0.081	10	7.0344	100.5	0.7072	1.311	53.95
2.40	2001.5	0.066	10	5.7415	100.3	0.5758	1.306	44.09
2.50	1997.5	0.063	10	5.4829	99.7	0.5468	1.303	41.95
10.52	2000.9	0.000	10	0.052586	100.6	0.005290	1.306	0.4052
11.15	2013.7	0.000	10	0.052586	101.5	0.005339	1.314	0.4064
11.97	2000.0	0.010	10.03	0.91728	100.0	0.09173	1.305	7.029
12.43	2003.2	0.010	20	1.8291	105.0	0.1920	1.307	14.69
12.55	2006.8	0.021	10	1.8627	100.1	0.1865	1.309	14.24
12.60	2001.2	0.020	10	1.7765	101.1	0.1796	1.306	13.75
12.67	2006.5	0.009	20	1.6567	102.3	0.1694	1.309	12.94

Tabela A.8 e A.9 e Figura A4 – Ensaios de pH - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração do COT

altura pico	conc. (mg C/L)
5.0	0
10.4	2
18.3	5
27.1	8
37.7	12
47.0	16
57.5	20



RECTA DE CALIBRAÇÃO:

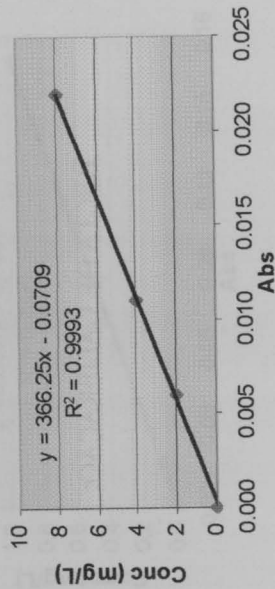
pH	diluição	altura pico	conc _{sobr} (mg C/L)	Vol _{sol} (mL)	m _{COT extraída} (mg)	m _{amostra} (mg)	m _{COT amostra} (mg)	extração (%)
0.46	100	25.7	774.5	100.0	77.45	1997.7	196.7	39.37
0.63	100.3	21.0	597.5	103.3	61.72	2003.6	197.3	31.29
0.80	100	26.5	804.9	103.2	83.07	1999.5	196.9	42.19
0.96	100	20.9	591.9	98.8	58.48	1996.5	196.6	29.75
1.20	100	21.0	595.7	101.7	60.59	2002.1	197.1	30.73
1.47	100	21.0	595.7	100.5	59.87	2009.0	197.8	30.26
2.40	100	13.0	291.5	100.3	29.23	2001.5	197.1	14.83
2.50	100	7.0	63.28	99.7	6.31	1997.5	196.7	3.207
10.52	100	8.0	101.3	100.6	10.19	2000.9	197.0	5.173
11.15	100	12.0	253.4	101.5	25.72	2013.7	198.3	12.97
11.97	100.3	19.5	540.3	100.0	54.03	2000.0	196.9	27.43
12.55	100	24.8	740.3	100.1	74.10	2006.8	197.6	37.50
12.60	100	26.0	785.9	101.1	79.45	2001.2	197.1	40.32
12.67	200	15.8	795.9	102.3	81.42	2006.5	197.6	41.21

NOTA: A análise do sobrenadante do ensaio realizado a pH=12,43 foi inconclusiva pois não se conseguiu obter reprodutibilidade nas medições antes de esgotar a amostra de sobrenadante.

Tabela A.10 e A.11 e Figura A.5 – Ensaios de $t_{\text{agitac\~{a}o}}$ - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração de Al

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

Abs	conc (ppm)
0	0
0.006	2
0.011	4
0.022	8



Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	$m_{\text{Al extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Al lama}}$ (mg)	extração (%)
30	0.79	2005.6	0.057	100.2	2341.8	102.4	239.8	309.8	77.41
50	0.78	1999.4	0.058	100	2379.2	103.8	247.0	308.8	79.97
60	0.85	2004.5	0.058	100	2379.2	102.4	243.6	309.6	78.69
90	0.69	2000.4	0.060	100	2463.4	102.4	252.3	309.0	81.65
120	0.68	1999.6	0.058	100	2379.2	102.4	243.6	308.8	78.89

$\text{pH}_{\text{médio}} = 0.76$

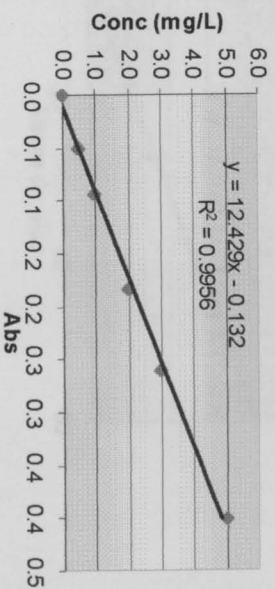
Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	$m_{\text{Al extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Al lama}}$ (mg)	extração (%)
30	12.25	2005.0	0.053	100	2168.8	100	216.9	309.7	70.03
30	12.29	1999.7	0.048	100.2	1962.2	99.2	194.7	308.9	63.02
60	12.33	1999.3	0.053	100	2168.8	100	216.9	308.8	70.23
60	12.38	1999.7	0.048	100	1958.3	99.2	194.3	308.9	62.90
90	12.41	2009.4	0.054	100	2210.9	100.6	222.4	310.4	71.66
120	12.25	2003.6	0.055	100	2252.9	99.2	223.5	309.5	72.22

$\text{pH}_{\text{médio}} = 12.32$

Tabela A.12 e A.13 e Figura A.6 – Ensaios de $t_{\text{extração}}$ - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração de Fe

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

Abs	conc (ppm)
0.000	0.0
0.050	0.5
0.093	1.0
0.184	2.0
0.261	3.0
0.401	5.0



Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	m _{Fe} extraída (mg)	m _{Fe} lama (mg)	extração (%)
30	0.79	2005.6	0.314	10.02	37.781	102.4	3.869	14.84	26.07
50	0.78	1999.4	0.323	10	38.825	103.8	4.030	14.80	27.24
60	0.85	2004.5	0.334	10	40.192	102.4	4.116	14.83	27.75
90	0.69	2000.4	0.344	10	41.435	102.4	4.243	14.80	28.66
120	0.68	1999.6	0.350	10	42.180	102.4	4.319	14.80	29.19

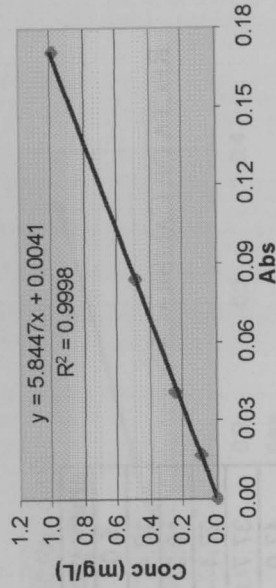
pH médio = 0.76

Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	m _{Fe} extraída (mg)	m _{Fe} lama (mg)	extração (%)	extração (%)
30	12.25	2005.0	0.033	10	2.7816	100.0	0.2782	14.84	1.875	
30	12.29	1999.7	0.036	10.02	3.1608	99.2	0.3136	14.80	2.119	1.997
60	12.33	1999.3	0.033	10	2.7816	100.0	0.2782	14.79	1.880	
60	12.38	1999.7	0.031	10	2.5331	99.2	0.2513	14.80	1.698	1.789
90	12.41	2009.4	0.030	10	2.4088	100.6	0.2423	14.87	1.630	1.630
120	12.25	2003.6	0.038	10	3.4031	99.2	0.3376	14.83	2.277	2.277

pH médio = 12.32

Tabela A.14 e A.15 e Figura A.7 – Ensaios de t_{agitacao} - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de Mn

Abs	conc (ppm)
0.000	0.0
0.017	0.1
0.041	0.3
0.084	0.5
0.171	1.0



RECTA DE CALIBRAÇÃO:

Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	mMn extraída (mg)	m _{Mn lama} (mg)	extracção (%)
30	0.79	2005.6	0.105	10.02	6.1905	102.4	0.6339	1.310	48.40
50	0.78	1999.4	0.108	10	6.3535	103.8	0.6595	1.306	50.51
60	0.85	2004.5	0.110	10	6.4704	102.4	0.6626	1.309	50.62
90	0.69	2000.4	0.108	10	6.3535	102.4	0.6506	1.306	49.81
120	0.68	1999.6	0.11	10	6.4704	102.4	0.6626	1.306	50.74

pH médio = 0.76

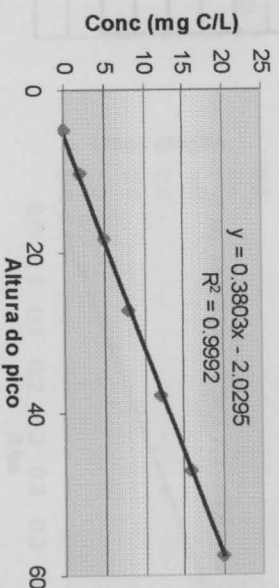
Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	mMn extraída (mg)	m _{Mn lama} (mg)	extracção (%)	extracção (%)
30	12.25	2005.0	0.023	10	1.3855	100	0.1385	1.309	10.58	9.674
30	12.29	1999.7	0.019	10.02	1.1540	99.2	0.1145	1.306	8.767	
60	12.33	1999.3	0.023	10	1.3855	100	0.1385	1.306	10.61	10.12
60	12.38	1999.7	0.021	10	1.2686	99.2	0.1258	1.306	9.637	
90	12.41	2009.4	0.021	10	1.2686	100.6	0.1276	1.312	9.726	9.726
120	12.25	2003.6	0.022	10	1.3270	99.2	0.1316	1.308	10.06	

pH médio = 12.32

Tabela A.16 e A.17 e Figura A.8 – Ensaios de $t_{\text{agitação}}$ - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração do COT

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

altura pico	conc. (mg C/L)
5.0	0
10.4	2
18.3	5
27.1	8
37.7	12
47.0	16
57.5	20



Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	mMn extraída (mg)	mMn lama (mg)	extração (%)
30	0.79	2005.6	0.105	10.02	6.1905	102.4	0.6339	1.310	48.40
50	0.78	1999.4	0.108	10	6.3535	103.8	0.6595	1.306	50.51
60	0.85	2004.5	0.110	10	6.4704	102.4	0.6626	1.309	50.62
90	0.69	2000.4	0.108	10	6.3535	102.4	0.6506	1.306	49.81
120	0.68	1999.6	0.11	10	6.4704	102.4	0.6626	1.306	50.74

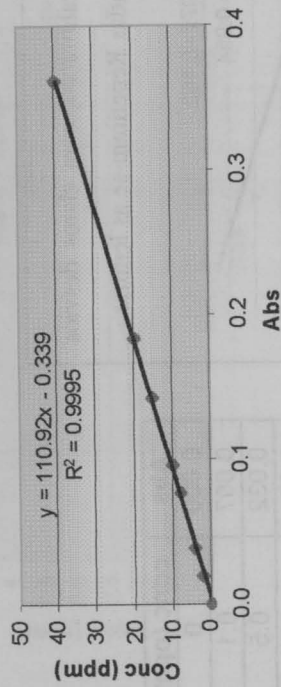
pH médio = 0.76

Tagit (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Volume (ml)	mMn extraída (mg)	mMn lama (mg)	extração (%)	extração (%)
30	12.25	2005.0	0.023	10	1.3855	100	0.1385	1.309	10.58	
30	12.29	1999.7	0.019	10.02	1.1540	99.2	0.1145	1.306	8.767	9.674
60	12.33	1999.3	0.023	10	1.3855	100	0.1385	1.306	10.61	
60	12.38	1999.7	0.021	10	1.2686	99.2	0.1258	1.306	9.637	10.12
90	12.41	2009.4	0.021	10	1.2686	100.6	0.1276	1.312	9.726	9.726
120	12.25	2003.6	0.022	10	1.3270	99.2	0.1316	1.308	10.06	10.06

pH médio = 12.32

Tabela A.18 e A.19 e Figura A.9 – Ensaios de $t_{\text{sedimentação}}$ - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de Al

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.019	2
0.038	4
0.077	8
0.096	10
0.142	15
0.184	20
0.361	40



RECTA DE CALIBRAÇÃO:

 $\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$ e $T_{\text{agitação}} = 30$ min

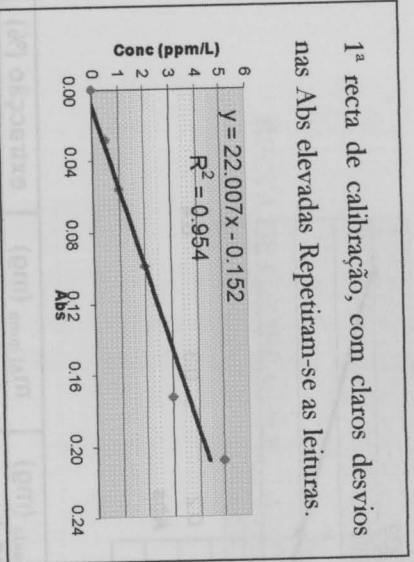
T_{sedim} (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	$m_{\text{Al extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Al lama}}$ (mg)	extracção (%)
15	0.71	2010.0	0.208	100	22.732	105.60	240.1	310.4	77.32
30	0.76	2003.0	0.220	100	24.063	105.50	253.9	309.4	82.06
45	0.76	2000.8	0.219	100	23.952	105.60	252.9	309.0	81.85
60	0.75	2000.9	0.214	100	23.398	105.60	247.1	309.0	79.95
90	0.72	2001.2	0.209	100	22.843	105.50	241.0	309.1	77.97
120	0.92	1997.5	0.214	100	23.398	105.60	247.1	308.5	80.09

 $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$ e $T_{\text{agitação}} = 60$ min

T_{sedim} (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	$m_{\text{Al extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Al lama}}$ (mg)	extracção (%)
15	12.43	2009.1	0.216	100.2	23.619	100.02	236.7	310.3	76.28
30	12.38	2007.6	0.221	100	24.174	99.46	240.4	310.1	77.54
45	12.44	2001.3	0.207	100	22.621	100.02	226.3	309.1	73.20
60	12.46	2009.1	0.229	100	25.061	99.96	250.5	310.3	80.73
90	12.42	2000.7	0.201	100	21.956	99.96	219.5	309.0	71.02
120	12.46	2009.9	0.211	100.4	23.065	100.02	231.6	310.4	74.61

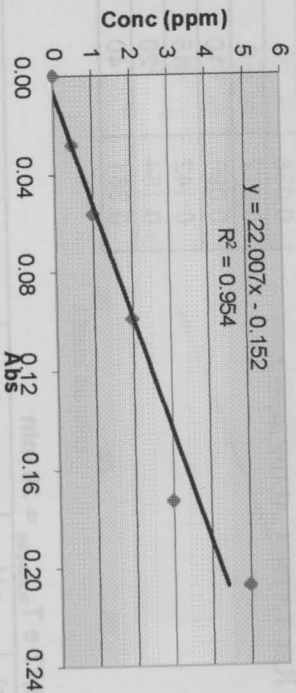
Tabela A.20 e A.21 e Figura A.10 – Ensaios de $t_{\text{sedimentação}}$ - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de Fe

1ª recta de calibração, com claros desvios nas Abs elevadas Repetiram-se as leituras.



Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.007	0.1
0.032	0.5
0.071	1
0.136	2

REPETIÇÃO DA RECTA DE CALIBRAÇÃO



pH médio = 12,43 e $T_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$

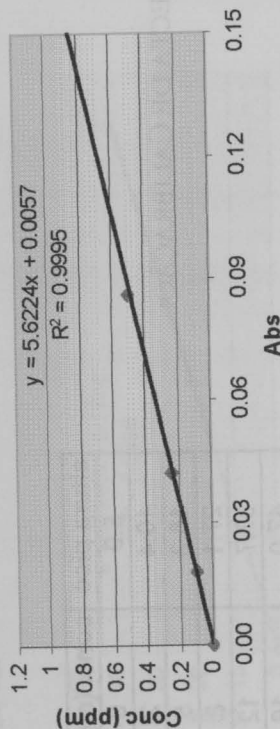
T_{sedim} (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol. (ml)	$m_{\text{Fe extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Fe lama}}$ (mg)	extracção (%)
15	12.43	2009.1	0.031	10.01	4.5476	100.0	0.4549	14.87	3.059
30	12.38	2007.6	0.026	10	3.8132	99.5	0.3793	14.86	2.553
45	12.44	2001.3	0.026	10	3.8132	100.0	0.3814	14.81	2.575
60	12.46	2009.1	0.033	10	4.8350	100.0	0.4833	14.87	3.251
90	12.42	2000.7	0.033	10	4.8350	100.0	0.4833	14.81	3.264
120	12.46	2009.9	0.032	10.02	4.6984	100.0	0.4699	14.87	3.160

pH médio = 0,77 e $T_{\text{agitação}} = 30 \text{ min}$

T_{sedim} (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol. (ml)	$m_{\text{Fe extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Fe lama}}$ (mg)	extracção (%)
30	0.71	1995.5	0.029	100	42.511	105.6	4.489	14.77	30.40
45	0.76	2000.8	0.031	100	45.431	105.6	4.797	14.81	32.40
60	0.75	2000.9	0.030	100	43.971	105.6	4.643	14.81	31.36
90	0.72	2001.2	0.031	100	45.431	105.5	4.793	14.81	32.37
120	0.92	1997.5	0.026	100	38.132	105.6	4.027	14.78	27.24

Tabela A.22 e A.23 e Figura A.11 – Ensaios de $t_{\text{sedimentação}}$ - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração de Mn

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.018	0.1
0.042	0.25
0.086	0.5
0.178	1



RECTA DE CALIBRAÇÃO:

$\text{pH}_{\text{médio}} = 12,43$ e $T_{\text{agitação}} = 60$ min

Tsedim (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol. (ml)	$m_{\text{Mn}}^{\text{extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Mn}}^{\text{lama}}$ (mg)	extração (%)
15	12.43	2009.1	0.032	10.01	1.86	100.02	0.1858	1.312	14.16
30	12.38	2007.6	0.032	10	1.86	99.46	0.1846	1.311	14.08
45	12.44	2001.3	0.034	10	1.97	100.02	0.1969	1.307	15.06
60	12.46	2009.1	0.037	10	2.14	99.96	0.2136	1.312	16.28
90	12.42	2000.7	0.036	10	2.08	99.96	0.2080	1.306	15.92
120	12.46	2009.9	0.035	10.02	2.03	100.02	0.2029	1.312	15.46

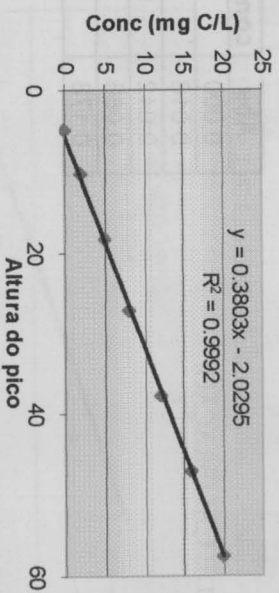
$\text{pH}_{\text{médio}} = 0,77$ e $T_{\text{agitação}} = 30$ min

Tsedim (min)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol. (ml)	$m_{\text{Mn}}^{\text{extraída}}$ (mg)	$m_{\text{Mn}}^{\text{lama}}$ (mg)	extração (%)
15	0.71	2010.0	0.131	10	7.42	105.60	0.7838	1.313	59.71
30	0.71	2003.0	0.133	10	7.53	105.50	0.7949	1.308	60.77
45	0.76	2000.8	0.135	10	7.65	105.60	0.8075	1.307	61.81
60	0.75	2000.9	0.133	10	7.53	105.60	0.7956	1.307	60.89
90	0.72	2001.2	0.135	10	7.65	105.50	0.8068	1.307	61.74
120	0.92	1997.5	0.134	10	7.59	105.60	0.8016	1.304	61.45

Tabela A.24 e A.25 e Figura A.12 – Ensaios de sedimentação - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração do COT

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

altura pico	conc. (mg C/L)
5.0	0
10.4	2
18.3	5
27.1	8
37.7	12
47.0	16
57.5	20

pH médio = 12,43 e T_{agitação} = 60 min

Tsedim (min)	diluição	altura pico	Conccor (mg/L)	V _{sol} (mL)	m _{COT} extraída (mg)	m _{amostra} (mg)	m _{COT} amostra (mg)	extração (%)
15	100.1	22.5	653.44	105.60	69.00	2010.0	197.9	34.86
30	100	26.0	785.90	105.50	82.91	2003.0	197.2	42.04
45	100	27.8	852.46	105.60	90.02	2000.8	197.0	45.69
60	100	26.0	785.90	105.60	82.99	2000.9	197.0	42.12
90	100	23.0	671.80	105.50	70.88	2001.2	197.1	35.97
120	100.2	26.0	787.47	105.60	83.16	1997.5	196.7	42.28

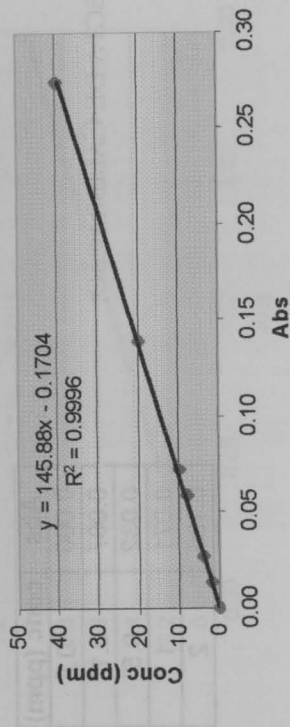
pH médio = 0,77 e T_{agitação} = 30 min

Tsedim (min)	diluição	altura pico	Conccor (mg/L)	V _{sol} (mL)	m _{COT} extraída (mg)	m _{amostra} (mg)	m _{COT} amostra (mg)	extração (%)
15	100	24.3	722.51	100.02	72.27	2009.1	197.8	36.53
30	100	23.8	700.33	99.46	69.65	2007.6	197.7	35.23
45	100	25.0	747.87	100.02	74.80	2001.3	197.1	37.96
60	100	24.0	709.84	99.96	70.96	2009.1	197.8	35.87
90	100	24.3	719.34	99.96	71.91	2000.7	197.0	36.50
120	100	23.5	690.82	100.02	69.10	2009.9	197.9	34.91

Tabela A.26 e A.27 e Figura A.13 – Ensaios de densidade de polpa - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração de Al

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.013	2
0.027	4
0.059	8
0.072	10
0.139	20
0.274	40

RECTA DE CALIBRAÇÃO:



pH médio = 0,76 , t_{agitação} = 30 min e t_{sedimentação} = 30 min

D. polpa (g/100 mL)	pH	m _{amostra} (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m _{Al extraída} (mg)	m _{Al lama} (mg)	extração (%)
0.5	0.78	496.8	0.043	100	610.23	100.2	61.15	76.73	79.69
1.0	0.78	1004.7	0.085	100	1222.9	100.9	123.3	155.2	79.49
1.5	0.72	1500.0	0.124	100	1791.9	102.6	183.8	231.7	79.35
1.9	0.76	2004.7	0.168	100	2433.7	102.9	250.4	309.6	80.88

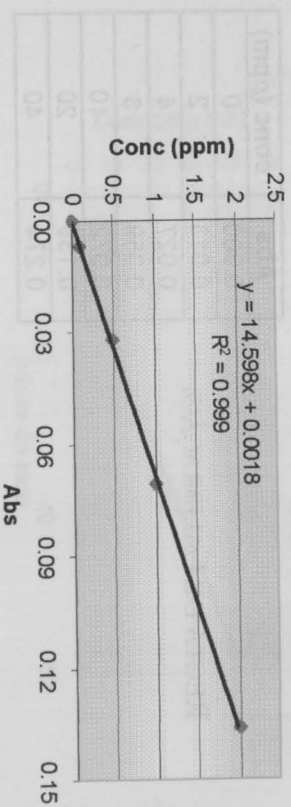
pH médio = 12,43 , t_{agitação} = 60 min e t_{sedimentação} = 30 min

D. polpa (g/100 mL)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m _{Al extraída} (mg)	m _{Al lama} (mg)	extração (%)
0.5	12.42	502.0	0.036	100	558.17	99.6	55.59	77.53	71.70
1.0	12.44	1001.6	0.063	100	949.54	100.0	94.95	154.7	61.38
1.5	12.40	1507.6	0.104	100	1543.8	100.7	155.5	232.8	66.77
2.0	12.46	2007.3	0.135	100	1993.2	100.8	200.9	310.0	64.81

Tabela A.28 e A.29 e Figura A.14 – Ensaios de densidade de polpa - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de Fe

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.007	0.1
0.032	0.5
0.071	1
0.136	2

pH médio= 0,76 , $t_{\text{agitação}} = 30 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

D.polpa (g/100 mL)	pH	m amostra (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m _{Fe} extraída (mg)	m _{Fe} lama (mg)	extracção (%)
0.5	0.78	496.8	0.099	10	14.470	100.2	1.450	3.676	39.44
1.0	0.78	1004.7	0.020	100	29.373	100.9	2.963	7.435	39.85
1.5	0.72	1500	0.030	100	43.971	102.6	4.511	11.10	40.64
1.9	0.76	2004.7	0.040	100	58.569	102.9	6.027	14.83	40.63

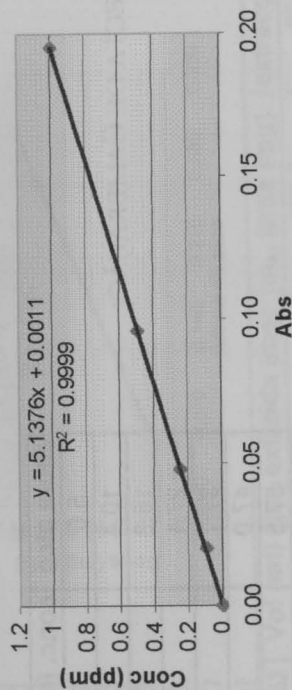
pH médio= 12,43 , $t_{\text{agitação}} = 60 \text{ min}$ e $t_{\text{sedimentação}} = 30 \text{ min}$

D.polpa (g/100 mL)	pH	massa (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m _{Fe} extraída (mg)	m _{Fe} lama (mg)	extracção (%)
0.5	12.42	502	0.016	10	2.3533	99.6	0.2344	3.715	6.310
1.0	12.44	1001.6	0.020	10	2.9373	100.0	0.2937	7.412	3.963
1.5	12.4	1507.6	0.029	10	4.2511	100.7	0.4281	11.16	3.837
2.0	12.46	2007.3	0.034	10	4.9810	100.8	0.5021	14.85	3.380

Tabela A.30 e A.31 e Figura A.15 – Ensaios de densidade de polpa - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extração de Mn

Abs	conc (ppm)
0.000	0
0.020	0.1
0.048	0.25
0.096	0.5
0.195	1

RECTA DE CALIBRAÇÃO:



pH médio= 0,76 , $t_{\text{agitação}} = 30$ min e $t_{\text{sedimentação}} = 30$ min

D.polpa (g/100 mL)	pH	m_{amostra} (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m_{Mn} extraída (mg)	m_{Mn} lama (mg)	extração (%)
0.5	0.78	496.8	0.047	10	2.4259	100.2	0.2431	0.3244	74.93
1.0	0.78	1004.7	0.091	10	4.6864	100.9	0.4727	0.6561	72.05
1.5	0.72	1500.0	0.128	10	6.5873	102.6	0.6759	0.9795	69.00
1.9	0.76	2004.7	0.166	10	8.5396	102.9	0.8787	1.309	67.13

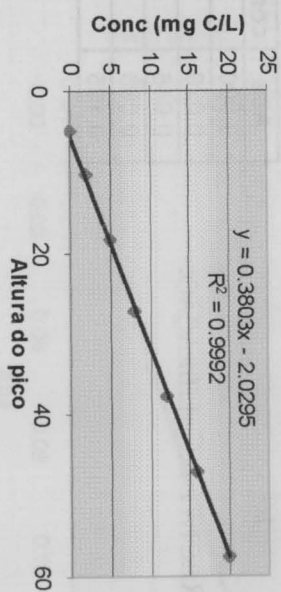
pH médio= 12,43 , $t_{\text{agitação}} = 60$ min e $t_{\text{sedimentação}} = 30$ min

D.polpa (g/100 mL)	pH	m_{amostra} (mg)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m_{Mn} extraída (mg)	m_{Mn} lama (mg)	extração (%)
0.5	12.42	502.0	0.012	10	0.62771	99.6	0.06252	0.3278	19.07
1.0	12.44	1001.6	0.021	10	1.0901	100.0	0.1090	0.6540	16.67
1.5	12.40	1507.6	0.035	10	1.8094	100.7	0.1822	0.9845	18.51
2.0	12.46	2007.3	0.045	10	2.3231	100.8	0.2342	1.311	17.87

Tabela A.32 e A.33 e Figura A.16 – Ensaios de densidade de polpa - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de COT

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

altura pico	conc. (mg C/L)
5.0	0
10.4	2
18.3	5
27.1	8
37.7	12
47.0	16
57.5	20

pH médio= 0,76 , $t_{\text{agitação}} = 30$ min e $t_{\text{sedimentação}} = 30$ min

D.polpa (g/100 mL)	diluição	altura pico	Concor (mg/L)	V _{sol} (mL)	m _{COT} extralida (mg)	m _{amostra} (mg)	m _{COT} amostra (mg)	extracção (%)
0.5	100	10.3	189.9265098	100.2	19.03	496.8	48.92	38.90
1.0	100	13.5	310.490675	100.9	31.32	1004.7	98.93	31.65
1.5	100	17.3	454.4830817	102.6	46.63	1500.0	147.7	31.57
1.9	100	22.7	659.1378996	102.9	67.83	2004.7	197.4	34.36

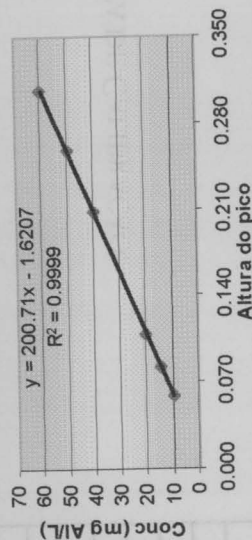
pH médio= 12,43 , $t_{\text{agitação}} = 60$ min e $t_{\text{sedimentação}} = 30$ min

D.polpa (g/100 mL)	diluição	altura pico	Concor (mg/L)	V _{sol} (mL)	m _{COT} extralida (mg)	m _{amostra} (mg)	m _{COT} amostra (mg)	extracção (%)
0.5	100	9	139.3428064	99.6	13.88	502.0	49.43	28.08
1.0	100	14.3	339.0153197	100.0	33.90	1001.6	98.63	34.37
1.5	100	17.8	472.1303286	100.7	47.54	1507.6	148.5	32.03
2.0	100	12.2	603.3436945	100.8	60.82	2007.3	197.7	30.77

Tabela A.34 e A.35 e Figura A.17 – Ensaios com oxidação húmida prévia - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de Al, $pH_{médio} = 0,79$

da extracção de Al, $pH_{médio} = 0,79$

Abs	conc. (mg/L)
0.058	10
0.082	15
0.108	20
0.208	40
0.258	50
0.306	60

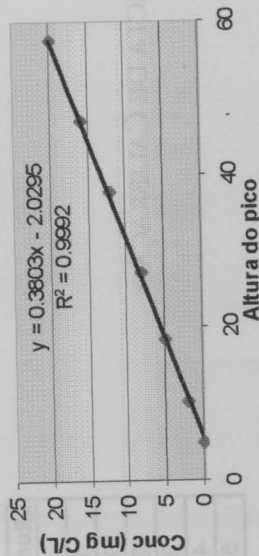


RECTA DE CALIBRAÇÃO:

Temperatura (°C)	m _{amostra} (g)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m _{Al extraída} (mg)	m _{Al lama} (mg)	extracção (%)
150	3.0053	0.266	50	2588.4	159	411.6	464.2	88.67
200	3.0057	0.262	50	2548.3	159	405.2	464.2	87.28
250	3.0011	0.226	50	2187.0	159	347.7	463.5	75.02

Tabela A.36 e A.37 e Figura A.18 – Ensaios com oxidação húmida prévia - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de COT, $pH_{médio} = 0,79$

altura pico	conc. (mg C/L)
5.0	0
10.4	2
18.3	5
27.1	8
37.7	12
47.0	16
57.5	20



RECTA DE CALIBRAÇÃO:

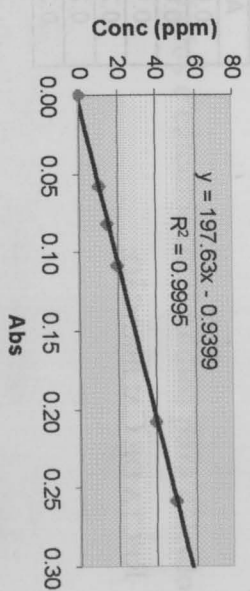
Temperatura (°C)	m _{amostra} (g)	V _{sol} (mL)	diluição	altura pico	Conc _{COT} (mg/L)	m _{COT extraída} (mg)	m _{COT amostra} (mg)	extracção (%)
150	3.0053	159	50	49.2	833.50	295.9	132.5	44.78
200	3.0057	159	50	41	678.20	296.0	107.8	36.43
250	3.0011	159	50	39	640.16	295.5	101.8	34.44



Tabela A.38 e A.39 e Figura A.19 – Ensaios com oxidação húmida prévia - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de Al, $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,71$

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

Abs	conc. (mg/L)
0.000	0
0.058	10
0.082	15
0.108	20
0.208	40
0.258	50
0.306	60

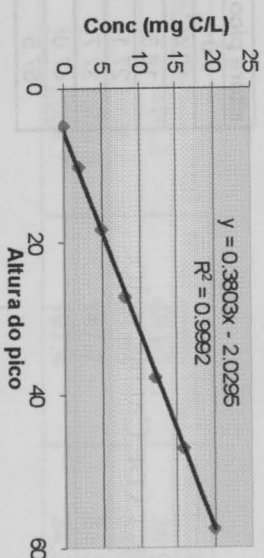


Temperatura (°C)	m_{amostra} (g)	Abs	diluição	conc. (mg/L)	Vol (ml)	m_{Al} extraída (mg)	m_{Al} lama (mg)	extracção (%)
150	3.0060	0.114	100	2126.0	157.9	335.7	464.3	72.30
200	3.0069	0.111	100	2065.8	158.0	326.4	464.4	70.28
250	3.0062	0.099	100	1825.0	158.0	288.3	464.3	62.10

Tabela A.40 e A.41 e Figura A.20 – Ensaios com oxidação húmida prévia - Dados e cálculos intermédios para cálculo da extracção de COT, $\text{pH}_{\text{médio}} = 12,71$

RECTA DE CALIBRAÇÃO:

altura pico	conc. (mg C/L)
5.0	0
10.4	2
18.3	5
27.1	8
37.7	12
47.0	16
57.5	20



Temperatura (°C)	m_{amostra} (g)	V_{sol} (mL)	diluição	altura pico	Conc _{COT} (mg/L)	m_{COT} extraída (mg)	m_{COT} amostra (mg)	extracção (%)
150	3.0060	157.9	100	31.3	988.74	156.1	296.0	52.74
200	3.0069	158	100	32.5	1033.1	163.2	296.1	55.13
250	3.0062	158	100	31.3	987.48	156.0	296.0	52.71



FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

BIBLIOTECA



0000087306