



Universidade Eduardo Mondlane
Faculdade de Ciências
Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura

TEMA : Determinação do Ca, Fe, Na, Si e V em amostras de alumina usando dois tratamentos distintos (fundido/prensado) por XRF



Autor: Macuácuá, Pascoal Leonardo

Maputo, Agosto de 2011



Universidade Eduardo Mondlane
Faculdade de Ciências
Departamento de Química

Trabalho de Licenciatura

TEMA : Determinação do Ca, Fe, Na, Si e V em amostras de alumina usando dois tratamentos distintos (fundido/prensado) por XRF



Autor: Macuácuá, Pascoal Leonardo
Supervisora : Prof^ª. Doutora Fung Dai Kin
Co-Supervisor : Eng^º. Luís Duarte

Maputo, Agosto de 2011

DEDICATÓRIA

Dedico o meu Trabalho de Licenciatura aos meus pais, Leonardo Macuácuca (DEP) e Marta Mabote, minha esposa Rosária Siteo, minhas filhas Cleidy e Leanna e aos meus irmãos Eusébio, Délgia, Yúnisse e Sérgio Macuácuca.

AGRADECIMENTOS

Embora uma dissertação seja, pela sua finalidade académica, um trabalho individual, há contributos de natureza diversa que não podem nem devem deixar de ser realçados. Por essa razão, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, meu Pai do céu, pela presença constante na minha vida, meus feitos, sucessos e realizações.

À minha supervisora, Prof^a. Doutora Fung Dai Kin, pela disponibilidade revelada ao longo deste ano e meio. E pelas críticas e sugestões relevantes feitas durante a orientação, discussão dos resultados e todo o inevitável apoio prestado nas sucessivas etapas que foram determinantes para a realização deste trabalho.

À dra Adélia Macuácuá, manifesto o meu agradecimento pelo espaço concedido no laboratório. Aos meus co-supervisores Engo. Luís Duarte e Sra. Clarisse Ngomane, ao Director Josué Sigauque, manifesto o meu agradecimento pela visão geral concedida na Mozal em cada uma das etapas bem como dos diversos parâmetros pré-estabelecidos que são analisados e pelo apoio concedido o meu muito obrigado.

Ao corpo docente, colegas e amigos do Departamento de Química, dr. Jaime Mandlate, dra. Noor Jehan Gulamussen, Julaya, Cumbane, Macule e Orlando Nhangala pela ajuda e apoio prestado durante a realização do trabalho.

Aos especialistas, supervisores e operadores do Laboratório/Produção: Sr. Miguel, a Eng^a. Francelina, Carlota, Maggy, Stélio, Célio, Armindo e David Pinto, Manuel Martins, Jossias Tivane, Langa, Edgar, Falusso, Pimpão, Artur, Pais, Domingos, Mahiel, Zaqueu, Maphepha e Gerson por terem mostrado disponibilidade em me ajudar nos momentos em que precisava, durante os meus estudos.

Aos meus familiares: Amélia, Rosa, Pascoal, Castarina, Felizarda e Virgínia o meu muito obrigado.

Sabendo que sempre se esquece de alguém importante, por último (mas os últimos são sempre os primeiros), agradeço a todos que de alguma forma me ajudaram ou participaram em algum momento neste trabalho.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente trabalho de Licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do texto.

Maputo, Agosto de 2011

O autor

(Pascoal Leonardo Macuácuca)

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ALM	Analysis Laboratory Missions
AP 35	Tecnologia “Aluminium Pechiney”
ARL	Applied Research Laboratories
ARMI	Analytical Reference Materials International
CCE	Comissão das Comunidades Europeias
CSC	Corporation Scientifique Claisse
DF	Discos Fundidos (Discos de vidro fundidos)
DP	Discos Prensados (Discos ou pastilhas de pó-prensados/as)
EDM	Electricidade de Moçambique
Er	Erro relativo
ESCOM	Electricity Supply Commission
h	Constante de Planck
H ₀	Hipótese nula
H _A	Hipótese alternativa
I	Intensidade
IC	Intervalo de confiança
K	Temperatura em Kelvin
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m	Massa
min	Minutos
MOZAL	Alumínios de Moçambique
MOTRACO	Mozambique Transmission Company
MR	Material de Referência
ppm	Partes por milhão
RSA	República Sul Africana
RSD	Desvio padrão relativo

Determinação do Ca, Fe, Na, Si e V em amostras de alumina, usando dois tratamentos distintos
(discos fundidos e prensados) por XRF

s	Desvio padrão
SAI	Spectro Analytical Instruments
SEB	Swaziland Electricity Board
t	t de “student”
tons	Toneladas
UEM	Universidade Eduardo Mondlane
VR	Valor Recomendado
XRF	Fluorescência de Raios-X
\bar{x}	Média das concentrações
μ	Valor de concentração no certificado do material de referência

RESUMO

O presente trabalho teve como principal objectivo a determinação dos teores dos elementos Ca, Fe, Na, Si e V sob forma de óxidos em amostras de alumina, usando dois tratamentos distintos (discos fundidos-DF e discos prensados-DP) pelo método espectrométrico de Fluorescência de Raios-X ('XRF') e entender de que maneiras (os elementos) influenciam na qualidade do Alumínio produzido na Mozal.

O cálcio promove uma melhor combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão; o sódio ataca os blocos refractários da fornalha de cozedura do ânodo e reduz o seu tempo de vida; o ferro diminui a resistência à corrosão tornando-o facilmente oxidável; o silício é prejudicial para a ductilidade, tornando difícil a formação do metal e por fim o vanádio é um catalisador forte da reacção do carbono com o oxigénio, sendo portanto prejudicial, devido ao consumo do ânodo de carbono.

Para controlar a exactidão do método de "XRF" foram analisados 8 MR ALU 01 e 03 a 09 e verificou-se que, para os DF o erro relativo estava dentro do intervalo admissível para este método ($< 20\%$) na maioria dos MR, excepto o Si em dois MR (ALU-08 e 09) e o V em um MR (ALU-06). Nos DP a exactidão foi boa com o erro relativo para todos os elementos, dentro do intervalo admissível. A precisão foi boa em ambos os tratamentos, com excepção do Ca em um MR (ALU-09), e V nos DF e DP que apresentaram valores elevados de %RSD, acima do intervalo admissível ($< 20\%$). Nas amostras, valores de %RSD entre 0 a 18.5 foram obtidos, revelando boa precisão em ambos os tratamentos, exceptuando o V nos DF com valores elevados de % RSD.

Dos elementos estudados em amostras de alumina, os valores obtidos nos DF encontram-se dentro do intervalo recomendado pela Worsley-Alumina (fornecedora de alumina à Mozal) excepto o Si que se encontra acima do limite máximo admissível ($< 130\text{ppm}$); contudo tendo em conta o intervalo de confiança o teor do Si se encontra abaixo deste limite. Para os DP, todos os valores encontram-se dentro do intervalo recomendado.

Na comparação dos resultados obtidos nas amostras usando o teste-t emparelhado, a 95% do nível de confiança, verificou-se que o teor dos elementos Fe, Na, Si e V é maior nos DF que nos DP, enquanto que para Ca não houve diferença significativa entre os dois métodos.

Em termos de exactidão e precisão, para determinação do Ca e Na, recomenda-se a análise destes elementos em DF, enquanto que para o Si, Fe e V, recomenda-se os DP.

Lista de tabelas

Tabela 1. Especificação dos limites de Ca, Fe, Na, Si e V na alumina (Worsley citado por Molinier e Peyneau, 2009).....	10
Tabela 2. Limites de detecção e de quantificação dos elementos determinados.....	24
Tabela 3. Valores certificados dos MR de alumina.	25
Tabela 4. Teores de Ca, Fe, Na, Si e V obtidos nos MR com a indicação do %RSD e dos respectivos intervalos de confiança (DF).....	26
Tabela 5. Teores de Ca, Fe, Na, Si e V obtidos nos MR com a indicação do %RSD e dos respectivos intervalos de confiança(DP).....	27
Tabela 6. Erro relativo (discos fundidos e discos prensados).	28
Tabela 7. Desvio padrão, média dos teores obtidos e respectivos intervalos de confiança dos elementos determinados nas amostras analisadas (DF)	29
Tabela 8. Desvio padrão, média dos teores obtidos e respectivos intervalos de confiança dos elementos determinados nas amostras analisadas (DP)	30
Tabela 9. Teores de Ca na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças.....	31
Tabela 10. Conclusões dos teores de Fe, Na, Si e V na alumina obtidos através dos DF e DP.....	33
Tabela 11. Valores de t crítico, t calculado e respectivas conclusões (DF).....	35
Tabela 12. Valores de t crítico, t calculado e respectivas conclusões (DP).....	35

Lista de figuras

Figura 1: Localização da fundição	1
Figura 2: Localização e capacidade das refinarias de alumina no mundo	3
Figura 3: Processo Bayer	7
Figura 4: Electrólise do alumínio.....	9

Lista de anexos

Anexo I: Tabela com teores individuais de Ca, Fe, Na, Si e V nos MR nos discos fundidos....	A-1
Tabela A – 1. Teores obtidos nos materiais de referência (DF)	
Anexo II: Tabela com teores individuais de Ca, Fe, Na, Si e V nos MR nos discos prensados.....	A-2
Tabela A – 2. Teores obtidos nos materiais de referência (DP)	
Anexo III: Tabela com teores individuais de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras nos discos fundidos	A-3
Tabela A – 3. Teores obtidos nas amostras (DF)	
Anexo IV: Tabela com teores individuais de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras nos discos prensados.....	A-4
Tabela A – 4. Teores obtidos nas amostras (DP)	
Anexo V: Tabela com teores médios de Fe, Na, Si e V na alumina e as diferenças segundo o teste t-emparelhado.....	A-5
Tabela A – 5. Teores de Fe na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças.....	A-5
Tabela A – 6. Teores de Na na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças.....	A-5
Tabela A – 7. Teores de Si na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças.....	A-6
Tabela A – 8. Teores de V na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças.....	A-6
Anexo VI: Material e equipamentos usados	A-7

Índice de conteúdos

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Localização e capacidade das refinarias de alumina no mundo	3
1.2 História do alumínio	4
1.3 Matérias-primas usadas para a produção de alumínio	5
1.4. Obtenção do alumínio	6
1.4.1. Processo Bayer	6
1.6 Especificação dos limites	10
2. OBJECTIVOS	12
3. METODOLOGIA DO TRABALHO	13
4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	14
4.1 Princípio do método	14
4.2 Interferências em XRF	14
4.3 Vantagens e desvantagens do método XRF	15
4.4 Campo de aplicações na indústria	15
4.5 Preparação de amostras	15
4.6 Discos de vidro fundidos e pós-prensados	16
4.6.1 Discos prensados (DP)	16
4.6.2 Discos de vidro fundidos (DF)	17
4.6.3 Efeitos de calibração	17
4.6.4. Técnica usada em discos fundidos e pós-prensados	17
5. PARTE EXPERIMENTAL	19
5.1 Preparação das condições laboratoriais	19
5.2 Equipamento, material e reagentes	19
5.3 Limpeza dos equipamentos e materiais usados	20
5.4 Preparação das amostras	20
5.5 Instrumentação analítica	21

5.6 Curvas de calibração	21
6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO	22
6.1 Apresentação dos resultados	25
6.2. Teste – t emparelhado	30
6.3. Comparação dos métodos de determinação de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras de alumínio	33
7. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS	37
8. CONCLUSÕES	42
9. RECOMENDAÇÕES	43
BIBLIOGRAFIA	44

1. INTRODUÇÃO

Um dos moderníssimos do seu género, o projecto Mozal compreendeu a construção e entrada em funcionamento da primeira fundição de alumínio em Moçambique com capacidade de produzir 500.000 toneladas /ano na forma de lingotes de 22 Kg cada.

Situado em Beluluane no distrito de Boane, a 17 km da cidade de Maputo, orçado em mais de 1.3 biliões de dólares americanos, é o maior investimento estrangeiro singular em Moçambique. Todavia, mais do que isso a Mozal tornou-se hoje o símbolo tangível de confiança no futuro de Moçambique e da África Austral, e num grande contribuinte na batalha contra a pobreza e o subdesenvolvimento.



Figura 1. Fundição de alumínio - Mozal (cedida por Cármen Malawene, Mozal)

O sonho Mozal foi concebido após a conclusão da Hilside em Richards bay na África do Sul, fundição esta que foi concluída antes do prazo e por valor abaixo do orçamentado.

Juntamente com a Hilside e a vizinha fundição de Bayside, a Mozal aumentou a produção de alumínio da África Austral em 5% do fornecimento mundial (Durant e Bowden, 2005).

A Mozal tem como accionistas a BHP-Billiton (Reino Unido) 47%, Industrial Development Corporation (RSA) 24%, Mitsubishi (Japão) 25% e o Governo Moçambicano 4%.

As principais matérias-primas usadas para o fabrico de alumínio são:

Alumina (960.000 tons por ano)

Coque (184.000 tons por ano)

Alcatrão de carvão (44.000 tons por ano)

Produtos fluorinados (8.000 tons por ano)

Energia Eléctrica (450 megawatts)

A tecnologia usada para a fundição do alumínio na Mozal é a AP35 da “Aluminium Pechiney”, uma indústria francesa reconhecida como uma das mais eficientes tecnologias de fundição de alumínio no mundo (Durant e Bowden, 2005).

O metal alumínio não existe na natureza no seu estado mineral elementar como o ouro ou níquel. De salientar que é um dos metais mais abundantes na crosta terrestre, ocorrendo na ordem dos 7.3% em massa. Devido à sua elevada afinidade ao oxigénio, o alumínio não ocorre na natureza na sua forma pura, encontrando-se sempre sob a forma de óxidos e silicatos (Durant e Bowden, 2005).

O óxido metálico – a alumina (Al_2O_3), surge sob duas formas:

- *Como anidrido*: A alumina é rara. Considerada pedra preciosa toma várias cores e designações: incolor, azul, amarela, vermelha, violeta.

- *Como hidrato amorfo*: A alumina é abundante. Está em terceiro lugar na ordem decrescente dos elementos que constituem a crosta terrestre dos elementos (8% do seu total). Aparece sempre combinada com outros materiais como o ferro.

A alumina é um pó branco utilizado principalmente nos fornos de fundição para produzir alumínio (King, 1999).

De entre os vários minérios com capacidade de originar o alumínio, o mais largamente utilizado é a bauxite que foi descoberta em 1821 por PAUL BERTHIER em Les Baux, sul de França (Santos, 2007).

Para o presente trabalho as amostras vindas da “Worsley-Alumina” (fornecedora de alumina à Mozal, localizada na Austrália) foram colhidas no laboratório de controlo de qualidade da Mozal.

A Alcoa é o maior produtor de alumínio a nível mundial, sendo uma empresa norte-americana que se consagra a todos os aspectos do sector do alumínio (extração mineira de bauxite, refinação de alumina e fundição de alumínio). Todavia a Alcoa controla as refinarias de Wagerup, Pinjara e Kwinana localizadas na Austrália, correspondentes a 14,9 % da capacidade total a nível mundial.

A Worsley-Alumina representa 4 % da capacidade total a nível mundial (CCE, 2002).

1.2 História do alumínio

O alumínio é um metal branco-prateado, maleável, bom condutor de calor e electricidade, de peso atómico 26.98, número atómico 13 e valência 3. Na presença do ar o alumínio é oxidado superficialmente. Este metal pode-se encontrar na forma de barras, pós, folhas ou arames. Tem uma densidade de 2.70 g/cm^3 , ponto de fusão de 660°C e ponto de ebulição de 1800°C . Não evapora mesmo a altas temperaturas, mas os pós finamente divididos do alumínio são facilmente oxidáveis e podem causar explosões. É solúvel em ácido clorídrico e sulfúrico diluídos, em hidróxidos de sódio e potássio e parcialmente solúvel em ácidos nítrico ou acético quando quentes (ALM, 1997).

Em 1886, o francês Paul Heroult e o americano Charles Hall, de uma forma individual e coincidente, descobriram um processo através do qual o alumínio líquido é produzido por dissolução e decomposição electrolítica da alumina em banho electrolítico dentro de uma macro-célula, onde os ânodos de carbono são mergulhados. O banho é composto na sua maioria por criolite Na_3AlF_6 (80% massa) que é um excelente solvente da alumina juntamente com AlF_3 (6-13% massa), CaF_2 (4-6% massa), alumina (2-4% massa) e, em alguns casos, LiF e MgF_2 .

Este processo foi patenteado como processo de Hall-Heroult e é o único método de obtenção industrial de alumínio a baixo custo e com altos rendimentos (ALM, 1997).

1.3 Matérias-primas usadas para a produção de alumínio

As matérias-primas necessárias para a produção do alumínio são a alumina, o coque de petróleo, o alcatrão de carvão, produtos fluorinados e energia eléctrica.

Para a produção de 1 tonelada de alumínio são necessários 1930 Kg de alumina, 370 Kg de coque, 65 Kg de alcatrão de carvão, 15 Kg de produtos fluorinados e 13500 Kw/h de energia eléctrica (Grjotheim e Kvande, 1993).

Alumina

A alumina é o item de maior custo na produção de alumínio. É preciso ter alumina de excelente qualidade para produzir um metal de qualidade, de baixo impacto ambiental (Hydro, 2010).

Cerca de 960 000 tons de alumina são importadas em cada ano para Mocambique (Grjotheim e Kvande, 1993).

No processo em vigor na Mozal, a produção inicia com a importação da alumina e outras matérias-primas por via marítima para Moçambique.

Coque de petróleo

O coque é obtido da calcinação do material residual da refinação do petróleo. Existem no entanto instituições especializadas no processo da calcinação. De entre elas a Reynolds (americana) fornece o coque usado para a produção do alumínio na MOZAL. O coque é usado na manufactura dos ânodos de carbono e, para a produção do alumínio, são necessárias cerca de 184 000tons por ano (Grjotheim e Kvande, 1993).

Alcatrão de carvão

O alcatrão de carvão é um produto da destilação a vácuo do alcatrão de carvão obtido da destilação do carvão mineral e é usado na produção dos ânodos para manter juntas as partículas de coque.

Ele é importado da República da África do Sul e produzido pela Suprachim. Cerca de 44 000 tons de alcatrão de carvão são fornecidas à Mozal em cada ano (Grjotheim e Kvande, 1993).

Produtos fluorinados

Os produtos fluorinados incluem o trifluoreto de alumínio e o fluoreto de cálcio. Estes produtos são usados para manter a composição do banho electrolítico. São importados pela Mozal da FLUORSID SPA Itália, na ordem de 8000 tons por ano (Grjotheim e Kvande, 1993).

Energia Eléctrica

A fábrica requer 450 megawatts de energia eléctrica. Para a satisfação desta necessidade de energia eléctrica foi formada uma nova empresa (MOTRACO) que é um consórcio entre as empresas públicas de Moçambique, África do Sul e Swazilândia (EDM, ESKOM e SEB) respectivamente (Cowie, 1988).

1.4. Obtenção do alumínio

1.4.1. Processo Bayer

Trata-se de um processo de produção difícil, pois exige muita energia eléctrica. A bauxite de cor avermelhada deve sofrer um processo de purificação para que se possa extrair a alumina (Al_2O_3) de outras substâncias, como, por exemplo, o óxido de ferro III (Fe_2O_3) (Schlotz e Uhlig, 2006).

O processo Bayer é apresentado esquematicamente na figura 3 :

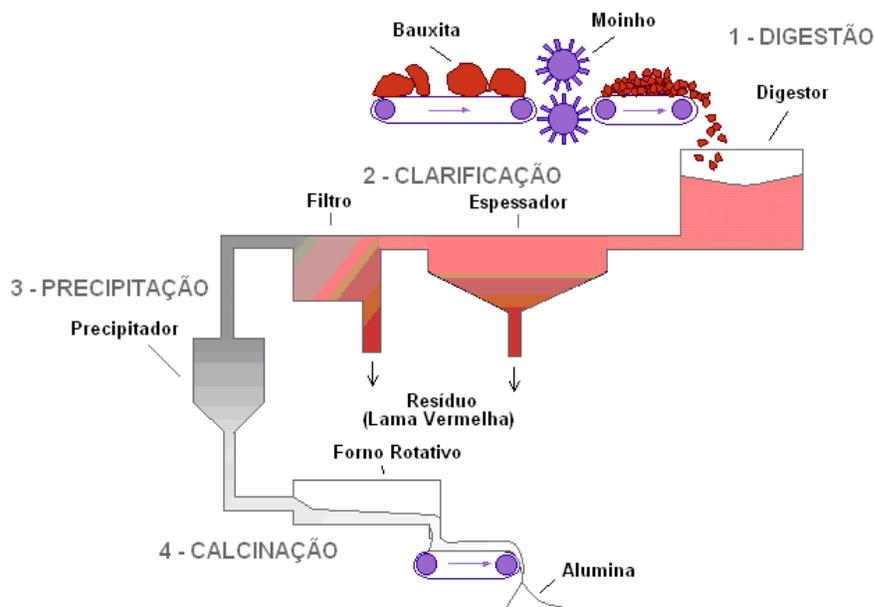
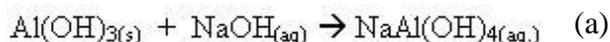
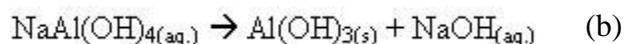


Figura 3. Processo Bayer (Fonte: www.materia.coppe.ufrj.br. in Schlotz e Uhlig, 2006)

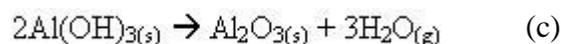
O estágio inicial, denominado digestão, envolve, num primeiro momento, a moagem da bauxite, seguida pela digestão com uma solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH), sob temperatura e pressão controladas:



A clarificação é uma das etapas mais importantes do processo. Nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor). Em seguida, ocorre a etapa de precipitação, quando se dá o arrefecimento do licor verde:



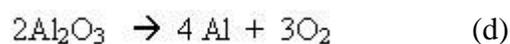
A calcinação é a etapa final do processo, quando a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor, passando posteriormente, pela secagem. Em seguida, a alumina é calcinada a aproximadamente 1.000°C para desidratar os cristais e formar cristais de alumina puros de aspecto arenoso e branco:



Vale ressaltar que o óxido de ferro III não sofre reacção no processo, podendo, assim, ser separado.

A partir da alumina ocorre o processo de transformação da alumina em alumínio metálico. Esse processo, que antes era realizado através da fundição da alumina a 2.000°C, foi aperfeiçoado por Charles Martin Hall em 1896. Ao invés de fundir a alumina a essa temperatura, ele passou a dissolvê-la em criolite (Na_3AlF_6) fundida. Com esse processo, Hall diminuiu de 2.000°C para 1.000 °C a temperatura. Actualmente, a alumina é dissolvida em um banho de criolite fundida e fluoreto de alumínio em baixa tensão.

A mistura obtida é colocada numa cuba electrolítica e sofre uma reacção de electrólise. Nessa etapa, o óxido de alumínio é transformado (reduzido) em alumínio metálico (Al). Basicamente, a reacção que ocorre nesse processo é:



O oxigénio combina-se com o carbono, desprendendo-se na forma de dióxido de carbono. O alumínio líquido (Al(l)) precipita-se no fundo da cuba electrolítica e, a seguir, é transferido para a refusão, onde são produzidos os lingotes (Schlotz e Uhlig, 2006).

Em termos de rendimento, para produzir 1kg de alumínio utiliza-se 1.92kg de alumina, 0,410kg do ânodo e 14,0kWh de energia eléctrica como mostra a figura 4:

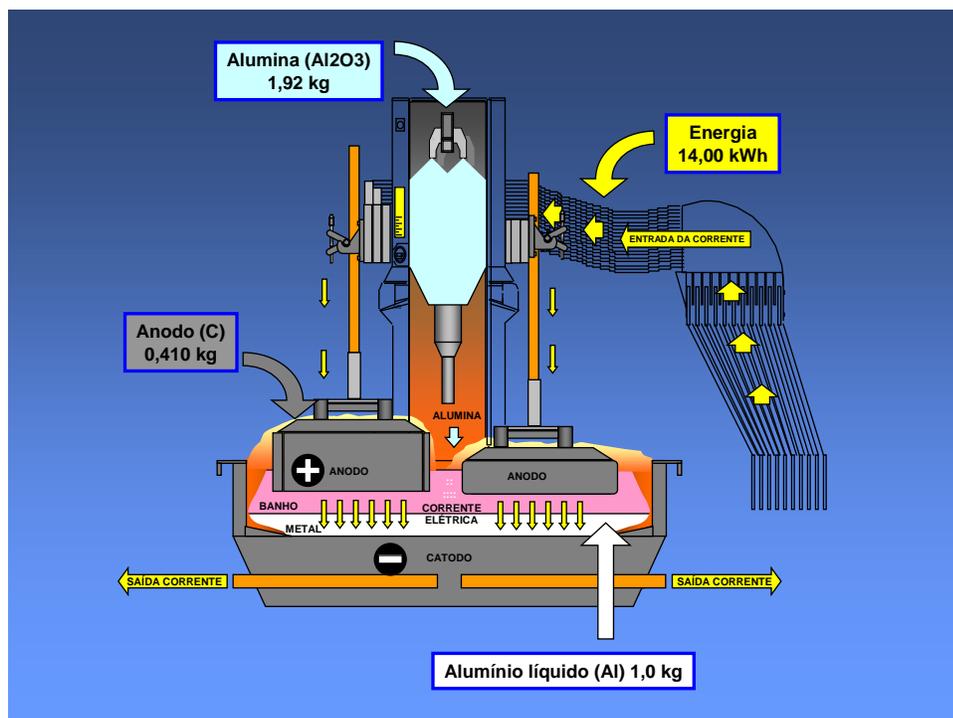


Figura 4. Electrólise do alumínio (Silva, 2009)

1.5 Efeito das impurezas na alumina

As impurezas entram no sistema, com as matérias-primas alumina (Al_2O_3), ânodos de carbono e seus aditivos como fluoreto de alumínio (AlF_3).

Estudos anteriores (Sturm e Wedde, 1998) (Schuh e Wedde, 1996) (Lossius e Oye, 1992), mostraram que as impurezas são concentradas na fracção mais fina da alumina enriquecida.

Quase todas as impurezas na electrólise do alumínio podem ter um efeito negativo sobre o processo. A existência de impurezas na alumina, nomeadamente cálcio, ferro, sódio, silício e vanádio, tem implicações na qualidade do produto final (Lindsay, 2005).

Dependendo da sua natureza, podem afectar a electrólise em várias maneiras:

- » Alterar a composição química do electrólito;
- » Interação com o carbono no processo;
- » Contaminação do alumínio produzido;
- » Diminuição da eficiência da corrente (Wedde e Bjørnstad, 1998).

1.6 Especificação dos limites

A finalidade da análise química da alumina é determinar a quantidade de impurezas capazes de influenciar na qualidade do alumínio produzido na MOZAL.

A tabela 1 apresenta os elementos determinados que constituem impurezas na alumina e os respectivos valores limites recomendados pela “Worsley-Alumina”.

Tabela 1. Especificação dos limites de Ca, Fe, Na, Si e V na alumina (Worsley-Alumina citado por Molinier e Peyneau, 2009)

Elementos	Mínimo (ppm)	Máximo (ppm)
Na como Na ₂ O	1500	6000
Ca como CaO	100	560
Fe como Fe ₂ O ₃		< 170
Si como SiO ₂		< 130
V como V ₂ O ₅		< 35

Os elementos (impurezas) afectam a qualidade do produto final da seguinte maneira:

Cálcio

Promove uma melhor combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão. Por outro lado, pode acumular-se a um estado natural de concentração constante do banho e esta pode atingir valores inaceitavelmente elevados (Grjotheim e Welch, 2001).

Sódio

A presença de compostos de sódio na alumina aumenta os requisitos de fluoreto de alumínio, uma vez que reage com ele para formar criolite. Níveis baixos de sódio são necessários no entanto para alumina (Grjotheim e Welch, 2001).

O sódio ataca os blocos refractários da fornalha de cozedura do ânodo e reduz o seu tempo de vida (Metson e Hyland, 1999).

Ferro

O ferro presente na alumina contamina o alumínio produzido prejudicando a qualidade do metal, diminuindo-lhe a resistência à corrosão e tornando-o facilmente oxidável (Metson e Hyland, 1999).

O ferro é o mais grave e comum da contaminação metálica na sala de cubas (potes). As suas fontes são múltiplas, mas inclui o coque (de que se forma o ânodo) (Metson e Hyland, 1999).

Silício

O silício é prejudicial para a ductilidade, tornando difícil a formação do metal.

O silício presente em ânodos de carbono contamina o alumínio produzido prejudicando a qualidade do metal (Lindsay, 2004).

Vanádio

É um catalisador forte da reacção do carbono com oxigénio, sendo portanto prejudicial ao consumo do carbono e também contamina o alumínio produzido prejudicando a sua qualidade (Metson e Hyland, 1999).

Porque o ferro, silício, cálcio, vanádio e sódio podem afectar negativamente tanto a eficiência do processo de produção ou a qualidade do metal é importante mantê-los baixos (Grjotheim e Welch, 2001).

2. OBJECTIVOS

Objectivo geral:

Impacto dos elementos Ca, Fe, Na, Si e V em amostras de alumina na qualidade do alumínio.

Objectivos específicos:

» Validar o método de “XRF” através do estudo dos resultados obtidos experimentalmente com os valores certificados, para os materiais de referência ALU-01 e 03/09 da “Arvida Research and Development Center” (Austrália) pelo cálculo do erro relativo.

» Determinar o Ca, Fe, Na, Si e V sob forma de óxidos em amostras de alumina, usando dois tratamentos distintos (discos fundidos e prensados) por XRF.

» Comparar os resultados de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras fundidas e prensadas usando o teste - t emparelhado.

» Comparar os resultados de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras de alumina, com os limites estabelecidos pela Worsley-Alumina.

3. METODOLOGIA DO TRABALHO.

O trabalho foi realizado obedecendo à seguinte metodologia:

Pesquisa bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu basicamente na recolha de informação sobre o método de “XRF” e sobre métodos químicos de análise de alumina, consultando dentre várias fontes: livros de química analítica, artigos científicos, relatórios não publicados e pesquisa na internet.

Parte experimental

A parte experimental consistiu em:

- Aprender a lidar com o material do laboratório principalmente no que concerne à preparação das amostras para as leituras pelo espectrômetro de fluorescência de raios-X;
- Preparar os discos fundidos/prensados dos materiais de referência ALU 01 e 03/09 (alumina) e das amostras;
- Fazer as leituras no espectrômetro de fluorescência de raios-X.

Tratamento estatístico dos resultados

O tratamento estatístico dos resultados consistiu em:

- Calcular as médias e os erros relativos;
- Usar o teste-t emparelhado, para se saber se há diferença significativa entre os teores dos elementos selecionados, obtidos pelos dois métodos (DF e DP);
- Discutir e interpretar os resultados obtidos em termos de precisão e exactidão dos métodos usados na determinação destes elementos.

Elaboração do relatório

O relatório foi elaborado conforme as informações colhidas na pesquisa bibliográfica, no trabalho experimental, no tratamento, discussão e interpretação dos resultados.

4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

4.1 Princípio do método

Um dos principais atractivos da XRF é a relativa simplicidade de preparação das amostras já pulverizadas. A fusão das amostras com fundentes e o posterior resfriamento produz vidros. Esta forma de homogeneização da amostra facilita a determinação de elementos maiores e menores (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe). A preparação directa de pastilhas prensadas a partir das amostras pulverizadas também é muito usada, mas encontra aplicação mais frequente na determinação de elementos-traço. Os limites de detecção da XRF convencional, da ordem de alguns até dezenas de ppm, não são uniformes para todos os elementos. Elementos leves ($Z < 10$) não são analisados na XRF convencional e a baixa concentração de muitos elementos-traço (por exemplo: metais nobres) em amostras geológicas comuns impede a sua determinação por esta técnica.

A fluorescência de raios X dos elementos presentes numa amostra ocorre quando esta é atingida por raios X oriundos de um tubo de raios X. Ao incidirem nos átomos da amostra, esses raios X primários ejectam electrões das camadas próximas do núcleo. As vacâncias assim criadas são imediatamente preenchidas por electrões das camadas mais externas e simultaneamente há emissão de raios X (fluorescentes ou secundários) cuja energia corresponde à diferença entre as energias dos níveis e sub-níveis das transições electrónicas envolvidas (Potts, 1992).

4.2 Interferências em XRF

O maior problema que surge em análise quantitativa resulta do efeito da matriz.

Por isso, tanto quanto possível, tenta-se usar padrões de composição semelhante à da amostra.

Isto pode ser realizado através da fusão com tetraborato de lítio e metaborato de lítio de modo a obter-se uma massa vítrea homogénea, o que faz baixar o efeito de absorção e elimina também o tamanho das partículas, (Kin, 2005) em caso de amostras fundidas.

4.3 Vantagens e desvantagens do método XRF

As vantagens encontradas no método de XRF são:

- » Não destrutivo;
- » Boa sensibilidade;
- » Multicanal;
- » Específico, selectivo, rápido;
- » Não requer solubilização;
- » Fácil aplicação experimental.

Mas o método não deixa de ter desvantagens, a saber:

- » Muito caro;
- » Não analisa elementos muito leves ($Z < 10$);
- » Exige boa optimização dos parâmetros.

4.4 Campo de aplicações na indústria

- » Indústrias relativas às rochas, aos minérios, aos minerais, ao solo e aos materiais geológicos
- » Indústria ferrosa e não-ferrosa das ligas
- » Indústria do cimento, cerâmica e do óleo
- » Fertilizantes e indústria do fosfato
- » Análise de amostras ambientais (Smeth, 1998).

4.5 Preparação de amostras

Nas análises por fluorescência de raios X a preparação das amostras é um factor muito importante, uma vez que se trata de uma técnica que atinge apenas a superfície da mesma, e não é exagerado dizer que os erros quantitativos nas análises por fluorescência de raios X devem ser atribuídos principalmente à preparação das amostras.

Consequentemente, é muito importante tomar o máximo cuidado com a preparação das amostras.

Esta técnica permite a análise em amostras líquidas e gasosas, mas a forma física habitual em que as amostras são submetidas ao equipamento, é a sólida, por várias razões de ordem prática (Salvador, 1996).

4.6 Discos de vidro fundidos e pós-prensados

Dois tipos de preparação de amostras são comuns: pós-prensados e vidros. A escolha de um ou outro depende dos elementos a serem determinados e da finalidade de uso dos resultados. Por exemplo, a qualidade final dos resultados de elementos leves na análise de materiais geológicos está associada à ocorrência dos anólitos em minerais diferentes, o que inclui a sua composição, tamanho de grão e forma. Estes efeitos, chamados mineralógicos, só podem ser adequadamente corrigidos quando a amostra é fundida e transformada em vidro, conforme o método originalmente proposto por Claisse, 1957 citado por Vendemiatto e Enzweiler, 2003. A fusão da amostra é realizada com um fundente, em geral tetraborato de lítio ou este misturado com metaborato de lítio, em cadinho de platina 95% (Busatlic, 2009) e ouro 5% (Vendemiatto e Enzweiler, 2003).

4.6.1 Discos prensados (DP)

Desde que o pó não seja afectado por limitações de tamanho de partículas, o método mais simples e rápido de preparação da amostra é pressionar o pó directamente em pellets (pós prensados) de igual densidade. Em geral, desde que as partículas de pó sejam inferiores a cerca de 50µm de diâmetro, a amostra irá peletizar de 10 a 30tons. Quando as propriedades de auto-ligação do pó são pobres, terá de ser empregada uma maior pressão ou uma pasta pode ser utilizada. Às vezes é necessário adicionar uma pasta antes da peletização, e a escolha do agente de ligação deve ser feita com cuidado.

Para aplicações no XRF, é necessário fazer com que a camada da amostra e a mistura com o microwax (ácido bórico) seja tão espessa, que a amostra pareça ter uma espessura infinita. Como regra geral, a espessura deve ser de pelo menos 1,5mm (Schlotz e Uhlig, 2006).

4.6.2 Discos de vidro fundidos (DF)

O processo de fusão consiste em aquecer uma mistura de amostra e fluxo a altas temperaturas (800-1200°C), de modo que o fluxo seja fundido e se dissolva na amostra. A composição global e as condições de refrigeração devem ser de tal modo que o produto final, após o arrefecimento, seja um vidro de uma fase.

O aquecimento da mistura do fluxo e da amostra é geralmente feito em cadinhos de liga de platina ou grafite.

Os fluxos mais frequentemente utilizados são boratos, nomeadamente o tetraborato de lítio e metaborato de lítio, que foram usados no presente trabalho (tetraborato de lítio (20%) misturado com metaborato de lítio (80%)) (Schlotz e Uhlig, 2006).

4.6.3 Efeitos de calibração

Para efeitos de calibração dados como a sensibilidade elementar são necessários. Em princípio, todos os elementos presentes e que não podem ser determinados por XRF, tanto em padrões como em amostras desconhecidas, devem ser informados durante os cálculos. Esta é uma das principais dificuldades quando se usa pastilha prensada (DP), pois nem sempre conhecemos a concentração e a forma como estes elementos estão presentes na amostra. Em discos de vidro esta dificuldade é eliminada, uma vez que durante a fusão, elementos não medidos na XRF (por exemplo: H, C) são volatilizados.

4.6.4. Técnica usada em discos fundidos e pós-prensados

A escolha desta técnica baseia-se principalmente, na facilidade da preparação das amostras, na boa precisão instrumental e no facto de que as calibrações podem ser usadas por longos períodos. Uma das maiores dificuldades na análise por fluorescência de raios X é que a intensidade da linha fluorescente observada não é directamente proporcional à concentração, pois é afectada pela concentração de todos os elementos presentes na amostra. Essa interferência é chamada de efeito matriz e vários modelos matemáticos já foram propostos para corrigir esses efeitos inter-elementares (Potts citado por Vendemiatto e Enzweiler, 2003).

Este método, embora possibilite a obtenção de dados com boa precisão e exactidão, apresenta como principais restrições, a necessidade da amostra desconhecida ser semelhante aos padrões (materiais de referência) usados, ter composição que se situe dentro dos intervalos de concentração das curvas de calibração e somente os elementos previamente incluídos no método podem ser determinados. Caso estas limitações não sejam satisfeitas, novas calibrações devem ser efectuadas (Vendemiatto e Enzweiler, 2003).

Uma alternativa é corrigir o efeito matriz com os chamados parâmetros fundamentais (Criss e Birks; Lachance e Claisse citados por Vendemiatto e Enzweiler, 2003), isto é, propriedades elementares de excitação, emissão e atenuação de raios X (Vendemiatto e Enzweiler, 2003). Trabalhos anteriores (Bungallah, 2007), (CSC, 2001) (Jenkins, 1999), (Manjate, 2008), (Macuácuá, 2000), (Buhrke *et al.*, 1998), (Dietrich *et al.*, 2004) usaram a técnica XRF em análise de discos fundidos ou prensados, obtendo óptimos resultados.

5. PARTE EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do trabalho experimental conta com as seguintes etapas:

Preparação das condições laboratoriais.

Recolha de amostras no laboratório de controlo de qualidade da Mozal.

Preparação dos materiais de referência e amostras para análise.

Análise dos MR e das amostras.

5.1 Preparação das condições laboratoriais

É de salientar que para realizar as determinações de elementos em amostras de alumina a organização e limpeza em cada material, a fim de garantir que não haja contaminação, bem como a escolha do tipo de reagentes exerceram um papel fundamental durante a execução prática.

5.2 Equipamento, material e reagentes

Equipamento

- » Espectrómetro de XRF, Modelo ARL 9800XP
- » Túrbula (Misturador)
- » Prensa hidráulica (DICKIE AND STOCKLER) 15tons
- » Bead Master/Auto fluxer FM-4 (Máquina de fundição de amostras)
- » Balança analítica Max AG 210g $\epsilon = 0.0001g$

Material

- » Cápsula de alumínio
- » Cadinho de platina
- » Espátula
- » Exsiccador

Reagentes

- » Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) a 99.5% - “MERCK Chemicals (PTY) LTD”
- » Microwax (H_3BO_3 – ácido bórico) - “XRF Scientific Limited”
- » Tetraborato ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e metaborato de lítio (LiBO_2) a 20:80% - “XRF Scientific Limited”

Microwax é uma cera branca que serve de aglomerante com a finalidade de ajudar a compactação da amostra. Não ocorre nenhuma reacção entre aquele e a amostra, simplesmente faz com que a amostra se torne mais consistente.

Tomam-se 5g da cera e prepara-se o molde nas mesmas condições usadas para preparar as amostras de produção e faz-se a análise. É importante que o microwax esteja puro ou livre de qualquer contaminação pois teria implicações na qualidade do produto a analisar.

5.3 Limpeza dos equipamentos e materiais usados

Equipamentos como prensa hidráulica, moinho de bolas, cassetes foram limpos antes de preparar cada amostra para evitar contaminações entre as amostras. Para isso usa-se uma substância que possa eliminar todo o pó; por outro lado que seja uma substância que não ataque o metal do equipamento, por outras palavras, uma substância não corrosiva. Para o efeito a substância usada foi o etanol (99.5%).

5.4 Preparação das amostras

Das amostras analisadas (10), tomaram-se 3 réplicas de cada uma e para cada réplica foi feita uma leitura.

Discos prensados

Pesou-se cerca de 9g da amostra e 1g de microwax (ácido bórico), levou-se a mistura à túbula para homogenização durante 10min. De seguida, colocou-se numa cápsula de alumínio e comprimiu-se numa prensa hidráulica (ver anexo IX).

A compactação é feita a um peso de 15tons durante 45 segundos.

Discos fundidos

Pesou-se cerca de 2g da amostra e 8g do fundente (20% tetraborato e 80% metaborato de lítio) levou-se a mistura à túbula para homogenização, durante aproximadamente 5min. De seguida a amostra é transferida para cadinhos de platina para fusão (1050°C) durante 7min, e posteriormente deixa-se arrefecer.

A fusão é feita na máquina de fundição de amostras (ver anexo VI).

Depois de fundidas e compactadas as amostras, são colocadas numa cassete, e levadas ao instrumento onde são feitas as leituras (anexo VI).

De salientar que a homogenização nos discos fundidos leva menos tempo em relação aos prensados.

5.5 Instrumentação analítica

O espectrómetro utilizado neste trabalho foi de comprimento de onda dispersivo multicanal ou seja analisa vários elementos numa só amostra. Nele pode-se colocar 98 “cassetes” num dispositivo onde se coloca a amostra (ver anexo VI). Depois de programado, o instrumento analisa as amostras e os resultados são processados automaticamente por um computador acoplado ao sistema (ver anexo VI).

O espectrómetro usado no presente trabalho utiliza a versão actualizada do software Thermo Scientific OXSAS que proporciona um rápido e preciso relatório (Chai, 2009).

5.6 Curvas de calibração

Para usar qualquer instrumento ou técnica é necessário que o instrumento esteja calibrado para garantir a precisão e exactidão da leitura dos resultados. Para este trabalho foram usados materiais de referência (tabela 3) para se fazer a calibração. Estas amostras certificadas são preparadas exactamente como o procedimento descrito no ponto (5.4) e através de um programa computarizado, direccionado à calibração, são analisadas no instrumento e os resultados são plotados na curva de calibração. As curvas de calibração dão a relação entre a intensidade de fluorescência emitida pelos elementos e a sua concentração respectiva. É a partir destas curvas que as intensidades das amostras analisadas são relacionadas com as concentrações dos elementos presentes nas amostras.

6. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os resultados experimentais obtidos foram submetidos ao devido tratamento estatístico.

Exactidão

A exactidão é determinada pela proximidade dos valores achados experimentalmente dos valores designados como teóricos ou certificados ou ainda, comparando os valores determinados experimentalmente com os encontrados por métodos independentes de vários laboratórios certificados. Em suma a exactidão é a proximidade do valor determinado experimentalmente do valor certo (Kin, 1996). A exactidão do método foi controlada com base no cálculo do erro relativo que é dado pela fórmula (1):

$$E_r = \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \times 100\% \quad (1)$$

onde: Er - Erro relativo

μ - Valor de concentração no certificado do material de referência

\bar{x} - Média das concentrações

Precisão

Para se atingir uma boa precisão é preciso que o aparelho apresente reprodutibilidade nos seguintes aspectos:

Boa reprodutibilidade ao medir uma amostra várias vezes sob condições de trabalho praticamente invariáveis;

Estabilidade nas leituras ou registo de sinais para uma só amostra;

Reprodutibilidade de resultados de uma sessão de trabalho para outra (Kin, 1996).

Como o aparelho fez 1 leitura em cada amostra, a precisão, usando os valores da concentração foi controlada com base no cálculo da %RSD, usando a fórmula (2):

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2)$$

onde: s – desvio-padrão das concentrações das réplicas

\bar{x} – média das concentrações das réplicas

%RSD – desvio padrão relativo percentual correspondente à amostra

Intervalo de confiança

Os limites de confiança para os resultados experimentais foram calculados usando a fórmula (4):

$$\bar{x} \pm ts/\sqrt{n} \quad (3) \quad \text{sendo: } IC = \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

onde: IC – intervalo de confiança

t – t de “student” (valor tabelado)

n – número de réplicas

Limite de Detecção

O limite de detecção, LD, é definido como a concentração do anólito que produz um sinal que excede em três vezes o desvio padrão do sinal obtido do branco. O limite de detecção é calculado a partir da expressão (5):

$$LD = Y_b + 3s_y \quad (5)$$

onde : LD - Limite de detecção

Y_b - Sinal do branco

s_y – Desvio padrão do sinal do branco

Limite de Quantificação

Limite de quantificação, LQ, pode ser definido como a concentração do anólito que produz um sinal que excede em dez vezes o desvio padrão das medições do branco. Assim, essa concentração é dita como a menor concentração do anólito que se deve considerar como segura na sua determinação (Wehry, 1997).

Os limites de detecção foram dados pelo aparelho, sendo o limite de quantificação estimado a partir do limite de detecção (Kin, 1996).

Segundo (Kin, 1996) pode-se deduzir uma relação existente entre o LQ e LD a partir das respectivas equações, de tal modo que $LQ = 3,33LD$.

$$LD = \frac{3S_{y/x}}{m} \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10S_{y/x}}{m} \quad \Rightarrow \quad \frac{LQ}{LD} = \frac{10S_{y/x}}{3S_{y/x}} \quad \text{Logo,} \quad LQ = 3,33LD \quad (6)$$

Os valores obtidos relativos ao LD (obtidos no software do instrumento) e LQ podem ser verificados na tabela 2.

Tabela 2. Limites de detecção e de quantificação dos elementos determinados

Elemento	LD (ppm) nos D.F	LQ(ppm) nos D.F	LD (ppm) nos D.P	LQ(ppm) nos D.P
Ca como CaO	12.6	41.58	2.58	8.51
Fe como Fe ₂ O ₃	4.90	16.17	2.23	7.36
Na como Na ₂ O	70.3	231.99	52.3	172.59
Si como SiO ₂	24.0	79.2	3.77	12.44
V como V ₂ O ₅	3.10	10.21	4.01	13.23

LD = Limite de detecção; LQ = Limite de Quantificação

A relação (6) foi usada por (Conceição, 2009) no seu trabalho, mostrando que a medida de estimação do LQ tem aplicação válida.

6.1 Apresentação dos resultados

Para efeitos de controlo de exactidão, os elementos determinados nas amostras de alumina foram também determinados em 8 materiais de referência. Os valores certificados para estes materiais estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Valores certificados dos MR de alumina.

MR	Teores (% por peso \pm desvio padrão – 1s*)				
	Ca como CaO	Fe como Fe ₂ O ₃	Na como Na ₂ O	Si como SiO ₂	V como V ₂ O ₅
ALU-01	0.017 \pm 0.001	0.016 \pm 0.001	0.27 \pm 0.02	0.013 \pm 0.002	0.002 \pm 0.001
ALU-03	0.0100 \pm 0.0009	0.011 \pm 0.001	0.44 \pm 0.01	0.010 \pm 0.002	0.0009 \pm 0.0005
ALU-04	0.020 \pm 0.001	0.017 \pm 0.001	0.46 \pm 0.01	0.021 \pm 0.005	0.003 \pm 0.001
ALU-05	0.033 \pm 0.002	0.008 \pm 0.001	0.37 \pm 0.02	0.013 \pm 0.002	0.0011 \pm 0.0004
ALU-06	0.043 \pm 0.002	0.008 \pm 0.001	0.36 \pm 0.02	0.017 \pm 0.003	0.001 \pm 0.001
ALU-07	0.049 \pm 0.001	0.023 \pm 0.002	0.47 \pm 0.02	0.026 \pm 0.004	0.004 \pm 0.001
ALU-08	0.008 \pm 0.001	0.021 \pm 0.002	0.42 \pm 0.02	0.007 \pm 0.002	0.0028 \pm 0.0007
ALU-09	0.026 \pm 0.001	0.008 \pm 0.001	0.43 \pm 0.02	0.018 \pm 0.003	0.0010 \pm 0.0002

*1s (1 sigma) - proporciona a probabilidade de aproximadamente (68,3%); Fonte: (ARMI, 1999)

As tabelas 4 (discos fundidos) e 5 (discos prensados) mostram os valores de %RSD, \bar{x} e IC para os materiais de referência usados para o controlo de resultados.

Tabela 4. Teores de Ca, Fe, Na, Si e V obtidos nos MR com a indicação do %RSD e dos respectivos intervalos de confiança (DF)

MR	Ca como CaO		Fe como Fe ₂ O ₃		Na como Na ₂ O		Si como SiO ₂		V como V ₂ O ₅	
	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)
ALU-01	3.33	0.017±0.001	5.88	0.017±0.002	3.57	0.28±0.02	4.58	0.013±0.000	72.2	0.002±0.001
ALU-03	5.44	0.011±0.001	5.44	0.011±0.000	3.33	0.46±0.037	0.99	0.012±0.003	43.4	0.001±0.001
ALU-04	4.76	0.021±0.002	3.84	0.015±0.001	1.28	0.45±0.01	15.3	0.017±0.006	16.0	0.004±0.001
ALU-05	3.64	0.032±0.003	6.70	0.009±0.001	1.53	0.38±0.01	4.58	0.013±0.001	44.4	0.001±0.001
ALU-06	0.00	0.043±0.000	6.01	0.010±0.001	0.16	0.36±0.00	0.78	0.015±0.0003	0.00	0.003±0.000
ALU-07	1.18	0.049±0.001	2.44	0.024±0.001	4.62	0.45±0.05	2.25	0.023±0.001	17.5	0.003±0.001
ALU-08	7.59	0.008±0.001	2.94	0.020±0.001	1.34	0.43±0.01	6.71	0.009±0.001	0.00	0.003±0.000
ALU-09	21.9	0.003±0.001	6.70	0.009±0.001	0.13	0.46±0.001	17.0	0.015±0.003	33.7	0.0008±0.0007

%RSD = Desvio padrão relativo, IC = Intervalo de confiança e \bar{x} = Valor médio; 1% = 10000ppm

O elemento Ca mostrou valor de %RSD (21.9) elevado no material de referência ALU-09; tendo em conta o LQ (41.58ppm) e o teor em Ca no ALU-09 (30ppm) não é de estranhar que este resultado tenha sido obtido, pelo facto de o teor certificado ser menor que o LQ.

O elemento V mostrou valores de %RSD (43.4; 44.4 e 33.7) elevados nos materiais de referência ALU-03; 05 e 09; tendo em conta o LQ (10.21ppm) e o teor em V no ALU-03, ALU-05 (10ppm) e ALU-09 (8ppm) não é de estranhar que este resultado tenha sido obtido, pelo facto de o teor certificado ser aproximado ao LQ.

Tabela 5. Teores de Ca, Fe, Na, Si e V obtidos nos MR com a indicação do %RSD e dos respectivos intervalos de confiança (DP)

MR	Ca como CaO		Fe como Fe ₂ O ₃		Na como Na ₂ O		Si como SiO ₂		V como V ₂ O ₅	
	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (%)
ALU-01	3.28	0.018±0.001	3.60	0.016±0.001	2.50	0.29±0.01	0.00	0.013±0.000	0.00	0.002±0.000
ALU-03	4.97	0.012±0.001	4.97	0.012±0.001	3.70	0.41±0.04	5.44	0.011±0.001	0.00	0.001±0.000
ALU-04	2.80	0.021±0.001	7.86	0.015±0.003	5.26	0.38±0.05	2.62	0.022±0.001	19.2	0.003±0.001
ALU-05	4.03	0.038±0.004	6.70	0.009±0.001	2.97	0.39±0.03	4.24	0.014±0.001	44.4	0.001±0.001
ALU-06	3.12	0.049±0.000	6.01	0.010±0.001	1.51	0.38±0.01	3.27	0.018±0.001	44.4	0.001±0.001
ALU-07	3.70	0.054±0.005	0.00	0.023±0.000	4.00	0.50±0.05	2.25	0.026±0.001	16.0	0.004±0.001
ALU-08	6.70	0.009±0.001	2.75	0.021±0.001	1.35	0.43±0.01	0.00	0.008±0.000	0.00	0.003±0.000
ALU-09	6.90	0.029±0.005	0.0	0.008±0.000	1.32	0.44±0.01	0.00	0.018±0.000	44.4	0.001±0.001

%RSD = Desvio padrão relativo, IC = Intervalo de confiança e \bar{x} = Valor médio; 1% = 10000ppm

Para os DP o elemento V mostrou valores de %RSD (44.4) elevados nos materiais de referência ALU-05, 06 e 09; tendo em conta o LQ (13.23ppm) e o teor em V no ALU-05, 06 e 09 (10ppm), não é de estranhar que este resultado tenha sido obtido, pelo facto de o teor certificado ser menor que o LQ.

Para os materiais de referência, foram usadas três réplicas nos DF e DP cujos dados individuais obtidos experimentalmente na determinação dos elementos podem ser vistos nas tabelas A-1 e A-2, nos anexos I e II (em %).

Por se tratar de um aparelho de utilidade industrial não foi possível obter maior número de leituras de modo a obter melhores informações sobre as análises e por outro lado sobre o desempenho do aparelho, dado que se teve que obedecer ao procedimento seguido pela Mozal.

A tabela 6 mostra os valores de Er do DF e DP para os materiais de referência usados para o controlo de resultados.

Tabela 6. Erro relativo (discos fundidos e discos prensados).

Er (%)										
MR	Ca como CaO		Fe como Fe ₂ O ₃		Na como Na ₂ O		Si como SiO ₂		V como V ₂ O ₅	
	DF	DP	DF	DP	DF	DP	DF	DP	DF	DP
ALU-01	0.00	3.52	6.25	0.00	3.70	14.8	0.00	0.00	20.0	0.00
ALU-03	10.0	16.0	0.00	5.45	3.63	6.81	16.0	3.63	11.1	11.1
ALU-04	5.00	1.90	11.8	14.0	2.17	17.4	19.0	4.76	20.0	0.00
ALU-05	4.24	15.2	7.50	7.50	1.62	4.32	3.08	4.61	18.2	0.00
ALU-06	0.00	13.5	20.0	20.0	0.00	5.55	14.1	3.52	25.0	0.00
ALU-07	0.00	10.2	2.60	0.00	4.25	6.38	13.1	1.54	17.5	0.00
ALU-08	0.00	7.50	4.76	0.00	2.38	1.43	28.6	2.25	7.14	7.14
ALU-09	1.15	11.5	7.50	0.00	1.39	1.40	22.2	0.00	17.0	0.00

MR - Materiais de referência, DF – Discos fundidos, DP – Discos prensados

Comparando o LQ e o teor do certificado, nota-se que o valor do LQ (80.2) é ligeiramente maior que o valor certificado no MR ALU-08 (70ppm), desta forma não é de estranhar que se tenha obtido este resultado de erro relativo (**28.6%**).

Para o MR ALU-09 foi obtido um valor % RSD próximo ao limite permissível (20%), o que pode ter contribuído para a obtenção do valor alto do erro relativo (**22.2%**).

Para o V, valor do LQ (10.2ppm) nos DF é aproximadamente igual ao teor no MR ALU-06 (10ppm), o que pode ter contribuído para a obtenção do valor alto de erro relativo (**25%**) que se encontra acima de 20%.

Verifica-se que nos DF os erros são superiores aos DP e alguns próximos ao LQ.

Da tabela 6 conclui-se que os melhores resultados para o Ca e Na foram obtidos nos DF, enquanto que para o Fe, Si e V nos DP.

A exactidão admissível pelo método de “XRF” usado na análise, é até um erro relativo de 20%. Pode-se considerar exactidão muito boa se o erro relativo estiver entre 0 e 10%, e boa de 10 a 20% (SAI, 2000; ARL, 1993).

A exactidão na determinação dos elementos foi no geral boa, excepto para o Si no MR ALU-08 e 09, V no MR ALU-06 nos DF, que mostraram valores de erro relativo acima dos valores admitidos pelo método. Este elemento é bem determinado em discos prensados. Manjate (2008) obteve bons resultados na determinação do presente elemento usando a mesma técnica.

As tabelas 7 e 8 mostram os resultados da análise das 10 amostras de alumina nos discos fundidos e prensados.

Tabela 7. Desvio padrão, média dos teores obtidos e respectivos intervalos de confiança dos elementos determinados nas amostras analisadas (DF)

Amostras	Ca como CaO		Fe como Fe ₂ O ₃		Na como Na ₂ O		Si como SiO ₂		V como V ₂ O ₅	
	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)
FAL 503	3.57	323±29	5.41	107±14	0.25	3980±25	4.32	133±14	43.4	13±14
FAL 452	1.36	423±14	5.09	113±14	1.39	4000±138	4.32	133±14	34.6	17±14
FAL 060	1.50	383±14	5.58	103±14	0.89	3963±87	4.33	133±14	34.6	17±14
FAL 428	0.00	420±0	4.68	123±14	0.66	3980±66	10.5	137±14	34.6	17±14
FAL 589	0.00	430±0	9.90	117±29	1.49	4093±152	4.33	133±14	34.6	17±14
FAL 451	0.00	310±0	6.60	150±25	4.37	4233±459	8.66	133±29	0.00	10±0
FAL 869	0.00	390±0	16.4	127±52	2.12	4190±221	4.03	143±14	0.00	10±0
FAL 062	1.38	417±14	14.4	120±43	1.99	4370±216	7.70	130±25	34.6	17±14
FAL 921	0.00	230±0	5.59	103±14	0.95	4247±100	4.22	137±14	0.00	20±0
FAL 563	0.00	450±0	9.09	110±25	10.5	4820±1260	14.4	120±43	34.6	17±14

Tabela 8. Desvio padrão, média dos teores obtidos e respectivos intervalos de confiança dos elementos determinados nas amostras analisadas (DP)

Amostras	Ca como CaO		Fe como Fe ₂ O ₃		Na como Na ₂ O		Si como SiO ₂		V como V ₂ O ₅	
	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)	%RSD	$\bar{x} \pm IC$ (ppm)
FAL 503	1.73	333±14	6.92	83±14	7.05	3263±571	0.00	90±0	0.00	10±0
FAL 452	1.33	433±14	11.9	97±29	2.97	3210±237	0.00	90±0	0.00	10±0
FAL 060	1.55	373±14	0.00	90±0.0	7.95	3663±724	0.00	90±0	0.00	10±0
FAL 428	1.35	427±14	6.18	93±14	0.24	3157±310	0.00	90±0	0.00	10±0
FAL 589	4.03	430±43	5.97	97±14	10.0	3317±827	11.1	90±25	0.00	10±0
FAL 451	1.78	323±14	6.67	87±14	11.5	3117±888	6.66	87±14	0.00	10±0
FAL 869	1.50	383±14	5.97	97±14	18.5	3213±1475	6.18	93±14	0.00	10±0
FAL 062	1.42	407±14	0.00	90±0.0	2.77	3770±259	5.96	87±14	0.00	10±0
FAL 921	2.44	237±14	6.92	83±14	13.2	3403±1117	6.18	93±14	0.00	10±0
FAL 563	2.33	430±25	0.00	90±0	5.08	3353±423	6.18	93±14	0.00	10±0

Os dados individuais obtidos por XRF nas amostras podem ser observados nas tabelas A-3 e A-4, nos anexos III e IV.

6.2. Teste – t emparelhado

Comparação dos métodos de determinação de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras de alumínio

Aplicou-se o teste-t emparelhado em que se calcula as diferenças de teores obtidas para cada amostra e o t_{calc} pela fórmula (7) (Miller e Miller, 2000).

$$t_{calc} = \left| \bar{x}_d \right| \frac{\sqrt{n}}{s_d} \quad \text{com} \quad \nu = n - 1 \quad (7)$$

onde :

t_{calc} - t calculado

\bar{x}_d - média das diferenças

s_d - desvio padrão das diferenças

n - número de pares de amostras

Para se saber se há diferença significativa entre os teores dos elementos na alumina obtidos pelos dois métodos (DF e DP), compara-se o t_{calc} e o t_{crit} (valor tabelado). Se $t_{cal} < t_{crit}$, aceita-se a hipótese nula H_0 , isto é, não há diferença significativa entre os teores de alumina. Caso contrário rejeita-se a H_0 e aceita-se a hipótese alternativa H_A , o que significa que há diferença significativa (Miller e Miller, 2000).

Na tabela 9 estão apresentados os teores médios de Ca e as diferenças, segundo o teste t-emparelhado.

Os dados para os teores do Fe, Na, Si e V estão no anexo V.

Tabela 9. Teores de Ca na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças

Amostra	Média dos DF($\mu\text{g/g}$)	Média dos DP($\mu\text{g/g}$)	Diferenças
FAL 503	323	333	-13
FAL 452	423	433	-10
FAL 060	383	373	10
FAL 428	420	427	-7
FAL 589	430	430	0
FAL 451	310	323	-13
FAL 869	390	383	7
FAL 062	417	407	10
FAL 921	230	237	-7
FAL 563	450	430	20

Exemplo do cálculo do t_{calc}

Dados

$$|\bar{x}_d| = 0.3$$

$$s_d = 11.47$$

$$n = 10$$

Cálculos

$$t_{calc} = 0.3 \frac{\sqrt{10}}{11.47} = 0.08$$

O valor de t_{crit} ($P = 0.05$; $2T$; $\nu = 9$) é 2.26 o que significa que o $t_{calc} < t_{crit}$ e, portanto, não há diferença significativa entre os valores do Ca na alumina obtidos pelos dois métodos.

Na tabela 10 estão apresentadas as conclusões dos teores do Fe, Na, Si e V na alumina obtidos através dos DF e DP, sendo possível concluir que a média dos discos fundidos é significativamente maior que a dos discos prensados (ver anexo V).

Para saber se o teor dos elementos na alumina, obtido pelos dois métodos, é significativamente maior nos DF ou DP, compara-se o t_{calc} e o t_{crit} (valor tabelado). Se $t_{cal} < t_{crit}$, rejeita-se a hipótese nula H_0 , isto é, o teor do Fe, Na, Si e V na alumina é significativamente maior nos DF que nos DP. Caso contrário aceita-se a H_0 , e rejeita-se a hipótese alternativa H_A , o que significa que o teor do Fe, Na, Si e V na alumina é significativamente igual nos DP e DF (Miller e Miller, 2000).

Pela observação dos valores tabelados (ver anexo V), pode se dizer que os teores médios obtidos nos elementos Fe, Na, Si e V são sempre maiores nos discos fundidos em relação aos prensados, desta forma, usou-se teste uni-lateral (1T).

Tabela 10. Conclusões do teste-t emparelhado sobre os teores de Fe, Na, Si e V na alumina obtidos através dos DF e DP

Elementos	Conclusões
Fe	O valor de t_{crit} ($P = 0.05$; $1T$; $\nu = 9$) é 1.83 e o $t_{calc} = 5.96$ o que significa que o $t_{calc} > t_{crit}$ e, portanto, podemos dizer com 95% de confiança que o teor do Fe na alumina é significativamente maior nos discos fundidos que nos prensados.
Na	O valor de t_{crit} ($P = 0.05$; $1T$; $\nu = 9$) é 1.83 e o $t_{calc} = 8.60$ o que significa que o $t_{calc} > t_{crit}$ e, portanto, podemos dizer com 95% de confiança que o teor do Na na alumina é significativamente maior nos discos fundidos que nos prensados.
Si	O valor de t_{crit} ($P = 0.05$; $1T$; $\nu = 9$) é 1.83 e o $t_{calc} = 27.0$ o que significa que o $t_{calc} > t_{crit}$ e, portanto, podemos dizer com 95% de confiança que o teor do Si na alumina é significativamente maior nos discos fundidos que nos prensados.
V	O valor de t_{crit} ($P = 0.05$; $1T$; $\nu = 9$) é 1.83 e o $t_{calc} = 5.20$ o que significa que o $t_{calc} > t_{crit}$ e, portanto, podemos dizer com 95% de confiança que o teor do V na alumina é significativamente maior nos discos fundidos que nos prensados.

P - Probabilidade, ν – número de graus de liberdade, 1T – Teste unilateral

6.3. Comparação dos resultados obtidos com valores recomendados nos materiais de referência

Os valores obtidos no material de referência são comparados com valores recomendados aplicando o teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido. O t_{calc} é obtido através da fórmula (8) (Miller e Miller, 2000):

$$t_{calc} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s / \sqrt{n}} \quad (8)$$

onde:

μ - valor recomendado

t_{calc} - t calculado

\bar{x} - teor médio experimental

s - desvio padrão das concentrações

Exemplo de cálculo

t_{calc} da comparação do teor de Na obtido experimentalmente e o MR (ALU-01) nos DF:

Dados

$\mu = 0.27\%$ (Tabela 3)

$\bar{x} = 0.28\%$ (Tabela 4)

$s = 0.01$

$n = 3$

Cálculos

$$t_{calc} = \frac{|0.28 - 0.27|}{0.01/\sqrt{3}} = 1.73$$

Na determinação de Na no MR (ALU-01) o t_{calc} é igual a 1,73. Sendo $t_{crit} (P=0,05; 2T; v = 2) = 4,30$; significa que não há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR.

Nas tabelas 11 e 12 estão apresentados os valores de t crítico, t calculado e as conclusões para cada elemento e os respectivos materiais de referência.

Tabela 11. Valores de t crítico, t calculado e respectivas conclusões (DF)

MR	t _{crit.}	Ca como CaO		Fe como Fe ₂ O ₃		Na como Na ₂ O		Si como SiO ₂		V como V ₂ O ₅	
		t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão
ALU-01	4.30	0.0	não há dif.	1.7	não há dif.	1.7	não há dif.	0.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-03	4.30	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.	0.6	não há dif.	1.5	não há dif.	0.3	não há dif.
ALU-04	4.30	1.7	não há dif.	6.0	há dif.	3.0	não há dif.	2.6	não há dif.	3.0	não há dif.
ALU-05	4.30	1.5	não há dif.	3.0	não há dif.	1.8	não há dif.	0.0	não há dif.	0.3	não há dif.
ALU-06	4.30	0.0	não há dif.	6.0	há dif.	0.0	não há dif.	6.0	há dif.	0.0	não há dif.
ALU-07	4.30	0.0	não há dif.	3.0	não há dif.	1.6	não há dif.	3.4	não há dif.	3.0	não há dif.
ALU-08	4.30	0.0	não há dif.	3.0	não há dif.	3.0	não há dif.	6.0	há dif.	0.0	não há dif.
ALU-09	4.30	0.9	não há dif.	0.0	não há dif.	1.8	não há dif.	2.7	não há dif.	1.2	não há dif.

t_{crit.} – t crítico; t_{calc.} – t calculado; não há dif. - não há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR (t_{crit} > t_{calc}); há dif. – há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR (t_{crit} < t_{calc}).

Tabela 12. Valores de t crítico, t calculado e respectivas conclusões (DP)

MR	t _{crit.}	Ca como CaO		Fe como Fe ₂ O ₃		Na como Na ₂ O		Si como SiO ₂		V como V ₂ O ₅	
		t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão	t _{calc.}	Conclusão
ALU-01	4.30	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.	1.2	não há dif.	0.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-03	4.30	6.0	há dif.	1.7	não há dif.	3.4	não há dif.	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-04	4.30	3.0	não há dif.	3.0	não há dif.	6.9	há dif.	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-05	4.30	5.6	há dif.	3.0	não há dif.	3.0	não há dif.	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-06	4.30	6.8	há dif.	6.0	há dif.	6.0	há dif.	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-07	4.30	4.4	há dif.	0.0	não há dif.	2.6	não há dif.	0.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-08	4.30	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.	3.0	não há dif.	0.0	não há dif.	0.0	não há dif.
ALU-09	4.30	2.6	não há dif.	0.0	não há dif.	3.0	não há dif.	2.7	não há dif.	0.0	não há dif.

t_{crit.} – t crítico; t_{calc.} – t calculado; não há dif. - não há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR (t_{crit} > t_{calc}); há dif. – há diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado pelo MR (t_{crit} < t_{calc}).

Na comparação dos resultados obtidos com os valores recomendados nos materiais de referência pelo teste t de comparação de uma média experimental com um valor conhecido, a 95% do nível de confiança, verificou-se que para os elementos com valores de t calculado a vermelho houve diferença significativa entre o valor obtido experimentalmente e o recomendado, podendo as causas estar relacionadas com o facto de não ter sido possível obter maior número de réplicas/leituras de modo a obter melhores informações sobre as análises, e também pelo simples facto de não terem sido usadas cápsulas de plástico para armazenamento das amostras que servem de protecção para evitar a contaminação.

7. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Cálcio (como CaO)

Tendo em conta os limites admissíveis por XRF (<20%), a exactidão na determinação do Ca nos materiais de referência foi muito boa nos DF e boa nos DP, verificando-se o erro relativo de 0 - 10% e 1.90- 16%, respectivamente (tabela 6).

A precisão foi muito boa nos discos fundidos mostrando valores da % de RSD variando de 0 a 7.59 (boa no MR ALU-09 que mostrou o valor 21.9), e para os discos prensados foi muito boa mostrando valores variando de 2.80 a 6.90 (tabelas 4 e 5, respectivamente).

Nas amostras analisadas de discos fundidos, os valores obtidos variam de 230-450ppm (tabela 7) e 237-433ppm (tabela 8) nos discos prensados dentro do intervalo 100-560ppm (tabela 1). Portanto, o Ca contido na alumina não poderá influenciar negativamente na qualidade do produto final.

Usando o teste t emparelhado para a comparação dos resultados obtidos pelos tratamentos “DF” e “DP” na determinação do Ca verificou-se que não havia diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos a 95% do nível de confiança.

O método recomendável para a determinação do presente elemento em amostras de alumina é o DF, pois apresenta melhor precisão e exactidão em relação ao DP.

Ferro (como Fe₂O₃)

A exactidão na determinação do Fe nos materiais de referência foi boa em ambos os tratamentos, verificando-se o erro relativo tanto nos discos fundidos como nos discos prensados de 0-20% (tabela 6).

A precisão foi muito boa mostrando valores da % de RSD variando de 2.44 a 6.70 para os discos de vidro fundidos e de 0 a 7.86 para os discos prensados (tabelas 4 e 5, respectivamente).

Nas amostras analisadas os valores que se esperam nos discos fundidos e prensados têm de ser inferiores a 170ppm (tabela 1). Os valores obtidos variam de 103-150ppm (tabela 7) nos DF e de 83-97ppm (tabela 8) nos DP. Portanto o Fe contido na alumina não poderá influenciar negativamente na qualidade do produto final.

Na comparação dos teores obtidos nas amostras de alumina pelos métodos, verificou-se que o teor do Fe é maior nos DF que nos DP.

O método recomendável para a determinação do presente elemento em amostras de alumina, é o DP, pois apresenta melhor precisão e exactidão em relação ao DF.

Sódio (como Na₂O)

A exactidão na determinação do Na nos materiais de referência foi muito boa nos DF e boa nos DP, verificando-se o erro relativo variando de 0-4.25% e 1.40-17.4% (tabela 6).

A precisão foi muito boa mostrando valores da % de RSD variando de 0.13 a 4.62 para os discos fundidos e para os discos prensados de 1.32 a 4.00 (tabelas 4 e 5, respectivamente).

Nas amostras analisadas de discos fundidos, os valores obtidos variam de 3980-4820ppm (tabela 7) e de 3117-3770ppm (tabela 8) nos discos prensados, dentro do intervalo 1500-6000ppm (tabela 1). Portanto, o Na contido na alumina não poderá influenciar negativamente na qualidade do produto final.

Na comparação dos teores obtidos nas amostras de alumina pelos métodos, verificou-se que o teor do Na é maior nos DF que nos DP.

O método recomendável para a determinação do presente elemento em amostras de alumina, é o DF pois apresenta melhor precisão e exactidão em relação ao DP.

Silício (como SiO₂)

A exactidão na determinação do Si nos materiais de referência ALU-01 a 07 foi boa nos discos fundidos com o erro relativo variando de 0 a 19.0%, exceptuando nos materiais ALU 08 e 09 onde os valores foram de 28.6 e 22.2% (tabela 6). Esta variação pode dever-se provavelmente a contaminação no processo da homogenização manual antes de levar se a túbula, pois para este elemento o erro relativo está acima do limite permissível em dois MR. Para os DP foi muito boa, com o erro relativo variando de 0 a 4.76% (tabela 6).

A precisão foi boa mostrando valores da % de RSD variando de 0.99 a 17.0 para os discos fundidos e muito boa para os discos prensados com valores que variam entre 0 a 5.44 (tabelas 4 e 5).

Nas amostras analisadas os valores que se esperam nos DF e DP têm de ser inferiores a 130ppm (tabela 1).

Os valores obtidos variam de 133-140ppm (tabela 7) nos DF, excedendo assim o limite máximo recomendado; contudo tendo em conta o intervalo de confiança o teor do presente elemento se encontra abaixo deste limite. Devido a esta quantidade de Si espera-se contaminação no produto final.

Os resultados obtidos em amostras analisadas variam de 87-103ppm nos DP. Portanto Si contido na alumina não poderá influenciar negativamente na qualidade do produto final.

Na comparação dos teores obtidos nas amostras de alumina pelos métodos, verificou-se que o teor do Si é maior nos DF que nos DP.

O método recomendável para a determinação do presente elemento em amostras de alumina é o DP, pois apresenta melhor precisão e exactidão em relação ao DF.

Vanádio (como V₂O₅)

A exactidão na determinação do V nos materiais de referência foi boa nos discos fundidos com erro relativo variando de 7.14 a 20%, exceptuando no material ALU 06 onde é de 25%. Para os DP foi muito boa com o erro relativo variando de 0 a 7.14% com apenas um MR, ALU-03 que teve boa exactidão com o valor de 11.1% (tabela 6).

A precisão foi boa nos MR ALU-04, 06, 07 e 08 mostrando valores da % de RSD de 16, 0.00, 17.5 e 0.00 e não boa nos MR ALU-01, 03, 05 e 09 que mostraram os valores 72.2, 43.4, 44.4 e 33.7 para os discos fundidos e boa nos discos prensados, variando de 0 a 19.2, com excepção dos MR ALU-05, 06 e 09 que mostraram valores altos de 44.4 nos três materiais.

O baixo teor do V nos materiais de referência, pode estar na origem destes valores (altos) obtidos.

Nas amostras analisadas os valores que se esperam nos discos fundidos e prensados têm de ser inferiores a 35 ppm (tabela 1). Os valores obtidos variam de 10-20ppm nos DF e nos DP são de 10ppm (tabelas 7 e 8), pelo que o V contido na alumina não poderá influenciar negativamente na qualidade do produto final.

Na comparação dos teores obtidos nas amostras de alumina pelos métodos, verificou-se que o teor do V é maior nos DF que nos DP.

O método recomendável para a determinação do presente elemento em amostras de alumina é o DP, pois apresenta melhor precisão e exactidão em relação ao DF.

8. CONCLUSÕES

Da análise dos resultados obtidos conclui-se que:

» Na comparação dos teores de Ca, Fe, Na, Si e V com os valores certificados nos materiais de referência, com base no cálculo do erro relativo, verificou-se que no geral a percentagem do erro relativo está dentro do intervalo admissível por “XRF”, excepto para os casos de Si (nos materiais ALU 08 e 09 onde os valores foram de 28.6 e 22.2%) e V (no material ALU-06 onde o valor foi de 25%) nos discos fundidos, que mostraram valores altos dos admissíveis.

» De uma forma geral a precisão, foi boa com valores de %RSD dentro do intervalo recomendado pela técnica (< 20%), com excepção do V nos materiais ALU-01, 03, 05 e 09 que mostraram valores de 72.2, 43.4, 44.4 e 33.7 respectivamente para os discos fundidos e nos materiais ALU-05, 06 e 09 que mostraram valores altos, de 44.4 cada, nos três materiais de referência para os discos prensados.

» Em termos de exactidão e precisão os DF deram melhores resultados para o Ca e Na, e os DP para o Fe, Si e V.

» Na comparação dos resultados obtidos pelos “DF” e “DP” pelo teste t emparelhado, com 95% do nível de confiança verificou-se que para o Ca não havia diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos, e que os teores Fe, Si, Na e V são maiores nos discos fundidos que nos prensados.

» Os teores dos elementos analisados nas amostras fundidas encontram-se dentro do intervalo recomendado pela Worsley-Alumina, excepto o Si cujo teor excede o limite máximo admissível, podendo criar um impacto negativo na qualidade do produto final. E nos discos prensados todos elementos (Ca, Fe, Si, Na e V) encontram-se dentro do intervalo recomendado, não podendo afectar negativamente na qualidade do produto final.

9. RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para o presente trabalho:

Para além dos cuidados com o processo de calibração do instrumento, deve-se prestar especial atenção à preparação e boa conservação (em lugares limpos e secos) das amostras na medida que se constata grandes erros por motivo de contaminação das amostras;

Para evitar tais erros, é recomendável a limpeza do material e o uso de luvas plásticas durante o processo de manuseamento das amostras.

À Mozal, seja um técnico de laboratório formado de preferência em química para operar o aparelho (XRF), pois a calibração, a interpretação dos dados analíticos e o respectivo tratamento estatístico deste é fundamental nos resultados desejados.

BIBLIOGRAFIA

- 1) ALM-Analysis Laboratory Missions (1997). Aluminium Pechiney. Saint Jean-de-Maurienne, 160p
- 2) ARL-Applied Research Laboratories (1993). WinXRF Configuration Manual. En Vallarie Quest C, Switzerland, 4-43
- 3) ARMI-Analytical Reference Materials International. (1999). Alcan Non – Metallic Standards. Alcan International Limited Australia, 5-12
- 4) Bungallah, B. B. (2007). Determinação do ferro e sódio em amostras de alumina fluorinada por XRF, Trabalho de licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 40-41
- 5) Buhrke, E.; Jenkins, R.; Smith, D. (1998). Preparation of specimens for X-ray fluorescence and x-ray diffraction analysis, New York, USA, 45-52
- 6) Busatlic, I. (2009). XRF Spectrometer Sample Preparation by Using Fused Bead Technique. 13th International Research/Expert Conference. Canada, 889p
- 7) CCE-Comissão das Comunidades Europeias (2002). Jornal Oficial das Comunidades Europeias; Alumina para fundição. Art. 57.º, Alcoa/USA, 33-35
- 8) Chai, C. (2009). Thermo Fisher Scientific. Raio X, espectrómetro de fluorescência, USA, 1p Disponível na internet. <http://www.thermofisher.com> 24 Fev 2010
- 9) Conceição, F. (2009). Determinação de elementos maiores e traço por XRF em perlites da província de Maputo e sua classificação geoquímica, Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, UEM, Maputo, 64p

10) Costa, R. P. (2004). PRO 2802 - Projecto Integrado de Sistemas de Produção. Localização Industrial, SP. Vol 6, 13-16

11) Cowie, P. (1988). Mozal News; 1st Edition, Maputo, 1-3

12) CSC-Corporation Scientifique Claisse. (2001). Advances in XRF sample preparation by fusion, Sainte-Foy, (Quebec), Canada, 114-117

13) Dietrich, V.; Schwandner, F.; Vils, F. (2004). Preparation of glass beads and powder pills for XRF analysis of silicic and calcareous rocks, Institute of mineralogy and petrography, ETH Zurich, 5-7

Disponível na internet. <http://www.xrf.ethz.ch/formsxrfmanual-e.pdf>, 13 Set. 2009

14) Durant, A.; Bowden, D (2005). Projecto Mozal, Layout-Pangoli. Maputo, 3-12

15) Grjotheim, K.; Kvande, H. (1993). Introduction to Aluminium Electrolysis; 2nd Edition; Germany, 21-26

16) Grjotheim, K.; Welch, B. (2001). Aluminium Smelter Technology- a Pure and Applied Approach, Australia, 15-21

17) Hydro (2010). Bauxita e alumina - ponto de partida para a produção de alumínio. Brasil, 2p
Disponível em: <http://www.hydro.com/pt/Aluminio/A-Hydro-no-Brasil/Produtos/Bauxita-e-alumina/Alumina/> Junho de 2011

18) Jenkins, R. (1999). X-ray fluorescence spectrometry-second edition, Wiley Interscience Publication, New York-USA, Vol. 99, 215-222

19) Kin, F. D. (1996). Manual de Estatística Aplicada à Química Analítica. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, 14-57

- 20) Kin, F. D. (2005). Manual de Química Analítica para o Curso de Geologia. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, 75-82
- 21) King, J. F. (1999). World Capacity and Market Report, Primary Aluminium, Sidney. 5p.
- 22) Laboratory and environment (2009). XRF (X-Ray Fluorescence) Operation, L.3.5, Australia. 4p.
- 23) Lindsay, S. J. (2004). Bridging The Gap Between Refineries and Smelters. Alcoa Primary Metals. Australasian Aluminium Smelting Technology Conference, USA, 4p.
- 24) Lindsay, S. J. (2005). Facing Alumina, Bath and Metal Purity Issues. Alcoa PM, Tennessee - USA, 13p.
- 25) Lossius, P.; Oye, H. (1992). Removendo as Impurezas da Alumina Secundária. Light Metals, New Zealand, 249-258
- 26) Macuácuá, A. E. (2000). Estudo do desempenho do espectrómetro de fluorescência de raios-x na determinação de impurezas no coque. Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, 31p.
- 27) Manjate, C. C. (2008). Determinação de Fe, Si, Na, V e Ni em ânodos de carbono pelo método de fluorescência de raios-X. Trabalho de Licenciatura, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, Maputo, 15p.
- 28) Metson, J. B.; Hyland, M. M. (1999). Alumina Properties and Impacts on Emissions from Reduction Cells, New Zealand, 220-222
- 29) Miller, J. C.; Miller, J. N. (2000). Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, 4^a edição, Harlow, Pearson Education Limited, 271 p.

- 30) Molinier, B.; Peyneau, J. M. (2009). Pot Alumina Feeding. Rio Tinto Alcan, Australia 16p.
- 31) Potts, P.J. (1992). Handbook of Silicate Rock Analysis. Blackie & Son , 622 p.
- 32) Salvador, V. L. R. (1996). Técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X. Scientia Agricola, V. 53, 93-105
- 33) Santos, J. (2007). O Alumínio. Departamento de Engenharia Civil. Universidade do Algarve, 2-8
- 34) Schuh, L.; Wedde, G. (1996). A remoção de Impurezas de Lavagem Scrubbed, Fluoreto Enriquecido Alumina. Light Metals, Australia, 399-404
- 35) Schlotz, R.; Uhlig, S. (2006). Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF), Bruker AXS,
Disponível na internet. http://www.brukeraxs.de/fileadmin/user_upload/xrfintro/sec2_4.html
12 Set. 2009
- 36) Silva, A. (2009). Processo Hall-Herault de Produção de Alumínio. Características do Processo em Cubas com Anodos Pré-Cozidos, SP, 16p.
- 37) Smeth, J. B. (1998). Analytical Chemistry. Course Subject S51, MEX 3. ITC, Appendix 1, 1-8
- 38) Skoog, D. A; Holler, F.; Nieman, T. A. (1998). Principles of Instrumental Analysis. 5th edition, Saunders College Publishing; New York; 274-293
- 39) SAI - Spectro Analytical Instruments (2000). XRF Fundamentals, spectro Xepos, AMETEK, Material Analysis Division, LTD, Cape Town-Za, 1-30

- 40) Sturm, E.; Wedde, G. (1998). Removendo as Impurezas do Alumínio, Processo de electrólise, Light Metals, New Zealand, 235 - 240
- 41) Vendemiatto, M. A. e Enzweiler, J. (2001). Controle de qualidade na análise de silicatos por espectrometria de fluorescência de raios X. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Campinas, SP, 3p.
Disponível na internet. <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000226589> 23 Fev. 2010
- 42) Vendemiatto, M. A.; Enzweiler, J. (2003). Robustez e Versatilidade na Análise de Amostras Geológicas por Fluorescência de Raios X, Campinas - SP, Brasil, 75-76
Disponível na internet. <http://www.sbgq.org.br/arquivos/art10009.pdf> 23 Fev. 2010
- 43) Wedde, G.; Bjørnstad, E. (1998). Potential Impact on Electrolysis from Removal of Impurities from Enriched Alumina. Germany, Guest Editor, Vol 6, 627-630
- 44) Wehry, E (1997). Quantitative Measurements. In: SETTLE, F. (Ed.). Handbook of Instrumental Techniques of Analytical Chemistry. Upper Saddle River: Prentice Hall, pp. 73-80
- 44) Worsley -Alumina. Australia, 1p. <http://www.bhpbilliton.com/bb/aluminium/worsleyAlumina.jsp>
30 Maio 2011

Determinação do Ca, Fe, Na, Si e V em amostras de alumina, usando dois tratamentos distintos
(discos fundidos e prensados) por XRF

ANEXO I

Tabela com teores individuais Ca, Fe, Na, Si e V nos MR nos discos fundidos

Tabela A – 1. Teores obtidos nos materiais de referência (DF)

Amostras		Ca como CaO (%)	Fe como Fe ₂ O ₃ (%)	Na como Na ₂ O (%)	Si como SiO ₂ (%)	V como V ₂ O ₅ (%)
ALU-01	1	0.017	0.018	0.29	0.013	0.003
	2	0.017	0.017	0.28	0.013	0.001
	3	0.018	0.016	0.27	0.012	0.001
ALU-03	1	0.011	0.011	0.47	0.013	0.001
	2	0.010	0.011	0.44	0.011	0.002
	3	0.011	0.010	0.46	0.011	0.001
ALU-04	1	0.022	0.015	0.45	0.014	0.004
	2	0.021	0.016	0.46	0.018	0.003
	3	0.020	0.015	0.45	0.019	0.004
ALU-05	1	0.033	0.009	0.38	0.013	0.001
	2	0.031	0.008	0.37	0.013	0.001
	3	0.031	0.009	0.38	0.012	0.002
ALU-06	1	0.043	0.010	0.36	0.014	0.003
	2	0.043	0.009	0.37	0.016	0.003
	3	0.043	0.010	0.37	0.014	0.003
ALU-07	1	0.049	0.024	0.46	0.024	0.003
	2	0.049	0.023	0.47	0.023	0.003
	3	0.048	0.024	0.43	0.021	0.004
ALU-08	1	0.008	0.020	0.44	0.009	0.003
	2	0.008	0.019	0.43	0.008	0.003
	3	0.007	0.020	0.43	0.009	0.003
ALU-09	1	0.026	0.009	0.44	0.017	0.0005
	2	0.026	0.009	0.43	0.014	0.001
	3	0.027	0.008	0.44	0.013	0.001

1, 2 e 3 = Réplicas

ANEXO II

Tabela com teores individuais de Ca, Fe, Na, Si e V nos MR nos discos prensados

Tabela A – 2. Teores obtidos nos materiais de referência (DP)

Amostras		Ca como CaO (%)	Fe como Fe ₂ O ₃ (%)	Na como Na ₂ O (%)	Si como SiO ₂ (%)	V como V ₂ O ₅ (%)
ALU-01	1	0.018	0.017	0.28	0.013	0.002
	2	0.017	0.017	0.29	0.013	0.002
	3	0.018	0.016	0.29	0.013	0.002
ALU-03	1	0.012	0.012	0.40	0.011	0.001
	2	0.011	0.011	0.40	0.010	0.001
	3	0.012	0.012	0.41	0.011	0.001
ALU-04	1	0.021	0.014	0.36	0.022	0.003
	2	0.021	0.016	0.38	0.021	0.004
	3	0.020	0.014	0.40	0.022	0.003
ALU-05	1	0.039	0.009	0.40	0.014	0.001
	2	0.036	0.008	0.38	0.014	0.001
	3	0.038	0.009	0.38	0.013	0.001
ALU-06	1	0.051	0.010	0.39	0.018	0.001
	2	0.049	0.009	0.38	0.018	0.001
	3	0.048	0.010	0.38	0.017	0.001
ALU-07	1	0.056	0.023	0.52	0.026	0.004
	2	0.054	0.023	0.50	0.025	0.003
	3	0.052	0.023	0.48	0.026	0.004
ALU-08	1	0.009	0.021	0.43	0.008	0.003
	2	0.008	0.022	0.43	0.008	0.003
	3	0.009	0.021	0.42	0.008	0.003
ALU-09	1	0.031	0.008	0.44	0.018	0.001
	2	0.029	0.008	0.44	0.017	0.001
	3	0.027	0.008	0.43	0.018	0.001

1, 2 e 3 = Réplicas

ANEXO III

Tabela com teores individuais de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras nos discos fundidos

Tabela A – 3. Teores obtidos nas amostras (DF)

Amostras		Ca como CaO (ppm)	Fe como Fe ₂ O ₃ (ppm)	Na como Na ₂ O (ppm)	Si como SiO ₂ (ppm)	V como V ₂ O ₅ (ppm)
FAL503	1	330	100	3980	130	10
	2	310	110	3990	130	10
	3	330	110	3970	140	20
FAL452	1	420	120	4050	130	20
	2	420	110	3940	130	10
	3	430	110	4010	140	20
FAL060	1	390	110	3930	130	20
	2	380	100	4000	130	10
	3	380	100	3960	140	20
FAL428	1	420	120	3970	130	10
	2	420	130	3960	140	20
	3	420	120	4010	140	20
FAL589	1	430	110	4040	130	10
	2	430	130	4160	130	20
	3	430	110	4080	140	20
FAL451	1	310	150	4050	140	10
	2	310	160	4420	120	10
	3	310	140	4230	140	10
FAL869	1	390	150	4090	140	10
	2	390	120	4220	150	10
	3	390	110	4260	140	10
FAL062	1	420	140	4470	130	20
	2	410	110	4330	140	10
	3	420	110	4310	120	20
FAL921	1	230	110	4210	140	20
	2	230	100	4290	130	20
	3	230	100	4240	140	20
FAL563	1	450	120	5270	100	20
	2	450	110	4270	130	10
	3	450	100	4920	130	20

1, 2 e 3 = Réplicas

ANEXO IV

Tabela com teores individuais de Ca, Fe, Na, Si e V nas amostras nos discos prensados

Tabela A – 4. Teores obtidos nas amostras (DP)

Amostras		Ca como CaO (ppm)	Fe como Fe ₂ O ₃ (ppm)	Na como Na ₂ O (ppm)	Si como SiO ₂ (ppm)	V como V ₂ O ₅ (ppm)
FAL503	1	340	80	3490	90	10
	2	330	90	3270	90	10
	3	330	80	3030	90	10
FAL452	1	430	110	3320	90	10
	2	430	90	3150	90	10
	3	440	90	3160	90	10
FAL060	1	380	90	3570	90	10
	2	370	90	3430	90	10
	3	370	90	3990	90	10
FAL428	1	430	90	3160	90	10
	2	430	100	3030	90	10
	3	420	90	3280	90	10
FAL589	1	450	100	3620	100	10
	2	420	100	2960	90	10
	3	420	90	3370	80	10
FAL451	1	330	90	3620	80	10
	2	320	80	2940	90	10
	3	320	90	3090	90	10
FAL869	1	390	90	3880	90	10
	2	380	100	2740	100	10
	3	380	100	3020	90	10
FAL062	1	410	90	3720	100	10
	2	410	90	3890	100	10
	3	400	90	3700	90	10
FAL921	1	240	80	3910	100	10
	2	440	90	3550	90	10
	3	230	80	3250	90	10
FAL563	1	430	90	3260	90	10
	2	440	90	3550	90	10
	3	420	90	3250	90	10

1, 2 e 3 = Réplicas

ANEXO V

Tabelas com teores médios de Fe, Na, Si e V na alumina e as diferenças segundo o teste t-emparelhado

Tabela A – 5. Teores médios de Fe na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças

Amostras	Média dos DF ($\mu\text{g/g}$)	Média dos DP ($\mu\text{g/g}$)	Diferenças
FAL 503	107	83	24
FAL 452	113	97	16
FAL 060	103	90	13
FAL 428	123	93	30
FAL 589	117	97	20
FAL 451	150	87	63
FAL 869	127	97	30
FAL 062	120	90	30
FAL 921	103	83	20
FAL 563	110	90	20
Média das dif.			26.6
S_d			14.1

S_d - Desvio padrão das diferenças, DP - Discos fundidos, DP - Discos prensados, dif. - diferenças

Tabela A – 6. Teores médios de Na na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças

Amostras	Média dos DF ($\mu\text{g/g}$)	Média dos DP ($\mu\text{g/g}$)	Diferenças
FAL 503	3980	3263	717
FAL 452	4000	3210	790
FAL 060	3963	3663	300
FAL 428	3980	3157	823
FAL 589	4093	3317	776
FAL 451	4233	3117	1116
FAL 869	4190	3213	977
FAL 062	4370	3770	600
FAL 921	4247	3403	844
FAL 563	4820	3353	1467
Média das dif.			841
S_d			309

S_d - Desvio padrão das diferenças, DP - Discos fundidos, DP - Discos prensados, dif. – diferenças

Tabela A – 7. Teores médios de Si na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças

Amostras	Média dos DF ($\mu\text{g/g}$)	Média dos DP ($\mu\text{g/g}$)	Diferenças
FAL 503	133	90	43
FAL 452	133	90	43
FAL 060	133	90	43
FAL 428	130	90	40
FAL 589	133	90	43
FAL 451	140	87	53
FAL 869	143	93	50
FAL 062	140	103	37
FAL 921	137	93	44
FAL 563	130	93	37
Média das dif.			43.3
s_d			5.1

s_d - Desvio padrão das diferenças, DP - Discos fundidos, DP - Discos prensados, dif. - diferenças

Tabela A – 8. Teores médios de V na alumina obtidos através dos DF e DP e suas diferenças

Amostras	Média dos DF ($\mu\text{g/g}$)	Média dos DP ($\mu\text{g/g}$)	Diferenças
FAL 503	13	10	3
FAL 452	17	10	7
FAL 060	17	10	7
FAL 428	17	10	7
FAL 589	17	10	7
FAL 451	10	10	0
FAL 869	10	10	0
FAL 062	17	10	7
FAL 921	20	10	10
FAL 563	17	10	7
Média das dif.			5.5
s_d			3.3

s_d - Desvio padrão das diferenças, DP - Discos fundidos, DP - Discos prensados, dif. - diferenças

ANEXO VI

Material e equipamentos usados (fotos cedidas pela MOZAL)



Figura A-1. Túrbula (Misturador)



Figura A-2. Prensa hidráulica.



Figura A-3. Bead Master FM-4
(Maquina de fundição de amostras)



Figura A-7 Espectrômetro de fluorescência de raio-X



Figura A-4 Disco fundido



Figura A-5 Disco prensado



Figura A-6 Cassete para
colocar amostras por analisar

