UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

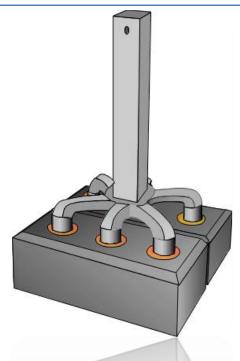


Faculdade de Ciências

Departamento de Química



Estágio Laboral



Determinação dos parâmetros físico-químicos dos ânodos usando métodos de controlo de sua qualidade. Caso: Mozal

Autor: Sigaúque, Tomás Joaquim

Maputo, Junho de 2016

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

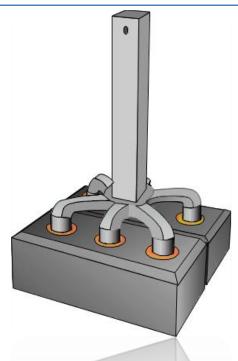


Faculdade de Ciências

Departamento de Química



Estágio Laboral



Determinação dos parâmetros físico-químicos dos ânodos usando métodos de controlo de sua qualidade. Caso: Mozal

Autor: Sigaúque, Tomás Joaquim

Supervisora: Prof. Doutora Tatiana Kuleshova

Co-supervisor: dr. Feniasse Ebicha Chitaca

Maputo, Junho de 2016

Determinação dos parâmetros físico-químicos dos ânodos usando métodos de controlo de sua qualidade. Caso: Mozal.
Dedicatória
Dedico este trabalho à minha família e em especial à minha falecida mãe Penina Alfeu Jate.

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus pela vida e bênção que me concede a cada momento.

Especiais agradecimentos à Prof. Doutora Tatiana Kuleshova pela orientação na formulação do tema do estudo e valiosos conselhos científicos e metodológicos durante a realização do trabalho e elaboração do relatório.

Ao dr. Feniasse Chitaca pelo apoio constante e por ceder material que grandemente serviu para a elaboração deste relatório.

À MOZAL, que possibilitou o uso do equipamento laboratorial para as devidas análises.

Ao Ronaldo Niquisse, que facilitou a concretização do estágio.

Aos funcionários do laboratório da Mozal que estiveram sempre prontos a dar qualquer explicação em relação aos ensaios realizados.

À dra. Edna Chichango e ao Eng^o. Luís Duarte por terem cedido material de pesquisa e apoiado no entendimento do funcionamento dos aparelhos usados nos ensaios deste trabalho.

Aos demais amigos, colegas e docentes da Faculdade de Ciências que de forma directa ou indirecta contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao meu pai Joaquim Miranda Sigaúque, pelo apoio moral e constantes incentivos para que eu pudesse adquirir o grau de Licenciatura.

Às minhas irmãs Paula, Esperança e Penina pela força prestada e por mostrarem se orgulhosas por mim o que serviu de grande inspiração na finalização do curso.

Aos meus filhos Kelma e Nero que chegaram ao mundo no decorrer do meu curso e que hoje servem de grande inspiração.

À minha esposa Virgínia Abdul, que sempre me apoiou e que também sempre foi a minha inspiração para grandes sucessos meus alcançados na vida.

Determinação dos parâm Mozal.	netros físico-químicos dos ânodos usando métodos de controlo de sua qualidade. Caso:
	Declaração De Honra
	onra que este trabalho é da minha autoria e foi elaborado com base nos os ao longo do texto.
	O autor
_	
	(Tomás Joaquim Sigaúque)

Resumo

Em fábricas onde se usam ânodos pré-cozidos para células electrolíticas, a etapa de cozimento de ânodo representa um importante passo na produção do metal primário uma vez que o desempenho dos fornos influencia a qualidade do bloco de carbono consumido na reacção de redução da alumina para o alumínio. Para isso usam-se vários métodos de controlo de qualidade de ânodos pré-cozidos. Como objectivo geral foi formulado o seguinte: aplicar os métodos de controlo de qualidade dos ânodos usados no processo de produção de alumínio. De forma específica, foi feita a selecção dos parâmetros de controlo de qualidade de ânodos, determinação dos parâmetros físico-químicos dos ânodos e por fim aplicada a análise estatística dos resultados obtidos.

O presente trabalho é produto de estágio laboral que teve como duração um período de três meses. Foi enriquecido pela experiência profissional na fábrica de fundição de alumínio, a Mozal. Os ensaios foram feitos no Laboratório Central da mesma fábrica.

Durante o processo normal de produção do bloco de ânodo foram colhidas 15 amostras em zonas específicas no forno de cozedura. Essas zonas são no fundo, a meia altura e no topo do forno. Destas amostras foram seleccionadas, de forma aleatória, 3 por dia e usadas no estudo. Porque a quantidade produzida variava, o número de amostras colhidas para o estudo também não foi constante. No final do estudo tomou-se 20 como número final de amostra. Estas amostras foram sujeitas aos seguintes testes: reactividade ao CO₂, permeabilidade do ar, condutividade térmica, reactividade ao ar, coeficiente de expansão térmica, flexibilidade mecânica, resistividade eléctrica e determinação de impurezas por XRF.

Pelos resultados obtidos, os métodos usados para o controlo de qualidade de ânodos mostraram se confiáveis e seguros: os ânodos apresentam baixa reactividade ao ar, baixa permeabilidade do ar, alta condutividade térmica e resistência mecânica, o que contribui para uma maior estabilidade operacional das células electrolíticas e, consequentemente, maior produtividade. Foi visto que as impurezas de vanádio e níquel, presentes em amostras analisadas, influenciam negativamente na reactividade ao ar, catalisando as reacções parasíticas de consumo de carbono. O excesso de sódio e cálcio pode provocar a destruição do material refractário dos fornos de cozedura dos ânodos.

Abreviaturas e símbolos

Mozal - Moçambique alumínio

 $\mu\Omega$ m – micro ohm metro

MPa – Mega pascais

W/mK - Watt por metro Kelvin

nPm - nano Perm

min - minuto

XRF – Fluorescência de raios X.

ARR (air reactivity residue) – massa residual da amostra

ARD (air reactivity dust) – grãos (poeiras) removidos por queima na presença do ar

ARL (air reactivity loss) – massa perdida por queima na presença do ar

CRR (CO₂ reactivity residue) – massa residual da amostra

CRD (CO₂ reactivity dust) – grãos (poeiras) removidos por queima na presença de CO₂

CRL (CO₂ reactivity loss) – massa perdida por queima na presença de CO₂

ISO – Internacional Standard Organizational

Índice

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abreviaturas e símbolos	v
Índice de figuras	viii
Índice de tabelas	X
Lista das equações químicas	X
<u>I. INTRODUÇÃO</u>	1
1. Objectivo Geral	2
2. Objectivos Específicos	2
3. Metodologia	2
4. Justificativa pela escolha do tema	3
5. Pergunta de pesquisa	3
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1. Métodos de obtenção industrial do alumínio	4
2. Bloco de ânodo	4
2.1. Célula electrolítica	5
2.2. Processo de produção do ânodo	5
2.3. Passos típicos da produção do ânodo	
2.4. Estágios do processo de cozedura dos ânodos	7
2.5. Tipos de fornos para cozedura de ânodos	
3. Parâmetros de qualidade	9
3.1. Especificações do núcleo do ânodo	
3.2. Parâmetros determinados e sua importância no processo de produção	
III. PARTE EXPERIMENTAL	
1. Resistividade eléctrica	15

2. Flexibilidade	16
3. Compressibilidade	18
4. Condutividade térmica	18
5. Permeabilidade do ar	19
6. Coeficiente de expansão térmica	20
7. Reactividade ao ar	21
8. Reactividade ao CO ₂	22
9. Determinação de Impurezas por XRF	24
9.2. Material, Equipamentos e Reagentes	25
9.3. Preparação da amostra	26
9.4. Instrumentação de análise	28
IV. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	29
1. Resultados obtidos	29
2. <u>Discussão geral dos resultados</u>	39
3. Parâmetros usados na rejeição dos dados	39
3.1. Valor médio	39
3.2. Desvio médio padrão	39
3.3. Erro provável	40
3.4. Limite inferior	40
3.5. Limite superior	40
3.6. Intervalo de confiança	40
4. Tratamento estatístico dos dados	40
V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	42
BIBLIOGRAFIA	44
ANEXO	Ţ

Índice de figuras

Figura 1: Fábrica Mozal.
Figura 2: Bloco de Carbono.
Figura 3: Ânodo.
Figura 4: Esquema de forno de ânodo.
Figura 5: Amostra do bloco de ânodo
Figura 6: Aparelho medidor da resistividade eléctrica.
Figura 7: Aparelho medidor da flexibilidade
Figura 8: Aparelho medidor da compressibilidade.
Figura 9: Aparelho medidor da condutividade térmica.
Figura 10: Aparelho medidor da permeabilidade do ar
Figura 11. Forno para a determinação do coeficiente de expansão térmica
Figura 12: Fornos para a determinação da reactividade ao ar
Figura 13: Centrifugador22
Figura 14: Moinho de dentes maiores
Figura 15: Moinho menor
Figura 16: Moinho menor magnético2
Figura 17: Cápsula de alumínio27
Figura 18: Prensa hidráulica
Figura 19: Cassete
Figura 20: Espectrómetro de fluorescência de raios X
Figura 21: Resultados da medição da resistividade eléctrica

Determinação dos parâmetros físico-químicos dos ânodos usando métodos de controlo de sua qualidade.	Caso:
Mozal.	

Figura 22: Resultados da medição da flexibilidade
Figura 23: Resultados da medição compressibilidade
Figura 24: Resultados da medição da condutividade térmica
Figura 25: Resultados da medição da permeabilidade do ar
Figura 26: Resultados da medição do coeficiente de expansão térmica31
Figura 27: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação a grãos removidos por queima na presença de ar (ARD)
Figura 28: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação a massa perdida devido a queima na presença de ar (ARL)
Figura 29: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação a massa residuar resultante da queima na presença de ar (ARR)
Figura 30: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação a grãos removidos por queima na presença de CO ₂ (CRD)
Figura 31: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação a massa perdida devido a queima na presença de CO ₂ (CRL)
Figura 32: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação a massa residual resultante da queima na presença de CO ₂ (CRR)
Figura 33: Resultados da determinação do teor do ferro
Figura 34: Resultados da determinação do teor de silício
Figura 35: Resultados da determinação do teor do cálcio
Figura 36: Resultados da determinação do teor sódio
Figura 37: Resultados da determinação do teor do níquel
Figura 38: Resultados da determinação do teor do vanádio
Figura 39: Resultados da determinação do teor do enxofre
Figura 40: Resultados da determinação do teor da cinza

Índice de tabelas

Tabela 1 – Intervalo característico de qualidade de ânodo	3
Tabela 2 – Parâmetros estabelecidos na diferenciação e identificação de elementos em anális	
por XRF2	.5
Tabela 3 – Resultados dos cálculos estatísticos4	1
Tabela A: Resultados individuais das amostras analisadas	II
Tabela A: Resultados individuais das amostras analisadas (continuação)	Π
Tabela B: Limites aceitáveis dos parâmetros de qualidade do ânodo segundo as norma ISO	

Lista das equações químicas

1 – Reacção de obtenção industrial do alumínio	4
2 – Reacção de oxidação de carbono	11
3 – Reacção de formação de dióxido de carbono	14
4 – Reacção de formação de monóxido de carbono e oxidação de alumínio	14
5 – Reacção parasítica do carbono com dióxido de carbono formado	14
6 – Reacção de oxidação de carbono	14
7 e 8 – Reacções parasíticas de carbono com hexafluoreto	14

I. INTRODUÇÃO

A produção industrial de alumínio por electrólise da alumina extraída de bauxite é actualmente o processo mais usado. O processo foi inventado simultaneamente por Paul Héroult na França e Charles Martin Hall nos Estados Unidos em 1886 e é comumente chamado de "Processo Hall-Héroult." Neste processo os ânodos de carbono são indispensáveis (Prasad, 2000).

O princípio deste método consiste na dissolução da alumina num meio designado banho de electrólise fluorado a uma temperatura de 950°C a 1000°C. De acordo com o princípio da electrólise, uma corrente contínua flui entre o ânodo e o cátodo. O alumínio forma se sobre o cátodo, onde se funde numa camada de alumínio líquido, isto é, o alumínio funciona como cátodo. O ânodo é constituído por carbono (Prasad, 2000).

A corrente eléctrica é fundamental para o processo. Na prática, são necessários vários milhares de amperes para produzir uma quantidade significativa de alumínio.

Os ânodos representam o factor do custo da fundição com uma larga faixa de variação. Os ânodos podem determinar o lucro ou a perda da produção do alumínio. O consumo líquido do ânodo é o factor chave para caracterizar o desempenho na célula electrolítica.

O presente trabalho foi realizado na empresa moçambicana de fundição de alumínio denominada Mozal situada no parque industrial de Beluluane em Boane a cerca de 20 km da cidade de Maputo (figura 1), especificamente no Laboratório Central da Mozal designado Main Lab. O estágio teve como duração um período de 3 meses tendo iniciado a 25 de Maio 2015.



Figura 1: Fábrica Mozal. (Fonte: Mozal)

A Mozal dedica-se à produção do alumínio primário fazendo parte dos quatro maiores produtores do mundo.

1. Objectivo Geral:

Aplicar os métodos de controlo de qualidade de ânodos usados no processo de produção do alumínio na Mozal.

2. Objectivos Específicos:

- > Seleccionar os parâmetros de controlo de qualidade de ânodos.
- > Determinar os parâmetros físico-químicos dos ânodos.
- Fazer análise estatística dos resultados obtidos pelos métodos aplicados.

3. Metodologia

3.1. Revisão bibliográfica

A pesquisa bibliográfica consistiu na recolha da informação em manuais de química analítica e outros relacionados, em manuais e guiões de funcionamentos dos aparelhos usados no laboratório da Mozal, trabalhos de licenciatura, artigos de revistas científicas e da internet.

3.2 Realização dos ensaios laboratoriais

Os ensaios de laboratório consistiram em:

- a) Colecta e selecção da amostra.
- b) Tratamento da amostra que compreendeu:
 - ✓ identificação,
 ✓ medição de comprimento e
 ✓ corte.
 ✓ diâmetro
 - ✓ lavagem, ✓ e pesagem
 - ✓ secagem,
- c) Avaliação da eficiência dos métodos de controlo e optimização das condições de análise.
 - ✓ Leitura das amostras padrão
 - ✓ Verificação da temperatura nas salas de análise
- d) Leitura e discussão dos resultados obtidos.
 - ✓ Comparação dos resultados com os valores da amostra padrão
 - ✓ Realização de cálculos estatísticos
- e) Elaboração do relatório final.

4. Justificativa pela escolha do tema

Na Mozal, o Laboratório Central é o Departamento que fornece a informação actual sobre a qualidade do produto final e da matéria-prima. Daí que todos os produtos químicos que participam no processo de produção passam pelo laboratório para sua análise. No entanto, as técnicas de análises foram desenvolvidas no sentido de acomodar o fluxo da amostragem, isto é, são analisadas grandes quantidades de amostras e o tempo de análise deve ser o menor possível pois o processo de produção é contínuo. Todavia, com as novas tecnologias, vários métodos de análises são criados havendo, no entanto, a necessidade de averiguar se as técnicas actualmente usadas ainda fornecem valores dentro dos parâmetros ideais.

A análise de amostra padrão em todas as técnicas foi o método usado para o controle de equipamentos e métodos.

5. Pergunta de pesquisa

Será que os métodos em uso no Laboratório da Mozal ainda garantem bons resultados ou ainda são adequados para o controlo da qualidade dos ânodos?

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Métodos de obtenção industrial do alumínio

A obtenção do alumínio é feita a partir do mineral bauxite, o processo se dá em três etapas: Mineração, Refinaria e Redução.

Mineração

A bauxite contém de 35% a 55% de óxido de alumínio, este mineral é extraído da natureza e através dele se obtém a alumina Al₂O₃, produto intermediário que leva à produção de alumínio (Meier, 2014).

Refinaria

Nesta etapa, a alumina precisa passar por uma purificação, é então dissolvida em soda cáustica e logo após passa por uma filtração. Um pó branco de alumina pura é obtido e enviado à Redução (Meier, 2014).

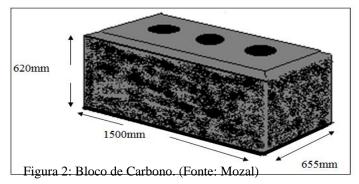
Redução

Esta última etapa permite a obtenção de alumínio através de electrólise. A passagem de corrente eléctrica na célula electrolítica promove a redução da alumina, decantando o alumínio metálico no fundo da célula e o oxigénio liberado reage com o ânodo de carbono, formando dióxido de carbono (Meier, 2014).

$$2Al_2O_3 + 3C \xrightarrow{960^{\circ}C} 4Al + 3CO_2 \tag{1}$$

2. Bloco de ânodo

O ânodo no processo de produção de alumínio por electrólise é constituído por 2 blocos de carbono (figura 2) conectados a uma haste metálica e que durante o processo de produção é mergulhado na alumina fundida.



2.1. Célula electrolítica

São duas as tecnologias mais usadas nas células electrolíticas: as células "Soderberg" e as células de ânodos "pré-cozidos", que se diferem basicamente pela concepção do ânodo. As primeiras usam ânodo único, fabricado a partir de pastas de alcatrão 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 citado por Chitaca, 2012).

A vantagem do método de "Soderberg" é a menor demanda por investimentos em relação ao método de ânodos pré-cozidos, enquanto 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 citado por Chitaca, 2012).

Outra vantagem das células com ânodos pré-cozidos é o consumo de carbono que chega a 400 kg/tAl contra 500 a 550 kg/tAl nos ânodos Soderberg. Esses valores são muito superiores ao consumo teórico previsto na reacção de redução que é de 333 kg/tAl (Do Prado 2008 citado por Chitaca, 2012).

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 citado por Chitaca, 2012).

2.2. Processo de produção do ânodo

O bloco do ânodo é concebido no sector designado Past Plant onde se obtém o ânodo verde ou cru onde é feita a mistura em fracções exactas de coque, alcatrão e ânodos reciclados. No Past Plant são produzidas 35 toneladas de pasta por hora o que equivale a 1 ânodo por segundo. Por ano são aproximadamente produzidos 161 000 ânodos consumindo-se 90 000 toneladas de coque, 22 000 toneladas do alcatrão líquido e 37 000 toneladas de ânodos reciclados.

O coque e os ânodos reciclados são triturados até se obter um tamanho específico e são encaminhados para um contentor de fraccionamento. Neste contentor passam a ser

designados agregados secos onde a seguir são aquecidos a 161°C e conduzidos a um misturador e adicionado o alcatrão.

Os agregados secos e o alcatrão são misturados para se formar uma pasta a 182°C onde em seguida é arrefecida a uma temperatura entre 140°C a 170°C para a formação do ânodo.

O ânodo formado contém 85% de material seco e 15% de alcatrão (Fonte: Mozal).

O material seco consiste em:

- 55 65% Coque
- 20 35% Ânodo reciclado
- 0 10% Pequenos fragmentos de outros elementos.
- Cada ânodo pesa cerca de 1025Kg
- O ânodo forma se a uma temperatura entre 150 a 160°C
- A densidade desejada é de 1.640 ton/m³

Após a concepção dos blocos de carbono, em cada dois deles conecta-se uma haste metálica condutora de corrente eléctrica designada hexápode e que se fixa com ferro fundido nos orifícios feitos nos blocos. Este conjunto passa a se designar ânodo, figura 3.

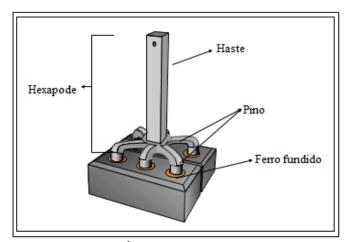


Figura 3: Ânodo. (Fonte: Mozal)

2.3. Passos típicos da produção do ânodo

- Secagem dos agregados da preparação,
- > Fraccionamento,
- Pré-aquecimento,
- ➤ Homogeneização,
- > Moldagem,
- Cozedura,
- Colocação da haste metálica.

2.4. Estágios do processo de cozedura dos ânodos

100 – 300°C: o ânodo perde a estabilidade mecânica devido ao amolecimento do alcatrão.

200 – 600°C: produção de substâncias voláteis do alcatrão que escapam do ânodo para o centro de tratamento de fumos.

600 – 900°C: transformação final do alcatrão para alcatrão-coque.

1050 - 1150°C: optimização das propriedades do ânodo de acordo com a reactividade em relação ao CO_2 e ar.

O bloco de ânodo permanece no forno de cozedura durante cerca de 20 dias. Nestes dias, o processo de cozedura consiste em um pré-aquecimento, cozedura e arrefecimento. A temperatura ideal de cozedura é de 1060°C. No final de cada descarga de ânodos produzidos são colhidas 3 amostras posicionadas em zonas específicas do forno. O comportamento do ânodo na célula de Hall-Heroult é influenciado por:

- 1. Desenho da célula electrolítica,
- 2. Condições de operação da célula:
 - Eficiência da corrente
 - Temperatura do banho electrolítico
 - Condição de transferência de calor do banho electrolítico para o ânodo
- 3. Propriedades do ânodo
- Reactividade ao CO₂.
- Permeabilidade ao ar,
- Condutividade térmica,
- Reactividade ao ar,

- Coeficiente de expansão térmica.
- Flexibilidade mecânica,
- Tamanho.

2.5. Tipos de fornos para cozedura de ânodos

Na actualidade, os fornos usados em diferentes indústrias são semelhantes, apenas são melhorados para que haja menos consumo de energia, pequena variação nas propriedades entre os ânodos individuais e que se evite combustão incompleta durante o processo de cozedura. No geral existem do tipo aberto e fechado (TIBA, 2009).

Considerando os fornos do tipo aberto, observa-se que o tratamento térmico na etapa de processamento do ânodo ocorre por meio de duas fontes principais de energia térmica: combustível fóssil e voláteis do pitch proveniente da composição do ânodo cru. Estima-se que 40% da energia térmica total do equipamento estão relacionadas à queima destes voláteis, no entanto, estes valores dependem do projecto e operação de cada planta de ânodo (TIBA, 2009).

O forno de ânodo é constituído por várias secções de tijolos refractários, geralmente de 50% de alumina, onde nestas, o calor gerado pela queima do combustível e pelos voláteis do alcatrão entre os condutos refractários é utilizado para cozer o ânodo. Adicionalmente, parte desta energia é liberada ao ambiente pelo topo, lateral e o fundo ou base do forno, conforme observado na figura 4.

Portanto, em um primeiro momento, ocorre a condução do calor pela parede refractária, alcançando o coque fluido. Este último possui duas funções principais no forno:

- 1 Evitar a oxidação do ânodo.
- 2 Conduzir energia térmica até ao ânodo.

Ao mesmo tempo, parte do calor total é dissipada ao ambiente pelo topo devido ao contacto directo do coque fluido com o ambiente e parte é perdida pelas laterais e pelo fundo do forno. No entanto, neste caso, isolantes refractários são utilizados de forma a barrar esta condução de calor para o meio externo. Com isto, observa-se a elevada importância do refractário, do coque fluido e de mecanismos que evitem dissipação de calor para o ambiente, reduzindo o consumo de energia (TIBA, 2009).

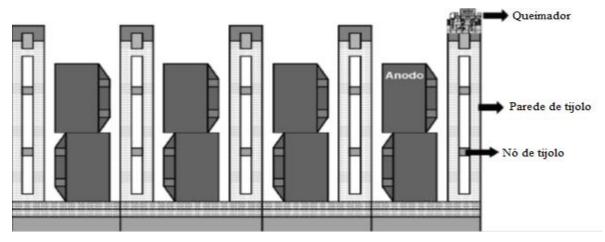


Figura 4: Esquema de forno de ânodo. (TIBA, 2009)

3. Parâmetros de qualidade

3.1. Especificações do núcleo do ânodo

A amostra não pode apresentar rachas nem deve estar quebrada. O núcleo é de forma cilíndrica. Deve ter no mínimo 180mm de comprimento e 50 ± 0.2 mm de diâmetro.

3.2. Parâmetros determinados e sua importância no processo de produção (MEIER, 2014)

1. <u>Densidade geométrica</u>

É a medição da quantidade do carbono contido num volume de ânodo. É influenciado por:

- o Humidade e teor de carbono no alcatrão;
- o Grau de distribuição do tamanho das partículas do material seco;
- o Eficiência da homogeneização;
- o Eficiência da compactação;
- o Tendência de libertação do enxofre durante a cozedura.

2. Resistividade eléctrica

No teste da resistividade eléctrica mede-se a habilidade do ânodo poder conduzir electricidade. Ela é influenciada por:

- o Nível de cozedura do ânodo;
- o Possível presença de rachas;
- o Densidade geométrica do ânodo.
- 3. Flexibilidade

Indica a resistência do ânodo à pressão mecânica. Este teste é especificamente importante pela resistência do ânodo ao choque térmico que ocorre quando o ânodo é colocado na célula electrolítica e é influenciada por:

- o Resistência mecânica do coque;
- Resistência mecânica dos ânodos reciclados e cozidos;
- o Proporção dos ânodos reciclados e cozidos nos produtos secos;
- Teor do alcatrão;
- Interacção coque/ alcatrão;
- o Grau de distribuição do tamanho das partículas do material seco;
- o Eficiência da homogeneização;
- Eficiência da compactação;
- Possível presença de rachas;
- Grau da cozedura.
- 4. Compressibilidade

Determina a resistência do ânodo ao choque mecânico e é influenciado por:

- o Resistência mecânica do coque;
- Resistência mecânica dos ânodos reciclados e cozidos;
- Proporção dos ânodos reciclados e cozidos nos produtos secos;
- Teor do alcatrão;
- o Interacção coque/ alcatrão;
- o Grau de distribuição do tamanho das partículas do material seco.
- Eficiência da homogeneização;
- Eficiência da compactação;
- Possível presença de rachas.

5. Condutividade térmica

Neste teste mede-se a habilidade do ânodo conduzir calor. Este teste é especificamente importante pela resistência do ânodo ao choque térmico que ocorre quando o ânodo é colocado na célula electrolítica. Ela é correlacionada com a resistividade eléctrica e é influenciada por:

- Densidade geométrica do ânodo cozido;
- Nível de cozedura;

Possível presença de rachas.

6. Permeabilidade do ar

Mede a reactividade do ânodo em relação à penetração do ar. Existe uma relação entre a permeabilidade do ar e a reactividade ao ar. Maior permeabilidade do ar implica maior reactividade ao ar.

7. Coeficiente de expansão térmica

Indica a expansão do ânodo cozido quando este é sujeito a uma elevação da temperatura. Este teste é também especificamente importante, pela resistência do ânodo ao choque térmico que ocorre quando o ânodo é colocado na célula electrolítica. Ele é influenciado por:

- o Coeficiente de expansão térmico do coque;
- o Coeficiente de expansão térmico dos ânodos reciclados;
- o Proporção entre o reciclado e os agregados secos;
- o Grau de distribuição do tamanho das partículas do material seco;
- o Nível de aquecimento.

8. Reactividade ao ar

Mede a reactividade do ânodo em relação ao ar e a tendência de criação de pó na célula electrolítica. É expressa em percentagem da massa perdida, massa do pó e massa do resíduo. A soma das três deve ser 100%. É influenciada por:

- Nível de cozedura;
- Teor do alcatrão;
- Teor do níquel e vanádio que são catalisadores da oxidação.

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \xrightarrow{V/N} CO_{2(g)}$$
 (2)

Tendência do coque libertar o enxofre.

9. Cinza

É o indicador global da pureza do ânodo. É influenciado principalmente pelos contaminantes do material do ânodo reciclado, ferro e sódio.

10. Impurezas

A determinação de impurezas no ânodo baseia-se em um processo químico e consiste na análise quantitativa dos seguintes elementos: Ca, Fe, S, Si, Na, Ni e V.

Enxofre

Provém primeiramente do coque. Os ânodos podem libertar enxofre se cozidos a altas temperaturas, o que provocaria porosidade e subsequente diminuição da densidade geométrica e aumento da reactividade. O enxofre é grande poluente atmosférico indesejado.

Ferro

Provém do coque e de ânodos reciclados quando não se faz uma limpeza adequada. Também pode ser proveniente do processo de manufactura, no uso de condutas de ferro. O ferro contido nos ânodos introduz-se no alumínio produzido e é factor determinante da qualidade do produto final.

Silício

Provém do coque. Pode-se também introduzir por contaminação através da areia. O silício contido nos ânodos introduz-se no alumínio produzido e também é factor determinante da qualidade do produto final.

Vanádio e níquel

São provenientes do coque e são catalisadores fortes da reacção entre carbono e oxigénio. A presença do vanádio e níquel é prejudicial pois acelera o consumo do ânodo e também prejudicam a qualidade do produto final.

O vanádio pode atacar o material refractário que reveste as paredes do forno onde são cozidos os ânodos.

Sódio e cálcio

São provenientes do:

- o Coque no processo de arrefecimento do coque com água após a calcinação.
- o Alcatrão no uso da soda cáustica para neutralizar o cloro.
- O Dos ânodos reciclados se não são limpos adequadamente.

O sódio é um catalisador forte da reacção do carbono com o dióxido de carbono e, portanto, a sua presença é prejudicial pois acelera o consumo do carbono.

O sódio e o cálcio atacam o material refractário no forno de cozedura dos ânodos o que pode reduzir o tempo de vida do forno.

As normas Internacionais ISO (veja pag. IV do anexo), que caracterizam a qualidade dos ânodos, foram aperfeiçoados por Meier (2014) e actualmente, estão aplicados como normas de padrão no laboratório Central da Mozal (tabela 1).

Tabela 1: Intervalo característico de qualidade de ânodo

Des 2 martins		TT '1 1	Intervalo		
Parâmetro	Unidade	Min	Max		
Densidade geométrica			1.54	1.62	
Resistividade eléctrica		μΩm	4900	5600	
Flexibilidade		MPa	8	14	
Compressibilidade		MPa	35	55	
Condutividade térmica		W/mK	3	5	
Permeabilidade do ar		nPm	0.2	1.2	
Coeficiente de expansão térmica		$10^{-6}/K$	3.5	5	
V		ppm	150	300	
Ni		ppm	80	200	
Fe		ppm	300	640	
Si		ppm	83	175	
Na	ppm	100	300		
Ca		ppm	60	130	
S		%	1,24	2,4	
	CRD		0	10	
	CRL		4	15	
Reactividade ao CO ₂	CRR	%	75	96	
	ARD		1	9	
	ARL		8	30	
Reactividade ao ar	Reactividade ao ar ARR		60	90	
Cinza		%	0.1	0.5	

Fonte: MEIER, 2014.

Mecanismo de consumo do ânodo, (Meier, 2014).

Formação electroquímica do CO₂

$$2Al_2O_{3(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow 4Al_{(l)} + 3CO_{2(g)}$$
 (3)

Formação electroquímica do CO

$$2Al_{(l)} + 3CO_{2(g)} \rightarrow Al_2O_{3(s)} + 3CO_{(g)}$$
 (4)

• Reacção inversa do dióxido de carbono com o ânodo.

$$CO_{2(g)} + C_{(s)} \rightarrow 2CO_{(g)}$$
 (5)

• Reacção do oxigénio com a superfície exposta do ânodo

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \to CO_{2(g)}$$
 (6)

Quando a concentração de alumina no banho electrolítico é baixa ocorre um fenómeno denominado efeito anódico. Este fenómeno ocorre devido à consequente insuficiência do oxigénio fornecido pela alumina para sustentar a reacção electroquímica. (MASSINGUIL, 2014).

Como a corrente é continuamente fornecida à célula electrolítica, outras reacções electroquímicas começam a ocorrer na superfície de contacto entre o ânodo e banho electrolítico. Os compostos de flúor (criolite) presentes no banho combinam-se com o ânodo de carbono para formar fluoretos de carbono como tetra fluoretos de carbono (equação 7), hexafluoretos de carbono (equação 8). Esses gases são conhecidos como gases de estufa, que são prejudiciais ao meio ambiente destruindo a camada de ozono. (Mozal, TRM000472,2012 citado por MASSINGUIL, 2014).

$$Na_3AlF_{6(l)} + 3/4C_{(s)} \rightarrow Al_{(l)} + 3NaF_{(g)} + 3/4CF_{4(g)}$$
 (7)

$$Na_3AlF_{6(l)} + C_{(s)} \rightarrow Al_{(l)} + 3NaF_{(l)} + \frac{1}{2}C_2F_{6(l)}$$
 (8)

Pode-se minimizar o consumo do ânodo:

- Maximizando a eficiência da corrente;
- Aumentando a qualidade da matéria-prima para a obtenção do ânodo;
- Melhorando o desenho da célula electrolítica e as condições da operacionalização.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Colheita da amostra para ânodos cozidos

A amostragem de ânodo é feita na parte de baixo e mais para o centro do bloco do ânodo, isto é, na base. Para tal usa-se um instrumento de corte, munido de um diamante, acoplado a um sistema de arrefecimento por ar. Porque a amostragem é no centro do ânodo, a amostra é designada **centro** ou **núcleo do ânodo**. A amostra ou o núcleo é de forma cilíndrica e deve

ter no mínimo 180 ± 0.2 mm de comprimento e 50 ± 0.2 mm de diâmetro. Após a colheita é sujeita a corte horizontalmente de 20mm como mostra a figura 5-a para o teste de permeabilidade de ar e condutividade térmica. Corta-se também 140mm como mostra a figura 5-c para os testes físicos. Na quebra desta amostra da figura 5-c toma-se 60mm ilustrado na figura 5-b para os testes de reactividade ao ar e de reactividade ao dióxido de carbono.







Fig. 5-b



Fig. 5-c

1. Resistividade Eléctrica ρ [μ Ω m]

1.1. Princípio do método

Medição da queda de tensão quando uma corrente directa passa através da amostra.

$$\rho = \frac{U * A * 10^6}{I * L} \tag{9}$$

onde:

 ρ – Resistividade eléctrica [$\mu \Omega m$]

U − Queda de tensão [V]

A – Secção transversal da amostra [m²]

I – Intensidade da corrente [A]

L – distância dos pontos da queda de tensão [m]

A resistência eléctrica indica a condição estrutural do ânodo e a capacidade dele conduzir corrente eléctrica. O aparelho usado está ilustrado na figura 6.

As propriedades da matéria-prima e os parâmetros de produção influenciam na condição estrutural e na condutividade do ânodo. (Mozal BOP000752, 2014).



Fig. 6: Aparelho medidor da resistividade eléctrica. (Fonte: Mozal)

1.2. Procedimento

- ✓ Mede-se o diâmetro da amostra a analisar e introduz-se o valor no aparelho de medição da resistência eléctrica;
- ✓ Coloca-se a amostra entre as placas de pressão pneumática do aparelho;
- ✓ Baixa- se a pressão para permitir que o cilindro desça e se ajuste a amostra;
- ✓ Conecta- se o dispositivo de medição sobre a amostra;
- ✓ Aguarda- se até que o valor ilustrado se estabilize e valida-se pressionando no botão acoplado ao dispositivo de medição.

2. Flexibilidade

2.1 Princípio do método

A amostra é colocada sobre dois suportes e sobre ela aplica-se uma força no centro até que ela se quebre.

$$FS = \frac{8 * F_{\text{max}} * L * 10^{-6}}{\pi * D^{3}}$$
 (10)

onde:

FS – Flexibilidade (MPa)

 F_{max} – Força máxima aplicada (N)

L – Distância entre os pontos suportes da amostra (m)

D – Diâmetro da amostra (m)

A determinação da flexibilidade é uma medida da capacidade de um ânodo se dobrar. A amostra cilíndrica a ser analisada é submetida a uma força perpendicular ao centro da linha longitudinal que é aplicada no sentido oposto e na metade entre os pontos de apoio. A velocidade do movimento é mantida constante até que a amostra se quebre.

O aparelho detecta o valor máximo da pressão suportada pela amostra exactamente antes dela se quebrar. (Mozal BOP000753, 2014).

2.2. Procedimento:

- ✓ Introduz-se no aparelho de análise (figura 7) o diâmetro da amostra,
- ✓ Coloca-se a amostra sobre a placa suporte no aparelho medidor tendo o maior cuidado de que esta se encontre bem no centro;
- ✓ Pressiona-se o botão start;
- ✓ A amostra quebra- se em dois pedaços;
- ✓ Após a quebra a placa contendo a amostra retorna à posição inicial;
- ✓ O aparelho automaticamente imprime o resultado em MPa;
- ✓ Removem-se os pedaços da amostra e limpa-se o aparelho.



Fig. 7: Aparelho medidor da flexibilidade. (Fonte: Mozal)

3. Compressibilidade (σ)

3.1. Princípio do método

Uma carga é aplicada sobre a amostra até que esta se quebre. A compressibilidade é uma medida da resistência ao esmagamento do ânodo. A amostra é sujeita a uma força de compressão aplicada perpendicularmente à sua superfície da base a uma velocidade constante até que ela se quebre. A força de compressibilidade pode verificar o quão resistente é o bloco do ânodo ao impacto mecânico e térmico. (Mozal BOP000766, 2013)

$$\sigma = \frac{F_{\text{max}}}{A} \tag{11}$$

 F_{max} – Força máxima aplicada (N)

A – Secção transversal da amostra [m²]

3.2. Procedimento:

- ✓ Introduz-se no aparelho de análise (figura 8) o diâmetro da amostra;
- ✓ Coloca-se a amostra sobre os dois pontos suportes no aparelho medidor tendo o maior cuidado de que esta se encontre bem no centro;
- ✓ Pressiona-se o botão start;
- ✓ A amostra quebra-se;
- ✓ Após a quebra a placa contendo a amostra retorna à posição inicial;
- ✓ O aparelho automaticamente imprime o resultado em MPa;
- ✓ Removem-se os pedaços da amostra e limpa-se o aparelho.



Fig. 8: Aparelho medidor da compressibilidade. (Fonte: Mozal)

4. Condutividade térmica

4.1 Princípio do método

Medição de diferença de temperatura quando é alcançada a constância das temperaturas nas extremidades fria e quente. É um método comparativo. A amostra é colocada entre duas placas de metal termicamente estabilizadas. Uma das placas é electricamente aquecida até 60°C e funciona como fonte de aquecimento. A segunda placa é resfriada através duma água de esfriamento até 20°C e funciona como receptora de calor. A diferença das temperaturas nas extremidades diferentes provoca surgimento da condutibilidade térmica. (Mozal BOP000755, 2013).

4.2 Procedimento:

- ✓ Inspecciona-se a amostra (figura 5a) para verificar se contém rachas ou se encontra quebrada; caso possua, rejeita-se para a análise.
- ✓ Introduz-se a amostra no disco de teflon e coloca-se na posição de grampeamento da amostra no aparelho (figura 9);
- ✓ Baixa-se a alavanca e pressiona-se o start,
- ✓ Cerca de 8min depois o aparelho anuncia através de um sinal sonoro o fim da análise.



Fig. 9: Aparelho medidor da condutividade térmica. (Fonte: Mozal)

5. Permeabilidade do ar

5.1 Princípio do método

Medição do tempo do preenchimento parcial do sistema esvaziado. O ar penetra à amostra e a quantidade que passa é medida. (Mozal BOP000811, 2013).

5.2 Procedimento:

- ✓ Inspecciona-se a amostra para verificar se contém rachas ou se encontra quebrada; caso possua, rejeita-se para a análise.
- ✓ Confirmar se a curva U no aparelho (figura 10) se encontra cheio de óleo (pressão hidráulica);

- ✓ Coloca-se a amostra na posição de análise;
- ✓ Pressiona-se o botão start e procede-se a análise.



Fig. 10: Aparelho medidor da permeabilidade do ar. (Fonte: Mozal)

6. Coeficiente de expansão térmica [10⁻⁶/K]

6.1 Princípio do método

A amostra é colocada no forno pré-aquecido a 300°C. Quando a temperatura estabilizar é medida a alteração do comprimento. (Mozal BOP000828, 2013).

$$CTE = \frac{L_2 - L_1}{(T_2 - T_1)^* L_1} \tag{12}$$

onde:

CTE – Coeficiente de expansão térmico [K⁻¹]

 $L_1-Comprimento\ da\ amostra\ \grave{a}\ temperatura\ ambiente\ [m]$

L₂ – Comprimento da amostra à temperatura final [m]

 T_1 – Temperatura ambiente [${}^{\circ}C$]

T₂ – Temperatura final [°C]

6.2 Procedimento:

- ✓ Mede-se o diâmetro da amostra;
- ✓ Coloca-se a amostra no forno (figura 11) pré-aquecido;
- ✓ Pressiona-se o botão "Preset";
- ✓ Após três horas faz-se a leitura no aparelho de análise (forno).



Fig. 11. Forno para a determinação do coeficiente de expansão térmica. (Fonte Mozal)

7. Reactividade ao ar

7.1. Princípio do método

A amostra é colocada no forno a 550°C (figura 12) e é arrefecida com um gradiente de 15°C/h para 400°C. Em seguida determina-se a perda da massa e do pó. (Mozal BOP000756, 2013).

$$\% ARD = \frac{\left(m_1 - m_2\right) * 100}{m_0} \tag{13}$$

$$\% ARL = \frac{\left(m_0 - m_1\right) * 100}{m_0} \tag{14}$$

$$\% ARR = \frac{m_2 * 100}{m_0} \tag{15}$$

onde:

m₀ – massa inicial da amostra;

m₁ – massa da amostra e do pó após a reacção;

m₂ – massa da amostra após retirar-se todo o pó sobre ela;

ARD (Air Reactivity Dust) – grãos (poeira) removidos;

ARL (Air Reactivity Loss) – perda devido à queima por ar;

ARR (Air Reactivity Residue) – massa residual da amostra.



Fig. 12: Fornos para a determinação da reactividade ao ar. (Fonte Mozal)

7.2 Procedimento:

- ✓ Coloca-se a amostra no forno a 550°C inicialmente pesada, m₀;
- ✓ A temperatura reduz de 550°C a 400°C com gradiente de 15°C/h;
- ✓ Durante a reacção no forno a amostra encontra-se sob agitação durante alguns segundos uma vez em cada minuto;
- \checkmark A 400°C a entrada do ar no forno interrompe-se automaticamente;
- \checkmark Arrefece-se a amostra à temperatura ambiente e pesa-se (m_1) ;
- ✓ Coloca-se a amostra por 20min no centrifugador (figura 13) contendo pequenas esferas metálicas de modo a retirar das paredes das amostras todas as partículas aderentes;
- ✓ Limpa-se a amostra garantindo que nenhuma partícula aderente remanesça nela e pesa-se sem o pó (m₂).



Fig. 13: Centrifugador. (Fonte Mozal)

8. Reactividade ao CO₂

8.1 Princípio do método

A amostra é colocada no forno contendo dióxido de carbono a 960°C por 7 horas. Em seguida determina-se a perda de massa e pesa-se o pó resultante. (Mozal BOP000826, 2014).

Neste ensaio, o princípio assemelha-se ao da determinação da reactividade do ânodo ao ar onde também o resultado é expresso em percentagem e em 3 porções:

$$\% CRD = \frac{\left(m_1 - m_2\right) * 100}{m_0} \tag{16}$$

$$\% CRL = \frac{\left(m_0 - m_1\right) * 100}{m_0} \tag{17}$$

$$\% CRR = \frac{m_2 * 100}{m_0} \tag{18}$$

onde:

m₀ – massa inicial da amostra;

m₁ – massa da amostra e o pó após a reacção;

m₂ – massa da amostra após retirar-se todo o pó sobre ela;

CRD (CO₂ Reactivity Dust) - grãos (poeira) removidos;

CRL (CO₂ Reactivity Loss) - perda devido a queima por CO₂.

CRR (CO₂ Reactivity Residue) - massa residual da amostra

8.2 Procedimento

- ✓ Aquece-se o forno até 960°C;
- \checkmark Introduz-se no forno a amostra sobre um prato limpo inicialmente pesada, m_0 ;
- ✓ Baixa-se a temperatura para 500°C 7 horas depois;
- ✓ Coloca-se a amostra e arrefece-se a temperatura ambiente;
- ✓ Pesa-se a amostra juntamente com o pó (m_1) ;
- ✓ Coloca-se a amostra por 20min no centrifugador (figura 13) contendo pequenas esferas metálicas de modo a retirar das paredes das amostras todas as partículas aderentes;
- ✓ Limpa-se a amostra garantindo que nenhuma partícula aderente remanesça e pesa-se sem pó (m₂);

O carbono do bloco do ânodo é consumido numa razão de aproximadamente 5mm por 8hrs. Isso resulta da:

- ✓ Reacção electroquímica entre a superfície do ânodo e o banho electrolítico,
- ✓ Oxidação por dióxido de carbono e por ar.

O limite da vida de cada ânodo é de 80 turnos, cada turno corresponde a 8hrs o que significa que o ânodo leva cerca de 26.7 dias até ser consumido na totalidade. Qualquer ânodo trocado antes do seu normal turno previsto deve voltar a ser trocado antes do turno previsto subsequente para evitar um consumo excessivo.

Os ânodos são trocados em uma sequência específica para minimizar um arrefecimento localizado na célula electrolítica. A cuba electrolítica funciona com 20 ânodos e a posição que cada um ocupa é indicada numericamente. A sequência de troca de ânodos é a seguinte:

$$1 \rightarrow 15 \rightarrow 9 \rightarrow 19 \rightarrow 5 \rightarrow 11 \rightarrow 7 \rightarrow 17 \rightarrow 2 \rightarrow 13 \rightarrow 10 \rightarrow 20 \rightarrow 3 \rightarrow 12 \rightarrow 8 \rightarrow 16 \rightarrow 6 \rightarrow 14 \rightarrow 4 \rightarrow 18$$
. Esta sequência é governada pelos seguintes princípios:

- ✓ Para alternar cada mudança de ânodos na mesma célula electrolítica em quarta parte da cuba.
- ✓ Não mudar ânodos adjacentes sucessivamente.

9. Determinação de Impurezas por XRF

A determinação de impurezas consiste na determinação dos seguintes elementos químicos: Ca, Fe, S, Si, Na, Ni e V. A concentração de cada elemento é determinada medindo-se a taxa da contagem dos raios emitidos por cada elemento na amostra a ser analisada. A taxa de contagem de raios emitidos é depois comparada à emitida pelas amostras do padrão.

A determinação de elementos é feita em simultâneo na mesma amostra. Como critério de selecção dos elementos durante a análise, são estabelecidos os seguintes parâmetros no espectrómetro, apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros estabelecidos na diferenciação e na identificação de elementos em análise por XRF.

Condições	Elementos						
de leitura	Fe	Si	Ca	Na	Ni	V	S
E (KV)	50	30	30	30	50	50	30
I (mA)	50	80	80	80	50	50	80
λ (Å)	1.9374	7.1282	3.3595	11.9101	1.6592	2.5046	5.3731

9.1 Princípio do método

A espectrometria por fluorescência de raios X é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos. O princípio do método é muito simples. Utiliza-se uma fonte de radiação X para ionizar os níveis internos dos átomos constituintes da amostra, por efeito fotoeléctrico (PARREIRA, 2006).

Na reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, estes átomos podem libertar o excesso de energia através da emissão de um fotão X, de energia igual à diferença de energia de ligação dos níveis entre os quais se deu a transição (PARREIRA, 2006).

Esta radiação é característica do elemento. A detecção e análise deste espectro permitem a identificação e quantificação dos elementos constituintes da amostra. Trata-se de uma técnica não destrutiva e que na maior parte dos casos não necessita de qualquer preparação prévia da amostra, permitindo ainda a detecção simultânea dos diferentes elementos constituintes da amostra (PARREIRA, 2006).

9.2. Material, Equipamentos e Reagentes

- Balança analítica;
- Cápsulas de alumínio;
- Espátula;
- Espectrómetro de Raios-X;
- Prensa hidráulica:
- Moinho de bolas;
- Cassetes;
- Etanol.
- Microwax;

Microwax é uma cera branca que serve de aglomerante com finalidade de ajudar a compactação da amostra. É inerte, portanto, não reage com a amostra mas é importante que esteja livre de impurezas (MACUÁCUA, 2000).

9.3. Preparação da amostra

A amostra após a colheita é sujeita ao corte em tamanhos determinados, lavada e seca. Em seguida é triturada no moinho em três fases. A primeira trituração ocorre no moinho de pequena redução (figura 14).



Fig. 14: Moinho de dentes maiores. (Fonte: Mozal).

A segunda trituração ocorre no moinho menor (figura 15) que reduz as partículas até cerca de 1mm de tamanho.



Fig. 15: Moinho menor. (Fonte: Mozal).

O último passo de trituração consiste em submeter as partículas obtidas no segundo moinho num triturador até uma granulação de 850µm.

Tomou-se 8.8g da amostra triturada e a ela juntou-se 2,2g de microwax. Homogeneizou-se.

Colocou-se a mistura no triturador magnético (figura 16), triturou-se até uma granulação inferior a 600µm.



Fig. 16: Triturador magnético. (Fonte: Mozal)



Fig. 17: Cápsula de alumínio. (Fonte: Mozal)

Em seguida, tomou-se a mistura para uma cápsula de alumínio (figura 17) e compactou-se na prensa hidráulica (figura 18).

A compactação é feita a um peso de 25 toneladas durante 20 segundos.



Fig. 18: Prensa hidráulica. (Fonte: Mozal)

Após a compactação, a amostra é colocada numa cassete (figura 19) e levada ao instrumento (fig. 20) e submetida a análise.



Fig. 19: Cassete. (Fonte: Mozal)

9.4. Instrumentação de Análise

No presente trabalho foi usado um espectrómetro de referência ARL 9800 (figura 20) do tipo comprimento de onda dispersivo e pode analisar vários elementos numa só amostra. Depois de programado, o instrumento analisa automaticamente as amostras e os resultados são também automaticamente processados por um computador acoplado ao sistema.



Fig. 20: Espectrómetro de fluorescência de raios X. (Fonte: Mozal)

IV. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

1. Resultados obtidos

A partir das figuras 21 a 26 estão representados os resultados de ensaios, ligados com o estudo dos parâmetros físicos das amostras analisadas, enquanto a partir das figuras 27 a 40 estão representados os resultados das determinações dos parâmetros químicos.

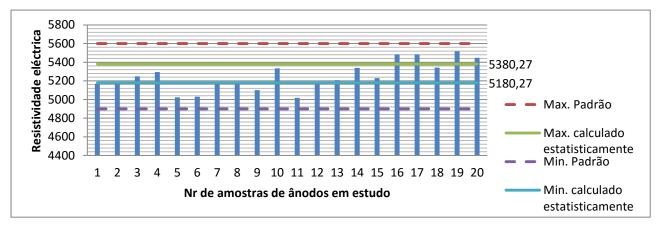


Fig. 21: Resultados de medição da resistividade eléctrica.

Os resultados de resistividade eléctrica mostram-se dentro dos limites estabelecidos. Portanto, o método usado é adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos.



Fig. 22: Resultados da medição da flexibilidade.

Os resultados de medição da flexibilidade mostram-se dentro dos limites estabelecidos. Com isso, o método usado é também adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos.

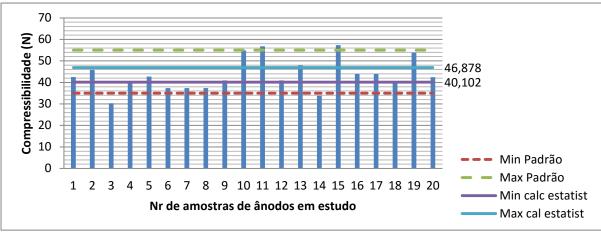


Fig. 23: Resultados da medição compressibilidade.

Os resultados de medição da compressibilidade mostram-se dentro dos limites estabelecidos no laboratório. O método usado é também adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. Estão fora dos limites estatísticos quatro amostras analisadas.

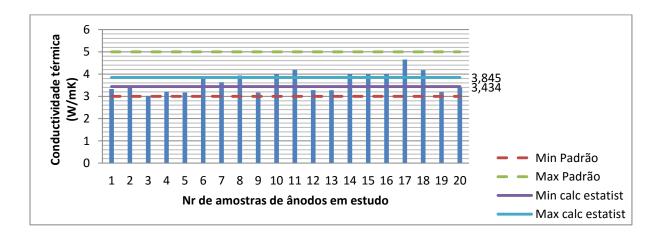


Fig. 24: Resultados da medição da condutividade térmica.

Os resultados de medição da condutividade térmica mostram-se dentro dos limites estabelecidos. O método usado é também adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. Estão fora dos limites estatísticos três amostras analisadas.

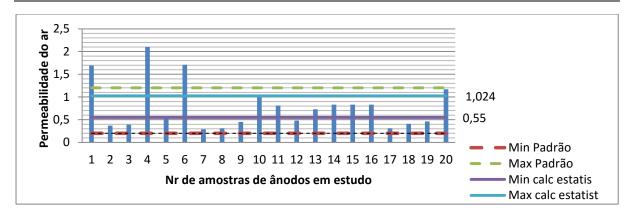


Fig. 25: Resultados da medição da permeabilidade do ar.

Os resultados de medição da permeabilidade do ar mostram-se dentro dos limites estabelecidos embora se apresente três resultados de amostras fora dos limites. Isto pode estar relacionado com o teor de enxofre, isto é, quando o teor de enxofre é baixo, mais alta é a permeabilidade. Também, os valores altos das amostras 1, 4 e 6 podem dever-se a presença de micro fendas invisíveis a olho nu. O método usado é também adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. No intervalo estatístico calculado entram apenas sete amostras.

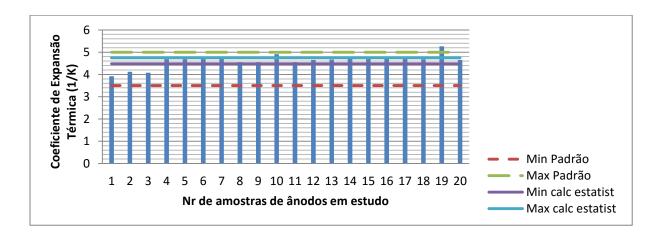


Fig. 26: Resultados da medição do coeficiente de expansão térmica.

Os resultados de medição do coeficiente de expansão térmica mostram-se dentro dos limites estabelecidos. Com isso, o método usado é também adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. Estão fora dos limites estatísticos duas amostras analisadas.

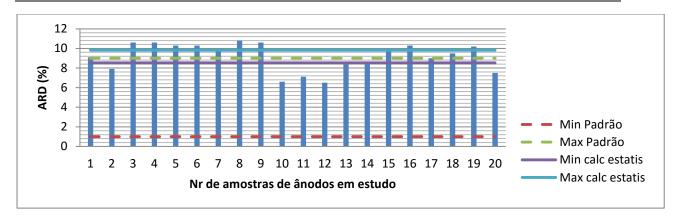


Fig. 27: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação a grãos removidos resultante da queima na presença de ar (ARD).

Os valores de ARD nas amostras analisadas encontram-se alguns ligeiramente acima do padrão. A maior reactividade está relacionada com o teor de níquel e vanádio. O método usado é adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. Estão fora dos limites estatísticos oito amostras analisadas.

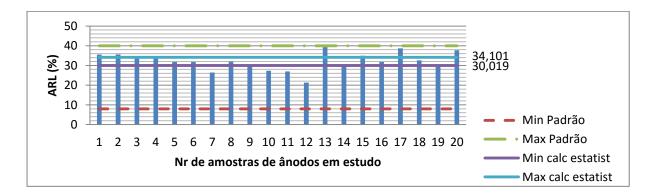


Fig. 28: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação à massa perdida por queima na presença de ar (ARL). Estão fora dos limites estatísticos cinco amostras analisadas.

Os valores de ARL nas amostras analisadas encontram-se dentro do padrão estabelecidos. O método usado é adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos.

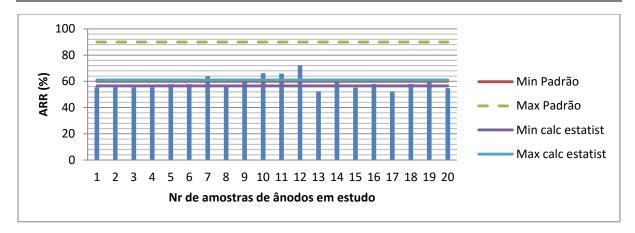


Fig. 29: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação à massa residual devido à queima na presença de ar (ARR).

Os valores de ARR na sua maioria encontram-se abaixo do padrão recomendado. Este efeito é também devido à maior presença de níquel e vanádio. Todavia, o método usado é adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. Estão fora dos limites estatísticos quatro amostras analisadas.

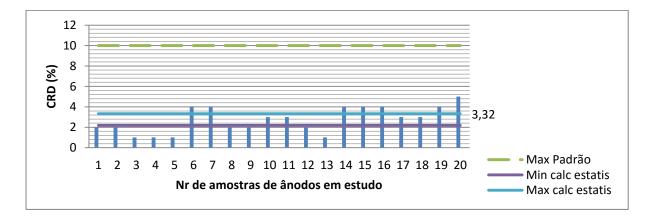


Fig. 30: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação aos grãos removidos resultante da queima na presença de CO₂ (CRD).

O valor mínimo padrão é zero. Os valores determinados encontram-se dentro do intervalo estabelecido. Portanto, o método é adequado para o controlo de qualidade. Estão fora dos limites estatísticos sete amostras analisadas.

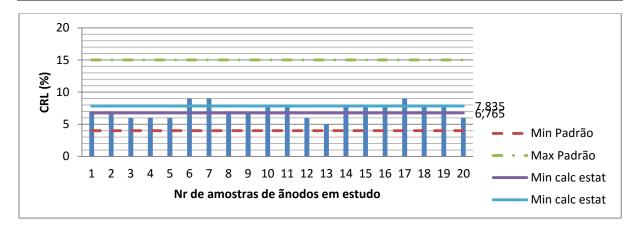


Fig. 31: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação à massa perdida por queima na presença de CO₂ (CRL).

Os valores determinados encontram-se dentro do intervalo padrão estabelecido. Portanto, o método é adequado para o controlo de qualidade. Estão fora dos limites estatísticos três amostras analisadas.

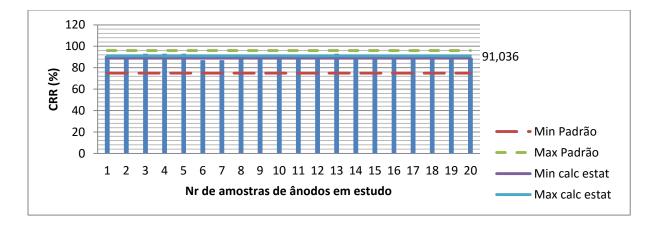


Fig. 32: Resultados da medição da reactividade da amostra em relação à massa residual devido a queima na presença de CO₂ (CRR).

Os valores determinados encontram-se dentro do intervalo padrão estabelecido tanto pela fábrica como pelos cálculos estatísticos. Portanto, o método é adequado para o controlo de qualidade.

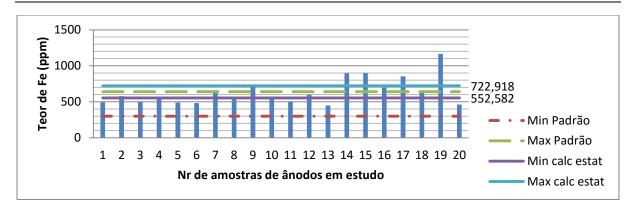


Fig. 33: Resultados da determinação do teor do ferro.

Das amostras analisadas, os ânodos 9, 14, 15, 17 e 19 apresentam valores acima do padrão. O ferro é elemento determinante da qualidade do produto final. Se os ânodos com elevado teor de ferro são usados na produção do alumínio baixam a qualidade. A maior parte de ânodos analisados apresentou valores dentro do padrão. A velocidade do consumo do ânodo não é influenciada pelo ferro. O método usado é adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. Estão fora dos limites estatísticos quatro amostras analisadas.

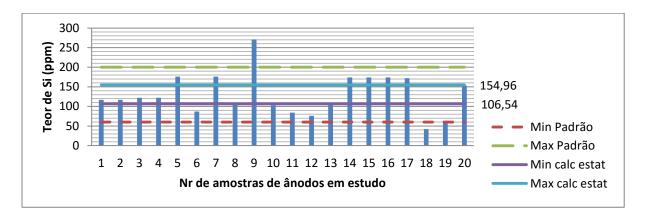


Fig. 34: Resultados da determinação do teor do silício.

O silício também como o ferro é elemento determinante da qualidade do produto final. É importante que este se encontre em menor quantidade. Das amostras analisadas todas apresentaram valores dentro do padrão com excepção da amostra 9 que se encontrou acima do recomendado. Contudo, o método usado é adequado e aplicável na fábrica para o controlo de qualidade de ânodos. Estão fora dos limites estatísticos sete amostras analisadas.

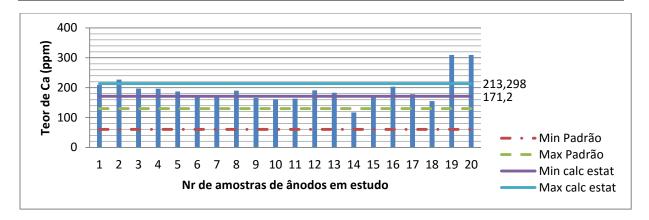


Fig. 35: Resultados da determinação do teor do cálcio.

Todas as amostras analisadas apresentaram valores de cálcio acima do recomendado. Todavia, o cálcio não influencia directamente na qualidade do ânodo mas a sua presença em excesso provoca desgaste das paredes do forno destruindo o material refractário. Estão fora dos limites estatísticos duas amostras analisadas.

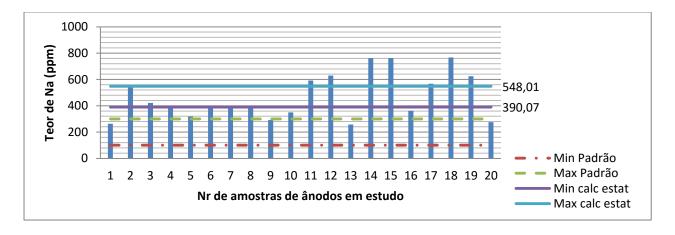


Fig. 36: Resultados da determinação do teor do sódio.

O sódio tal como o cálcio encontra-se acima dos valores recomendados na maior parte das amostras analisadas. A sua presença assim como do cálcio em maior quantidade, provoca maior consumo das paredes do forno destruindo o material refractário. O sódio é um forte catalisador da reacção entre o carbono e o dióxido de carbono e por isso o seu maior teor acelera o consumo do ânodo quando atacado pelo dióxido de carbono. Estão fora dos limites estatísticos seis amostras analisadas.

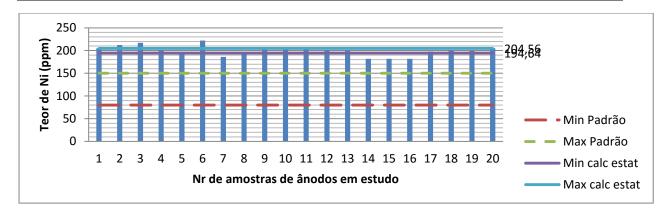


Fig. 37: Resultados da determinação do teor do níquel.

As amostras analisadas apresentaram valores de níquel acima do recomendado. O níquel é determinante da qualidade do ânodo pois a sua presença em maior quantidade acelera o consumo do ânodo ao catalisar a reacção do carbono com oxigénio do ar. Estão fora dos limites estatísticos três amostras analisadas.

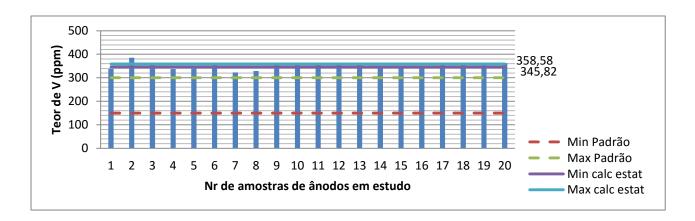


Fig. 38: Resultados da determinação do teor do vanádio.

As amostras analisadas apresentaram valores de vanádio acima do recomendado. O vanádio quando combinado com o níquel acelera o consumo do ânodo ao catalisar a reacção do carbono com oxigénio do ar. Está fora dos limites estatísticos uma amostra analisada.

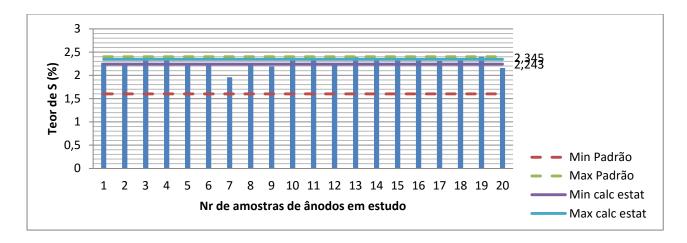


Fig. 39: Resultados da determinação do teor do enxofre.

Os valores do teor de enxofre nas amostras analisadas encontram-se dentro dos parâmetros estabelecidos. No entanto, a fraca presença de enxofre pode dever-se à sua perda quando o ânodo é submetido a cozedura excessiva. Como consequência o ânodo apresentaria poros o que favorecia o seu rápido consumo. Deve-se ter cuidado também para que o teor de enxofre não se exceda pois este é um poluente atmosférico.

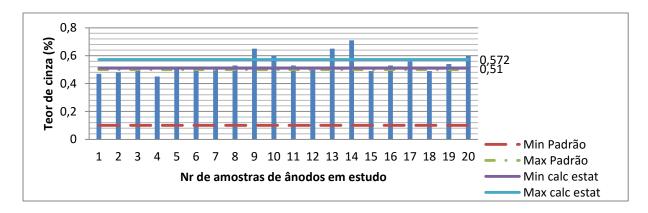


Fig. 40: Resultados da determinação do teor da cinza.

Os valores da cinza determinada nas amostras revelam presença em maior teor de impurezas nos ânodos pois os valores encontram-se acima do padrão estabelecido. Estão fora dos limites estatísticos quatro amostras analisadas.

2. Discussão geral dos resultados

Pelos resultados obtidos, os métodos usados para o controlo de qualidade de ânodos mostraram-se confiáveis e seguros: os ânodos apresentam baixa reactividade ao ar, baixa permeabilidade ao ar, alta condutividade térmica e resistência mecânica, o que contribui para uma maior estabilidade operacional das células electrolíticas e, consequentemente, maior produtividade. Foi visto que as impurezas de vanádio e níquel, presentes em amostras analisadas, influenciam negativamente na reactividade ao ar., catalisando as reacções parasíticas de consumo de carbono. O excesso de sódio e cálcio pode provocar a destruição do material refractário dos fornos de cozedura dos ânodos. Foi notado que intervalo de confianças obtidos na base de cálculos estatísticos na maioria dos casos não está em concordância com os valores máximos e mínimos dos padrões usados na fábrica para os parâmetros analisados. Aconselha se a ter atenção a este facto ao sector de produção de ânodos para que se ajuste certos parâmetros no processo de modo a obter ânodos de qualidade desejada.

3. Parâmetros usados na rejeição dos dados

3.1. Valor médio X_m

Estatisticamente, é uma média aritmética das determinações. O seu sentido está ligado a exactidão e a precisão.

- **3.1.1. Exactidão**: é a proximidade dos valores das determinações em relação ao valor real ou pelo menos ao considerado verdadeiro.
- **3.1.2. Precisão**: é a concordância das determinações entre si, isto é, o grau das dispersões das determinações.

$$X_m = \frac{\sum X_i}{n} \tag{19}$$

3.2. Desvio médio padrão

É um parâmetro estatístico que indica a dispersividade das determinações.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X_m)}{n - 1}} \tag{20}$$

3.3. Erro provável

É directamente proporcional ao desvio padrão e ao factor t e inversamente proporcional à raiz quadrada do número das determinações.

$$Epv = \frac{ts}{\sqrt{n}} \tag{21}$$

3.4. Limite inferior

$$X_1 = X_m - \frac{ts}{\sqrt{n}} \tag{22}$$

3.5. Limite superior

$$X_2 = X_m + \frac{ts}{\sqrt{n}} \tag{23}$$

3.6. Intervalo de confiança

Zona na qual se espera que o valor verdadeiro caia. Este encontra-se entre o limite inferior e o limite superior.

$$X_1 \le IC \le X_2 \tag{24}$$

4. Tratamento estatístico dos dados

Os resultados dos cálculos estatísticos estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Resultados dos cálculos estatísticos.

Parâmetro medido		×	•	Env	IC		
		X	S	Epv	Min	Max	
R. Eléct [μ Ωm]		5250,15	149,52	69,876	5180,27	5320,03	
Flex (MPa)		11,8	2,85	1,331	10,469	13,131	
Compres. (N)		43,49	7,25	3,388	40,102	46,878	
Cond. tér.		3,64	0,44	0,206	3,434	3,845	
Per. do ar		0,787	0,508	0,237	0,55	1,024	
Coef. Exp. T. [K-	-1]	4,614	0,284	0,133	4,481	4,747	
	ARD	9,17	1,385	0,647	8,523	9,817	
React. ar (%)	ARL	32,06	4,368	2,041	30,019	34,101	
	ARR	58,795	4,888	2,284	56,511	61,079	
	CRD	2,75	1,22	0,57	2,18	3,32	
React. a CO ₂	CRL	7,3	1,145	0,535	6,765	7,835	
	CRR	90,05	2,11	0,986	89,064	91,036	
Ca (ppm)		192,25	45,038	21,048	171,2	213,298	
Fe (ppm)	Fe (ppm)		182,24	85,168	552,582	722,918	
S (%)		2,294	0,109	0,051	2,243	2,345	
Si (ppm)		130,75	51,8	24,21	106,54	154,96	
Na (ppm)		469,04	168,979	78,97	390,07	548,01	
Ni (ppm)		199,6	10,623	4,96	194,64	204,56	
V (ppm)		352,2	13,655	6,38	345,82	358,58	
Cinza (%)		0,541	0,066	0,031	0,51	0,572	

V. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1. Conclusões

Os métodos de controlo de qualidade dos ânodos apresentam procedimentos simples que se adequam ao mecanismo do trabalho seguido na fábrica em causa. Respondem com rigor a mínima precisão e exactidão exigidas.

Pelos resultados obtidos, os métodos usados para o controlo de qualidade de ânodos mostraram se confiáveis e seguros: os ânodos apresentam baixa reactividade ao ar, baixa permeabilidade ao ar, alta condutividade térmica e resistência mecânica, o que contribui para uma maior estabilidade operacional das células electrolíticas e, consequentemente, maior produtividade.

Foi visto que as impurezas de vanádio e níquel, presentes em amostras analisadas, influenciam negativamente na reactividade ao ar, catalisando as reacções parasíticas de consumo de carbono.

O excesso de sódio e cálcio pode provocar a destruição do material refractário dos fornos de cozedura dos ânodos.

Notou-se que intervalo de confianças obtido na base de cálculos estatísticos na maioria dos casos não está em concordância com os valores máximos e mínimos dos padrões usados na fábrica para os parâmetros analisados.

2. Recomendações

Recomenda-se a realização de um estudo semelhante mas em relação a matéria-prima.

Recomenda-se as autoridades da Mozal a tomar em consideração o impacto negativo das impurezas, presentes nos ânodos. Pode se reduzir o teor de ferro:

- Melhorando as limpezas dos ânodos reciclados usados no processo,
- Fortificando a verificação das condutas de ferro.

O silício pode se reduzir evitando a entrada de areia no processo.

Recomenda-se para a redução do teor de cálcio e sódio:

- O uso de águas de arrefecimentos com baixo teor de cálcio e sódio.
- Melhoramento na lavagem de ânodos reciclados.

Recomenda-se o reajuste dos valores dos padrões estabelecidos pela fábrica porque os cálculos estatísticos nem sempre estão em concordância com os dados.

BIBLIOGRAFIA

- Chitaca, Feniasse. E. (2012). Desenvolvimento do método potenciométrico para determinação de fluoretos em amostras de banho electrolítico. Tese de Licenciatura. Departamento de Química. Faculdade de Ciências Universidade Eduardo Mondlane, Maputo. pp. 11-12.
- Da Silva, F. P. (1997). Estudo do desempenho comparativo de ânodos de carbono amorfo, em célula de geração de flúor elementar de temperatura média. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo. Brasil.
- Ferretti, M. (2009). Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios-X (FRX) com instrumentação portátil para o estudo de bens culturais. Revista CPC, São Paulo, Brasil.
- Macuácua, Adélia. E. (2000). Estudo do desempenho do espectrómetro de fluorescência de raios-X na determinação de impurezas no coque. Tese de Licenciatura. Departamento de Química. Faculdade de Ciências Universidade Eduardo Mondlane, Maputo. pp. 18.
- Massinguil, Juvêncio. A. F. (2014). Impacto das reacções de oxidação parasítica no consumo do ânodo de carbono na produção de alumínio. Tese de Licenciatura. Departamento de Química. Faculdade de Ciências Universidade Eduardo Mondlane, Maputo. pp. 21.
- Meier, M. (2014). Anodes from the raw materials to the pot performance. R&D Carbon Switzerland.
- Moura, A. R. S. et al. (2008). Processo de obtenção do alumínio. Curso de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia. Faculdade de Engenharia Mecânica -Universidade Federal do Pará, Belém. Brasil.
- Parreira, P. S. (2006). Metodologia de EDXRF e aplicações com um sistema portátil.
 Departamento de Física Universidade Estadual de Londrina. Londrina, Brasil.
- Prasad, S. (2000). The principal problems of aluminum electrowinning. Vol.17 n.2,
 Universidade Federal da Paraíba. São Paulo. pp. 12.
- Santos, E. S. (2013). Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. Minas Gerais, Brasil.
- Tiba, P. R. T. et al. (2009). Selecção de refractários para fornos de cozimento de ânodo. Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de S. Carlos. Brasil.

- Tiba, P. R. T. et al. (2012). Conservação de energia em fornos de cozimento de ânodo. Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de S. Carlos. Brasil.
- Mozal BOP000751 (2013) Determination of Anode Geometrical Density Rev 6.0
- Mozal BOP000752 (2014) Determination Anode Elect Resistivity Rev 6.0
- Mozal BOP000753 (2014) Determination Anode Flexural Strength Rev 6.0
- Mozal BOP000755 (2013) Determination of Anode Thermal Conductivity Rev 6.0
- Mozal BOP000766, 2013 Determination of Anode Compressive Strength Rev 6.0
- Mozal BOP000756 (20013) Determination Anodes Air Reactivity Rev 6.0
- Mozal BOP000811 (2013) Determination of Anode Air Permeability Rev 6.0
- Mozal BOP000826 (2014) BOP Determination of CO₂ Reactivity Rev 2.0
- Mozal BOP000828 (2013) Coefficient of thermal expansion determination Rev
 5.0

ANEXO

1. Tabela A: Resultados individuais das amostras analisadas.

Parâmetro medido		n (nr de determinações)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R. Eléct [μ Ωn	n]	5169	5169	5249	5294	5024	5030	5194	5179	5101	5334
Flex (MPa)		12.9	12.9	12.7	9.2	14.7	13.8	13.0	11.9	10.7	13,5
Compres. (N)		42.50	45.87	30.32	39.85	42.72	37.40	37.40	37.40	40.96	54,85
Cond. tér.		3.33	3.40	3.02	3.21	3.17	3.81	3.63	3.93	3.17	3,99
Per. do ar	Per. do ar		0.37	0.39	2.10	0.53	1.71	0.29	0.31	0.45	1,04
Coef. Exp. T. [K-1]		3.92	4.12	4.08	4.69	4.69	4.70	4.70	4.55	4.55	4,91
	ARD	9.1	7.9	10.6	10.6	10.3	10.3	9.8	10.8	10.6	6,6
React. ar (%)	ARL	35.5	35.6	34.1	34.1	31.8	31.8	26.4	31.9	29.5	27,3
	ARR	55.4	56.5	55.3	55.3	57.9	57.9	63.8	57.3	60.0	66,2
React. a CO ₂	CRD	2	2	1	1	1	4	4	2	2	3
	CRL	7	7	6	6	6	9	9	7	7	8
	CRR	91	91	93	93	93	87	87	92	92	89
Ca (ppm)	Ca (ppm)		227	197	196	187	169	169	190	165	161
Fe (ppm)	Fe (ppm)		577	498	571	488	482	652	570	714	544
S (%)		2.27	2.27	2.42	2.42	2.21	2.21	1.96	2.24	2.19	2.36
Si (ppm)		117	117	122	122	176	87	176	107	271	103
Na (ppm)		264	557	421	398	318	396	396	396	291	350
Ni (ppm)		205	212	217	201	195	222	186	193	205	203
V (ppm)		338	385	356	337	339	358	323	329	357	358
Cinza (%)		0.47	0.48	0.50	0.45	0.51	0.51	0.52	0.53	0.65	0.60

2. Tabela A: Resultados individuais das amostras analisadas (continuação).

Parâmetro medido		n (nr de determinações)									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
R. Eléct [μ Ωm]		5018	5193	5207	5340	5229	5483	5483	5342	5518	5447
Flex (MPa)		13,8	13,5	14,2	14	8,9	9,9	9,9	11,7	12,2	11,6
Compres. (N)		56,77	40,93	47,97	33,82	57,29	43,94	43,94	39,59	53,83	42,46
Cond. tér.		4,19	3,28	3,27	4	4	4	4,65	4,18	3,2	3,39
Per. do ar		0,81	0,48	0,73	0,83	0,83	0,83	0,31	0,41	0,46	1,17
Coef. Exp. T. [Coef. Exp. T. [K-1]		4,65	4,67	4,7	4,7	4,7	4,8	4,68	5,26	4,65
	ARD	7,1	6,5	8,4	8,4	9,9	10,3	9	9,5	10,2	7,5
React. ar (%)	ARL	27	21,3	39,3	30,4	34,9	31,8	38,7	32,6	29,5	37,7
	ARR	65,9	72,2	52,4	61,2	55,2	58	52,3	58	60,3	54,8
React. a CO ₂	CRD	3	2	1	4	4	4	3	3	4	5
	CRL	8	6	5	8	8	8	9	8	8	6
	CRR	89	92	93	88	88	88	88	89	89	89
Ca (ppm)		163	191	183	117	167	203	178	155	309	309
Fe (ppm)	Fe (ppm)		600	449	898	898	698	853	640	1165	462
S (%)		2.36	2.26	2.39	2.37	2.37	2.37	2.31	2.33	2.40	2.16
Si (ppm)		84	76	105	1174	174	174	172	42	63	153
Na (ppm)		592	630	257	762	762	362	568	767	625	276
Ni (ppm)		203	201	201	182	182	182	198	200	199	205
V (ppm)		363	363	359	348	348	348	357	362	354	362
Cinza (%)		0.53	0.50	0.65	0.71	0.49	0.53	0.56	0.49	0.54	0.60

3. Tabela B: Limites aceitáveis dos parâmetros de qualidade do ânodo segundo as normas ISO

Propriedades		Norma/método	Unidade	Intervalos
Densidade aparente		ISO 12985 - 1	g/cc	1.540 – 1.600
Resistência eléctrica		ISO 11713	μΏm	50 - 60
Força de flexão		ISO 12986-1	MPa	8 - 14
Força de compressão		ISO 18515	MPa	40 - 55
Coeficiente de expansão térmica		ISO 14420	10exp-6/K	3.5 – 4.5
Condutividade térmica		ISO 12987	W/mK	3 – 4.5
Permeabilidade do ar		ISO 15906	nPm	0.5 - 2.0
Reactividade do CO ₂	resíduo	ISO 12988 - 1	%	87 – 95
	poeiras	ISO 12988 - 1	%	6 - 10
Reactividade do ar	resíduo	ISO 12989 - 1	%	65 - 90
	poeiras	ISO 12989 - 1	%	5- 10
Impurezas	V	ISO 12980	ppm	150- 350
	Ni	ISO 12980	ppm	40 - 200
	Fe	ISO 12980	ppm	100 - 800
	Si	ISO 12980	ppm	83 - 175
	Na	ISO 12980	ppm	150 - 375
	S	ISO 12980	%	1.24 – 2.4
	Ca	ISO 12980	ppm	60 - 130