



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA:

**DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO  
PARA DETERMINAÇÃO DE FLUORETOS EM AMOSTRAS DE  
BANHO ELECTROLÍTICO**



**Autor:** CHITACA, Feniassa Ebicha

APUTO, JUNHO 2012



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA:

**DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO POTENCIOMÉTRICO  
PARA DETERMINAÇÃO DE FLUORETOS EM AMOSTRAS DE  
BANHO ELECTROLÍTICO**

**Autor:** CHITACA, Feniassa Ebicha

**Supervisora:** Prof. Doutora Tatiana Kuleshova

**Co-Supervisor:** Eng<sup>o</sup> Luís Duarte

MAPUTO, JUNHO 2012

## **DEDICATÓRIA**

### **À minha mãe**

Inês Wilson Muguanyo

Pela educação minuciosa, cautelosa, paciente, sábia e encorajamento nos primeiros anos de escolaridade e durante todo o meu percurso estudantil

### **À minha irmã**

Eguesse Ebicha Chitaca

Pelo carinho por ela demonstrado durante os meus estudos

**DEDICATÓRIA ESPECIAL**

À memória do meu saudoso pai Feniassé Sthole e da minha avó Mariana Docota

Que Deus os proteja eternamente

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, saúde e protecção que me tem proporcionado dia após dia.

Quero endereçar os meus especiais agradecimentos à minha supervisora **Prof. Doutora Tatiana Kuleshova** pelos constantes ensinamentos que me vem dando desde os tempos de “carteira”, confiança que depositou neste trabalho e pelas sugestões que proferiu contribuindo para um direccionamento do estudo e para o seu enriquecimento.

Ao meu co-supervisor **Eng<sup>o</sup>. Luís Duarte** pela paciência e disponibilidade prestadas durante a realização deste trabalho.

Quero igualmente agradecer a **Prof. Doutora Fung Dai Kin** pela revisão e correcção do trabalho.

Ao **Prof. Doutor Teófilo Placeres** pela orientação que me deu no tratamento estatístico dos resultados.

À **MOZAL** pela oportunidade e apoio financeiro. Aos funcionários dos laboratórios de Wet-Chemistry e de Espectroscopia pelo treinamento, amizade que sempre me dispensaram bem como pela simpatia e apoio que tanto contribuíram para um bom ambiente de trabalho. Agradeço com uma palavra de destaque ao dr. Victor Matimele pela ajuda que efectuou na elaboração deste tema.

À dra. Adélia Macuácuca e Sr. Ronaldo Niquisse o meu muito obrigado por me terem recebido no laboratório da Mozal, principalmente pela oportunidade oferecida.

A todo o corpo docente do Departamento de Química da UEM, pelo apoio moral e científico dado durante todo o percurso estudantil até à efectivação deste trabalho.

Aos meus colegas Hercílio E. Zimila, Isaac Abdulgani, Lourenço Fijamo, Osório Mucanze, Dércia Ernesto, Anastância Foliche, Gil Chibatão, Amós Muchanga, Tempestade Cassicai agradeço pela amizade e pela companhia que me fizeram durante a execução do curso.

À família Chabikwa pelo amor e apoio que dedicaram durante esta etapa da minha vida.

A todos aqueles que de algum modo contribuíram para a execução do curso e que não foram referidos, deixo aqui também uma palavra de apreço e estima de igual intensidade.

*“Ignorantes não são aqueles que não sabem ou não estudam, mas aqueles que continuamente tentam limitar seu universo ao que conhecem, desprezando tudo aquilo que está além da sua imaginação”*

*(Desconhecido)*

### **DECLARAÇÃO DE HONRA**

Declaro por minha honra que este trabalho foi da minha autoria e foi elaborado com base nos recursos a que ao longo do texto se faz referência.

O autor

---

Feniasse Ebicha Chitaca

## RESUMO

A composição do banho electrolítico é um critério chave no controlo das células electrolíticas ou seja na maximização da eficiência destas para a produção de alumínio. Porém, como o processo consome quantidades enormes de energia é também importante baixar a temperatura da célula, como forma de melhorar o seu desempenho. Isto consegue-se através da adição de aditivos como o trifluoreto de alumínio. O uso de aditivos também faz com que haja perda de menor energia para o exterior e uma menor resistência do banho electrolítico à passagem da corrente eléctrica, 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 que se confronta com o método volumétrico.

O presente trabalho objectiva alargar e validar o método potenciométrico na determinação de excesso de trifluoreto de alumínio, presente no banho electrolítico, determinável pelo método de difracção de raios-X que se confronta com o método volumétrico nas condições de produção.

O estudo foi desenvolvido com vista a substituir o método volumétrico como forma de melhorar as condições de trabalho dado que este último método emprega nitrato de tório (uma substância radioactiva) como titulante na análise do banho electrolítico.

Para a validação do método potenciométrico fez-se a determinação dos erros relativos e a comparação dos resultados assim obtidos com os resultados obtidos pelo método volumétrico, usando-se o teste-t emparelhado. Estatisticamente verificou-se que a um nível de confiança de 95%, há diferença significativa entre os resultados. Contudo, dado que os erros relativos obtidos pelo o método potenciométrico estão entre 0.46 e 4.66%, este método pode ser empregue para análise do banho electrolítico.

A exactidão dos métodos volumétrico e potenciométrico foi averiguada através da análise dos padrões (banho electrolítico), fornecidos pelo laboratório de espectroscopia da Mozal. Verificou-se, a partir dos erros relativos, que ela foi muito boa para todas as amostras com erros relativos variando entre 0.28 – 3.51 e 0.46 – 4.66 % respectivamente.

Em termos de precisão, os valores calculados de %RSD demonstram que ela foi muito boa para todas as amostras analisadas, variando de 0.86 – 2.13% para volumetria (excepto a amostra A134 com 14.55%) e 0.32 – 2.20 para potenciometria.

## GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS

**MOZAL** – Alumínios de Moçambique

**AP35** – Tecnologia “Aluminium Pechiney”

**EDM** – Electricidade de Moçambique

**MOTRACO** – Mozambique Transmission Company

**SEB** – Swaziland Electricity Board

**KW/h** – Quilo watts por hora

**Pote** – Célula electrolítica, dentro da qual ocorre o processo de electrólise de alumina

**ESI** – Eléctrodo selectivo de iões

**TISAB** – Tampão de ajuste iónico total

**DRX** – Difraccção de raios-X

**FRX** – Fluorescência de raios-X

**V** – Volts

## ÍNDICE

DEDICATÓRIA.....	i
DEDICATÓRIA ESPECIAL .....	ii
AGRADECIMENTOS .....	iii
DECLARAÇÃO DE HONRA .....	v
RESUMO .....	vi
GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS .....	vii
ÍNDICES DE TABELAS .....	xi
ÍNDICE DE ANEXOS .....	xiii
CAPITULO I. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJECTIVOS .....	2
1.1.1. Geral .....	2
1.1.2. Específicos.....	2
1.2. METODOLOGIA DO TRABALHO .....	3
1.3. JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DO TEMA .....	4
1.4. PERGUNTAS DE PESQUISA .....	4
CAPÍTULO II. NOÇÕES BÁSICAS DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO.....	5
2.1. ASPECTOS GERAIS .....	5
2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO .....	5
2.2.2. Processo Hall-Héroult de redução de alumínio .....	7
CAPITULO III. ANÁLISE DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE FLUORETOS EM BANHO ELECTROLÍTICO.....	15
3.1. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	15
3.1.1. Os eléctrodos de referência .....	15
3.1.2. Os eléctrodos indicadores.....	16
3.1.4. Membrana.....	18
3.1.5. A técnica potenciométrica.....	19

3.1.6. Eléctrodo selectivo do ião fluoreto.....	20
3.2. VOLUMETRIA .....	22
3.3. MÉTODO DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X .....	23
3.4. TÉCNICA ANALÍTICA .....	24
3.4.1. Técnica analítica empregue para o método volumétrico e potenciométrico.....	24
3.4.2. Técnica analítica empregue para o método de difracção de raios-X.....	26
CAPÍTULO IV. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1. AMOSTRAS.....	27
4.2. EQUIPAMENTO, MATERIAL E REAGENTES .....	27
4.2.1. Método volumétrico .....	27
4.2.2. Método potenciométrico .....	29
4.2.3. Método de difracção de raios-X .....	30
4.3. PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE PELO MÉTODO DE DIFRACÇÃO DE RAIOS-X.....	31
4.4. CALIBRAÇÃO .....	31
4.4.1. Calibração para o método volumétrico .....	31
4.4.2. Calibração para o método potenciométrico.....	33
4.5. CÁLCULOS DE TEORES DE TRIFLUORETO DE ALUMÍNIO.....	34
4.5.1. Cálculos pelo método volumétrico.....	34
4.5.2. Cálculos pelo método potenciométrico.....	36
CAPÍTULO V. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	38
5.1. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E RESPECTIVO TRATAMENTO ESTATÍSTICO .....	38
5.1.1. Validação do método potenciométrico.....	43
5.2. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS .....	46
CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	48
6.1. CONCLUSÕES .....	48
6.2. RECOMENDAÇÕES .....	49

BIBLIOGRAFIA ..... 50

ANEXOS .....

## ÍNDICES DE TABELAS

Tabela 1: Principais insumos para produção de 1 tonelada de alumínio primário .....	9
Tabela 2: Quantidades supostas de excesso de fluoreto de alumínio nas amostras de banho electrolítico .....	25
Tabela 3: Valores dos padrões certificados pelo laboratório da Aluminium Pechiney - França.....	27
Tabela 4. Preparação da curva de calibração para análise de fluoreto de sódio pelo método volumétrico.....	32
Tabela 5. Preparação da curva de calibração para análise de fluoreto de sódio pelo método potenciométrico .....	33
Tabela 6. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por volumetria na análise de 7 amostras de padrões de banho electrolítico .....	38
Tabela 7. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por potenciometria na análise de 7 amostras dos padrões de banho electrolítico .....	39
Tabela 8: Resultados de erros relativos obtidos por potenciometria e volumetria na análise de 7 padrões de banho electrolítico .....	39
Tabela 9: Valores de limites de detecção e quantificação obtidos por volumetria e por potenciometria .....	39
Tabela 10. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por volumetria na análise de 29 amostras de banho electrolítico .....	40
Tabela 11. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por potenciometria na análise de 29 amostras de banho electrolítico.....	41
Tabela 12. Apresentação dos resultados obtidos por difracção de raios-X, volumetria e potenciometria na análise de 29 amostras de banho electrolítico.....	42
Tabela 13. Comparação dos resultados obtidos por potenciometria e volumetria na análise de 29 amostras de banho electrolítico .....	44

## ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1: Fundição do alumínio - Mozal .....	1
Figura 2: Bauxite, alumina e alumínio .....	6
Figura 3: Fluxograma e Esquema do Processo Bayer .....	6
Figura 4: Diagrama de fases do sistema $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ .....	11
Figura 5: Célula electrolítica Soderberg .....	13
Figura 6: Célula electrolítica com ânodo pré-cozido .....	13
Figura 7: Lingote de alumínio.....	14
Figura 8: Foto que ilustra o tipo de equipamento utilizado para análise potenciométrica: Potenciômetro, ESI, eléctrodo de referência de Ag/AgCl.....	18
Figura 9: Migração do ião fluoreto através da rede de $\text{LaF}_3$ .....	20
Figura 10: Reflexão de um raio monocromático de raios-X através de dois planos de um cristal.....	24
Figura 11. Curva de calibração para análise de fluoreto de sódio por volumetria .....	321
Figura 12. Curva de calibração para análise de fluoreto por potenciometria .....	343
Figura 13: Comparação do teor de $\text{AlF}_3$ obtido por potenciometria e por DRX na análise de 29 amostras de banho electrolítico.....	44
Figura 14: Comparação do teor de $\text{AlF}_3$ obtido por volumetria e por DRX na análise de 29 amostras de banho electrolítico .....	44

## ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO I - PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES .....	I
1. MÉTODO VOLUMÉTRICO.....	I
2. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO.....	II
2.1. SOLUÇÃO PADRÃO .....	II
2.2. REAGENTES .....	IIII
ANEXO II – FÓRMULAS USADAS PARA TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS .....	IV
ANEXO III – EQUIPAMENTO USADO PARA ANÁLISE POR DIFRACÇÃO DE RAIOS-X.....	VI
Figura III-1: Moinho De Bolas (HERZOG HPMA) .....	VI
Figura III-2: Prensa hidráulica (HEROG TP90) .....	VI
Figura III-3: Molde Anelar.....	VI
Figura III-4: Difractómetro de raios-X (D 5000 MATIC).....	VI

## CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO

Actualmente o alumínio é o metal não ferroso mais utilizado pela indústria mundial de bens de consumo, sendo que a sua demanda tem crescido de maneira consistente nas últimas décadas. A sua aplicação é bastante variada, sendo empregue desde a fabricação de painéis e outros recipientes, condutores eléctricos, automóveis, aviões e até espaçonaves. A produção mundial de alumínio metálico primário gira em torno de 34 milhões de toneladas por ano (Gusbert 2007) enquanto que a produção em Moçambique pela Mozal é de 500 000 toneladas por ano.

A Moçambique Alumínios é uma empresa moçambicana que se dedica a fundição de alumínio primário, situada em Beluluane no distrito de Boane, a aproximadamente a 20 Km da cidade de Maputo (figura 1). Tem como accionistas a BHP-Billiton (Reino Unido) 47%, Industrial Development Corporation (África do Sul) 24%, Mitsubishi (Japão) 25% e o Governo Moçambicano com 4%. Ela possui um capital de investimento de 2.0 bilhões de dólares americanos e é o primeiro mega projecto industrial a ser implementado em Moçambique após a independência. Até hoje, é o maior investimento singular do sector privado. O seu desenvolvimento também impulsionou as economias dos grandes parceiros comerciais de Moçambique como é o caso da África do Sul, Swazilândia e Austrália. A Mozal está na segunda fase operacional, triplicando o volume de exportações de Moçambique, providenciando o crescimento da economia moçambicana em 15.0 % e acrescentando mais de 9.0% ao produto interno bruto.



**Figura 1:** Fundição do alumínio - Mozal

O alumínio primário é obtido por um processo electroquímico de redução da alumina chamado processo Hall-Héroult, desenvolvido independentemente em 1886 por C. M. Hall (EUA) e P. L. Héroult (França) (Wells e Abreton 1997).

O princípio deste processo consiste em uma simples electrólise que ocorre em uma mistura líquida de sais (criolite, fluoreto de alumínio, fluorite) denominada “banho electrolítico”. A alumina em pó é então dissolvida no banho e electricamente reduzida a alumínio metálico. O processo acontece a

temperaturas em torno de 960 °C. Uma vez reduzido, o alumínio metálico possui maior densidade que o banho e é imiscível, depositando-se no fundo do reactor chamado célula electrolítica ou pote (Wells e Abreton 1997 e Gusbert 2007).

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 maneira a que se minimize o consumo da corrente cujo custo é extremamente oneroso. A composição do banho electrolítico é um dos critérios chave para estimar a eficiência do processo. Neste sentido torna-se importante controlar a composição do banho electrolítico. Para o efeito empregam-se o método de difracção de raios-X que se confronta com o método volumétrico.

Todas amostras de banho electrolítico que chegam ao laboratório são primeiramente analisadas pelo método de difracção de raios-X. As que tiverem teores baixos de trifluoreto de alumínio ( $\leq 5\%$ ) são reanalisadas pelo método volumétrico; tais amostras contêm várias fases cristalinas (fluorite, criolite e criolite cálcica). As amostras contendo estas três fases ao serem analisadas por difracção de raios-X surge uma sobreposição entre os vários picos destas substâncias o que conduz a um resultado com baixa precisão.

Em casos de avaria do difractómetro de raios-X todos as amostras de banho electrolítico são analisadas pelo método volumétrico.

## **1.1. OBJECTIVOS**

### **1.1.1. Geral**

Alargar o desenvolvimento do método potenciométrico para a determinação de fluoretos em amostras de banho electrolítico.

### **1.1.2. Específicos**

- ✓ Estabelecer as condições que melhor favoreçam a determinação de fluoretos em amostras de banho electrolítico, através da potenciometria directa utilizando o eléctrodo selectivo de ião fluoreto;
- ✓ Validar a potenciometria directa em substituição do método volumétrico na determinação de excesso de trifluoreto de alumínio em amostras de banho electrolítico do forno de redução de alumínio da Mozal;
- ✓ Validar o método através da comparação dos resultados assim obtidos com os da volumetria e correlacioná-los com os da difracção de raios-X.

## **1.2. METODOLOGIA DO TRABALHO**

A metodologia obedecida foi:

### **Pesquisa bibliográfica**

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha da informação relacionada com a aplicabilidade do método potenciométrico na determinação de fluoretos. São consultados os manuais de química analítica e outros relacionados, trabalhos de licenciatura, artigos de revistas científicas e internet.

### **Parte experimental**

A parte experimental obedeceu às seguintes etapas:

- Pesagem das amostras e lavagem do material;
- Solubilização das amostras;
- Preparação das soluções-padrão e anti-interferentes;
- Optimização das condições analíticas;
- Leitura dos potenciais e concentrações das soluções;

### **Tratamento dos resultados**

O tratamento dos resultados obedeceu à seguinte sequência:

- Cálculos relacionados com diluição das soluções;
- Cálculos dos teores da espécie em estudo nas amostras;
- Cálculo de erros relativos;
- Comparar os resultados obtidos pelos métodos;
- Discussão e interpretação dos resultados.

### **Elaboração do relatório**

O relatório engloba a redacção de toda a informação a obter e procedimentos desde a aquisição, tratamento, solubilização, etc. das amostras até à apresentação dos resultados e o respectivo tratamento estatístico, respeitando o regulamento do trabalho de licenciatura que está em vigor no Departamento de Química da Faculdade de Ciências da UEM.

### **1.3. JUSTIFICATIVA DA ESCOLHA DO TEMA**

O método volumétrico em uso no laboratório de Wet Chemistry da Mozal utiliza nitrato de tório como titulante na determinação de excesso de trifluoreto de alumínio em amostras de banho electrolítico. O nitrato de tório é uma substância radioactiva, cujo uso expõe em risco a saúde do analista.

Os problemas de saúde mais comuns à maioria do uso de nitrato de tório e outros compostos de tório são por inalação dos mesmos. O pulmão pode reter boa parte do material inalado, e, mesmo não apresentando qualquer resultado toxicológico químico, o tecido pulmonar é irradiado pelo material lá depositado. Parte do material inalado fixa-se eventualmente no tecido ósseo, podendo resultar em dano por radiação. O tório e seus compostos tendem também a instalar-se no fígado, rins e baço (Gomes 2004 e Seneda 2006).

Perante esta situação, foi preparado este estudo da necessidade de substituir ou encontrar um método alternativo à análise volumétrica em uso rotineiramente neste laboratório, garantindo que o tal método seja suficientemente sensível e reproduzível para uso em análises de rotina.

Em vista das características da potenciometria directa utilizando o eléctrodo selectivo de ião fluoreto na determinação de fluoretos, este método poderá substituir a análise volumétrica prévia.

### **1.4. PERGUNTAS DE PESQUISA**

Pode-se ou não encontrar um método alternativo à análise volumétrica em uso no laboratório de Wet Chemistry da Mozal?

Garante este método sensibilidade e reprodutibilidade para o uso em análises de rotina?

## **CAPÍTULO II. NOÇÕES BÁSICAS DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

### **2.1. ASPECTOS GERAIS**

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, compreendendo aproximadamente 8 % do total em peso. Devido à sua grande afinidade com o oxigénio não se encontra o metal puro na crosta, mas sempre combinado com outros elementos principalmente com óxidos e silicatos como em rochas ígneas, feldspatos, micas e outros minerais (Syracuse Research Corporation 1999 e Escobar 2004).

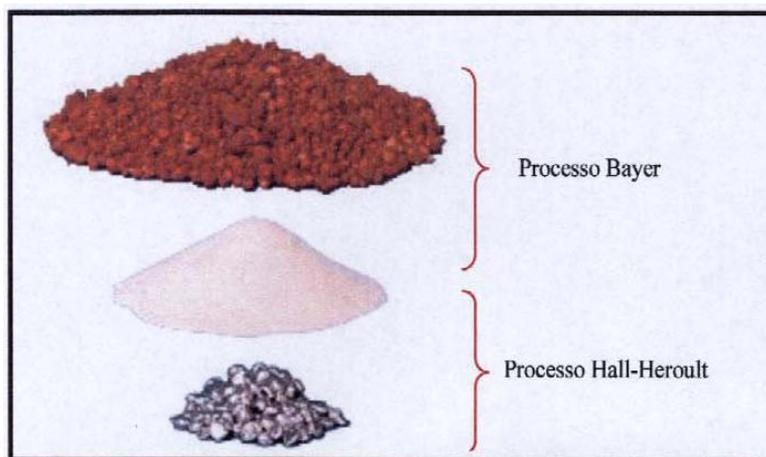
Embora existam numerosos minérios a partir dos quais é possível obter o alumínio, o minério normalmente empregue na sua produção é a bauxite, onde o alumínio se encontra na forma de óxidos hidratados ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Ela é composta de uma variedade de substâncias, sendo o óxido de alumínio o componente dominante, com teor equivalente de óxido de alumínio entre 40 e 60 % em peso e cuja ocorrência se concentra mais nas regiões tropicais (Syracuse Research Corporation 1999 e Batista 2000).

Nas últimas décadas o consumo de alumínio tem experimentado um crescimento acentuado, em função da diversificação da sua aplicação, relacionada com as características físico-químicas, com destaque para o baixo peso específico ( $2.7 \text{ g/cm}^3$ ) comparando com o de outros metais de grande consumo, como o aço ( $7.83 \text{ g/cm}^3$ ), o cobre ( $8.93 \text{ g/cm}^3$ ) ou bronze ( $8.53 \text{ g/cm}^3$ ), a resistência à corrosão, a alta condutividade eléctrica e térmica e o baixo ponto de fusão (Canêdo e Dos Santos 2007 e De Oliveira 2011).

O alumínio é um produto que exige tecnologia avançada, capital intensivo e necessidade de grandes investimentos, além do grande volume de insumos consumidos na sua produção.

### **2.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

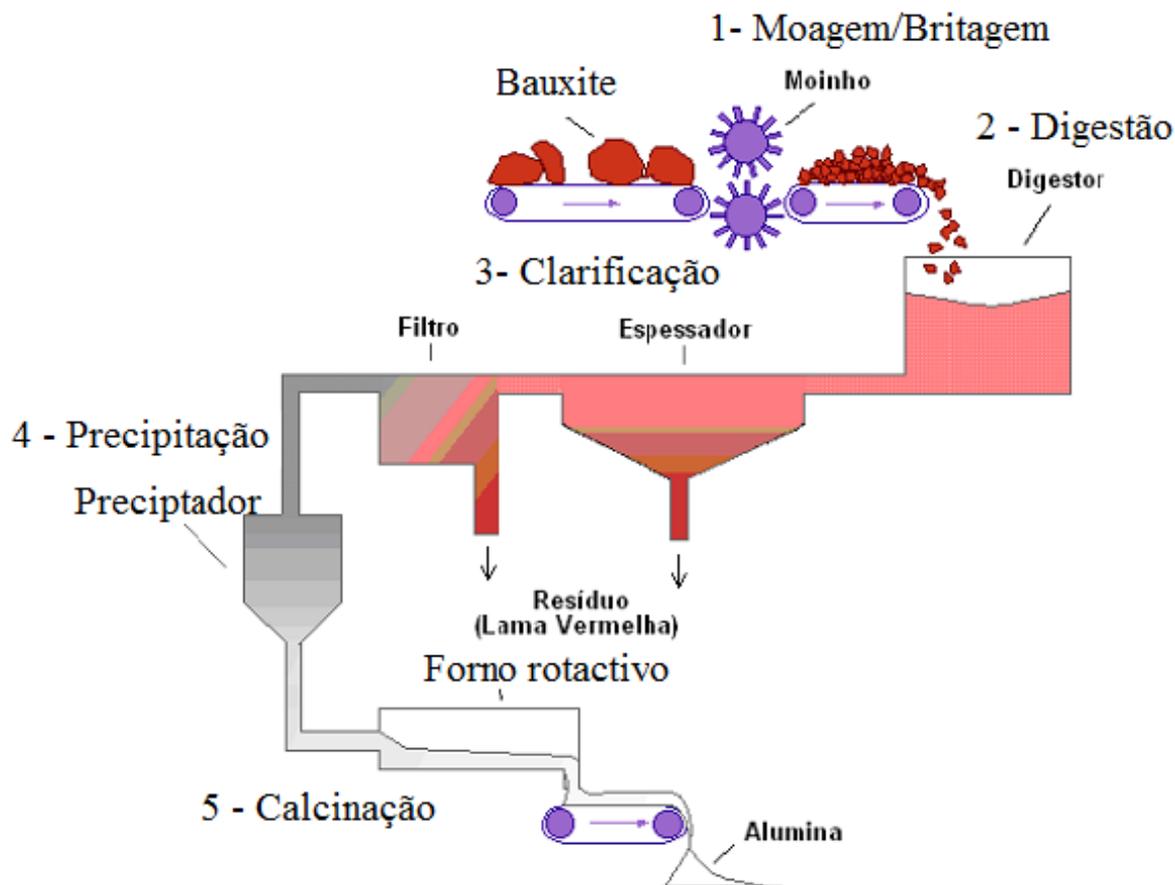
O processo de produção de alumínio inicia-se na mineração com a lavra do minério. Em seguida, têm-se duas etapas distintas. A primeira, conhecida como Processo Bayer, consiste em produzir o óxido de alumínio anidro a partir do minério de alumínio chamado bauxite. A segunda denominada redução (Processo Hall-Héroult), consiste em reduzir o alumínio do óxido por electrólise fundida, em células electrolíticas. A figura 2 mostra os produtos envolvidos nos processos (Escobar 2004).



**Figura 2:** Bauxite, alumina e alumínio. <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000355003.pdf>

### 2.2.1. Processo Bayer de produção de alumina

A partir de 1886, Friedrich Bayer inventa um processo de produção, em grande escala, da alumina a partir de bauxite, chamado processo Bayer (Midea 2009). Este processo pode ser esquematicamente apresentado pela figura 3, cujos estágios são detalhados a seguir:



**Figura 3:** Fluxograma e Esquema do Processo Bayer (Adaptado de WAO 2003; Fonte: Revista Matéria vol.12 no.2 2007)

1. **Britagem e moagem** - consistem na redução controlada das dimensões das partículas de bauxite.
2. **Digestão** - onde a bauxite é combinada com soda cáustica em condições de alta temperatura e pressão, resultando em uma solução de aluminato de sódio (equação 1) misturada com resíduos insolúveis de impureza. Plantas modernas comumente operam em temperaturas entre 200 e 240°C, e pressão em torno de 30 atm (WAO 2003 citado por Filho et al. 2007).



3. **Clarificação** - é uma das etapas mais importantes do processo; nela ocorre a separação entre as fases sólida (resíduo insolúvel) e líquida (licor). As técnicas normalmente empregues são decantação e filtração, onde a soda cáustica é separada dos resíduos por um processo de lavagem.
4. **Precipitação** - onde a alumina é precipitada por um processo de cristalização da solução através de filtração e resfriamento, equação (2).



A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual contendo NaOH e alguma alumina é recirculado para a etapa de digestão (Hind et al. 1999 IOM3 2005 citados por Filho et al. 2007).

5. **Calcinação** - é a etapa final do processo, na qual a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente seca. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000°C para desidratar os cristais, formando cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco, equação (3) (Hind et al. 1999, IOM3 2005, ABAL 2005, WAO 2005 citados por Filho et al. 2007).

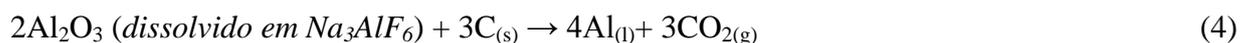


A alumina usada na Mozal é produzida pela WORSLEY na Austrália e importada por via marítima para Moçambique. São importadas 960 000 t de alumina em cada ano.

### 2.2.2. Processo Hall-Hérault de redução de alumínio

A dificuldade de obter o alumínio metálico está na grande estabilidade do óxido e hoje, o método mais viável para a sua obtenção é a electrólise, processo denominado Hall-Hérault. Embora o alumínio tenha sido obtido pela primeira vez em 1825 por H. C. Oersted, apenas em 1886 se

desenvolveu o processo industrial economicamente viável de redução do óxido. Naquele ano, Charles Martin Hall nos EUA e Paul-Louis Toussaint Héroult em França, simultaneamente, desenvolveram o mesmo processo independentemente (Wells e Abreton 1997 e De Oliveira 2011). Como toda a electrólise, há a presença de ânodo e cátodo e actualmente ambos são basicamente compostos de carbono, sendo o ânodo consumido no processo de redução com produção de CO<sub>2</sub>, de acordo com a equação (4).



O meio em que ocorre o processo é chamado de banho electrolítico, que é uma solução salina, contendo, na sua maioria, sal de criolite (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), fluoreto de cálcio (CaF<sub>2</sub>) e fluoreto de alumínio (AlF<sub>3</sub>). Alumina em pó (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é adicionada periodicamente a esta solução enquanto o alumínio metálico decanta formando-se assim um sistema líquido bifásico, uma vez que o alumínio e banho são imiscíveis. A temperatura ideal para o processo fica em torno de 960 °C. A criolite foi adoptada como solvente desta reacção devido a algumas das suas características especiais (Soares e Oliveira 2010):

- É um dos poucos solventes para a alumina encontrados na natureza (a maioria das reservas fica na Groenlândia);
- Possui maior voltagem de dissociação do que a alumina;
- No seu estado líquido possui condutividade eléctrica aceitável;
- Possui temperatura de fusão aceitável (~960 °C);
- Não é reactiva com o carbono ou alumínio, fazendo assim com que a reacção de electrólise de alumina gere o alumínio em alto rendimento;
- Possui baixa pressão de vapor.

Para obtenção de 1 tonelada de alumínio primário são consumidas em torno de 5 toneladas de bauxite e outros importantes insumos, indicados na tabela 1 (Batista 2000).

**Tabela 1: Principais insumos para produção de 1 tonelada de alumínio primário (Fonte: MOZAL)**

Insumo	Quantidade
Alumina	1920 Kg
Energia eléctrica	13 500 KWh
Criolite + Fluoreto de alumínio	30 a 40 kg
Carbono (coque + piche)	400 a 500 kg

**2.2.2.1. Consumo energético para produção do alumínio**

O consumo teórico para a produção de 1 quilograma de alumínio a 977 °C é de 6,34 kwh, entretanto a eficiência do processo é menor que 50 % e o consumo energético actual está entre 14 e 16,5 kwh/kg, sendo que as melhores plantas operam com um consumo em torno de 13 kwh/kg. Em termos relativos isso equivale a um consumo de 3 toneladas de carvão mineral para obtenção de 1 tonelada de alumínio (Do Prado 2008).

Na sua primeira fase operacional, à Mozal no seu todo requeria 450 megawatts de energia, que correspondia aproximadamente a duas vezes a capacidade de consumo de energia de todo o país. Actualmente o consumo energético anda na ordem dos 950 megawatts. 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 alternada à Mozal. A Mozal por sua vez através da sua subestação transforma a corrente alternada para uma corrente contínua (Fotine 2000 e Durant e Bowden 2005).

**2.2.2.2. O banho electrolítico**

A grande estabilidade do óxido de alumínio inviabiliza a redução convencional:

$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO$  como se faz para obtenção de ferro e, além disso, o alumínio forma compostos estáveis com carbono e com carbono e oxigénio. Processos de electrólise convencional (em água) como o usado na obtenção do cobre e do zinco também são inviáveis porque o alumínio reage com a água. A alumina é insolúvel na maioria dos solventes, incluindo na maioria dos sais fundidos. Quando fundida, a criolite,  $Na_3AlF_6$ , consegue dissolver a alumina e permite uma boa separação física das fases produzidas durante a electrólise (electrólito-alumínio). A criolite é o principal componente do banho. Ela funde-se congruentemente a 1010°C (figura 4) e a adição de fluoreto de alumínio ( $AlF_3$ ) na proporção correcta diminui a temperatura de fusão do banho. A

fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) adicionada em proporção correcta também baixa a temperatura de fusão do banho. A composição típica dos banhos é a seguinte (Do Prado 2008, Gusbert 2007 e Fotine 2000):

- Criolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) = 80% a 85%
- Fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) = 4 a 6%
- Fluoreto de alumínio ( $\text{AlF}_3$ ) = 6 a 13%
- Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) = 2 a 4%

Em alguns casos, estão presentes no banho em menores proporções, os fluoretos de magnésio ( $\text{MgF}_2$ ) e lítio ( $\text{LiF}$ ), provenientes da adição de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{MgO}$  ou  $\text{MgCO}_3$ , cujo objectivo é diminuir a temperatura de fusão do electrólito (Do Prado 2008).

A temperatura típica do banho durante a operação da célula varia entre 940 a 970°C, e por meio da electrólise é promovida a reacção de redução:  $2\text{Al}_2\text{O}_{3(l)} + 3\text{C}_{(s)} = 4\text{Al}_{(l)} + 3\text{CO}_{2(g)}$ . As reacções electrolíticas que ocorrem durante o processo são complexas, sendo o ião  $\text{Na}^+$  responsável por 95% do transporte da corrente eléctrica (Do Prado 2008).

Durante o processo o alumínio metálico vai sendo depositado no fundo do pote (cátodo), sendo que a densidade do banho deve ser 0,20  $\text{g/cm}^3$  menor que a densidade do alumínio fundido que é de 2,30  $\text{g/cm}^3$  (a 960°C), para evitar a mistura e conseguir boa separação entre o metal e o electrólito. (Do Prado 2008 e Fotine 2000).

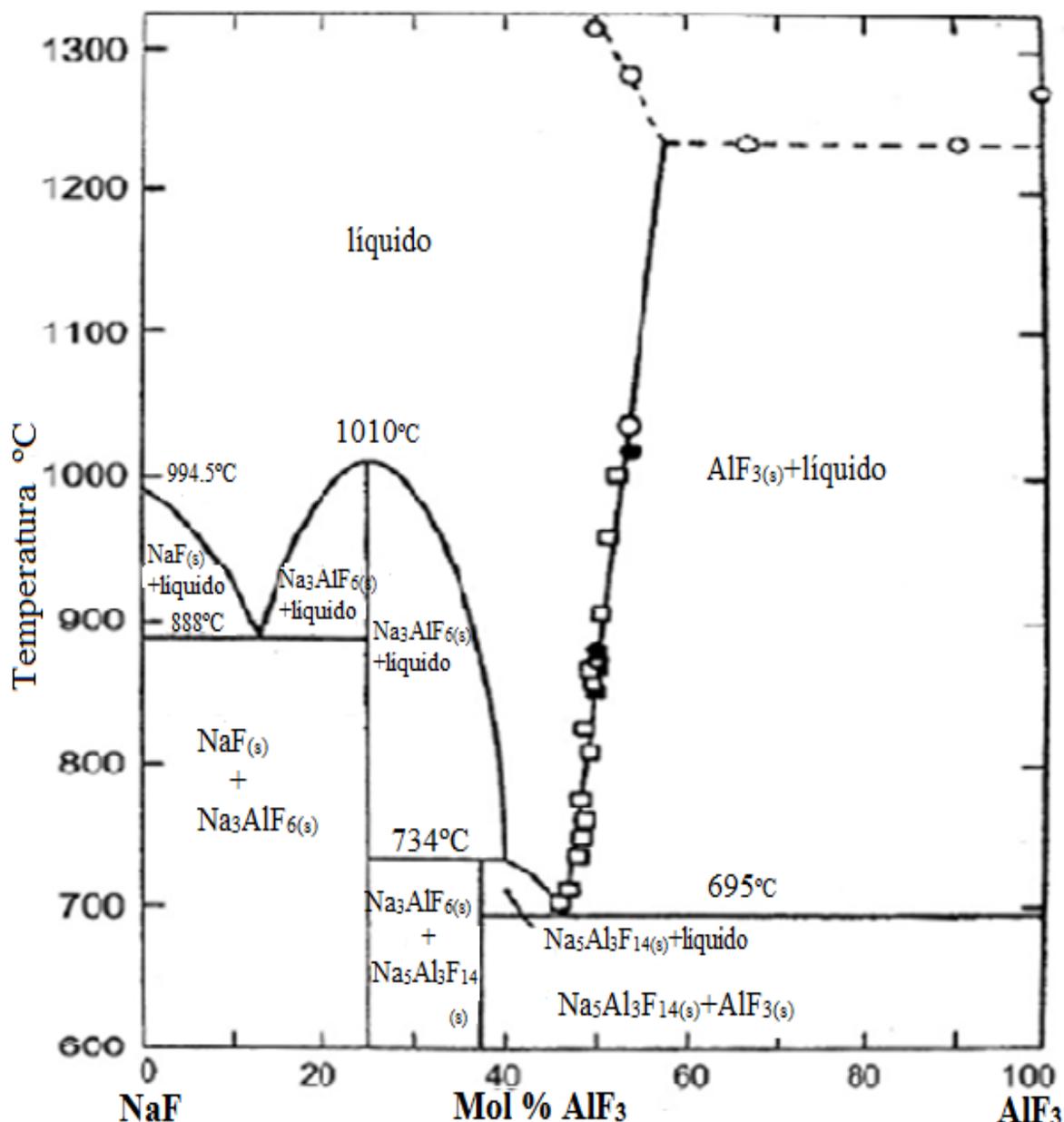


Figura 4: Diagrama de fases do sistema  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$  (Do Prado 2008)

### 2.2.2.3. Células electrolíticas

São duas as tecnologias mais usadas nas células electrolíticas: as células “Soderberg” (figura 5) e as células de ânodos “pré-cozidos” (figura 6), que se diferem basicamente pela concepção do ânodo. As primeiras usam ânodo único, fabricado a partir de pastas de piche e coque de petróleo e o “cozimento” do material é feito na própria célula. As células “pré-cozidas” utilizam vários ânodos pré-formados, fabricados previamente em uma unidade fabril específica (Mei et al 2001 e Do Prado 2008).

A vantagem do método de “Soderberg” é a menor demanda por investimentos em relação ao método de “ânodos pré-cozidos”, enquanto que este último tem as vantagens de ser eficiente, facilidades de manuseio e operação, o baixo consumo de mão-de-obra, menor consumo energético e, principalmente, menos poluente. A tendência mundial é de usar este último devido a estas vantagens (Do Prado 2008 e Batista 2000).

O consumo do ânodo é contínuo pela formação de dióxido de carbono e segundo Grjotheim et al 1993 citado por Do Prado 2008, a taxa de desgaste típica é de 1,5 cm/dia. O ânodo Soderberg é recomposto com adição periódica de piche (25% em peso) e coque de petróleo e nas células com ânodos pré-cozidos são trocados periodicamente em intervalos entre 22 e 27 dias (Wells e Abreton 1997 e Do Prado 2008).

Outra vantagem das células com ânodos pré-cozidos é o consumo de carbono que chega a 400 kg/t<sub>Al</sub> contra 500 a 550 kg/t<sub>Al</sub> nos ânodos Soderberg. Esses valores são muito superiores ao consumo teórico previsto na reacção de redução que é de 333 kg/t<sub>Al</sub> (Do Prado 2008).

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

#### **2.2.2.4. Cátodo**

A parte inferior do corpo da célula electrolítica funciona como o cátodo do processo, além de ser o local onde ficam confinados o alumínio líquido produzido e o banho electrolítico, normalmente chamado de pote. Ele é composto de muitos materiais que no final da vida útil geram o que se conhece como “Spent Pot Lining” ou “Resíduo Gasto de pote”, que é um grande problema ambiental (Wells e Abreton 1997 e Syracuse Research Corporation 1999).

É o revestimento desse pote que determina a vida útil da célula electrolítica que atinge em média mais de 2000 dias de operação, embora casos individuais atinjam 4000 dias de operação.

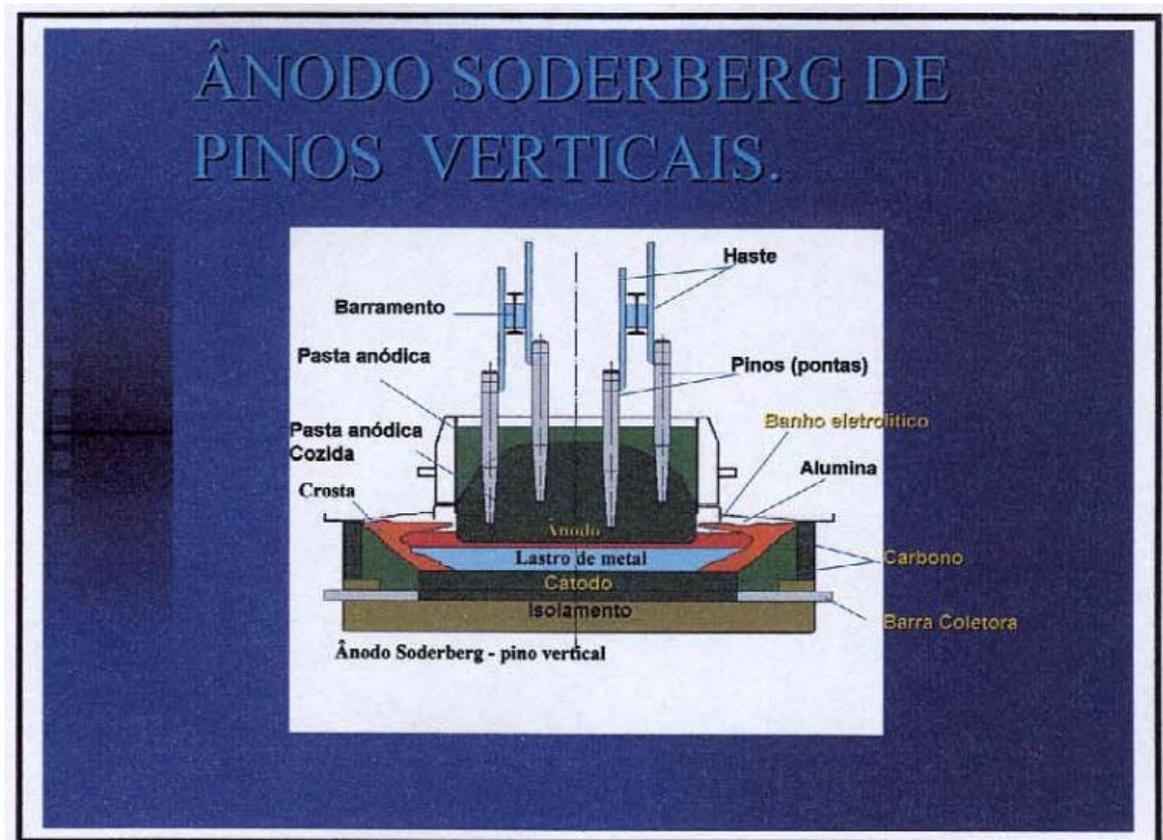


Figura 5: Célula electrolítica Soderberg (Escobar 2004)

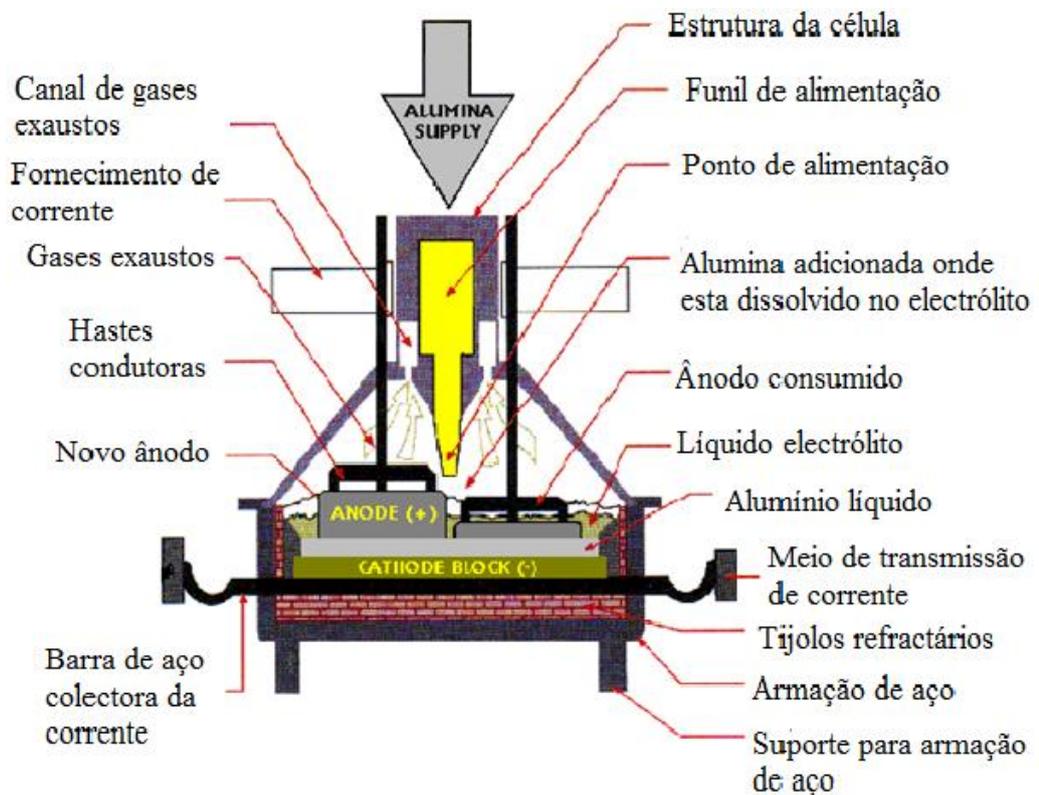


Figura 6: Célula electrolítica com ânodo pré-cozido (Fonte: Mozal)

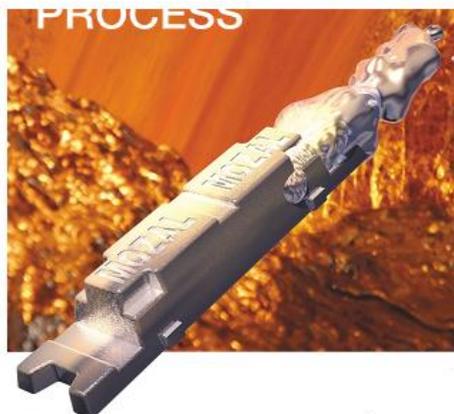
Em mais de 100 anos de utilização das células de redução electrolítica idealizada por Charles M. Hall e Paul H. T. Héroult, pouca coisa mudou conceitualmente. Nos primeiros projectos de Héroult, em 1892/1893, o revestimento era um monólito carbonoso, obtido pelo apisoamento da massa na própria célula. Composta por uma mistura de coque metalúrgico, coque de petróleo ou antracito ligado por alcatrão, o cozimento da massa era feito com aquecedores ou directamente pela passagem da corrente eléctrica na célula. A partir de 1920, foram introduzidos em França, revestimentos no fundo do forno com blocos pré-cozidos, mas a corrente ainda era cozida pelo fundo da célula electrolítica, conceito alterado anos depois quando foram introduzidas as barras colectoras, ligadas a cada bloco individualmente. Com esse desenvolvimento a vida das células ultrapassou dois anos (Wells e Abreton 1997 e Soares e Oliveira 2010).

Hoje as células electrolíticas são revestidas por pasta carbónica e materiais refractários e isolantes, além dos blocos de carbono. Os materiais carbonosos, além de condutores da corrente eléctrica, funcionam como revestimento de trabalho, que tem a função de conter o alumínio líquido e o banho na célula. Os refractários e isolantes têm resumidamente as seguintes funções (Do Prado 2008):

- ✓ Alicerce: funcionam como suporte e niveladores dos blocos catódicos;
- ✓ Barreira primária: prevenção contra infiltração e penetração;
- ✓ Isolamento: para minimizar as perdas térmicas da célula e melhorar o balanço energético.

#### 2.2.2.5. Lingotes

O alumínio líquido, produzido pela electrólise, é retirado periodicamente dos potes e transferido em cadinhos até os chamados fornos de espera. Daí o metal segue para máquinas de lingotamento, onde é conformado e resfriado, para produção dos lingotes. O lingote é destinado para venda directa do alumínio (Midea 2009).



**Figura 7:** Lingote de alumínio (fonte: Mozal)

## **CAPÍTULO III. ANÁLISE DOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE FLUORETOS EM BANHO ELECTROLÍTICO**

### **3.1. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO**

A potenciometria é uma das técnicas electroanalíticas mais conhecidas, empregue inicialmente para medidas do valor do pH. Fundamenta-se na medida do potencial da célula electroquímica, ou seja, na diferença de potencial entre dois eléctrodos (o eléctrodo indicador e o de referência) em uma célula electroquímica, em condições de corrente desprezível. O principal objectivo é de obter informação sobre a composição química da solução (Ribeiro 2006). Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para localizar o ponto final em titulações. Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iónicas são medidas directamente a partir do potencial de eléctrodos de membranas selectivas a iões. Esses eléctrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros catiões e aniões importantes (Skoog et al 1998 e Lima 1985).

A inerente simplicidade da aparelhagem torna-a particularmente indicada para processos de controlo analítico, como alternativa às outras metodologias convencionais, morosas e dispendiosas (Ribeiro 2006).

A potenciometria é o único método de detecção em química analítica, no qual o sinal analítico é função da actividade de uma espécie, determinada de acordo com a equação de Nernst (equação 2), na ausência de processos paralelos, como efeitos redox envolvendo o anólito. A determinação da concentração de espécies iónicas em amostras aquosas é importante em muitas áreas de aplicação da química analítica, por exemplo, no controlo de processos nas indústrias, em análises clínicas e em amostras ambientais (Ribeiro 2006).

#### **3.1.1. Os eléctrodos de referência**

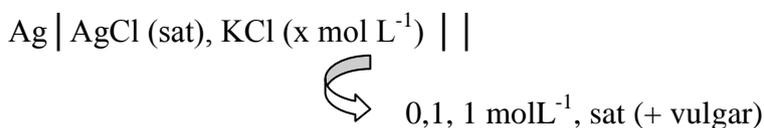
A medida potenciométrica sempre é feita com dois eléctrodos, sendo que um deles deve manter um potencial constante e estável em função do tempo, independente das propriedades da solução na qual está imerso. Este eléctrodo é denominado de referência, o qual será sempre o factor de comparação do eléctrodo indicador. Os dois eléctrodos mais utilizados como referência são o de calomelanos saturado e o de Ag/AgCl. Na preparação do eléctrodo de calomelanos é adicionada uma quantidade de cloreto mercurioso e no de Ag/AgCl, cloreto de prata, para manter o electrólito saturado, aumentando assim o tempo de vida desses eléctrodos (Skoog et al 1998 e Ribeiro 2006).

O eléctrodo de Ag/AgCl apresenta algumas vantagens em relação ao de calomelanos, como baixa histerese e pequeno coeficiente de temperatura. O eléctrodo de calomelanos saturado, bem como o

de Ag/AgCl, responde à actividade do ião cloreto. Assim, quando esses eléctrodos são utilizados em medidas em que o ião cloreto do electrólito pode interferir, uma ponte salina com uma solução que não apresente problemas de interferência pode ser usada ou um eléctrodo de dupla junção. Entretanto deve-se tomar cuidado para que o potencial de junção não seja crítico para as medidas, de modo que esse potencial de difusão deve ser mantido o menor possível e constante (Skoog et al 1998 e Godinho 2005).

### 3.1.1.1. Eléctrodos de prata/cloreto de prata

É constituído por um fio de prata revestido de uma camada de cloreto de prata imerso numa solução de KCl de concentração conhecida e saturada com AgCl (é para garantir que o revestimento de AgCl não se dissolve uma vez que ele é apreciavelmente solúvel em KCl concentrado) (Skoog et al 1998 e Godinho 2005):



A resposta do eléctrodo é baseada na seguinte reacção:



O potencial do eléctrodo de prata/cloreto de prata, depende da actividade do ião cloreto:

$$E = E^0_{\text{AgCl/Ag}} - 0,0592 \log(\text{Cl}^-) \quad (5)$$

É um eléctrodo muito resistente às variações de temperatura (até 275 °C)

Eléctrodo **Ag | AgCl, KCl (sat) → E = +0,199 V** a 25 °C

### 3.1.2. Os eléctrodos indicadores

O eléctrodo indicador geralmente interage com uma espécie de interesse na solução, desenvolvendo um potencial de interface, que reflecte a sua actividade (concentração). Na potenciometria é desejável que o eléctrodo indicador responda de maneira selectiva a uma determinada espécie de interesse na solução e que os outros compostos não interfiram na medida. Estes eléctrodos são normalmente chamados de selectivos de iões. Na actualidade os mais diversos tipos de eléctrodos podem ser encontrados para uma grande variedade de espécies, mas existem alguns que se destacam

pelo seu grande emprego como os eléctrodos de fluoreto, cálcio, potássio, de platina e de vidro. Os eléctrodos indicadores são classificados em dois grupos: os eléctrodos metálicos, que podem ser de 1ª. Classe, 2ª. Classe ou inertes para sistemas redox, e os de membrana (Vogel 2000 e Ribeiro 2006).

O potencial do eléctrodo indicador é dependente da actividade ou concentração efectiva do ião de interesse na solução em estudo. A relação matemática entre a actividade do ião na solução e o potencial desenvolvido no eléctrodo selectivo de ião (ESI) é definida pela equação de Nernst (Ribeiro 2006) (fórmula 2).

### 3.1.3. Eléctrodos selectivos de iões

O termo eléctrodo selectivo de ião (ESI) é empregue para uma faixa de eléctrodos de membrana que respondem selectivamente a uma ou mais espécies iónicas na presença de várias outras.

Por membrana entende-se, neste caso, como uma camada fina de material condutor eléctrico que separa duas soluções através da qual se desenvolve um potencial (Katsuóka 1996).

Uma propriedade comum a todos os materiais que constituem a membrana é a capacidade de, quando postos em contacto com uma solução electrolítica contendo iões apropriados, produzir rapidamente uma mudança de equilíbrio, ou um processo de troca, através da junção de fases.

O eléctrodo selectivo de iões converte a actividade iónica de uma espécie em solução em um sinal de potencial eléctrico, o qual pode ser medido com um potenciómetro, onde a diferença de potencial, em relação a um eléctrodo de referência, é dependente do logaritmo da actividade iónica segundo a equação de Nernst (Skoog et al 1998 e Ribeiro 2006):

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \hat{a}_I \quad (6)$$

Sendo: R, F e T a constante universal dos gases ( $8.314 \text{ j.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), constante de Faraday ( $96493 \text{ C.mol}^{-1}$ ) e a temperatura absoluta em graus Kelvin, respectivamente, e  $\hat{a}_I$  a actividade iónica do anólito na solução.

A parte sensível e mais importante de um ESI é a membrana selectiva de ião. Essa é a componente chave, pois estabelece a preferência do sensor pelo anólito de interesse na presença de vários outros iões, que são chamados de interferentes (Ribeiro 2006).



**Figura 8:** Foto que ilustra o tipo de equipamento utilizado para análise potenciométrica: Potenciómetro, ESI, eléctrodo de referência de Ag/AgCl (fonte: Mozal)

### 3.1.4. Membrana

A membrana selectiva de ião é a parte mais importante no desenvolvimento dos eléctrodos selectivos de iões. Este trabalho descreve uma membrana potenciométrica sensível a iões fluoretos.

Desde a introdução do eléctrodo selectivo de ião fluoreto muitos trabalhos tem sido desenvolvidos e sempre modificados, com objectivo de obter resultados mais sensíveis.

A potenciometria directa utilizando eléctrodo selectivo de iões é uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de fluoreto.

O eléctrodo selectivo de ião fluoreto tem uma grande aplicação no campo da química analítica por apresentar algumas vantagens quando comparado com outros métodos analíticos para determinação de fluoreto:

- ✓ São portáteis
- ✓ Não afectam a solução estudada

- ✓ São adequados para determinações directas
- ✓ Podem ser usados como sensores em titulações potenciométricas
- ✓ Permitem uma análise rápida
- ✓ São simples e de fácil manuseio
- ✓ São menos susceptíveis a interferentes do que os métodos espectrofométricos
- ✓ Baixo custo

### 3.1.5. A técnica potenciométrica

A potenciometria pode ser utilizada de duas maneiras: de forma directa ou em titulação. Na potenciometria directa, a concentração da espécie é determinada por interpolação através de uma curva analítica, onde o potencial medido para cada padrão é graficado em função do logaritmo na base 10 da concentração do padrão (figura 11). A quantidade de soluções-padrão a ser empregue na calibração varia de acordo com a precisão desejada. Entretanto, é necessário levar em consideração o tipo de amostra a ser analisada. Neste caso, a força iónica das soluções padrões utilizadas na calibração deve ser a mais similar possível à da amostra. Outro factor que pode ser cuidadosamente considerado é a temperatura, pois o potencial é sensível a esta variável, de modo que se torna necessário realizar a sua compensação ou utilizar sistemas termo estabilizados (Ribeiro, 2006).

A potenciometria directa é bastante utilizada para a determinação das mais variadas espécies. Esta técnica não apresenta uma precisão muito grande, entretanto apresenta a vantagem da simplicidade, rapidez, baixo custo e a possibilidade de especificação devido a sua selectividade (Katsuóka 1996).

A potenciometria também pode ser utilizada para a determinação do ponto final de uma titulação. Uma vantagem do acompanhamento da variação do potencial de uma célula electroquímica com a adição de um titulante é o número de informações obtidas sobre o processo da titulação. A curva de titulação é obtida, fazendo-se as medidas de potencial em função do volume adicionado de titulante sobre uma quantidade fixa de titulado. Uma variação de potencial nas proximidades do ponto final é observada, sendo esta dependente da concentração do titulante e do titulado. Existem várias maneiras de determinar o ponto final da titulação. A precisão e a exactidão dependem do método escolhido para este fim.

Os métodos mais comumente empregues são o da bissectriz, da primeira e segunda derivadas e o de Gran.

### 3.1.6. Eléctrodo selectivo do ião fluoreto

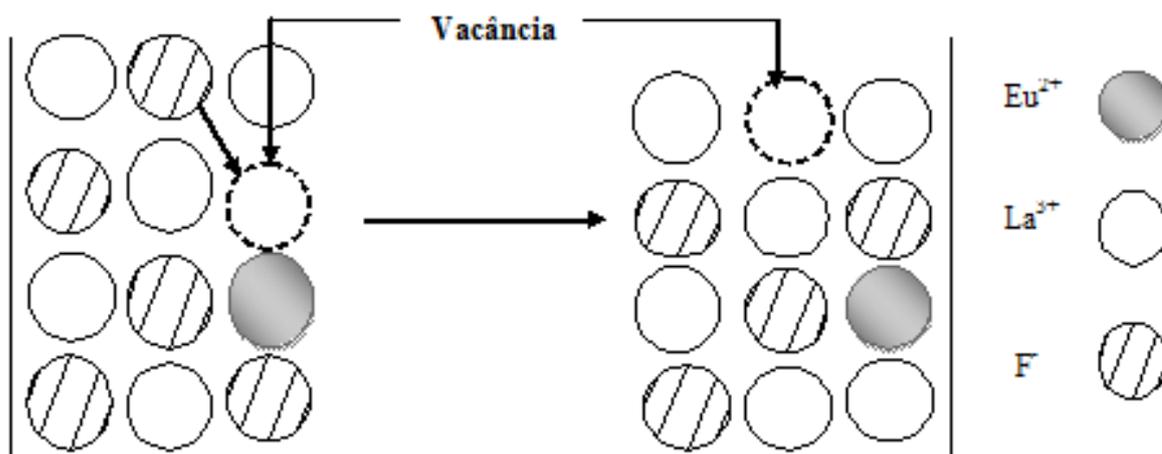
O eléctrodo de fluoreto é um sensor potenciométrico selectivo para este ião. O elemento chave para o eléctrodo de fluoreto é o cristal de fluoreto de lantânio ( $\text{LaF}_3$ ) (Muteto 2010 e Reto et al 2008).

No eléctrodo de fluoreto, a porção activa da membrana (membrana condutora de iões) é constituída por um único cristal  $\text{LaF}_3$ , adicionado de um pouco de európio (II) que baixa a sua resistência eléctrica e facilita o transporte da carga iónica. O cristal de  $\text{LaF}_3$  fica em contacto com uma solução interna de  $\text{NaF}$  0,1M e de  $\text{NaCl}$  0,1M e outra externa. A actividade do ião fluoreto controla o potencial da superfície interna do  $\text{LaF}_3$ , e a do ião cloreto fixa o potencial do eléctrodo interno de referência, de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (Muteto 2010).

A célula electroquímica que incorpora o eléctrodo de membrana de  $\text{LaF}_3$ , pode ser representada por:

**$\text{Ag}|\text{AgCl}, \text{Cl}^-(0,1\text{M}), \text{F}^-(0,1\text{M})|\text{cristal de LaF}_3||\text{Solução em análise} || \text{Eléctrodo de referência}$**

O funcionamento deste eléctrodo baseia-se na adsorção selectiva do ião fluoreto à superfície da membrana do eléctrodo. A condução eléctrica através da membrana é devida exclusivamente á mobilidade do ião fluoreto. Este move-se dentro da rede cristalina por migração, saltando de uma lacuna para outra: quando um ião  $\text{F}^-$  abandona uma posição na rede cristalina, deixa para trás um vazio para o qual outro ião  $\text{F}^-$  pode migrar (figura 9), (Godinho 2005).



**Figura 9:** Migração do ião fluoreto através da rede de  $\text{LaF}_3$  (dopado com  $\text{EuF}_3$ )

Mecanismo de desenvolvimento do potencial através da membrana de fluoreto de lantânio:

$$E_m = K' - 0,0592 \log \left( \text{F}^- \right)_1$$

$$E_{\text{ind}} = E_m + E_{\text{AgCl/Ag}} + E_a$$

$$E_{\text{ind}} = K' - 0,0592 \log(F^-)_1 + E_{\text{AgCl/Ag}} + E_a$$

Se  $K = K' + E_{\text{AgCl/Ag}} + E_a$  então:

$$E_{\text{ind}} = K - 0,0592 \log[F^-] \quad (7)$$

Potencial do eléctrodo de fluoretos

onde:

$E_m$  – potencial da membrana

$E_{\text{in}}$  – potencial do eléctrodo indicador

$K'$  – constante que depende da actividade da solução interna de fluoreto e da mobilidade desta espécie

$E_{\text{AgCl/Ag}}$  – é o potencial do eléctrodo de referência interno

$E_a$  – potencial de assimetria, que é devido a irregularidades na estrutura da membrana cristalina durante a sua preparação, ataques mecânicos e químicos da superfície externa devido a uso e contaminações da superfície, por películas de gordura e outras substâncias adsorvidas.

O único ião que interfere directamente com o eléctrodo de fluoretos é hidroxilo, devido à semelhança entre a carga e o raio dos iões hidroxilo e fluoreto. O mecanismo da interferência ainda não é bem conhecido mas pensa-se que este ião toma o lugar do ião  $F^-$  no cristal de  $LaF_3$ . Este fenómeno regista-se a  $pH > 8$ , ao formar  $La(OH)_3$  sólido provocando o aumento da concentração dos iões fluoreto na solução segundo a equação (Skoog 1998, Godinho 2005 e Muteto 2010):



Para trabalhar com a concentração é necessário ajustar a força iónica. O pH do meio e as espécies catiónicas polivalentes existentes na solução interferem nas determinações potenciométricas (Reto et al. 2008 e Muteto 2010).

Os iões fluoreto formam complexos com os catiões polivalentes, como o cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ) e ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ) diminuindo a quantidade de iões fluoreto livres na solução. A taxa de formação destes complexos depende do pH da solução, da concentração de iões fluoreto e da presença de outros compostos complexantes. A formação de ácido fluorídrico (HF) em condições acídicas reduz a concentração de iões fluoreto em solução. A leitura de pH no intervalo 5-8 evita esta interferência. A presença de um agente complexante mais forte que o fluoreto, como ácido trans 1,2-diaminociclo-hexano-N,N',N' tetracético, um dos componentes da solução tampão, complexa preferencialmente os catiões interferentes e liberta os iões fluoreto em solução. Deste modo, a determinação de fluoretos é sempre efectuada após uma diluição em partes iguais com uma solução tampão e estabilizadora da sua força iónica (Reto et al 2008 e Aluminium Pechiney).

A quantificação do teor de fluoretos na amostra de banho electrolítico foi precedida pela implementação e validação do método potenciométrico.

### 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 esta substância (Fotina 2000).

Em análise volumétrica a reacção pode ser dividida em quatro grupos nomeadamente:

- ✓ Métodos de neutralização (acidimetria e alcalinimetria);
- ✓ Métodos de oxidação-redução;
- ✓ Métodos de precipitação;
- ✓ Métodos de complexação.

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



O método volumétrico é usado dado que durante a fase inicial do arranque das células electrolíticas o banho electrolítico contém teores baixos de trifluoreto de alumínio que conduzem a coexistência

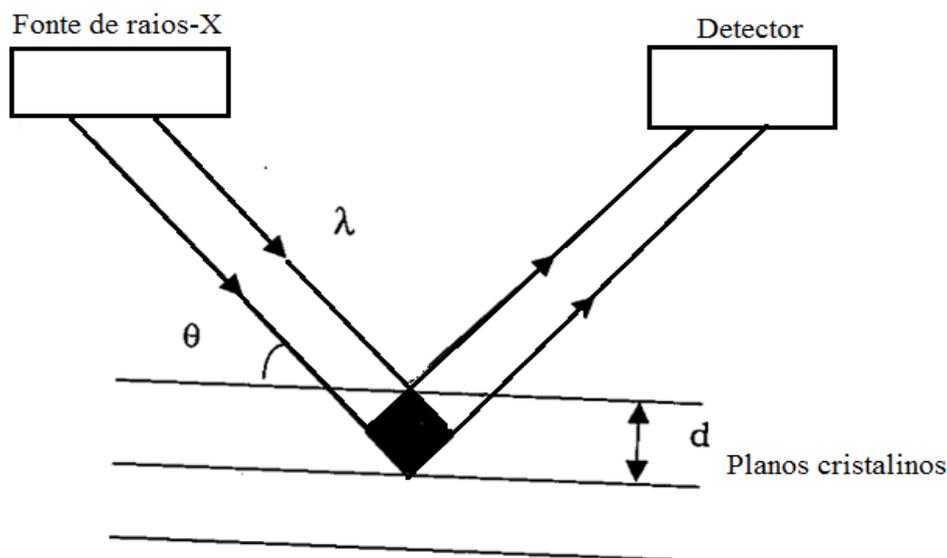
de várias fases cristalinas (fluorite, criolite e criolite cálcica). A amostra contendo estas três fases pode ser analisada por difracção de raios-X só que existe uma sobreposição entre os vários picos destas substâncias o que conduz a um resultado com baixa precisão (Fotine 2000).

### **3.3. MÉTODO DE DIFRACÇÃO 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 (Skoog 1998 e Fotine 200).

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes originando o fenómeno de difracção. A difracção de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (equação 10), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difracção e a distância entre os planos que a originaram (figura 10). Esta é uma técnica não destrutiva e é aplicada a amostras que consistem de material cristalino na forma de pó (Albers 2002).

O método de difracção de raios-X é de longe um método rápido, sendo que a análise é executada em apenas 2 minutos. 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 do banho electrolítico pode ser rapidamente ajustada aumentando a eficiência do processo. Este método possui a desvantagem de ocorrência de interferências dado que a substância não deseja, que esteja presente na amostra, pode absorver o mesmo comprimento de onda que o elemento de interesse.



**Figura 10:** 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 Bargg:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (10)$$

onde:

$n$  é o número de ordem do raio difractado

$\lambda$  é o comprimento de onda dos raios incidentes

$d$  é a distância inter-planar

$\theta$  é o ângulo de difracção incidente

### 3.4. TÉCNICA ANALÍTICA

#### 3.4.1. Técnica analítica empregue para o método volumétrico e potenciométrico

O banho electrolítico, inicialmente contém criolite, trifluoreto de alumínio e fluoreto de cálcio. Ao ser fundida na célula electrolítica estes três compostos reagem para formar quiolite ( $5\text{NaF} \cdot 3\text{AlF}_3$ ) e criolite cálcica ( $\text{AlF}_3, \text{CaF}_2, \text{NaF}$ ). A amostra que chega ao laboratório contém estes três últimos compostos. Um excesso de fluoreto de sódio é adicionado à amostra com base na tabela 2. A amostra é calcinada a  $800^\circ\text{C}$ . O trifluoreto de alumínio presente na quiolite e na criolite cálcica reage a  $800^\circ\text{C}$  com 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 pelo método volumétrico ou pela determinação

potenciométrica utilizando o eléctrodo selectivo de ião fluoreto com tampão de tisab 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 reage (excesso).

**Tabela 2: Quantidades supostas de excesso de fluoreto de alumínio nas amostras de banho electrolítico**

Quantidade suposta de excesso de $AlF_3$ ou excesso de NaF %	Peso da Amostra em gramas $P_F$	Peso de NaF adicionado em gramas B
Contendo até 5%	Cerca de 4,000 g	1,000 g
A partir de 5 a 15%	Cerca de 3,000 g	1,000 g
A partir de 15 a 20%	Cerca de 2,000 g	1,000 g

onde:

- ✓  $P_F$  é o peso da amostra em gramas
- ✓ B é o peso em gramas de NaF adicionado

**A. Procedimentos da técnica do método volumétrico:**

1. Misturou-se vigorosamente as quantidades relevantes de amostra e fluoreto de sódio com uma espátula, num cadinho de platina;
2. Colocou-se o cadinho na mufla pré-programada a  $800^\circ C \pm 10^\circ C$  durante 20 minutos;
3. Retirou-se o cadinho da mufla e deixou-se arrefecer. Depois de arrefecimento triturou-se num almofariz e enxaguou-se com água destilada. Transferiu-se mais tarde para um balão volumétrico de 200 mL;
4. Adicionou-se 100 mL de água destilada;
5. Ferveu-se durante 1 minuto. Deixou-se a solução arrefecer e perpez-se o volume com água destilada;
6. Deixou-se a solução arrefecer durante 1 hora (*Solução A*);
7. Pipetou-se 5 mL do líquido sobrenadante para um balão de erlenmeyer limpo;
8. Adicionou-se aproximadamente 25 mL de água contidos numa proveta graduada;

9. Adicionou-se 1 mL de solução de vermelho de alizarina S usando uma pipeta automática;
10. Neutralizou-se a solução com ácido clorídrico a 0.1N, adicionando gota a gota por meio de uma bureta até que a cor mude para amarelo.
11. Adicionou-se 1 mL da solução tampão  $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$  usando pipeta automática;
12. Titulou-se com nitrato de tório até a cor do indicador mudar de amarelo para cor-de-rosa;

#### **B. Procedimentos da técnica do método potenciométrico**

1. Prosseguiu-se com os procedimentos 1, 2, 3, 4, 5 e 6 A;
2. Tomou-se 1 mL da solução A com micropipeta a partir do líquido sobrenadante, para um balão volumétrico de 200 mL;
3. Completou-se o volume até a marca com água destilada e homogeneizou-se;
4. Tomou-se 20 mL da amostra desta diluição com pipeta de duas marcas para um becker de 50 mL;
5. Adicionou-se 20 mL de tampão de tisab;
6. Controlou-se o valor do pH;
7. Agitou-se a solução continuamente com agitador magnético;
8. Mergulhou-se o eléctrodo selectivo e eléctrodo de referência acoplado na solução;
9. Depois de estar estabilizado, registou-se o valor do potencial;

#### **3.4.2. Técnica analítica empregue para o método de difracção de raios-X**

A técnica para análise das amostras por difracção de raios-X consistiu 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 maneira:

1. Colocou-se a amostra na forma anelar, no carrocel;
2. Iniciou-se o programa “Diffplus”;
3. Analisou-se as amostras;
4. Depois da análise os resultados foram printados automaticamente.

## CAPÍTULO IV. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. AMOSTRAS

Recebeu-se 7 padrões fornecidos pelo laboratório de espectroscopia e 29 amostras de banho electrolítico vindas do Departamento de redução da Mozal.

Os padrões foram analisados pelo método volumétrico e potenciométrico. As amostras vindas do Departamento de redução foram primeiramente analisadas pelo método de difracção de raios-X e, posteriormente pelos métodos volumétrico e potenciométrico. Durante as análises foram utilizados reagentes de grau analítico e água destilada/ desionizada para os últimos 2 métodos.

**Tabela 3: Valores dos padrões certificados pelo laboratório da Aluminium Pechiney - França**

Célula	Unidade (%)
A134	0.57±0.3
B034	4.38±0.3
B024	5.70±0.3
B093	9.60±0.3
A059	10.87±0.3
B025	11.60±0.3
A023	12.53±0.3

### 4.2. EQUIPAMENTO, MATERIAL E REAGENTES

#### 4.2.1. Método volumétrico

##### Equipamento e material

- Mufla: pré-programada a  $800^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ;
- Estufa a  $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Placa de aquecimento
- Balanças analíticas com precisão de 0.0001g
- Exsicador
- Almofariz
- Balões volumétricos de 200 mL – classe A
- Cadinhos de platina (40 mm de diâmetro e 30 mm de altura)

- Espátula
- Cápsulas de pesagem
- Balões de erlenmeyer de 100 mL
- Pipetas de 5 mL – classe A
- Provetas graduadas de 100 mL
- Bureta com graduação de 0.05 mL
- Pequenas garrafas plásticas de boca larga com tampa
- Funil (10 cm de diâmetro)
- Dispensettes (garrafa de vidro pré-calibrada)
- Luvas
- Óculos
- Respirador

Reagentes

- Água milli-Q
- Solução de fluoreto de sódio 0.1N
- Solução de ácido clorídrico 0.1N
- Solução tampão de acetato de sódio a pH 4.5
- Ácido acético
- Ácido cloro-acético
- Solução de vermelho de alizarina “S”
- Hidróxido de sódio
- Solução de nitrato de tório a 0.1N

#### 4.2.2. Método potenciométrico

##### Equipamento e material

- Mufla: pré-programada a  $800^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ;
- Estufa a  $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$
- Placa de aquecimento
  
- Balanças analíticas com precisão de 0.0001g
- Exsicador
- Almofariz
  
- Balões volumétricos de 200 mL – classe A
- Cadinhos de platina (40 mm de diâmetro e 30 mm de altura)
- Espátula
- Cápsulas de pesagem
  
- Balões de erlenmeyer de 100 mL
- Pipeta com duas marcas – classe A
- Provetas graduadas de 100 mL,
- Bureta com graduação de 0.05 mL
  
- Pequenas garrafas plásticas de boca larga com tampa
- Funil (10 cm de diâmetro)
- Dispensettes (garrafa de vidro pré-calibrada)
  
- Luvas
- Óculos
  
- Respirador
  - Tubo de ensaio;
  - Becker;

- Micropipeta: 1000  $\mu$ L;
- Chapa de aquecimento eléctrico: pré-programada a 400 °C;
- pH metro
- Potenciómetro:
  - ✓ Unidade de medição: 0.1 mV;
  - ✓ Equipado com o eléctrodo de referência e eléctrodo específico a fluoreto;
- Banho termostato.

### Reagentes

- a) Solução de fluoreto de sódio, pureza > 99 %, seco a 110 °C
- b) Hidróxido de sódio, pureza > 99.5 %
- c) Cloreto de sódio, pureza > 99.5 %
- d) Ácido 1,2 diamino ciclo-hexano N, N, N', N'-tetra-acético (C.D.T.A.), pureza > 99 %
- e) Ácido acético, 98 %
- f) Amónia, 28 %
- g) Decon

### **4.2.3. Método de difracção de raios-X**

#### **Equipamento e material**

- Prensa hidráulica (HERZOG HTP90)
- Aspirador
- Sistema de ar comprimido
  
- Triturador automático (HERZOG HPMA)
  
- Difractómetro de raios-X (D 5000 MATIC).
- Balança (precisão de 0.01g)
- Pincel de nylon
  
- Molde em forma anelar (51.5 mm de diâmetro)
  
- Copos para trituração

### **4.3. PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE PELO MÉTODO DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X**

1. Marcou-se os compos para a trituração da amostra bem como os moldes anelares com o respectivo número de amostra;
2. Pesou-se  $40.00g \pm 0,5g$  de amostra para os copos de trituração;
3. Triturou-se as amostras com um almofariz até um tamanho mais ou menos regular;
4. Colocou-se as amostras no carrocel do triturador;
5. Selecionou-se o programa apropriado e triturou-se as amostras;
6. Removeu-se as amostras do carrocel;
7. Homogeneizou-se a amostra com uma espátula;
8. Pesou-se 5,00g da amostra numa cápsula de pesagem;
9. Colocou-se um molde anelar na prensa hidráulica. O molde deve estar devidamente identificado;
10. Transferiu-se a amostra para o molde;
11. Programou-se a prensa hidráulica para operar durante 10 segundos a 15 toneladas;
12. Removeu-se o molde com amostra;
13. Limpou-se a prensa hidráulica por meio de um pincel e um aspirador. Foi necessário usar ar comprimido para complementar a limpeza;

### **4.4. CALIBRAÇÃO**

#### **4.4.1. Calibração para o método volumétrico**

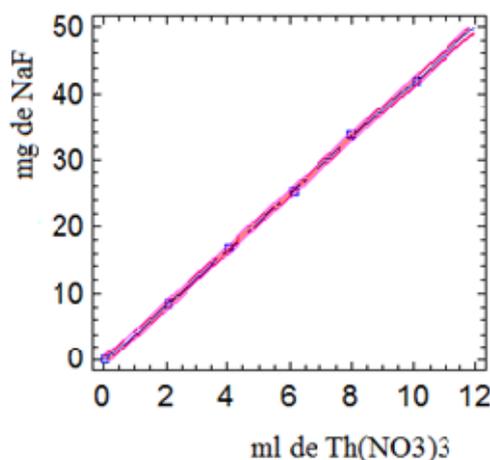
A curva de calibração da figura 11 foi preparada com base numa solução de fluoreto de sódio a 0,1N. Tomou-se quantidades decrescentes desta solução para balões volumétricos de 200 mL de acordo com a tabela 4.

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 e 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 4.

**Tabela 4. Preparação da curva de calibração para análise de fluoreto de sódio pelo método volumétrico**

Solução de NaF a 0.1N tomada (mL)	Peso correspondente de NaF (mg)
0.0	0.0
2.0	8.6
4.0	16.8
6.0	25.2
8.0	33.6
10.0	42.0

1. Tomou-se as quantidades de amostras especificadas na tabela 4 para balões de erlenmeyer de 100 mL.
2. Adicionou-se 25 mL de água destilada;
3. Adicionou-se 1 mL da solução de vermelho de alizarina “S” a 0.05%;
4. Adicionou-se a solução de ácido clorídrico gota a gota (usando uma bureta) até que a cor da solução mude para amarelo;
5. Adicionou-se 1 mL da solução tampão –  $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{CH}_3\text{COOH}$ ;
6. Titulou-se as soluções com de nitrato de tório a 0.1N até a mudança de cor de amarelo para cor-de-rosa;
7. Construiu-se a curva de calibração do volume de nitrato de tório versus massa de fluoreto de sódio figura 11.



$$\text{mg de NaF} = -0.1703 + 4.1849 \cdot \text{mLTh}$$

$$R^2 = 0.9999$$

**Figura 11.** Curva de calibração para análise de fluoreto de sódio por volumetria

#### 4.4.2. Calibração para o método potenciométrico

A curva de calibração da figura 12 foi preparada com base numa solução de fluoreto de sódio desidratado (ver anexo 2.1.) e com a força iónica mantida constante em meio tamponizado (tampão de tisab). Para a desidratação, secou-se vinte gramas do produto na estufa a 110°C, durante duas horas.

Inicialmente preparou-se uma solução mãe de fluoreto de sódio a 1g/L de F<sup>-</sup>. A partir da solução mãe e com base na lei da diluição preparou-se as soluções que constam na tabela 5.

Mediu-se o potencial de cada padrão e da amostra utilizando um potenciómetro, um eléctrodo de referência de prata/cloreto de prata e um eléctrodo de trabalho (eléctrodo selectivo de ião fluoreto)

**Tabela 5. Preparação da curva de calibração para análise de fluoreto de sódio pelo método potenciométrico**

Padrões	Solução de fluoreto (mg/L de F <sup>-</sup> )
1	5.0
2	10.0
3	25.0
4	50.0
5	75.0

##### *1. Limpeza dos eléctrodos*

Limpou-se os eléctrodos no início do dia de acordo com os seguintes procedimentos:

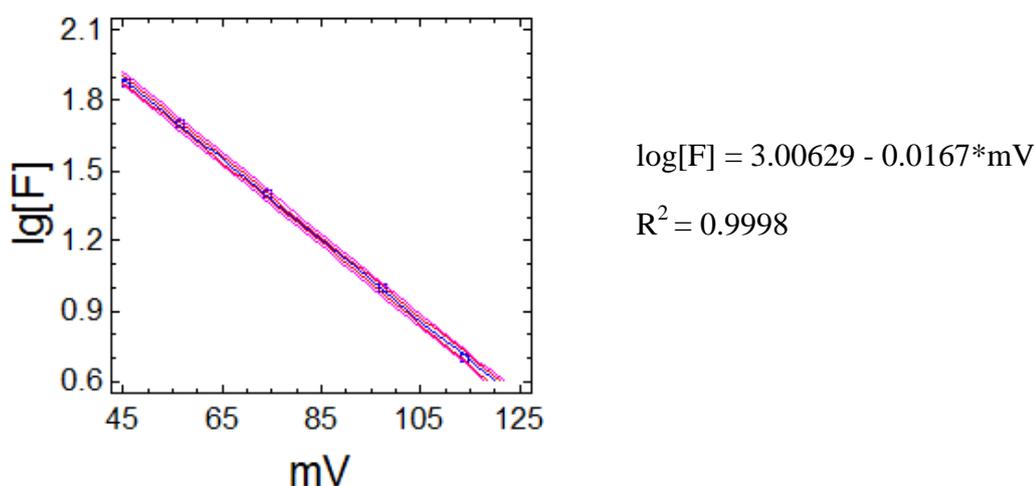
- a) Mergulhou-se os eléctrodos na solução de limpeza (anexo 2.2. n.);
- b) Deixou-se para agitar por 5 minutos;
- c) Enxaguou-se o eléctrodo com água destilada;
- d) Limpou-se o eléctrodo cristal com um tecido específico (blue wypall);

##### *2. Medição*

Num becker alto de 50 mL para cada solução padrão (5 a 75 mg/L de F<sup>-</sup>):

- a) Adicionou-se 20 mL da solução padrão com uma pipeta de duas marcas (começou-se a medição com a solução de concentração mais baixa);

- b) Adicionou-se 20 mL de tampão de tísab;
- c) Controlou-se o valor do pH;
- d) Agitou-se a solução continuamente com agitador magnético;
- e) Mergulhou-se o eléctrodo selectivo e eléctrodo de referência acoplado na solução;
- f) Depois de estar estabilizado, registou-se o valor do potencial;
- g) Entre as medições, lavou-se o eléctrodo em água depois secou-se com um tecido específico para limpeza de eléctrodos;
- h) Desenhou-se a curva de calibração conforme a figura 12.



**Figura 12.** Curva de calibração para análise de fluoreto por potenciometria

As curvas presentes no trabalho foram seleccionadas dentre as várias curvas graficadas. Através destas curvas de calibração pode-se deduzir o teor de fluoreto de sódio existente nas amostras de produção. Por meio de cálculos (indicados nos pontos 4.5.1 e 4.5.2) obtém-se o teor correspondente de trifluoreto de alumínio existente na amostra.

#### 4.5. CÁLCULOS DE TEORES DE TRIFLUORETO DE ALUMÍNIO

Os teores de trifluoreto de alumínio do material de referência e das amostras foram calculados com base nas fórmulas apresentadas nos pontos 4.5.1 e 4.5.2.

##### 4.5.1. Cálculos pelo método volumétrico

A quantidade total em mg de fluoreto de sódio remanescente (Q) na solução é calculada pela fórmula:

$$Q(\text{mg}) = \frac{M \cdot 200}{1000 \cdot \text{VPE}} \quad (11)$$

$$M = A \cdot Th + Y \quad (12)$$

onde:

200 é o volume em mililitros de solução preparada

1000 é o factor de conversão de mililitros a litros

A é o declive da curva de calibração

Y é a intersecção

VPE é volume da amostra (5 mL)

Th é volume em mL de nitrato de tório usado na titulação

M é a massa de NaF remanescente na alíquota (em mg)

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

$$\text{Excesso NaF (\%)} = \frac{100 \cdot (Q - B)}{P_F} \quad (13)$$

onde:

B é a quantidade adicionada de fluoreto de sódio em miligramas

Q é a quantidade total em miligramas de fluoreto de sódio remanescente

$P_F$  é a quantidade de amostra em miligramas

Se a quantidade de fluoreto de sódio calculada (Q) for menor do que a quantidade adicionada (B), então a amostra contém um excesso de trifluoreto de alumínio.

$$\text{Excesso AlF}_3 (\%) = \frac{100 \cdot (B - Q)}{1.5 \cdot P_F} \quad (14)$$

onde:

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

#### 4.5.2. Cálculos pelo método potenciométrico

O fluoreto contido é calculado por calibração externa com base na seguinte equação:

$$\text{Log}[F] = a \cdot \text{mV} + b \quad (15)$$

Para determinar Q (quantidade total de fluoreto de sódio remanescente na solução em gramas), efectua-se os seguintes cálculos:

$$Q = \frac{F}{1000} \cdot \frac{M(\text{NaF})}{M(\text{F})} \cdot V_a \cdot F_d \quad (16)$$

Onde:

F é a concentração de fluoreto obtida a partir da linha recta da calibração em mg/L.

Mr(NaF) é a massa molecular de NaF (Mr(NaF) = 42 g/mol)

Ar(F) é a massa atómica de F (Ar(F) = 19 g/mol)

F<sub>d</sub> é o factor de diluição (F<sub>d</sub> = 200)

V<sub>a</sub> é o volume da solução A (V<sub>a</sub> = 0.200 L)

Depois da simplificação:  $Q = \frac{F}{1000} \cdot \frac{42}{19} \cdot 0.2 \cdot 200$  (17)

O excesso de trifluoreto de alumínio (AlF<sub>3</sub>) ou de fluoreto de sódio (NaF) contido é obtido pelas fórmulas:

Se **Q > B**, a amostra contém excesso de NaF:

$$\text{Excesso NaF (\%)} = \frac{(Q - B)}{P_F} \cdot 100 \quad (18)$$

onde:

- ✓ B é o peso de NaF adicionado em gramas (tabela 2).
- ✓ P<sub>F</sub> é o peso de amostra em gramas (tabela 2).

Se **Q < B**, a amostra contém excesso de AlF<sub>3</sub>

$$\text{Excesso de AlF}_3 (\%) = \frac{(B - Q)}{1.5 \cdot P_F} \cdot 100 \quad (19)$$

onde:

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

## CAPÍTULO V. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E RESPECTIVO TRATAMENTO ESTATÍSTICO

Os resultados apresentados nas tabelas 6 e 7 correspondem a 7 amostras seleccionadas dos padrões e nas tabelas 10 e 11 correspondem a 29 amostras seleccionadas de 29 células electrolíticas monitoradas num período de 14 semanas (Setembro a Dezembro de 2011) respectivamente. O estudo foi efectuado nos laboratórios pertencentes à Mozal S.A.R.L.

São apresentados os resultados dos teores de trifluoreto de alumínio obtidos pelos métodos volumétrico e potenciométrico em três réplicas de cada amostra com o respectivo intervalo de confiança a um nível de confiança de 95%. Os teores de quiolite e fluorite fornecidos por difracção de raios-X e os teores de fluoreto de cálcio determinados por fluorescência de raios-X são também apresentados na tabela 12.

Nestas tabelas são indicadas as médias, desvio-padrão, %RSD e IC calculados para cada determinação química usando-se os pacotes estatísticos SGWIN\_2. 0. e EXCEL.

**Tabela 6. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por volumetria na análise de 7 padrões de banho electrolítico**

Célula	Réplicas (conc. $\text{AlF}_3$ em %)			$\bar{x}$	s	%RSD	IC
A134	0.59	0.46	0.59	0.55	0.08	14.55	0.55±0.15
B034	4.36	4.50	4.50	4.45	0.08	1.80	4.45±0.15
B024	6.37	6.56	6.56	6.50	0.11	1.69	6.50±0.20
B093	10.09	9.72	9.72	9.84	0.21	2.13	9.84±0.39
A059	10.84	10.84	11.02	10.90	0.10	0.92	10.90±0.18
B025	11.96	11.58	11.77	11.77	0.19	1.61	11.77±0.35
A023	12.70	12.52	12.52	12.58	0.10	0.86	12.58±0.18

$\bar{x}$  - média amostral dos teores do padrão; s - desvio padrão; %RSD - percentagem do desvio padrão relativo; IC - intervalo de confiança

**Tabela 7. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por potenciometria na análise de 7 padrões de banho electrolítico**

Célula	Réplicas (conc. $\text{AlF}_3$ em %)			$\bar{x}$	s	%RSD	IC
A134	0.56	0.55	0.56	0.56	0.01	1.78	0.56±0.02
B034	4.22	4.12	4.26	4.20	0.07	1.67	4.20±0.13
B024	5.94	5.75	6.00	5.90	0.13	2.20	5.90±0.24
B093	9.49	9.39	9.49	9.49	0.10	1.05	9.49±0.18
A059	10.70	10.66	10.83	10.73	0.09	0.84	10.73±0.17
B025	11.01	11.09	11.18	11.09	0.09	0.81	11.09±0.17
A023	12.42	12.46	12.50	12.46	0.04	0.32	12.46±0.07

$\bar{x}$  - média amostral dos teores do padrão; s - desvio padrão; %RSD - percentagem do desvio padrão relativo; IC - intervalo de confiança

**Tabela 8: Resultados de erros relativos obtidos por potenciometria e volumetria na análise de 7 padrões de banho electrolítico**

Célula	$x_t$ (conc. $\text{AlF}_3$ em %)	Volumetria		Potenciometria	
		$\bar{x}$ (conc. $\text{AlF}_3$ em %)	Er (%)	$\bar{x}$ (conc. $\text{AlF}_3$ em %)	Er (%)
A134	0.57	0.55	3.51	0.56	1.75
B034	4.38	4.45	1.60	4.20	4.11
B024	5.70	5.50	3.51	5.90	3.51
B093	9.60	9.84	2.50	9.49	1.15
A059	10.87	10.90	0.28	10.73	1.29
B025	11.60	11.77	1.47	11.09	4.66
A023	12.53	12.58	0.40	12.46	0.46

$x_t$  - valor médio certificado do padrão,  $\bar{x}$  - média amostral dos teores do padrão, Er - erro relativo

**Tabela 9: Valores de limites de detecção e quantificação obtidos por volumetria e por potenciometria**

Métodos	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
Volumetria	0.03	0.11
Potenciometria	0.01	0.04

LD - limite de detecção, LQ - limite de quantificação

**Tabela 10. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por volumetria na análise de 29 amostras de banho electrolítico**

Célula	Réplicas (conc. AlF <sub>3</sub> em %)			$\bar{x}$	s	%RSD	IC
C073	6.88	6.74	6.88	6.83	0.08	1.17	6.83±0.15
C078	9.53	9.67	9.67	9.62	0.08	0.83	9.62±0.15
C109	4.36	4.50	4.64	4.50	0.14	3.11	4.50±0.26
C112	6.74	6.60	6.60	6.65	0.08	1.20	6.65±0.15
C121	14.97	15.11	15.11	15.06	0.08	0.53	15.06±0.15
C122	10.50	10.64	10.64	10.59	0.08	0.76	10.59±0.15
C123	10.08	10.22	10.08	10.13	0.08	0.79	10.13±0.15
C124	8.55	8.41	8.41	8.46	0.08	0.95	8.46±0.15
C125	11.62	11.62	11.76	11.67	0.08	0.69	11.67±0.15
C126	8.83	8.98	8.69	8.83	0.15	1.70	8.83±0.28
C127	10.64	10.78	10.78	10.73	0.08	0.75	10.73±0.15
C128	12.18	12.18	12.32	12.23	0.08	0.65	12.23±0.15
C129	12.32	12.46	12.32	12.37	0.08	0.65	12.37±0.15
C130	8.13	8.27	8.27	8.22	0.08	0.97	8.22±0.15
C131	9.81	9.67	9.81	9.76	0.08	0.82	9.76±0.15
C132	9.94	9.81	9.81	9.85	0.08	0.81	9.85±0.15
C142	11.62	11.48	11.48	11.53	0.08	0.69	11.53±0.15
B013	10.64	10.50	10.50	10.55	0.08	0.76	10.55±0.15
B014	11.76	11.62	11.76	11.71	0.08	0.68	11.71±0.15
B015	10.36	10.36	10.50	10.41	0.08	0.77	10.41±0.15
B016	9.53	9.39	9.39	9.44	0.08	0.85	9.44±0.15
B017	11.06	10.92	10.92	10.97	0.08	0.73	10.97±0.15
B018	12.60	12.32	12.46	12.46	0.14	1.12	12.46±0.26
B019	11.90	11.76	11.90	11.85	0.08	0.68	11.85±0.15
B020	12.46	12.32	12.46	12.41	0.08	0.64	12.41±0.15
B021	12.87	12.87	13.01	12.92	0.08	0.62	12.92±0.15
B022	9.67	9.81	9.67	9.72	0.08	0.82	9.72±0.15
B023	11.20	11.06	11.06	11.11	0.08	0.72	11.11±0.15
B024	8.27	8.41	8.13	8.27	0.14	1.67	8.27±0.26

$\bar{x}$  - média amostral dos teores do trifluoreto de alumínio; s - desvio padrão; %RSD - percentagem do desvio padrão relativo; IC - intervalo de confiança

**Tabela 11. Teores de trifluoreto de alumínio obtidos por potenciometria na análise de 29 amostras de banho electrolítico**

Célula	Réplicas (Conc. AlF <sub>3</sub> em %)			$\bar{x}$	s	%RSD	IC
C073	7.08	6.97	7.00	7.02	0.06	0.85	7.02±0.11
C078	8.94	9.03	9.06	9.01	0.07	0.78	9.01±0.13
C109	4.55	4.59	4.36	4.50	0.12	2.67	4.50±0.22
C112	6.27	6.59	6.39	6.42	0.16	2.49	6.42±0.36
C121	14.18	14.14	14.15	14.16	0.02	0.14	14.16±0.04
C122	10.22	10.27	10.19	10.23	0.04	0.39	10.23±0.07
C123	10.14	10.19	9.98	10.10	0.11	1.09	10.10±0.20
C124	8.72	8.67	8.57	8.65	0.08	0.92	8.65±0.15
C125	11.46	11.55	11.47	11.49	0.05	0.44	11.49±0.09
C126	8.70	8.60	8.76	8.69	0.08	0.92	8.69±0.15
C127	10.72	10.62	10.81	10.72	0.10	0.93	10.72±0.18
C128	11.20	11.14	11.09	11.14	0.06	0.54	11.14±0.11
C129	11.39	11.51	11.49	11.46	0.06	0.52	11.46±0.11
C130	8.22	8.10	8.13	8.15	0.06	0.74	8.15±0.11
C131	9.17	9.11	9.23	9.17	0.06	0.64	9.17±0.11
C132	9.43	9.48	9.46	9.46	0.03	0.32	9.46±0.06
C142	11.32	11.28	11.26	11.29	0.03	0.27	11.29±0.06
B013	10.58	10.55	10.53	10.55	0.03	0.28	10.55±0.06
B014	11.72	11.76	11.72	11.73	0.02	0.17	11.73±0.04
B015	10.87	10.83	10.78	10.83	0.05	0.46	10.83±0.09
B016	9.70	9.67	9.65	9.67	0.03	0.31	9.67±0.06
B017	10.94	10.90	10.90	10.91	0.02	0.18	10.91±0.04
B018	12.78	12.72	12.75	12.75	0.03	0.24	12.75±0.06
B019	11.76	11.79	11.74	11.76	0.03	0.26	11.76±0.06
B020	12.51	12.51	12.46	12.49	0.03	0.24	12.49±0.06
B021	12.75	12.74	12.77	12.75	0.02	0.17	12.75±0.04
B022	10.01	9.96	9.94	9.97	0.04	0.40	9.97±0.07
B023	11.30	11.24	11.30	11.28	0.03	0.27	11.28±0.06
B024	8.38	8.35	8.29	8.34	0.06	0.72	8.34±0.11

$\bar{x}$  - média amostral dos teores do trifluoreto de alumínio; s – desvio padrão; %RSD – percentagem do desvio padrão relativo; IC – intervalo de confiança

**Tabela 12. Apresentação dos resultados obtidos por difracção de raios-X, volumetria e potencimetria na análise de 29 amostras de banho electrolítico**

Célula	Quiolite por DRX (%)	CaF <sub>2</sub> por FRX (%)	AlF <sub>3</sub> por DRX (%)	AlF <sub>3</sub> por Volumetria (%)	AlF <sub>3</sub> por Potencimetria (%)
C073	2.79	5.58	6.78	6.83	7.02
C078	5.30	5.90	9.53	9.62	9.01
C109	0.40	3.49	4.34	4.50	4.50
C112	2.62	5.49	6.56	6.65	6.42
C121	10.97	5.68	15.04	15.06	14.16
C122	6.64	5.47	10.56	10.59	10.23
C123	6.24	5.54	10.21	10.13	10.10
C124	4.67	5.13	8.35	8.46	8.65
C125	8.01	5.46	11.92	11.67	11.49
C126	4.61	5.80	8.77	8.83	8.69
C127	6.81	5.68	10.88	10.73	10.72
C128	8.37	5.55	12.35	12.23	11.14
C129	8.34	5.74	12.45	12.37	11.46
C130	4.40	5.16	8.10	8.22	8.15
C131	5.57	5.78	9.72	9.76	9.17
C132	5.51	5.81	9.68	9.85	9.46
C142	7.31	5.49	11.24	11.53	11.29
B013	6.26	5.76	10.39	10.55	10.55
B014	7.73	5.76	11.79	11.71	11.73
B015	5.95	5.87	10.16	10.41	10.83
B016	5.01	6.06	9.35	9.44	9.67
B017	6.68	5.79	10.83	10.97	10.91
B018	8.46	5.64	12.51	12.46	12.75
B019	7.70	5.56	11.69	11.85	11.76
B020	8.05	5.97	12.33	12.41	12.49
B021	8.35	6.24	12.82	12.92	12.75

**(Continuação)**

Célula	Quiolite por DRX (%)	CaF <sub>2</sub> por FRX (%)	AlF <sub>3</sub> por DRX (%)	AlF <sub>3</sub> por Volumetria (%)	AlF <sub>3</sub> por Potenciometria (%)
B022	5.73	5.72	9.83	9.72	9.97
B023	6.86	5.87	11.07	11.11	11.28
B024	4.28	5.54	8.25	8.27	8.34

**5.1.1. Validação do método potenciométrico**

Validou-se o método potenciométrico através do cálculo dos erros relativos na análise dos padrões (tabela 8). De acordo com a tabela verifica-se que o erro foi muito bom, variando entre 0.46 e 4.66%.

Comparou-se o método volumétrico e potenciométrico para ver se há ou não diferença significativa entre os resultados obtidos pelos dois métodos, na análise de 29 amostras de produção (de banho electrolítico) aplicando-se o teste t emparelhado descrito no anexo II-v.

De acordo com a formulação das seguintes hipóteses:

Hipótese nula  $\mathbf{H}_0$ :  $\bar{\chi}_d = 0$  (não há diferença significativa entre os valores médios obtidos por volumetria e potenciometria)

Hipótese alternativa  $\mathbf{H}_1$ :  $\bar{\chi}_d \neq 0$  (há diferença significativa entre os valores médios obtidos por volumetria e potenciometria)

Critério:

Se  $t_{\text{calc}} < t_{\text{crit}}$ , aceita-se a hipótese nula  $H_0$

Se  $t_{\text{calc}} > t_{\text{crit}}$ , rejeita-se a hipótese nula  $H_0$

O  $t_{\text{crit}}$  (t crítico) é um valor tabelado, a um nível de confiança de 95% ( $t_{\text{crit}(p=0.05, v=28, 2T)} = 2.04$ ).

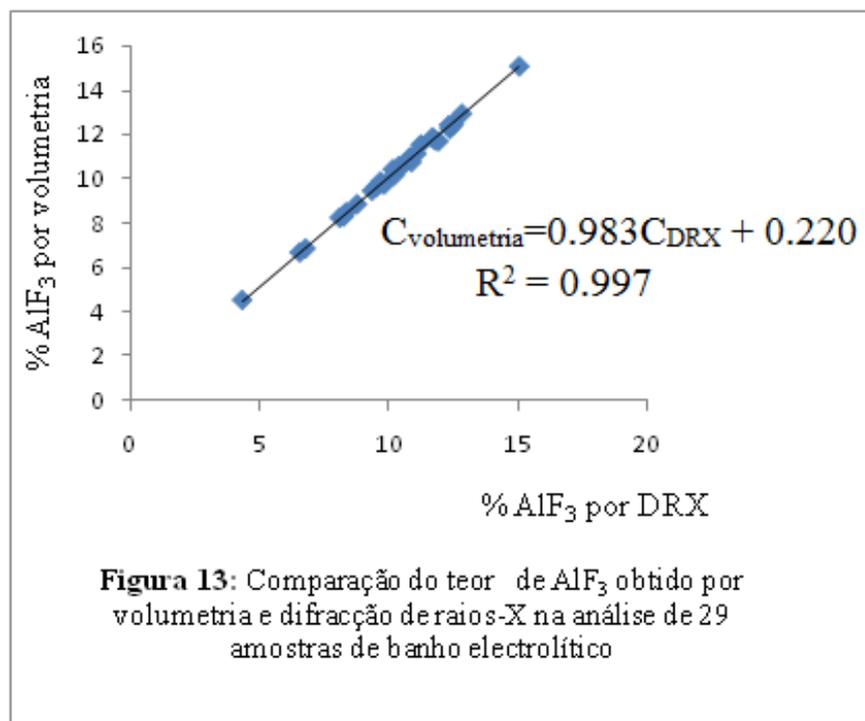
**Tabela 13. Comparação dos resultados obtidos por potencimetria e volumetria na análise de 29 amostras de banho electrolítico**

Célula	AlF <sub>3</sub> por Volumetria	AlF <sub>3</sub> por Potencimetria	Diferença	$t_{calc} = \frac{\bar{x}_d \sqrt{n}}{S_d}$	Observação
C073	6.83	7.02	-0.19	2.09 <sub>7</sub>	$t_{calc} > t_{crit}$
C078	9.62	9.01	0.61		
C109	4.50	4.50	0		
C112	6.65	6.42	0.23		
C121	15.06	14.16	0.9		
C122	10.59	10.23	0.36		
C123	10.13	10.10	0.03		
C124	8.46	8.65	-0.19		
C125	11.67	11.49	0.18		
C126	8.83	8.69	0.14		
C127	10.73	10.72	0.01		
C128	12.23	11.14	1.09		
C129	12.37	11.46	0.91		
C130	8.22	8.15	0.07		
C131	9.76	9.17	0.59		
C132	9.85	9.46	0.39		
C142	11.53	11.29	0.24		
B013	10.55	10.55	0		
B014	11.71	11.73	-0.02		
B015	10.41	10.83	-0.42		
B016	9.44	9.67	-0.23		
B017	10.97	10.91	0.06		
B018	12.46	12.75	-0.29		
B019	11.85	11.76	0.09		
B020	12.41	12.49	-0.08		
B021	12.92	12.75	0.17		
B022	9.72	9.97	-0.25		
B023	11.11	11.28	-0.17		
B024	8.27	8.34	-0.07		

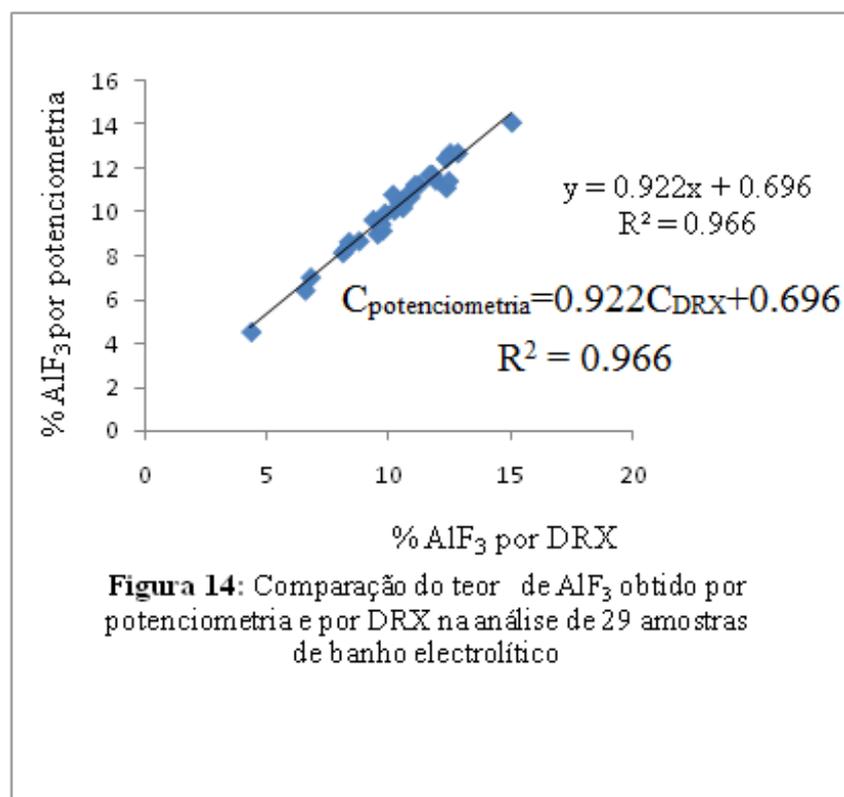
$t_{calc}$  - t calculado,  $\bar{x}_d$  - média da diferença,  $S_d$  - desvio das diferença,  $n$  - número de amostras analisadas

Dado que o valor de t-calculado é maior que o valor de t-crítico, rejeita-se a hipótese nula, ou seja há diferença significativa entre os resultados médios obtidos por método potenciométrico proposto e o método volumétrico ao nível de confiança de 95%.

As figuras 13 e 14 mostram graficamente o teor médio de trifluoreto de alumínio determinado por volumetria e potenciometria em função do teor médio de trifluoreto de alumínio obtido por difracção de raios-X (tabela 12) respectivamente.



$C_{\text{volumetria}}$  – teor de excesso de  $\text{AlF}_3$  obtido por volumetria,  $C_{\text{DRX}}$  – teor de excesso de  $\text{AlF}_3$  obtido por difracção de raios-X



$C_{\text{volumetria}}$  – teor de excesso de  $\text{AlF}_3$  obtido por volumetria,  $C_{\text{DRX}}$  – teor de excesso de  $\text{AlF}_3$  obtido por difracção de raios-X

## 5.2. DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

### ❖ Calibração

Pode-se observar a partir da figura 12 que a função ( $E=f(\lg[F^-])$ ) da calibração dos fluoretos apresenta uma boa correlação no intervalo entre 5.0 e 75.0 mg/L de  $F^-$ . Essa função é linear,  $R^2 = 0.9998$ .

O limite de detecção (0.01 mg/L) e o limite de quantificação (0.04 mg/L) permitem a análise de trifluoreto de alumínio nas amostras de banho electrolítico, dado que as amostras analisadas têm concentrações acima destes limites.

Apesar do método volumétrico apresentar melhor correlação ( $R^2 = 0.9999$ , figura 11) em relação ao método potenciométrico apresenta, porém altos limites de detecção (0.03 mg/L) e de quantificação (0.11).

### ❖ Padrões

#### Precisão

Os resultados obtidos para os teores de trifluoreto de alumínio nos padrões sugerem que a precisão para os dois métodos foi muito boa (tabelas 6 e 7), com valores de %RSD variando de 0.86 – 2.13% para volumetria (excepto na amostra A134 com 14.55%) e 0.32 – 2.20 para potenciometria.

#### Exactidão

A exactidão dos métodos foi avaliada através de cálculos dos erros relativos de cada amostra do padrão e dos resultados obtidos (tabela 8) verifica-se que ela foi muito boa, com erros relativos variando entre 0.28 e 3.51% para volumetria e 0.46 e 4.66% para potenciometria.

### ❖ Amostras

#### Precisão

Os resultados obtidos nas amostras demonstram que a precisão para estes métodos foi muito boa, com %RSD variando de 0.53 – 3.11% para o método volumétrico (tabela 10) e 0.14 – 2.67 para o método potenciométrico (tabela 11).

❖ **Teste t emparelhado**

Aplicado o teste t emparelhado para a comparação dos resultados obtidos pelos métodos volumétrico e potenciométrico, ao nível de confiança de 95%, verificou-se que existe uma diferença significativa entre os teores médios de  $\text{AlF}_3$  obtidos.

Com base nas figuras 13 e 14 nota-se que existe uma pequena diferença entre os resultados de trifluoreto de alumínio obtidos pelos métodos volumétrico e potenciométrico. O coeficiente de correlação é mais elevado para o método volumétrico ( $R^2 = 0.997$ ) enquanto que para o método potenciométrico corresponde a 0.966.

## CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

### 6.1. CONCLUSÕES

Após apresentação dos procedimentos efectuados e dos resultados obtidos pelos métodos em estudo na determinação de trifluoreto de alumínio em amostras de banho electrolítico são válidas as seguintes conclusões:

- O emprego da potenciometria directa utilizando o eléctrodo selectivo de ião fluoreto na análise de banho electrolítico tornou possível a medida da actividade de iões fluoreto, sendo necessário apenas uma etapa de pré-diluição ou dissolução de amostras sólidas, seguida do ajuste do valor do pH e força iónica;
- Na comparação dos resultados obtidos pelo método volumétrico e potenciometria directa aplicando-se o teste t emparelhado, constatou-se que houve diferença significativa entre os valores médios obtidos a um nível de confiança de 95%. Contudo, dado que os erros relativos obtidos pelo método potenciométrico estão entre 0.46 e 4.66%, este método pode ser empregue para determinação do excesso de trifluoreto de alumínio em amostras de banho electrolítico no controlo do processo de produção de alumínio.
- Relacionando-se os resultados obtidos pela volumetria e potenciometria com os obtidos pela difracção de raios-X, constatou-se que existe melhor correlação para o método volumétrico ( $R^2 = 0.997$ ) enquanto que o método potenciométrico corresponde a 0.966.

## 6.2. RECOMENDAÇÕES

Das conclusões obtidas reflecte-se uma diferença entre os valores obtidos pelos métodos. Embora o método volumétrico de apresente melhores resultados, propõe-se o emprego da potenciometria directa como um procedimento rotineiro na análise de banho electrolítico para o controlo do processo de produção de alumínio, devido às seguintes vantagens:

- ✓ Não envolve riscos de saúde, garantindo a segurança no seu manuseio;
- ✓ Não afecta a solução estudada
- ✓ Permite uma análise rápida e reprodutível
- ✓ É simples e de fácil manuseio
- ✓ Tem a possibilidade de especificação devido à sua selectividade

Recomenda-se que se faça um treinamento ao pessoal do laboratório de Wet Chemistry da Mozal para o manuseio do método potenciométrico, com vista a garantir a aquisição de melhores resultados.

## BIBLIOGRAFIA

ALBERS, A. F. MELCHIADES, F. G. MACHADO, R. BALDO, J. B. BOSCHI, A. O. (2002). *Um método simples de caracterização de argilominerais por difracção de raios-X*. pp 34-35. Universidade do Vale do Paraíba, UNIVAP, Brasil.

Aluminium Pechiney. (2005) *AP35 Conversion Project. Mozal Smelter. Laboratory Analysis Methods, Pot Bath. Fluorides Excess* – Chemical Method Specification;

BACCAN, N. *et al.* (1979). *Química Analítica Quantitativa elementar*. 1ª edição. pp 8-21. São Paulo. Editora Edgard Blucher;

BATISTA, J. C. (2000). *A Natural Resource Cluster Development Strategy: The Case of Bauxite in the North of Brazil*. Projecto Cepal/IDRC. Referência: 98-8755-01(50391). pp 10-16;

CANÊDO, P. L. e DOS SANTOS, H. I. (s/ano). *Viabilidade Sócio – Ambiental da Reciclagem do Alumínio: Estudo de Caso da “Alumínios KADOCH”, em Aparecida de Goiânia –Goiás;*

DE OLIVEIRA, R. R. (2011). *Avaliação de Tensão em Alumínio 7050 Conformado Pelo Processo Peen Forming*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, São Paulo;

DE SOUZA, W. B. (2008). *Estudo da Adição de Lama de Bauxita em Polímero de Poli (Metacrilato de Metila) Por Meio de Polimerização em Casting*. pp. 16-18;

DO PRADO, U. S. (2008). *Nova Alternativa para Reaproveitamento do Resíduo Perigoso Gerado na Produção do Alumínio Primário (SPL): Obtenção de Vidros Opacos e Fritas*. Pp. 4-14. Universidade de São Paulo, Brasil;

DURANT, A. e BOWDEN, D. (2005). *Projecto Mozal. Layout-Pangoli*. Maputo. pp 3-12;

ESCOBAR, E. M. (2004). *Determinação Simultânea, em linha, da Concentração de Soda Cáustica e de Alumina em Solução de Aluminato de Sódio do Processo Bayer de produção de Óxido de Alumínio*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil;

FILHO, Silva. ALVES, M., DA MOTTA, M. (2007). *Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas*. *Revista Matéria*. vol.12 no.2. pp 321-324. Acedido em 07 de Janeiro de 2012, em <http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10888/>;

FOTINE, P. A. (2000). *Avaliação do limite de detecção do método de difracção de raios-X na determinação do trifluoreto de alumínio em amostras de uma solução electrolítica. Trabalho de Licenciatura*. Departamento de Química. Faculdade de Ciências. UEM. Maputo. pp 1, 6-15;

GODINHO, M. I. C. C. (2005). *Análise Instrumental II*. Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa. pp 26-47.

GOMES, L. F. (2004). *Uso de um misturador-decantador na purificação de tório proveniente do hidróxido de tório bruto*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Acedido em 16 de Setembro de 2011, em [http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Luciano%20Ferroni%20Gomes\\_M.pdf](http://pelicano.ipen.br/PosG30/TextoCompleto/Luciano%20Ferroni%20Gomes_M.pdf);

GUSBERT, V. (2007). *Modelamento Matemático Magnetohidrodinâmico em Cubas de Redução de Alumínio*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Acedido em 11 de Janeiro 2012, em <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/11958/000618791.pdf?sequence=1>;

KATSUÓKA, L. (1996). *Agentes Complexantes no Controle Analítico de Traços de Fluoreto por Eléctrodo Íon-Seletivo*. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo, Brasil;

Kin, F. D. (1996). *Manual de estatística aplicada à química analítica*. Departamento de Química. Faculdade de Ciências. UEM. Maputo. pp. 24-28, 40, 42,47-48;

LIMA, J. F. (1985). *Eléctrodos selectivos de iões com suporte de resina condutora. Dissertação para Doutoramento*. Universidade de Porto, Porto;

MASSOLA, C. P. (2008). *Flotação reversa da bauxita de Mirai, MG. Dissertação*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo;

MEI, C. et al. (2001). *Simulation and Optimization of Furnaces and Kilns for Nonferrous Metallurgical Engineering*. pp 128-129. Metallurgical Industry press. Central South University, China;

MIDEA, L. G. (2009). *Análise económica financeira comparativa da autoprodução directa ou conectada no SIN – estudo de caso*. Dissertação. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo;

- MILLER, N. J. e MILLER, N. J. (2002). *Estadística Y Quimiometría para Química Analítica*. 4ª edición. pp 22-33. Madrid. Editora Isabel Capella;
- MUTETO, P. V. (2010). *Desenvolvimento de um Sensor de Massa para quantificar o ião Fluoreto*. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro, Portugal;
- RETO, M. F., Maria E. F. e ALMEIDA, C. M. M. (2008). *Teor de Fluoretos em Infusões de Chá Verde (Camellia sinensis)*. Quim. Nova. Vol. 31, No. 2. pp 317-320. Universidade de Lisboa, Portugal;
- RIBEIRO, P. J. F. (2006). *Desenvolvimento de um Sensor Potenciométrico para Ibuprofeno*. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Brasil. Acedido em 06 de Novembro de 2011, em <http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtls000404270.pdf>;
- SENEDA, J. A. (2006). *Separação e Recuperação de chumbo-208 dos Resíduos de Tório e Terras Raras Geradas na Unidade Piloto de Purificação de Nitrato de Tório*. Tese de Doutoramento. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SKOOG, et al. (1998). *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª edição. pp 26-39.
- SKOOG, et al. (1995) *Fundamentos de Química Analítica*. 8ª edição Norte Americana. Pp 554-558;
- SOARES, F. M. e OLIVEIRA, R. C. L. (2010). *Learning and Nonlinear Models (L&NLM) – Journal of the Brazilian Neural Network Society*. Vol. 8. Iss. 1. pp. 41-51.;
- SYRACUSE RESEARCH CORPORATION. (1999). *Toxicological Profile for Aluminum*. pp 173-182. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, USA;
- VOGEL. (2000). *Análise Química Quantitativa*. 6ª edição. pp 284-293. Editora LTC;
- WELLS, R. B. e ABRETON, P. D. (1997). *Mozal Smelter Project*. Maputo Mozambique. Enviromental Impact Report. Pretoria. Pp 11-15.

## **ANEXOS**

## ANEXO I - PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

### 1. MÉTODO VOLUMÉTRICO

#### a. Solução de fluoreto de sódio (NaF) a 0.1N

Solução de NaF 0.1N para a curva de calibração: Pesou-se 4.2 g de NaF seco (a 110 °C) e frio num balão volumétrico de 100 mL, dissolveu-se agitando o balão. Perfez-se o volume com água destilada.

#### b. Solução tampão

Num balão volumétrico de 1000 mL, dissolveu-se 94.5 g de ácido-cloro acético e 20.0 g de hidróxido de sódio com água. Arrefeceu-se a solução e depois perfez-se até ao menisco.

#### c. Vermelho de alizarina “S” [C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>7</sub>S]

Vermelho de alizarina “S” (500 mg/L): Num becker de 1000 mL, pesou-se 500 mg de vermelho de alizarina “S” em pó. Adicionou-se 1000 mL de água, dissolveu-se alizarina usando agitador magnético. Transferiu-se a solução preparada para uma garrafa que está acoplada a uma pipeta automática.

#### d. Nitrato de tório tetra hidratado [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O] a 0.1N

Solução de nitrato de tório 0.1N: Secou-se nitrato de tório no forno pré-programado a 105 °C ± 5 °C durante 4 horas. Dissolveu-se num balão volumétrico de 1000 mL 13.803 g de nitrato de tório seco com 400 mL de água destilada morna. Depois de dissolvido perfez-se o volume até ao menisco com água destilada e agitou-se bem.

#### e. Solução de ácido clorídrico a 0.1N

Pipetou-se 11.40mL de ácido clorídrico (32%) para um balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 100 mL de água. Perfez-se o volume até ao menisco com água destilada.

## 2. MÉTODO POTENCIOMÉTRICO

### 2.1. SOLUÇÃO PADRÃO

Usou-se NaF desidratado; para este fim, secou-se vinte gramas do produto na estufa a 110 °C por 2 horas.

**f. Solução de fluoreto – solução a 1 g/L de F<sup>-</sup>**

- ✓ Dissolveu-se 1.105 g de fluoreto de sódio num balão volumétrico de 500 mL contendo cerca de 250 mL de água;
- ✓ Homogeneizou-se e completou-se o volume até à marca de 500 mL;
- ✓ Homogeneizou-se bem antes de usar.

**g. Solução de fluoreto – solução a 75 mg/L de F<sup>-</sup>**

- ✓ Num balão volumétrico de 200 mL, adicionou-se 15 mL da solução de fluoreto de sódio a 1 g/L de F<sup>-</sup> com uma pipeta de 2 marcas;
- ✓ Prosseguiu-se com o procedimento f.

**h. Solução de fluoreto – solução a 50 mg/L de F<sup>-</sup>**

- ✓ Num balão volumétrico de 200 mL, adicionou-se 10 mL da solução de fluoreto de sódio a 1 g/L de F<sup>-</sup> com uma pipeta de 2 marcas;
- ✓ Prosseguiu-se com o procedimento f.

**i. Solução de fluoreto – solução a 25 mg/L de F<sup>-</sup>**

- ✓ Num balão volumétrico de 200 mL, adicionou-se 5 mL da solução de fluoreto de sódio a 1 g/L de F<sup>-</sup> com uma pipeta de 2 marcas;
- ✓ Prosseguiu-se com o procedimento f.

**j. Solução de fluoreto – solução a 10 mg/L de F<sup>-</sup>**

- ✓ Num balão volumétrico de 200 mL, adicionou-se 2 mL da solução de fluoreto de sódio a 1 g/L de F<sup>-</sup> com uma pipeta de 2 marcas;
- ✓ Prosseguiu-se com o procedimento f.

**k. Solução de fluoreto – solução a 5 mg/L de F<sup>-</sup>**

- ✓ Num balão volumétrico de 200 mL, adicionou-se 1 mL da solução de fluoreto de sódio a 1 g/L de F<sup>-</sup> com uma pipeta de 2 marcas;
- ✓ Prosseguiu-se com o procedimento f.

**2.2. REAGENTES**

**l. Solução de hidróxido de sódio a 400 g/L**

- ✓ Num becker de 1000 mL, adicionou-se 400.0 ± 0.1 g de hidróxido de sódio b);
- ✓ Dissolveu-se em 500 mL de água. Precaução: a reacção é isotérmica;
- ✓ Homogeneizou-se;
- ✓ Deixou-se arrefecer;
- ✓ Completou-se o volume até ao menisco com água destilada.

**m. Tampão de tisab**

- ✓ Num becker de 1000 mL, adicionou-se 58.0 ± 0.1 g de cloreto de sódio c);
- ✓ Dissolveu-se com 500 mL de água;
- ✓ Adicionou-se 4.2 ± 0.1 g de ácido 1,2 diamino-ciclo-hexano N, N, N', N'-tetra-acético (C.D.T.A.) d);
- ✓ Adicionou-se 57 mL de ácido acético e);
- ✓ Ajustou-se o pH a 5.5 ± 0,1 com a solução de hidróxido de sódio a 400 g/L;
- ✓ Deixou-se arrefecer;
- ✓ Transferiu-se o líquido num balão volumétrico de 1000 mL;
- ✓ Completou-se o volume com água até à marca;
- ✓ Homogeneizou-se;
- ✓ Verificou-se o pH;
- ✓ Homogeneizou-se.

**n. Solução de limpeza de eléctrodos**

- ✓ Num becker de 250 mL. Adicionou-se:
- ✓ 10 mL de decon g) (produto de limpeza);
- ✓ 10 mL de amónia f);
- ✓ 180 mL de água.

## ANEXO II – FÓRMULAS USADAS PARA TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

*i. Exactidão:* é a proximidade entre o valor medido ( $\bar{x}$ ) e um valor de referência considerado verdadeiro ( $x_t$ ), e relaciona-se com o erro absoluto ou relativo (fórmula II-1) de uma medida (Baccan 1979 e Miller 2002).

$$Er = \frac{|\bar{x} - x_t|}{x_t} * 100\% \quad (\text{II-1})$$

*ii. Precisão:* concordância entre 2 ou mais medições realizadas da mesma maneira, fornece a dispersão dos valores medidos em torno de um valor médio ( $\bar{x}$ ) e o seu valor numérico é estimado pelo desvio padrão relativo (**RSD**) (Miller 2002 e Skoog et al 1995).

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100\% \quad (\text{II-2})$$

onde:  $s$  é desvio padrão.

*iii. Limite de detecção (LD):* Representa a quantidade mínima do anólito que pode ser detectada através de um sinal do instrumento significativamente maior que o do branco (Kin 1996).

$$LD = \frac{3s_y}{a} \quad (\text{II-3})$$

onde  $s_{y/x}$  – desvio padrão;  $a$  – declive

*iii. Limite de Quantificação (LQ):* representa a quantidade do anólito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com uma precisão e exactidão adequadas sob condições do método previamente estabelecidas e é dado pela fórmula II-4 (Skoog et al 1995 e Kin 1996).

$$LQ = \frac{10s_y}{a} \quad (\text{II-4})$$

*iv. Intervalo de confiança (IC):* zona dentro do qual se pensa que o valor verdadeiro vai cair (Kin 1996). Determina-se pela fórmula II-5.

$$\bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (\text{II-5})$$

$t$  – é um valor retirado das tabelas de  $t$  para um determinado intervalo de confiança e  $n - 1$  graus de liberdade.

**v. *Teste-t emparelhado***: é necessário para validar um novo método a partir da comparação dos resultados obtidos usando amostras de composição variável com os resultados obtidos por um método já aceite (Skoog et al 1995 e Kin 1996).

O valor de  $t$  é calculado através da fórmula II-6.

$$t_{\text{calc}} = \bar{x}_d \frac{\sqrt{n}}{s_d} \quad (\text{II-6})$$

onde:  $\bar{x}_d$  - média da diferença entre os métodos;  $s_d$ - desvio padrão da diferença entre os métodos;  $n$  – número de amostras analisadas.

### ANEXO III – EQUIPAMENTO USADO PARA ANÁLISE POR DIFRACÇÃO DE RAIOS-X



**Figura III-1:** Moinho de bolas (HERZOG HPMA)



**Figura III-2:** Prensa hidráulica (HEROG HTP90)



**Figura III-3:** Molde anelar



**Figura III-4:** Diffractómetro de raios-X (D 5000 MATIC)