



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo Da Influência Dos Ânodos Recicláveis Cozidos Nas Propriedades Físicas,
Mecânicas e Químicas, Dos Ânodos De Carbono Usados Nas Células
Electrolíticas De Extracção Do Alumínio
(Caso de Estudo Mozal)**

Autora:

Frância Marcelino Pinto

Supervisor:

Mestre Rodrigues Manjate, Eng^o.

Maputo, Abril de 2024



UNIVERSIDADE
E D U A R D O
MONDLANE

FACULDADE DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

LICENCIATURA EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Estudo Da Influência Dos Ânodos Recicláveis Cozidos Nas Propriedades Físicas,
Mecânicas e Químicas, Dos Ânodos De Carbono Usados Nas Células
Electrolíticas De Extracção Do Alumínio
(Caso de Estudo Mozal)**

Autora:

Frância Marcelino Pinto

Supervisor:

Mestre Rodrigues Manjate, Eng^o.

Maputo, Abril de 2024

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL

Declaro que a estudante Frância Marcelino Pinto entregou no dia ____/____/2024 as quatro cópias do Relatório do seu Estágio Profissional, intitulado: **Estudo Da Influência Dos Ânodos Recicláveis Cozidos Nas Propriedades Físicas, Mecânicas e Químicas, Dos Ânodos De Carbono Usados Nas Células Electrolíticas De Extracção Do Alumínio (Caso de Estudo Mozal).**

Maputo, _____ de _____ de 2024

Chefe da Secretaria

DECLARAÇÃO DE HONRA

Eu, Frância Marcelino Pinto, declaro, sob palavra de honra, que o presente trabalho com o tema, **Estudo Da Influência Dos Ânodos Recicláveis Cozidos Nas Propriedades Físicas, Mecânicas e Químicas, Dos Ânodos De Carbono Usados Nas Células Electrolíticas De Extracção Do Alumínio (Caso de Estudo Mozal)**, que apresento para o cumprimento dos requisitos para obtenção do grau de Licenciatura em Engenharia Química, foi por mim realizado, na empresa Moçambique Alumínios (MOZAL), com base nos recursos que no mesmo se faz referência.

(Frância Marcelino Pinto)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo amor, apoio e conselhos em toda a minha jornada da vida, em especial aos meus pais, Francisco Marcelino Domingas Pinto e Natércia Teresa Sampaio Pinto, e aos meus irmãos Juara Pinto, Luíne Pinto, Tanírcia Pinto e Ezardiel Pinto, por todo o sacrifício e amor incondicional.

À Universidade Eduardo Mondlane, pelo empenho em formar profissionais para a construção do nosso Moçambique e em especial a faculdade de Engenharia e aos professores do Departamento de Engenharia Química por cada lição e todo o acompanhamento em minha formação. Agradeço ao meu supervisor, Rodrigues Manjate pelo suporte e por me guiar na realização deste trabalho.

Agradeço a toda turma de Engenharia Química 2019, por todos os momentos passados, pela ajuda e amizade durante estes anos. Agradeço aos meus colegas Raul Raposo e Nélia Zunguene pelos encorajamentos para que este trabalho fosse possível e em especial ao Manuel Curima por todo suporte nesta minha jornada académica e por mais do que isso terem-se tornado especial para mim.

À indústria Mozal por desde o início apoiar-me na minha formação e pela oportunidade de realização do estágio na sua companhia. Em especial ao Dias Bande pelo serviço às jovens raparigas para acreditarem no seu potencial a se tornarem uma Mulher na Indústria. Agradeço ainda a equipa de Processos do departamento de Carbono pela recepção e me ajudarem neste início de carreira, especialmente ao meu supervisor Moisés Cossa pelos ensinamentos e motivação.

Acima de tudo, agradeço ao meu bom Deus que na Sua infinita graça e amor me permitiu ter chegado até aqui com companhia de pessoas que sempre serviram de apoio, inspiração e ensinamentos.

RESUMO

O presente estudo da influência dos ânodos recicláveis nas propriedades físicas, químicas e mecânicas de ânodos de carbono usados nas células electrolíticas de extracção do alumínio da MOZAL, teve como objectivos específicos: avaliação do efeito dos ânodos recicláveis na densidade dos novos, correlação das propriedades dos novos ânodos com os recicláveis e avaliação da composição química dos ânodos recicláveis na qualidade dos novos.

Para responder os objectivos específicos, foram produzidas na fábrica de pasta da Mozal, quatro grupos de ânodos, de 21, 23, 25 e 27 por cento de ânodo recicláveis na receita do ânodo. As propriedades físicas, mecânicas e químicas obtidas pelo laboratório da fábrica após a cozedura dos ânodos foram correlacionadas com as formulações dos ânodos com auxílio das ferramentas Excel e MiniTab, obtendo neles os respectivos modelos polinomiais. Foram ao todo 2200 ânodos produzidos e avaliados para a densidade e 90 amostras retiradas destes ânodos para avaliação das outras propriedades físicas, mecânicas e químicas.

Os ânodos, no geral, apresentaram baixa permeabilidade ao ar, baixa reactividade ao ar e ao CO₂, alta resistência mecânica, à medida que se aumentou a quantidade de ânodos recicláveis o que pode ajudar a avaliar o desempenho do ânodo e contribuir para maior estabilidade operacional das células electrolíticas e, conseqüentemente, maior produtividade. Para um aumento de 2% da fracção dos ânodos reciclados, a densidade do ânodo registou uma variação de 0.0223 g/cm³, com uma perda de massa durante a cozedura dos ânodos de 0.0142 g/cm³. Observou-se ainda que as impurezas de vanádio, sódio, cálcio e ferro presentes nas amostras analisadas, influenciam negativamente a reactividade ao ar e do dióxido de carbono.

Palavras-chave: Ânodos, ânodos recicláveis, Mozal.

ÍNDICE:

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL.....	i
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	x
CAPÍTULO I : CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.1 Introdução.....	1
1.2 Problemática	2
1.3 Objectivo geral	2
1.4 Objectivos específicos	2
1.5 Justificação do tema	3
1.6 Metodologia do trabalho.....	3
1.6.1 Revisão bibliográfica	4
1.6.2 Exposição ao local de estágio	4
1.6.3 Resultados e tratamento de dados.....	4
1.6.4 Elaboração do relatório.....	4
1.7 Estrutura do trabalho.....	4
CAPÍTULO II : REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1 Alumínio	6
2.2 Matéria-prima para a produção de alumínio	6
2.2.1 Coque de petróleo	6
2.2.2 Alcatrão de carvão mineral.....	7
2.2.3 Produtos fluorinados.....	8
2.2.4 Electricidade	8

2.2.5 Alumina.....	9
2.3 Processo de produção de alumínio.....	9
2.3.1. Processo Hall-Hérault.....	9
2.4 Ânodos de carbono.....	11
2.5 Parâmetros de qualidade dos ânodos.....	13
2.5.1 Densidade geométrica.....	13
2.5.2 Densidade seca.....	14
2.5.3 Densidade real do ânodo.....	14
2.5.4 Resistividade eléctrica.....	15
2.5.5 Condutividade térmica.....	15
2.5.6 Permeabilidade ao ar.....	15
2.5.7 Coeficiente de expansão térmica (CET).....	15
2.5.8 Compressibilidade.....	16
2.5.9 Módulo de Young.....	16
2.5.10 Tensão crítica.....	17
2.5.11 Reactividade ao ar.....	17
2.5.12 Reactividade ao dióxido de carbono.....	17
2.5.13 Cinza.....	18
2.5.14 Impurezas.....	18
2.5.14.1 Enxofre.....	18
2.5.14.2 Ferro.....	18
2.5.14.3 Silício.....	18
2.5.14.4 Vanádio e níquel.....	18
2.5.14.5 Sódio e cálcio.....	19
CAPÍTULO III : ESTUDO DE CAMPO.....	20

3.1	Descrição do local de estudo	20
3.2	Caso de Estudo: Departamento do Carbono	21
3.2.1	Fábrica de pasta " <i>Paste Plant</i> "	21
3.2.2.	Fábrica de cozimento " <i>Baking Furnace</i> "	23
3.2.3.	Oficina de chumbamento " <i>rodding shop</i> "	24
3.3.	Efeito dos ânodos recicláveis na densidade do ânodo	24
3.4.	Efeito dos ânodos recicláveis nas propriedades mecânicas	26
3.5.	Efeito dos ânodos recicláveis nas propriedades químicas	28
CAPÍTULO IV : APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS ...		29
4.1.	Influência do teor de material reciclado nas propriedades físicas do ânodo de carbono.....	29
4.2.	Influência do teor de material reciclado nas propriedades mecânicas dos ânodos de carbono.....	40
4.3.	Influência do teor de material reciclado nas propriedades químicas de ânodos de carbono.....	43
CAPÍTULO V : CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES		49
5.1.	Conclusões	49
5.2.	Recomendações	50
5.3.	Limitações do trabalho	50
5.4.	Sugestões para futuros trabalhos	50
CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFIAS.....		52
6.1.	Referências bibliográficas	52
6.2.	Bibliografia consultada	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Coque de petróleo calcinado.....	7
Figura 2: Alcatrão de carvão mineral.....	8
Figura 3: Etapas de produção de alumínio.....	9
Figura 4: Representação de uma célula electrolítica moderna	10
Figura 5: Célula electrolítica com ânodos cozidos	11
Figura 6: Ânodo de carbono.....	12
Figura 7: Ânodo de carbono reciclável.....	13
Figura 8: Ânodo de carbono verde.....	21
Figura 9: Fluxograma do processo de produção do ânodo	22
Figura 10: Esquema dos fornos de cozimento dos ânodos.....	23
Figura 11: Bloco de carbono depois do chumbamento	24
Figura 12: Ciclo de cozimento de um ânodo	27
Figura 13: Amostra dos ânodos	28
Figura 14: a) Local de retirada das amostras e b) as amostras (alcatrão, coque, ânodos recicláveis).	28
Figura 15: Variação da densidade do ânodo cozido com a % de ânodos reciclados....	33
Figura 16: Variação da permeabilidade ao ar com a % de ânodos reciclados.....	34
Figura 17: Variação da resistividade eléctrica com a % de ânodos reciclados	37
Figura 18: Variação da condutividade térmica com a % de ânodos reciclados.....	38
Figura 19: Variação do coeficiente de expansão térmica com a % de ânodos reciclados	40
Figura 20: Variação da força de compressão com a % de ânodos reciclados	41
Figura 21: Variação da tensão crítica com a % de ânodos reciclados	42
Figura 22: Variação do módulo de Young com a % de ânodos reciclados	43
Figura 23: Contribuição da matéria-prima para o teor de ferro	44
Figura 24: Contribuição da matéria-prima para o teor de cálcio.....	44
Figura 25: Contribuição da matéria-prima para o teor de sódio	45
Figura 26: Contribuição da matéria-prima para o teor de vanádio	45
Figura 27: Variação da reactividade ao O ₂ com a % de ânodos reciclados	47
Figura 28: Variação da reactividade ao CO ₂ residual com a % de ânodos reciclados ..	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais parâmetros de produção.....	25
Tabela 2: Receita do ânodo	26
Tabela 3: Principais parâmetros de cozimento	27

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Densidade geométrica em função da % de ânodos reciclados	29
Gráfico 2: Densidade seca em função da % de ânodos reciclados	30
Gráfico 3: Análise de regressão polinomial da densidade geométrica	31
Gráfico 4: Análise de regressão polinomial da densidade seca	31
Gráfico 5: Variação da permeabilidade ao ar com a perda de massa.....	35
Gráfico 6: Variação da perda de massa com a % de ânodos reciclados	36
Gráfico 7: Variação da densidade com a permeabilidade ao ar	36
Gráfico 8: Relação entre resistividade eléctrica e conductividade térmica.....	39
Gráfico 9: Variação da reactividade ao CO ₂ residual com as impurezas	46
Gráfico 10: Variação da reactividade ao ar residual com o conteúdo de vanádio	46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área do molde
Al	Alumínio
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio (alumina)
Al ₂ O ₃ -nH ₂ O	Minério bauxita
AlF ₃	Fluoreto de alumínio
AP35	Tecnologia “ <i>aluminium pechiney</i> ”
APTV	Veículo de transporte de paletas de ânodos
B	Comprimento do molde
C	Carbono
CET	Coeficiente de expansão térmica
CO ₂	Dióxido de carbono
cP	Centipoise
D	Volume das aberturas e chanfros
DAV	Densidade aparente vibrada
DG	Densidade geométrica
DS	Densidade seca
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico
G/F	Grãos por finos
H	Altura do molde
IC	Intervalo de Confiança
IP	Intervalo de Predição
ISO	<i>International standard organizational</i>
Kg	Quilograma
Km	Quilómetro
Kw/h	Quilo watts por hora
L	Largura do molde
M	Massa da pasta
Máx	Máximo
min	Minuto
Mín	Mínimo

mm	Milímetro
MOZAL	Moçambique alumínios
MPa	Mega pascais
N	Número de amostras
Na ₃ AlF ₆	Criolita fundida
nPm	Nanoperms
ppm	Partes por milhão
RCO ₂	Reactividade ao CO ₂
RO ₂	Reactividade ao oxigénio
R-quad	Coefficiente de regressão quadrático
R-quad. (aj)	Coefficiente de regressão quadrático ajustado
S	Erro padrão da regressão
W/mK	Watt por metro Kelvin
°C	Graus Celsius

CAPÍTULO I : CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 Introdução

O processo de Hall-Héroult é o único método correntemente usado na produção industrial do alumínio primário, fazendo uso de alumina, coque, alcatrão de carvão, produtos fluorinados e energia eléctrica. Neste processo o alumínio é produzido em células electrolíticas nas quais a alumina (Al_2O_3) é alimentada e dissolvida em criolite fundida (Na_3AlF_6) a uma temperatura de 950 °C a 1000 °C. Segundo o princípio da electrólise, uma corrente contínua flui entre o ânodo e o cátodo (Prasad, 2000). O alumínio forma-se sobre o cátodo, onde se funde numa camada de alumínio líquido, isto é, o alumínio funciona como cátodo, enquanto os iões de oxigénio libertados a partir da dissociação da alumina, reagem com os blocos de carbono, gerando dióxido de carbono (CO_2).

O bloco de carbono, que funciona como ânodo, é produzido mediante uma mistura de coque de petróleo calcinado, alcatrão de carvão mineral e material reciclado constituído de pasta ou ânodos verdes, ânodos cozidos rejeitados e cozidos usados. A composição desta mistura é chamada de "receita de ânodo" ou "receita de pasta de ânodo". O seu tempo de vida na célula electrolítica é de 20 a 27 dias e durante este tempo, espera-se que a quantidade total do carbono consumido participe na reacção electroquímica de obtenção de alumínio (Gagne, et al., 2008).

O custo dos ânodos é de cerca de 15% do valor total da produção de alumínio (Lustenberger, 2004) no entanto, isso pode aumentar para 25% devido ao consumo excessivo de carbono se a qualidade do ânodo for má. O desempenho da célula de electrólise de alumínio está altamente relacionado com a qualidade dos ânodos de carbono. A este respeito, a formulação da pasta e o cozimento de ânodos é uma das etapas mais importantes no processo de fabricação do ânodo, devendo estes atingir as propriedades desejadas.

A compreensão dos fenómenos que ocorrem durante este processo é essencial para prever as propriedades finais do ânodo. Esta previsão pode ser alcançada com o conhecimento da variação da qualidade da matéria-prima e optimização da receita do ânodo, tornando-se assim uma tarefa muito importante para garantir uma boa qualidade

do ânodo. Uma vez que o processo de produção de alumínio consome grandes quantidades de carbono, é importante garantir que os ânodos de carbono produzidos sejam de boa qualidade. É nesta base que no presente trabalho pretende-se avaliar o impacto do uso dos ânodos recicláveis nas propriedades dos novos ânodos.

1.2 Problemática

A qualidade dos ânodos de carbono é afectada por vários factores como a qualidade das matérias-primas, a receita do ânodo e os parâmetros operacionais de diferentes unidades (mistura, compactação e cozimento). O desafio para as plantas de carbono é produzir um produto de alta qualidade de forma consistente, independentemente das mudanças de circunstâncias, e lidar com essa variabilidade.

Ânodos de boa qualidade diminuem o consumo de carbono e energia, a emissão de gases de efeito estufa e aumentam a produção de alumínio, bem como a vida útil dos ânodos, afectando nisso o custo de produção do alumínio.

O uso de elevada quantidade de ânodos recicláveis cozidos pode resultar em rachaduras devido a sua maior granulometria e insuficiência da penetração do alcatrão. Além disso, os ânodos recicláveis contêm maior quantidade de impurezas que aumenta a reactividade do ânodo, nisso, o consumo de ânodos.

1.3 Objectivo geral

O objectivo geral do trabalho é avaliar a influência dos ânodos recicláveis cozidos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas de ânodos de carbono usados nas células electrolíticas de extracção do alumínio.

1.4 Objectivos específicos

Pretende-se com este trabalho:

- Avaliar o efeito do material reciclável na densidade dos novos ânodos;
- Correlacionar as propriedades dos novos ânodos com os ânodos recicláveis;
- Avaliar a composição química dos ânodos recicláveis na qualidade do novo ânodo.

1.5 Justificação do tema

A qualidade do ânodo depende das propriedades da matéria-prima e de todos os parâmetros do processo de fabricação. Industrialmente, o monitoramento da qualidade num ânodo é realizado após as fases de produção do ânodo verde (novo ânodo) e de cozedura e o procedimento envolve uma inspecção visual ou pela anormalidade das propriedades do ânodo cozido após terem sido analisados e publicados pelo laboratório da indústria.

Os ânodos são inspecionados com base no procedimento padrão estabelecido pela planta, e os que não atendem a estes padrões são rejeitados. A rejeição de ânodos aumenta o custo de produção de alumínio. A determinação das propriedades físicas, químicas e mecânicas é necessária para determinar a qualidade final do ânodo produzido. Geralmente, é melhor começar com a identificação da origem das anomalias para seleccionar métodos apropriados para sua detecção.

A existência de impurezas no material reciclável pode diminuir a qualidade dos novos ânodos produzidos, pelo que é necessária a compreensão adquirida através das análises para ajustar os parâmetros do processo para produzir ânodos cozidos de óptima qualidade que tenham bom desempenho nas células.

A razão da escolha do tema em estudo deve-se fundamentalmente a possibilidade de compreender se os ânodos de carbono reciclável melhoram a qualidade dos novos ânodos.

Deste modo a compreensão dos fundamentos teóricos e práticos do uso e do impacto dos ânodos recicláveis na produção de novos ânodos é um importante guia para a fábrica, no melhoramento das operações de produção, no controlo de processos e melhoria da qualidade dos ânodos, num período em que a fábrica ambiciona ser o líder mundial na produção de alumínio primário, com baixos custos.

1.6 Metodologia do trabalho

Para o alcance dos objectivos deste trabalho recorreu-se a seguinte metodologia:

1.6.1 Revisão bibliográfica

A pesquisa consistiu na leitura e sistematização de informações relacionados com o processo de produção de ânodos de carbono e de alumínio, aspectos da qualidade das matérias-primas e outros temas complementares que fundamentassem e dessem sustentabilidade ao trabalho. A pesquisa foi realizada usando fontes em formato digital e/ou físico em livros, artigos científicos, dissertações de mestrado, apontamentos das aulas, manuais de tecnologia de produção de alumínio, módulos de treinamento e de procedimentos operacionais da Mozal.

1.6.2 Exposição ao local de estágio

O estágio foi realizado na empresa moçambicana de fundição de alumínio, Mozal, especificamente no Departamento de Carbono, de modo a conciliar o conhecimento teórico adquirido durante a formação académica com a prática participando no melhoramento da qualidade do produto final.

1.6.3 Resultados e tratamento de dados

O tratamento compreendeu, na análise, interpretação e discussão dos dados obtidos pelas análises laboratoriais e da fábrica de pasta, fazendo o uso de gráficos e tabelas de forma a apresentar os resultados para uma melhor interpretação.

1.6.4 Elaboração do relatório

O relatório engloba a informação obtida na revisão da literatura do tema em estudo, os procedimentos realizados até a apresentação e discussão dos resultados respeitando o Regulamento em vigor na Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane para a elaboração dos Trabalhos de Licenciatura.

1.7 Estrutura do trabalho

O relatório é constituído por 7 capítulos, sendo que cada um destes se divide em vários subcapítulos para melhor organização da informação.

- Capítulo I: Considerações Gerais, dá a introdução do trabalho, apresentando os objectivos, a problemática, as metodologias usadas como também justificando a escolha do tema.

- Capítulo II: Revisão Bibliográfica, são apresentados os fundamentos teóricos extraídos da literatura base, descrevendo o processo de produção de alumínio como também da matéria-prima usada, apresentando ainda o ânodo de carbono e os seus parâmetros de qualidade.
- Capítulo III: Estudo De Campo, descreve-se o local de realização do estágio e dos processos envolventes a produção do ânodo na indústria e é apresentada a metodologia usada na investigação, enfatizando os parâmetros de produção e do processo da recolha da amostra.
- Capítulo IV: Apresentação, Análise E Discussão Dos Resultados, consiste na apresentação, nas análises e discussões dos resultados obtidos da investigação, relacionando com a literatura.
- Capítulo V: Conclusões E Recomendações, são apresentadas de forma sucinta as conclusões, recomendações, limitações deste trabalho e as perspectivas de trabalhos futuros.
- E por fim, no capítulo VI: Bibliografias, são apresentados os documentos e livros referenciados e consultados para a elaboração do trabalho.

CAPÍTULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Alumínio

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, compreendendo aproximadamente 8.1 % em massa. Devido à sua grande afinidade com o oxigênio, este metal não se encontra 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).

A obtenção industrial do alumínio metálico com elevados rendimentos teve início no ano de 1889, com a dissolução do óxido de alumínio (Al_2O_3) em criolita fundida (Na_3AlF_6) a $975\text{ }^\circ\text{C}$, desta forma surgiu o processo de produção industrial de alumínio conhecido como processo de Hall-Héroult, processo este que é actualmente usado na Moçambique Alumínio para a produção do alumínio (Grjothein, 1988) citado por (Fotina, 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 a baixa massa específica (2.7 g/cm^3) comparando com a de outros metais de grande consumo, como o aço (7.83 g/cm^3), o cobre (8.93 g/cm^3) ou bronze (8.53 g/cm^3), a resistência à corrosão, a alta condutividade eléctrica e térmica e o baixo ponto de fusão (Canêdo & Santos, 2007) e (Oliveira, 2011).

2.2 Matéria-prima para a produção de alumínio

As matérias-primas necessárias para a produção do alumínio são a alumina, o coque de petróleo, o alcatrão de carvão, produtos fluorinados e energia eléctrica. Para a produção de 1 tonelada de alumínio são necessários 1930 Kg de alumina, 370 Kg de coque, 65 Kg de alcatrão de carvão, 15 Kg de produtos fluorinados e 13500 Kw/h de energia eléctrica e banho electrolítico. (Grjothein & Kvande, 1993) citado por (Macuácuá, 2011).

2.2.1 Coque de petróleo

O coque, Figura 1, é obtido da calcinação do material residual da refinação do petróleo. O coque de petróleo deve ser de óptima densidade por forma a garantir a porosidade suficiente para interacção com o aglutinante, boa condutividade eléctrica e resistência mecânica. Estas propriedades são importantes para garantir as características térmicas

do ânodo de carbono e a estabilidade durante o processo de electrólise. O baixo teor de impurezas metálicas e enxofre no coque é necessário para uma menor reactividade anódica, ou seja, menor consumo de material anódico e menor poluição do alumínio.

Para a actual produção de ânodos na Mozal são necessárias mais de 277 000 toneladas de coque de petróleo por ano. (Grjotheim & Kvande, 1993) citado por (Macuácuá, 2011).



Figura 1: Coque de petróleo calcinado

2.2.2 Alcatrão de carvão mineral

O alcatrão, Figura 2, é um produto da destilação a vácuo do carvão mineral. É utilizado na produção de ânodos como aglomerante de partículas de coque. Cerca de 58 000 toneladas de alcatrão de carvão líquido são fornecidos a Mozal em cada ano (Grjotheim & Kvande, 1993) citado por (Macuácuá, 2011).

O alcatrão liga as partículas de coque entrando nos poros e preenchendo as cavidades entre eles. A viscosidade, a capacidade de penetração e a reactividade química definem as boas propriedades de ligação de um alcatrão de carvão. A composição química do alcatrão de carvão é um parâmetro excepcionalmente importante da qualidade do ânodo, assim como a participação de hidrocarbonetos aromáticos, que aceleram a policondensação térmica, resultando na formação de compostos altamente moleculares na estrutura do material anódico.



Figura 2: Alcatrão de carvão mineral

2.2.3 Produtos fluorinados

Os produtos fluorinados incluem a criolita, trifluoreto de alumínio e o fluoreto de cálcio. Estes produtos são usados para manter a composição do banho electrolítico. A Mozal consome cerca de 800 toneladas por ano (Grjotheim & Kvande, 1993) citado por (Macuácuá, 2011).

A criolita foi adoptada como solvente desta reacção devido a algumas das suas características especiais (Soares & Oliveira, 2010) citado por (Chitaca, 2012)

- É um dos poucos solventes para a alumina encontrados na natureza;
- Possui maior potencial 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 produza alumínio em alto rendimento;
- Possui baixa pressão de vapor.

2.2.4 Electricidade

O consumo energético actual para a produção de 1 quilograma de alumínio a 977 °C está entre 14 e 16,5 kwh/kg, sendo que as melhores plantas operam com um consumo em torno de 13 kwh/kg (Prado, 2008).

Actualmente, na Moçambique Alumínio, o consumo energético anda na ordem dos 950 megawatts (Cowie, 1988) citado por (Chitaca, 2012).

2.2.5 Alumina

É a principal matéria-prima usada para a produção do alumínio, é obtida a partir do minério bauxita ($Al_2O_3 - nH_2O$), pelo processo de Bayer. É preciso ter alumina de excelente qualidade para produzir um metal de qualidade e de baixo impacto ambiental.

A bauxita é o mais importante minério de alumínio, contém cerca de 40 a 60% em massa de alumina combinada com pequenas quantidades de óxido de silício (1.5 a 3.0%), óxido de ferro (12 a 17%), e óxido de cálcio (<0.5%). Estima-se que 1.2 milhão de toneladas são fornecidas a Mozal por ano (Cowie, 1988) citado por (Macacua, 2000).

2.3 Processo de produção de alumínio

O processo de produção de alumínio ocorre em duas principais etapas como demonstra a Figura 3, a primeira conhecida como processo Bayer, que consiste em produzir óxido de alumínio anidro (alumina) a partir do minério de alumínio chamado bauxita, a segunda denominada redução (Processo de Hall-Héroult) que consiste em reduzir a solução de alumina fundida por electrólise em células electrolíticas (Midea, 2009) citado por (Massinguil, 2014).

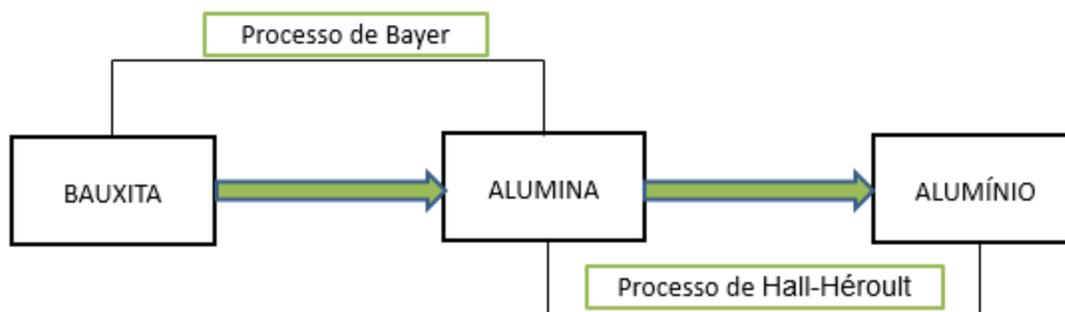
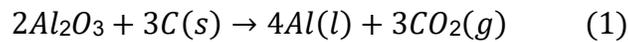


Figura 3: Etapas de produção de alumínio.

2.3.1. Processo Hall-Héroult

O princípio deste método é dissolver a alumina num meio chamado banho de electrólise fluorada 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 no cátodo, onde derrete numa camada de alumínio líquido, ou seja, o alumínio atua como um cátodo, o ânodo é constituído por carbono (Prasad, 2000).

O processo de Hall-Héroult é regido pela lei da electrólise de Faraday, pelo qual o alumínio é separado do oxigénio pela passagem da corrente eléctrica através do banho electrolítico contendo a alumina dissolvida, segundo a reacção global:



O processo de redução da alumina em alumínio realiza-se em grandes potes, isolados termicamente e geralmente chamadas de células electrolíticas (Figura 4) (Prado, 2008) citado por (Fotine, 2000).



Figura 4: Representação de uma célula electrolítica moderna

Fonte: (Pyrotek, n.d.)

Os ânodos representam o factor de custo de fundição com uma ampla gama de variações. Eles podem determinar o lucro ou perda de produção de alumínio. O consumo líquido do ânodo é o factor chave na caracterização do desempenho na célula electrolítica.

O comportamento do ânodo na célula de Hall-Héroult (Figura 5) é influenciado por:

- Desenho da célula electrolítica;
- Condições de operação da célula: Eficiência da corrente, temperatura do banho electrolítico, condição de transferência de calor do banho electrolítico para o ânodo;

→ Propriedades do ânodo: Reactividade ao CO_2 , permeabilidade ao ar, condutividade térmica, reactividade ao ar, coeficiente de expansão térmica, flexibilidade mecânica, tamanho.

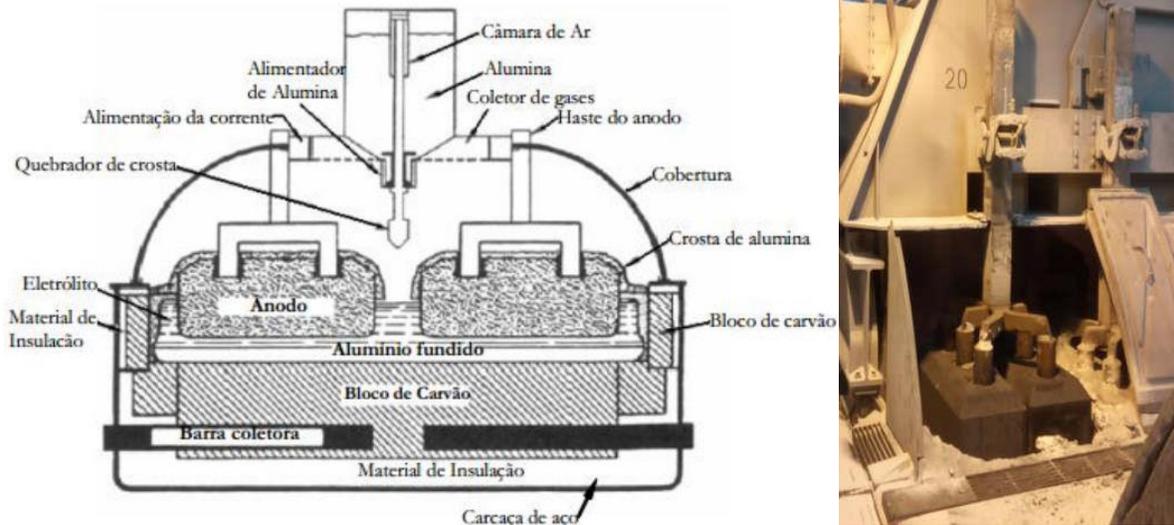


Figura 5: Célula electrolítica com ânodos cozidos

Fonte: (Mozal)

2.4 Ânodos de carbono

Um ânodo de carbono ou ânodo de carbono cozido, Figura 6, é um produto intermediário no processo de fabricação electrolítica do alumínio. Em uma célula eletrolítica para obtenção de alumínio, atua como condutor eléctrico através do qual passa a corrente contínua que facilita a dissolução da alumina. Como a temperatura dos ânodos varia de acordo com a altura, eles devem ter boas propriedades mecânicas para evitar a quebra e a separação de partes individuais do ânodo no banho (Batista & Silveira, 2008). A qualidade do alumínio produzido depende parcialmente da qualidade do ânodo. As necessidades dos potes de alumínio impõem as seguintes propriedades do ânodo:

- Massa adaptada à vida útil máxima (ciclo anódico), para minimizar o número de ânodos;
- Baixo consumo de carbono por tonelada de alumínio, para economizar matérias-primas;

- Queda de tensão baixa, para economizar energia;
- Alta resistência ao choque térmico, evita a quebra dos ânodos quando são introduzidos na panela
- Elevada pureza química, compatíveis com a pureza do alumínio e com o meio ambiente.

Estas propriedades de utilização podem ser quantificadas medindo diferentes características físico-químicas do ânodo.



Figura 6: Ânodo de carbono

Um ânodo de carbono cozido reciclável, *Figura 7*, refere-se ao ânodo tido pelos rejeitos devido aos defeitos externos, ou ainda, mais comumente, provêm da parte não consumida no processo de electrólise. Durante o processo de electrólise, os ânodos cozidos são consumidos (cerca de 80% de sua massa) com libertação de dióxido de carbono, entretanto devem ser regularmente removidos obedecendo a certos intervalos (20 a 27 dias), contudo, se a qualidade do ânodo for má ou ainda houver alguma deficiência no processo de electrólise é feita substituições dos ânodos em um período menor.

Após uma limpeza completa para remover o banho (criolita e metal), depois do processo da redução, cerca de 20% da massa de um ânodo representa material de reciclagem cujas propriedades afetam a qualidade dos novos ânodos produzidos, e são triturados e retomam ao processo de produção de ânodos.



Figura 7: Ânodo de carbono reciclável

Um ânodo de carbono verde, *Figura 8*, é obtido após a compactação da pasta do ânodo, e à rejeição da pasta de ânodo seja pelo não alcance da temperatura apropriada para a compactação ou em questões de paragem da fábrica ou quando o ânodo verde apresenta defeitos ou está fora do padrão se é designado de ânodo de carbono verde reciclável.

2.5 Parâmetros de qualidade dos ânodos

As propriedades físicas dos ânodos são densidade, resistência eléctrica, condutividade térmica, permeabilidade ao ar e coeficiente de expansão térmica; as propriedades mecânicas são resistência a compressão, módulo de Young, tensão crítica e as químicas são reactividade ao ar, reactividade ao dióxido de carbono, e ainda a quantidade de impurezas (V, Ni, Fe, Na, Ca, S, Si).

As normas Internacionais ISO, que caracterizam a qualidade dos ânodos, recomendados pela “Worsley-Alumina”, foram aperfeiçoadas por (Meier, 2014) e actualmente, estão aplicados como normas de padrão no laboratório Central da Moçambique alumínio, tabela A1-1 nos anexos.

2.5.1 Densidade geométrica

Densidade geométrica é a quantidade de material de carbono contido no volume de ânodo; quanto maior for a densidade geométrica maior será a vida útil do ânodo nos potes. Ela é influenciada pela:

→ A densidade aparente da mistura de coque;

- A percentagem de ânodos recicláveis;
- A percentagem de alcatrão;
- Humidade e teor de carbono no alcatrão;
- Grau de distribuição do tamanho das partículas do material seco;
- Eficiência da homogeneização; e
- Eficiência da compactação.

A densidade geométrica é calculada a partir de:

- Volume das aberturas e chanfros (D), Comprimento do molde (B), largura do molde (L): área do molde, $A = B \times L$;
- Massa da pasta no molde (m, variável);
- Altura do ânodo (h, variável).

A fórmula utilizada para a determinação da densidade é a seguinte:

$$\text{Densidade Geométrica (DG)} = \frac{m}{(Axh) - D} \quad (2)$$

2.5.2 Densidade seca

Um valor virtual correspondente à densidade do ânodo verde (densidade geométrica) quando o alcatrão for removido. Esta medição é um indicador de empilhamento (ou compactidade) e permite excluir a variável “conteúdo de alcatrão”, que influencia na densidade geométrica.

A fórmula usada é:

$$\text{Densidade Seca (DS)} = \text{Densidade Geométrica} \times \frac{(100 - \% \text{Alcatrão})}{100} \quad (3)$$

2.5.3 Densidade real do ânodo

É um indicador do nível de cozedura dos ânodos (nível de grafitização) e é influenciado por:

- A densidade real da mistura de coque.
- A quantidade de impurezas (apenas significativa se as cinzas > 0.7%).

E é calculada pela mesma fórmula da densidade geométrica do ânodo.

2.5.4 Resistividade eléctrica

No teste da resistividade eléctrica mede-se a habilidade do ânodo poder conduzir electricidade. Está associada à perda de energia. A resistividade eléctrica continua a ser um bom indicador da estrutura do material e um valor elevado pode revelar, em particular, um elevado nível de microfissuras.

Ela é influenciada por:

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

2.5.5 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. Os gradientes de temperatura dentro do ânodo são fontes de tensão. A boa condutividade térmica permite que o calor seja difundido mais rapidamente ao colocar o ânodo na panela. Ela é correlacionada com a resistividade eléctrica e é influenciada por:

- Densidade geométrica do ânodo cozido;
- Nível de cozedura;
- Possível presença de rachas.

2.5.6 Permeabilidade ao 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.

2.5.7 Coeficiente de expansão térmica (CET)

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. Um baixo coeficiente de expansão térmica reduz o risco de fissuras por choque térmico ao

trocar o ânodo, através da redução das variações dimensionais e, portanto, das tensões internas do ânodo.

Ele é influenciado por:

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

2.5.8 Compressibilidade

Determina a resistência do ânodo ao choque mecânico. Esta característica reflecte apenas imperfeitamente as tensões mecânicas suportadas por um ânodo durante o seu ciclo de fabrico e utilização. É um bom indicador da uniformidade do lote de produção e é influenciada por:

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

2.5.9 Módulo de Young

É uma medida de inclinação da fase elástica da curva tensão/deformação. É especialmente importante para a resistência do ânodo ao choque térmico que ocorre quando o ânodo é colocado no pote. É influenciado por:

- Resistência mecânica do coque;
- Resistência mecânica dos ânodos reciclados e cozidos;

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

2.5.10 Tensão crítica

É calculado a partir da razão entre resistência à flexão e do módulo de Young. Mede a deformação máxima que o ânodo pode suportar sem quebrar ao ser submetido à esforços externos.

2.5.11 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, quantidade de material eliminada na forma de gás por oxidação; massa do pó (poeira), quantidade de pó fino produzido por oxidação; e massa do resíduo que é o complemento percentual. 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;
- Tendência do coque libertar o enxofre.

2.5.12 Reactividade ao dióxido de carbono

A reactividade ao dióxido de carbono representa uma transposição do teste acima para o mecanismo de combustão do CO₂. Também é caracterizado por três percentagens, a saber perda, poeira e, resíduo e constitui um dos critérios de avaliação da reactividade geral do ânodo, embora seja menos sensível que a reactividade do oxigênio. Este teste prevê como um ânodo será atacado pela emissão de CO₂ no pote. É um teste que

permite medir as características de combustão do ânodo por gases de panela em condições que reproduzem a situação real das partes do ânodo expostas ao CO₂.

2.5.13 Cinza

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

2.5.14 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.

2.5.14.1 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 também grande poluente atmosférico.

2.5.14.2 Ferro

Provém do coque e de ânodos reciclados quando não se faz uma limpeza adequada. Também é introduzido durante o processo de fabricação do ânodo, desgaste de tubos e equipamentos, bem como do desgaste das bolas do moinho de bolas. O ferro contido nos ânodos introduz-se no alumínio produzido prejudicando a qualidade do metal, diminuindo-lhe a resistência à corrosão e tornando-o facilmente oxidável (Hyland & Metson, 1999). O ferro é o mais grave e comum da contaminação metálica nos potes (Hyland & Metson, 1999).

2.5.14.3 Silício

Pode-se também introduzir por contaminação através da areia. O silício é prejudicial para a ductilidade, tornando difícil a formação do metal. O silício presente em ânodos de carbono contamina o alumínio produzido prejudicando a qualidade do metal (Lindsay, 2005).

2.5.14.4 Vanádio e níquel

São provenientes do coque e são catalisadores fortes da reacção entre carbono e oxigênio. 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 (Hyland & Metson, 1999).

O níquel provém do coque. É um forte catalisador na reacção do carbono com o oxigênio e também vai para o alumínio produzido que é prejudicial para a qualidade do metal.

2.5.14.5 Sódio e cálcio

São provenientes do coque no processo de arrefecimento do coque com água após a calcinação, do alcatrão no uso da soda cáustica para neutralizar o cloro, 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 (Hyland & Metson, 1999).

O cálcio, tal como o sódio, tem o mesmo efeito prejudicial no consumo de carbono.

CAPÍTULO III: ESTUDO DE CAMPO

3.1 Descrição do local de estudo

Situado em Beluluane no distrito de Boane, a 17 km da cidade de Maputo, orçado em mais de 1.3 biliões de dólares americanos, Moçambique Alumínio, Mozal, é o maior investimento estrangeiro singular em Moçambique. O Projecto compreendeu a construção e entrada em funcionamento da primeira fundição de alumínio primário em Moçambique com capacidade de produzir 550000 toneladas/ano na forma de lingotes de 22 Kg cada. Todavia, mais do que isso a Moçambique Alumínio tornou-se hoje o símbolo tangível de confiança no futuro de Moçambique e da África Austral, e num grande contribuinte na batalha contra a pobreza e o subdesenvolvimento.

A visão da Moçambique Alumínio é de ser líder mundial na produção de Alumínio, a sua missão é de produzir 1550 toneladas de alumínio com segurança e qualidade todos os dias. O produto é comercializado no mercado mundial em forma de lingotes, com um grau de pureza não inferior a 99.7% de alumínio.

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

A empresa encontra-se dividida em dois grupos de departamentos, nomeadamente os departamentos pertencentes à área de operações/produção, que compreende os departamentos de Tratamento e Logística, Carbono, Redução e Fundição. A área de serviços compreende os departamentos de Recursos Humanos, Finanças, Saúde Segurança e Meio Ambiente, Manutenção, Engenharia e Assuntos Corporativos.

O departamento de carbono dedica-se a produção dos ânodos de carbono garantindo a qualidade destes, visando minimizar os custos de produção, onde posteriormente são usados no departamento da redução, onde ocorre a electrólise de alumina nas células electrolíticas visando a produção de alumínio de alta qualidade e a maximização da eficiência de produção, no departamento de fundição são produzidos os lingotes de alumínio e o departamento de tratamento e logística é responsável pela gestão e transporte da matéria-prima e alumínio, das análises laboratoriais de todo o produto do

processo da indústria e o tratamento de fumos e gases provenientes respectivamente do forno de cozedura de ânodos e dos potes de redução.

3.2 Caso de Estudo: Departamento do Carbono

Os ânodos de carbono são produzidos no departamento de carbono e enviados para a redução. O departamento de carbono subdivide-se em:

- Fábrica de pasta "*Paste Plant*";
- Fábrica de cozimento "*Baking Furnace*";
- Oficina de chumbamento "*Rodding Shop*".

3.2.1 Fábrica de pasta "*Paste Plant*"

O ânodo é concebido no sector designado *Paste Plant* onde se obtém o ânodo verde ou cru (Figura 8). Os ânodos formados contêm cerca de 86% de material seco e 14% de alcatrão. O material seco consiste em:

- 73 - 80% de coque;
- 20 - 27% de ânodo reciclado.



Figura 8: Ânodo de carbono verde

Por ano são produzidos aproximadamente 500 000 ânodos consumindo-se 277 000 toneladas de coque, 58 000 toneladas do alcatrão líquido e 165 000 toneladas de ânodos reciclados. Na fábrica de pasta são produzidas 35 toneladas de pasta por hora o que equivale a 1 ânodo por cada 2 minutos.

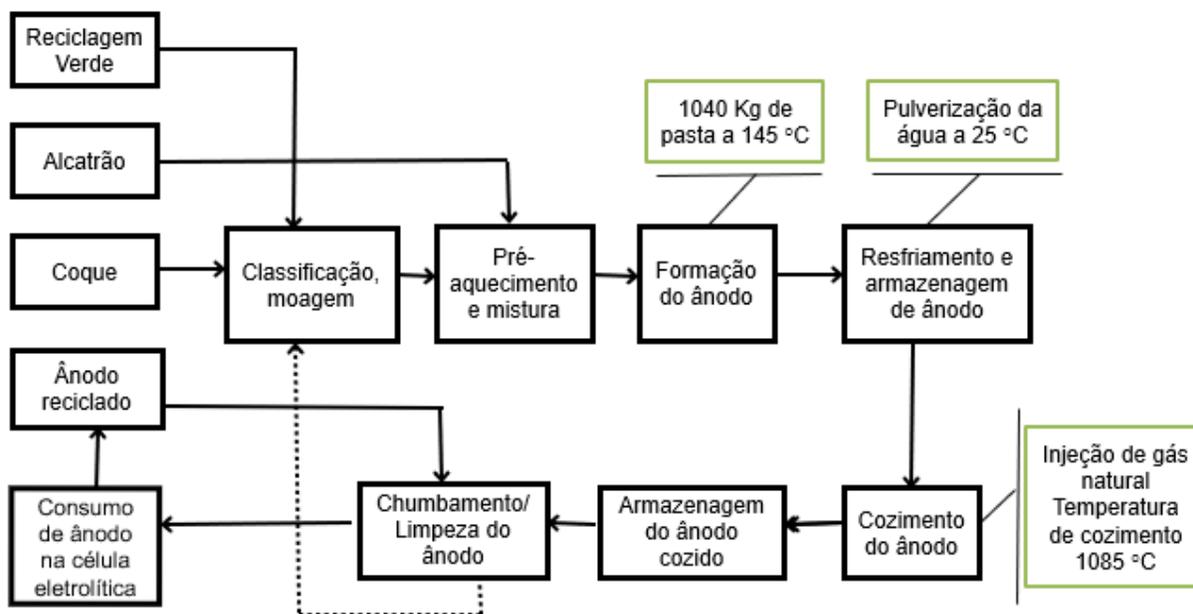


Figura 9: Fluxograma do processo de produção do ânodo

Seguindo a Figura 9, o coque de petróleo e os ânodos recicláveis entram na fábrica da pasta, onde são seleccionados, classificados e depois misturados. O coque que entra na planta de pasta é peneirado para ter frações grosseiras (1.0 - 4.75 mm) e médias (0.075 – 1.0 mm), a fração fina (<0.075 mm) é feita por moagem de coque em um moinho. A fração muito grosseira (4.75 – 19 mm) e grossa (0.075 – 4.75 mm) é preparada a partir dos ânodos reciclados que retornam das linhas de redução. Estas cinco frações¹ são proporcionadas e misturadas para formar o agregado seco de ânodos verdes.

A mistura dos agregados secos entra na câmara de pré-aquecimento, por via de um balde elevador, onde são aquecidos a 175 °C², depois do qual é transferida para o misturador "*Buss Mixer*", onde é completamente misturado com alcatrão líquido, a 185 °C, para formar uma pasta a 185 °C. A pasta entra no segundo misturador, o refrigerador "*Eirich Cooler*", onde é arrefecida a uma temperatura entre 140 °C e 150 °C para a formação do ânodo e o processo de mistura continua.

¹ Frações de acordo com os parâmetros da fábrica de pasta.

² Temperaturas do processo de produção de ânodo.

A pasta já pronta para ser moldada em ânodos em forma de blocos, com dimensões de 1560 mm x 655 mm x 665 mm, e um peso médio de 1040 kg. Este processo ocorre no vibro-compactador onde o ânodo forma-se a uma temperatura entre 140 e 150 °C. A secção elevada do molde desce, exercendo grande pressão na mistura dentro do molde. Ao mesmo tempo o molde é vibrado para facilitar a distribuição equitativa das partículas de coque na mistura. No fim deste processo o molde e a base se separam, o ânodo é ejectado e conduzido através de um túnel de refrigeração onde é pulverizado com água para o arrefecimento e armazenamento, que deve a seguir ser cozido para que adquira a resistência mecânica e melhora as propriedades eléctricas.

3.2.2. Fábrica de cozimento "*Baking Furnace*"

Os ânodos são colocados em posição vertical, como demonstra a Figura 10 e dispostos em três colunas de sete ânodos cada num forno de queimador a gás. O cozimento dura aproximadamente 14 dias. Nestes dias, o processo de cozedura consiste em um pré-aquecimento, cozedura e arrefecimento. A entrada de energia de um forno é de aproximadamente 50% gás natural e 50 % de volátil de alcatrão dos ânodos.

A temperatura ideal de cozedura é de 1085 °C. Os fumos do forno de cozimento são tratados no CTF (Centro de Tratamento de Fumos) para a remoção de poeiras e outras impurezas como os fluoretos por absorção na alumina e por condensação.

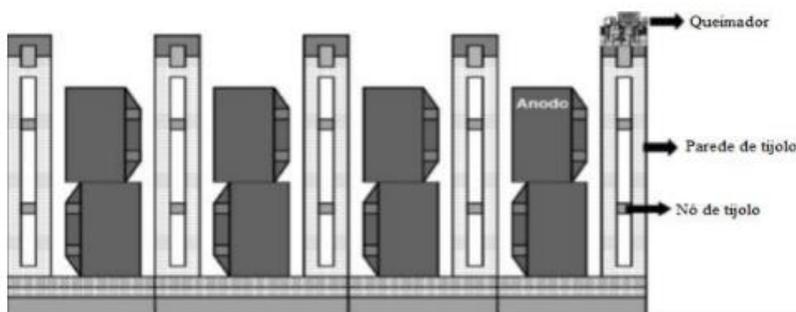


Figura 10: Esquema dos fornos de cozimento dos ânodos.

Fonte (Tiba, Teider, Figueiredo, Gallo, & Pandolfelli, 2009)

3.2.3. Oficina de chumbamento "rodding shop"

Os ânodos cozidos no forno de cozimento entram na oficina de chumbamento onde ocorre a ligação da haste ao ânodo. A haste metálica, dos ânodos é um condutor elétrico que é constituído por uma haste de alumínio fixa a um hexápode de ferro e, cada hexápode (6 pinos) é automaticamente alinhado com dois ânodos e baixado de modo que os pinos encaixem nos furos por cima dos ânodos, que depois são chumbados com ferro fundido líquido.

Em cada haste são colocados dois blocos de carbono, como ilustrado na Figura 11, denominada assembleia de ânodo e são transportados para o Departamento de Redução por veículo especial designado Veículo de Transporte de Paletas de Ânodos VTPA.

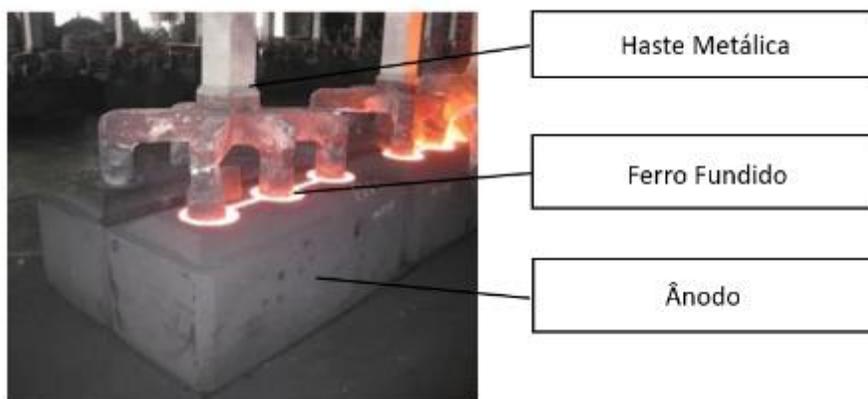


Figura 11: Bloco de carbono depois do chumbamento

Fonte: (*made-in-china, n.d, 13 de Outubro, 2023*)

3.3. Efeito dos ânodos recicláveis na densidade do ânodo

Para a produção dos ânodos foram utilizados dois tipos de coque de petróleo e um tipo de alcatrão de carvão, a tabela A1.2 e tabela A1.3 nos anexos apresentam as propriedades físicas e químicas destes produtos.

Os ânodos são geralmente produzidos usando misturas de dois coques que ficam armazenados em dois silos de armazenamento de coque. O silo A contém coque com alta densidade aparente vibrada DAV, enquanto os coques de DAV normal são armazenados no silo B. Dependendo do tipo de coques em silos, os coques são

misturados em proporções diferenciadas. A diferença para estes dois tipos é pela sua calcinação onde o coque de melhor DAV são calcinados em fornos verticais, enquanto os coques de menor DAV são calcinados em fornos rotativos.

Os ânodos verdes foram preparados utilizando condições de produção usadas na indústria, matérias-primas, receita de ânodo e parâmetro de produção, segundo a Tabela 1.

Tabela 1: Principais parâmetros de produção

Parâmetro	Unidade	Valor
Razão de coque, A/B	%	50
Temperatura de Mistura	°C	185 – 195
Temperatura de Formação do Ânodo	°C	145 - 150
Energia de Misturador	Kwh/ton _(pasta)	7.5
Tempo de Compactação	s	60
Conteúdo de alcatrão	%	14.1 – 14.8

Para esta investigação, a percentagem de partículas muito grosseira e grossa eram variados, como ilustra a Tabela 2, o que possibilitou observar a influência da porção de ânodos reciclados na densidade. Quatro grupos de ânodos foram preparados, um com 21% e outros com 23, 25 e 27% de ânodos recicláveis, representando ao todo 2200 ânodos produzidos.

O processo de produção iniciou com a determinação dos parâmetros de produção como também da fórmula dos ânodos a serem produzidos e foi necessário que os parâmetros fossem constantes para melhor avaliação da tendência das propriedades.

Tabela 2: Receita do ânodo

Dia	% Ânodo reciclado			% Coque			
	(4.75–19 mm)	(0.075–4.75 mm)	Total	(1.0–4.75 mm)	(0.075–1.0 mm)	(<0.075 mm)	Total
10 a 12 Maio	19	6	25	37	15	23	75
12 a 13 Maio	18	5	23	39	15	23	77
19 a 20 Maio	17	4	21	40	16	23	79
24, 27, 29 Maio	18	5	23	39	15	23	77
20 a 21 Junho	20	7	27	35	15	23	73
25 a 26 Junho	17	4	21	40	16	23	79

3.4. Efeito dos ânodos recicláveis nas propriedades mecânicas

O bloco de ânodo permaneceu no forno de cozedura durante cerca de 14 dias. Nestes dias, o processo de cozedura consistiu em um pré-aquecimento, cozedura e arrefecimento, segundo a Figura 12, e cozido a uma taxa de aquecimento pré-determinada até a temperatura desejada, ideal de cozedura de 1060 a 1085 °C, Tabela 3.

A primeira etapa consiste no pré-aquecimento do ânodo, secções 1 à 3, que dura 3.13 dias, onde o ânodo atinge até 500 °C e há o amolecimento e queima de substâncias voláteis do alcatrão. O cozimento do ânodo, segunda etapa, secções 4 à 6, leva 3.13 dias, atingindo até 1085 °C onde há a otimização das propriedades do ânodo. E o arrefecimento usando a convecção forçada, secção 7 à 10, leva 4.17 dias, atingindo temperaturas inferiores a 450 °C, existem ainda 2 secções após a de convecção forçada, para que o ânodo atinga temperaturas mais baixas 250 – 400 °C, pela convecção natural, levando cerca de 1 - 2 dias e ainda, 2 secções antes do início do pré-aquecimento com 1 - 2 dias para que as paredes do forno não fiquem vazias.

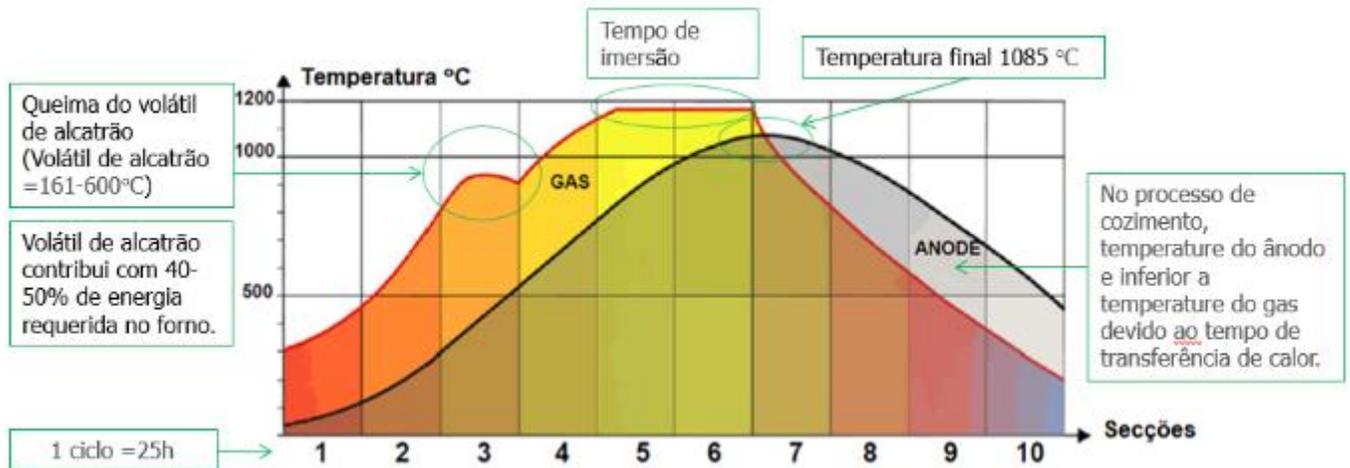


Figura 12: Ciclo de cozimento de um ânodo

Tabela 3: Principais parâmetros de cozimento

Parâmetro	Temperatura final de cozimento, °C	Gradiente de temperatura, °C	Ciclo, h	Tempo de imersão, h
Valor	1060 a 1085	12	25	50

A amostragem de ânodo foi feita na parte de baixo e mais para o centro do bloco do ânodo, isto é, na base. Para tal usou-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 ± 2 mm de comprimento e 50 ± 2 mm de diâmetro Figura 13.

No final, foram colhidas 90 amostras em zonas específicas no forno de cozedura. Estas amostras foram sujeitas aos seguintes testes: reactividade ao dióxido de carbono, reactividade ao ar, permeabilidade do ar, condutividade térmica, módulo de Young, tensão crítica, coeficiente de expansão térmica, resistência a compressão, resistividade eléctrica e determinação de impurezas.



Figura 13: Amostra dos ânodos

E os testes de caracterização dos ânodos são conforme os métodos descritos na tabela A1-1 em anexo.

3.5. Efeito dos ânodos recicláveis nas propriedades químicas

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

As propriedades dos ânodos recicláveis provenientes do processo de redução varia de acordo com o processo de redução e também do seu processo de limpeza, pelo que análises diárias são necessárias.



Figura 14: a) Local de retirada das amostras e b) as amostras (alcatrão, coque, ânodos recicláveis).

CAPÍTULO IV: APRESENTAÇÃO, ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Influência do teor de material reciclado nas propriedades físicas do ânodo de carbono

Para a selecção da amostra estudada, foram seleccionados dados dos dias em que a produção foi sem interrupções e os dias que melhor representam os valores nas dadas percentagens, de modo que se pudesse evitar falta de coerência nos resultados obtidos do estudo.

Abaixo apresenta-se o gráfico da densidade dos ânodos verdes produzidos nos dias ilustrados em função da quantidade de material reciclável.

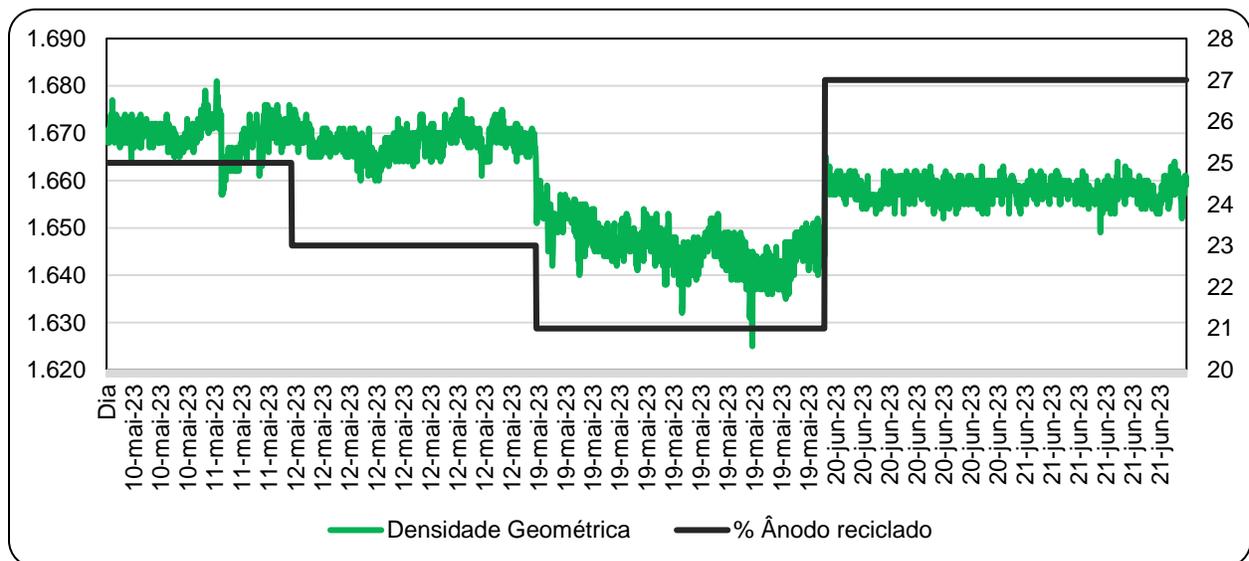


Gráfico 1: Densidade geométrica em função da % de ânodos reciclados

É importante salientar que a densidade é um dos principais parâmetros medidos após a produção dos ânodos e o mais determinante no que diz respeito ao descarte dos mesmos. E a densidade pretendida para os ânodos verdes é de 1.64 g/cm^3

Ainda do Gráfico 1 observa-se que no período entre 10 e 11 de Maio, os ânodos foram fabricados com uma mistura de 25% de ânodos reciclados, resultou em ânodos com uma densidade boa de aproximadamente a 1.67 g/cm^3 .

Os ânodos do dia 12 de Maio, que foram fabricados com uma mistura com cerca de 23% de ânodos reciclados, tiveram um valor médio de densidade de 1.668 g/cm³. Para os ânodos produzidos no dia 19 de Maio, com 21%, a densidade baixou para 1.648 g/cm³ e os ânodos do dia 20 e 21 de Junho apresentaram em média 1.658 g/cm³ para 27% do material reciclado.

O Gráfico 2 a seguir mostra a variação da densidade seca sob às mesmas condições anteriormente apresentadas.

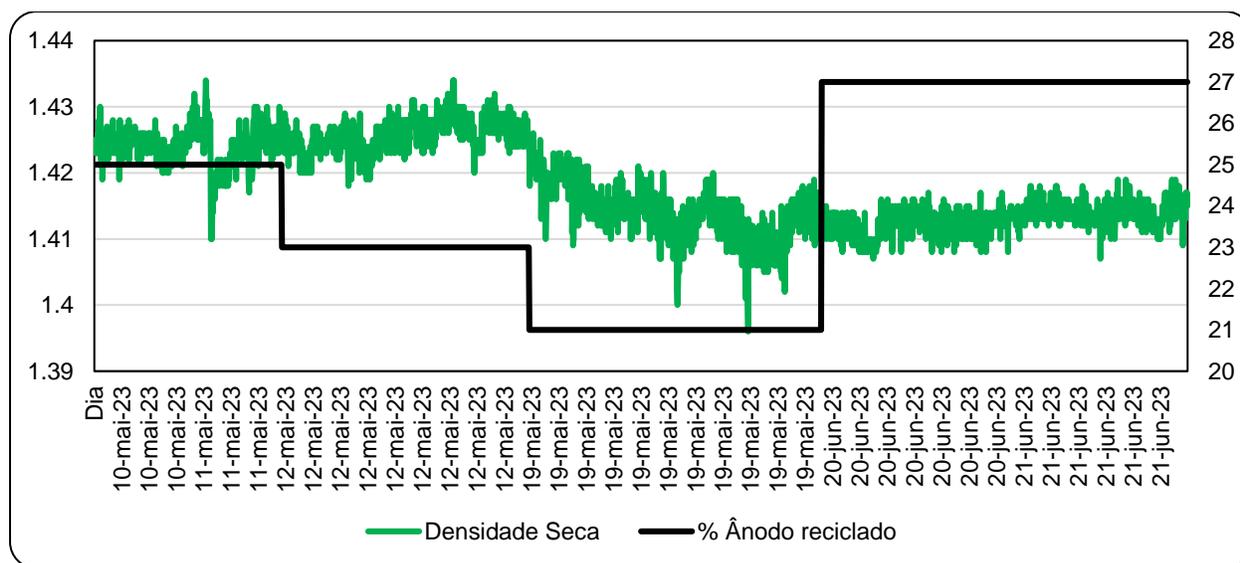


Gráfico 2: Densidade seca em função da % de ânodos reciclados

O aumento da percentagem do ânodo reciclado, isto é, os grãos mais grosseiros, permite a formação do esqueleto do bloco e garantem a estabilidade dimensional e resistência a rachaduras, os grãos menores entram nos espaços entre os grãos mais grosseiros e ajudam a garantir a estabilidade do bloco e a preencher os vazios aumentando assim a sua densidade, (Belitskus, 1981) que também teve a mesma tendência na análise dos experimentos, isto se justifica ainda pela maior densidade dos ânodos reciclados do que dos grãos de coque, porém, para uma determinada receita de ânodo verde, a densidade geométrica do ânodo aumenta, atinge um pico em um determinado valor de adição de ânodo reciclado e, em seguida, cai se a adição de ânodo reciclado continuar.

(Xie, et al., 2013) mostra que é mais difícil cobrir a partícula de ânodo reciclado por matriz de alcatrão (não uniformemente) do que o coque calcinado, pois suas partículas são superiores a 12 mm, e que quanto menor for o tamanho de partículas (tamanho máximo de partícula de 8 mm) na receita do ânodo melhores são os resultados em termos de densidade do ânodo, porosidade e de outras propriedades. Justificando assim o declínio na densidade quanto mais foi a % de frações muito grosseiras que pertencem a parte reciclada.

O ponto máximo da densidade geométrica foi em 24.45%. Com uma variação média de 0.013 g/cm^3 para cada 2% de ânodo reciclável. Durante a produção dos ânodos, o primeiro parâmetro que se controla é a densidade geométrica do ânodo verde e pretende-se com isto uma mínima de 1.640 g/cm^3 , o que pelo intervalo de predição é possível para estas quatro variações de percentual de material reciclável, e pela equação não maior que 28%, contudo, pela instabilidade do processo a zona segura é sendo maior que 21%.

Para (Fischer & Perruchoud, 1991) o aumento do conteúdo de ânodo reciclado em 5% para 35% resultou em um aumento na densidade geométrica, na resistência do ânodo e uma diminuição na permeabilidade ao ar. (Sarkar, et al., 2016) analisou o efeito da percentagem de ânodo reciclado no agregado na densidade seca e geométrica, onde mostra a mesma tendência, aumentou com o aumento do conteúdo de reciclado até certo nível, depois, diminuiu, tendo a densidade máxima em 25 %.

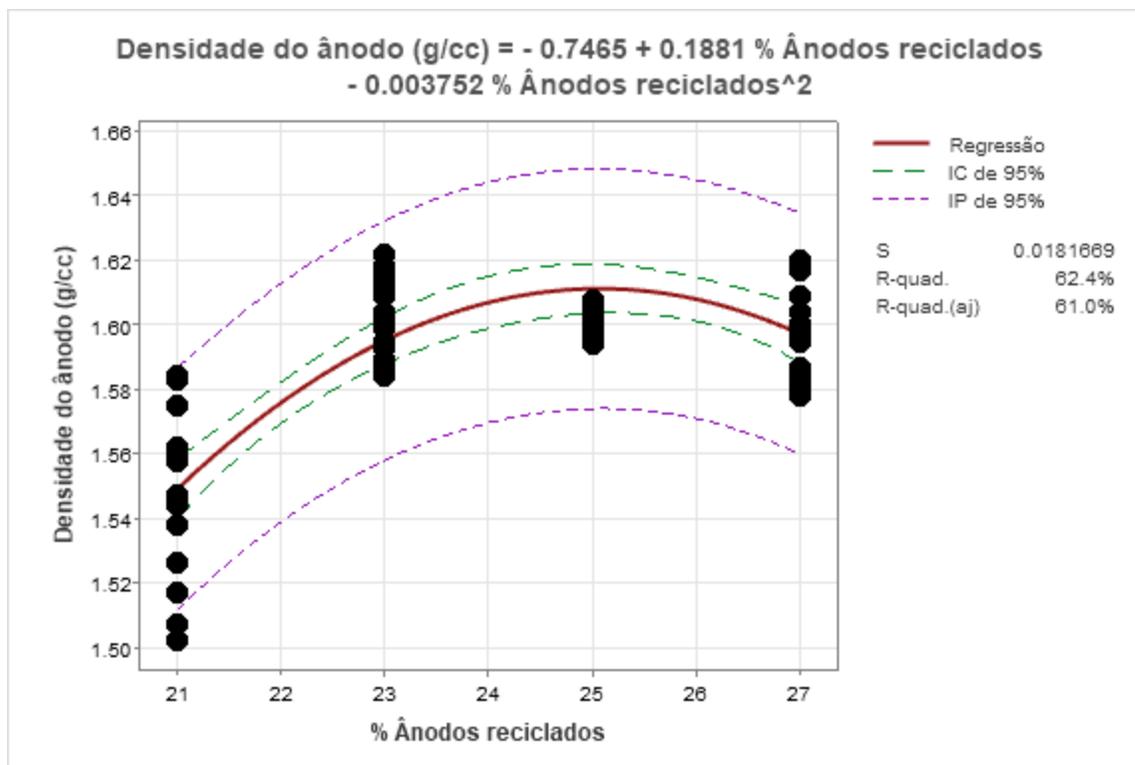


Figura 15: Variação da densidade do ânodo cozido com a % de ânodos reciclados

A densidade do ânodo é tida depois da cozedura do ânodo verde e ela é determinada pelas análises laboratoriais. Para a produção de alumínio, a densidade dos ânodos produzidos para a reacção de redução é um parâmetro crucial, e este representa um dos grandes indicadores na produção dos ânodos, pois quanto maior a sua densidade, maior é o tempo de sua utilização no processo de redução.

A empresa pretende ter como mínimo a densidade de 1.560 g/cm³, e é observada uma variação média de 0.0223 g/cm³ para cada 2% de ânodos reciclados. Apesar de uma maior dispersão para uma percentagem de 21, nesta zona, é mais provável se ter um ânodo abaixo de 1.56 g/cm³.

(Belitskus, 1981) demonstrou um aumento na densidade do ânodo cozido de 1.46 para 1.50 g/cm³ com aumento do teor de ânodo reciclado de 0% para 40%. Este aumento está de acordo com (Fischer & Perruchoud, 1991) assim como com o presente trabalho.

(Weng & Vera, 1984) estudaram o efeito do tamanho e da quantidade de partículas de ânodo reciclado, para ânodos em escala laboratorial, onde a densidade cozida aumentou em 0.01 g/cm³.

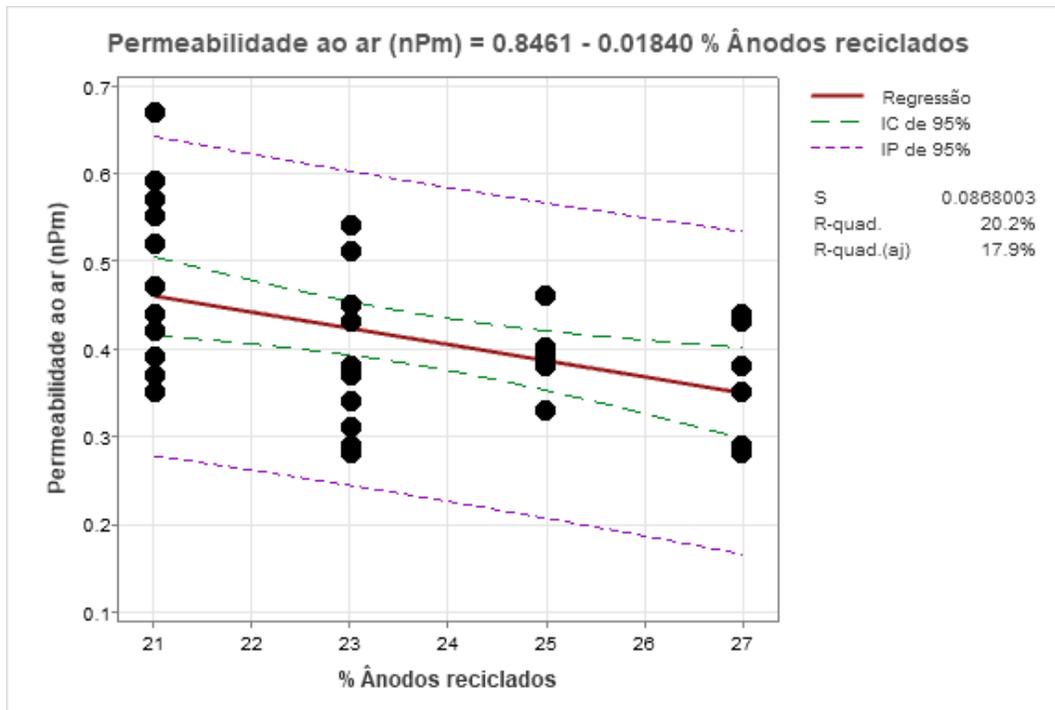


Figura 16: Variação da permeabilidade ao ar com a % de ânodos reciclados

É importante que a permeabilidade ao ar esteja à níveis baixos, pois, alta permeabilidade ao ar pode ser um reflexo direto de existência de espaços vazios no interior do ânodo ou indicando a existência de fissuras ou rachaduras, o que é indesejável para a função de reacção de redução, visto que, para ocorrência desta reacção, há fluxo de corrente elétrica no ânodo, neste caso, os poros no interior poderão dificultar a condutividade elétrica do material.

Do gráfico acima observa-se que a permeabilidade do ânodo ao ar decresce com aumento da percentagem de ânodos reciclados na mistura. Apesar da granulometria relativamente maior dos ânodos reciclados em relação ao coque, os grãos maiores garantem a estabilidade dimensional e resistência a rachaduras, sendo esta também a tendência esperada teoricamente. É conclusivo também que esta tendência revela uma boa homogeneidade e compactação da pasta uma vez que resulta em diminuição de poros no ânodo final.

(Farr-Wharton, Welch, Hannah, Dorin, & Gardner, 1980) adicionou material reciclado com uma ampla gama de granulometria ao coque calcinado e relataram uma diminuição

na quantidade de poros que resultou em diminuir de 128% para 120% do consumo teórico de carbono, uma vez que grãos maiores têm menos área de superfície para reação química.

Calculando o gradiente ou a perda de massa para o ânodo final pela equação abaixo e relacionando com a permeabilidade e o conteúdo de ânodos reciclados tem-se:

$$\Delta = \rho_{\text{geométrica}} - \rho_{\text{ânodo}} \quad (4)$$

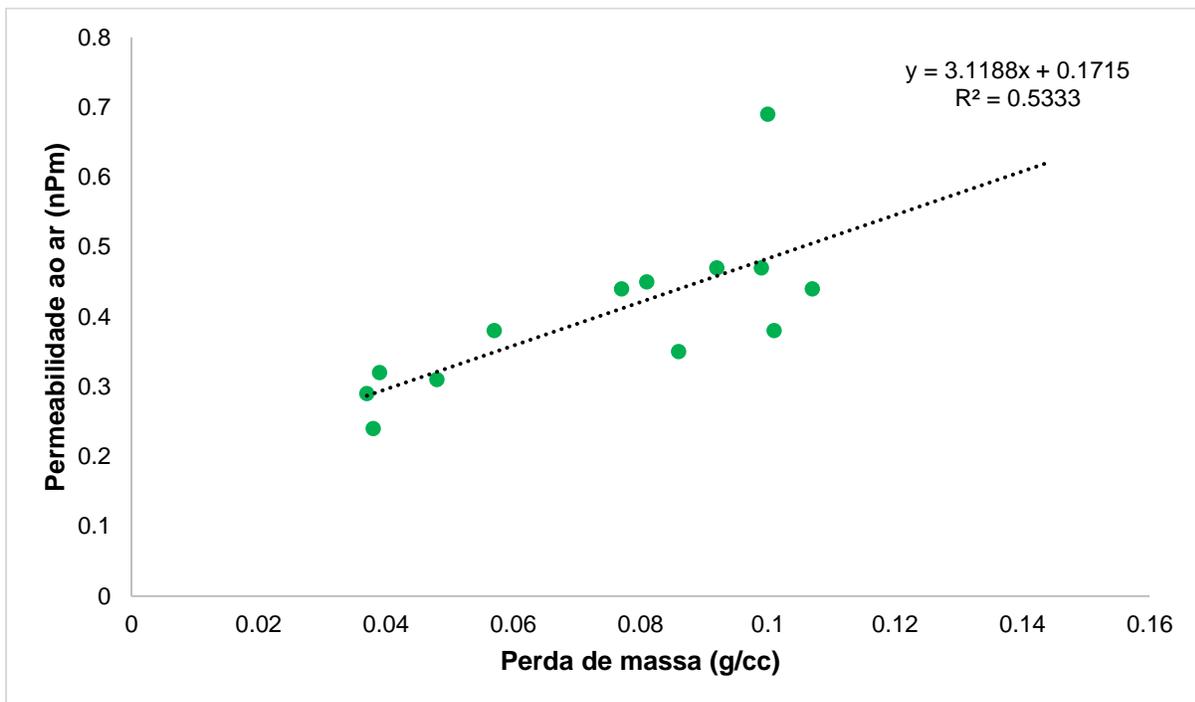


Gráfico 5: Variação da permeabilidade ao ar com a perda de massa

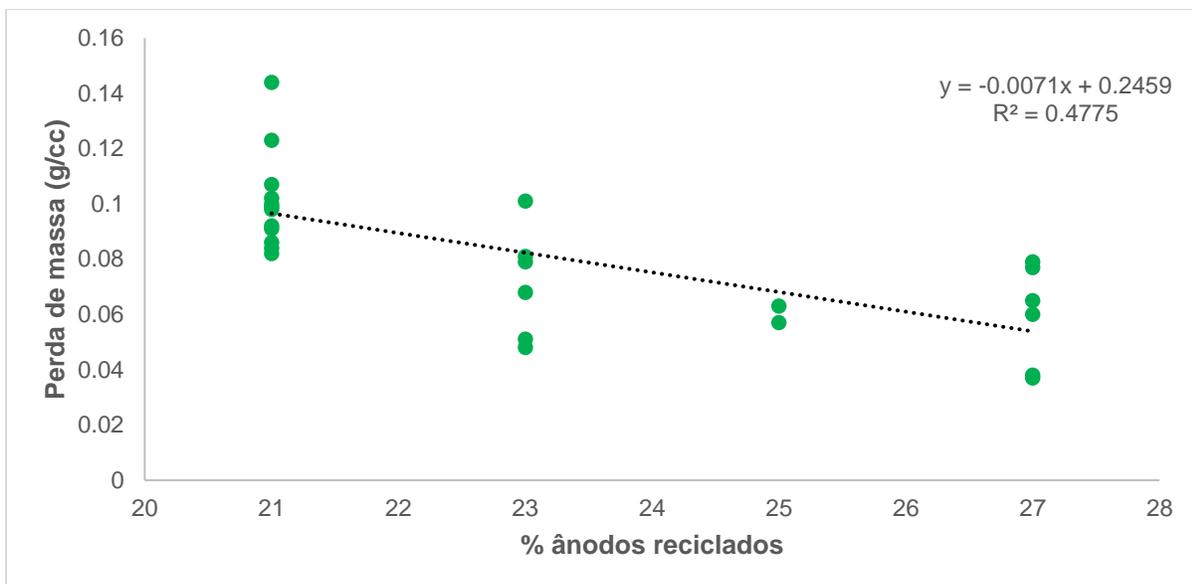


Gráfico 6: Variação da perda de massa com a % de ânodos reciclados

No cozimento, o alcatrão perde um terço de sua massa através da emissão e queima de matéria volátil. Os gráficos acima mostram que, com o aumento da dessulfurização, há um aumento da permeabilidade ao ar, isso é indicativo de uma nova superfície adicional sendo criada dentro do ânodo, e que esta maior tendência de dessulfurização é tida a um menor conteúdo de ânodo reciclado sendo este que também apresenta menores densidades.

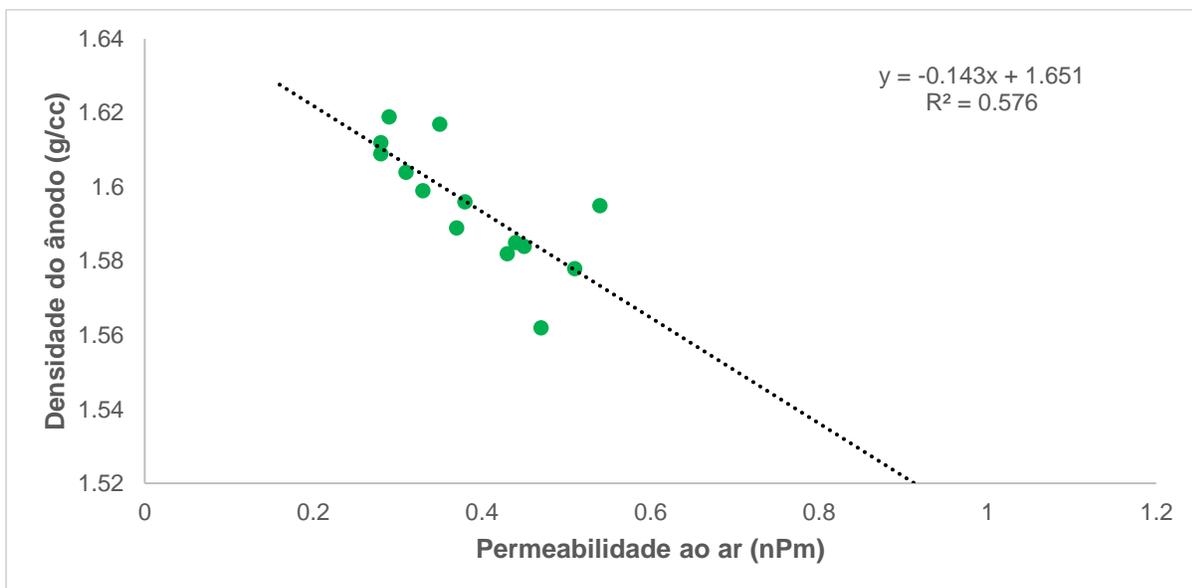


Gráfico 7: Variação da densidade com a permeabilidade ao ar

O Gráfico 7 revela que maior densidade implica menor existência de poros, ou seja, a capacidade de circulação do gás diminui à medida que a densidade aumenta.

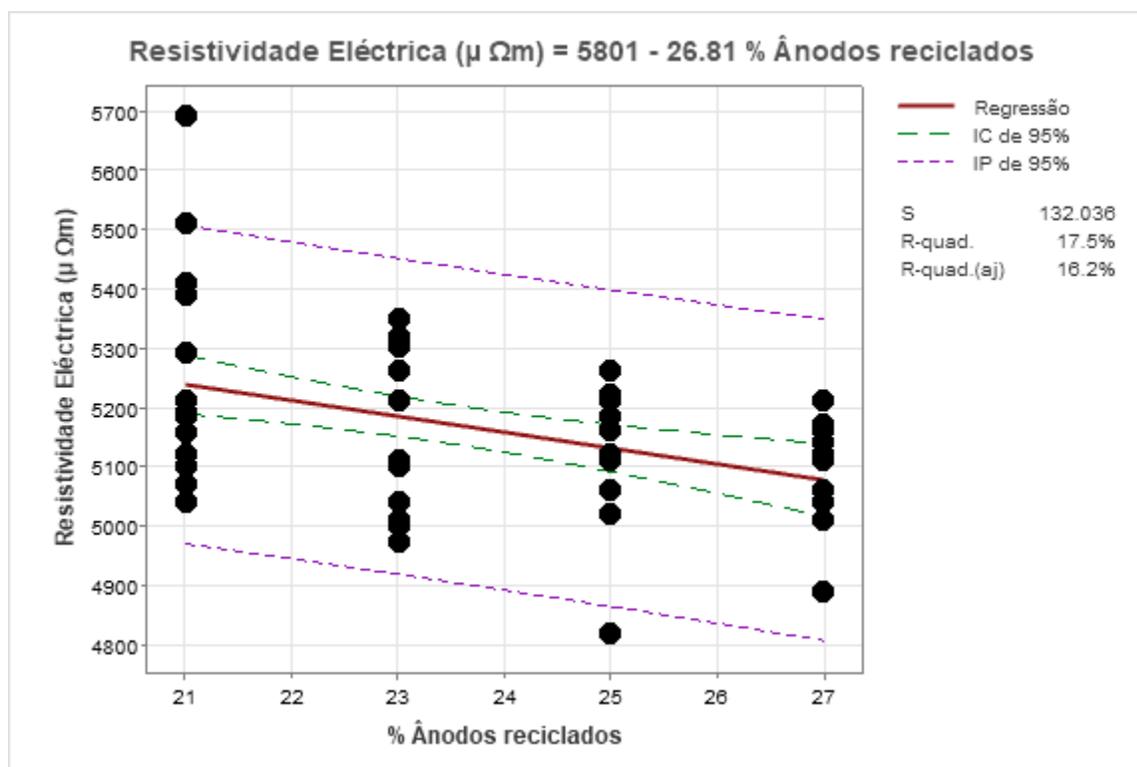


Figura 17: Variação da resistividade eléctrica com a % de ânodos reciclados

Este parâmetro, resistividade eléctrica, mede o grau de resistência que o ânodo oferece na condução de eletricidade durante o processo de redução, maior resistividade indica um maior consumo de energia para produzir a mesma quantidade de alumínio, e ainda pode ser um indicativo de existência de fissuras ou rachaduras internas.

A resistividade eléctrica baixou à medida que a percentagem ânodos reciclados aumentou isto é explicado pela tendência da permeabilidade ao ar, a densidade como também por estes possuírem grãos relativamente maiores que os de coque e bem compactos, permitem uma continuidade na estruturação do ânodo e contribui para que haja um fluxo contínuo de eletricidade, têm menor nível de descontinuidade estrutural.

No estudo de (Belitskus, 1981) a resistividade eléctrica do ânodo diminuiu ligeiramente com o aumento do teor de ânodo reciclado em até 40% (de 0%).

Segundo (Amrani, et al., 2017) o coque são partículas condutoras, pois foram anteriormente calcinadas em temperaturas superiores à temperatura do cozimento do ânodo, e como os ânodos reciclados são basicamente ânodos cozidos usado na célula de eletrólise também têm boa condutividade eléctrica.

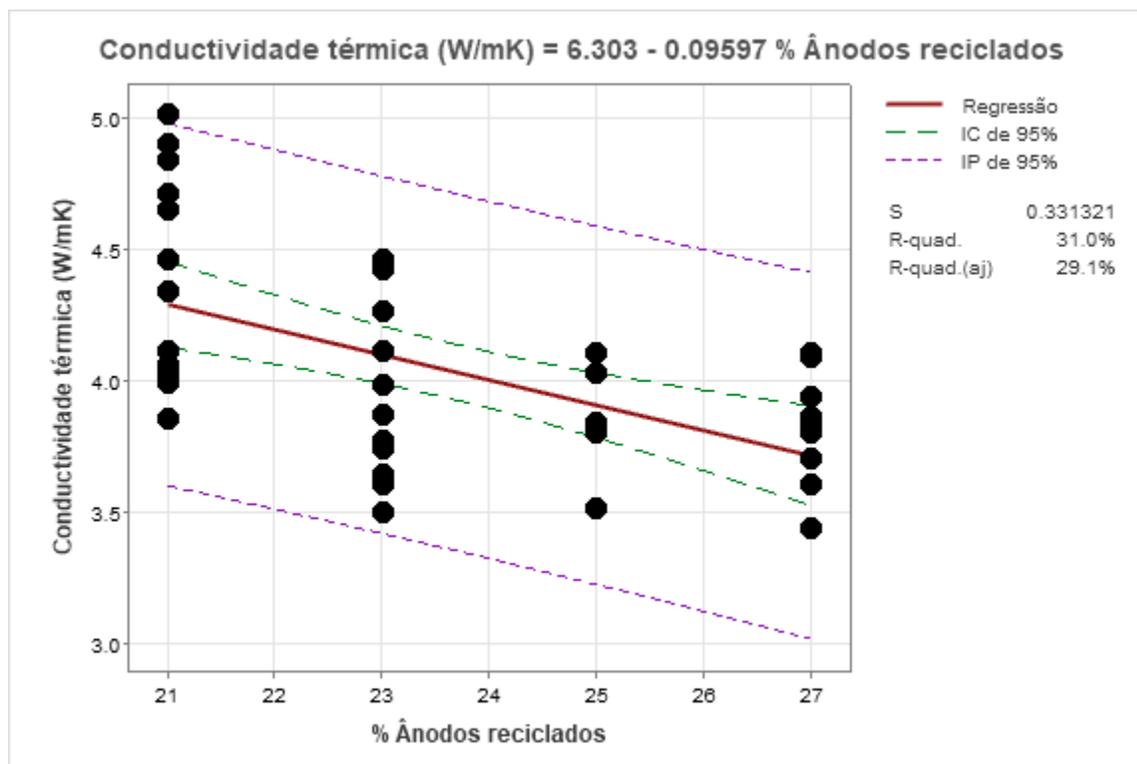


Figura 18: Variação da condutividade térmica com a % de ânodos reciclados

Ânodos que sejam capazes de dissipar a maior quantidade de calor em curto intervalo de tempo são ideais para o processo de redução, pois, havendo geração de calor devido a corrente eléctrica que atravessa o ânodo pelo efeito de Joule é importante que os ânodos dissipem este calor em maiores quantidades possível e em curto tempo, visto que a energia térmica acumulada por longos períodos afeta negativamente este processo.

Dos resultados experimentais mostrados no gráfico acima, observa-se que com aumento de ânodos reciclados, a tendência da condutividade térmica é decrescente, o que é contrário a (AP - Aluminium Pechiney, 2002) e a razão decrescente se explica pelo fato do pré-aquecimento durante a cozedura do ânodo. Contudo, influenciou num decréscimo

de 0.2 W/mK. (Weng & Vera, 1984) afirmou ainda que a distribuição do conteúdo de ânodo reciclado até 32% tem um impacto de 0.3 W/m K na condutividade térmica do ânodo.

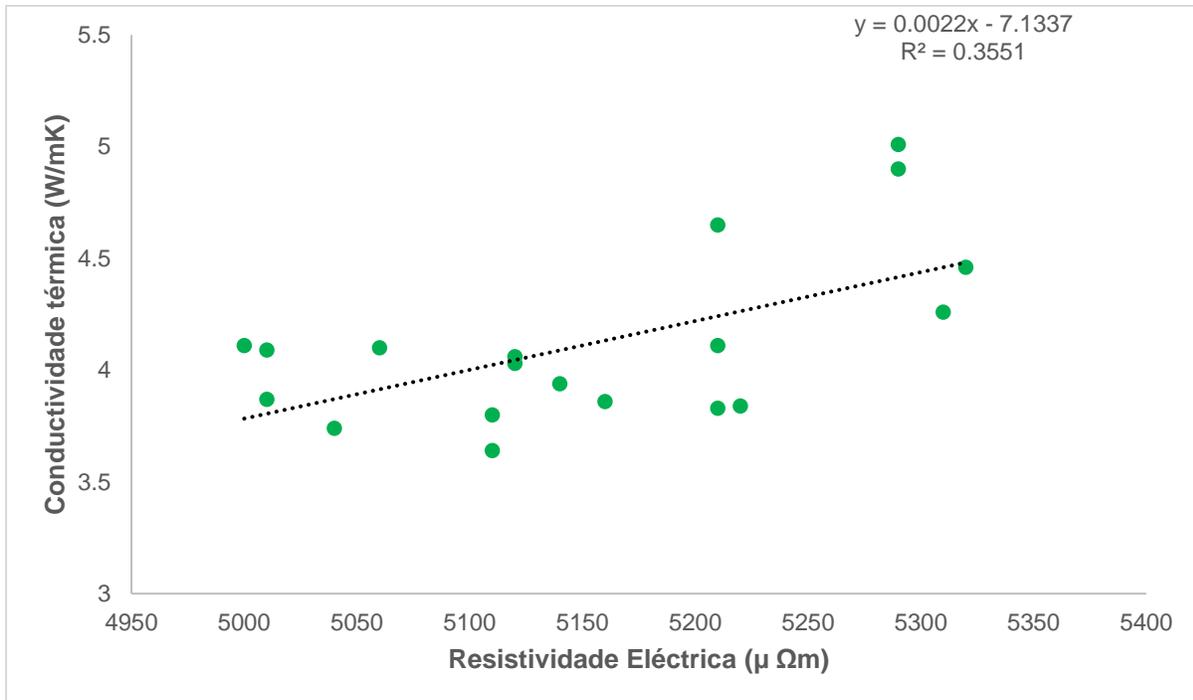


Gráfico 8: Relação entre resistividade eléctrica e condutividade térmica

A resistividade eléctrica mede a dificuldade do movimento dos electrões dentro do material. A condutividade térmica mede a capacidade dos electrões de transmitir sua agitação. É, portanto, natural encontrar uma correlação entre estes dois valores.

Esses dois valores estão relacionados por uma lei física, a lei de Lorentz:

$$\text{Condutividade térmica} \times \text{resistividade eléctrica} = A$$

onde A é um fator constante, característico da natureza do material, de carbono no presente caso. Sendo então inversamente proporcionais, contudo, percebe-se pelo Gráfico 8, e pela Figura 18 que o comportamento da condutividade térmica foi decrescente assim como variou a resistividade eléctrica, estes, agora apresentam um comportamento linear crescente.

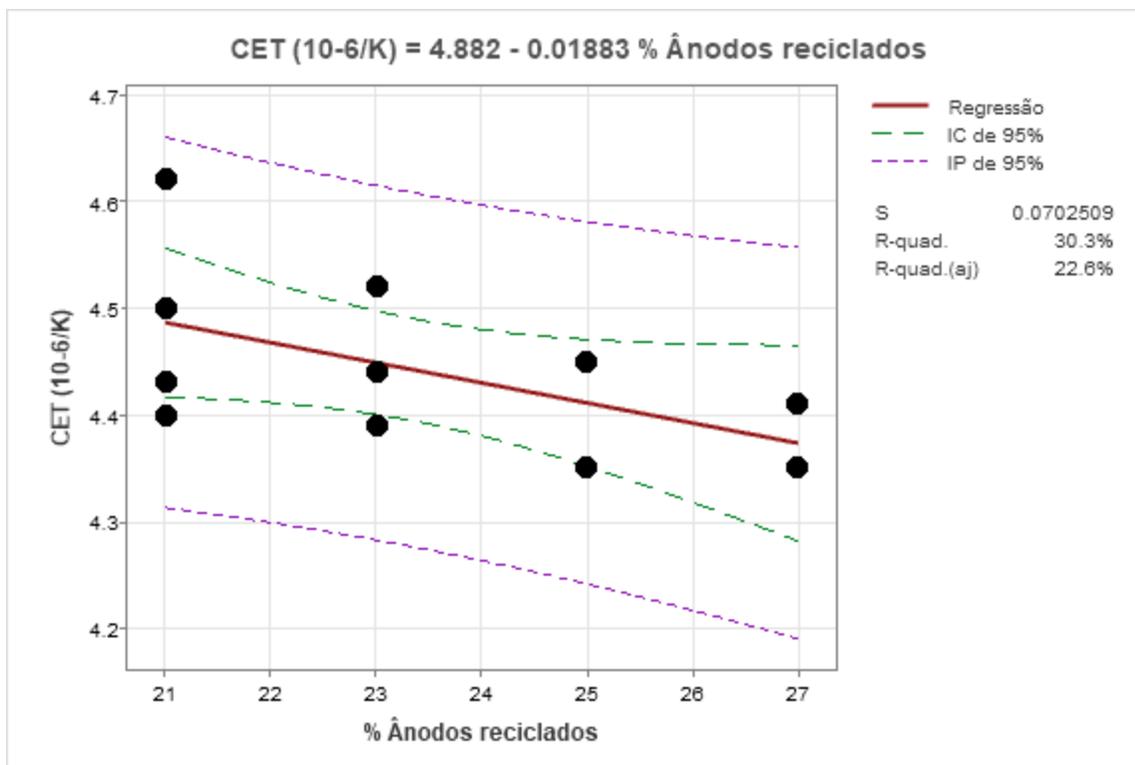


Figura 19: Variação do coeficiente de expansão térmica com a % de ânodos reciclados

Altos valores de coeficiente de expansão térmica são prejudiciais aos ânodos no processo de redução, pois são susceptíveis a rachar durante a sua utilização ou pelo choque térmico ao trocar o ânodo. Neste caso, observa-se experimentalmente que, existe uma tendência decrescente entre o coeficiente de expansão térmica e a proporção dos ânodos reciclados na mistura apesar do objectivo ser uma tendência decrescente, (AP - Aluminium Pechiney, 2002) diz que pelo aumento do material reciclado, a expansão térmica apresentará uma tendência crescente, e o parâmetro que influencia no decréscimo é o nível de aquecimento durante o cozimento.

4.2. Influência do teor de material reciclado nas propriedades mecânicas dos ânodos de carbono

Após o cozimento e amostragem dos ânodos para além da condutividade térmica, permeabilidade ao ar, resistência eléctrica e coeficiente de expansão térmica os seguintes dados característicos foram recolhidos e relacionados: resistência à compressão, módulo de Young, reactividade ao CO₂ e ao ar.

É importante frisar que devido a logística e manuseio dos ânodos verdes para o forno torna-se difícil controlar os ânodos até a entrada em um lugar específico do forno, pelo que não foi possível cozer todos os ânodos em um só período, contudo, para os ânodos apresentados neste trabalho observou-se a conformidade com a curva de cozimento dos ânodos e o mesmo ciclo de cozimento (tempo de permanência), tendo-se observado os ânodos cozidos em um dos dois fornos da indústria. E ainda, pela disponibilidade e capacidade da máquina de amostragem e do laboratório, foram retiradas amostras representativas de um conjunto de ânodos e zonas do forno, tendo ao todo 90 amostras que posteriormente foram divididas e analisadas segundo as normas do laboratório da indústria.

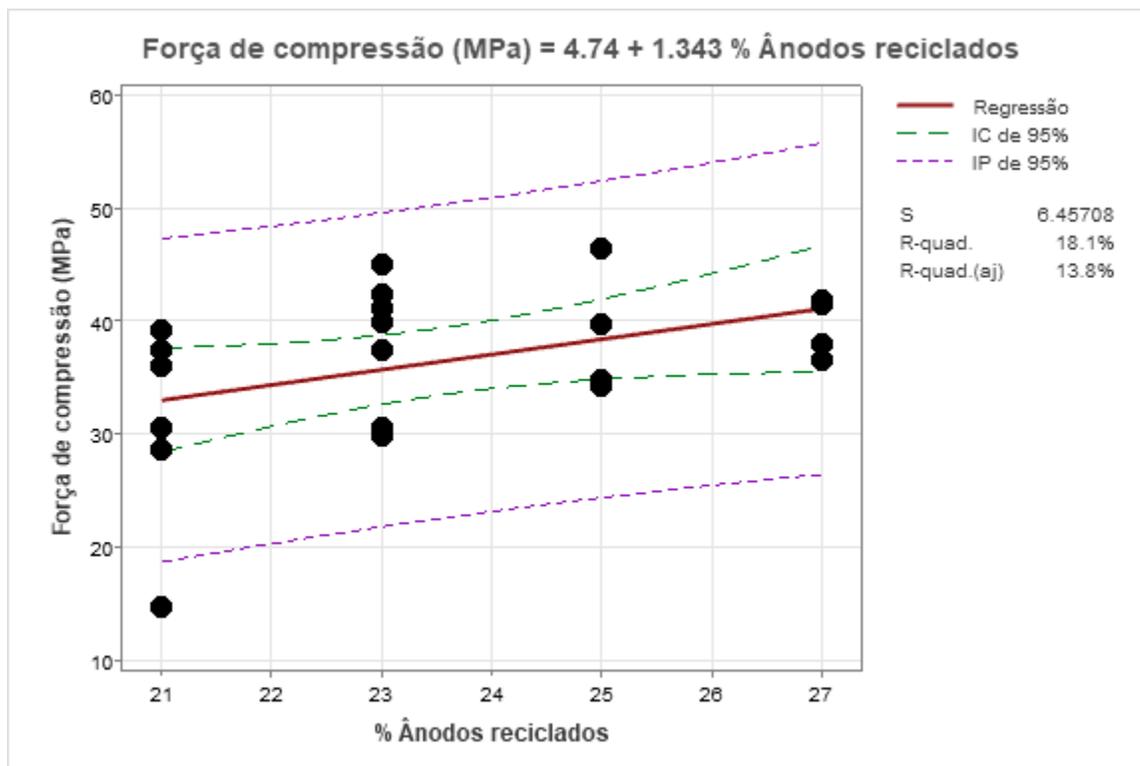


Figura 20: Variação da força de compressão com a % de ânodos reciclados

A força de compressão ou compressibilidade é um parâmetro importante pois mede o grau de resistência aos esforços de compressão que os ânodos podem suportar sem se destruir ou rachar. Do gráfico observa-se uma tendência crescente, isto é, maior é a sua resistência aos esforços de compressão, facto que se deve à resistência total do ânodo ser a combinação da resistência mecânica do coque, alcatrão e dos ânodos reciclados.

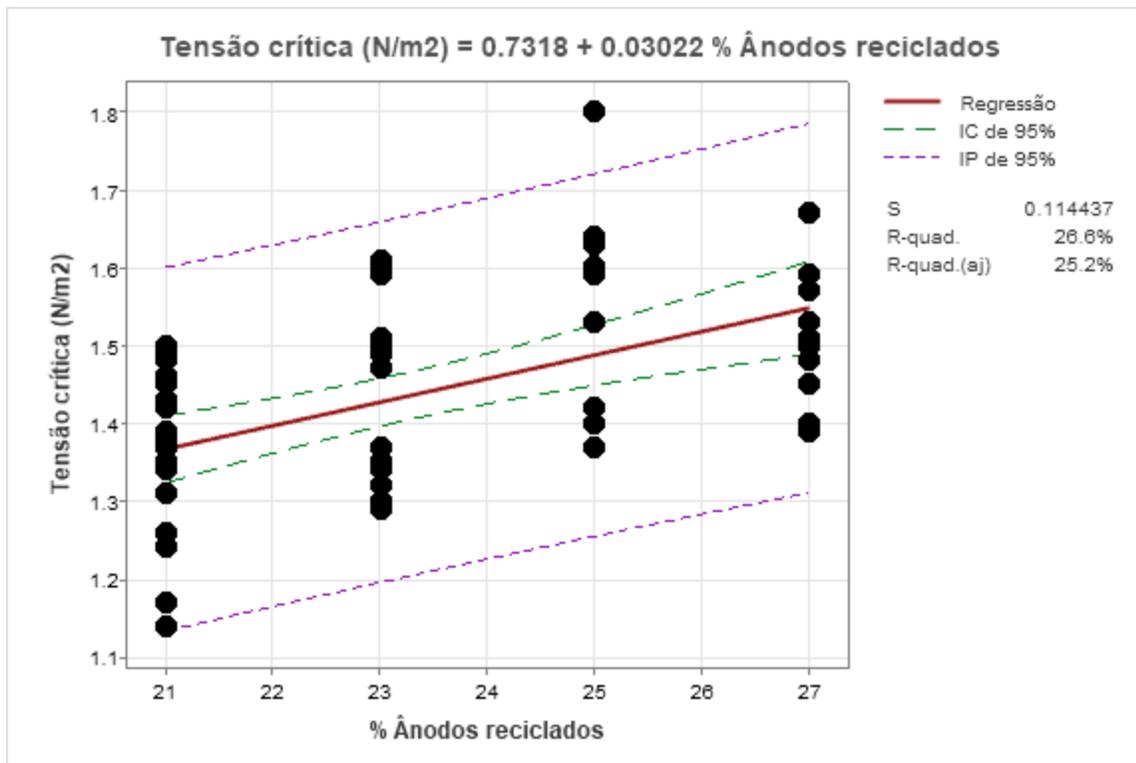


Figura 21: Variação da tensão crítica com a % de ânodos reciclados

Similarmente à compressibilidade, a tensão crítica, por sua vez, estabelece o ponto máximo de deformação, ou seja, passado o valor de tensão crítica durante a compactação ou de aplicação de uma força externa, verifica-se ruptura. É importante que este valor seja relativamente elevado nos ânodos, sobretudo para evitar perda dos mesmos durante o manuseamento e transporte tanto para o uso, quanto para o armazenamento.

Observa-se, através do gráfico acima, que o aumento da quantidade dos ânodos reciclados usados na mistura reflete o aumento da tensão crítica dos ânodos produzidos, o que é bom para garantir a sua resistência.

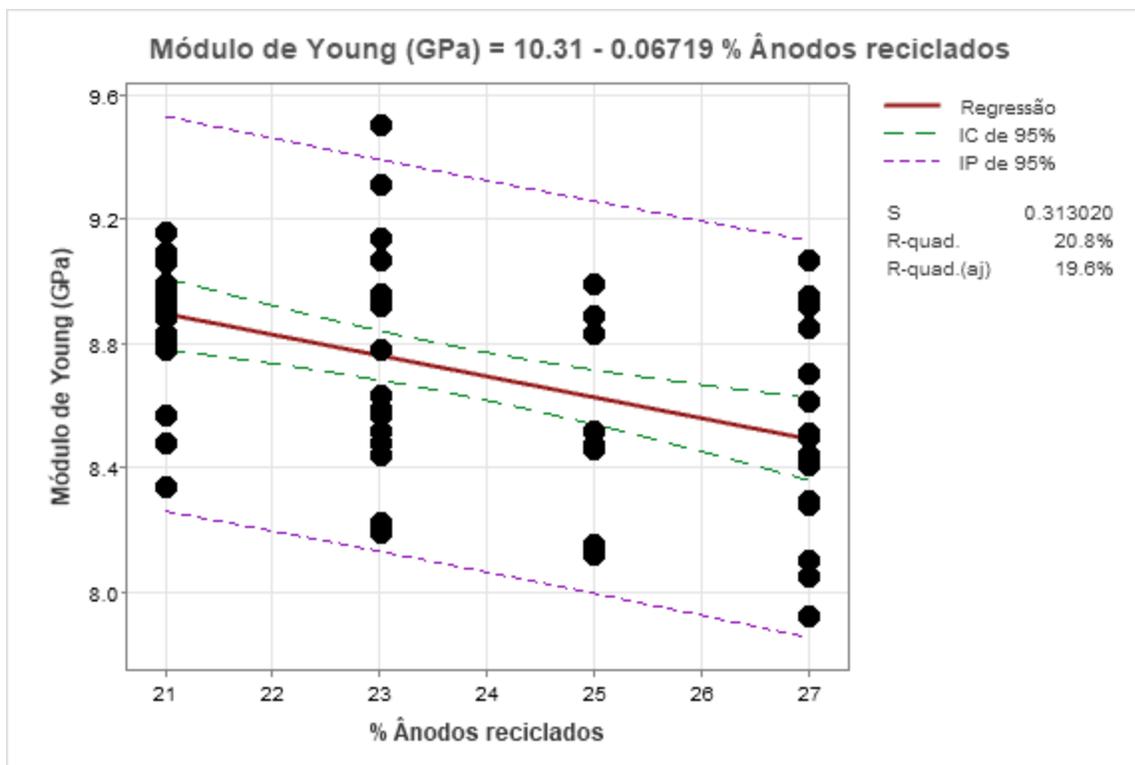


Figura 22: Variação do módulo de Young com a % de ânodos reciclados

O módulo de Young mede a rigidez dos ânodos, relacionando a tensão e a deformação dos mesmos quando submetidos à esforços externos. A tendência decrescente do módulo de Young é explicada pelo nível de cozimento como também pela distribuição do tamanho de partículas, pelo que não foi como (AP - Aluminium Pechiney, 2002) sugere. Um baixo módulo de Young significa uma pequena inclinação e, portanto, representa um material com alta elasticidade.

4.3. Influência do teor de material reciclado nas propriedades químicas de ânodos de carbono

A química dos ânodos reciclados pode diferir significativamente da do coque porque já foi anteriormente misturada com alcatrão e sofreu modificações físicas e químicas durante o cozimento e a eletrólise.

Pelo que, para ter uma indicação da contribuição das impurezas das matérias-primas ou do ânodo para a redução do alumínio, são necessárias análises diárias. Pelo cronograma do laboratório, são feitas análises diárias do coque e dos ânodos reciclados, porém, para

o alcatrão somente são feitas análises semanais. Análises laboratoriais em dias coincidentes foram recolhidas e analisadas.

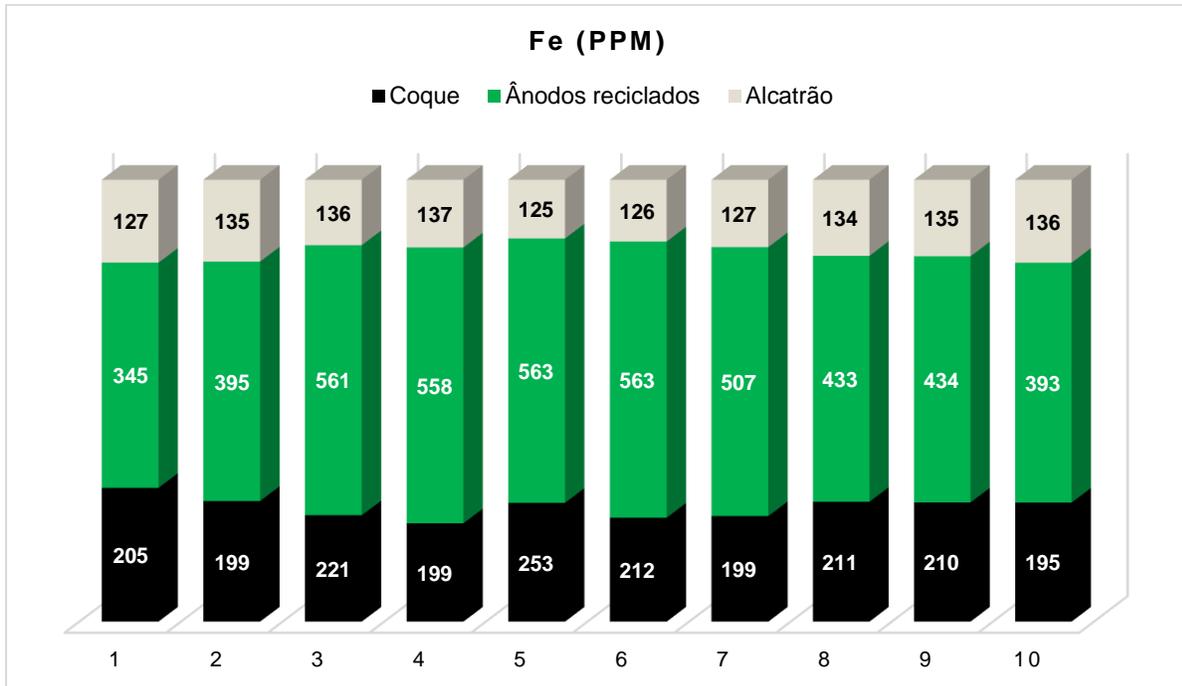


Figura 23: Contribuição da matéria-prima para o teor de ferro

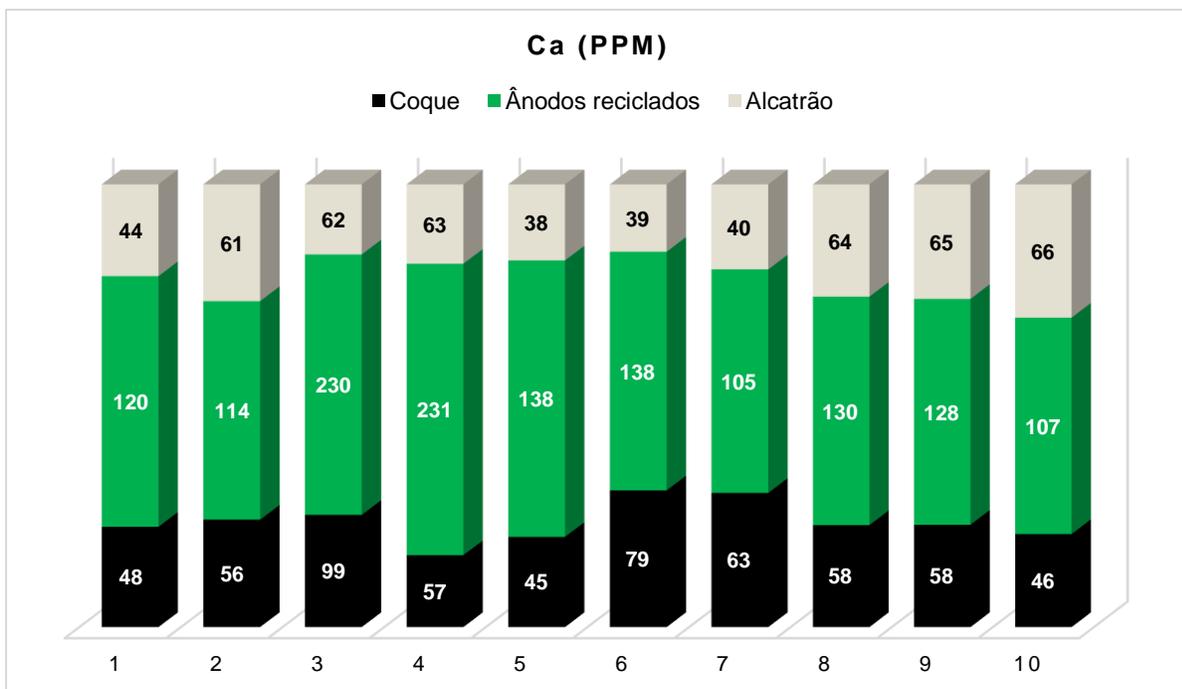


Figura 24: Contribuição da matéria-prima para o teor de cálcio

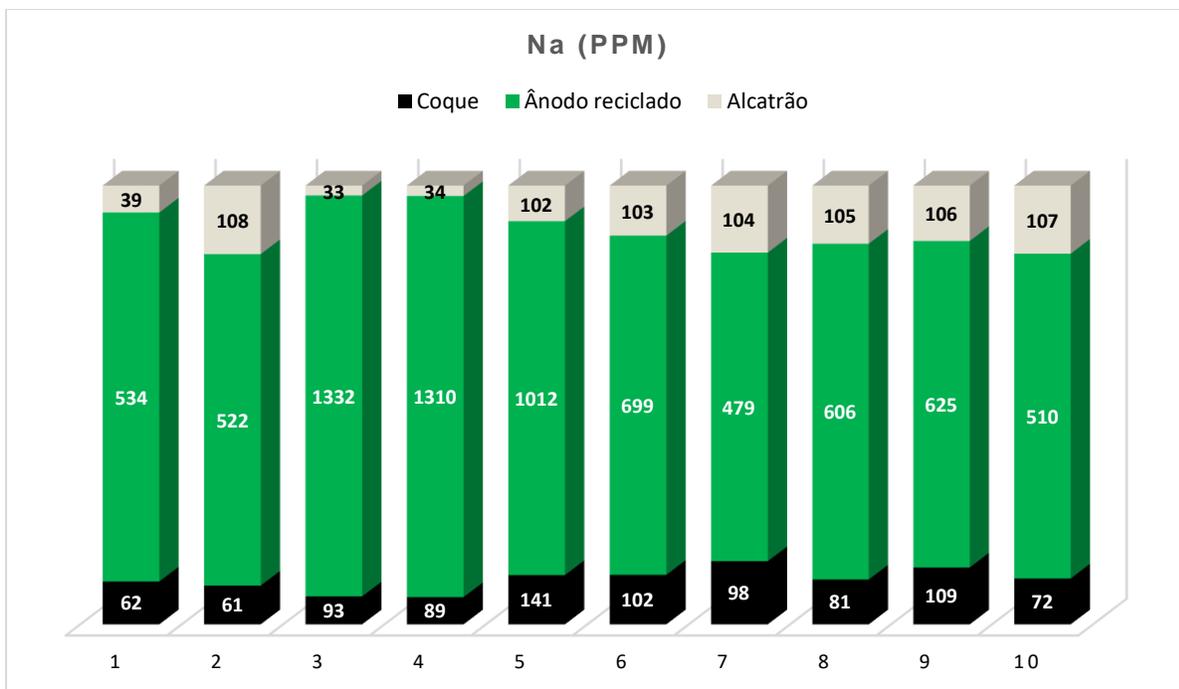


Figura 25: Contribuição da matéria-prima para o teor de sódio

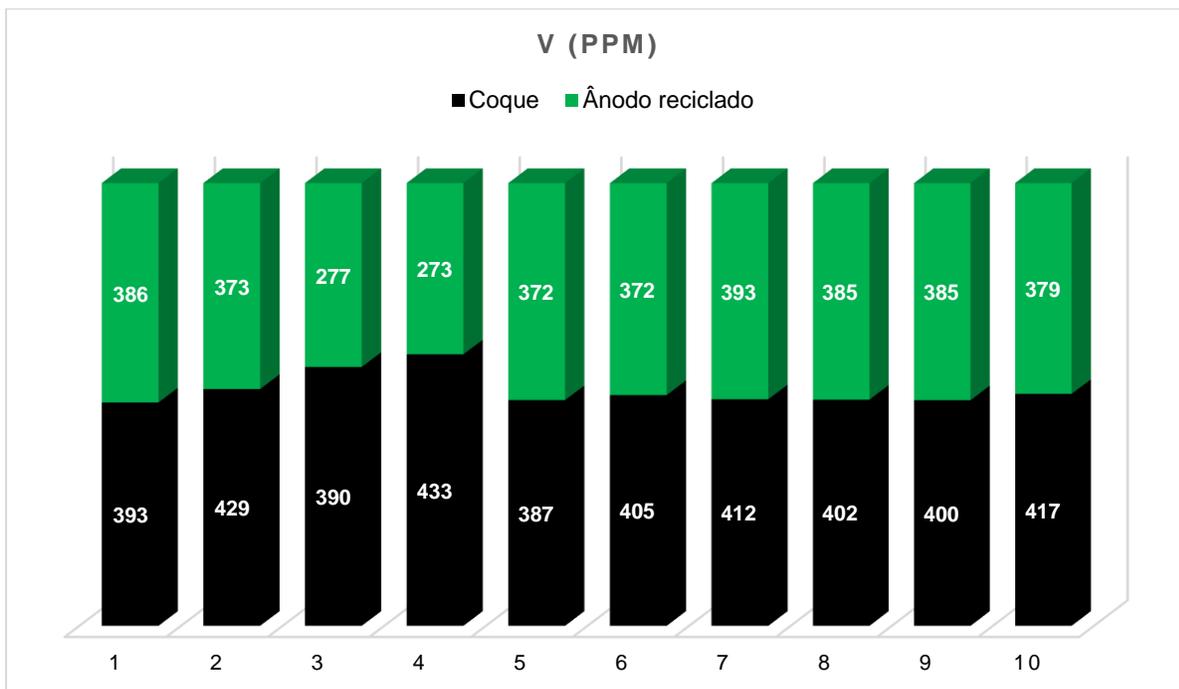


Figura 26: Contribuição da matéria-prima para o teor de vanádio

Pelas figuras abaixo, impurezas como ferro, cálcio e sódio demonstram ter um impacto adverso no resíduo de reatividade de CO₂. A reatividade do ar é afectada adversamente pelo teor de vanádio do ânodo.

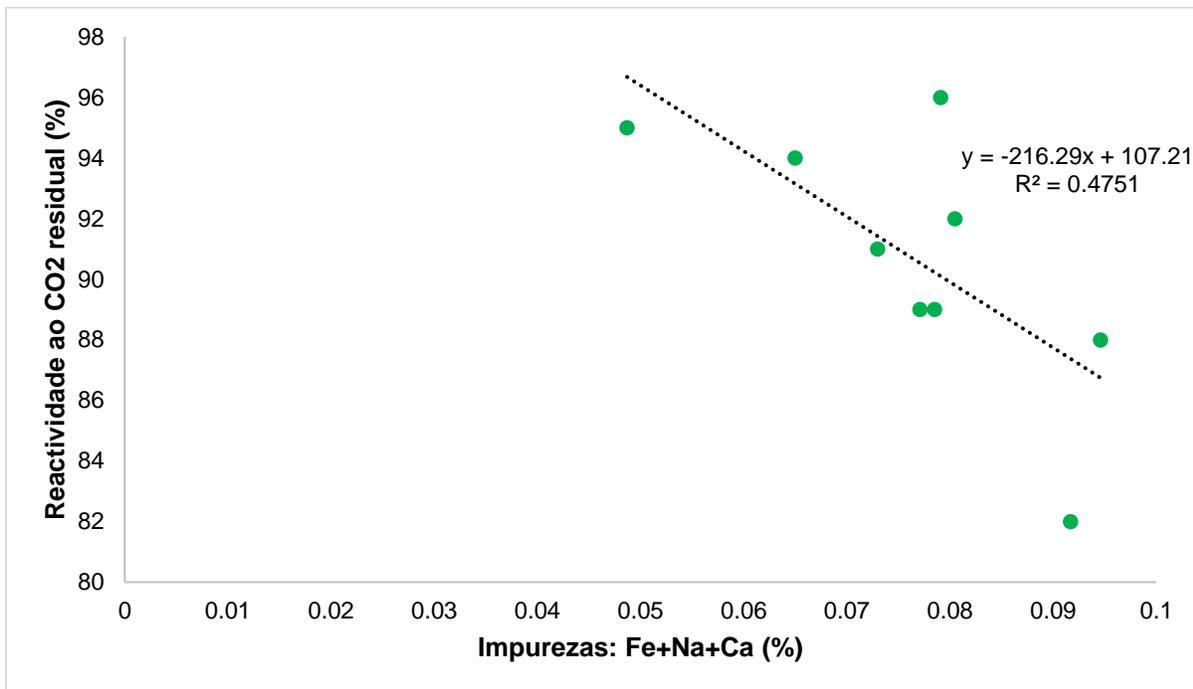


Gráfico 9: Variação da reactividade ao CO₂ residual com as impurezas

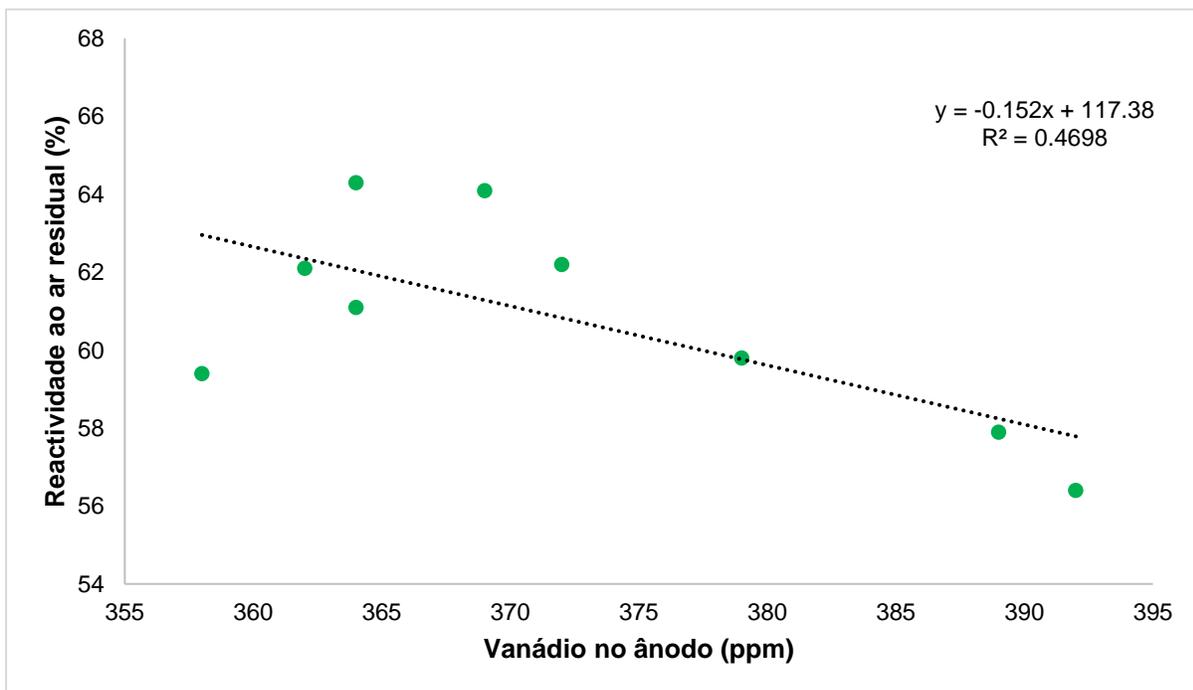


Gráfico 10: Variação da reactividade ao ar residual com o conteúdo de vanádio

A diminuição da reactividade ao ar ou ao CO₂ residual indica um aumento na reactividade em relação ao ar ou ao CO₂ respectivamente, o que aumenta o consumo líquido de carbono (Khaji & Qassemi, 2016).

Pelas Figura 23, Figura 24 e Figura 25 os ânodos reciclados apresentavam maior concentração de elementos inorgânicos como Fe, Ca e Na. Maior porosidade e concentração de elementos inorgânicos resultaram em maior quantidade de reatividade ao ar e CO₂ para (Suriyaphadilok & et al, 2005). Isto está de acordo com outro estudo de (Fischer & Perruchoud, 1991) onde a reatividade ao CO₂ e o ar aumentou com o aumento do teor de sódio dos ânodos reciclados.

A limpeza intensiva de produtos de carbono reciclado leva a teores mais baixos de sódio. E o conteúdo de vanádio, Figura 26, onde o coque apresenta maior concentração, depende da fonte de proveniência.

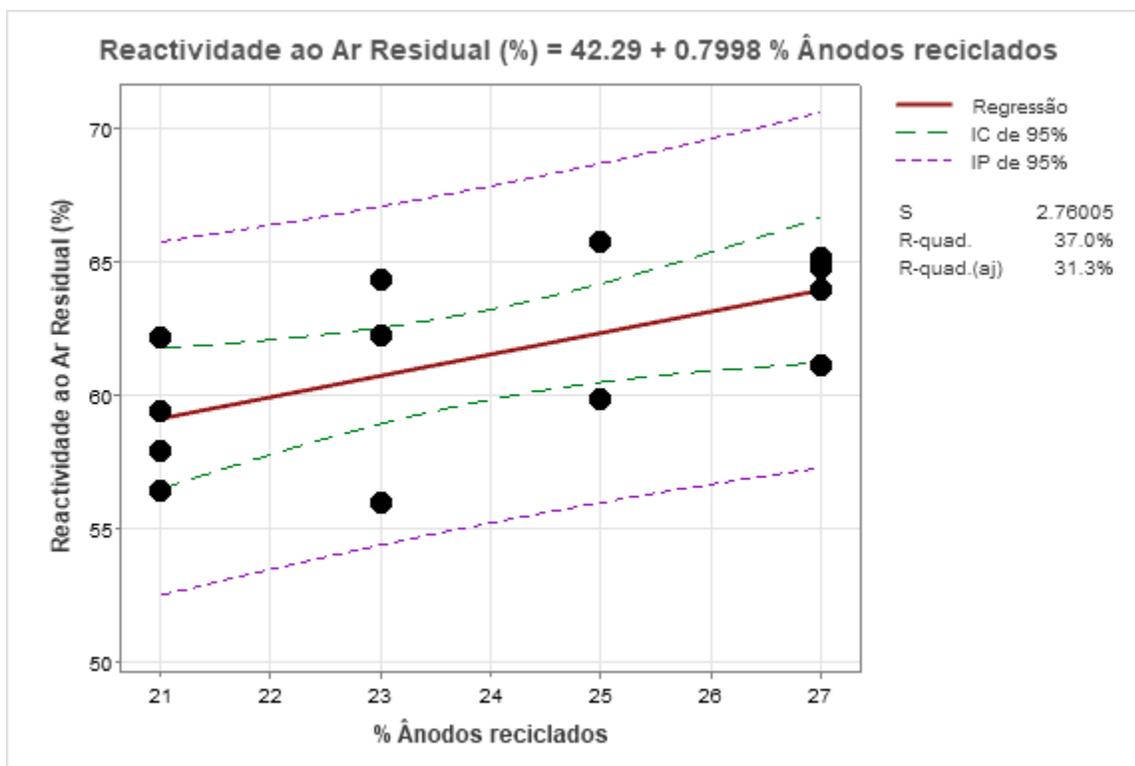


Figura 27: Variação da reactividade ao O₂ com a % de ânodos reciclados

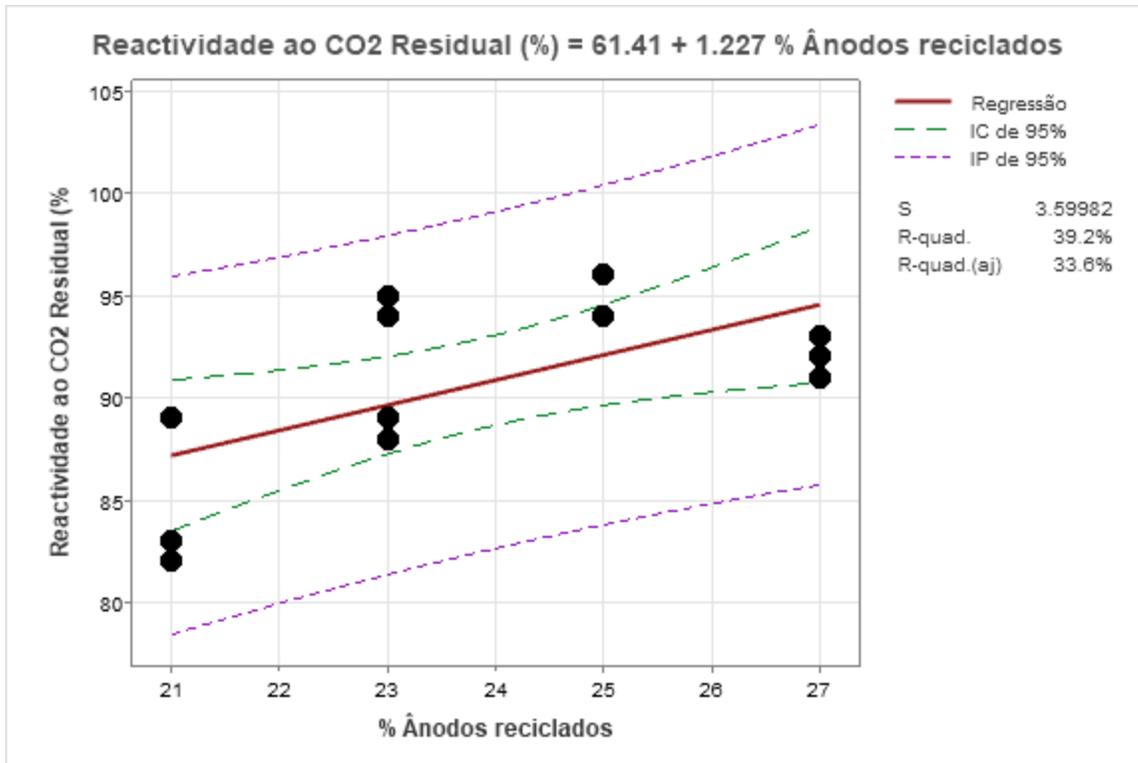


Figura 28: Variação da reactividade ao CO₂ residual com a % de ânodos reciclados

Nas células, o CO₂ é liberado no ânodo durante a eletrólise, que pode reagir com o ânodo. Da mesma forma, o ar pode se difundir através da cobertura celular e reagir com o ânodo. Estas reações aumentam o consumo de ânodos.

A reactividade ao ar e ao CO₂ das extremidades anódicas é influenciada pela porosidade uma vez que uma natureza menos porosa dos ânodos limita a difusão dos gases para o interior do ânodo, as reactividades dos ânodos diminuem com o aumento da densidade, da permeabilidade ao ar, podendo ser comparado com a Figura 15, Figura 16 e também pela concentração de elementos inorgânicos, como está mostrada no Gráfico 9. Uma vez que a permeabilidade decresceu na Figura 16 com o aumento do conteúdo de reciclado, o decréscimo da permeabilidade do ânodo diminui a difusão de CO₂ e ar para o interior do ânodo, Figura 27 e Figura 28. Portanto, a qualidade do ânodo melhora à medida que as reatividades e a permeabilidade diminuem.

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. Conclusões

Um dos principais desafios no processo de produção do ânodo é a distribuição não uniforme dos grãos, que pode resultar na variabilidade das propriedades dos ânodos, como a densidade, conseqüentemente, outras propriedades como a permeabilidade ao ar, resistividade eléctrica e reactividade anódica. Uma outra variável que causa a dispersão dos resultados são as condições refractárias do forno que pode afectar o cozimento do ânodo, contudo, por se tratar de condições operacionais da indústria, esta variação é positiva para não se considerar condições perfeitas ou ideais, e estes conhecimentos são uteis para previsão e melhoria a qualidade do ânodo e do processo. A qualidade do ânodo mostrou ser afectada por muitos factores, não só com o conteúdo de ânodos reciclados, suas propriedades físicas, composição química, incluindo impurezas metálicas, teores de sódio e vanádio são importante, assim como implicitamente as condições de mistura, compactação e do cozimento como também detalha (Azari, et al., 2012) e (Amrani, et al., 2017).

Com o aumento de 2% do material reciclado os ânodos apresentaram uma variação de 0.0223 g/cm^3 para a densidade do ânodo, um decréscimo de 0.0368 nPm , $53.62 \mu \Omega\text{m}$, 1.9194 W/mK , $0.0377 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, 0.1344 GPa , para a permeabilidade ao ar, resistividade eléctrica, conductividade térmica, coeficiente de expansão térmica e módulo de Young respectivamente e um acréscimo de 0.0604 N/m^2 , 2.686 MPa , 2.454% e 1.5996% para tensão crítica, compressibilidade e reactividade residual do dióxido de carbono e ar respectivamente.

Pelos resultados da densidade geométrica do ânodo verde, densidade do ânodo cozido, permeabilidade ao ar e ainda a resistividade eléctrica pode-se concluir que a estrutura ideal para o ânodo verde, que é quando o bloco é mais bem compactado, sem vazios ou defeitos internos, esta é obtida por uma quantidade maior da combinação dos grãos mais grosseiros e grossos, estas que variam de mais de 21 % a não mais que 28% do material reciclado.

Foi observado que as impurezas de vanádio, sódio, cálcio e ferro presentes em amostras analisadas, influenciam negativamente na reactividade ao ar e ao dióxido de carbono.

Destaca-se ainda que estas tendências são validas para o conteúdo de ânodos reciclados aqui estudados, pelo que é provável que as propriedades mostrem uma outra tendência com o possível aumento do conteúdo de ânodos reciclados como visto no estudo de (Amrani, et al., 2020), pois a um certo ponto, haverá insuficiência de penetração de alcatrão nas partículas de ânodos reciclados.

Com estes resultados, erros podem ser evitados durante a produção do ânodo, que é o primeiro acerto do processo.

5.2. Recomendações

Como o objectivo é de produzir ânodos com uma densidade geométrica maior que 1.64 g/cm^3 , é recomendado que na receita da pasta a percentagem de ânodos reciclados seja maior que 21%, mesmo caso se use um tipo de coque com uma densidade menor, que é para garantir a integridade e a sustentação do processo a esta densidade, reduzindo ainda a variação da densidade e melhorando os outros parâmetros de qualidade do ânodo.

Contudo, é importante observar-se os teores de impurezas para as matérias-primas se encontram a níveis baixos, e como o ânodo reciclado depois de cozido apresenta menor concentração de impurezas que o ânodo reciclado após a electrólise, uma “diluição”, misturando estas duas fontes é recomendada.

5.3. Limitações do trabalho

A maior limitação do trabalho relaciona-se com o controle dos ânodos devido a complexidade das operações para o processo de cozedura dos ânodos e envio ao laboratório principal da indústria e nisso resultou na redução do tamanho da amostra para a análise das propriedades mecânicas e um outro factor é de não serem conhecidos os dados da caracterização mecânica da matéria-prima para melhor sustentação dos resultados obtidos.

5.4. Sugestões para futuros trabalhos

Recomenda-se um estudo das propriedades do ânodo com o conteúdo de alcatrão para as diferentes percentagens de ânodos reciclados, fazendo a optimização deste.

Recomenda-se um estudo nas mesmas proporções de ânodos reciclados para os outros tipos de coque usados na indústria para verificar as mudanças nas propriedades do ânodo.

CAPÍTULO VI: BIBLIOGRAFIAS

6.1. Referências bibliográficas

- [1] AP - Aluminium Pechiney. (2002).
- [2] Batista, J. d., & Silveira, B. I. (2008). Influence of the Sodium Content on the Reactivity of Carbon Anodes.
- [3] Canêdo, P. d., & Santos, H. I. (2007). Viabilidade da reciclagem do alumínio: estudo de caso da alumínios kadoch. Goiás: Aparecida de Goiânia.
- [4] Chitaca, F. E. (2012). Desenvolvimento do método potenciométrico para a determinação de fluoretos em amostras de banho electrolítico. QUÍMICA. Maputo: Universidade Eduardo Mondlane.
- [5] Cowie, P. (1988). Maputo: Mozal News, 1st edition.
- [6] Durant, A., & Bowden, D. (2005). Projecto Mozal. Maputo: Layout-Pangoli.
- [7] 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. Brasil: Universidade Estadual de Campinas.
- [8] Fotine, P. (2000). Avaliação do limite de detecção do método de difracção de raios-X. Trabalho de Licenciatura. U.E.M. Departamento de Química. Maputo.
- [9] Grjotheim, K., & Kvande, H. (1993). Introduction to Aluminium Electrolysis: Understanding the Hall-Héroult Process. Beuth Verlag GmbH.
- [10] Grjothein, K. W. (1988). Aluminium Smelter Technology - A- Pure and applied approach. 2nd edition. Aluminium Verlag. Dusseldorf.
- [11] Hyland, M., & Metson, J. B. (1999). The Surface Chemistry of Secondary Alumina from the Dry Scrubbing Process.
- [12] Lindsay, S. J. (2005). Facing Alumina, Bath and Metal Purity Issues. Tennessee - USA: Alcoa PM.

- [13] Macacua, A. E. (2000). Estudo do desempenho do espectrofotómetro de fluorescência de raios-x na determinação de impurezas no coque. Trabalho de Licenciatura, Universidade Eduardo Mondlane, Departamento de Química, Maputo.
- [14] Macuácu, P. L. (2011). Determinação do Ca, Fe, Na, Si e V em amostras de alumina, usando dois tratamentos distintos (discos fundidos e prensados) por XRF. Maputo: Universidade Eduardo Mondlane.
- [15] made-in-china. (s.d.). Obtido de Good Price Graphite Prebaked Anode Carbon Block for Copper and Aluminum Smelting: <https://xingshi2019.en.made-in-china.com/product/QZKTdYOjGNkV/China-Good-Price-Graphite-Prebaked-Anode-Carbon-Block-for-Copper-and-Aluminum-Smelting.html>
- [16] Massinguil, J. A. (2014). Impacto das reacções de oxidação parasítica no consumo do ânodo de carbono na produção de alumínio. Universidade Eduardo Mondlane, Maputo.
- [17] Meier, M. (2014). Anodes from the raw materials to the pot performance. Switzerland: R&D Carbon .
- [18] Midea, L. G. (2009). Análise económica financeira comparativa da autoprodução directa ou conectada no SIN – estudo de caso. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [19] MOZAL. (2016). Plano de controlo do ânodo cozido TRM000509.
- [20] Oliveira, R. R. (2011). Avaliação de Tensão em Alumínio 7050 Conformado Pelo Processo Peen Forming. São Paulo: Universidade de São Paulo.
- [21] Prado, U. S. (2008). Nova Alternativa para Reaproveitamento do Resíduo Perigoso Gerado. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil.
- [22] Prasad, S. (2000). The principal problems of aluminum electrowinning. São Paulo: Universidade Federal da Paraíba.
- [23] Pyrotek. (s.d.). Pot Delining and Relining. Obtido de <https://www.pyrotek.com/primary-solutions/aluminium/smelter/pot-delining-and-relining/>

[24] Soares, F. M., & Oliveira, R. C. (2010). Learning and Nonlinear Models (L&NLM). Journal of the Brazilian Neural Network Society.

[25] Syracuse Research Corporation. (1999). Toxicological Profile for Aluminum. USA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

[26] Tiba, P. R., Teider, B. H., Figueiredo, F., Gallo, J. B., & Pandolfelli, V. C. (2009). Seleção de refratários para fornos de cozimento de anodo.

6.2. Bibliografia consultada

[1] Amrani, S., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Bouazara, M., & Côté, J. (2020). Effect of carbon anode production parameters on anode cracking. SN Applied Sciences.

[2] Amrani, S., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Bouazara, M., & Coulombe, P. (2017). Evolution of anode properties during baking. IJSET - International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology.

[3] AP - Aluminium Pechiney. (2002).

[4] Azari, K., Alamdari, H., Ammar, H., Fafard, M., Adams, A., & Ziegler, D. (2012). Influence of Mixing Parameters on the Density and Compaction Behavior of Carbon Anodes Used in Aluminum Production . Advanced Materials Research.

[5] Belitskus, D. (1981). Effect of carbon recycle materials on properties of bench scale prebaked anodes for aluminum smelting. Metallurgical and Materials Transactions B, 135-139.

[6] Farr-Wharton, R., Welch, B., Hannah, R., Dorin, R., & Gardner, H. (1980). Chemical and electrochemical oxidation of heterogeneous carbon anodes. Electrochimica Acta, 217-221.

[7] Fischer, W. K., & Perruchoud, R. C. (1991). Interdependence between properties of anode butts and quality of prebaked anodes. Light Metals, 721-724.

[8] Khaji, K., & Qassemi, M. A. (2016). The Role of Anode Manufacturing Processes in Net Carbon Consumption. MDPI, Houshang Alamdari.

- [9] Sarkar, A., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Bhattacharyay, D., Morais, B., & Coulombe, P. (2016). Effect of Coke Granulometry on the Properties of Carbon Anodes based on Experimental Study and ANN Analysis. *Journal of Materials Science Research*.
- [10] Suriyapraphadilok, U., & et al, .. (2005). Anode butt cores: Physical characterization and reactivity measurements. 35-41.
- [11] Weng, T. L., & Vera, V. M. (1984). Effects of butt particle size and butt fraction on prebake anode properties. *Light Metals*, 1005-1013.
- [12] Xie, Y., Kocaefe, D., Kocaefe, Y., Wei, L., Zou, S., & Wu, A. (2013). Correlation between Anode Recipe and Anode Properties. *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*.

ANEXOS

Anexo 1. Especificação de qualidade do produto e da matéria-prima

Tabela A1.1: Intervalo característico de qualidade de ânodo

Parâmetro		Unidade	Norma/ Método	Intervalo	
				Min.	Max.
Densidade geométrica		g/cm ³	ISO 12985 - 1	1.56	-
Resistividade eléctrica		μ Ωm	ISO 11713	4900	5700
Flexibilidade		MPa	ISO 12986 - 1	8	14
Compressibilidade		MPa	ISO 18515	35	55
Condutividade térmica		W/mK	ISO 12987	3	5
Permeabilidade do ar		nPm	ISO 15906	0.2	1.2
Coeficiente de expansão térmica		10 ⁻⁶ /K	ISO 14420	3.5	5.0
V		ppm	ISO 12980	250	400
Ni		ppm	ISO 12980	150	250
Fe		ppm	ISO 12980	-	300
Si		ppm	ISO 12980	60	200
Na		ppm	ISO 12980	-	250
Ca		ppm	ISO 12980	60	130
S		%	ISO 12980	2.0	2.6
Reactividade ao CO2	Poeira	%	ISO 12988 - 1	0	5
	Perda		ISO 12988 - 1	4	15
	Resíduo		ISO 12988 - 1	85	95
Reactividade ao ar	Poeira	% /min	ISO 12989 - 1	1	9
	Perda		ISO 12989 - 1	8	30
	Resíduo		ISO 12989 - 1	60	80
Cinza		%			0.8

Fonte: Mozal

Tabela A1.2: Análises do coque A e B

Qualidade	Unidades	Coque	Especificação	Coque	Especificação
		A	A	B	B
Humidade	%	0.08	Max 0.5	0.02	Max 0.3
Cinzas	%	0.19	Max 0.5	0.21	Max 0.5
Agente de despoeiramento	%	0.29	Max 0.5	0.22	Max 0.5
Enxofre	%	3.0	Max 3.5	2.92	Max 3.0
Vanádio	ppm	370	Max 400	391	Max 500
Silício	ppm	165	Max 200	201	Max 200
Ferro	ppm	129	Max 300	234	Max 300
Cálcio	ppm	58	Max 200	121	Max 200
Níquel	ppm	165	Max 250	179	Max 250
Sódio	ppm	60	Max 150	213	Max 150
Densidade real	g/cm ³	2.08	2.05 – 2.08	2.037	Min 2.05 máx 2.08
VBD -28/+48	g/cm ³	1		1	Min 0.85

Fonte: Empresa fornecedora

Tabela A1.3: Especificação do alcatrão

Item de teste	Unidade	Especificação	Resultado
Ponto de amolecimento	°C	110-120	112.1
Gravidade/densidade especifica a 25/25 C	g/cm3	Min 1.30	1.31
Quinolina insolúvel	%	5-12	6.4
Resina beta	%	16-24	23.9
Valor de coque	%	Min 51	57.5
C/H no alcatrão	%	Min 1.70	1.80
Razão de C/H de QI	%	Min 3.20	6.4
Conteúdo de cinzas	%	Max 0.30	0.11
Enxofre	%	Max 0.80	0.68
Sódio	Ppm	Max 250	10.0
Cálcio	Ppm	Max 100	37
Ferro	Ppm	Max 300	69.0
Silício	Ppm	Max 350	54
Zinco	Ppm	Max 300	282
Viscosidade, 140 C	cP	Max 20,000	17,000
Viscosidade, 160 C	cP	Max 3000	2480

Fonte: Empresa fornecedora

Anexo 2. Densidade média dos ânodos nos dias analisados

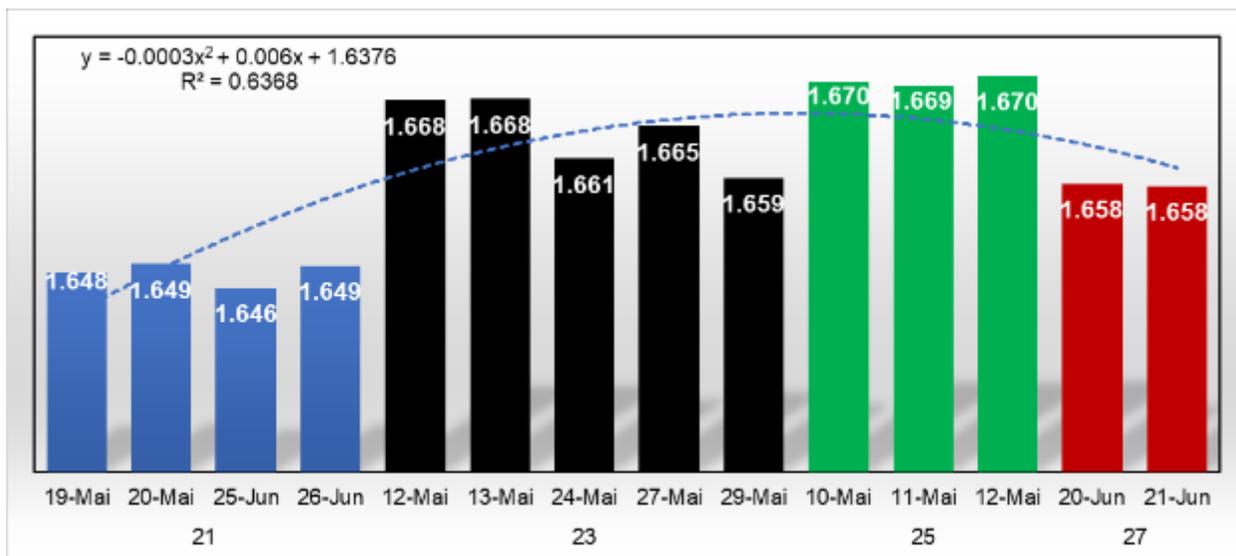


Figura A2: Média das densidades geométrica nos dias analisados

Tabela A2: Resumo da influência para a densidade

% Ânodos Reciclados	Média, D. Geo	Pela regressão	Desvio	Erro, %	Erro no min, %	Erro no máx, %
21	1.6463	1.6474	-0.0011	-0.064%	1.357%	-0.767%
23	1.6684	1.6681	0.0002	0.014%	0.488%	-0.532%
25	1.6696	1.6719	-0.0023	-0.140%	0.893%	-0.543%
27	1.6579	1.6587	-0.0008	-0.047%	0.587%	-0.378%
% Ânodos Reciclados	Média, D. Seca	Pela regressão	Desvio	Erro, %	Erro no min, %	Erro no máx, %
21	1.4143	1.4141	-0.0002	-0.015%	1.295%	-0.826%
23	1.4254	1.4258	0.0004	0.030%	0.517%	-0.605%
25	1.4250	1.4241	-0.0009	-0.061%	1.051%	-0.633%
27	1.4131	1.4131	0.0000	-0.002%	0.434%	-0.415%

Anexo 3. Dados de impurezas

Tabela A3: Impacto das impurezas do coque e de ânodos reciclados

Elemento	Impacta em				
	Pureza do metal	Consumo do ânodo	Eficiência da corrente	Poluição	Propriedades do electrólito
S		X		X	
V	X	X	X		
Ni	X	X			
Si	X				
Fe	X				
Na		X			X
Ca		X			X
Mg		X			X
P			X		

Fonte: (MOZAL, 2016)

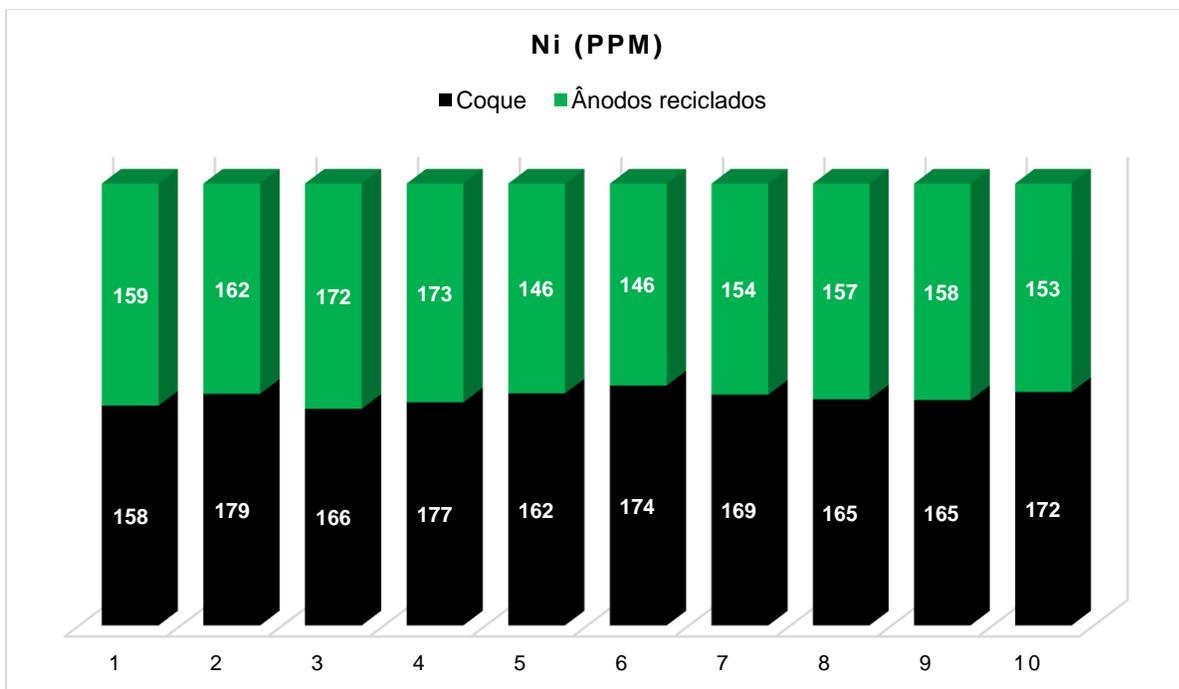


Figura A3.1: Contribuição da matéria-prima para o teor de níquel

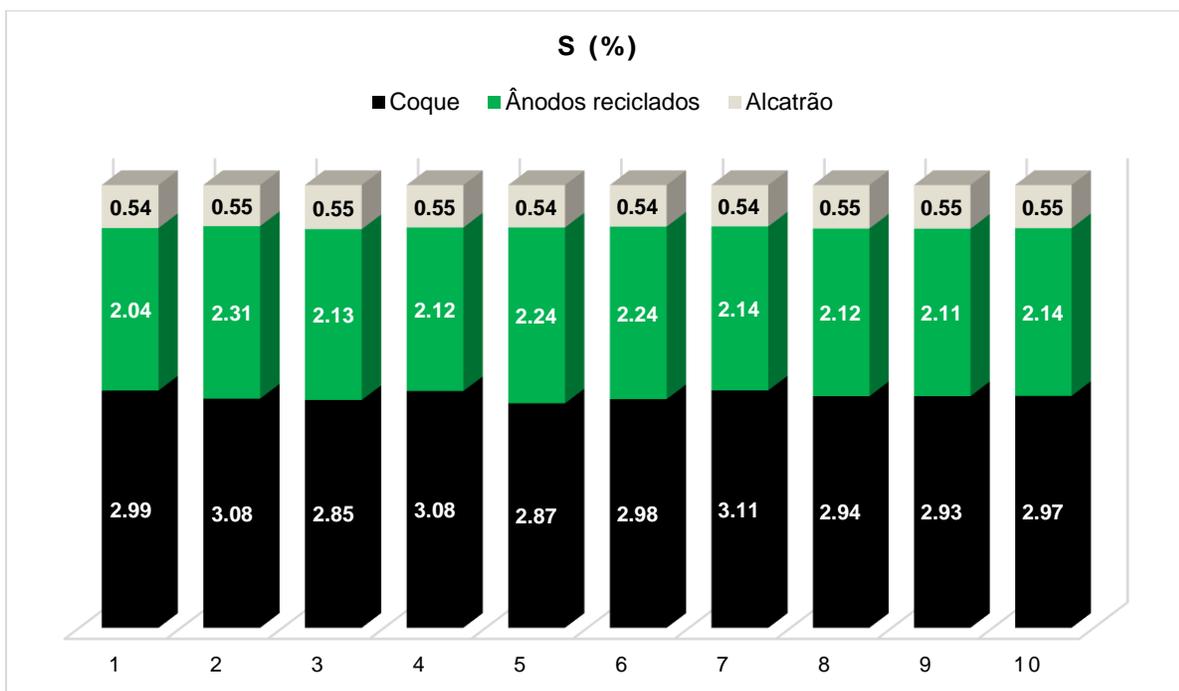


Figura A3.2: Contribuição da matéria-prima para o teor de enxofre

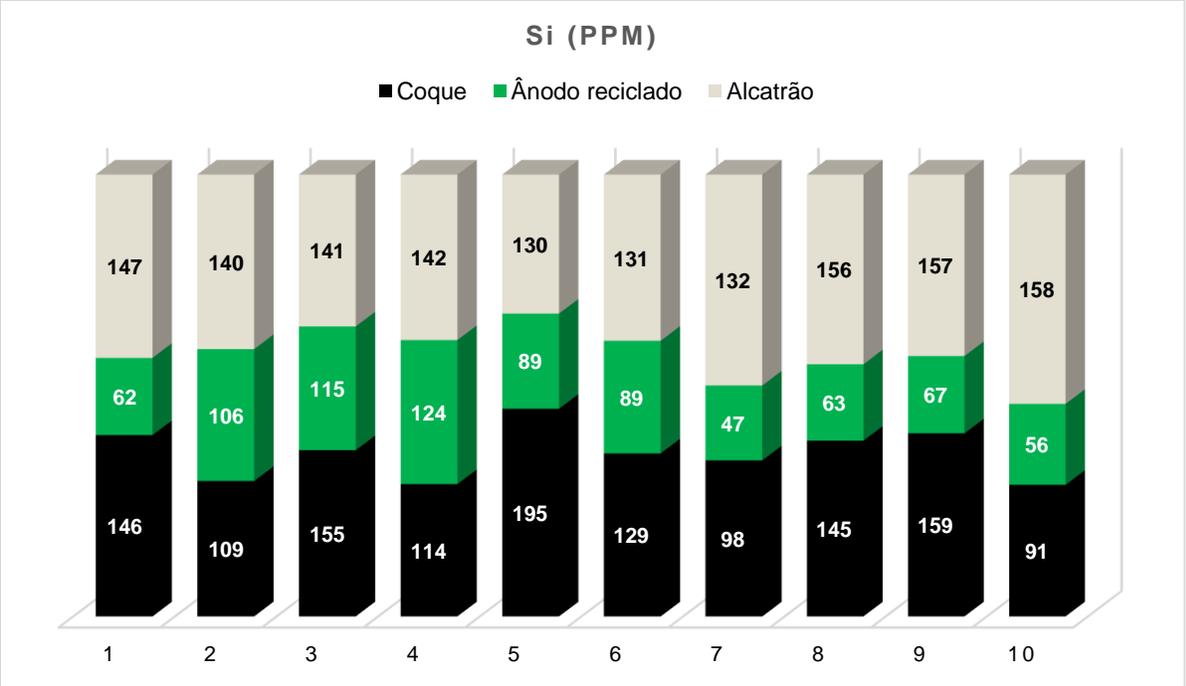


Figura A3.3: Contribuição da matéria-prima para o teor de silício

Anexo 4. Estatísticas

Tabela A4.1: Tabela estatística da densidade do ânodo verde

Variável	%Ânodo Reciclado	N	%N	Média	EP Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. Var	Mín.	Mediana	Máx.
Densidade Geométrica	21	588	26.727	1.6463	0.000204	0.00494	0.000024	0.30	1.6250	1.6460	1.6600
	23	498	22.636	1.6684	0.000127	0.00284	0.000008	0.17	1.6600	1.6690	1.6770
	25	377	17.136	1.6696	0.000180	0.00349	0.000012	0.21	1.6570	1.6700	1.6810
	27	737	33.500	1.6580	0.000081	0.00221	0.000005	0.13	1.6490	1.6580	1.6650
Densidade Seca	21	588	26.727	1.4141	0.000180	0.00436	0.000019	0.31	1.3960	1.4140	1.4260
	23	498	22.636	1.4258	0.000118	0.00263	0.000007	0.18	1.4180	1.4260	1.4340
	25	377	17.136	1.4241	0.000159	0.00308	0.000009	0.22	1.4100	1.4250	1.4340
	27	737	33.500	1.4131	0.000078	0.00211	0.000004	0.15	1.4070	1.4130	1.4190

Tabela A4.2: Tabela estatística dos parâmetros do ânodo cozido

Variável	% Ânodo reciclado	N	%N	Média	EP Média	Desvio Padrão	Variância	Coef. Var	Mín.	Mediana	Máx.
Densidade do Ânodo	21	15	16.8539	1.5469	0.00667	0.0258	0.00067	1.67	1.5020	1.5470	1.5840
	23	17	19.1011	1.6011	0.00306	0.0126	0.00016	0.79	1.5840	1.6010	1.6220
	25	9	10.1124	1.6001	0.00153	0.00459	0.00002	0.29	1.5940	1.5990	1.6080
	27	16	17.9775	1.5994	0.00403	0.0161	0.00026	1.01	1.5780	1.5990	1.6200
Permeabilidade ao ar (nPm)	21	11	12.3596	0.4855	0.0309	0.1024	0.0105	21.10	0.3500	0.4700	0.6700
	23	11	12.3596	0.3827	0.0269	0.0891	0.0079	23.28	0.2800	0.3700	0.5400
	25	5	5.6180	0.3920	0.0208	0.0466	0.0022	11.88	0.3300	0.3900	0.4600
	27	9	10.1124	0.3633	0.0224	0.0673	0.0045	18.51	0.2800	0.3800	0.4400
CET (10-6/K)	21	4	4.4944	4.4875	0.0489	0.0978	0.0096	2.18	4.4000	4.4650	4.6200
	23	3	3.3708	4.4500	0.0379	0.0656	0.0043	1.47	4.3900	4.4400	4.5200
	25	2	2.2472	4.4000	0.0500	0.0707	0.0050	1.61	4.3500	4.4000	4.4500

	27	2	2.2472	4.3800	0.0300	0.0424	0.0018	0.97	4.3500	4.3800	4.4100
Força de compressão (MPa)	21	6	6.7416	31.04	3.66	8.97	80.48	28.90	14.68	33.25	39.11
	23	7	7.8652	37.98	2.20	5.83	34.02	15.36	29.79	39.75	45.00
	25	4	4.4944	38.69	2.80	5.61	31.43	14.49	34.21	37.16	46.25
	27	4	4.4944	39.39	1.30	2.60	6.76	6.60	36.55	39.62	41.80
Tensão crítica (N/m ²)	21	22	24.7191	1.3582	0.0226	0.1061	0.0113	7.81	1.1400	1.3750	1.5000
	23	15	16.8539	1.4253	0.0305	0.1180	0.0139	8.28	1.2900	1.3700	1.6100
	25	9	10.1124	1.5533	0.0461	0.1384	0.0192	8.91	1.3700	1.5900	1.8000
	27	10	11.2360	1.5090	0.0273	0.0863	0.0075	5.72	1.3900	1.5050	1.6700
Resistividade Eléctrica ($\mu \Omega m$)	21	21	23.5955	5230.5	35.2	161.4	26051.7	3.09	5040.0	5190.0	5690.0
	23	19	21.3483	5202.8	30.0	130.6	17043.4	2.51	4973.0	5260.0	5350.0
	25	11	12.3596	5107.5	37.6	124.6	15526.3	2.44	4820.0	5120.0	5260.0
	27	13	14.6067	5080.8	23.2	83.7	7007.7	1.65	4890.0	5060.0	5210.0

Condutividade térmica (W/mK)	21	12	13.4831	4.413	0.116	0.403	0.162	9.13	3.850	4.400	5.010
	23	12	13.4831	3.9258	0.0928	0.3215	0.1033	8.19	3.500	3.820	4.460
	25	7	7.8652	3.8457	0.0715	0.1893	0.0358	4.92	3.510	3.830	4.100
	27	9	10.1124	3.8178	0.0722	0.2165	0.0469	5.67	3.440	3.830	4.100
Módulo de Young (GPa)	21	22	24.7191	8.8786	0.0437	0.2050	0.0420	2.31	8.340	8.905	9.160
	23	18	20.2247	8.8156	0.0929	0.3943	0.1555	4.47	8.190	8.850	9.500
	25	10	11.2360	8.539	0.105	0.334	0.111	3.91	8.120	8.495	8.990
	27	17	19.1011	8.5071	0.0791	0.3261	0.1063	3.83	7.920	8.500	9.070
Reactividade ao Ar Residual (%)	21	4	4.4944	58.95	1.22	2.43	5.91	4.12	56.40	58.65	62.10
	23	3	3.3708	60.80	2.52	4.37	19.11	7.19	55.90	62.20	64.30
	25	2	2.2472	62.75	2.95	4.17	17.41	6.65	59.80	62.75	65.70
	27	4	4.4944	63.70	0.90	1.80	3.25	2.83	61.10	64.30	65.10

Reactividade ao CO2 Residual (%)	21	3	3.3708	84.67	2.19	3.79	14.33	4.47	82.00	83.00	89.00
	23	4	4.4944	91.50	1.76	3.51	12.33	3.84	88.00	91.50	95.00
	25	3	3.3708	94.67	0.667	1.155	1.333	1.22	94.00	94.00	96.00
	27	3	3.3708	92.00	0.577	1.000	1.000	1.09	91.00	92.00	93.00