

G. AN. 08



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Avaliação do limite de detecção do método de difracção de raios-X na determinação do trifluoreto de alumínio em amostras de uma solução electrolítica

Autor: Paula Alexandra Fotine

Maputo: Novembro de 2000



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

Avaliação do limite de detecção do método de difracção de raios-X na determinação do trifluoreto de alumínio em amostras de uma solução electrolítica

Autor: Paula Alexandra Fotine

Supervisor: Doutor Rui Carlos da Maia

Co-supervisor: dr^a Aida Vasco Massango

Maputo: Novembro de 2000

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 45 T. 1. A
DATA 17. 10. 2006
AQUISIÇÃO OFERTA
COTA

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, pelo sacrifício e apoio prestados durante a minha carreira estudantil.

AGRADECIMENTOS

A autora está profundamente agradecida ao Doutor Rui Maia pelo encaminhamento e críticas úteis durante o decorrer deste trabalho.

Gratidão muito especial à Mozal S.A.R.L pelo apoio prestado sem o qual não teria sido possível realizar este trabalho.

Gratidão à Belinda Stuckenberg pela inspiração e encorajamento demonstrados durante a realização deste trabalho.

E finalmente à minha família, especialmente aos meus pais, pela inspiração e compreensão demonstrada durante os meus estudos.

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente Trabalho foi realizado pela autora com base na bibliografia a que se faz referência ao longo do texto.

A autora

(Paula Alexandra Fotine)

RESUMO

O trabalho tem como objectivo principal encontrar os teores mínimos de excesso de trifluoreto de alumínio, presentes na solução electrolítica, determináveis pelo método de difracção de raios-X na condições da produção. Tal é feito confrontando-se os resultados obtidos por difracção de raios-X com os obtidos por um método volumétrico de referência.

O estudo foi desenvolvido tendo em vista a sua aplicação no controle das células electrolíticas ou seja na maximização da eficiência destas para a produção de alumínio. Uma das formas de melhorar a eficiência da corrente é baixar a temperatura da célula. Isto consegue-se através da adição de aditivos como o trifluoreto de alumínio. A razão para o uso dos aditivos é a perda de menor energia para o exterior e uma menor resistência da solução electrolítica à passagem da corrente, daí que as concentrações de todos os aditivos devem ser monitoradas em intervalos regulares. Para o efeito emprega-se o método de difracção de raios-X confrontado com um método volumétrico de referência.

O método volumétrico é usado como um método de referência dado que durante a fase inicial do arranque das células electrolíticas a solução electrolítica contém teores baixos de trifluoreto de alumínio que conduzem à coexistência de várias fases cristalinas. Baixos teores de trifluoreto de alumínio conduzem ao aparecimento de três fases cristalinas em simultâneo nomeadamente a fluorite, criolite e criolite cálcica. A amostra contendo estas três fases pode ser analisada por difracção de raios-X só que existe uma sobreposição entre os vários picos destas substâncias o que conduz a um resultado com baixa precisão.

Considerando os resultados obtidos, o limite de detecção do método de difracção de raios-X, para a determinação do trifluoreto de alumínio, foi estimado para uma segurança estatística de 2σ (95%) como sendo correspondente a 1.50% de quiolite na solução electrolítica. Tal significa que

só a partir de concentrações superiores a 1.50% de quiolite se pode aplicar com segurança o método de difracção de raios-X na determinação do trifluoreto de alumínio na solução electrolítica, nas condições da produção.

GLOSSÁRIO

AP 30	Tecnologia "Aluminium Pechiney"
Pote	Célula electrolítica, dentro da qual ocorre o processo de electrólise da alumina
DRX	Difracção de raios-X
FRX	Fluorescência de raios-X
cps	Pulsos por segundo
kA	Quilo amperes
EDM	Electricidade de Moçambique
ESCOM	Electricity Supply Comission
MOTRACO	Mozambique Transmission Company
SEB	Swaziland Electricity Board
KW/h	Quilo watts por hora
V	Volts
Fund	Fundido
ppb	Partes por bilião
EC	Eficiência da corrente

ÍNDICE	Página
DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA.....	iii
RESUMO	iv
GLOSSÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xi
1 Introdução	1
1.1 História da indústria do alumínio	2
1.2 Matérias primas usadas para a produção do alumínio	3
1.2.1 Alumina	3
1.2.2 Coque de petróleo.....	5
1.2.3 Alcatrão de carvão	5
1.2.4 Produtos fluorinados	5
1.2.5 Electricidade	6
1.3 Obtenção do alumínio	6
1.4 Propriedades físicas do alumínio	11
1.5 Propriedades químicas do alumínio	12
1.6 Aplicação do alumínio	12
1.7 Composição da solução electrolítica.....	13
1.8 Estrutura da criolite e sua influência na eficiência da corrente	13
2 Objectivos do trabalho.....	21
3 Introdução teórica	21
3.1 Difractometria de raios-X	21
3.1.1 Instrumentação.....	23
3.1.1.1 Fonte de radiação.....	24

3.1.1.2	Difractómetro	24
3.1.1.3	Detector/contador.....	26
3.1.2	Preparação da amostra.....	27
3.1.3	Padronização do difractómetro.....	28
3.2	Volumetria	29
3.3	Fluorescência de raios-X	29
4	Técnica analítica	30
4.1	Técnica analítica empregue para o método volumétrico.....	30
4.2	Técnica analítica empregue para o método de difracção de raios-X..	32
5	Metodologia do trabalho	32
6	Parte experimental	33
6.1	Materiais.....	33
6.1.1	Materiais empregues para o método volumétrico.....	33
6.1.2	Materiais empregues para o método de difracção de raios-X	34
6.2	Reagentes.....	34
6.2.1	Reagentes empregues para o método volumétrico	34
6.3	Equipamento.....	34
6.3.1	Equipamento empregue para o método volumétrico	34
6.3.2	Equipamento empregue para o método de difracção de raios-X....	34
6.4	Pré-tratamento da amostra.....	35
6.5	Calibração.....	35
6.5.1	Calibração do difractómetro de raios-X.....	36
6.5.1.1	Calibração com fluorite.....	36
6.5.1.2	Calibração com quiolite	36
6.5.1.3	Calibração com criolite cálcica [CaF ₂ (total)].....	36
6.5.1.4	Calibração com fluoreto de sódio	37
6.5.2	Calibração para o método volumétrico	37
7	Cálculos.....	39
7.1	Cálculos pelo método volumétrico.....	39

7.2	Cálculos pelo método de difracção de raios-X.....	41
7.3	Cálculo do limite de detecção.....	41
8	Resultados e discussão.....	42
9	Conclusões e recomendações.....	46
10	Bibliografia.....	48
	Anexos	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização da fundição Mozal (K).....	2
Figura 2. Representação esquemática de uma célula electrolítica	7
Figura 3. Diagrama de fases do sistema NaF- AlF ₃	15
Figura 4. Diagrama de fases do sistema Al ₂ O ₃ - 3NaF.AlF ₃	18
Figura 5. Reflexão de um raio monocromático de raios-X através de dois planos de um cristal	23
Figura 6. Difractómetro de raios-X	25
Figura 7. Colector de amostras para análise por difracção de raios-X	26
Figura 8. Triturador automático da amostra para análise por difracção de raios-X.....	27
Figura 9. Amostra para análise por difracção de raios-X.....	28
Figura 10. Curva de calibração para análise de fluoreto de sódio por volumetria	39
Figura 11. Resultados do teor de trifluoreto de alumínio obtidos por difracção de raios-X na análise de 42 amostras da solução electrolítica.....	44
Figura 12. Resultados do teor de trifluoreto de alumínio obtidos por volumetria na análise de 42 amostras da solução electrolítica	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Preparação da curva de calibração para análise de fluoreto de sódio pelo método volumétrico.....38

Tabela 2. Comparação dos resultados obtidos por volumetria e por difracção de raios-X na análise de 42 amostras da solução electrolítica42

1 Introdução

A Mozal alumínios é uma empresa moçambicana com accionistas estrangeiros. A Billiton (Reino Unido) possui 47% das acções enquanto que a Industrial Development Corporation (África do Sul) possui 24%, a Mitsubishi (Japão) possui 25% e o governo moçambicano 4%. A Mozal possui um capital de investimentos de 1.34 biliões de dólares e é o primeiro mega projecto a ser implementado em Moçambique nos últimos cinquenta anos e é o maior investimento singular do sector privado até à data. O desenvolvimento da Mozal também impulsionou as economias dos maiores parceiros comerciais de Moçambique como é o caso da África do Sul, Swazilândia e Austrália. Quando estiver na sua fase operacional completa, a Mozal duplicará as exportações de Moçambique, providenciando mais de 400 milhões de dólares por ano e acrescentando mais de 7% do produto interno bruto.

A Mozal localiza-se a aproximadamente 20 Km de Maputo, no Parque Industrial de Beluluane. A sua localização é ilustrada na figura 1 como "K". Com a sua presente capacidade, a Mozal produzirá 250000 toneladas de alumínio primário por ano. A tecnologia empregue para o processo de produção é uma tecnologia Francesa conhecida como AP 30 que é largamente reconhecida como a tecnologia de fabricação de alumínio mais eficiente e ambientalmente aceite em todo o mundo [1].

O alumínio é produzido por electrólise da alumina com uma corrente directa de 300 kA. Para garantir a produção de alumínio de boa qualidade é importante controlar a qualidade de todos os produtos intervenientes no processo produtivo a partir das matérias primas, produtos intermediários e do próprio produto final. Dado que o processo de produção consome elevadas quantidades de corrente eléctrica é também importante garantir que não haja formação de compostos que se oponham à passagem da corrente eléctrica pois tornaria o processo muito oneroso. É nessa base que torna-se importante o controle da composição da solução electrolítica. O controle é feito empregando o método de difracção de raios-X.

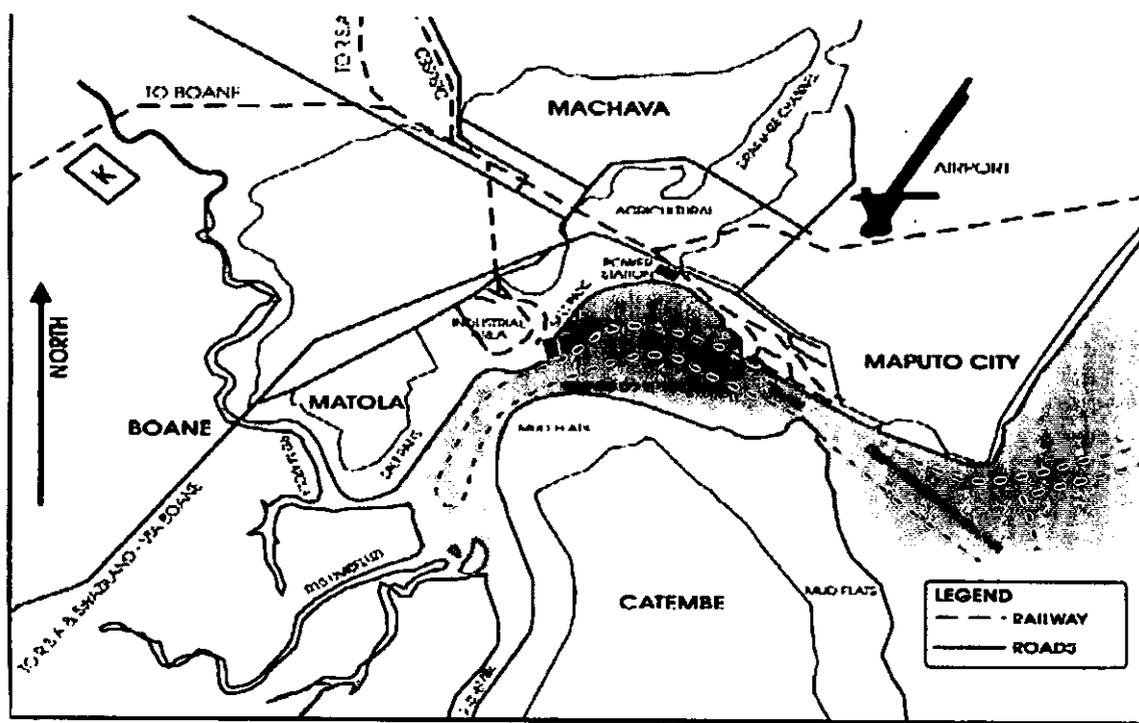


Figura 1. Localização da fundição Mozal (K)

1.1 História da indústria do alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre depois do oxigénio e silício ocorrendo a uma extensão de 7.3% (w/w). Devido à sua reactividade química, ele nunca se encontra na natureza na sua forma pura, encontrando-se sempre associado sob forma de óxidos e silicatos de entre eles o óxido livre (Al_2O_3) combinado com água ou outros compostos [2, 3, 4].

Historicamente a primeira menção de alumínio metálico foi em trabalhos colectivos do primeiro centurião Romano Gaius Plinius. Em 1825 H. C. Orsted conseguiu produzir alguns miligramas de alumínio metálico por redução térmica do cloreto de alumínio ($AlCl_3$) com uma amálgama de potássio sendo um processo bastante oneroso. Vários outros cientistas envolveram-se em pesquisas na tentativa de produzir alumínio na sua forma mais pura e barata.

A produção comercial mais barata do alumínio iniciou em 1889 com a electrólise de uma solução de alumina em criolite fundida (Na_3AlF_6) a 975°C . Este foi o nascimento do actual processo usado para a produção de alumínio.

É sabido que a alumina é insolúvel em muitos solventes contudo a criolite mostrou-se possuir propriedades necessárias para o processo electrolítico como um bom solvente para a alumina pelo facto de possuir uma boa conductividade eléctrica no estado fundido, por ter uma temperatura de fusão suficientemente baixa, por não reagir com o carbono e nem com o alumínio, por possuir uma densidade baixa em relação ao alumínio e por ter uma pressão de vapor relativamente baixa. Assim, a electrólise do sistema criolite-alumina foi patenteada de uma forma independente em 1886 por Héroult na França e Hall na América. Desta forma surgiu o processo de produção industrial de alumínio conhecido como processo de Hall-Héroult e é actualmente o único método de obtenção industrial de alumínio com elevados rendimentos [2, 5, 6, 7, 8].

1.2 Matérias primas usadas para a produção do alumínio

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

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 corrente eléctrica contínua. A quantidade de electrólito a ser adicionada para o processo electrolítico é de 7 toneladas [1, 7].

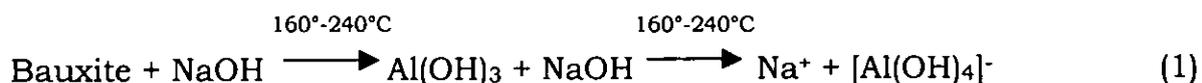
1.2.1 Alumina

A alumina (Al_2O_3) é a principal matéria prima usada para a produção do alumínio. Esta é obtida através do processo de Bayer. A bauxite é o mais

importante minério aluminoso para a produção do alumínio. A bauxite contém 40.0 a 60.0% em massa de alumina combinada com pequenas quantidades de óxidos de silício (1.5 a 3.0%), titânio (3.0 a 5.0%), ferro (12.0 a 17.0%), e cálcio (<0.5%). Adicionalmente, a bauxite possui óxidos de sódio e potássio em quantidades não detectáveis bem como outras impurezas na forma de traços. A sua perda ao rubro é de 25.0 a 28.0%. A bauxite também contém formas hidratadas de alumina, principalmente a gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), mas também bomite ($\text{AlO}(\text{OH})$) e diaspora ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

A alumina é produzida pela WORSLEY na Austrália e importada por via marítima para Moçambique. Cerca de 480000 toneladas de alumina serão importadas em cada ano.

O processo de Bayer para a obtenção da alumina baseia-se na dissolução selectiva da alumina. A dissolução é feita numa solução de soda cáustica. O propósito é de dissolver a maior quantidade de alumina com a menor quantidade de óxidos possível. A bauxite moída é então digerida com uma solução cáustica contendo 140 a 250 g/l de hidróxido de sódio (NaOH) a alta pressão e alta temperatura para formar uma solução de aluminato de sódio. Este é o primeiro passo e é chamado de digestão ou extracção. A reacção que ocorre é representada na forma:



Os óxidos insolúveis são separados da solução do aluminato através do processo de filtração. Os óxidos insolúveis incluem o Fe_2O_3 . Depois do arrefecimento e supersaturação, o trihidróxido de alumínio (hidrargilite) é precipitado a partir da solução do aluminato de sódio por nucleação. Este segundo passo é chamado de precipitação.

O terceiro passo do processo é a calcinação. O trihidrato de alumina é convertido numa mistura de várias formas cristalográficas da alumina. Estas formas cristalográficas são comumente chamadas de γ alumina. A conversão destas modificações intermediárias para uma forma estável α alumina requer calcinação a uma temperatura de 1250°C de acordo com a reacção [2]:



1.2.2 Coque de petróleo

O coque é obtido da calcinação do material residual obtido da refinação do petróleo. Existem no entanto instituições especializadas no processo da calcinação. De entre eles a REYNOLDS e a CII (Americanas) que são as fornecedoras do coque usado para a produção do alumínio na Mozal. Para a produção serão necessárias cerca de 92000 toneladas de coque de petróleo por ano. O coque é usado na manufactura dos ânodos de carbono [7].

1.2.3 Alcatrão de carvão

O alcatrão de carvão é um produto da destilação a vácuo do alcatrão de carvão obtido da destilação do carvão mineral. Ele é importado da República da África do Sul e produzido pela SUPRACHEM. Cerca de 22000 toneladas de alcatrão de carvão serão fornecidas à Mozal em cada ano. O alcatrão de carvão é usado na produção dos ânodos para manter juntas as partículas de coque [7].

1.2.4 Produtos fluorinados

Os produtos fluorinados incluem o trifluoreto de alumínio e o fluoreto de cálcio sendo fundamentalmente o trifluoreto de alumínio. Estes produtos são

usados para manter a composição da solução electrolítica e são fornecidos pela FLUOROSID SPA, uma empresa italiana. Esta fornecerá à Mozal cerca de 4000 toneladas por ano [7].

1.2.5 Electricidade

A fábrica no seu todo requer 450 megawatts de energia, aproximadamente duas vezes a capacidade de consumo de energia de todo o país. Para a satisfação desta necessidade 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). Esta empresa fornece corrente eléctrica alterna à Mozal. A Mozal por sua vez através da sua subestação transforma a corrente alterna para uma corrente contínua [1].

1.3 Obtenção do alumínio

O processo de produção de alumínio na Mozal inicia com a recepção da alumina já processada a partir da Austrália. A alumina recebida é obtida pelo processo de Bayer (Refira ao ponto 1.2.1). Esta é electrolizada em presença de fluoretos a 960°C com uma corrente directa de 300 kA. Este processo ocorre em células electrolíticas também chamadas de potes. A figura 2 mostra a representação esquemática de uma célula electrolítica usada para a produção do alumínio. Na célula electrolítica um ou mais ânodos são introduzidos no electrólito e o oxigénio da alumina é electricamente descarregado para o ânodo como um produto intermediário. Contudo, o oxigénio reage imediatamente com o ânodo do carbono e assim este é consumido gradualmente com a formação do dióxido de carbono. O electrólito não é consumido durante o processo electrolítico, mas sofre algumas perdas principalmente devido à vaporização [2, 5, 6, 9].

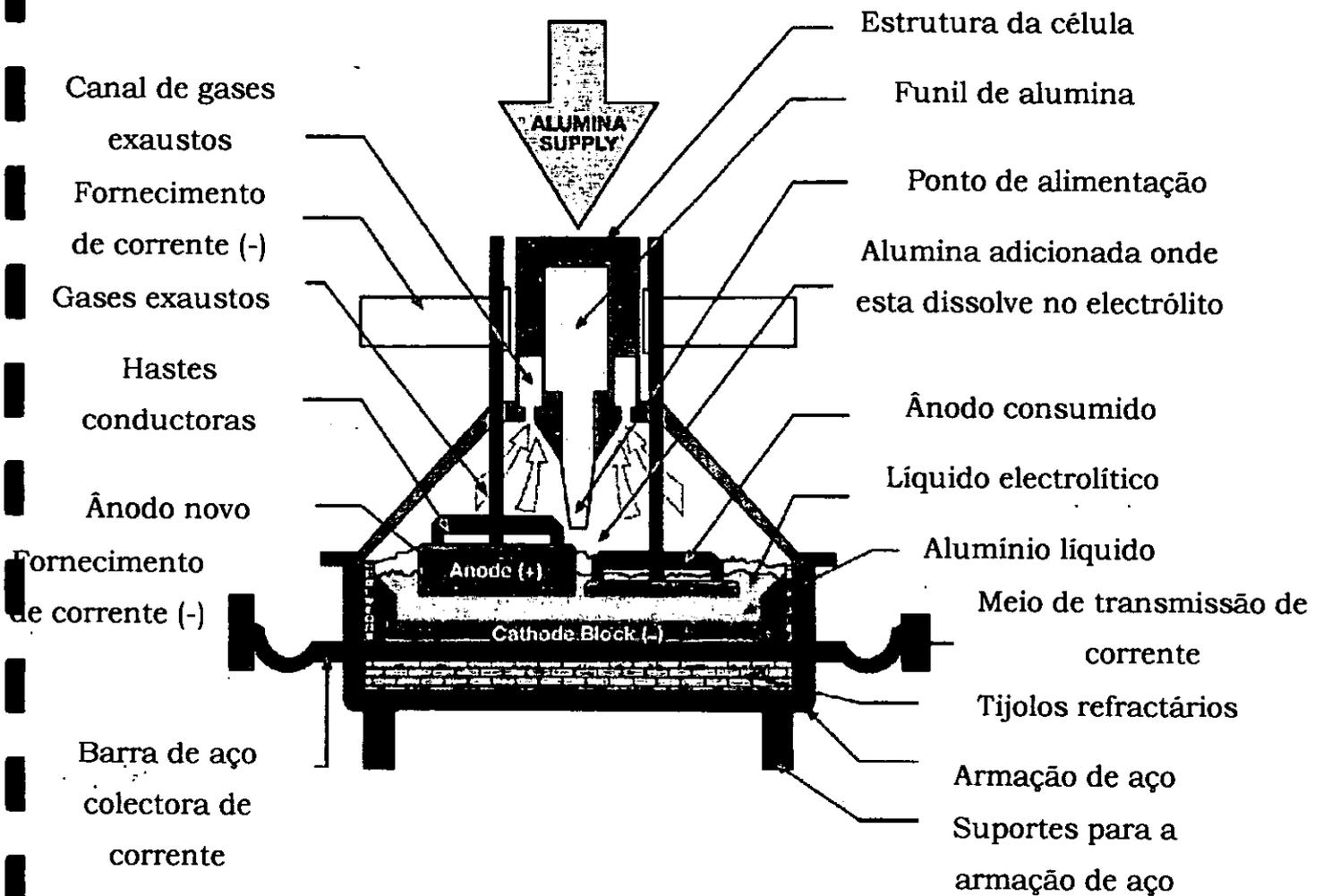


Figura 2. Representação esquemática de uma célula electrolítica

A temperatura do electrólito durante a operação da célula varia entre 940-970°C. O melhoramento da operação da célula pode ser conseguido através do uso de soluções electrolíticas com baixa densidade e pressão de vapor, alta tensão interfacial e elevada conductividade eléctrica. Para isso, empregam-se aditivos que reduzem o seu ponto de fusão e consequentemente a temperatura de operação da célula, mas infelizmente os aditivos também reduzem a solubilidade da alumina no electrólito. Com as

técnicas modernas de alimentação de alumina é fácil controlar a quantidade de alumina no electrólito.

A altura do electrólito nas células não varia muito e é normalmente de 20 cm. A distância vertical entre o fundo do ânodo e a superfície do leito de metal líquido é normalmente 5 cm. Assim, em adição à função do electrólito como solvente da alumina ele também proporciona uma separação física entre o alumínio produzido no cátodo e o dióxido de carbono desenvolvido no ânodo.

A alumina é alimentada no electrólito de uma forma contínua através de pontos de alimentação automáticos especiais. Esta é fornecida a partir de quatro funis de alumina e quatro alimentadores volumétricos acoplados aos funis em cada uma das células electrolíticas. Os alimentadores adicionam sucessivamente 1 Kg de alumina em cada minuto à célula electrolítica. É importante que a alumina seja dissolvida e misturada rapidamente após a adição no electrólito para evitar que esta forme um resíduo sólido. O resíduo é uma camada de electrólito/alumina não dissolvida e devido à sua densidade permanece sobre o metal e é difícil de remover. É importante que a concentração da alumina no electrólito seja mantida entre 2-4% em massa. Uma concentração baixa de alumina causada por uma quantidade de alumina adicionada insuficiente pode conduzir a um fenómeno conhecido como "efeito do ânodo" o qual perturba o processo normal de electrólise causando uma voltagem da célula elevada (30 a 50V). Neste caso, os componentes fluorinados do electrólito decompõem-se electroliticamente e forma-se uma camada isoladora de gás por debaixo do ânodo. Este efeito só pode ser eliminado através da remoção da camada de gás por meio de agitação do electrólito seguida de uma rápida adição de alumina no electrólito para poder restaurar a concentração normal da alumina no electrólito o mais rapidamente possível.

No topo do electrólito forma-se uma camada termicamente isoladora a qual é constituída pelo próprio electrólito sólido. Esta camada em conjunto com a



parte superior dos ânodos são cobertos com alumina em pó, a qual conserva o calor actuando como um isolador térmico. Mais tarde, esta alumina também serve para prevenir o consumo do ânodo pelo oxigénio do ar. Um outro papel importante da alumina no processo é de contribuir para a redução das emissões a partir do electrólito através da adsorção dos fluoretos na sua superfície. De maneira a proteger o ambiente, a alumina em pó é usada para adsorver o ácido fluorídrico gasoso libertado e também de impedir a libertação de outros vapores que são fundamentalmente gases do tetraaluminato de sódio (NaAlF_4). A alumina "secundária" ou alumina fluorinada é então usada como material de alimentação nas células electrolíticas.

No processo produtivo usam-se ânodos pré-cozidos e estes são consumidos durante a operação da célula. Os ânodos pré-cozidos são produzidos a partir de uma mistura de coque de petróleo e alcatrão de carvão e posteriormente moldados em blocos e cozidos em fornos de cozimento de ânodos separados a uma temperatura de 1100°C . No topo do ânodo coloca-se uma haste de alumina de maneira a suportar o ânodo e conduzir corrente eléctrica para o cátodo quando este está posicionado na célula. Os ânodos pré-cozidos têm que ser removidos a intervalos regulares, geralmente depois de 22 a 26 dias quando tiverem reagido cerca de um terço ou um quarto do seu tamanho original. Cada célula electrolítica suporta 20 ânodos pré-cozidos, isto significa que pelo menos um ânodo deve ser substituído todos os dias em cada célula. Os ânodos que restam após o consumo são limpos fora da célula numa estação de lavagem separada para reciclar o material do electrólito aderente removido da célula. Os ânodos assim limpos são então moídos e usados como matéria prima no processo de manufactura de novos ânodos.

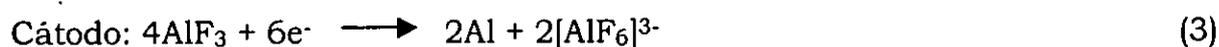
A camada de carbono existente no fundo da célula na qual o alumínio fundido é depositado serve de cátodo. Assim, o cátodo consiste essencialmente de blocos de carbono pré-cozidos feitos de antracite ou material semi-grafítico ligados por uma mistura carbonácea, de barras de

aço colectoras de corrente, de tijolos refractários, de isolameto de aço por debaixo dos tijolos e através das paredes laterais todos eles contidos numa camada de aço exterior rectangular. O isolamento térmico é cuidadosamente feito para dar um bom balanço de calor na célula. As posições correctas dos vários isothermes dentro do material do cátodo são importantes para evitar um superaquecimento local e para obter um tempo de vida longo para o cátodo. O tempo de vida do cátodo varia entre 1000 a 2000 dias.

As células electrolíticas estão posicionadas em linhas longas chamadas linhas de células ou muitas vezes linhas de potes. As células são colocadas lado a lado de maneira a reduzir os efeitos magnéticos. As células estão arranjadas em série, onde o cátodo de uma célula está ligado electricamente ao ânodo da célula seguinte na linha. A corrente é de 300 kA e é constante sendo que as células possuem voltagens individuais na ordem de 4V e cada linha possui 144 células. A densidade da corrente varia entre 0.60-1.00 A/cm². A capacidade de produção das células é de 2400 Kg de alumínio por célula e por dia [2].

Como produto da reacção de electrólise da alumina forma-se um sistema fundido de estrutura complexa correspondente a Al₂O₃ - Na₃AlF₆.

As reacções de electrólise podem ser resumidas como:



No ânodo também ocorre a reacção:



Esta reacção de oxidação exotérmica do carbono é significativa por volta dos 300 a 400°C.

A reacção global pode ser representada pela equação:



Os cálculos das energias de Gibbs foram efectuados com base na diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes a temperatura de 298.15K [10].

1.4 Propriedades físicas do alumínio

O alumínio é um metal branco-prateado, maleável, bom conductor de electricidade e com elevada conductividade térmica. Ele encontra-se disponível em barras, folhas, pó, lâminas ou fios [2, 3].

O alumínio possui as seguintes características físicas:

Massa Molecular: 26.98 u.m.a

Número atómico: 13

Densidade: 2.70 g/cm³

Ponto de fusão: 660°C

Ponto de ebulição: 1800°C

Potencial do eléctrodo: -1.663 V

1.5 Propriedades químicas do alumínio

À temperatura ambiente, o alumínio não se altera quimicamente devido à formação de uma película superficial de óxido com uma acção protectora muito forte. Devido à formação desta película de óxido, o alumínio pode actuar como um reflector de luz e resistir à corrosão [2, 3].

Ele não forma vapores mesmo a altas temperaturas, mas o pó de alumínio finamente dividido sofre facilmente ignição e pode causar explosões. O alumínio é solúvel em ácido clorídrico diluído, em ácido sulfúrico, e em solução de hidróxido de potássio e/ou de sódio com a libertação de hidrogénio. É parcialmente insolúvel em ácido nítrico concentrado ou acético quando quente.

O alumínio reduz os catiões de muitos metais pesados a metais.

1.6 Aplicação do alumínio

É muito usado na produção de ligas metálicas devido ao facto de este possuir um peso específico baixo. Por sua vez estas ligas são aplicadas no fabrico de aviões, automóveis e em vários ramos industriais.

A sua elevada conductividade térmica faz com que este tenha uma grande aplicação nas linhas de transmissão de corrente [2].

Na forma de metal puro, o alumínio emprega-se no fabrico de aparelhos, fios eléctricos e condensadores. Apesar de o valor da conductibilidade do alumínio ser maior que a do cobre, o fio de alumínio pesa duas vezes menos do que o cobre da mesma conductibilidade térmica.

Na metalurgia, o alumínio emprega-se na obtenção de cálcio, bário, lítio e outros metais pelo método de aluminotermia [2, 3].

1.7 Composição da solução electrolítica

A solução electrolítica é maioritariamente composta por criolite fundida ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$, 80.0% w/w) a qual é tida como um excelente solvente da alumina juntamente com o trifluoreto de alumínio (AlF_3 , 11.5% w/w), fluoreto de cálcio (CaF_2 , 5.0% w/w), alumina (Al_2O_3 , 2.0% w/w) e nalguns casos fluoreto de lítio e/ou magnésio (LiF , MgF_2) com <1.5% w/w. Com vista a melhorar o desempenho da célula, é importante ter em conta as propriedades fisico-químicas dos aditivos e da solução electrolítica para baixar a densidade, o ponto de fusão e a pressão de vapor e aumentar a sua conductividade eléctrica. Nestas condições, consegue-se melhor solubilidade da alumina [2].

1.8 Estrutura da criolite e sua influência na eficiência da corrente

A criolite é uma substância fundida composta por fluoreto de sódio e trifluoreto de alumínio na proporção de 3:1 respectivamente. O fluoreto de sódio (NaF) pode ser tratado como um fundido iónico clássico, mas isto não se aplica ao trifluoreto de alumínio (AlF_3). Este não forma um líquido a pressão atmosférica e os seus vapores tendem a formar dímeros em vez de se ionizar. Eles reagem com os seus respectivos haletos alcalis para formar uma sequência de complexos estáveis. Estas reacções são referidas como reacções ácido-base sendo a base o ião haleto e o ácido o composto contendo o alumínio.

As reacções são análogas a aquelas que ocorrem numa titulação aquosa de um ácido poliprótico como o ácido fosfórico (H_3PO_4), mas no caso do sistema $\text{NaF}\text{-}\text{AlF}_3$ não se atinge a neutralidade até que a proporção de fluoreto de sódio seja elevada para corresponder a $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$. Este processo corresponde à formação da criolite enquanto que para os fundidos mais ácidos provavelmente exista a formação de compostos correspondentes às fórmulas $5\text{NaF}\cdot 3\text{AlF}_3$ ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$) (quiolite,); $\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ (NaAlF_4) (Fluoreto de sódio alumínio,) ou $\text{NaF}\cdot 2\text{AlF}_3$ (NaAl_2F_7). A formação da quiolite a 960°C é termodinamicamente possível dado que a variação da energia de Gibbs é

menor do que zero ($\Delta G_{960^\circ\text{C}} = -180.0 \text{ kJ/mol}$) enquanto que a formação do fluoreto de sódio alumínio é termodinamicamente impossível ($\Delta G_{960^\circ\text{C}} = 41.0 \text{ kJ/mol}$). Sobre o terceiro composto (NaAl_2F_7) a fonte consultada não possui nenhum dado para avaliar a possibilidade da sua ocorrência. O cálculo das energias de Gibbs da quiolite e do fluoreto de sódio alumínio a 960°C foi feito com base na extrapolação gráfica das energias de Gibbs dos componentes individuais participantes nas diferentes reacções e ainda tomando em consideração que a variação da energia de Gibbs de uma dada reacção é calculada com base na diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes [11]. A figura 3 indica o diagrama de fases do sistema $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ no qual temos temperatura no eixo das ordenadas e no eixo das abcissas a percentagem molar do trifluoreto de alumínio e a do fluoreto de sódio. O diagrama mostra que a criolite funde-se congruentemente a 1010°C , enquanto que o composto quiolite funde-se incongruentemente a 734°C [2, 6, 7].

No processo industrial, o trifluoreto de alumínio é adicionado em excesso em relação à composição estequiométrica da criolite. As quantidades relativas do fluoreto de sódio e trifluoreto de alumínio no electrólito podem ser expressas de três maneiras:

Razão molar de NaF e AlF_3

Razão mássica de NaF e AlF_3

Massa percentual de AlF_3 em excesso em relação à composição da criolite

Devido ao facto de que a massa molar do trifluoreto de alumínio ser quase o dobro da massa molar do fluoreto de sódio, a razão molar de NaF e AlF_3 é duas vezes mais do que a razão mássica de NaF e AlF_3 .

A criolite fundida dissocia-se completamente nos iões Na^+ e AlF_6^{3-} . O último dissocia-se parcialmente nos iões AlF_4^- e F^- . Quando o trifluoreto de alumínio é adicionado à criolite fundida, este reage com os iões F^- já presentes no fundido para formar os iões AlF_4^- . Assim, o efeito da adição do trifluoreto de

alumínio é de aumentar a concentração dos iões AlF_4^- e diminuir a concentração dos iões AlF_6^{3-} e F^- .

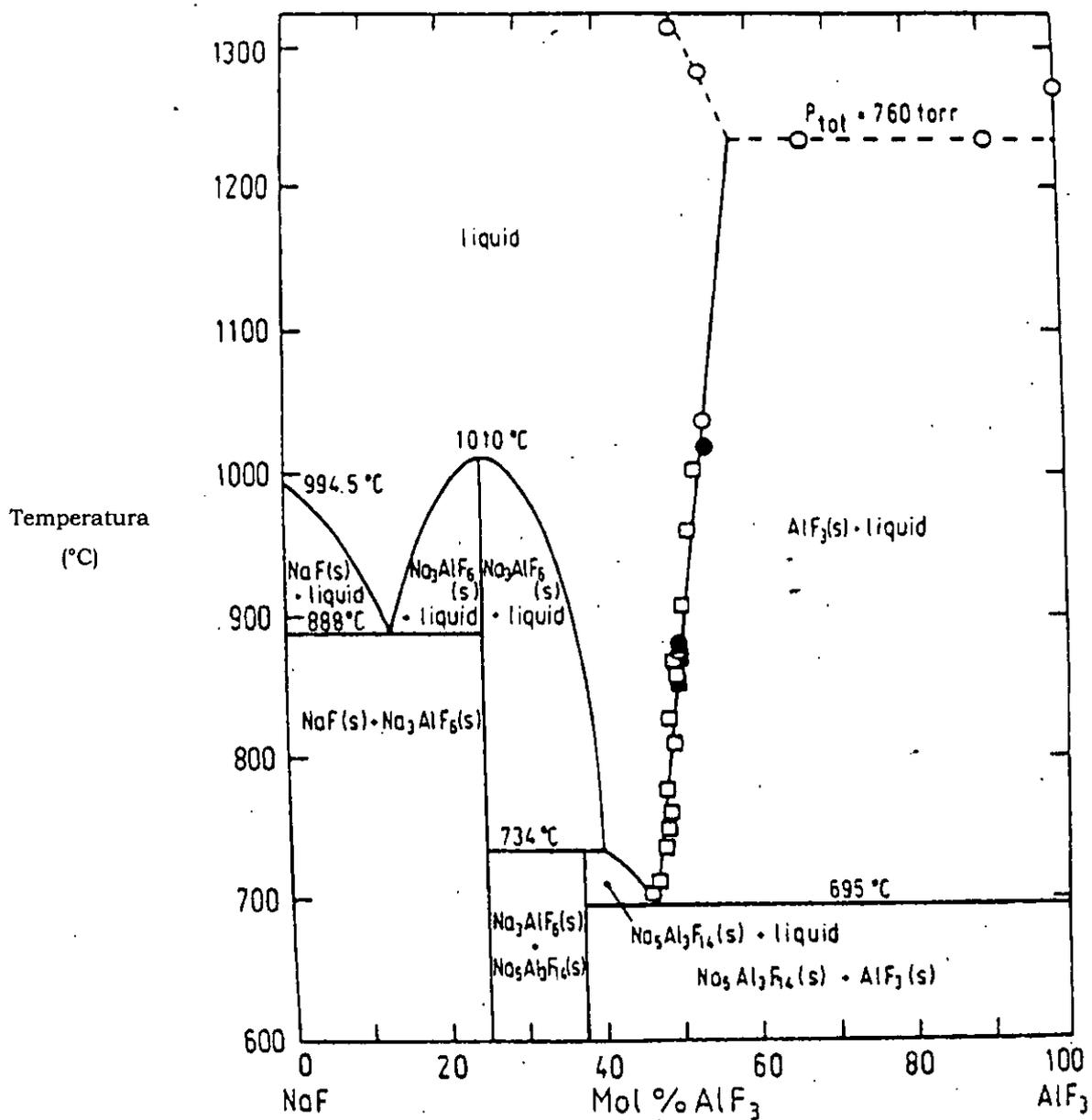
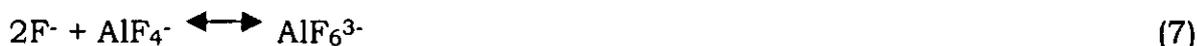


Figura 3. Diagrama de fases do sistema NaF- AlF₃

Vários estudos provaram que existe um equilíbrio de concentrações de NaAlF_4 com a quiolite formada e pequenas quantidades de NaAl_2F_7 no fundido. Assim, os fundidos de composições próximas à criolite irão conter várias proporções de F^- , AlF_6^- e AlF_{14}^{5-} enquanto o sódio será a única espécie catiónica [2].

O equilíbrio ácido-base mais importante é:



Os dois principais parâmetros que descrevem o desempenho da célula são a eficiência da corrente e o consumo de energia. A eficiência da corrente é expressa em percentagem e ela mostra qual é a parte da corrente eléctrica fornecida que é usada para produzir alumínio. Ela é definida como a razão entre o metal actualmente produzido e a quantidade teórica que poderia ser formada de acordo com a lei de Faraday.

$$EC = P/P_0 \times 100\% \quad (8)$$

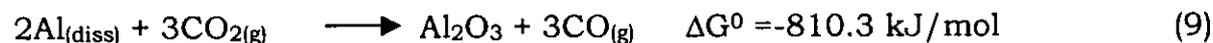
Onde:

EC é a eficiência da corrente em percentagem

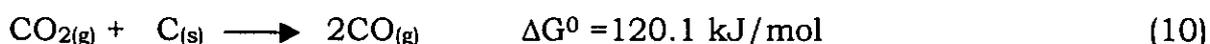
P é a produção actual (g/s)

P₀ é a produção teórica (g/s)

A linha de células da Mozal opera actualmente a 95%. A principal razão para a perda na eficiência da corrente é que o metal tem uma pequena mas significativa solubilidade no electrólito na ordem de 0.1% em massa. O metal dissolvido pode reagir com o dióxido de carbono que é formado no ânodo e ser então reoxidado pela reacção inversa:



Por outro lado o carbono pode ser oxidado pelo dióxido de carbono pela seguinte reacção:



Estas reacções conduzem a um decréscimo na eficiência da corrente e formação de monóxido de carbono no ânodo contribuindo para o aumento do consumo de carbono por unidade de metal produzido. Daí que para maximizar a eficiência da corrente empregam-se aditivos tais como trifluoreto de alumínio os quais criam um abaixamento do ponto de fusão da solução electrolítica.

A reactividade do carbono no dióxido de carbono (equação 10) está relacionada com os parâmetros que ocorrem no caso da reactividade do carbono em relação ao ar (equação 5) e o nível de oxidação é normalmente de menor importância abaixo de 800°C. A variação da energia da energia livre de Gibbs a 960°C é de 120.1 kJ/mol e prova que esta reacção é termodinamicamente impossível a esta temperatura ($\Delta G > 0$).

Devido ao facto de o processo consumir uma quantidade enorme de energia torna-se importante que o processo seja devidamente monitorado e ajustado, quando necessário, de maneiras a que se minimize o consumo de corrente cujo custo é extremamente oneroso. A composição da solução electrolítica é um dos critérios para estimar a eficiência do processo [2].

Através da adição de aditivos consegue-se baixar drasticamente a temperatura de fusão do sistema alumina-criolite. A figura 4 ilustra o sistema composto por criolite-alumina onde vê-se claramente que a alumina pura funde-se a cerca de 2000°C e a criolite pura a cerca de 1010°C. Com a adição de aditivos consegue-se baixar a temperatura da mistura alumina-

criolite até cerca de 962.5°C. No caso particular da Mozal consegue-se baixar ainda mais a temperatura até 960°C.

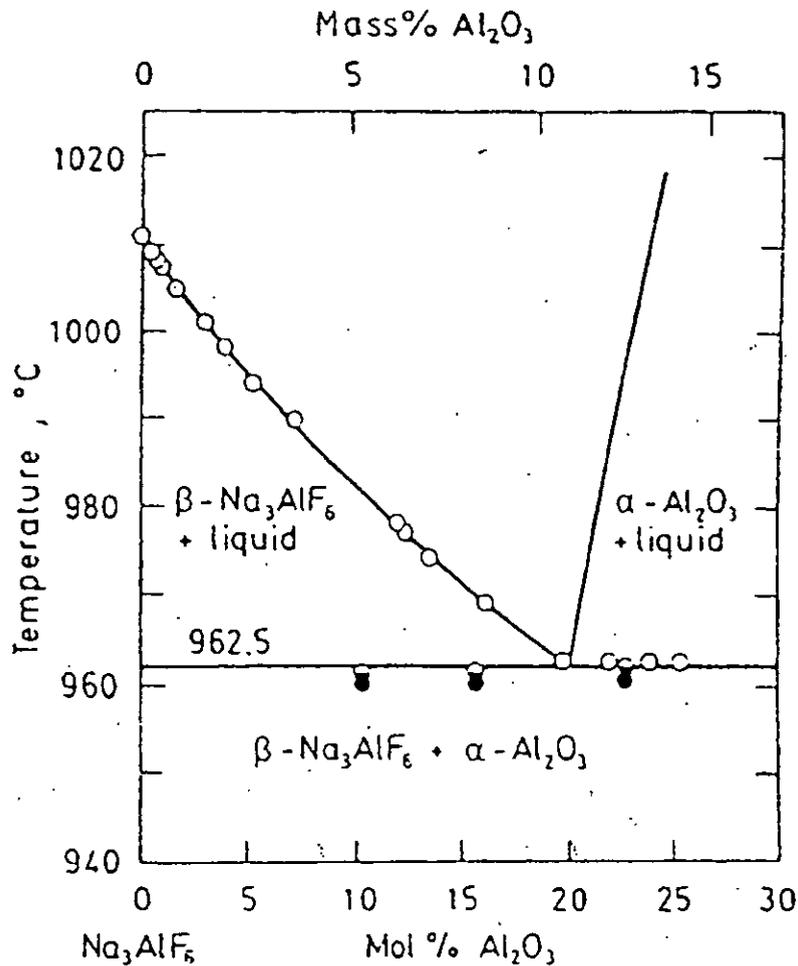


Figura 4. Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$

Na fase inicial a solução electrolítica contém um excesso de fluoreto de sódio de acordo com a estequiometria da criolite ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$). Esta vai alterando gradualmente a uma solução ácida à medida que o processo vai decorrendo. Depois de aproximadamente 4 semanas é que começa-se a ter uma solução electrolítica ácida. A acidez da solução electrolítica é controlada de maneira a melhorar o tempo de vida da célula electrolítica e ao mesmo tempo otimizar a eficiência da corrente [2].

A solução electrolítica pode penetrar através de qualquer fenda que eventualmente possa existir na célula electrolítica e atacar a superfície do cátodo ou mesmo os tijolos refractários existentes no interior deste. Assim, é importante que ao arrancar com as células electrolíticas a solução electrolítica seja básica pois o sódio nela presente irá aumentar o tempo de vida do cátodo. O carbonato de sódio é adicionado à célula electrolítica para manter a basicidade desta.

Ao iniciar as células electrolíticas a temperatura de trabalho anda à volta dos 1000°C podendo no entanto ser superior de acordo com a composição específica de cada célula. Assim que se inicia a adição do trifluoreto de alumínio esta vai baixando gradualmente até atingir a estabilidade (cerca de 960°C com o teor de trifluoreto de alumínio de 11.5%).

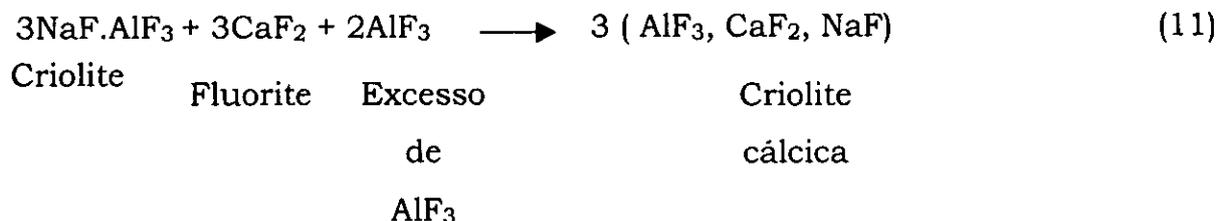
A solução electrolítica básica contém um excesso de fluoreto de sódio em relação à estequiometria da criolite ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$). O excesso corresponde a 1 mole de NaF. As fases nele presentes são:

Criolite - $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$

Fluorite - CaF_2

Fluoreto de sódio - NaF

A solução electrolítica ácida contém um excesso de trifluoreto de alumínio em relação à estequiometria da criolite e até que um dos constituintes seja consumido (fluoreto de cálcio ou trifluoreto de alumínio) ocorre a seguinte reacção:



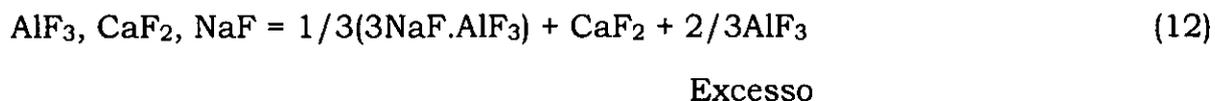
Se o excesso de trifluoreto de alumínio é consumido, então encontram-se as seguintes fases cristalinas na solução electrolítica:

Criolite - $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$

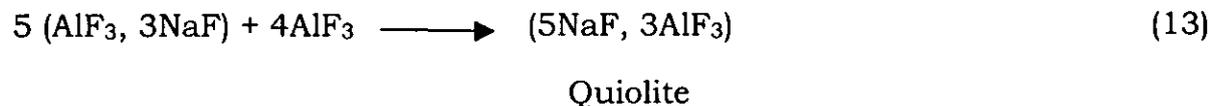
Criolite cálcica - $3 (\text{AlF}_3, \text{CaF}_2, \text{NaF})$

Fluorite - CaF_2

Nestas condições o excesso de trifluoreto de alumínio será devido à criolite cálcica e corresponderá a:



Se o excesso de fluoreto de cálcio é consumido, então ocorre a seguinte reacção até que o trifluoreto de alumínio seja consumido:



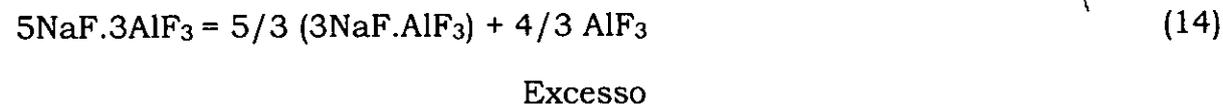
As fases cristalinas presentes serão:

Criolite - $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$

Criolite cálcica - $(\text{AlF}_3, \text{CaF}_2, \text{NaF})$

Quiolite - $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$

Nestas condições o excesso de trifluoreto de alumínio será devido à quiolite e corresponderá a:



2 Objectivos do trabalho

O trabalho tem como objectivo principal encontrar os teores mínimos de excesso de trifluoreto de alumínio, presentes na solução electrolítica, determináveis pelo método de difracção de raios-X na condições da produção. Tal é feito confrontando-se os resultados obtidos por difracção de raios-X com os obtidos por um método volumétrico de referência.

O controle da concentração destes compostos prende-se com a necessidade de minimizar a formação de gases fluoretos que constituem resistência à passagem da corrente eléctrica elevando deste modo a voltagem da célula aliado ao facto de a eficiência da corrente e o consumo de energia serem parâmetros fundamentais no processo. A composição da solução electrolítica é um dos critérios para estimar a eficiência do processo.

No processo de produção do alumínio, o trifluoreto de alumínio é adicionado em excesso em relação à composição estequiométrica da criolite. As quantidades relativas do fluoreto de sódio e trifluoreto de alumínio no electrólito podem ser expressas de três maneiras:

Razão molar de NaF e AlF_3

Razão mássica de NaF e AlF_3

Massa percentual de AlF_3 em excesso em relação à composição da criolite

Para o presente trabalho emprega-se a razão mássica de NaF e AlF_3 para estimar a eficiência do processo electrolítico.

3 Introdução teórica

3.1 Difractometria de raios-X

Os raios-X encontram-se no espectro electromagnético entre a luz ultravioleta e a radiação gamma e possuem um comprimento de onda na ordem de 0.1 a 100 Å. Estes são geralmente produzidos pela desaceleração

rápida de electrões que se movem a grande velocidade convertendo a sua energia num quantum de radiação. O comprimento de onda produzido irá depender da energia dos electrões. Para gerar os raios-X, os electrões são acelerados por um campo eléctrico e direccionados contra um metal e reduzidos rapidamente por colisões múltiplas. Em condições usuais muitos electrões não são desacelerados na totalidade por uma simples colisão e forma-se então uma radiação contínua [5, 12].

Os raios-X são difractados através de cristais planos a ângulos os quais são específicos ao espaço inter-planar e mineral a ser analisado. A característica fundamental de um estado cristalino é um alto grau de ordem interna ou seja, os átomos, moléculas ou iões dos quais o cristal é composto estão arrançados de uma forma regular que é repetitiva em todas as direcções (Refira à figura 5). Esta é uma técnica não destructiva e é aplicada a amostras que consistem de material cristalino na forma de pó [1, 9].

O método de difracção de raios-X é de longe um método rápido e não destructivo, sendo que a análise é executada em apenas 2 minutos. Assim, o tempo entre a amostragem e a obtenção do resultado é muito curto. A técnica não emprega produtos químicos e o resultado é independente da preparação da amostra. Dado que o tempo de resposta da análise é muito curto, a composição da solução electrolítica pode ser rapidamente ajustada aumentando a eficiência do processo. O método de difractometria de raios-X possui a desvantagem de ocorrência de interferências dado que um elemento ou composto não desejado, que esteja presente na amostra, pode absorver o mesmo comprimento de onda que o elemento de interesse.

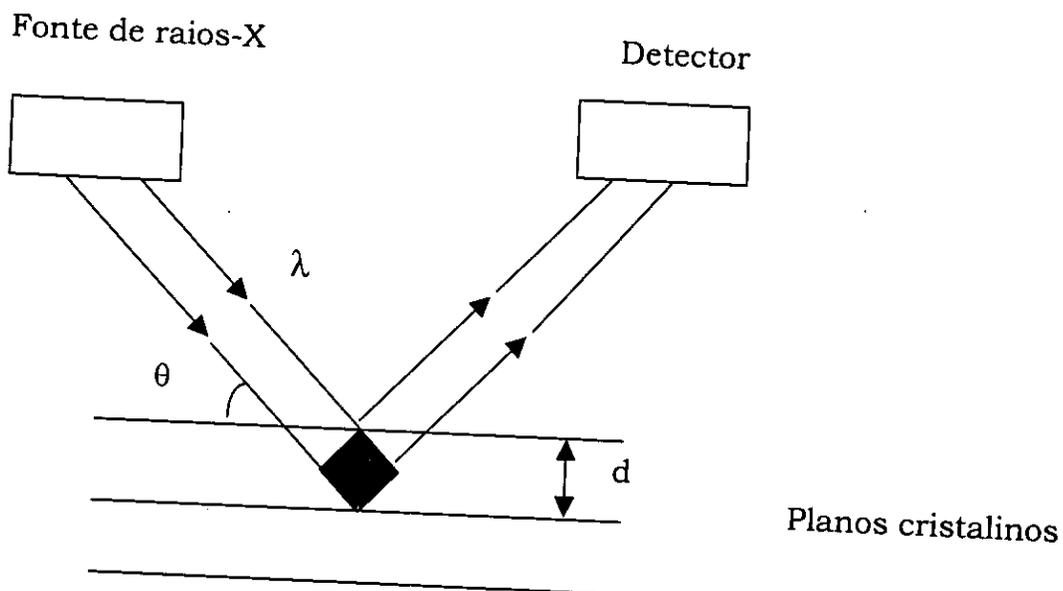


Figura 5. Reflexão de um raio monocromático de raios-X através de dois planos de um cristal

Os raios-X são difractados de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

(15)

onde:

λ é o comprimento de onda dos raios incidentes

d é a distância interplanar

n é o número de ordem do raio difractado

θ é o ângulo de difracção incidente

3.1.1 Instrumentação

O difractómetro de raios-X é constituído de três partes básicas:

Fonte de radiação

Difractómetro

Detector/Contador

3.1.1.1 Fonte de radiação

A fonte de radiação consiste de um tubo de raios-X e um gerador de alta voltagem. A função do gerador é de proporcionar uma fonte de radiação estável.

Um tubo de raios-X consiste essencialmente de um filamento de tungsténio e um ânodo. O gerador fornece uma alta voltagem (kV) e corrente ao filamento (mA) do tubo de raios-X. Os electrões são acelerados em direcção ao ânodo através de um alto potencial, geralmente na ordem de 30-60 kV. O ânodo é coberto por uma camada de cobre. Os electrões são desacelerados quando alcançam o ânodo e a energia é libertada na forma de raios-X e calor.

A conversão dos electrões a raios-X é um processo ineficiente e a maioria da energia do electrão é convertida em calor. Assim, o tubo necessita de ser arrefecido por meio de um refrigerador de água. A temperatura e o fluxo de água de refrigeração são porém muito importantes [9].

3.1.1.2 Difractómetro

O difractómetro consiste em:

Feixe divergente

Fenda receptora

Fenda de dispersão

O feixe de raios-X divergente incide sobre a amostra. Estes raios são difractados e passam através de uma fenda receptora para o detector. A distância entre a fonte de raios à amostra é igual à distância da amostra à fenda receptora. A figura 6 ilustra um difractómetro típico.

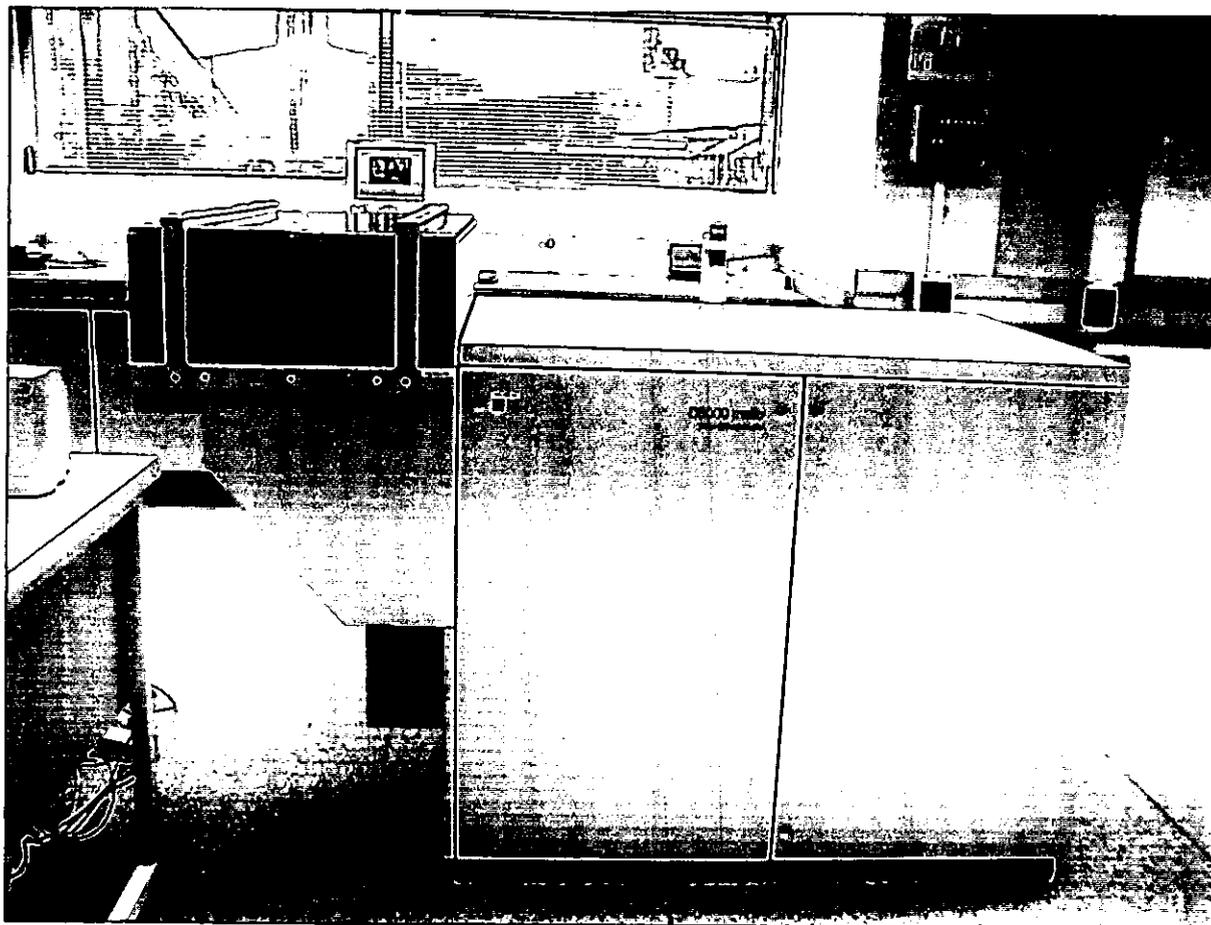


Figura 6. Difractómetro de raios-X

Um dos acessórios adicionais importantes no difractómetro é o colector de amostras (Refira à figura 7) que suporta até 56 amostras sendo estas introduzidas dentro do instrumento para uma análise automatizada [9].

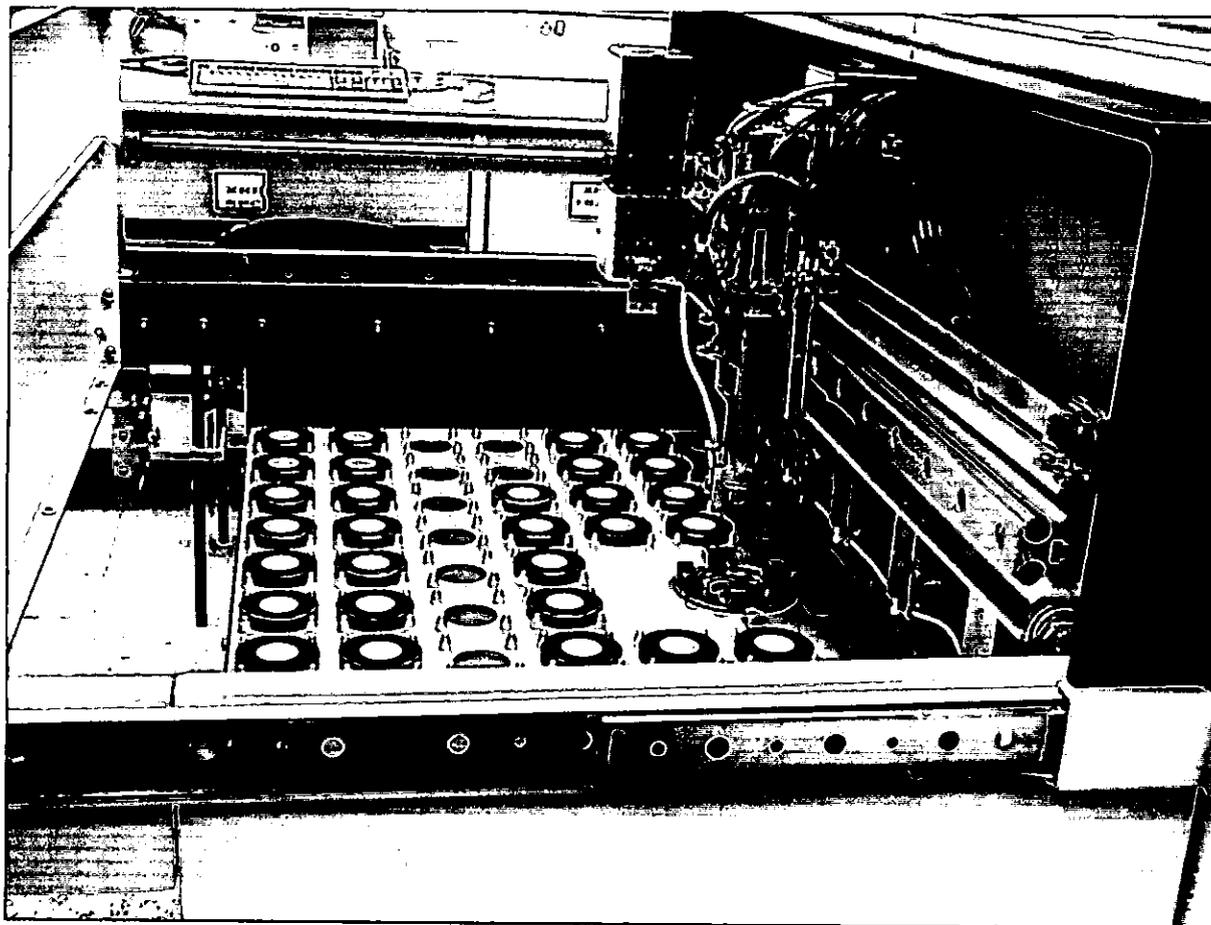


Figura 7. Colector de amostras para análise por difracção de raios-X

3.1.1.3 Detector/contador

A função do detector é de converter o fóton de raios-X em pulsos de voltagem. Os detectores usados nos difractómetros convencionais de raios-X são geralmente contadores de gás e de cintilação. Os pulsos de contagem são contados e/ou integrados por equipamento de contagem produzindo várias formas de indicação visual da intensidade dos raios-X.

Cada detector tem as suas características de operação própria mas são todos dependentes da habilidade dos raios-X de ionizar a matéria [9].

Neste trabalho particular emprega-se um contador de cintilação capaz de medir os raios-X entre 0.05 e 0.3 nm.

3.1.2 Preparação da amostra

A amostra ideal para análise por difracção de raios-X deve ser uma amostra completamente homogênea e que tenha um tamanho entre 1 a 50 μm . O volume de amostra a ser analisado é cerca de 2 mm^3 . Durante a preparação da amostra deve tomar-se cuidado para garantir que o volume da amostra analisada seja realmente representativo de toda a amostra.

A amostra deve ser adequadamente moída e para o efeito emprega-se um triturador. A figura 8 ilustra um triturador automático usado para a preparação das amostras.

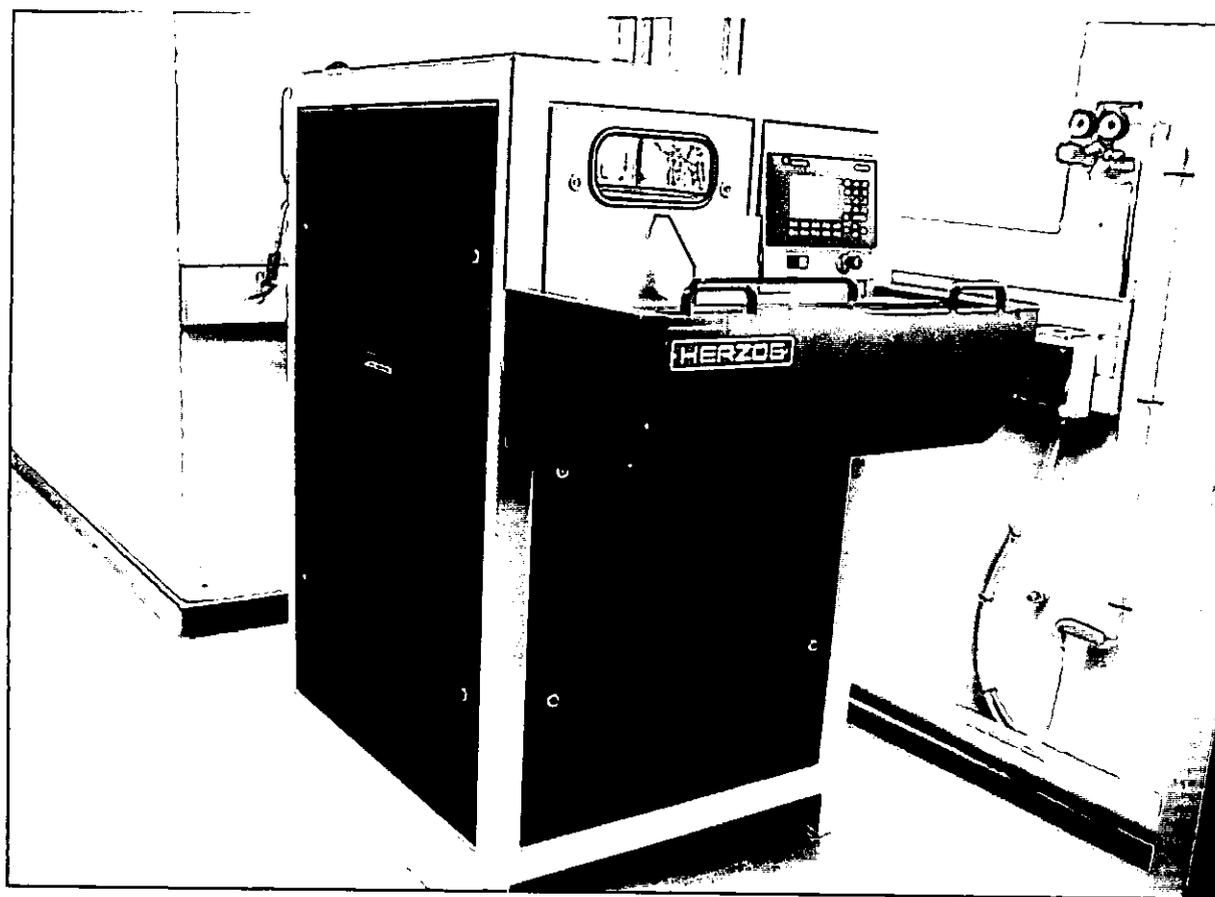


Figura 8. Triturador automático da amostra para análise por difracção de raios-X

Depois da moagem a amostra deve ser colocada num molde em forma de anel de modo a obter-se uma amostra compacta pronta para ser analisada (Refira à figura 9).

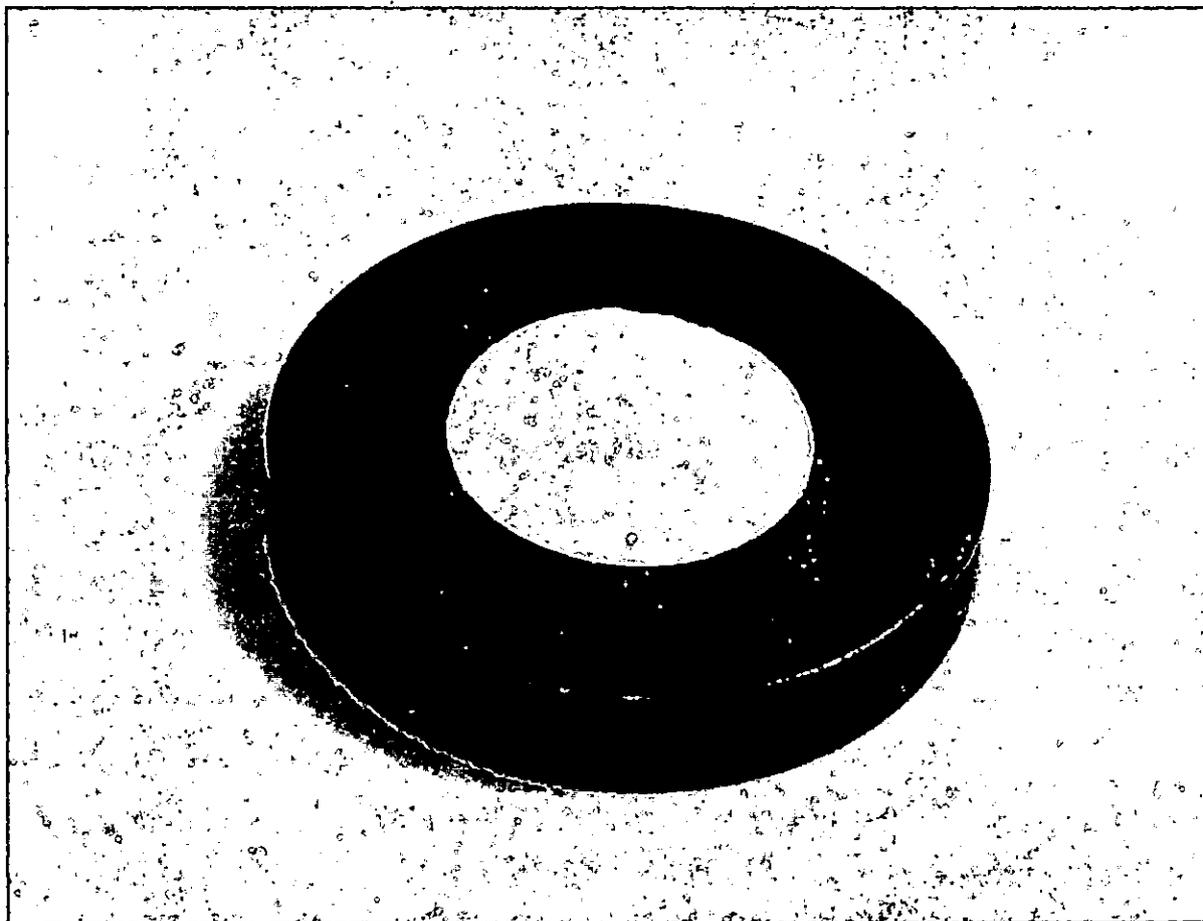
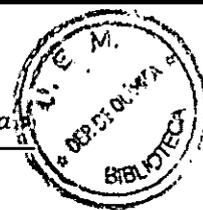


Figura 9. Amostra para análise por difracção de raios-X

3.1.3 Padronização do difractómetro

Para corrigir as curvas de calibração que possam ter-se deslocado dos valores nominais require-se uma padronização do difractómetro. Para tal emprega-se uma amostra de padronização que é uma amostra homogênea com concentração conhecida e os seus valores são certificados pelo fornecedor. Esta corrige a resposta do instrumento como forma de restaurar os valores que este poderia dar no dia da calibração e da padronização inicial. Para o efeito deve usar-se sempre as mesmas amostras e a operação é feita sem ter que recalibrar o instrumento [5].



A padronização do instrumento é necessária devido ao facto de que podem ocorrer alterações eléctricas à medida que o instrumento vai sendo usado. A padronização é feita usando as intensidades e não as concentrações das amostras; estas são seleccionadas da série de amostras de calibração, normalmente a amostra com o valor mais alto e a amostra com o valor mais baixo.

3.2 Volumetria

A volumetria é um método clássico comumente usado o qual consiste na medição do volume de um reagente (titulante) necessário para isolar a substância desejada quer através de uma reacção directa ou indirecta com essa substância [13].

Em análise volumétrica as reacções podem ser divididas em 4 grupos nomeadamente:

Métodos de neutralização (Acidimetria e alcalinimetria)

Métodos de oxidação-redução

Métodos de precipitação

Métodos de complexação

Neste trabalho particular, emprega-se um método volumétrico de intercâmbio iónico com a formação de um composto complexo de acordo com a reacção:



3.3 Fluorescência de raios-X

Quando uma amostra é irradiada por radiação-X de comprimento de onda suficientemente pequeno, dá-se a produção de um espectro de raios-X

característicos, cuja intensidade é aproximadamente mil vezes menor que a do feixe de raios obtido por excitação directa com feixe de electrões.

Deve-se dispôr para este método de uma fonte de raios-X de grande intensidade, de detectores muito sensíveis e de um sistema óptico adequado. Os limites de detecção variam, podendo atingir os ppb (partes por bilião) [14].

Neste trabalho particular emprega-se um espectrómetro de comprimento de onda dispersivo multicanal que permite a detecção e determinação de muitos elementos. Cada canal individual consiste de um cristal apropriado e um detector colocados radicalmente a volta de uma fonte de raios-X e um portador de amostra. Geralmente os cristais para os vários canais são fixados em ângulos apropriados para uma certa linha do elemento em análise.

Para o presente trabalho empregou-se o método de fluorescência de raios-X como um método secundário para a determinação do teor de cálcio total presente na solução electrolítica. O teor de cálcio total é importante para o cálculo do teor de cálcio presente na criolite cálcica. O teor de criolite cálcica é dado através da determinação do cálcio total e da fluorite. O CaF_2 (total) representa o cálcio total expresso como fluoreto de cálcio (CaF_2) e é obtido pelo método de fluorescência de raios-X e a fluorite é obtida por difracção de raios-X. Deste modo a fluorescência de raios-X não é aprofundada neste trabalho.

4 Técnica analítica

4.1 Técnica analítica empregue para o método volumétrico

A solução electrolítica, inicialmente contém criolite, trifluoreto de alumínio e fluoreto de cálcio. Ao ser fundida na célula electrolítica estes três compostos reagem para formar quiolite e criolite cálcica. A amostra que chega ao Laboratório contém estes três últimos compostos. Um excesso de fluoreto de

sódio é adicionado à amostra. A amostra é calcinada a 800°C. O trifluoreto de alumínio presente na quiolite e na criolite cálcica reagem a 800°C com o excesso de fluoreto de sódio para dar criolite. Depois da calcinação o excesso de fluoreto de sódio que não tiver reagido permanecerá na amostra. A titulação desse excesso de fluoreto de sódio com nitrato de tório torna possível o cálculo da quantidade inicial de trifluoreto de alumínio com base na diferença entre a quantidade de fluoreto de sódio adicionada e a quantidade de fluoreto de sódio que não reagiu (excesso) [15].

A técnica é descrita da seguinte forma:

1. Misturar vigorosamente as quantidades relevantes de amostra e fluoreto de sódio com uma espátula, num cadinho de platina.
2. Colocar o cadinho na muffla pré-programada a 800°C ± 10°C durante 20 minutos.
3. Retirar o cadinho da muffla e deixar arrefecer. Depois de arrefecido triturar num almofariz e enxaguar com água destilada. Transferir mais tarde para um balão volumétrico de 200 ml.
4. Adicionar 100 ml de água destilada.
5. Ferver durante aproximadamente 1 minuto. Deixar a solução arrefecer e perfazer o volume com água destilada.
6. Deixar a solução repousar durante aproximadamente 1 hora até que a solução esteja límpida.
7. Pipetar 5 ml do líquido sobrenadante para um balão de erlenmeyer limpo.
8. Adicionar aproximadamente 50 ml de água contidos numa proveta graduada.
9. Adicionar 1 ml de solução de vermelho de alizarina S usando uma pipeta automática.
10. Neutralizar a solução com ácido clorídrico a 0.1 N, adicionando gota a gota por meio de uma bureta até que a cor mude para amarelo.
11. Adicionar 1 ml da solução tampão CH₃COONa-CH₃COOH usando uma pipeta automática.

12. Titular com nitrato de tório até que a cor do indicador mude de amarelo para cor-de-rosa.

4.2 Técnica analítica empregue para o método de difracção de raios-X

A técnica para a análise das amostras por difracção de raios-X consiste na preparação destas em forma anelar seguida da análise no difractómetro. Existe um programa computarizado e específico para a sua análise que é uma aplicação da difracção de raios-X. A seguir descreve-se a técnica da seguinte forma [14, 16]:

1. Colocar as amostras, na forma anelar, no carrocel.
2. Iniciar o programa "DiffPlus".
3. Analisar as amostras.
4. Depois da análise os resultados são printados automaticamente.

5 Metodologia do trabalho

A metodologia consistiu na recepção das amostras vindas do Departamento de Redução, seguida de uma posterior identificação das mesmas em função do número da célula electrolítica. A amostragem foi efectuada com base numa haste metálica fria a qual é imersa na solução electrolítica e é imediatamente removida. A solução electrolítica deposita-se ao longo da haste e ocorre a cristalização.

As amostras são moídas por meio de um triturador automático e posteriormente analisadas.

Com vista a determinação do excesso de trifluoreto de alumínio, quando se trata de células de partida (no arranque da produção), é recomendável a utilização do método volumétrico na medida em que os teores de excesso de trifluoreto de alumínio são ainda muito baixos, ou mesmo inexistentes, a

níveis não detectáveis no caso da utilização da difracção de raios-X. Com a operação da célula verifica-se a ocorrência do consumo de fluoreto de sódio que precisa ser compensado por via da adição de trifluoreto de alumínio. Tal adição deve ser feita de modo controlado e tal é feito tanto por volumetria como por difracção de raios-X dependendo dos teores de trifluoreto de alumínio existentes. A certo ponto a concentração de trifluoreto de alumínio atinge a estabilidade (11.5%) sendo a sua concentração aí determinada unicamente por difractometria de raios-X. O método volumétrico implica um prolongado tempo de análise e necessita do uso de um reagente radioactivo (nitrato de tório). Assim, interessava determinar o limite de detecção prático para o método de difracção de raios-X nas condições da produção de forma a minimizar as determinações feitas utilizando-se a volumetria.

6 Parte experimental

6.1 Materiais

6.1.1 Materiais empregues para o método volumétrico

Placa de aquecimento

Excicador

Almofariz

Balões volumétricos de 200 ml-Classe A

Pipetas automáticas

Balança analítica (precisão de 0.0001 g)

Cadinhos de platina (40 mm de diâmetro e 30 mm de altura)

Espátula

Forno a $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

Pequenas garrafas plásticas de boca larga com tampa

Pipetas graduadas de 5 ml- Classe A

Bureta com graduação de 0.05 ml

Funil (10 cm de diâmetro)

Provetas graduadas de 100 ml

Balões de erlenmeyer de 100 ml

Cápsulas de pesagem

6.1.2 Materiais empregues para o método de difracção de raios-X

Balança (precisão de 0.01 g)

Pincel de nylon

Molde em forma anelar (51.5 mm de diâmetro)

Copos para a trituração

6.2 Reagentes

6.2.1 Reagentes empregues para o método volumétrico

No anexo 1 descreve-se a preparação das soluções.

Solução de fluoreto de sódio a 0.1 N

Solução de nitrato de tório a 0.1 N

Solução de ácido clorídrico a 0.1 N

Solução tampão $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$ a pH 4.5

Ácido acético

Hidróxido de sódio

Solução de vermelho de alizarina S

Água destilada

6.3 Equipamento

6.3.1 Equipamento empregue para o método volumétrico

Muffla a 800°C

6.3.2 Equipamento empregue para o método de difracção de raios-X

Prensa hidráulica (HERZOG HTP90)

Aspirador

Sistema de ar comprimido

Triturador automático (HERZOG HPMA)

Difractómetro de raios-X (D 5000 MATIC)

6.4 Pré-tratamento da amostra

1. Marcar os copos para a trituração da amostra bem como os moldes anelares com o respectivo número de amostra.
2. Pesar 40.00 g \pm 0.50 g de amostra para os copos de trituração.
3. Triturar as amostras com um almofariz até um tamanho mais ou menos regular.
4. Colocar as amostras no carrocel do triturador.
5. Selecionar o programa apropriado e triturar as amostras.
6. Remover as amostras do carrocel.
7. Homogeneizar a amostra com uma espátula.
8. Pesar 5.00 g de amostra numa cápsula de pesagem.
9. Colocar um molde anelar na prensa hidráulica. O molde deve estar devidamente identificado.
10. Transferir a amostra para o molde.
11. Programar a prensa hidráulica para operar durante 10 segundos a 15 toneladas.
12. Remover o molde com amostra.
13. Limpar a prensa hidráulica por meio de um pincel e um aspirador. Se necessário usar ar comprimido para complementar a limpeza.

6.5 Calibração

Como qualquer instrumento ou técnica analítica é necessário criar uma curva de calibração a partir da qual as concentrações não conhecidas podem ser deduzidas. Para as curvas de calibração empregam-se amostras certificadas fornecidas pela "Aluminium Pechiney".

6.5.1 Calibração do difractómetro de raios-X

Para a calibração do instrumento para a análise da solução electrolítica foram usadas amostras certificadas de fluorite, quiolite, fluoreto de cálcio e fluoreto de sódio. As curvas de calibração podem ser vistas em anexo (Anexos 2 a 5).

6.5.1.1 Calibração com fluorite

A composição das amostras certificadas deve ser similar tanto quanto possível à das amostras da solução electrolítica a serem analisadas. As amostras usadas contêm um excesso de trifluoreto de alumínio entre 10.0-12.0%.

Preparam -se 7 amostras de calibração com um teor de fluorite entre 0.0-6.0%.

O teor de fluorite é obtido por difracção de raios-X num pico de alta intensidade ($d=3.1556 \text{ \AA}$).

6.5.1.2 Calibração com quiolite

O teor de quiolite foi calibrado no Laboratório usando amostras certificadas da solução electrolítica de células as quais contêm 0.0 a 11.0% de quiolite.

O teor de quiolite é obtido por difracção de raios-X num pico com uma intensidade máxima ($d=2.9091 \text{ \AA}$).

6.5.1.3 Calibração com criolite cálcica [CaF_2 (total)]

A análise da criolite cálcica directamente por difracção de raios-X não é recomendável uma vez que o pico do cálcio não é muito bem resolvível. O pico resolvível possível de obter tem uma sobreposição com o pico da criolite. Assim, o teor de criolite cálcica é dado através da determinação do cálcio

total e da fluorite. O CaF_2 (total) representa o cálcio total expresso como fluoreto de cálcio (CaF_2) e é obtido pelo método de fluorescência de raios-X e a fluorite é obtida por difracção de raios-X.

O teor de cálcio total é calibrado no Laboratório usando amostras da solução electrolítica que contêm 3.0 a 6.0% de cálcio total.

6.5.1.4 Calibração com fluoreto de sódio

O teor fluoreto de sódio foi calibrado no Laboratório usando amostras da solução electrolítica retiradas de células electrolíticas as quais contêm pelo menos 5.0% de fluoreto de sódio. As células electrolíticas são básicas no início do seu tempo de vida e contêm uma certa quantidade de fluoreto de sódio.

O teor de fluoreto de sódio é obtido por difracção de raios-X num pico com $d=1.6371 \text{ \AA}$.

6.5.2 Calibração para o método volumétrico

A curva de calibração (Figura 10) é preparada com base numa solução de fluoreto de sódio a 0.1 N. Tomam-se quantidades crescentes desta solução para balões volumétricos de 200 ml. Refira à tabela abaixo para as quantidades tomadas e o correspondente em peso de fluoreto de sódio.

O peso correspondente do fluoreto de sódio, pode ser calculado tendo em conta a concentração da solução mãe de fluoreto de sódio e o peso molecular correspondente. Com base na lei da diluição tendo em conta o volume da amostra tomado calcula-se os pesos correspondentes de fluoreto de sódio que irão corresponder aos dados que constam na tabela 1.

Tabela 1. Preparação da curva de calibração para análise de fluoreto de sódio pelo método volumétrico

Solução de NaF tomada (ml)	Correspondente em peso de NaF (mg)
0.0	0.0
2.0	8.4
4.0	16.8
6.0	25.2
8.0	33.6
10.0	42.0

1. Tomar as quantidades de amostras especificadas na tabela 1 para balões de erlenmeyer de 100 ml.
2. Adicionar 1ml da solução de vermelho de alizarina S a 0.05%.
3. Adicionar a solução de ácido clorídrico gota a gota (usando uma bureta) até que a cor da solução mude para amarelo.
4. Adicionar 1ml da solução tampão- $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$.
5. Titular as soluções com nitrato de tório a 0.1 N até que a cor mude de amarelo para cor-de-rosa.
6. Traçar a curva de calibração do volume de nitrato de tório versus massa de fluoreto de sódio. Esta é uma linha recta entre 0.0-42.0 mg.

As curvas de calibração devem ser graficadas numa base diária e cada operador deve graficar a sua curva de calibração. Isto é para minimizar os erros que podem surgir durante o processo de titulação causados pelo facto de cada operador observar os pontos de viragem do indicador de uma forma diferente. A curva aqui apresentada foi seleccionada de entre as várias curvas existentes. Através desta curva de calibração pode se extrapolar o teor de fluoreto de sódio existente nas amostras de produção e por meio de cálculos (Refira ao ponto 7.1) obter-se o teor correspondente de trifluoreto de alumínio existente na amostra.

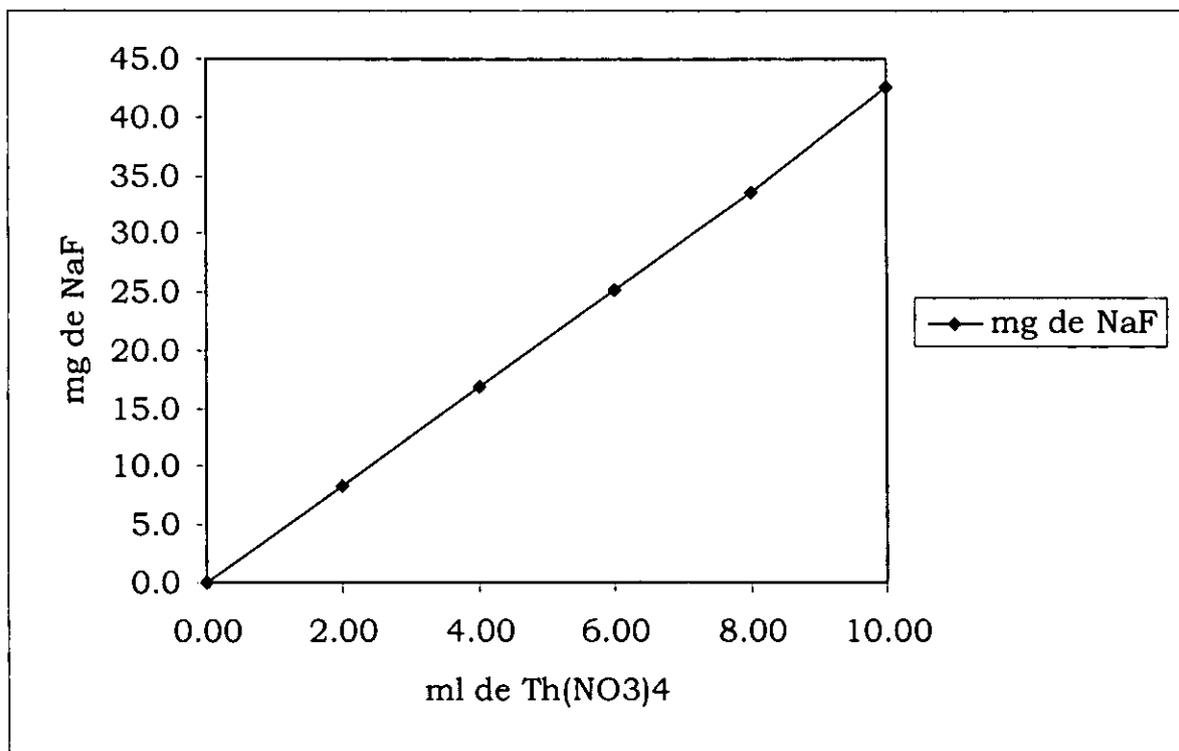


Figura 10. Curva de calibração para análise de fluoreto de sódio por volumetria

7 Cálculos

7.1 Cálculos pelo método volumétrico

A quantidade total (A) em gramas de fluoreto de sódio remanescente em solução é calculada pela fórmula [9]:

$$A(g) = \frac{M \times 200}{1000 \times VT} \quad (17)$$

Onde:

M é a massa correspondente de fluoreto de sódio na curva de calibração

200 é o volume em mililitros de solução preparada

1000 é o factor de conversão de mililitros a litros

VT é o volume da alíquota tomada para a titulação

Se a quantidade de fluoreto de sódio assim calculada for maior que a quantidade de fluoreto de sódio adicionada, a amostra contém um excesso em fluoreto de sódio que é calculado usando a seguinte fórmula:

$$\text{Excesso NaF (\%)} = \frac{100 \times (A - B)}{m_0} \quad (18)$$

Onde:

A é a quantidade total de fluoreto de sódio

B é a quantidade de fluoreto de sódio adicionada

m_0 é a quantidade de amostra

Se a quantidade de fluoreto de sódio encontrada (A) for menor que a quantidade adicionada, então a amostra contém um excesso de trifluoreto de alumínio.

$$\text{Excesso em AlF}_3 = \frac{100 \times (B - A)}{1.5 \times m_0} \quad (19)$$

Onde:

A é a quantidade total de fluoreto de sódio

B é a quantidade de fluoreto de sódio adicionada

m_0 é a quantidade de amostra

1.5 é o factor resultante da razão entre os pesos moleculares de $\frac{3\text{NaF}}{\text{AlF}_3}$

7.2 Cálculos pelo método de difracção de raios-X

No caso em que o excesso de trifluoreto de alumínio é consumido, o seu teor é dado pela fórmula:

$$\text{Excesso de AlF}_3 = 0.717x \{(\text{CaF}_2)_{\text{total}} - (\text{CaF}_2)_{\text{fluorite}}\} \quad (20)$$

No caso em que o fluoreto de cálcio contido na solução electrolítica é consumido, o teor de trifluoreto de alumínio será dado pela fórmula:

$$\text{Excesso de AlF}_3 = 0.242x \text{ quiolite} + (\text{CaF}_2)_{\text{total}} \quad (21)$$

7.3 Cálculo do limite de detecção

O limite de detecção é calculado com base na seguinte fórmula [17]:

$$C_L = KxS_B/a \quad (22)$$

Onde:

C_L é o limite de detecção em unidades de concentração

K é uma constante do nível de segurança estatística normalmente tomada como 2 ou 3

S_B é o desvio padrão obtido na leitura dos sinais analíticos do ensaio em branco

8 Resultados e discussão

Os resultados apresentados na tabela 2 correspondem a 42 amostras seleccionadas de 31 células electrolíticas monitoradas num período de 16 semanas (Junho de 2000 a Setembro de 2000) referentes à fase de arranque da fábrica. O estudo foi efectuado nos Laboratórios pertencentes à Mozal S.A.R.L. Na tabela que se segue apresentam-se os resultados dos teores de trifluoreto de alumínio por difracção de raios-X e por volumetria. Os teores de quiolite e fluorite fornecidos por difracção de raios-X e o teor de fluoreto de cálcio determinado por fluorescência de raios-X são também apresentados na tabela.

Tabela 2. Comparação dos resultados obtidos por volumetria e por difracção de raios-X na análise de 42 amostras da solução electrolítica

Data	Célula	Fluorite por DRX (%)	Quiolite por DRX (%)	CaF ₂ por FRX (%)	AlF ₃ por DRX (%)	AlF ₃ por Volumetria (%)
29/08/00	A037	1.80	0.00	4.20	1.70	0.00
05/09/00	A032	2.00	0.00	4.70	1.90	0.90
28/06/00	B005	2.20	0.00	5.00	3.10	2.90
30/06/00	B012	0.80	0.00	6.50	3.10	3.60
29/06/00	B015	1.00	0.00	5.60	3.20	4.50
25/06/00	B011	1.00	0.00	5.80	3.50	3.10
31/08/00	A023	0.10	0.10	4.50	3.20	5.60
28/08/00	B037	1.90	0.10	4.70	2.10	3.20
12/08/00	A001	1.40	0.20	4.50	2.00	2.40
26/06/00	B011	0.10	0.30	5.70	4.30	5.10
19/09/00	B041	0.10	0.40	4.60	3.60	5.10
23/08/00	A015	0.10	0.50	4.80	4.80	4.90
12/09/00	A035	0.10	0.60	4.30	3.70	3.70
13/07/00	B009	0.20	0.80	5.50	4.70	4.71
31/08/00	A025	0.10	0.90	4.50	4.10	4.00
02/08/00	B029	0.10	1.20	3.90	4.00	4.00

Data	Célula	Fluorite por DRX (%)	Quiolite por DRX (%)	CaF ₂ por FRX (%)	AlF ₃ por DRX (%)	AlF ₃ por Volumetria (%)
28/06/00	B011	0.20	1.30	5.90	5.40	5.40
16/08/00	A005	0.10	1.40	4.20	5.65	5.70
16/08/00	A003	0.10	1.50	4.80	5.80	5.70
30/07/00	A004	0.10	1.60	3.80	4.20	4.25
03/08/00	B029	0.10	1.70	3.80	4.30	4.28
04/08/00	B027	0.00	1.80	4.30	4.90	4.80
07/08/00	B036	0.10	2.00	3.70	4.60	4.60
09/08/00	B031	0.10	2.10	4.10	5.00	5.00
07/08/00	B034	0.10	2.30	3.60	4.80	4.80
23/07/00	B011	0.00	2.40	5.40	6.30	6.30
30/06/00	B016	0.10	2.60	4.90	6.00	6.02
23/07/00	B016	0.10	2.70	4.60	6.00	6.10
04/08/00	A012	0.10	2.80	5.90	6.70	6.80
09/08/00	B036	1.10	2.90	3.90	5.60	5.60
11/08/00	B035	0.10	3.00	3.50	5.50	5.50
11/07/00	B004	0.10	3.30	5.0	6.80	6.80
01/08/00	B029	0.10	3.40	4.00	7.20	7.10
10/08/00	B036	0.10	3.50	3.40	5.90	5.80
13/07/00	B006	0.10	3.60	5.60	7.50	7.50
13/07/00	B005	0.10	4.00	4.00	6.80	6.80
17/08/00	B034	0.00	4.10	3.90	6.90	6.70
11/07/00	B003	0.10	4.30	5.30	8.00	8.20
19/07/00	B005	0.10	5.00	4.60	8.30	8.30
4/08/00	B015	0.00	10.90	4.60	14.10	14.10
12/08/00	B017	0.00	11.40	3.90	14.30	14.20
12/08/00	B020	0.00	12.10	3.70	14.80	14.80

Os dados foram colocados na tabela em ordem crescente do teor de quiolite como forma de ilustrar claramente como variam os teores de trifluoreto de alumínio em função do teor de quiolite.

A determinação do limite de detecção da difracção de raios-X foi estimada com base na fórmula $C_L = K \cdot S_B / a$. Nesta fórmula C_L indica o limite de detecção do método de difracção de raios-X em percentagem, K é uma constante estatística tomada neste trabalho como sendo igual a 2 (nível de segurança estatística de 95%), S_B é o desvio padrão obtido na leitura dos

sinais analíticos do ensaio em branco, correspondente ao teor de quiolite igual a 0.00% e a é o declive da recta de calibração obtida no estudo (veja a figura 11). Para o cálculo do desvio padrão das leituras do ensaio em branco tomaram-se as primeiras seis (6) leituras na coluna correspondente aos teores de trifluoreto de alumínio obtidos por difracção de raios-X em percentagem [17].

As figuras 11 e 12 mostram graficamente o teor de trifluoreto de alumínio determinado por difractometria de raios-X e por volumetria em função da quiolite respectivamente. Com base nestas figuras nota-se que existe uma pequena diferença entre os resultados de trifluoreto de alumínio obtidos pelos dois métodos. O declive da recta obtida por DRX é de 0.99 e o da recta obtida por volumetria é de 0.96. A recta referente às medições por DRX intersecta o eixo das ordenadas em 3.13% e a referente à volumetria em 3.35%.

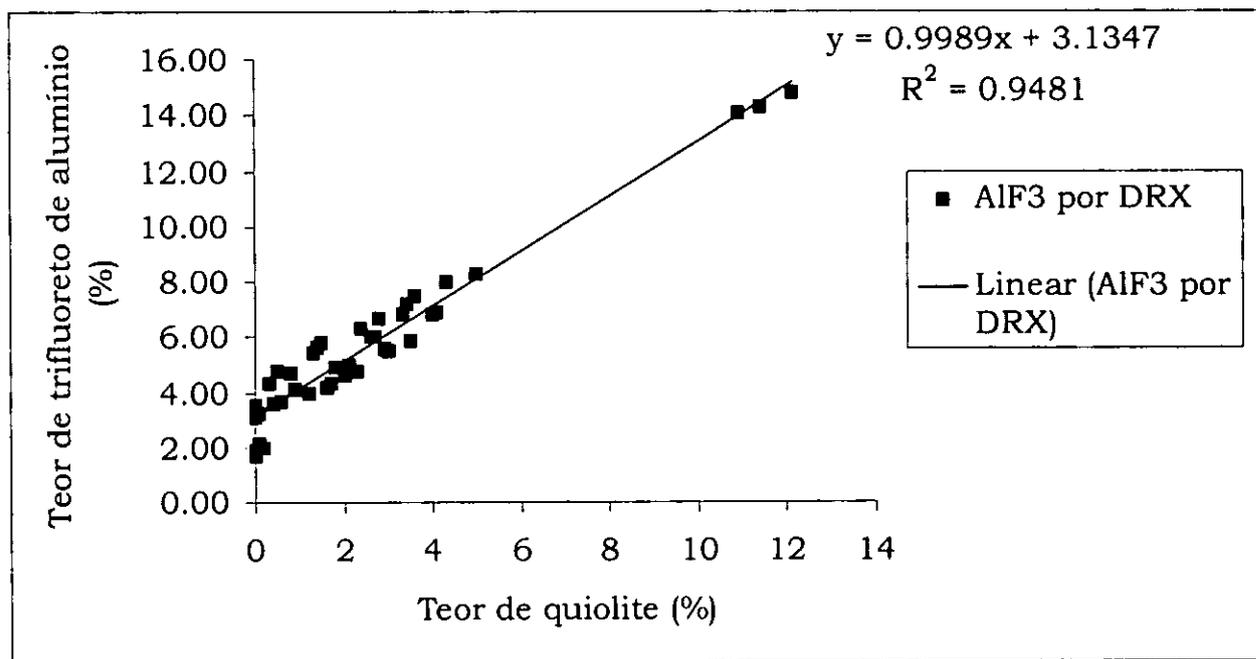


Figura 11. Resultados do teor de trifluoreto de alumínio obtidos por difracção de raios-X na análise de 42 amostras da solução electrolítica

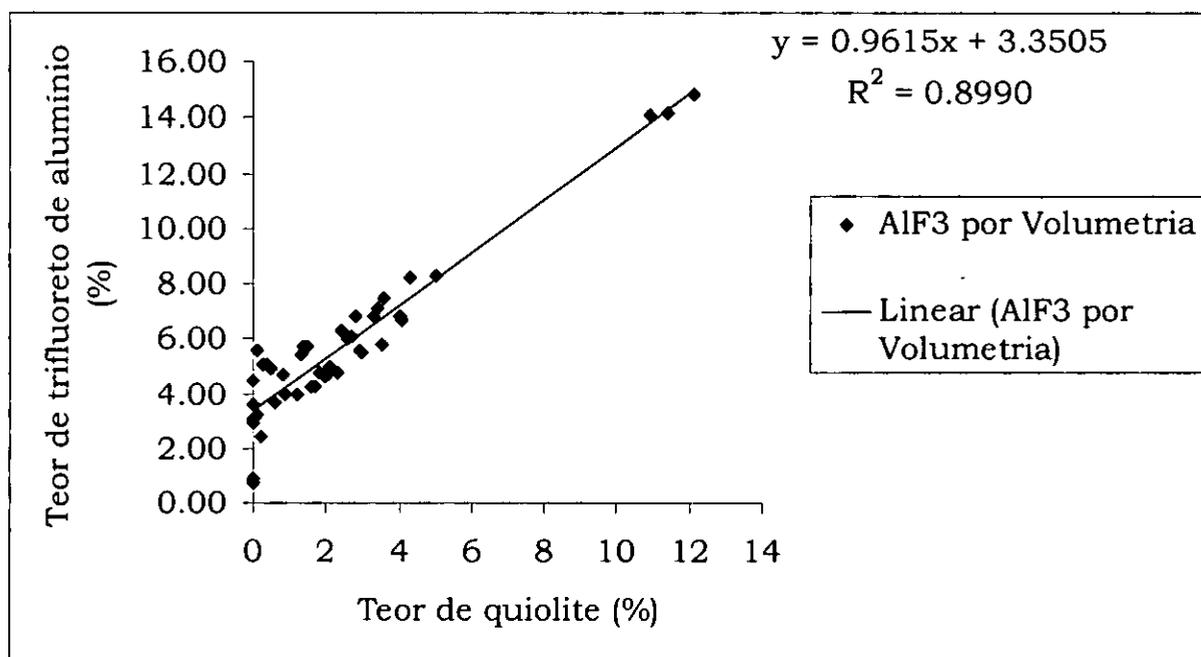


Figura 12. Resultados do teor de trifluoreto de alumínio obtidos por volumetria na análise de 42 amostras da solução electrolítica

Ao se estudar em pormenor a distribuição dos pontos indicados nas figuras 11 e 12, verifica-se que para o caso da utilização do método de difracção de raios-X, existe uma flutuação de resultados mais ou menos simétrica à recta de regressão traçada, particularmente para teores baixos de quiolite. No caso da utilização do método volumétrico, constata-se que para teores de quiolite à volta de 0.00%, os valores dos pontos referentes à percentagem de trifluoreto de alumínio, situam-se abaixo da recta de regressão traçada. Nota-se que o coeficiente de correlação é mais elevado para o método de difracção ($R^2=0.9481$) enquanto que para o método volumétrico corresponde a 0.8990. À partida, verifica-se que os dados obtidos pelo método de difracção de raios-X são de qualidade superior aos dados obtidos pelo método volumétrico.

9 Conclusões e recomendações

No âmbito do trabalho de avaliação do limite de detecção do método de difracção de raios-X na determinação do trifluoreto de alumínio em amostras de uma solução electrolítica são válidas as seguintes conclusões:

1. De acordo com os resultados obtidos no presente estudo conclui-se que para teores baixos de quiolite o método de difracção de raios-X para a determinação de trifluoreto de alumínio é recomendável devido ao facto de este possuir um limite de detecção inferior em relação ao método volumétrico.
2. Nas condições da experiência, o limite de detecção do método de difracção de raios-X, para a determinação do trifluoreto de alumínio, foi estimado para uma segurança estatística de 95% como sendo correspondente a 1.50% de quiolite na solução electrolítica. Tal significa que só a partir de concentrações superiores a 1.50% de quiolite se pode aplicar com segurança o método de difracção de raios-X na determinação do trifluoreto de alumínio na solução electrolítica, nas condições da produção. Por analogia calculou-se o limite de detecção do método volumétrico de referência na determinação do trifluoreto de alumínio para uma segurança estatística de 95%, como sendo correspondente a 3.14% de quiolite. O método volumétrico apesar de ser um método de referência tem um limite de detecção maior em relação ao método de difracção de raios-X, o que leva-nos a concluir que este é considerado como sendo um método de referência devido ao facto de possuir um erro relativamente mais baixo (16%) na determinação do teor de trifluoreto de alumínio comparativamente ao método de difracção de raios-X que possui um erro de cerca de 20% nas determinações do trifluoreto de alumínio, aliado ao facto de no método de difracção existir o problema de sobreposição dos picos da fluorite, criolite e criolite cálcica.

3. Recomenda-se que haja uma especial atenção nas titulações efectuadas particularmente no que toca à determinação do ponto de viragem do indicador. É também recomendável que se faça regularmente uma avaliação do desempenho do pessoal envolvido e um re-treinamento sempre que se provar necessário.

10 Bibliografia

- [1] Cowie, Peter (1988). Mozal News. 1st edition. Maputo.
- [2] Grjotheim, K.; Kvande, H. (1993). Introduction to Aluminium Electrolysis. 2nd edition. Aluminium Verlag. Germany.
- [3] Grjotheim, K.; Krohn, C.; Malinovsky, M.; Matiasovsky, K. and Thonstad, J. (1982). Aluminium Electrolysis-Fundamentals of the Hall-Hérault Process. 2nd edition. Aluminium Verlag. Dusseldorf.
- [4] Grjotheim, K. and Welch, B. J. (1988). Aluminium Smelter Technology-A Pure and Applied Approach. 2nd edition. Aluminium Verlag. Dusseldorf .
- [5] Veerhoek, M.J. (1995). Process Optimisation of Aluminium Electrolysis Cells by Means of X-ray Diffraction. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Holland.
- [6] Analytical Laboratory Tools (1997). Aluminium Pechiney. Saint Jean-de -Maurienne.
- [7] Analysis Laboratory Missions (1997). Aluminium Pechiney. Saint Jean-de -Maurienne.
- [8] Pot bath fluorides excess by XRD (1997). Aluminium Pechiney. Saint Jean-de -Maurienne.
- [9] Mozal project overview. (1997). A New Aluminium Smelter in Mozambique. Billiton. Johannesburg.
- [10] Castellan, Gilbert (1996). Fundamentos de Físico-Química. Livros Técnicos e Científicos Editora. Rio de Janeiro.

- [11] Jenkins, R.; Vries, J. L. (1997) Introduction to X-ray Powder Diffractometry. N. V. Philips Gloeilampenfabrieken. Holland.
- [12] Knacke, O; Kubaschewski, O; Hesselmann, K (1991). Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Vol I and II. 2nd edition. Springer-Verlag. Berlin.
- [13] Hamilton, L. F.; Simpson, S.G.; Ellis, D.W (1969). Calculations of Analytical Chemistry. 7th edition. McGraw-Hill Book Company. New York. pp 1-241.
- [14] Brissaud, I. (1989). Synchrotron Radiation Induced XRF at LURE. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Vol 131 (2). pp 399-413.
- [15] Burkin, A. R. (1987). Production of Aluminium and Alumina. John Wiley & Sons. Chichester. pp 241.
- [16] Vetyukov, M. M. and Venokurov, V. B. (1971). Soviet Journal of Non-ferrous metals. Vol 44 (6). pp 35-39.
- [17] Miller J. N. (1991). Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part II. Calibration and Regression Methods. Analyst. Vol 116. pp 3-14.

ANEXOS

Anexo 1 - Preparação de soluções**A. Solução de NaF 0.1 N:**

1. Pesar 4.2 gramas de NaF seco (a 110°C) e frio num balão volumétrico de 1000 ml. Perfazer o volume com água destilada.

B. Solução de tetrahidrato de nitrato de tório [Th(NO₃)₄.4H₂O] a 0.1 N:

1. Secar o nitrato de tório no forno pré-programado a 105°C ± 3°C durante 3 a 4 horas.
2. Dissolver num balão volumétrico de 1000 ml 13.803 g de nitrato de tório seco e frio em 400 ml de água destilada morna.
3. Depois da dissolução perfazer o volume até ao marco com água destilada e agitar bem.

C. Solução de ácido clorídrico a 0.1 N

1. Pipetar 11.391 gramas de ácido clorídrico (32%) para um balão volumétrico de 1000 ml contendo aproximadamente 100 ml de água. Perfazer o volume até à marca com água destilada.

D. Solução tampão de CH₃COONa-CH₃COOH

1. Num balão volumétrico de 1000 ml, dissolver 94.5 g de ácido acético e 20 g de hidróxido de sódio com água. Arrefecer a solução e perfazer o volume até à marca com água destilada.

E. Solução de vermelho de alizarina S [C₁₄H₇NaO₇S](0.05%)

1. Num copo de 1000 ml, pesar 500 mg de vermelho de alizarina em pó. Adicionar 1000 ml de água e dissolver a alizarina usando um agitador magnético. Transferir a solução preparada para uma garrafa que esteja acoplada a uma pipeta automática.

Anexo 2 - Curva de calibração para a fluorite

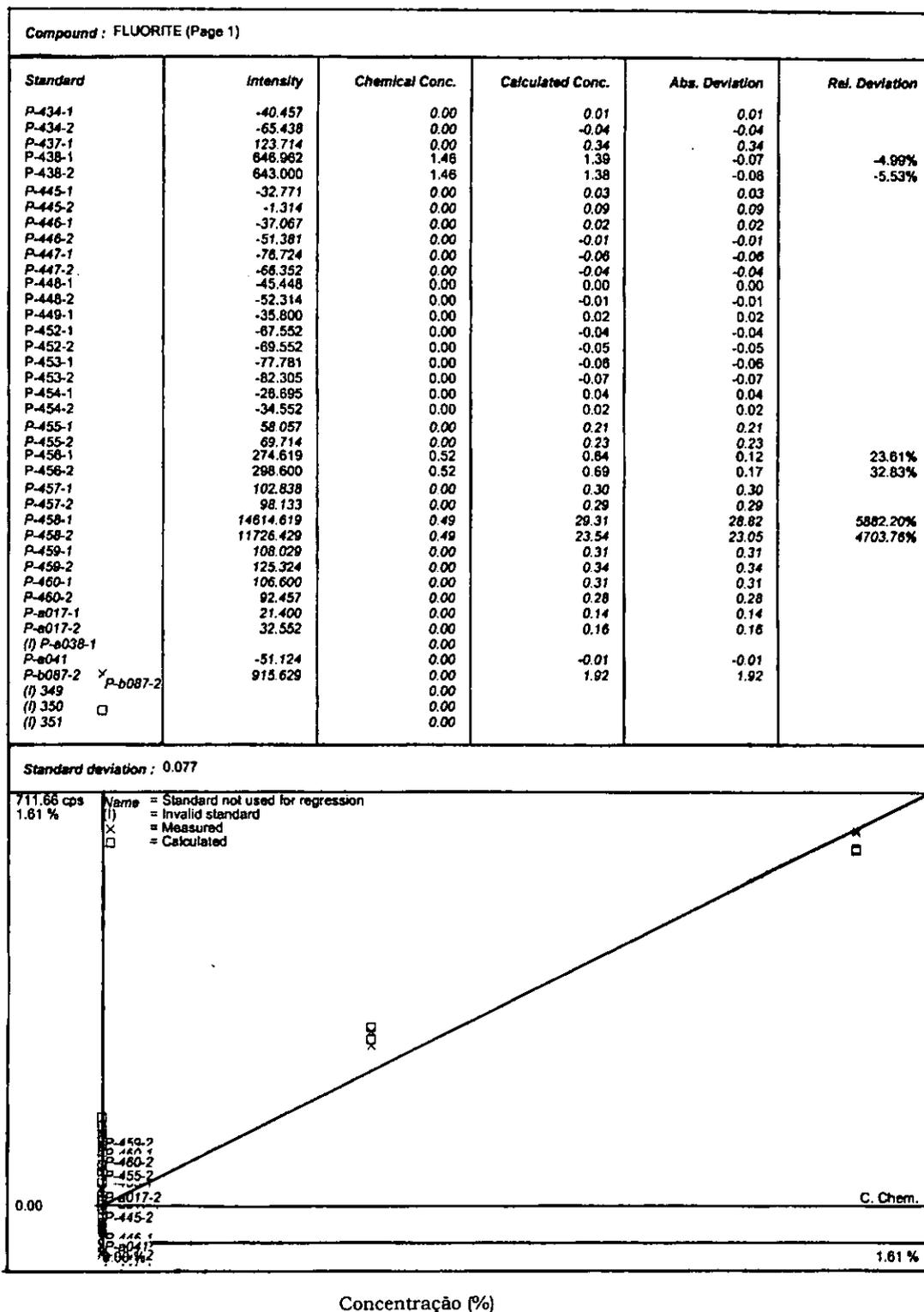


Figura 1: Curva de calibração para a fluorite obtida por difracção de raios-X

Anexo 3 – Curva de calibração para a quiolite

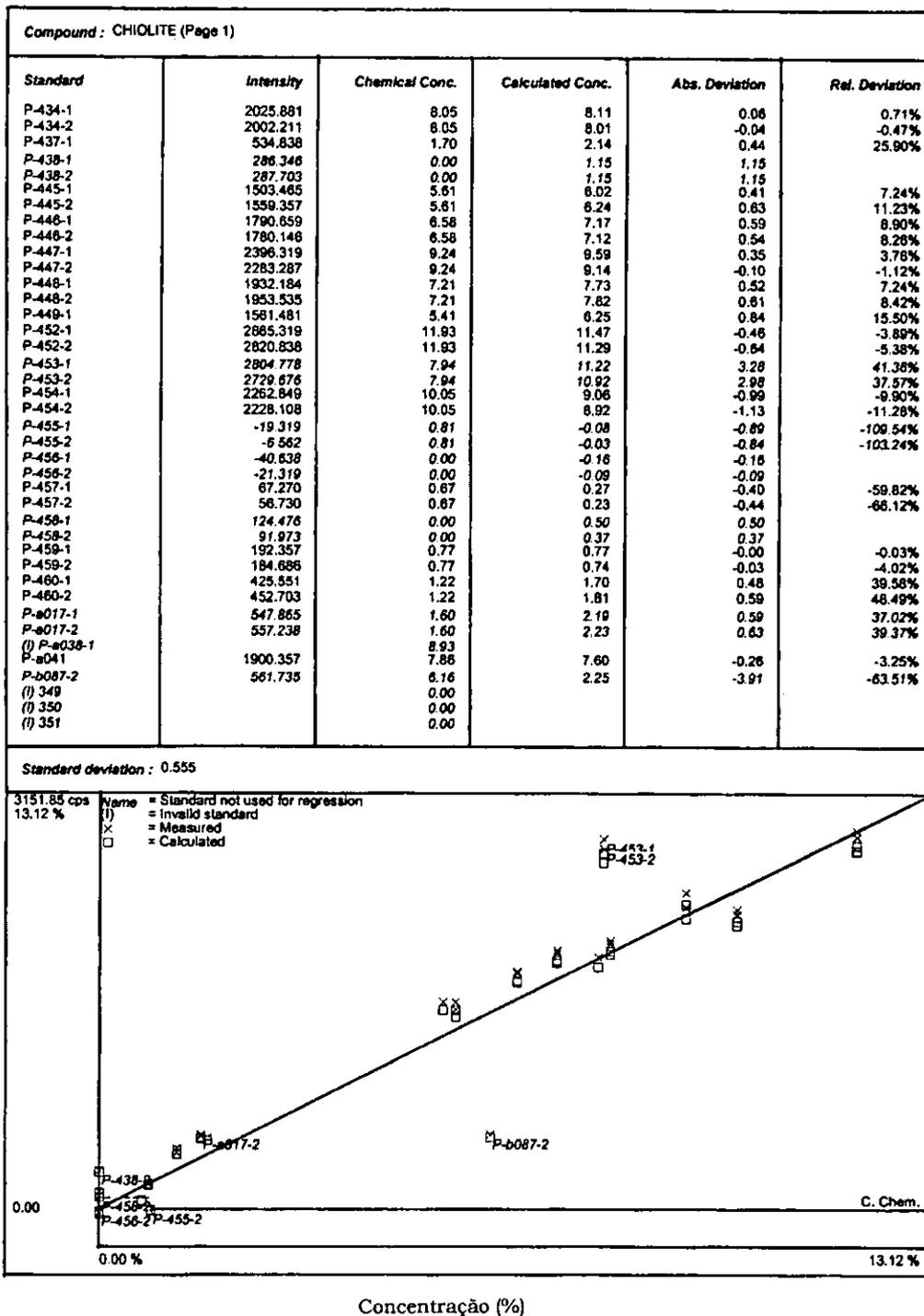


Figura 2: Curva de calibração para a quiolite obtida por difracção de raios-X



Anexo 4 - Curva de calibração para o CaF₂ (total)

Compound : CaF₂ (Page 1)

Standard	Intensity	Chemical Conc.	Calculated Conc.	Abs. Deviation	Rel. Deviation
P-434-1	16795.000	4.85	4.91	0.06	1.26%
P-434-2	16713.000	4.85	4.88	0.03	0.59%
P-437-1	16957.000	5.06	4.98	-0.08	-1.60%
P-438-1	17275.000	5.18	5.11	-0.07	-1.34%
P-438-2	17337.000	5.18	5.14	-0.04	-0.84%
P-445-1	22681.000	7.39	7.35	-0.04	-0.51%
P-445-2	22662.000	7.39	7.34	-0.05	-0.71%
P-446-1	22717.000	7.39	7.38	-0.01	-0.40%
P-446-2	22763.000	7.39	7.38	-0.01	-0.15%
P-447-1	21386.000	6.78	6.81	0.03	0.44%
P-447-2	21501.000	6.78	6.88	0.08	1.14%
P-448-1	22547.000	7.39	7.29	-0.10	-1.35%
P-448-2	22604.000	7.39	7.31	-0.08	-1.04%
P-449-1	23023.000	7.51	7.49	-0.02	-0.31%
P-452-1	19148.000	5.53	5.88	0.35	6.42%
P-452-2	19259.000	5.53	5.93	0.40	7.25%
P-453-1	18133.000	5.45	5.47	0.02	0.28%
P-453-2	18155.000	5.45	5.47	0.02	0.45%
P-454-1	17413.000	5.17	5.17	-0.00	-0.04%
P-454-2	17461.000	5.17	5.19	0.02	0.34%
P-455-1	15473.000	4.52	4.37	-0.15	-3.41%
P-455-2	15484.000	4.52	4.37	-0.15	-3.31%
P-456-1	16204.000	4.72	4.67	-0.05	-1.10%
P-456-2	16141.000	4.72	4.64	-0.08	-1.65%
P-457-1	16204.000	4.57	4.67	0.10	2.14%
P-457-2	16222.000	4.57	4.68	0.11	2.31%
P-458-1	15673.000	5.15	4.45	-0.70	-13.62%
P-458-2	15740.000	5.15	4.48	-0.67	-13.08%
P-459-1	18413.000	4.99	4.75	-0.24	-4.72%
P-459-2	17139.000	4.99	5.05	0.06	1.29%
P-460-1	17306.000	5.02	5.12	0.10	2.06%
P-460-2	17220.000	5.02	5.09	0.07	1.35%
P-a017-1	22403.000	7.27	7.23	-0.04	-0.55%
P-a017-2	22637.000	7.27	7.33	0.06	0.78%
(f) P-a038-1		7.20			
P-a041	20326.000	6.60	6.37	-0.23	-3.46%
P-b087-2	18719.000	6.94	4.88	-2.06	-29.67%
(f) 349		0.00			
(f) 350		0.00			
(f) 351		0.00			

Standard deviation : 0.130

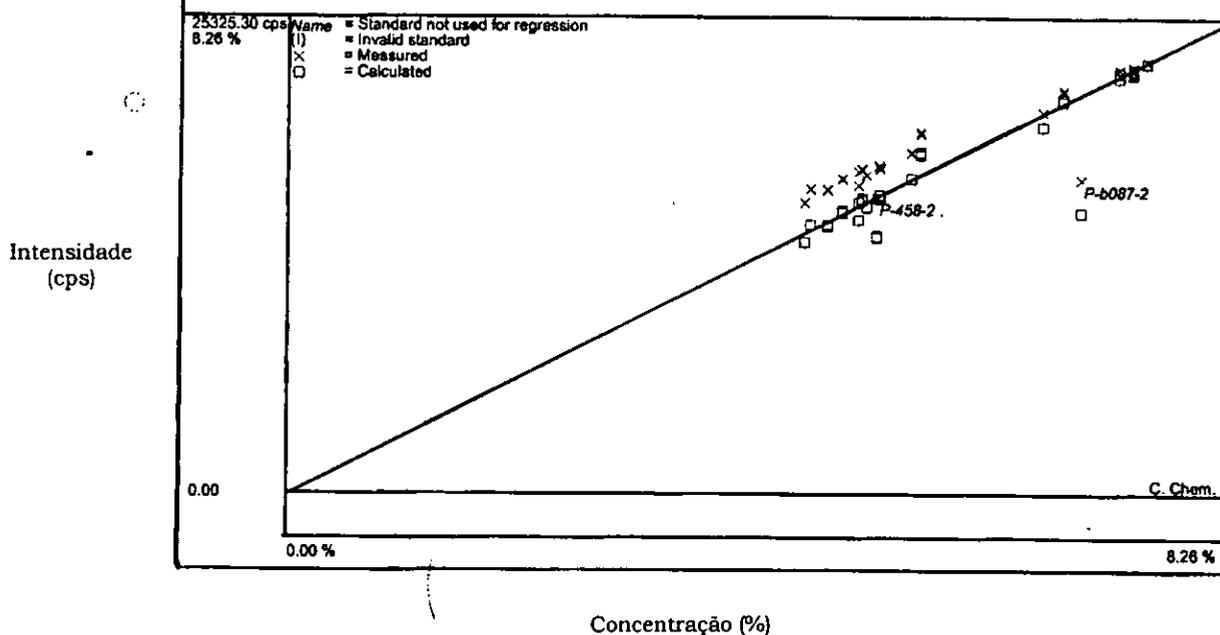


Figura 3: Curva de calibração para o CaF₂ (total) obtida por fluorescência de raios-X

Anexo 5 - Curva de calibração para o NaF

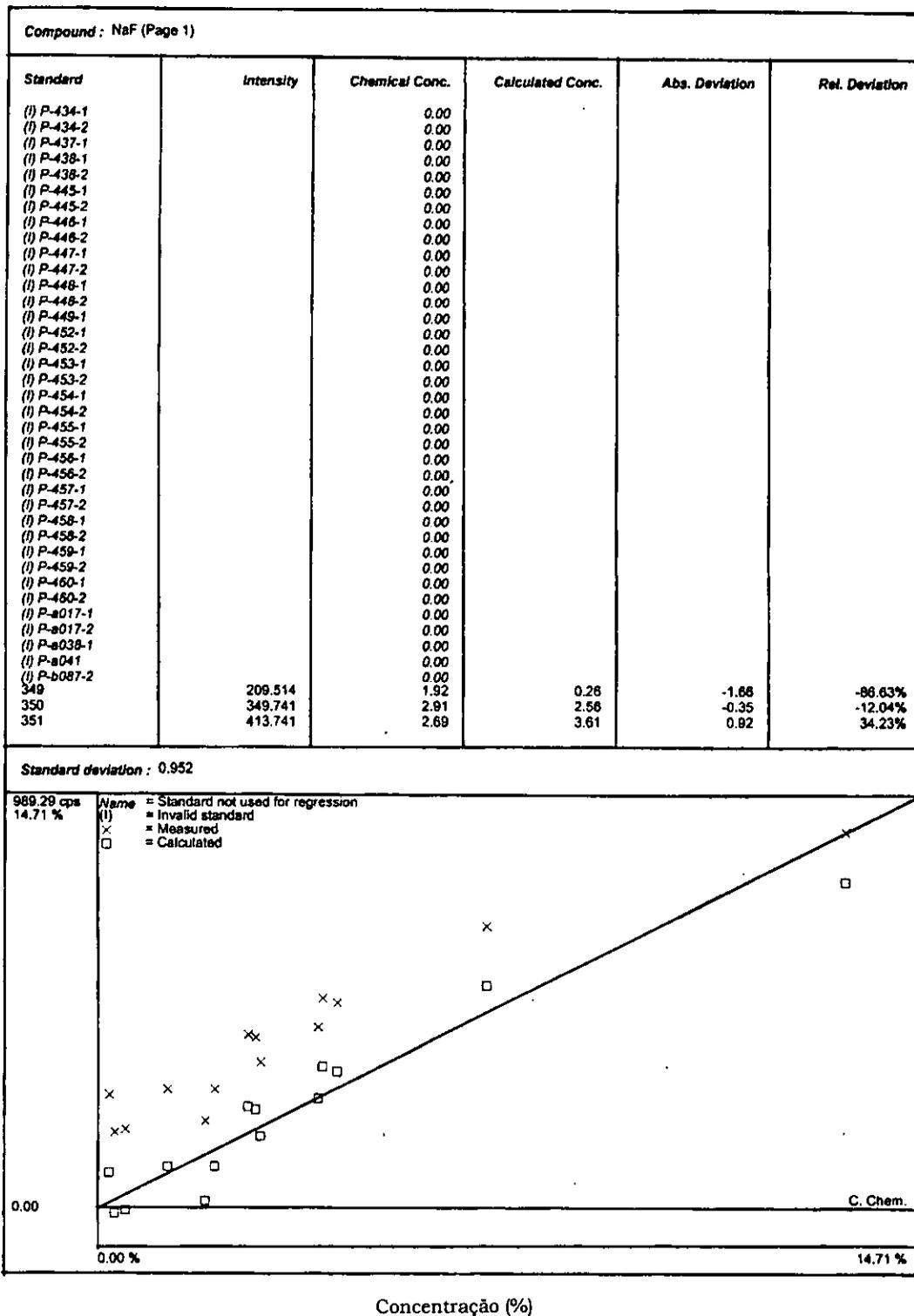


Figura 4: Curva de calibração para o NaF obtida por difracção de raios-X