



Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Licenciatura em Engenharia Química

RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL

**ANÁLISE DO TEOR DE FLÚOR EM ALUMINA DO CENTRO DE TRATAMENTO DE
GASES QUE ALIMENTA AS CÉLULAS ELECTROLÍTICAS DA MOZAL**

Autor:

Akavale Ntelela Ngunga

Supervisor:

Prof. Doutor Jonas Valente Matsinhe, Eng^o

Maputo, Novembro de 2022



Faculdade de Engenharia

Departamento de Engenharia Química

Licenciatura em Engenharia Química

RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL

**ANÁLISE DO TEOR DE FLÚOR EM ALUMINA DO CENTRO DE TRATAMENTO DE
GASES QUE ALIMENTA AS CÉLULAS ELECTROLÍTICAS DA MOZAL**

Autor:

Akavale Ntelela Ngunga

Supervisor:

Prof. Doutor Jonas Valente Matsinhe, Eng^o

Maputo, Novembro de 2022

TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL

Declaro que o estudante Akavale Ntelela Ngunga entregou no dia ____/____/2022 as 04 cópias do Relatório do seu Estágio Profissional intitulado: **Análise do teor de flúor em alumina do Centro de Tratamento de Gases que alimenta as células electrolíticas da MOZAL.**

Maputo, ____ de _____ de 20____

O Chefe de Secretaria

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

Eu, Akavale Ntelela Ngunga, declaro por minha honra que o presente trabalho foi realizado inteiramente por mim, no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane, no âmbito da conclusão do curso de Licenciatura em Engenharia Química.

Maputo, _____ de _____ de 20_____

(Akavale Ntelela Ngunga)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, pelo dom da vida e por pelas bênçãos que derrama sobre mim diariamente.

Aos meus pais Armindo Ngunga e Maria Bernardete Ngunga e à minha irmã Ambota Ngunga, por constituírem o sistema de suporte incrível que tenho e sempre tive na minha vida. Obrigada pelo amor incondicional, pela cumplicidade e por serem as maiores inspirações da minha vida. Ao meu companheiro, Velemu Lubisse, agradeço pelas palavras de conforto e suporte, pela inspiração diária e pelo amparo e carinho em todos os momentos.

À empresa MOZAL pela oportunidade de estágio, que me agregou tanto conhecimento e experiência, permitindo que fosse possível implementar a bagagem teórica adquirida durante a formação académica. Aos meus mentores, Luís Mata, Manuel Cumbi, Michael Lee, António Bahule e Milda Mussa, serei eternamente grata pelos ensinamentos e pela rica mentoria.

Às instituições que tornaram possível a minha aprendizagem e o meu desenvolvimento académico, nomeadamente: Colégio Nyamunda, Colégio Kitabu e Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane. Aos meus professores e em especial ao meu tutor, Prof. Doutor Jonas Valente Matsinhe, Eng^o, o meu profundo agradecimento.

Aos meus colegas do Muntifuncional, Iara Menete, Ionara Dias, Iracema Bernardo, Sífia Rapulúa, Elton Chiziane, Gonçalo Machatine, Humberto Tandane, João Matos, Óscar Atanásio, Nízio Oliveira e, aos meus outros colegas de curso, que tiveram uma influência imensurável na recta final, nomeadamente Honória Macamo, Camilo Cossa e Eric Grachane.

RESUMO

Durante o processo de redução electrolítica ocorre a geração de gases, incluindo fluoretos, que são recuperados por exaustão e conduzidos para Centros de Tratamento de Gás (CTG). A realização deste tratamento, possui impactos ambientais e económicos, pois os fluoretos, gasosos e particulados, são nocivos. Ao recuperar-se eficientemente estes gases, garante-se o fornecimento de alumina secundária para a unidade de redução, com 1.8% de flúor, o que permite que se reduza a quantidade de trifluoreto de alumínio adicional, pois são necessários em torno de \$ 2.000/kg AlF_3 para 19.7 kg $\text{AlF}_3/\text{t Al}$ produzidos.

O presente trabalho tem como foco a análise do teor de flúor presente na alumina secundária presente em filtros de um CTG, pretendendo-se analisar as suas causas, focalizando-se no impacto das variações do fluxo de gás e do caudal de alimentação de alumina no processo. Para tal, operou-se os filtros a diferentes fluxos volumétricos de gás, duplicou-se o caudal de alimentação de alumina primária para um dos filtros e analisou-se o efeito destas variações na concentração de flúor. Este estudo foi realizado na MOZAL, uma empresa de fundição de alumínio localizada no Parque Industrial de Beluluane, na província moçambicana de Maputo. Na MOZAL, o tratamento de gases é feito em CTGs, mais conhecidos localmente pela sigla inglesa GTC (*Gas Treatment Center*), equipados com reactores com configuração de Venturi, ligados a filtros de bolsas, onde é possível controlar o fluxo volumétrico de gás e caudal de alumina que entra no centro. A análise compreendeu 4 filtros do CTG 1, nomeadamente, os filtros 4, 6, 8 e 13, sendo que o primeiro apresentava historial de bons percentuais de flúor e os restantes três apresentavam valores abaixo do pretendido. Fez-se a medição da temperatura e da pressão para que se pudesse realizar o cálculo do fluxo de gás, tendo sido registado como valor máximo $32.58 \text{ m}^3/\text{s}$ e mínimo $13.51 \text{ m}^3/\text{s}$. Nos mesmos filtros, colheu-se amostras de alumina fluorinada e fez-se a sua caracterização espectroscópica, de modo a analisar a concentração de flúor, por Fluorescência de Raios-X (FRX). Inicialmente, os valores do percentual de flúor em alumina variaram entre 0.78% e 6.20%. Ao fim do estudo, foi possível manter os valores de flúor entre 1.37 e 3.78%, tendo sido possível observar que baixos fluxos de gás e altos caudais de alimentação influenciam negativamente na concentração de flúor em alumina.

Palavras-chave: Centro de tratamento de gases, alumina, adsorção de fluoretos, MOZAL.

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1. Objectivos | 3 |
| 1.1.1. Objectivo geral | 3 |
| 1.1.2. Objectivo específico | 3 |
| 1.2. Metodologia | 4 |
| 1.2.1. Revisão bibliográfica | 4 |
| 1.2.2. Exposição ao campo | 4 |
| 1.2.3. Parte experimental | 4 |
| 1.2.4. Tratamento de dados | 4 |
| 1.2.5. Compilação do relatório | 5 |
| 1.2.6. Limitações do trabalho | 5 |
| 2. Revisão bibliográfica | 6 |
| 2.1. Historial da indústria de produção de alumínio | 6 |
| 2.2. Processos de produção de alumínio | 8 |
| 2.2.1. Redução carbotérmica de alumina | 8 |
| 2.2.2. Redução electrolítica de alumina (Processo de Hall-Hérault) | 10 |
| 2.2.3. Matéria-prima necessária no processo de Hall-Hérault | 12 |
| 2.2.3.1. Alumina | 12 |
| 2.2.3.2. Ánodos de carbono | 15 |
| 2.2.3.3. Materiais electrolíticos | 16 |
| 2.2.3.4. Trifluoreto de alumínio | 17 |
| 2.2.3.5. Electrólise e Electricidade | 18 |
| 2.3. Centros de Tratamento de GASES (CTG/GTC) | 20 |
| 2.3.1. Importância do controlo de fluoretos | 20 |
| 2.3.2. Adsorção de gases | 22 |
| 2.3.3. Filtração gás-sólido | 25 |
| 3. Estudo de Campo | 28 |
| 3.1. Apresentação da Mozal | 28 |
| 3.2. Processo de produção de alumínio na Mozal | 29 |

| | | |
|----------|--|----|
| 3.3. | Estudo de caso: Centros de Tratamento de gases (<i>Gas Treatment Centres</i>) | 31 |
| 3.3.1. | Funções e circuitos principais de funcionamento dos CTGs | 31 |
| 3.3.1.1. | Circuito de gás | 32 |
| 3.3.1.2. | Circuito de alumina primária | 32 |
| 3.3.1.3. | Circuito de alumina secundária (fluorinada) | 33 |
| 3.3.2. | Materiais e métodos | 34 |
| 3.3.2.1. | Amostragem | 34 |
| 3.3.2.3. | Preparação da amostra | 37 |
| 3.3.2.4. | Caracterização da amostra | 39 |
| 4. | Resultados e discussões | 41 |
| 4.1. | Análise do fluxo de gás nos filtros | 41 |
| 4.1.1. | Análise do fluxo de gás no filtro 4 | 41 |
| 4.1.2. | Análise do fluxo de gás no filtro 6 | 42 |
| 4.1.3. | Análise do fluxo de gás no filtro 8 | 44 |
| 4.1.4. | Análise do fluxo de gás no filtro 13 | 45 |
| 4.2. | Análise da concentração de flúor nos filtros | 48 |
| 4.2.1. | Análise da concentração de flúor no filtro 4 | 48 |
| 4.2.2. | Análise da concentração de flúor no filtro 6 | 48 |
| 4.2.3. | Análise da concentração de flúor no filtro 8 | 50 |
| 4.2.4. | Análise da concentração de flúor no filtro 13 | 51 |
| 4.3. | Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás | 53 |
| 4.3.1. | Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 4 | 53 |
| 4.3.2. | Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 6 | 54 |
| 4.3.3. | Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 8 | 54 |
| 4.3.4. | Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 13 | 55 |
| 5. | Conclusões e Recomendações | 57 |
| 5.1. | Conclusões | 57 |
| 5.2. | Recomendações | 58 |

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Quantidades de matéria-prima necessária para a produção de alumínio primário (Fonte: Silva, 2020). 12

Tabela 2: Propriedades da alumina (Fonte: Adaptado de Patterson, 2001). 15

Tabela 3: Equações das curvas de adsorção (Fonte: GEANKOPLIS, 1993). 24

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação esquemática da redução carbotérmica indirecta (Fonte: Adaptado de Rhamdani, et al., 2013). | 9 |
| Figura 2: Fluxograma do processo Hall-Hérout (Fonte: Silva, 2020). | 11 |
| Figura 3: Representação esquemática de uma célula moderna (Fonte: Santos, 2014) | 12 |
| Figura 4: Fluxograma simplificado de produção de alumina pelo processo de Bayer (Fonte: Adaptado de Safarian & Kolbeinsen, 2016). | 13 |
| Figura 5: Diagrama de Fases do banho electrolítico (Fonte: Da Silva, 2022). | 17 |
| Figura 6: Diagrama de fluxo do processo presente no Centro de Tratamento de Gases (Fonte: Autoria própria, 2022). | 20 |
| Figura 7: Isotermas de adsorção (Fonte: GEANKOPLIS, 1993). | 24 |
| Figura 8: Representação esquemática do CTG (Fonte: DE SOUZA, 2011). | 31 |
| Figura 9: Circuito percorrido pelo gás (Fonte: Autoria própria). | 32 |
| Figura 10: Circuito percorrido pela alumina fresca (Fonte: Autoria própria). | 33 |
| Figura 11: Circuito percorrido pela alumina fluorinada (Fonte: Autoria própria). | 34 |
| Figura 12: Reactor de Venturi (Fonte: Autoria própria – Mozal CTG 3). | 36 |
| Figura 13: Filtro multibolsas (Fonte: “CTG Operation Parameter and Level 2 Control” Mozal, 2015). | 37 |
| Figura 14: Forno de produção de “beads” (Fonte: “XRF - X-Ray Fluorescence Operation” Mozal, 2016). | 38 |
| Figura 15: Pastilha arrefecida e identificada. | 38 |
| Figura 16: Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X (Fonte: “XRF: X-Ray Fluorescence Operation” Mozal, 2016). | 40 |
| Figura 17: Limites de controlo para o filtro 4. | 42 |
| Figura 18: Limites de controlo para o filtro 6. | 44 |
| Figura 19: Limites de controlo para o filtro 8. | 45 |
| Figura 20: Limites de controlo para o filtro 13. | 47 |

Figura 21: Filtro 8 sem material de recirculação e válvula de drenagem aberta (Fonte: Autoria própria).....51

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

| | |
|------------------------------------|--|
| \$ | Dólares |
| % | Porcentagem |
| °C | Graus centígrados |
| A | Amperes |
| Al | Alumínio |
| Al³⁺ | Ião alumínio |
| Al(OH)₃ | Hidróxido de alumínio |
| Al₂O₃ | Alumina (Óxido de alumínio) |
| Al₄C₃ | Carbeto de alumínio |
| AlCl | Monocloreto de alumínio |
| AlCl₃ | Cloreto de alumínio |
| AlF₃ | Fluoreto de alumínio |
| ATH | Alumínio trihidratado |
| B.E.T | <i>Brunauer, Emmett and Teller</i> |
| C | Carbono |
| CaF₂ | Fluoreto de cálcio |
| CaO | Óxido de cálcio |
| CNTP | Condições normais de temperatura e pressão |
| CO | Monóxido de carbono |
| CO₂ | Dióxido de carbono |
| CTG | Centro de Tratamento de Gases |
| daPa | Decâmetro |
| dm² | Decímetros quadrados |
| F | Flúor |
| FRX | Fluorescência de Raios-X |
| g | Gramas |

| | |
|--------------------------------------|---|
| GJ | Gigajoules |
| H | Hidrogénio |
| H³⁺ | Ião de hidrogénio |
| H₂O | Água |
| HF | Fluoreto de hidrogénio |
| Kg | Quilogramas |
| Km | Quilómetro |
| L.O.I | <i>Loss of ignition</i> (Perda por ignição) |
| m | Metros |
| m² | Metros quadrados |
| m³ | Metros cúbicos |
| MOZAL | Moçambique alumínios |
| MWh | Megawatt-hora |
| Na₂O | Óxido de sódio |
| Na₃AlF₆ | Criolita (Hexafluoraluminato de sódio) |
| NaAlO₂ | Aluminato de sódio |
| NaF | Fluoreto de sódio |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| O₂ | Oxigénio molecular |
| OH⁻ | Ião hidroxila |
| pH | Potencial hidrogeniónico |
| s | Segundos |
| t | Toneladas |
| wt% | Percentagem em peso |
| µm | Micrómetros |

1. INTRODUÇÃO

Moçambique é um país situado na Região da África Austral, cujas principais indústrias são extractivas e transformadoras, com destaque para as metalúrgicas de base, que produzem essencialmente metais ferrosos, aço, zinco, alumínio e, em termos quase insignificantes, o ouro.

Enquadrado na cadeira de Estágio Profissional do curso de Engenharia Química oferecido pela Universidade Eduardo Mondlane, o presente relatório resulta de uma pesquisa realizada na empresa MOZAL (Moçambique Alumínios), uma empresa de produção de alumínio primário localizada na Província de Maputo, Distrito de Boane. Nesta empresa, que opera em Moçambique desde 1998, a obtenção de alumínio é realizada pelo processo de Hall-Héroult, isto é, a partir da redução electrolítica de alumina (óxido de alumínio) de que resulta uma produção diária de 1550 toneladas. O presente trabalho estuda um parâmetro de extrema importância neste tipo de indústria, a concentração de flúor presente na alumina utilizada na produção do alumínio.

O alumínio é o terceiro elemento mais encontrado na crosta terrestre, sendo o elemento metálico mais abundante na natureza (8.1%). Devido à sua natureza reactiva, o alumínio não existe em seu estado puro, existindo somente combinado com uma gama de elementos, como oxigénio, sílica, metais alcalinos, e flúor, e como hidróxidos, sulfatos e fosfatos. Assim sendo, diversas indústrias realizam a produção de alumínio não combinado, de modo a obter este metal em sua forma pura para que se possa fazer o seu uso para diferentes fins.

Este metal apresenta propriedades como leveza, boa condutividade eléctrica, grande resistência à corrosão e baixo ponto de fusão, que o conferem diversas aplicações na produção de itens como ligas metálicas, laminados e extrudados, sendo empregado no tratamento de água e nas indústrias metalúrgica, aeronáutica, farmacêutica e alimentar.

Actualmente, Hall-Héroult é o único processo utilizado industrialmente para produzir alumínio primário. Este processo ocorre nas células de redução e consiste na dissolução de alumina a aproximadamente 960°C em um banho de criolita fundida, na presença de um ânodo de carbono e da corrente eléctrica. Ao fim do processo, obtém-se alumínio fundido depositado no fundo das células de redução.

Durante o processo de redução, são gerados poluentes no interior das células, e dentre eles, existem os fluoretos gasosos e particulados, que são nocivos. O fluoreto gasoso corresponde ao fluoreto de hidrogénio (HF) e é resultante da reação entre fluoreto de alumínio ou de vapores do banho electrolítico com moléculas de água encontradas em alumina. Assim, de modo a salvaguardar a saúde e segurança dos trabalhadores e o bem-estar do meio ambiente, surge a necessidade de se capturar e tratar os referidos gases, antes que sejam libertos para a atmosfera. Este processo tem lugar nos Centros de Tratamento de Gases (CTGs), que realizam a exaustão dos gases para que estes possam reagir com alumina e sejam adsorvidos antes de emitidos. Desta maneira, as empresas de produção de alumínio em grande escala limitam as suas emissões de fluoretos entre 0.5 e 0.6 kgF/t Al anualmente (TJAHYONO, 2011), o que permite a realização da limpeza dos gases e simultaneamente a reciclagem de alumina, que regressa às células de redução.

A componente ambiental não é o único factor que motiva a garantia da eficiência do tratamento de gases. Outro factor de extrema importância é a quantidade de flúor presente na alumina após a adsorção. No processo de redução, o trifluoreto de alumínio presente no banho electrolítico é consumido, ocasionando a necessidade de se utilizar trifluoreto adicional, cujas quantidades são determinadas pelas análises químicas realizadas em amostras retiradas durante o processo. Deste modo, quando a alumina que realiza a adsorção de fluoretos nos CTGs apresenta quantidades ideais de concentrações de flúor, a quantidade de trifluoreto de alumínio adicional necessária reduz.

A eficiência deste processo é crucial, pois garante que a quantidade de trifluoreto de alumínio necessário para se adicionar às células seja menor e que os gases libertos contenham menores quantidades de fluoretos possível.

Visando a reciclagem de um insumo vital ao processo produtivo, o presente trabalho analisa as causas das baixas concentrações de flúor presentes em alumina de um dos Centros de Tratamento de Gás da MOZAL, através de uma análise dos fluxos volumétricos de gás e do caudal de alumina fresca que alimenta os filtros.

1.1. OBJECTIVOS

1.1.1. Objectivo geral

O presente relatório de estágio pretende conciliar o conhecimento teórico adquirido durante a formação académica com a prática e analisar o teor baixos níveis de concentração de flúor presente na alumina fluorinada do centro de tratamento de gases.

1.1.2. Objectivo específico

Pretende-se com este trabalho:

- Analisar o fluxo de gás que entra em quatro filtros de um dos centros de tratamento de gás da MOZAL;
- Analisar a quantidade de flúor presente na alumina em quatro filtros de um dos centros de tratamento de gás da MOZAL e a influência do caudal de alimentação para um dos filtros;
- Verificar a possível correlação linear existente entre o fluxo de gás e o percentual de flúor em alumina fluorinada.

1.2. METODOLOGIA

O presente trabalho cumpriu com a seguinte metodologia: revisão bibliográfica, exposição ao campo, parte experimental, tratamento de dados experimentais e compilação do relatório final.

1.2.1. Revisão bibliográfica

Consistiu na leitura de material relevante à construção da fundamentação teórica necessária para o tratamento do problema de pesquisa. Para o efeito, foi realizada a leitura de livros, artigos científicos, apontamentos das aulas, trabalhos de licenciatura, relatórios de estágio e dissertações de mestrado, cuja temática tenha sido a produção de alumínio primário, o tratamento de gases produzidos durante este processo e outros temas complementares que fundamentassem e dessem sustentabilidade ao trabalho de pesquisa.

1.2.2. Exposição ao campo

Consistiu na exposição ao local de realização do estágio, precisamente ao Centro de Tratamento de Gás, de modo a observar e compreender os processos industriais e identificar um tema de pesquisa relevante.

1.2.3. Parte experimental

Realizou-se durante um período de 2 meses, tendo-se adquirido dados durante 26 dias, em duas etapas:

Etapa I: Medição de parâmetros de controlo do processo (pressão dinâmica e estática, e temperatura) que permitiram que se calculasse o caudal de alimentação de gás contendo flúor;

Etapa II: Simultaneamente realizava-se colheita de amostras de alumina fluorinada dos diferentes filtros e análise laboratorial de espectroscopia (FRX) das amostras para a identificação dos componentes das mesmas.

1.2.4. Tratamento de dados

Realizou-se o tratamento, a análise, interpretação e discussão dos dados obtidos pelas medições e pelas análises laboratoriais. Fez-se uso de gráficos e tabelas, de forma a expor os resultados experimentais.

1.2.5. Compilação do relatório

O presente relatório compreende a informação obtida na revisão da literatura, o problema de pesquisa, a justificativa da escolha do tema, os procedimentos experimentais realizados, a apresentação e discussão dos resultados. A compilação realizou-se seguindo o regulamento em vigor na Faculdade de Engenharia da Universidade Eduardo Mondlane para a elaboração de Relatórios de Estágio.

1.2.6. Limitações do trabalho

No âmbito da realização da presente pesquisa, a principal limitação foi referente à impossibilidade de análise de alguns parâmetros que impactam na quantidade de flúor, pois nem todos eram passíveis de manipulação e controlo. Pretendia-se analisar e manipular o fluxo de gás, o fluxo de alumina fresca e o caudal de recirculação. Porém, somente os dois primeiros parâmetros foram manipulados, sendo o fluxo de alumina somente passível de aumento (duplicação).

Outros aspectos limitantes relacionam-se com a determinação do tamanho da amostra. Primeiro, cada CTG possui 13 filtros, o que determinou a necessidade de escolha de filtros específicos (os que apresentassem historial de concentrações mais baixas dentre os 13). Com efeito, foram seleccionados 4 filtros, sendo um com historial de concentração de flúor maior que 1.8 e os restantes três com as concentrações abaixo do pretendido. Segundo, tratando-se de um relatório de estágio, as análises foram realizadas no laboratório da empresa e de modo a não interferir nas operações normais do laboratório, reduziu-se o número de amostras colectadas e analisadas (inicialmente pretendia-se analisar dados de 40 dias por filtro, tendo-se realizado a análise de somente 26 dias).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HISTORIAL DA INDÚSTRIA DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO

Alumínio (Al) é um elemento químico pertencente ao IIIA grupo da tabela periódica. É o componente maioritário de diversas partículas inorgânicas presentes no solo, estando presente em minerais aluminossilicatos, como os feldspatos, micas e minerais argilosos (MCLEAN, 1965).

Os electrões presentes em seu átomo respeitam a distribuição $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, permitindo que este apresente, salvo algumas exceções, valência 3 em compostos químicos. O átomo deste metal apresenta uma estrutura cristalina cúbica de faces centradas, com número de coordenação 12 na célula unitária. À temperatura ambiente, o alumínio apresenta-se como um sólido metálico, leve e de cor prateada, tendo um ponto de fusão de 660 °C e de ebulição 2467 °C (WILLIAM et al., 2012).

No final do século XVIII e início do século XIX, vários cientistas trabalharam na obtenção do alumínio. Em 1825, o cientista Hans Cristian Oersted (1777-1851) descobriu uma forma de preparar cloreto de alumínio anidro, que seria um componente importante na produção de alumínio. Friedrich Wöhler (1800-1882) isolou este metal, em 1827, a partir da reação de cloreto de alumínio anidro com potássio, num cadinho de porcelana (WILLIAM et al., 2012).

A refinação de alumínio propriamente dita teve início há aproximadamente 200 anos, sendo que antes da década de 1850, a sua produção era de difícil processo tornando este metal mais valioso que o ouro (KVANDE, 2014).

Em 1856, o químico francês Henri Etienne Sainte-Claire Deville (1818-1881) produziu alumínio, substituindo o potássio por sódio e utilizando o mineral criolita (Na_3AlF_6) como solvente para o óxido de alumínio (Al_2O_3) (WILLIAM et al., 2012). Em 1886, o químico Charles Martin Hall (1863-1914) reforçou a descoberta de Deville, observando que o óxido de alumínio poderia tornar-se líquido a temperaturas mais baixas, quando misturado com a criolita e, coincidentemente, o cientista Paul Louis Toussaint Héroult (1863-1914) produzira também alumínio puro na presença de criolita. Embora os trabalhos destes cientistas tenham sido realizados de forma independente e se diferenciem somente no tamanho e na quantidade de ânodos de carbono utilizados, o processo patenteou-se como

“Hall-Héroult”. Actualmente, o Hall-Héroult é o processo industrial mais utilizado para a produção de alumínio primário (FRANK et al., 2012; KVANDE, 2014).

William et al. (2012) sugeriu que se classificasse as propriedades químicas e físicas do alumínio primeiro com base no grau de pureza, podendo designar-se assim as ligas e sucatas (>99.5%), a pureza comercial (99.5-99.9%), alta pureza (99.9-99.99%) e *super* pureza (>99.99%).

McLean (1965) explica que em soluções fortemente ácidas, o alumínio ocorre como um catião complexo trivalente, em que cada ião Al^{3+} é rodeado por 6 moléculas de água com número de coordenação 6, formando $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Com o aumento do pH da solução, dois grupos de H_2O perdem um hidrogénio (H) para formar, em primeira instância, iões hidroxila (OH^-). O terceiro grupo de H_2O perde um ião de hidrogénio (H^+) com o acréscimo do valor do pH, formando hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Para valores de pH superiores a 7 e aumento da concentração iónica de OH^- , uma quarta molécula de H_2O perde H^+ , formando o ião aluminato $\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-$. Esta tendência continua a verificar-se com o aumento do pH, sendo que a quinta e sexta moléculas de H_2O perdem iões H^+ , formando complexos iónicos carregados negativamente.

No continente africano, a produção de alumínio teve início na década de 1940 na África do Sul e, actualmente, conta-se também com a produção deste metal no Gana, nos Camarões, no Egipto e em Moçambique. Em Moçambique, a produção é realizada há mais de 20 anos pela MOZAL, tendo sido inicialmente produzido em uma linha e posteriormente expandindo-se no projecto Mozal II, para 2 linhas de produção.

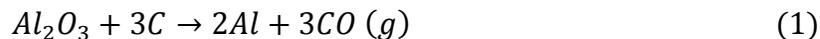
2.2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO

Dado o contexto industrial actual, a produção de alumínio é de extrema importância, pois este metal apresenta aplicações na produção uma vasta gama de produtos. Posto isto, devido a questões ambientais, à demanda do mercado, e ao consumo de energia registado por esta indústria, torna-se crucial o aperfeiçoamento dos processos de produção correntes e o desenvolvimento de novos processos (HATHAWAY, 2007). Actualmente, destacam-se dois métodos de produção deste metal, nomeadamente a redução carbotérmica e a redução electrolítica de alumina.

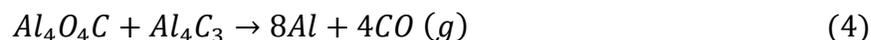
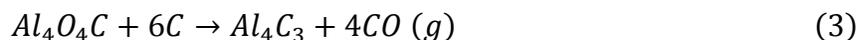
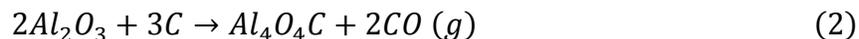
2.2.1. Redução carbotérmica de alumina

A redução carbotérmica de alumina é um processo que surgiu como alternativa ao processo electrolítico comumente utilizando, pois apresenta um menor consumo de energia (0.121 GJ/kg Al comparativamente aos 0.186 GJ/kg Al consumidos no processo electroquímico).

Este processo é sumariamente descrito pela Reacção 1, que ocorre a temperaturas superiores aos 2100°C, Rhamdani et al. (2013) referem que se pode considerar que a redução carbotérmica ocorre efectivamente de dois métodos: directo e indirecto. A redução directa ocorre em um estágio e a indirecta de forma faseada.



Todavia, Halmann e Steinfeld (2007) apresentam somente a ocorrência de reações em multi-estágios, explicando que a Reacção 1 não ocorre directamente, mas em etapas que podem ser descritas pelas Reacções 2, 3 e 4.



Inicialmente o produto formado nesta redução (Reacção 2) é um oxcarbeto de alumínio, que é, por sua vez, reduzido pelo carbono, formando carbeto de alumínio (Reacção 3) que ao reagir com o oxcarbeto, forma alumínio, como se pode observar na Reacção 4 (MOURÃO et al., 2011).

Para Rhamdani et al. (2013), ao ocorrer de forma indirecta, esta redução pode envolver dois ou mais estágios. O primeiro estágio consiste em converter alumina ou minérios de alumínio em compostos de alumínio intermediários (X), pela sua reacção com cloro, enxofre e nitrogénio e na redução destes compostos para a obtenção de alumínio metálico. O segundo estágio consiste na extração de alumínio por diferentes técnicas. A Figura 1 apresenta esquematicamente o processo de redução indirecta proposta.

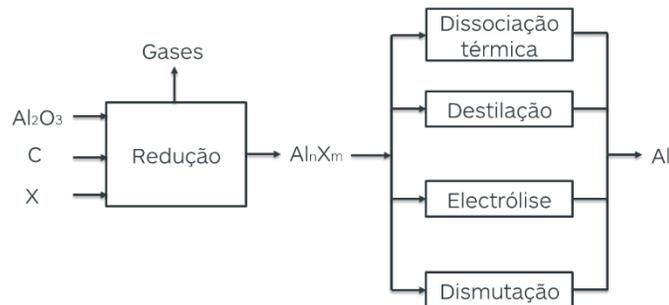
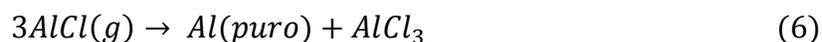
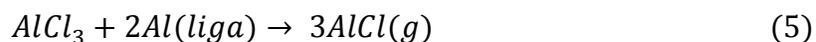


Figura 1: Representação esquemática da redução carbotérmica indirecta (Fonte: Adaptado de Rhamdani, et al., 2013).

Embora a redução carbotérmica ainda não tenha sido comercializada com sucesso, este método de obtenção de alumínio apresenta a possibilidade de baixo consumo de energia e maior produtividade em relação aos outros processos existentes. Para o caso da redução em um estágio (directa) de alumina ou de minérios contendo alumínio, obtém-se carbeto de alumínio (Al_4C_3) e alumínio metálico. Este método de obtenção possui dificuldades envolvendo altas temperaturas necessárias para o processo, obtenção de valores baixos de rendimento e reacções indesejadas entre alumínio e monóxido de carbono (CO) formando óxidos de alumínio e carbetos. Em relação à produção em multi-estágio, têm-se verificado avanços significativos e o uso de “caminhos” de cloro, enxofre e nitrogénio como fontes de compostos intermediários tem sido investigado (RHAMDANI, et al., 2013; WILLIAM et al., 2012).

William et al. (2012), referem que se consegue obter valores de rendimento como 67% nas reacções em multi-estágios. Melhores rendimentos são obtidos pela adição de metais como ferro, sílica ou cobre (para baixar a pressão de vapor) aos fornos contendo a liga alumínio, havendo necessidade de extrair o alumínio da liga no final. A extração pode ser

feita por destilação de mono-haletos, como descrito pela Reacção 5, e posterior arrefecimento que resulta na obtenção de alumínio puro Reacção 6:



William et al. (2012) descrevem também duas grandes indústrias de produção de metais que desenvolveram conjuntamente, em 1999, o projecto “*Advanced Reactor Process*” (Processo de Reactores Avançados) que envolve uma redução prévia de alumínio com carbono, para formar escória de $Al_2O_3-Al_4C_3$, seguida da redução de Al_4C_3 em Al e CO. Estas reacções podem ser conduzidas de forma contínua (fluxo contínuo) ou por certos intervalos de tempo (batelada). A liga resultante pode conter altas concentrações de carbono, tornando necessária a remoção de carbono para a obtenção de alumínio puro e devido às altas temperaturas envolvidas na reacção (2000-2150°C), forma-se uma fase volátil. O alumínio e a energia contida na fase de vapor, devem ser recuperados separadamente e recicladas no reactor para se obter um processo eficiente em termos de custos monetários e energéticos. Na recuperação do vapor existe um subproduto de CO de alta pureza, que permite que haja reciclagem eficiente pela implementação de um sistema de uso de energia, tal como um ciclo de turbina combinada.

O Processo de Reactores Avançados possui um potencial significativo em termos de benefícios energéticos, monetários e ambientais para a instalação de indústrias de alumínio em *greenfields*, podendo efetivamente haver redução da dimensão da indústria para atender requisitos específicos de fornecimento de metal e/ou para tirar vantagem de pequenos bloqueios de energia (WILLIAM et al.,2012).

2.2.2. Redução electrolítica de alumina (Processo de Hall-Hérault)

O processo de Hall-Hérault consiste na produção de alumínio através da redução electroquímica de alumina (Al_2O_3) dissolvida a cerca de 960°C, na presença de um banho de criolita com fluoreto de alumínio (AlF_3) e de cálcio (CaF_2) para se obter uma razão de fluoreto de sódio (NaF) por AlF_3 de 2.2. A reacção de redução ocorre também na presença de ânodos de carbono. O ânodo é o agente redutor que, ao ser consumido, forma dióxido

de carbono (CO₂) e monóxido carbono (CO) como ilustrado na Reacção 7 (AARHAUG & RATVIK, 2019; WILLIAM et al., 2012).

Durante este processo, a alumina é depositada em células para que ocorra a separação electrolítica. As células apresentam na parte inferior um processo catódico e na superior um processo anódico, como ilustrado na Figura 2 (CARDOSO et al., 2015).

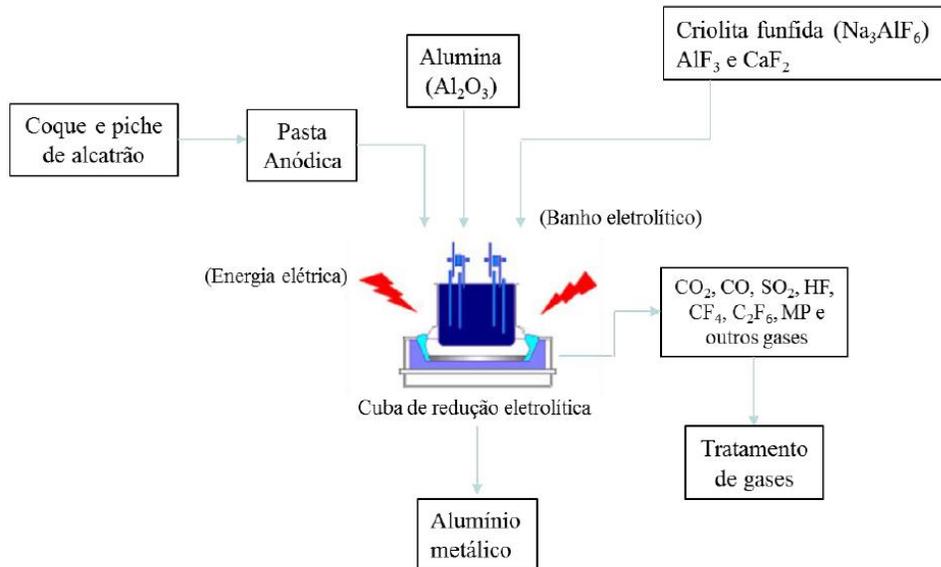
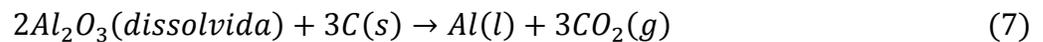


Figura 2: Fluxograma do processo Hall-Hérout (Fonte: Silva, 2020).



$$1.89 \text{ kg} \quad 0.33 \text{ kg} = 1 \text{ kg} \quad 1.22 \text{ kg} \quad (i)$$

$$1.93 \text{ kg} \quad 0.40 - 0.45 \text{ kg} = 1 \text{ kg} \quad 1.22 \text{ kg} \quad (ii)$$

Kvande (2013) apresentou o balanço teórico (i) e prático (ii) acima para representar o consumo da matéria-prima e a quantidade de alumínio produzido.

O processo de redução ocorre em locais designados “*potrooms*”, edifícios que podem apresentar o comprimento de mais de 1 km e em alguns casos 50 m de largura e 20 m de altura. No seu interior encontram-se centenas de células com estrutura similar a apresentada na Figura 3, que produzem alumínio líquido de forma ininterrupta. As células apresentam uma “tampa” que auxilia na colecção dos gases e particulados que devem receber o devido tratamento (KVANDE, 2014).

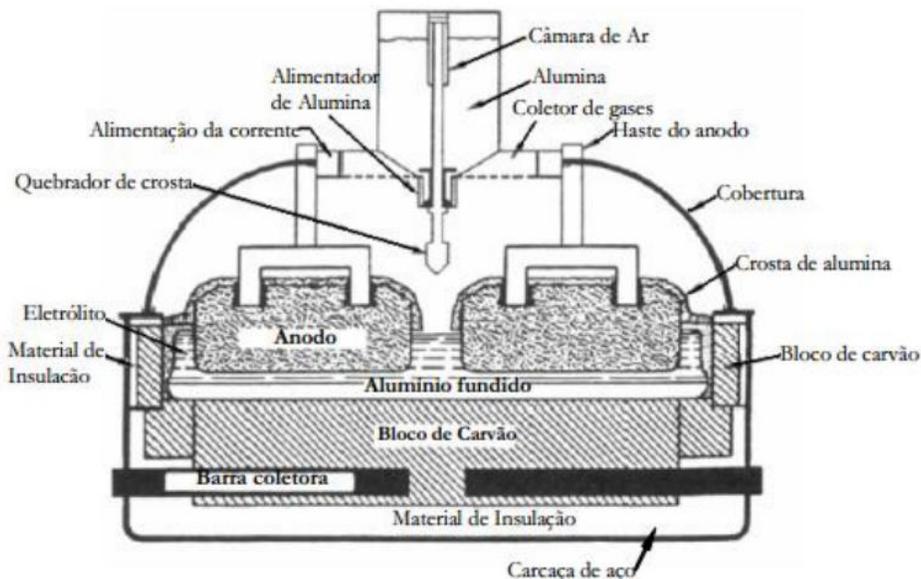


Figura 3: Representação esquemática de uma célula moderna (Fonte: Santos, 2014)

Para a produção de alumínio por redução, as principais matérias-primas que alimentam a célula são alumina, energia eléctrica, criolita, trifluoreto de alumínio (ATF) e ánodos de carbono. A Tabela 1 apresenta as quantidades de matéria-prima necessária.

Tabela 1: Quantidades de matéria-prima necessária para a produção de alumínio primário (Fonte: Silva, 2020).

| Matéria-prima | Quantidade |
|---------------------------|------------|
| Alumina (kg/t) | 1.919 |
| Energia eléctrica (MWh/t) | 15 |
| Criolita (kg/t) | 8 |
| ATF (kg/t) | 19.7 |
| Ánodo de Carbono (kg/t) | 420 |

2.2.3. Matéria-prima necessária no processo de Hall-Héroult

2.2.3.1. Alumina

Alumina (óxido de alumínio - Al_2O_3) é um composto químico que se apresenta na forma de um pó branco e apresenta diversas aplicações industriais destacando-se, dentre elas, a produção de alumínio (SAFARIAN & KOLBEINSEN, 2016). A alumina é obtida principalmente através do minério bauxite pelo processo de Bayer.

O processo de produção da alumina resume-se em alguns passos essenciais, ocorrendo primeiro a moagem húmida da bauxite com a adição de calcário, que resulta na obtenção

de uma mistura pastosa, que é digerida pela adição de soda cáustica. Em seguida, realiza-se a separação e lavagem dos resíduos insolúveis (lama vermelha e areia) da solução, denominada “licor verde”, que são armazenados em áreas de secagem de resíduos. Posteriormente, ocorre a precipitação de alumínio trihidratado (ATH) presente no aluminato de sódio (NaAlO_2) devido à adição de grãos de hidróxido de alumínio, permitindo a separação dos cristais do licor verde e o retorno do licor residual para o sistema de digestão. Partículas sólidas de hidróxido de alumínio são classificadas e as mais finas são utilizadas no processo de precipitação para que se atinja altas taxas de precipitação. Por fim, realiza-se a calcinação dos cristais de alumínio trihidratado a aproximadamente 1000°C , removendo todas as partículas de água e obtendo-se alumina (Al_2O_3). Como regra geral, necessita-se de pouco mais de 5 kg de bauxita para produzir 1 kg de alumínio e, apresenta-se na Figura 4 um fluxograma simplificado que ilustra o processo de Bayer (CARDOSO et al., 2015; DONOGHUE et al., 2014, SAFARIAN & KOLBEINSEN, 2016).

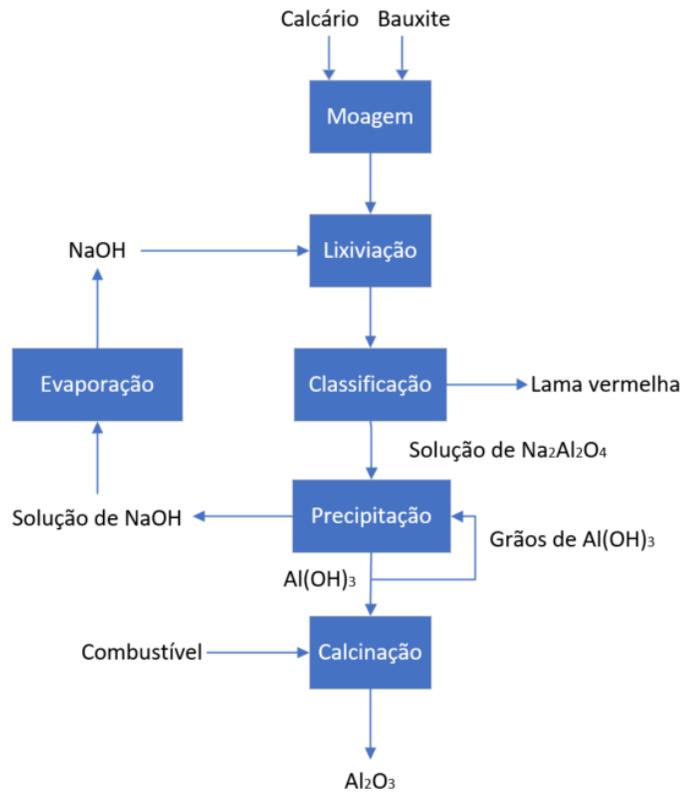


Figura 4: Fluxograma simplificado de produção de alumina pelo processo de Bayer (Fonte: Adaptado de Safarian & Kolbeinsen, 2016).

De Souza (2007) e Patterson (2001) explicam que para possa ser utilizada, a alumina deve atender determinadas especificações em relação a certos parâmetros. Primeiro, tem-se a pureza química, que referente à quantidade de impurezas, em termos de óxidos, presentes na alumina, sendo o óxido de sódio e o óxido de cálcio os especificados pela indústria de alumínio como apresentando os limites de maior impureza.

Em seguida, analisa-se o conteúdo de alumina alfa, que afecta na formação da crosta, dureza, densidade, condutividade térmica e área superficial. A alumina pode apresentar alto teor de alumina alfa, caracterizando-se por baixa flutuabilidade e redução do tamanho dos poros, resultando em uma reduzida área B.E.T. ($<5\text{m}^2/\text{g}$). Porém, quando a alumina é calcinada a temperaturas menores, resulta em um conteúdo menor de alumina alfa, apresentando uma área superficial entre $30\text{-}80\text{ m}^2/\text{g}$. A área superficial (B.E.T) das partículas é apontada como uma das principais características da alumina tanto para a adsorção de fluoreto de hidrogénio (HF) como para o processo de redução. Aluminas com poros estreitos, apresentam grandes áreas de superfície média, mas podem tornar-se rapidamente bloqueados pelo produto de fluoração, restringindo o acesso à superfície interna da alumina (DA SILVA, 2022).

Em termos de distribuição granulométrica, existem restrições em relação à proporção de partículas maiores. Alumina com maiores tamanhos apresenta uma velocidade de dissolução mais lenta no banho, e as de tamanhos reduzidos causam problemas de manuseio mecânico e emissão de poeiras. A densidade da alumina distingue-se em densidade aparente – determinada preenchendo a alumina em um cilindro vertical e medindo o volume e a massa, sendo importante pois alguns pontos de alimentação fazem a medição do volume de alumina - e densidade real – determinada preenchendo as fracções vazias de finos ($-10\mu\text{m}$) com um determinado volume, movendo o fluido em um picnómetro.

A massa de alumina perdida em termos de humidade, designada perda por ignição (L.O.I), é obtida aquecendo-se a alumina de uma determinada temperatura para outra, até que não se verifiquem mudanças em termos de massa. A Tabela 2 contém os intervalos considerados para as propriedades acima.

Tabela 2: Propriedades da alumina (Fonte: Adaptado de Patterson, 2001).

| Propriedade | Intervalo |
|--|---|
| Pureza química (wt%) | 0.5 (Óxido de sódio Na ₂ O) >0.06 (Óxido de cálcio CaO) |
| Alumina alfa (%) | 10 a 30 |
| Área superficial B.E.T m ² /g | >50 |
| Densidade (kg/dm ³) | 0.9 a 1.15 - Densidade aparente 3.45 a 3.36 - Densidade real |
| L.O.I | Humidade – 110°C por 4 horas (T _o =0°C) M.O.I. – 300°C por 4 horas (T _o =110°C) L.O.I. – 1000°C por 4 horas (T _o =300°C) |
| Distribuição granulométrica (µm) | 20 a 50 |

As impurezas presentes na alumina influenciam no processo e, dependendo do grau de pureza e das perdas ocorridas durante o manuseio de alumina, verifica-se que 1.90 – 1.95 kgs de alumina são consumidos durante a produção de 1 kg de alumínio (PATTERSON, 2001; WILLIAM et al., 2012)

2.2.3.2. Ánodos de carbono

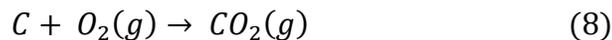
Durante o processo de electrólise, utilizam-se ánodos de carbono (únicos ou pré-cozidos) que são consumidos durante a reacção. Os ánodos únicos são utilizados em células de *Soderberg* e são “cozidos” no interior das mesmas, enquanto os pré-cozidos são sujeitos previamente a altas temperaturas, em fornos de cozedura com parâmetros bem estabelecidos, tornando possível controlar devidamente o processo e capturar os fumos produzidos durante o processo e garantir o seu tratamento (KVANDE, 2014).

Para produzir o ánodo pré-cozido, realiza-se a mistura coque de petróleo e alcatrão (que actua como aglutinante) que resulta numa pasta que adquire uma forma específica ao ser moldada com uma prensa. Forma-se um bloco de carbono, que é cozido em fornos e torna-se sólido. Para a produção do deste bloco de carbono, utiliza-se coque calcinado à aproximadamente 1200°C e em seguida mistura-se com restos de ánodos esmagados e alcatrão, e coze-se num forno à 1000-1200°C (WILLIAM et al., 2012). Além disso, parte da energia necessária para a reacção de redução é proveniente do consumo do ánodo.

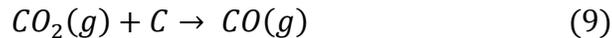
A corrente eléctrica fornecida às células de redução chega ao bloco de carbono por meio de uma haste, e os blocos permanecem na célula s por um período fixo de dias

(geralmente de 26 a 30 dias). Posteriormente, antes que haja o consumo total dos ânodos, estes são retirados juntos da haste e o carvão remanescente é reaproveitado para produzir novos ânodos (DA SILVA, 2022). O carbono utilizado para a produção dos ânodos é proveniente de resíduos de coque de refinarias de petróleo, pois é necessário que o carbono apresente alto nível de pureza devido às cinzas que produz, que podem contaminar tanto ao alumínio como ao electrólito (WILLIAM et al., 2012).

Durante a redução, ocorre a queima de ânodos causada por oxigénio presente no ar:



E a reacção entre as laterais do ânodo com dióxido de carbono:



Pode dar-se o caso de o teor de alumina no banho electrolítico ser tão baixo que a electrólise não possa ser mantida, trata-se de um fenómeno designado por efeito anódico, e a duração deste depende principalmente da tecnologia do ânodo e dos procedimentos operacionais (DA SILVA, 2022).

2.2.3.3. Materiais electrolíticos

De modo a diminuir o ponto de fusão da alumina para que a dissolução ocorra a pressões mais baixas e para que se diminua a temperatura da operação no geral, faz-se uso de um banho rico em criolita e contendo aditivos (KVNDE, 2011).

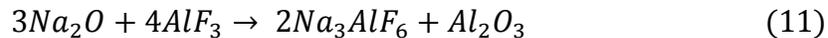
O banho electrolítico apresenta uma composição química que influencia diretamente na formação da crosta e na eficiência da corrente. É composto por mais de 75% de criolita, sendo o remanescente composto por fluoreto de cálcio (4 – 8 %), trifluoreto de alumínio (5 – 13 %), alumina (1 – 5 %) e por vezes fluoreto de lítio (0 – 5 %) e de magnésio (0 – 5 %). A presença de alumina no banho tem impacto no desempenho da produção, pois o forno requer uma quantidade ideal da mesma (2 - 5% em massa) para que se mantenha a estabilidade (DA SILVA, 2022; WILLIAM et al., 2012).

A criolita é um mineral raro que foi encontrado em quantidades substanciais somente na Groenlândia e foi extraído extensivamente no início do século 20 esgotando-se, mais

tarde, quase que totalmente (KVNDE, 2011). Pode ser sintetizada pelo tratamento de ácido hidrofúorídrico com um aluminato de sódio:



Nas células de redução, produz-se também criolita, pela reacção de impurezas de óxido de sódio presentes na alumina com o trifluoreto de alumina:



A criolita adequa-se como electrólito por ser a única substância que derrete alumina (e ser menos reactiva que esta), solidificar-se formando uma camada protectora para a célula e por não contaminar o metal (exceptuando a contaminação por sódio).

A criolita funde a 1009°C, mas as células de redução operam na faixa dos 940-960°C, tornando necessária a redução da temperatura. Esta redução torna-se possível devido aos aditivos presentes no banho, sendo que ao misturar-se dois ou mais materiais, surge um novo ponto de fusão resultante desta combinação. A Figura 5 apresenta o diagrama de fases resultante (DA SILVA, 2022).

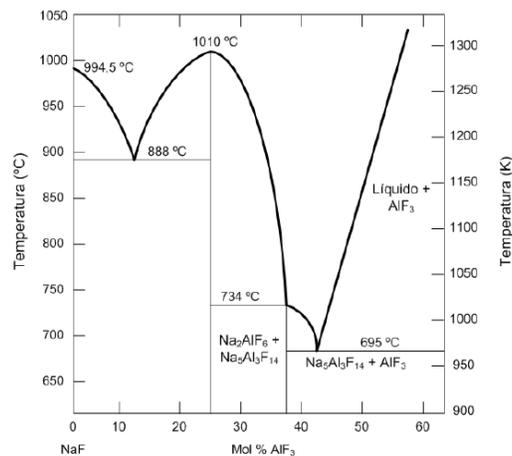


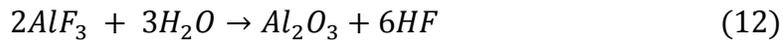
Figura 5: Diagrama de Fases do banho electrolítico (Fonte: Da Silva, 2022).

2.2.3.4. Trifluoreto de alumínio

William et al., (2012) explicam que além da quantidade presente na criolita, o trifluoreto de alumínio apresenta-se em excesso no banho electrolítico. Realiza-se a amostragem e

análise de alumínio líquido periodicamente e os resultados dessas análises são úteis para quantificar as adições de AlF_3 a serem feitas nas células (DA SILVA, 2022).

Este composto é consumido de diversas formas durante a reacção, havendo primeiramente perdas consideráveis por vaporização, perdas causadas por hidrólise (onde a introdução de água resulta da passagem de ar húmido na superfície do electrólito e de água adsorvida durante o tratamento nos centros - Reacção 16), pela reacção com os óxidos de sódio e cálcio presentes na alumina, durante a produção de gases fluorcarbonatos, oxidação electroquímica do hidrogénio presente no ânodo (resultando na formação de fluoreto de hidrogénio) e pelos resíduos das células que são descartados (HYLAND et al., 2001; WILLIAM ET AL., 2012).



2.2.3.5. Electrólise e Electricidade

Electrólise é um processo de separação de elementos químicos presentes em um composto, através do uso de corrente eléctrica (CARDOSO et al., 2015). A reacção de electrólise requer o uso de grandes quantidades de energia, de tal modo que ocorra a redução de alumina que resulta em alumínio como produto. Da Silva (2022) citando Dion et al. (2013), descreveu dois parâmetros principais que retratam a performance das células e o custo de produção, sendo estes a eficiência de corrente e o consumo de energia. Define-se eficiência da corrente como a razão entre o metal produzido e a produção teórica, conforme apresentado na Equação 1:

$$Eficiência da corrente = \frac{Produção de alumínio metálico}{Produção teórica} \quad (1)$$

E a produção teórica é definida pela Equação 2:

$$Produção teórica = \frac{I * M * t}{z * F} \quad (2)$$

Onde:

I = corrente [A]

M = massa molar [g/mol]

t = tempo [s]

z = valência

F = constante de Faraday (96.485 A/mol)

Por fim, após a redução ocorrida nas células, o alumínio encontra-se pronto para seguir para o processo de fundição. Para a retirada do material líquido para que possa prosseguir para esta etapa, é necessário o uso de um “cadinho”, que é uma panela suspensa em uma empilhadeira. Introdz-se o bico do cadinho na crosta do forno, e esta é rompida até atingir o nível do metal. O alumínio é retirado por sucção e o cadinho é transportado em camiões até o sector de Fundição, onde o metal é vertido e transferido para fornos. Nesta etapa, o alumínio no estado líquido, sofre uma redução de temperatura, sendo depositado em fornos. Durante esta fase, outros materiais da liga podem ser adicionados, dependendo da necessidade (CARDOSO et al., 2015).

2.3. CENTROS DE TRATAMENTO DE GASES (CTG/GTC)

Em uma planta de produção de alumínio, são produzidos diversos gases, tais como os perfluorcarbonetos, fluoretos gasosos e particulados, hidrocarbonetos aromáticos, monóxido e dióxido de carbono, dióxido de enxofre, entre outros.

Visando reduzir emissões gasosas oriundas do processo de redução, foi desenvolvido na década de 1960 o Centro de Tratamento de Gás, CTG (GTC - *Gas Treatment Center*) que consiste no tratamento de gases provenientes do processo ocorrido nas células, fazendo uso das propriedades adsorventes da alumina, que permite que as partículas nocivas do gás fluoretado sejam adsorvidas (DA SILVA, 2022; DE SOUZA, 2007). A Figura 6 apresenta o diagrama de fluxo do processo que ocorre nos CTGs.



Figura 6: Diagrama de fluxo do processo presente no Centro de Tratamento de Gases (Fonte: Autoria própria, 2022).

O processo de limpeza dos gases consiste na exaustão destes, desde a célula de redução até ao centro de tratamento, com o auxílio de exaustores que são responsáveis por prover a sucção necessária no interior das estruturas das células para evitar fugas para os *potrooms*. Simultaneamente, ocorre o abastecimento de alumina primária, seu armazenamento nos silos e o transporte e posterior injeção nos reactores. Em seguida, dá-se a adsorção do gás em alumina, que tem início no reactor, onde esta é injectada, e segue com o gás para as bolsas, onde ocorre a filtração que permite que haja somente passagem do gás (limpo). Por fim, o material sólido abandona o filtro e é transportado para os silos de armazenamento para posterior alimentação das células de redução.

2.3.1. Importância do controlo de fluoretos

Os fluoretos produzidos, são provenientes de diferentes unidades, tais como do pré-cozimento dos ânodos, o processo de electrólise e em menores quantidades na etapa de solidificação do alumínio líquido (DE SOUZA, 2007). Durante o processo de redução são geradas as maiores percentagens de fluoretos, sendo a hidrólise, segundo Osen et al.

(2020), a maior contribuinte para a formação de HF durante a electrólise devido à componente aquosa presente em alumina.

As preocupações ambientais representam a maior motivação para a redução das emissões dos CTGs na maior medida possível. Isto constitui uma filosofia de produção limpa que visa minimizar a quantidade de perdas e impactos negativos para a atmosfera.

O fluoreto de hidrogénio pode afectar à saúde dos funcionários e dos residentes das proximidades de fábricas de alumínio, o contacto com este gás pode causar irritação na pele, nariz, ouvido e olhos, problemas respiratórios, problemas visuais, fluorose esquelética e problemas nos rins, fígado e coração. Em relação ao meio ambiente, a presença de fluoretos tem efeito sobre a vegetação, causando a morte desta, transportando este poluente para os animais e causando poluição das águas. Assim sendo, exige-se que se monitore as quantidades de fluoretos libertos para a atmosfera (ADAM, 2004; DE SOUZA, 2007).

Um factor fundamental durante o processo de electrólise é a razão NaF/AlF_3 no banho, que deve ser mantida a 2.2. Esta relação pode ser controlada pela adição de fluoreto de alumínio (AlF_3), que apresenta um elevado custo (\$1,956.02 por tonelada de alumínio produzido), sendo que são necessários 19.7 kg de AlF_3 para cada tonelada de alumínio produzida (OSEN et al., 2020; SILVA, 2020). Assim sendo, o Centro de Tratamento de Gases tem simultaneamente uma função ambiental e económica, pois realiza a recuperação de maior parte dos gases succionados das células, reduzindo assim a quantidade de fluoreto a ser adicionado nas células de redução. Além disso, a exaustão adequada de gases permite que se garanta um ambiente salubre nas salas de redução.

As condições em que ocorre a adsorção definem a quantidade de flúor presente na alumina fluorinada que sai dos CTGs. Deste modo, o estudo das causas que têm influência sobre a concentração de flúor torna-se prioritário. Identificando e analisando possíveis causas das baixas concentrações de flúor, torna-se possível melhorar as condições operacionais, visando uma maior remoção dos gases das células de redução, reduzindo possivelmente as emissões de fluoretos para o meio ambiente e melhorando os percentuais de flúor presente em alumina (factor limitado pelo nível de saturação desta), de modo a reduzir o consumo de ATF.

2.3.2. Adsorção de gases

A adsorção de gases consiste da adesão de um ou mais componentes de uma corrente gasosa ou líquida, na superfície de um sólido, resultando em uma separação (GEANKOPLIS, 1993)

Roque-Malherbe (2007) cita que o termo “adsorção” foi criado em 1881 para descrever o aumento da concentração de moléculas de gás em superfícies sólidas. Superfícies não poluídas de quaisquer sólidos são caracterizadas pelo facto de apresentarem algumas ligações dos átomos que as compõem, não saturados, e isto possibilita a ocorrência da adsorção.

O componente presente num determinado fluido denomina-se adsortivo/adsorvato (antes e depois da ocorrência da adsorção) e este é adsorvido pelo sólido, denominado adsorvente. Os adsorventes devem possuir determinadas características, tais como, uma área superficial interna extensa, poros suficientemente grandes para admitirem que as moléculas penetrem e pequenos o suficiente para excluírem partículas não pretendidas na adsorção, devem ser facilmente regeneráveis, não devem envelhecer nem perder rapidamente a capacidade de adsorção e devem ser mecanicamente fortes (COULSON & RICHARDSON, 2002; DABROWSKI, 2001).

A adsorção que resulta da influência de forças de van der Waals é de essência física, e por estas forças não serem fortes, a adsorção pode ser facilmente reversível, tem-se assim a adsorção física ou fisissorção. Durante a fisissorção, a fase adsorvida apresenta-se em equilíbrio dinâmico com a fase gasosa, ou seja, os potenciais químicos das fases são iguais, possibilitando a aplicação da Lei das Fases de Gibbs para sistemas de adsorção (Equação 3).

$$P + F = C + 2 + I \quad (3)$$

Onde, F é o número de graus de liberdade do sistema termodinâmico em equilíbrio, I é o número de fases bidimensionais ou restritas, P é o número de fases e C é o número de componentes (COULSON & RICHARDSON, 2002; ROQUE-MALHERBE, 2007).

Em alguns sistemas, forças adicionais ligam as moléculas à superfície sólida, forças estas que são de natureza química e envolvem a troca ou partilha de electrões ou possivelmente

moléculas, formando átomos ou radicais, neste caso trata-se da adsorção química ou quimissorção. Este segundo tipo de adsorção tem uma reversibilidade muito menos simplificada e a regeneração do adsorvente pode ser um problema (COULSON & RICHARDSON, 2002; ROQUE-MALHERBE, 2007).

Nascimento et. al (2020) apresentaram os factores que influenciam o processo de adsorção. Tem-se as propriedades do adsorvente, tais como a área superficial específica, porosidade, volume específico dos poros, distribuição do tamanho de poros, grupos funcionais do adsorvente e natureza do material precursor. E, propriedades do adsorvato como o tamanho da partícula adsortiva e a polaridade do adsorvato. Tem-se ainda outros factores, como a temperatura, o pH, o potencial de carga zero (PHZ) e o equilíbrio das espécies.

Coulson e Richardson (2002) descreveram 3 fases em que a adsorção ocorre, à medida que a concentração do adsorvato aumenta. Inicialmente, uma camada de moléculas acumula-se na superfície do sólido, podendo ser adsorvida quimicamente e podem verificar-se mudanças na energia livre deste. À medida que a concentração do fluído no sólido aumenta, camadas formam-se por adsorção física, e o número de camadas poderá ser limitado pelo tamanho dos poros. Por fim, quando se trata da adsorção da fase gasosa, pode dar-se a condensação nos capilares, onde estes ficam preenchidos por adsorvato condensado e a pressão parcial atinge um valor crítico em relação ao tamanho do poro.

Para que haja adsorção, é necessário que exista equilíbrio. Este equilíbrio ocorre entre a concentração de um soluto num fluído, e a sua concentração no sólido é similar ao equilíbrio de solubilidade de um gás em um líquido (GEANKOPLIS, 1993). Este equilíbrio pode ser apresentado em isotermas de adsorção com comportamentos característicos (Figura 7).

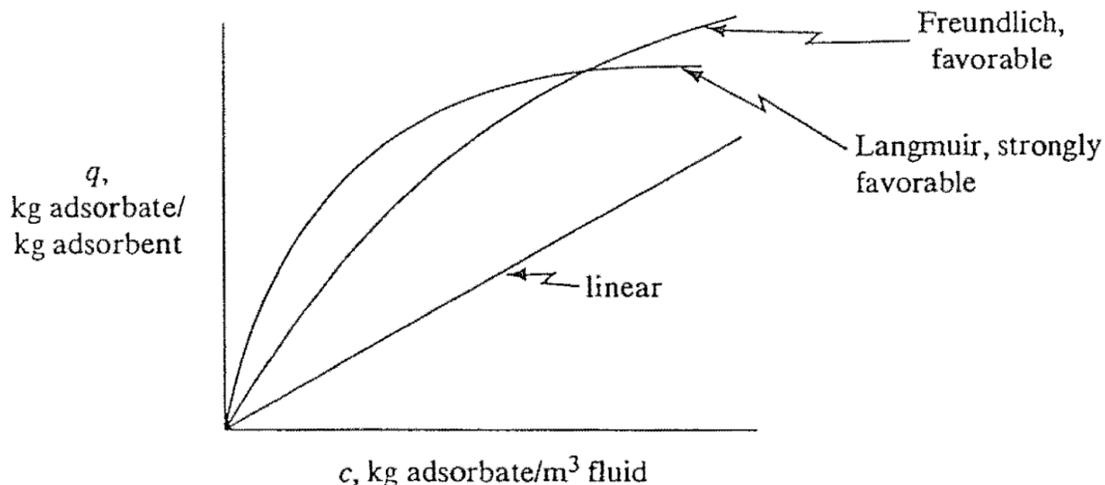


Figura 7: Isotermas de adsorção (Fonte: GEANKOPLIS, 1993).

As equações para a expressão de cada isoterma apresentam-se na Tabela 3, sendo “q” a concentração do componente na fase sólida [kg adsorbato(soluto)/kg adsorvente (sólido)], “c” a concentração na fase fluída (kg adsorbato/m³ fluído).

Tabela 3: Equações das curvas de adsorção (Fonte: GEANKOPLIS, 1993).

| Isoterma | Fórmula |
|-------------|---------------------------|
| Linear | $q = Kc$ |
| Freundlinch | $q = Kc^n$ |
| Langmuir | $q = \frac{q_0 c}{K + c}$ |

Embora a isoterma linear não seja comum, poderá ser utilizada para se aproximar a dados de vários sistemas, podendo ser a constante K é determinada experimentalmente e tem como unidades m³/kg de adsorvente. A isoterma de Freundlich apresenta uma equação empírica e é comumente utilizada para vários sistemas de adsorção física, particularmente com líquidos e soluções diluídas com intervalos baixos de concentrações. Este tipo de isoterma é frequentemente utilizado em casos onde a identidade do soluto é desconhecida (TREYBAL, 1981). As constantes K (m³/kg de adsorvente) e n são determinadas experimentalmente.

A isoterma de Langmuir, por sua vez, é a mais comum, apresenta uma base teórica e a equação foi derivada com base em suposições que dizem que existe um número fixo de

locais disponíveis para a adsorção, somente uma camada é formada, e a adsorção é reversível o que permite que se atinja um equilíbrio (GEANKOPLIS, 1993).

Na presença de altas concentrações de gás, o número de moléculas adsorvidas aumenta até ao ponto em que existe impedimento para a continuação da adsorção devido à falta de espaço na superfície (de adsorção). Nesta altura, a velocidade da adsorção fica proporcional à quantidade de superfície disponível, assim como a concentração do fluído. Simultaneamente, enquanto algumas moléculas estão a adsorver, outras estão a realizar desadsorção caso tenham energia de activação suficiente. A uma temperatura fixa, a velocidade de desadsorção será proporcional à área superficial ocupada pelo adsorvato, e quando as velocidades de adsorção e desadsorção são iguais, existe equilíbrio dinâmico (COULSON & RICHARDSON, 2002).

Para o caso específico do processo de adsorção em alumina (que ocorre quimicamente), verifica-se a influência do caudal de entrada de gás em entrada do filtro, pelo caudal de alimentação de alumina fresca, pelo caudal de recirculação de alumina (diâmetro da placa de orifício), pela temperatura do gás, pelo tempo de contacto e pelos intervalos de pulsação. Sendo a adsorção um processo exotérmico, a concentração de gás adsorvido diminui com o aumento da temperatura (TREYBAL, 1981).

Assim que a alumina fica saturada, o mecanismo primário da reacção transforma-se de uma reacção rápida que ocorre na superfície para uma mais lenta, limitada pela difusão, ocorrendo entre a alumina que ainda apresenta uma grande capacidade para reagir com os fluoretos, porém, a velocidades mais baixas (LINDSAY & DANDO, 2013).

2.3.3. Filtração gás-sólido

A filtração é uma operação unitária em que partículas presentes em um gás ou líquido são fisicamente ou mecanicamente removidas utilizando um meio poroso que faz a retenção das mesmas, causando a separação entre a fase fluída e sólida. As partículas podem ser muito finas ou volumosas, rígidas ou plásticas, esféricas ou com forma irregular, agregadas ou individuais (GEANKOPLIS, 1993). É aplicável à protecção respiratória, limpeza de ar de efluentes de caldeiras, recuperação de material particulado, retenção de material, entre outros.

A filtração consiste na passagem de um fluido contendo material particulado por um meio filtrante, pretendendo-se realizar a separação destas duas fases, podendo este particulado ser um produto desejável que poderá ser recuperado ou um subproduto que deverá ser devidamente descartado. Pode também dar-se o caso de se querer recuperar tanto o fluido como o sólido, ou ainda pode-se pretender realizar o descarte de ambos, porém de formas distintas (MCCABE et al., 1993).

À medida que a filtração vai decorrendo, o material particulado vai-se acumulando na superfície do filtro, constituindo um “bolo de filtração” que passa a desempenhar o papel de superfície filtrante.

No decorrer do processo de filtração, ao ocorrer o aumento da espessura do bolo de filtração, observa-se um aumento da perda de carga no filtro. Este aumento dá-se até que um determinado valor de perda de carga seja alcançado e neste instante torna-se necessária a limpeza do filtro (das bolsas de filtração) (TIENI, 2005).

O processo de limpeza dá-se com a injeção de ar no sentido inverso, fazendo com que as bolsas se expandam e “pulsem” de modo a remover o material particulado que se tinha acumulado em sua superfície. Após o desalojamento das partículas, dá-se como concluído o ciclo de limpeza e pode-se verificar uma redução na perda de carga. O processo de limpeza é periódico e permite que seja possível manter o valor da queda de pressão dentro dos limites operacionais (geralmente na faixa de 160 a 300 daPa). A perda de carga é determinante para o ciclo de filtração, pois determina a frequência de limpeza do filtro, afectando directamente o tempo de vida das bolsas, a máxima potência requerida e a resistência que o gás enfrenta ao passar pelo filtro. Nos CTGs, utilizam-se filtros multi-bolsas que possuem bolsas feitas de tecido, compostos preferencialmente por poliéster (BROEK & DONTIGNY, 2017; TIENI, 2005).

No sistema, a queda de pressão total determina-se pela medida da diferença de pressão total em dois pontos do filtro, usualmente entrada e saída, sendo expressa em Pascais ou milímetros de água (TIENI, 2005). McCabe et al. (1993) citam que a queda de pressão total pode ser descrita pela Equação 4, sendo esta uma aproximação cumulativa resultante do somatório das quedas de pressão no meio filtrante e no bolo, sendo P_a e P_b as pressões de entrada e saída, P' a pressão na camada limite entre o meio e o bolo, ΔP_m

a queda de pressão no meio e ΔP_c a queda de pressão devido ao bolo de filtração formado.

$$\Delta P_T = P_a - P_b = (P_a - P') + (P' - P_b) = \Delta P_m + \Delta P_c \quad (4)$$

3. ESTUDO DE CAMPO

A presente pesquisa foi desenvolvida no âmbito do Estágio Profissional realizado na empresa Mozal S. A, de Março a de Dezembro de 2022.

3.1. APRESENTAÇÃO DA MOZAL

A Mozal S.A. é uma empresa de produção de alumínio, situada a 20 Km à Oeste da cidade de Maputo.

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

Tratando-se de uma indústria, a Mozal apresenta perigos e riscos em sua planta, tais como: veículos móveis, metais derretidos a altas temperaturas, gases e poeiras, ruído, cargas suspensas, trabalho em alturas, trabalho em espaços confinados, entre outros. Para reduzir o risco de ocorrência de acidentes e infortúnios, é necessário o uso de equipamentos de proteção adequado nas áreas de produção. É obrigatório o uso de vestuário de proteção pessoal e, dependendo do tipo de trabalho e exposição, é necessário o uso de equipamento de proteção pessoal tal como luvas, óculos de proteção, respiradores, protetores auditivos, entre outros. Para qualquer pessoa que pretenda visitar a Mozal, é requerido que faça uma indução geral de segurança logo à entrada. Actualmente, a empresa é operada pelo grupo South32, sediada na Austrália.

3.2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO NA MOZAL

Para a obtenção de alumínio líquido, a MOZAL utiliza o processo de redução electrolítica (Processo de Hall-Hérault), o que permite a produção de 1550 toneladas de alumínio por dia.

O processo produção envolve 4 departamentos: Tratamento e Logística, Carbono, Redução e Fundição. No departamento de Tratamento e Logística, existem quatro áreas directamente relacionadas com o processo de produção que são o Porto, o Centro de Tratamento de Gases, Centro de Tratamento de Fumos, o Laboratório e a Planta de Tratamento de Banhos.

O processo inicia-se com a recepção da matéria-prima (alumina, coque, alcatrão e ATF) no Porto da Matola, onde fica armazenada em silos. Proveniente da Austrália, a alumina já processada é descarregada no Centro de Tratamento de Gases, onde ocorre adsorção de flúor tornando-a em alumina fluorinada, que é posteriormente fornecida às células do departamento de Redução, como cobertura de ánodos ao departamento de Carbono e à Planta de Tratamento de Banhos, onde é utilizada para a preparação do banho electrolítico.

No departamento de Redução ocorre a electrólise de alumina, visando a produção de alumínio de alta qualidade e a maximização da eficiência de produção. Durante o processo de redução, utiliza-se os ánodos e o material electrolítico reciclado. Os ánodos utilizados são produzidos no departamento de Carbono, que garante a qualidade destes, visando minimizar os custos de produção.

O Centro de Tratamento de Fumos aspira e realiza o tratamento dos fumos provenientes do forno de cozedura de ánodos. Os fumos são arrefecidos e os fluoretos são adsorvidos por alumina fresca, ficando limpos e podendo ser libertos para a atmosfera.

Na Planta de Tratamento de Banhos, realiza-se a reciclagem do material residual de banho das células de Redução, do revestimento interno das painéis do departamento de Fundição, e limpeza das hastes da oficina de limpeza do departamento de Carbono para que se possa reaproveitá-las nas células.

O Laboratório garante a análise precisa das amostras de todos os departamentos de produção a custos minimizados, realizando o controlo de qualidade da matéria-prima, dos produtos residuais e do metal produzido, produz todos os dados técnicos necessários considerando a saúde, segurança e o meio ambiente, monitorando todos os impactos de todas as operações no ambiente interno e externo.

O departamento de Fundição recebe o metal líquido proveniente da Redução e transforma-o em lingotes. Por fim, os lingotes são transportados para o Porto para que sejam exportados.

3.3. ESTUDO DE CASO: CENTROS DE TRATAMENTO DE GASES (GAS TREATMENT CENTRES)

Visando a purificação dos gases gerados nas células de redução, a Mozal possui em sua estrutura quatro Centros de Tratamento de Gases. A Mozal dispõe de 2 linhas de células de redução (*potlines* I e II) e 4 salas de redução (*potrooms* A, B, C e D), contendo 144 células em cada *potroom*, para tratar os gases libertos durante o processo de redução.

No entanto, por vezes, a alumina fluorinada apresenta concentrações de flúor abaixo do valor requerido. Assim sendo, no presente estudo realizou-se a análise do fluxo de gás e de alumina primária à entrada de quatro filtros do CTG 1, apresentando 3 dos filtros historial de níveis baixos de flúor e 1 apresentando níveis adequados, de modo a verificar a sua influência nos níveis indesejados de flúor e possivelmente reverter esta situação. A quantidade de fluoretos presentes no caudal do gás à entrada e saída do CTG não foi considerada.

3.3.1. Funções e circuitos principais de funcionamento dos CTGs

Os centros de tratamento de gases realizam a sucção adequada e o tratamento de gases provenientes das células de redução permitindo que os “*potrooms*” se mantenham sem fugas e garantindo que se trate estes gases de modo a emiti-los limpos para a atmosfera.

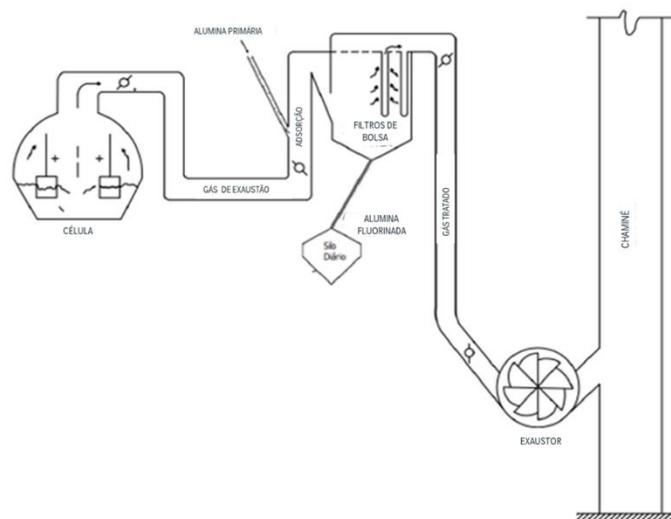


Figura 8: Representação esquemática do CTG (Fonte: Adaptado de DE SOUZA, 2011).

3.3.1.1. Circuito de gás

Inicia-se pela retirada dos gases (a 100-145°C e 331.6 – 360 m³/s) produzidos durante o processo de redução por exaustão, realizando o transporte destes em tubos com configuração de Venturi e entrando no centro de tratamento de gás a partir de um reactor de Venturi. Ao entrar no reactor, o gás entra em contacto com alumina primária e inicia-se a adsorção que resulta na remoção de flúor. Em seguida, a mistura sólido-gás é encaminhada para os filtros de bolsa, onde a alumina secundária (ou fluorinada) fica retida nas bolsas de poliéster, criando o bolo que filtração que também actua como agente de remoção de HF residual, e somente o gás limpo atravessa. Por fim, o gás segue passando pelo exaustor, que é a fonte da pressão negativa, e segue em direcção à chaminé para que possa ser liberto para a atmosfera.

Durante este percurso, monitora-se variáveis como a temperatura e a pressão, com o auxílio de sensores que têm interface com um aplicativo computacional que garante o controlo e o monitoramento do processo e do funcionamento dos equipamentos.

A quantidade de gás que entra nos centros varia em função de factores tais como a linha de redução em causa, as condições de operação das células, o número de células em funcionamento, o balanço térmico, a cobertura correcta das células, entre outros. O percurso realizado pelo gás pode ser observado na Figura 9.

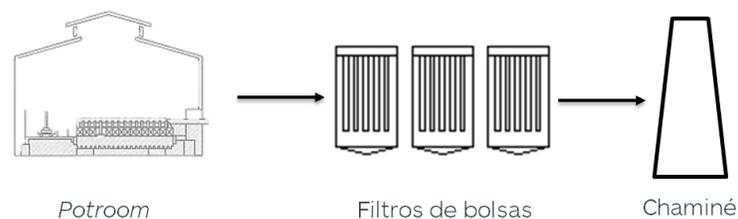


Figura 9: Circuito percorrido pelo gás (Fonte: Autoria própria).

3.3.1.2. Circuito de alumina primária

Alumina primária é descarregada pelo camião num ponto de descarga subterrâneo (*pit*), onde se encontra, ao fundo, o primeiro elevador pneumático vertical (*airlift*), que a eleva até um tanque de expansão (*expansion bin*). A alumina é transportada por fluidização até a entrada do silo (14.000 t), onde é introduzida pelo sistema de anti-segregação para que

fique armazenada, enquanto o ar de transporte abandona o silo pelo colector de poeiras (*dust collector*). Ao abandonar o silo, a alumina segue para um segundo elevador pneumático vertical e para um segundo tanque de expansão, de onde sai e passa por peneiras vibratórias para que possa seguir com o tratamento sem partículas indesejadas e volumosas, assim como para evitar danos ao equipamento. Em seguida, a alumina primária passa por um sistema de pesagem automática, que auxilia no controlo do fluxo de alimentação que deve entrar no sistema. A alumina é levada à caixa de distribuição (*distribution box*), que realiza a distribuição e alimentação equitativa do fluxo total de alumina pelos filtros operacionais do CTG sendo, assim, transportada e injectada no reactor de venturi.

O ar de transporte e fluidização fornecido ao sistema é gerado por compressores e sopradores que se localizam nos centros de tratamento, em salas de “sopro” (*blower room*). Observa-se na Figura 10 o trajecto realizado pela alumina fresca.

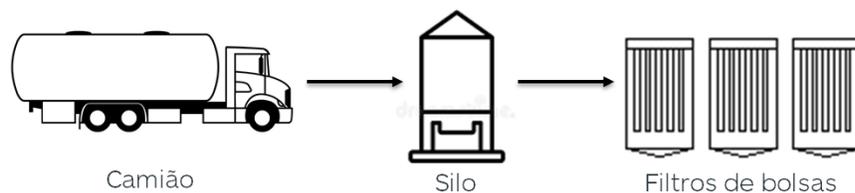


Figura 10: Circuito percorrido pela alumina fresca (Fonte: Autoria própria).

3.3.1.3. Circuito de alumina secundária (fluorinada)

Do contacto que ocorre no reactor entre a alumina primária injectada e o gás das células, resulta a formação de alumina fluorinada. A mistura sólido-gás segue para o filtro, onde a alumina se acumula na superfície externa das bolsas de filtração e quando ocorre o sistema de limpeza do filtro, que consiste na admissão de ar no sentido contrário ao de circulação normal, dá-se a pulsação e a alumina deposita-se na parte inferior do filtro, a tremonha (*hopper*).

A alumina presente na tremonha fluidizado, abandona o filtro por duas vias, sendo a primeira a recirculação, que permite que esta se mantenha no sistema e assegura a continuidade do processo no caso de alguma falha no abastecimento de alumina fresca,

pois a injeção no reactor consiste na mistura entre os dois tipos de alumina em um tubo em Y. A outra via de saída de alumina é o sistema de “super-enchimento” (*overflow*) que consiste no alcance de um determinado nível na tremonha. A alumina que abandona por “super-enchimento” é transportada por fluidização para um transportador pneumático vertical, que a transporta para um tanque de expansão e em seguida para as peneiras vibratórias. Após a retenção de partículas indesejadas, ocorre a amostragem automática, cuja ocorrência depende de uma configuração pré-estabelecida, e faz-se o transporte e a deposição da alumina em silos (300 t). Os silos de alumina fluorinada são também providos de colectores de poeiras que realizam o despoeiramento do ar de transporte.

Por fim, a alumina abandona o silo e entra em um sistema de fase hiper-densa (*HDPS*) que permite que se realize a distribuição de alumina fluorinada por cada célula de redução. Apresenta-se representado na Figura 11, o percurso realizado pela alumina fluorinada.

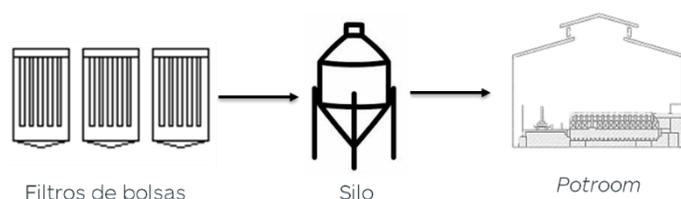


Figura 11: Circuito percorrido pela alumina fluorinada (Fonte: Autoria própria).

3.3.2. Materiais e métodos

De modo a cumprir com os objectivos desta pesquisa, utilizou-se a metodologia proposta, colhendo-se a amostra de alumina para posterior análise do conteúdo de flúor e a medição da pressão e da temperatura para o cálculo do fluxo de gás.

3.3.2.1. Amostragem

A colheita da amostra realizou-se manualmente, nos pontos de recirculação (Anexo 6 – Figura A6-2), retirando-se com o auxílio de uma concha metálica a amostra de alumina fluorinada e enchendo-se recipientes plásticos.

3.3.2.2. Obtenção do fluxo volumétrico de gás

A quantidade de flúor contido nas amostras de alumina, é influenciada pelo fluxo que gás existente nos reactores. Deste modo, pretende-se calcular o caudal de gás que entra em cada reactor, e para tal, realizam-se medições de pressão e temperatura à entrada do filtro (no reactor de Venturi). Em seguida, partindo da equação de Bernoulli, obteve-se a Equação 6.

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho v^2_1 + \rho gh_1 = P_2 + \frac{1}{2}\rho v^2_2 + \rho gh_2 \quad (5)$$

$$\leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2P_D}{\rho}} \quad (6)$$

Onde, P_D é a pressão dinâmica e ρ a densidade do gás (1.293 g/m^3). Realizando-se a correcção da densidade, tem-se:

$$\rho_r = \rho_0 \left(\frac{T_0}{T_0 + T} \times \frac{P_{atm} + P}{P_{atm}} \right) \quad (7)$$

Onde, ρ_r é a densidade real, ρ_0 é a densidade conhecida, T_0 e P_{atm} correspondem à temperatura e pressão, respectivamente, nas CNTP.

A vazão volumétrica dá-se pela Equação de Continuidade,

$$Q = v \cdot A$$

Sendo v a velocidade do fluído e A a área (1.0408 m^2).

$$Q_i = A \times \sqrt{\frac{2P_D \cdot (T_0 + T) \cdot P_{atm}}{\rho_0 \cdot T_0 \cdot (P_{atm} + P_S)}} \quad (8)$$

$$Q_r = Q_a \left(\frac{T_0}{T_0 + T} \times \frac{P_{atm} + P}{P_{atm}} \right) \quad (9)$$

As medições da temperatura e da pressão são realizadas nas plantas pelos especialistas responsáveis pelo processo, com o intuito de manter o fluxo de gás dentro da especificação proposta pelo fabricante. Para o efeito, realiza-se o ajuste das pás (*dampers*) presentes nos exaustores, pois estes permitem que se determine a quantidade de fluxo que segue para cada filtro. O ajuste das pás é feito calculando-se a percentagem

de abertura necessária, tendo em conta a abertura no momento de medição do fluxo, e a abertura pretendida. Este cálculo realiza-se pela Equação 10.

$$\%dampner_{required} = Q_{required} \times \left(\frac{\%dampner_{current}}{Q_{current}} \right) \quad (10)$$

O fluxo presente em cada filtro é resultante da percentagem de abertura das pás, sendo a abertura influenciada pelo número de filtros em funcionamento, pois, quando ocorre a paragem de um filtro, os restantes sofrem um ajuste automático em seus exaustores (mais 5% na abertura das pás), para que seja feita a devida compensação.

Trata-se de um reactor tubular vertical, alimentado pelos gases provenientes das células de redução e possuindo injeção de alumina. A configuração do reactor (Figura 12) garante que ocorra contacto entre o gás a uma maior velocidade e a alumina. O CTG possui 13 reactores, localizados à entrada de cada um dos 13 filtros.

O reactor possui uma porta de inspecção, que permite que se observe e se monitore a entrada da alumina e seu contacto inicial com o gás, e pontos que permitem a realização da medição da temperatura e pressão.



Figura 12: Reactor de Venturi (Fonte: Aatoria própria – Mozal CTG 3).

Mediu-se as pressões dinâmica e estática à entrada de cada reactor utilizando um tubo de Pitot, em seguida mediu-se a temperatura com auxílio de um probe e para ambos procedimentos realizou-se a leitura dos valores no multímetro.

À saída deste equipamento tem-se uma suspensão gás-sólido que deverá alimentar o filtro. O filtro realiza a separação física entre as fases (sólida e fluída), através da retenção

da fase sólida na superfície das bolsas e a passagem somente da componente fluída da mistura.

Trata-se de filtros multi-bolsas (Figura 13), que possuem 10 células contendo 12 bolsas de poliéster e 32 pregas por bolsa. Cada filtro está ligado a um exaustor que cria a pressão negativa que permite que o gás seja transportado das células de redução ao CTG e posteriormente liberto para a atmosfera.

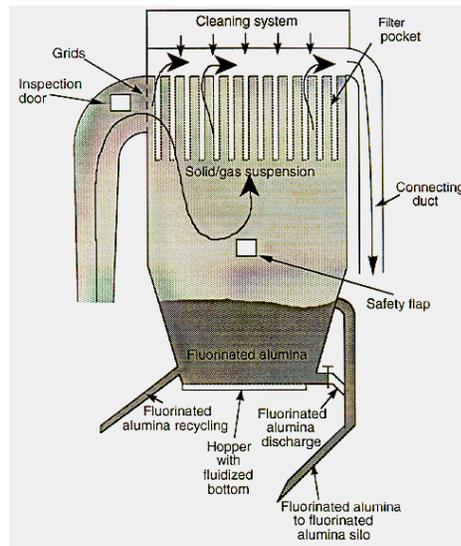


Figura 13: Filtro multibolsas (Fonte: “CTG Operation Parameter and Level 2 Control” Mozal, 2015).

3.3.2.3. Preparação da amostra

Em uma balança analítica, pesou-se o recipiente vazio e em seguida 8 g de reagente Flux e 2 g de amostra de alumina com flúor. Em seguida colocou-se papel transparente no topo e tapou-se a mistura, para se realizar a homogeneização. Homogeneizou-se a amostra por 3 minutos na máquina, colocou-se as amostras nos cadinhos e inseriu-se os mesmos no forno eléctrico (*Bead Maker* – Figura 14) pré-aquecido a 1050°C.



Figura 14: Forno de produção de “beads” (Fonte: “XRF - X-Ray Fluoriscence Operation” Mozal, 2016).

Volvidos aproximadamente 18 minutos, retirou-se cuidadosamente as amostras, agora em forma de pastilha, do forno e deixou-se a arrefecer do lado de fora do forno e luzes verdes presentes no painel do equipamento indicavam quando as amostras estivessem arrefecidas.

Uma vez arrefecidas as pastilhas, desenformou-se as mesmas dos cadinhos e identificou-se devidamente (Figura 15), para que se pudesse proceder a análise espectroscópica.

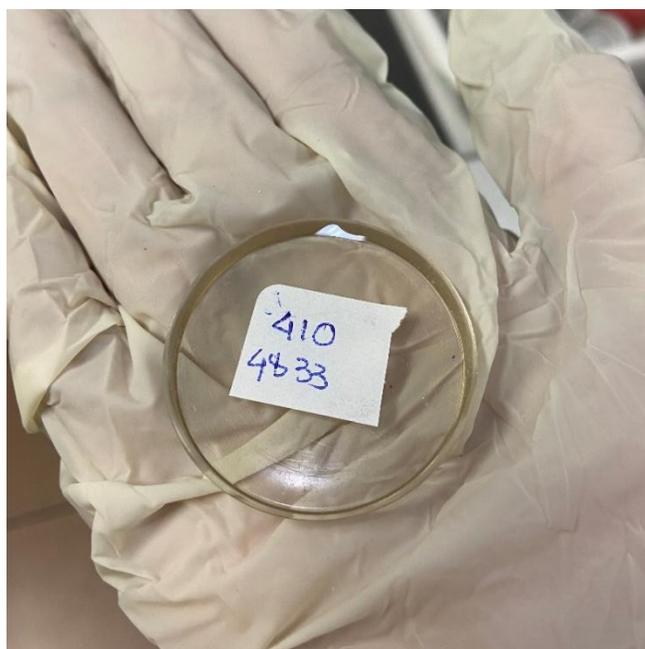


Figura 15: Pastilha arrefecida e identificada.

3.3.2.4. Caracterização da amostra

Para que se possa monitorar a quantidade de flúor retida na alumina após o tratamento de gases, existe a necessidade de se utilizar um método analítico que possa quantificar a concentração de flúor presente na amostra. O método em causa é a Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX).

A FRX é uma técnica analítica não destrutiva (realizada sem contaminar nem descaracterizar a amostra), que possui a capacidade de analisar, detectar e quantificar as concentrações de elementos presentes em uma variedade de amostras, pois a radiação de fluorescência que é emitida por cada átomo, é característica, ou seja, não existe similaridade ou coincidência entre as radiações de radiofrequência emitidas por diferentes átomos da Tabela Periódica (NASCIMENTO-DIAS et al., 2017).

O princípio de funcionamento desta técnica baseia-se inicialmente na excitação dos electrões da camada mais interna do átomo (K e L, por exemplo), através de um feixe primário de raios-X, e absorção dos mesmos, causando a foto-ejecção destes electrões e criando um local vago. Trata-se de uma vaga electrónica que é preenchida imediatamente por electrões das camadas mais próximas, substituindo o electrão perdido, de modo a promover a estabilidade. Consequentemente, existe um excesso de energia durante o processo, que se manifesta pela emissão de raios-X característicos (feixe secundário) de cada átomo presente na amostra. A fluorescência emitida pela amostra é detectada e “classificada” em função da sua energia (NASCIMENTO-DIAS et al., 2017; SOUSA et al., 2013).

Para a realização da análise, utilizou-se um Espectroscópio de Fluorescência de raios-X com dispersão por comprimento de onda, modelo ARL PERFORM'X (Figura 16) Colocou-se as amostras no aparelho FRX registando as amostras no aplicativo computacional ligado ao equipamento, de acordo com seu número de identificação e ordem de colocação na máquina. O aplicativo indicava o decorrer da análise de cada amostra, assim como quando análise estivesse finalizada. Findo o processo de análise, era possível realizar a impressão dos resultados do conteúdo de flúor presente em cada amostra.

Há que realçar que para o modelo utilizado nos laboratórios da MOZAL, a calibração do espectrómetro admite valores até 3% e, assim sendo, valores superiores de concentração de flúor possuem um erro maior.



Figura 16: Espectrómetro de Fluorescência de Raios-X (Fonte: “XRF: X-Ray Fluorescence Operation” Mozal, 2016).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Analisou-se o fluxo de gás e a concentração de flúor em alumina para os filtros 4, 6, 8 e 13, e em seguida analisou-se a correlação entre estas variáveis, com o objectivo de investigar os níveis não satisfatórios de flúor presente em alumina. Os resultados experimentais resultaram de amostras retiradas por um período 26 dias, retirando-se uma amostra por dia em cada filtro. Primeiramente, realizou-se o tratamento estatístico dos dados experimentais, utilizando o critério R de verificação da homogeneidade de resultados de ensaios paralelos (Anexo 4).

4.1. ANÁLISE DO FLUXO DE GÁS NOS FILTROS

Para que se pudesse analisar o volume de gás tratado em cada filtro, realizou-se a medição da temperatura e das pressões dinâmicas e estáticas, e por fim calculou-se o fluxo ideal e real do gás, com base nas Equações 8 e 9. Os resultados obtidos variaram de 13.51 a 32.58 m³/s, sendo o mínimo pertencente ao filtro 13 e o máximo ao filtro 6. Os resultados de todas as medições realizadas e dos respectivos cálculos encontram-se no Anexo 2.

4.1.1. Análise do fluxo de gás no filtro 4

O resultado dos fluxos calculados para o filtro 4 encontram-se no Gráfico 1.

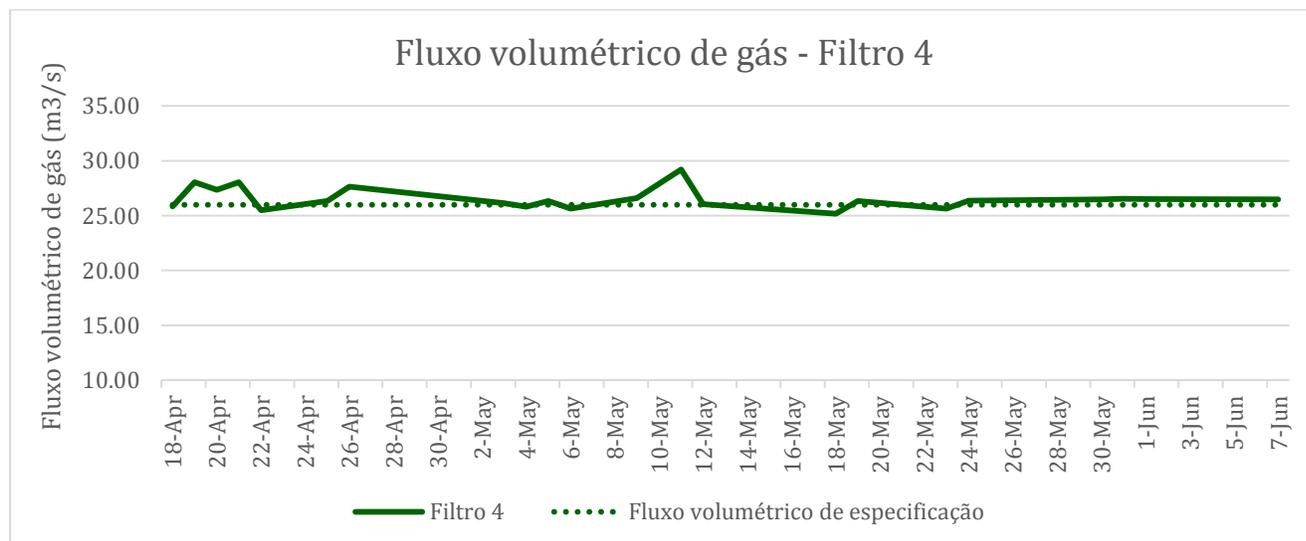


Gráfico 1: Fluxo volumétrico no filtro 4.

Verificou-se que o filtro 4 apresentou resultados homogéneos (desvio padrão=0.967) em termos de fluxo de gás (Gráfico 1), e manteve-se próximo do valor especificado pelo fabricante (26 m³/s).

Entre os dias 19 e 21 de Abril, observou-se que os valores de fluxo estiveram ligeiramente acima do valor pretendido, operando com fluxos de 27.35 a 28.06 m³/s. Isto pode ter ocorrido devido a paragem do filtro 2, pois a paragem de um filtro provoca um reajuste automático da percentagem de abertura das pás (+5%) de modo a permitir que os filtros operacionais recebam um volume de gás adicional. Este ajuste é realizado nos CTGs devido à inexistência de um sistema de ajuste de vazão volumétrica nas células de redução. Este filtro registou somente uma paragem durante o período do presente estudo, estando parado de 27 a 29 de Abril para a realização de uma actividade semestral, pela equipe de produção, que consiste na drenagem do filtro e limpeza do seu interior. Em termos operacionais, não se verificou nenhuma anomalia no desempenho deste filtro e em termos de controlo do processo, apresentou-se sob controlo (Figura 18).

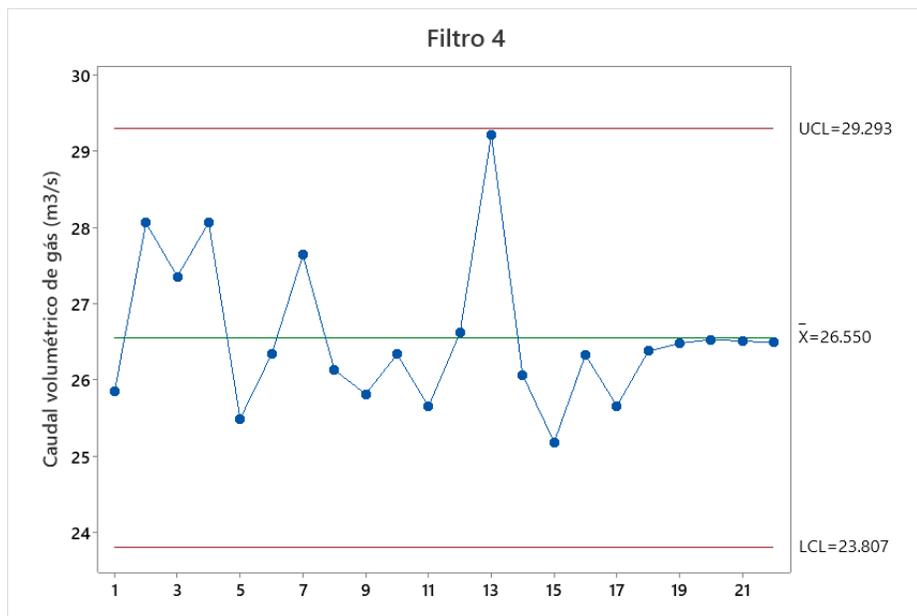


Figura 17: Limites de controlo para o filtro 4.

4.1.2. Análise do fluxo de gás no filtro 6

O Gráfico 2 apresenta os valores de fluxos volumétricos calculados para o filtro 6.

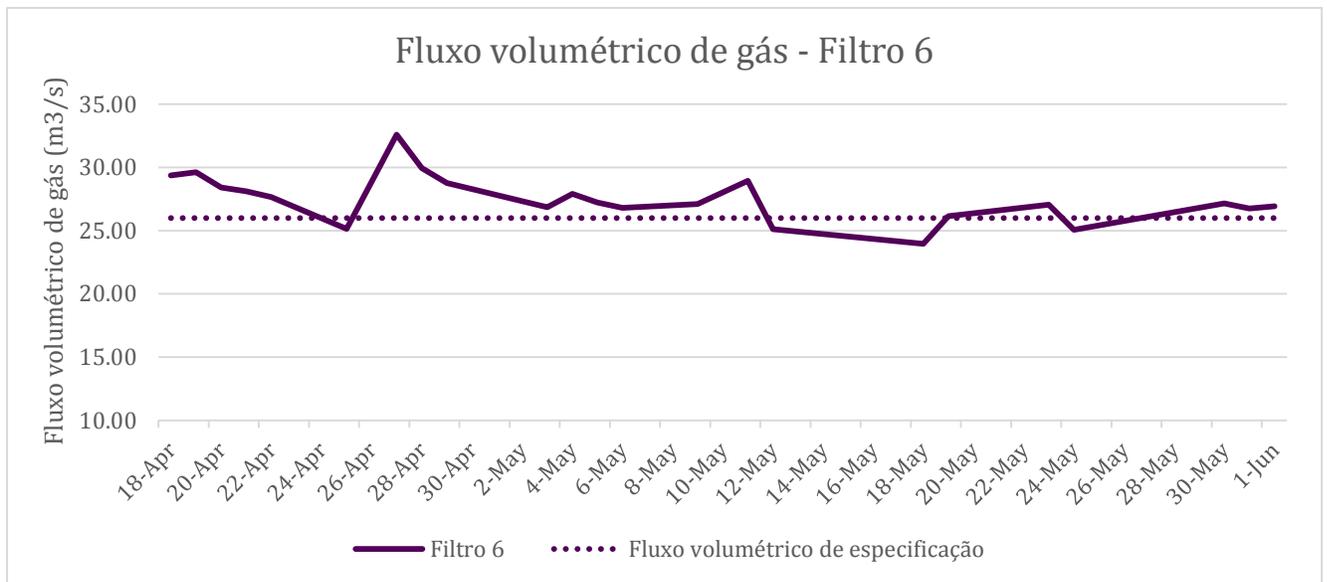


Gráfico 2: Fluxo volumétrico no filtro 6.

O filtro 6 apresentou quantidades elevadas de fluxo de gás (atingindo até 29 m³/s) durante os primeiros 5 dias de amostragem (de 18 a 22 de Abril). Nas medições seguintes, de 27 a 29 de Abril, este filtro registou valores consistentemente altos de fluxo, variando entre 28.77 e 32.58 m³/s. Esta ocorrência deveu-se possivelmente à paragem do filtro 4, pelo ajuste das pás realizado de modo a permitir que haja maior acomodação de volume de gás para que se possa realizar uma compensação.

Realizou-se ajustes na abertura das pás em duas ocasiões, primeiramente reduzindo-se a abertura de 61% para 55% quando se pretendia reduzir o caudal elevado registado, de 28.94 m³/s, e aumentando-se de 54% para 58% com o intuito de aumentar o caudal que se encontrava a 23.97 m³/s.

Durante o período do presente estudo, a única anomalia operacional que o filtro apresentou, deu-se no dia 3 de Maio, quando ocorreu um alarme de diferença de pressão elevada (DPH – *high differential pressure*) que se verifica quando a diferença entre as pressões medidas no meio filtrante e no bolo está acima da estabelecida pelo ponto de ajuste (*DP setpoint*). Quando se dá esta ocorrência, verifica-se o caudal de gás, a eficiência do sistema de pulsação, o funcionamento do leitor de pressão, a possível obstrução dos tubos, a admissão de ar e, caso os parâmetros se encontrem todos funcionais, admite-se a possibilidade de se estabelecer um novo ponto de ajuste.

Observou-se um desvio padrão de 1.890 para as medições e, em uma ocasião, o sistema encontrou-se fora do limite, excedendo o limite de controlo superior. Isto deu-se devido ao fluxo de 32.58 m³/s, registado no âmbito da paragem do filtro 4, que impactou directamente no o volume de gás admitido pelo filtro 6.

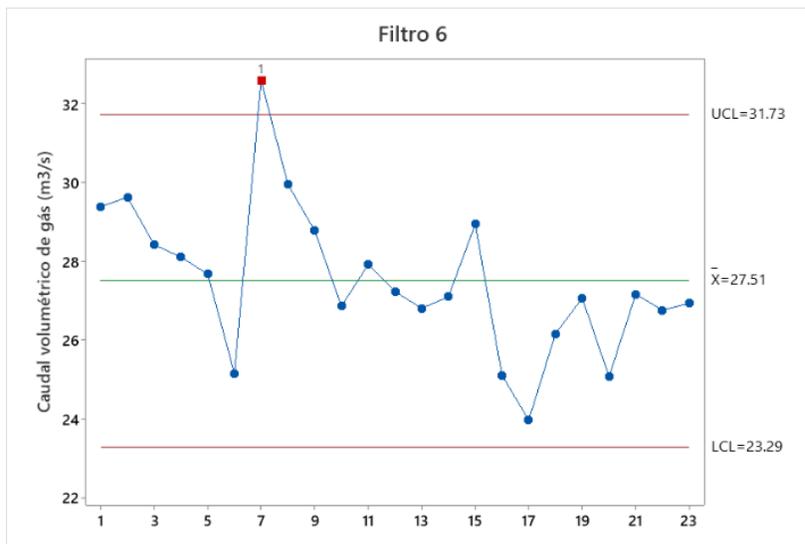


Figura 18: Limites de controlo para o filtro 6.

4.1.3. Análise do fluxo de gás no filtro 8

Encontram-se representados no Gráfico 3, os valores de fluxo volumétrico correspondentes ao filtro 8.

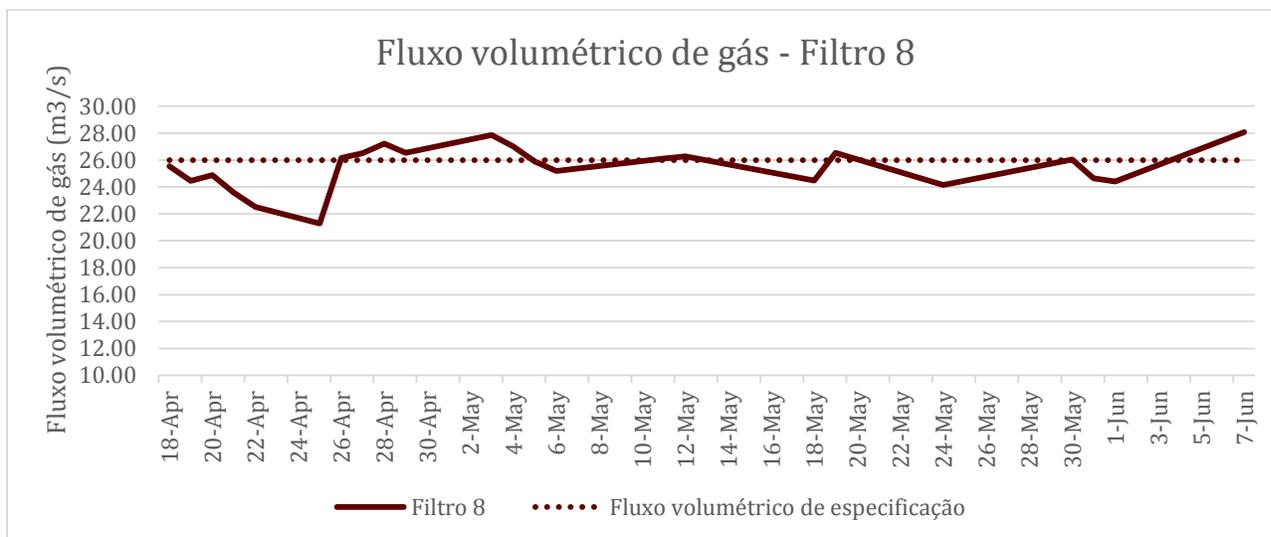


Gráfico 3: Fluxo volumétrico no filtro 8.

Durante os primeiros 6 dias de amostragem, o filtro 8 apresentou valores abaixo do pretendido, com fluxos entre 21.28 e 25.55 m³/s. Em seguida realizou-se o ajuste da abertura das pás e verificou-se a subida no fluxo, de 21.28 a 26.17 m³/s.

O filtro registou uma paragem não planificada durante o período de realização desta pesquisa, que se deveu a uma *trip* (ocorrência de uma anomalia/falha que resulta interrupção do funcionamento do filtro) ocorrido no dia 27 de Maio, o que impossibilitou a realização das medições. A *trip* deveu-se ao surgimento de dois alarmes, primeiramente o alarme de excesso de material no interior do filtro (*level high*) e de seguida o de baixo caudal de recirculação de alumina (*RAFL – recirculated alumina flow low*). Esta sequência de falhas pode ter sido devido ao facto de se ter drenado o filtro totalmente, ocasionando escassez de alumina fluorinada a ser recirculada.

O fluxo volumétrico encontrou-se fora de controlo em uma ocasião, quando se deu o fluxo de 21.28 m³/s (abaixo do limite inferior de controlo), por razões não esclarecidas (Figura 20). Observou-se um desvio padrão de 1.640, para as medições realizadas.

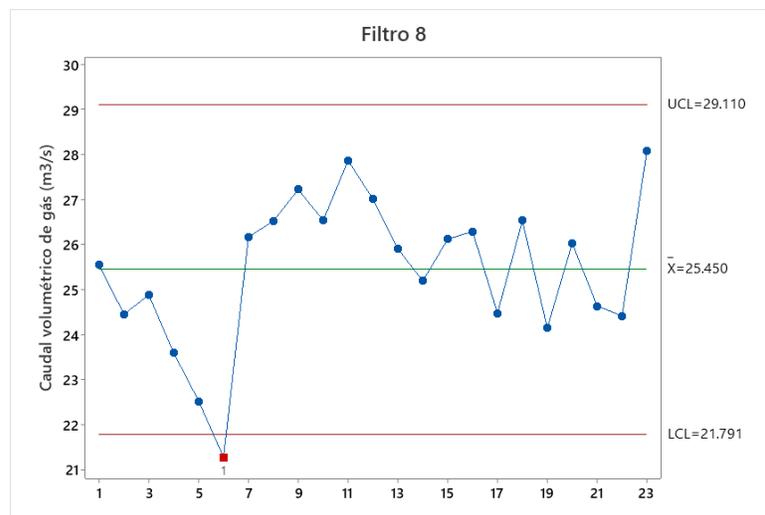


Figura 19: Limites de controlo para o filtro 8.

4.1.4. Análise do fluxo de gás no filtro 13

Os resultados das medições de fluxo volumétrico realizadas para o filtro 13, estão apresentados no Gráfico 4.

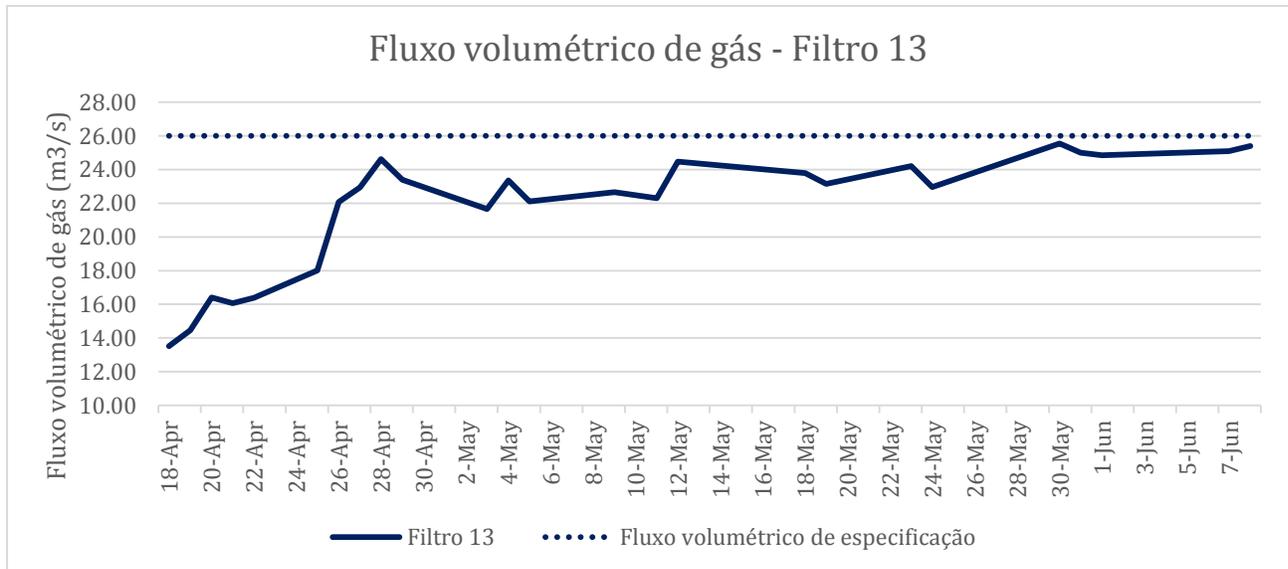


Gráfico 4: Fluxo volumétrico no filtro 13.

O filtro 13 apresentou valores baixos (entre 13.51 e 18.01 m³/s) durante os primeiros 6 dias de amostragem. Isto deveu-se ao facto de o filtro estar a sair de um *global* (operação de mudança de todas as bolsas de um determinado filtro) 3 dias antes da presente pesquisa, o que impõe que haja um aumento gradual do *DP setpoint*, de modo a garantir a formação do bolo de filtração e a protecção das bolsas. Em seguida, ajustou-se a abertura das pás e verificou-se um aumento do fluxo até 22.08 m³/s.

Valores baixos de fluxo de gás não são uma opção desejada, pois implica que haja uma redução na exaustão das células, sendo menos gás succionado e tratado (DE SOUZA, 2007). Surge assim a necessidade de se monitorar os fluxos de gás e garantir que se realize o ajuste adequado da abertura das pás.

Embora os valores do fluxo do filtro 13 estivessem baixos, o ajuste da abertura das pás não devia ser feito de forma brusca. Assim sendo, voltou a realizar-se o ajuste em três ocasiões, sendo a primeira de 51 a 59%, a segunda de 54 a 52% e por fim de 53 a 54%

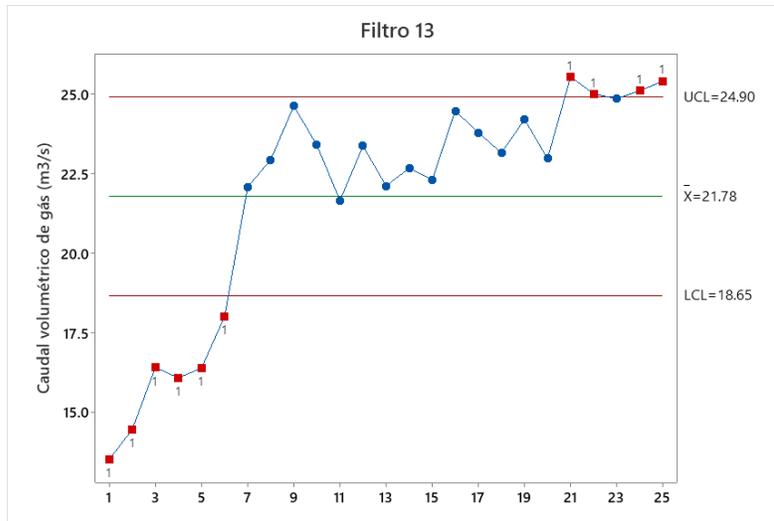


Figura 20: Limites de controlo para o filtro 13.

O filtro 13 apresentou maior dispersão em termos de valores de fluxo (desvio padrão=3.659) e maior quantidade de valores fora de controlo (Figura 21). Inicialmente os valores encontraram-se abaixo do limite inferior de controlo devido ao arranque recente do filtro e nos últimos dias de amostragem, registou-se em 4 ocasiões valores acima do limite superior de controlo, numa fase em que os valores se aproximavam do fluxo pretendido pelos especialistas do processo.

4.2. ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE FLÚOR NOS FILTROS

Analisou-se a concentração de flúor presente em alumina de cada um dos filtros, após a realização da amostragem e da respectiva caracterização. O percentual de flúor estabelecido pelos Centros de Tratamento de Gases da MOZAL é de 1.8 %. Este percentual de flúor foi estabelecido de modo a assegurar que a alumina fluorinada fornecida às células de redução seja dissolvida eficientemente durante a reacção de electrólise. A alumina recirculada não afecta a eficiência do CTG (Anexo 1 – Gráfico A1-1), pois o tratamento de fluoretos é influenciado pela alumina fresca que entra nos filtros.

4.2.1. Análise da concentração de flúor no filtro 4

A concentração de flúor presente em alumina retirada do filtro 4 está apresentada no Gráfico 5.

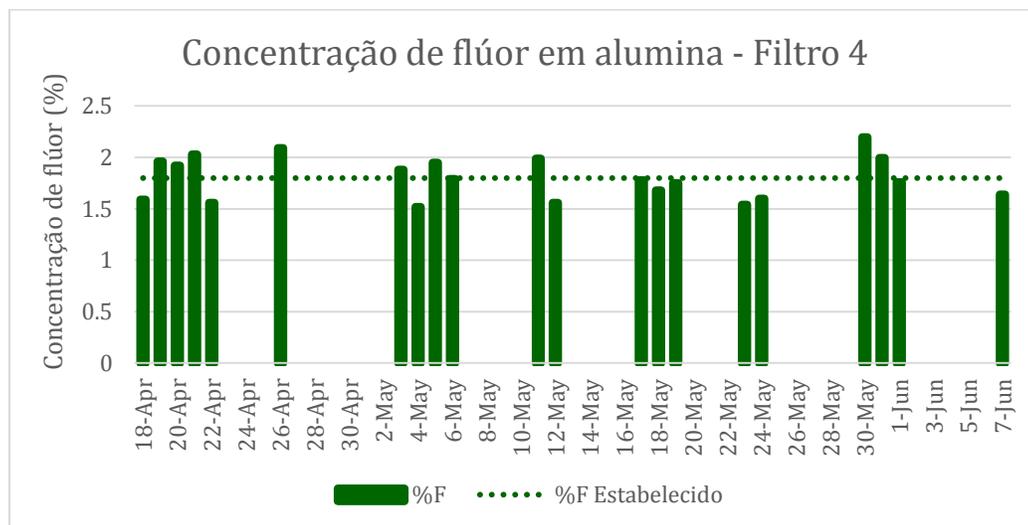


Gráfico 5: Concentração de flúor.

O filtro 4 apresentou alumina com concentrações de flúor entre 1.52 e 2.19% durante este estudo, com valores pouco dispersos (desvio padrão=0.204). Este filtro não apresenta historial de paragens por falhas recorrentes, e este factor poderá contribuir para a existência de resultados satisfatórios.

4.2.2. Análise da concentração de flúor no filtro 6

O Gráfico 6 apresenta a concentração de flúor presente em amostras de alumina retiradas do filtro 6.

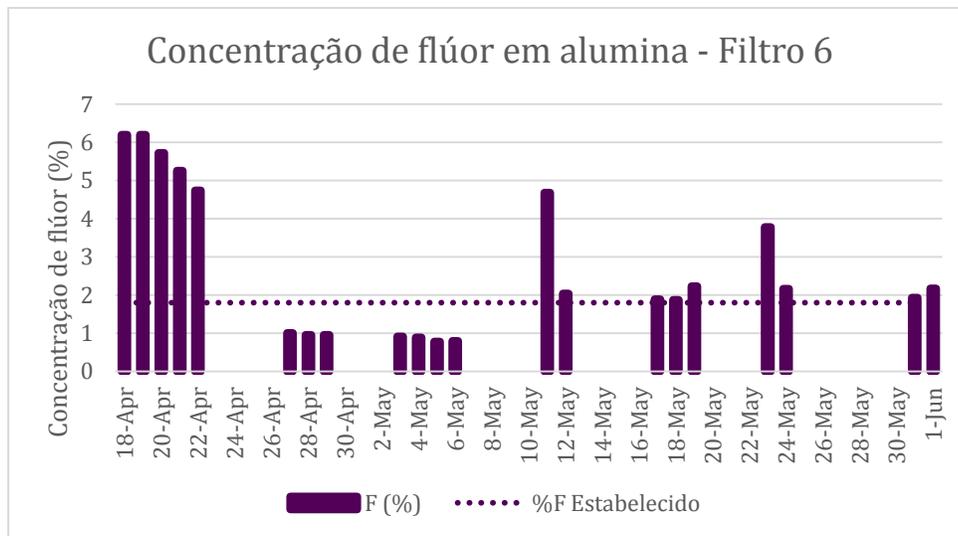


Gráfico 6: Concentração de flúor no filtro 6.

Foi possível observar que a concentração de flúor em alumina neste filtro observou valores entre 0.78 e 6.2% no decorrer do estudo em causa. Durante a primeira semana de amostragem, houve variação dos valores entre 4.74 e 6.20%. Como medida correctiva, aumentou-se a quantidade de alumina primária que era injectada no filtro. O aumento do fluxo de alimentação foi feito aproximadamente duplicando (Anexo 6 – Figura A6-3) a quantidade de alumina que era alimentada inicialmente (2.39 ton/h), por esta ser a única forma de manipulação desta variável. Foi possível observar uma diminuição (durante as duas semanas seguintes) no percentual de flúor, como efeito da duplicação da quantidade de alimentação, pelo que se registaram níveis de flúor entre 0.78 e 1.0% logo após a alteração.

Ao estudar a adsorção de fluoreto de hidrogénio num reactor de tratamento de gases, De Souza (2007), concluiu que quando existe um maior volume de alumina a adsorver aproximadamente o mesmo volume de gás, a concentração de flúor diminui. Assim sendo, a diminuição dos valores da concentração de flúor presente nas amostras de alumina fluorinada proveniente do filtro 6, pode ter sido consequência do maior volume de alumina para adsorver uma mesma quantidade de gás contendo HF.

Volvidos 7 dias, devolveu-se o caudal de alimentação para as condições normais de funcionamento, reduziu-se a abertura das pás e realizou-se a amostragem. Os percentuais de flúor apresentaram um aumento, exibindo valores entre 1.87 e 4.68%, tornando-se

relativamente estáveis. Este facto deve-se ao facto de se ter diminuído a quantidade de adsorvente e de gás que entrava no filtro. O efeito do fluxo de metano na capacidade de adsorção e na distribuição da temperatura foi analisado por Alhamid et al. (2015) e concluiu-se que ao se diminuir o fluxo de gás, a capacidade de adsorção aumentava, devido ao facto de uma menor vazão de gás proporcionar tempo suficiente para o carbono activado adsorver o metano perfeitamente.

4.2.3. Análise da concentração de flúor no filtro 8

No Gráfico 7 apresentam-se as concentrações de flúor em alumina retirada do filtro 8.

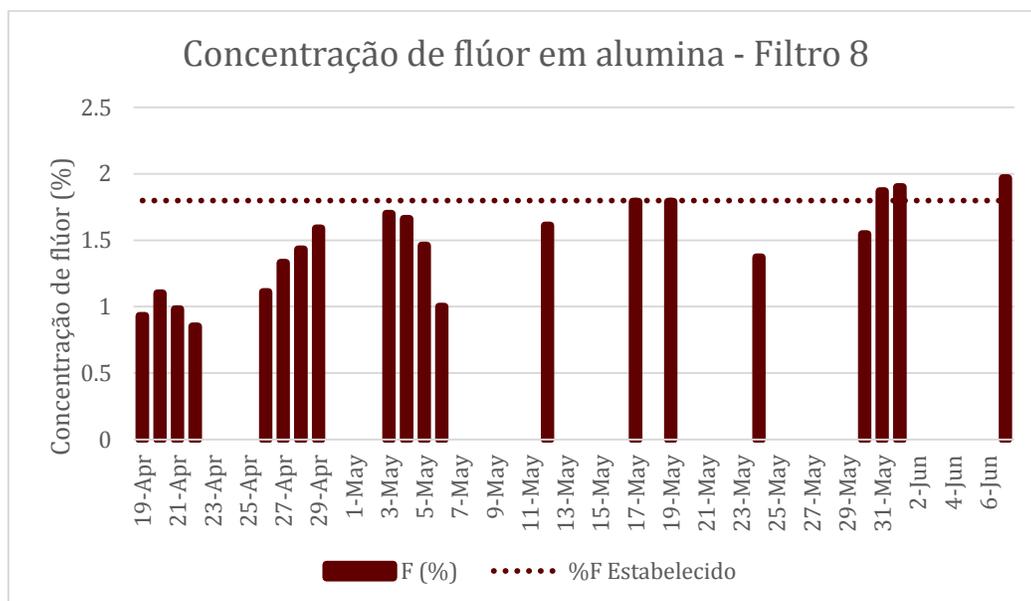


Gráfico 7: Concentração de flúor.

O filtro 8 teve o alarme de nível alto (*level high*) em diversas ocasiões. Nestas circunstâncias, abre-se uma válvula de drenagem para baixar o nível de material no interior do filtro. Porém, observou-se que se realizava a drenagem total do filtro (Figura 22). Isto não é recomendável e impacta diretamente na concentração de flúor na alumina, pois, ao drenar-se o filtro completamente, o *hopper* fica totalmente vazio, e não há material a ser recirculado. Assim sendo, a alumina fresca que entra no filtro tem tempo de contacto reduzido com o gás, pois não é recirculada e abandona o filtro pela conduta de drenagem, tendo contacto mínimo com o gás e, conseqüentemente, contendo menor quantidade de flúor.



Figura 21: Filtro 8 sem material de recirculação e válvula de drenagem aberta.

Foi possível reverter parcialmente esta situação ao efectuado um maior controlo durante a drenagem dos fitros e pela investigação das causas do enchimento indesejado do filtro, podendo estas ser a quantidade excessiva de adsorvente, obstruções nas saídas do filtro, entre outras.

4.2.4. Análise da concentração de flúor no filtro 13

Na Figura 25, encontram-se os resultados do percentual de flúor presente nas amostras de alumina retirada do filtro 13. Este filtro apresentou inicialmente, valores entre 0.85 e 1.41%, com valores de fluxo de gás abaixo do padrão, estando a operar na faixa dos 13-18 m³/s. Fez-se o primeiro ajuste da abertura das pás e os valores de flúor presente em alumina aumentaram, tendo sido possível atingir até 2.1% e registrando-se uma média de 1.61%.

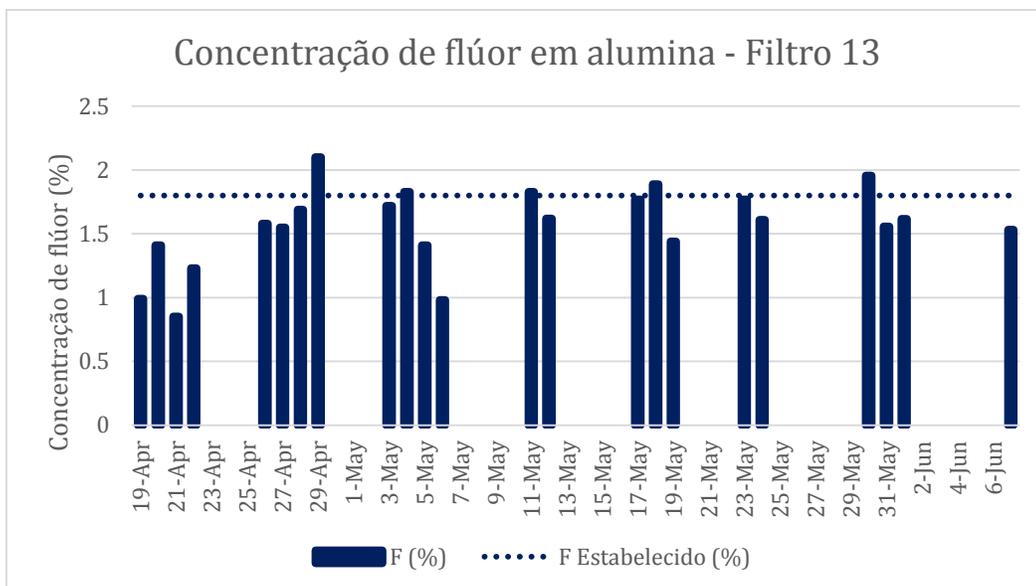


Gráfico 8: Concentração de flúor.

Em seguida, continuou-se com a amostragem e com o ajuste das pás e embora não apresente concentrações consistentemente acima de 1.8%, verificaram-se melhorias na performance deste filtro. A realização no global no filtro, influencia também na velocidade de formação do bolo de filtração e, conseqüentemente, na adsorção que ocorre na superfície de alumina, resultando na obtenção de valores relativamente abaixo de 1.8 % é esperada.

4.3. ANÁLISE DA CORRELAÇÃO LINEAR ENTRE CONCENTRAÇÃO DE FLÚOR E O FLUXO DE GÁS

Analisou-se as tendências de correlação linear entre a concentração de flúor e a vazão do gás para os quatro filtros seleccionados nesta análise. Para tal, utilizou-se o coeficiente de Pearson “r” que é mede o grau de relacionamento entre duas variáveis, medindo a direcção e o grau da relação linear patente entre estas.

O coeficiente de correlação de Pearson, varia de -1 a +1, sendo os sinais indicativos de uma relação positiva ou negativa e o valor uma sugestão da “força” da relação entre as variáveis. Papageorgiou (2022) citando Evans (1996), classificou os valores de correlação como: muito fraca (<0.20), fraca (0.20-0.39), moderada (0.40-0.59), forte (0.60-0.79) e muito forte (>0.8).

4.3.1. Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 4

O Gráfico 9 apresenta a correlação linear entre a concentração de flúor e o fluxo volumétrico de gás.

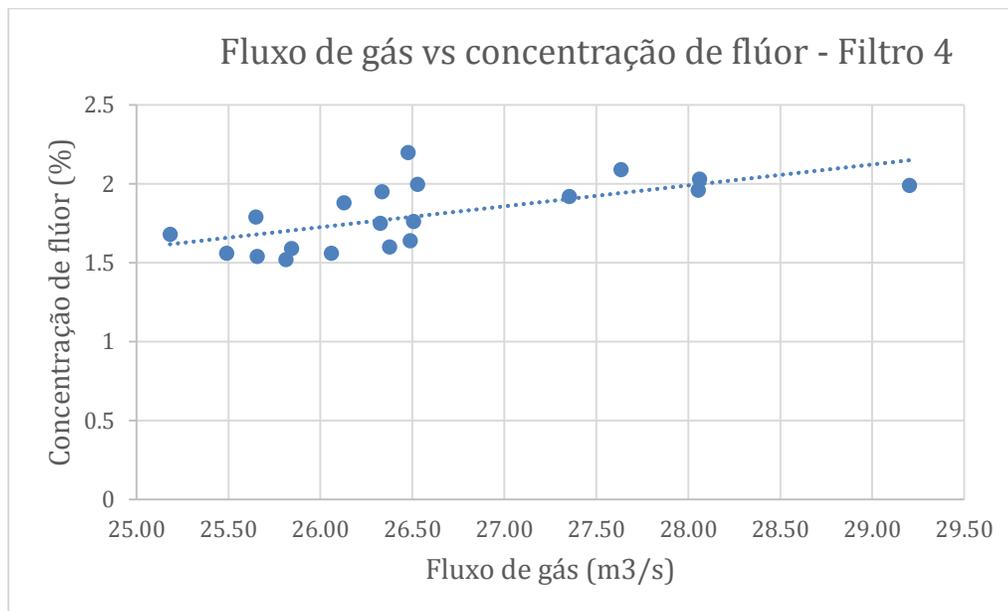


Gráfico 9: Correlação entre a concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 4.

Verificou-se uma correlação positiva moderada, sendo o coeficiente de Pearson $r=0.643$. Assim sendo, por este valor pertencer ao intervalo entre 0.6 e 0.79 referenciado por Papageorgiou (2022), pode classificar-se esta correlação como forte e positiva.

4.3.2. Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 6

A correlação linear entre a concentração de flúor e o fluxo volumétrico de gás para o filtro 6, apresenta-se no Gráfico 10.

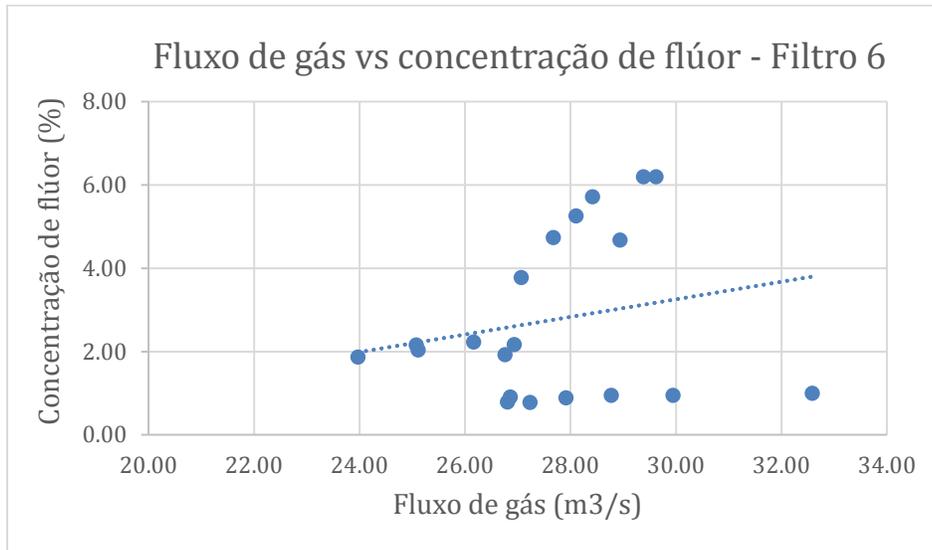


Gráfico 10: Correlação entre a concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 6.

Para este filtro observou-se $r=0.208$ (Gráfico 11), sugerindo uma correlação positiva fraca segundo Araújo et al. (2016). Este comportamento pode dever-se ao facto de ter havido manipulação de outra variável que foi a alumina fresca e, também, à ocorrência de fluxos de gás elevados e indesejáveis durante a paragem do filtro 4. A alteração do caudal de alimentação de alumina, ocasionou a ocorrência de fluxos de gás com valores aproximados, resultando em valores semelhantes de concentrações de flúor, influenciando na correlação entre as variáveis em estudo.

4.3.3. Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 8

Apresentou-se no Gráfico 11 a correlação linear entre a concentração de flúor e o fluxo volumétrico de gás para o filtro 8.

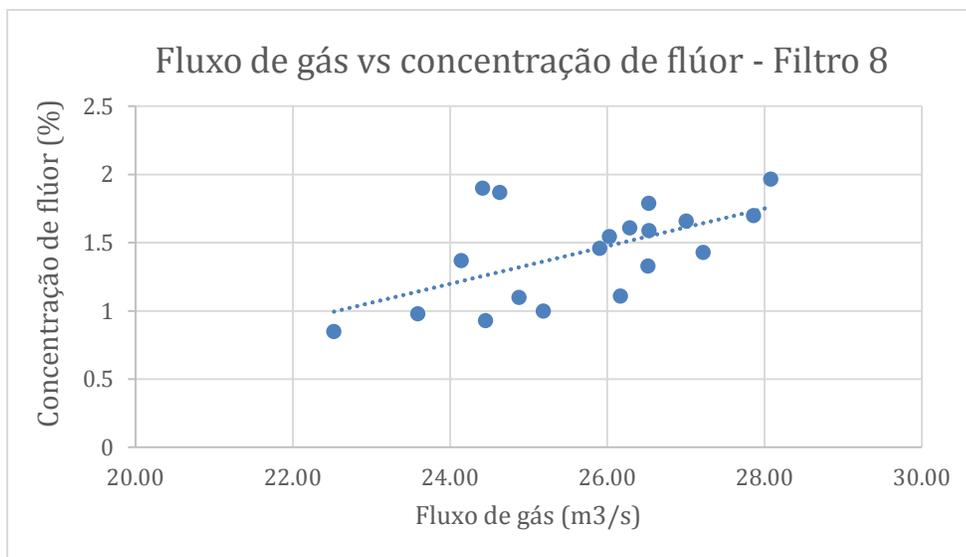


Gráfico 11: Correlação entre a concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 8.

Obteve-se como valor de coeficiente de correlação $r=0.581$ entre a concentração de flúor e o fluxo de gás e, segundo Ilieva (2017), trata-se de uma correlação positiva moderada.

Embora a drenagem e as interrupções no funcionamento normal do filtro tenham influenciado nos valores das variáveis em estudo, foi possível observar melhorias nos valores de concentração de flúor, pois com o aumento do fluxo de gás, verificou-se uma tendência crescente, embora não tão acentuada, nos valores de concentração.

4.3.4. Análise da correlação linear entre concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 13

Pode observar-se no Gráfico 12 a correlação linear entre a concentração de flúor e o fluxo volumétrico de gás para o filtro 13.

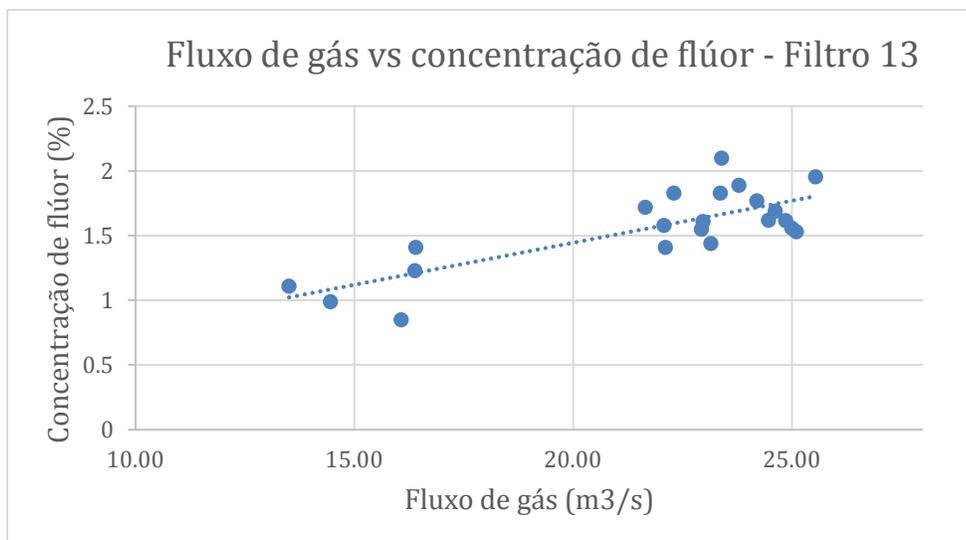


Gráfico 12: Correlação entre a concentração de flúor e o fluxo de gás no filtro 13.

Para o filtro 13, obteve-se um coeficiente de Pearson $r=0.787$, tratando-se assim de uma correlação positiva forte, de acordo com Antunes (2014). Foi possível observar que ao se aumentar o fluxo de entrada de gás, foi-se registando um aumento gradual do percentual de flúor. Isto corrobora com Gritti e Guiochon (2005), que explicam que o aumento do fluxo de gás é sistematicamente acompanhado por um ligeiro aumento da quantidade adsorvida.

Observou-se uma maior dispersão de dados para valores mais baixos de fluxo (>16.39 m³/s), evidenciando a razão do estabelecimento, pelo fabricante, de um maior valor de fluxo de gás (26 m³/s).

Por se tratar de um filtro “novo”, o filtro 13 manteve-se a operar a pressões diferenciais (*DP setpoint*) mais baixas em relação aos outros filtros, o que condiciona todos os outros parâmetros operacionais do mesmo. Assim sendo, este filtro apresentava condições operacionais próximas às condições de predefinição antes que as condições dinâmicas da planta impactassem sobre ele.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

5.1. CONCLUSÕES

O presente relatório teve como objectivo geral analisar o teor de flúor em filtros específicos de um dos centros de tratamento de gás da MOZAL. Analisando o fluxo de gás, a concentração de flúor em alumina e a possível correlação linear entre o fluxo de gás e a concentração de flúor em alumina, foi possível concluir que:

- O fluxo de gás que entra em um determinado filtro é influenciado pelo número de filtros operacionais dentro do CTG e pela proximidade em relação à filtros parados;
- A concentração de flúor em alumina é dependente da quantidade de alumina fresca (adsorvente) alimentada, do fluxo de gás (adsorvato), da quantidade de alumina fluorinada recirculada e da ocorrência de falhas no decorrer do funcionamento dos filtros. Ao aumentar-se o caudal de alimentação de adsorvente no filtro 6, numa determinada faixa de fluxo de gás, verificou-se uma redução no percentual de flúor presente em alumina. Fenómeno que poderá ser explicado pela quantidade de adsorvente em excesso que proporciona o aumento da área de adsorção disponível e a conseqüente redução da concentração do soluto. Além disso, a interrupção recorrente do fluxo de recirculação resulta na diminuição da concentração de flúor.
- Analisando a possibilidade de existência de uma correlação linear (nos filtros 4, 8 e 13) observou-se que o aumento gradual do fluxo de gás, impacta positivamente na quantidade de flúor em alumina, ou seja, o volume de gás que entra no filtro, tem um impacto na concentração de soluto presente no adsorvente. Com base no estudo realizado no filtro 6, foi possível concluir a existência de uma correlação fraca entre o fluxo de gás e a concentração de flúor, o que já era esperado, pois este parâmetro sofreu influência de outra variável, que foi o caudal de alimentação de alumina primária, que impactou sobre o sistema.

Foi possível observar que se trata de uma planta dinâmica e, assim sendo, o controlo dos parâmetros do processo torna-se prioritário, de modo a manter a planta operacional e as variáveis dentro dos parâmetros de controlo. É importante referir que a colheita de amostras foi realizada de forma manual e, com isto, é natural que a haja variação nos resultados das análises. Porém, o teste de verificação de homogeneidade de resultados de ensaios paralelos, R, foi realizado, de modo a filtrar os valores a serem rejeitados.

5.2. RECOMENDAÇÕES

O desenvolvimento do presente estudo foi feito desconsiderando alguns factores que influenciam na adsorção de fluoretos em alumina, tais como a concentração de fluoreto no gás de entrada e as emissões de fluoreto presente na chaminé. Assim:

- Recomenda-se que se evite aumentar excessivamente o caudal de alumina primária e que se garanta a existência contínua do fluxo de recirculação pois estes factores impactam na concentração de flúor presente em alumina;
- Recomenda-se que se realize uma análise da concentração de fluoreto no gás de entrada pois isto possibilitaria uma melhor avaliação do comportamento dos dados de adsorção e a sua adequação à isothermas de adsorção;
- Recomenda-se também que em alguns dias de realização de análises da quantidade de flúor em alumina presente em cada filtro, faça-se coincidir as análises da quantidade de flúor à entrada de gás ou da chaminé, para que se possa realizar um balanço de massa conciso;
- Recomenda-se que se trabalhe com limites de especificação para a concentração de flúor em alumina, no lugar de se trabalhar com um valor fixo estabelecido;
- Por fim, recomenda-se que com devida planificação, realize-se a amostragem do gás de entrada do lado Sul.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Adam, H. (2004). Improved HF monitoring in Primary Aluminium Smelters with Laser Gas Detectors. *APT ALUMINIUM - Process & Product Technology*, p. 1-3.
2. Alhamid, M., Nasruddin, Senoadi, Perdana, M., Ratiko (2015). Effect of methane gas flow rate on adsorption capacity and temperature distribution of activated carbon. *International Journal of Technology*, vol. 6, n. 4, p. 336-345.
3. Antunes, L. (2014). Prospecção geoquímica de metais no grupo Serra Geral em Entre-Ijuís e Braga, Rio Grande do Sul, Brasil. Trabalho de Conclusão do Curso (Bacharel em Geologia), Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
4. Araujo, R., Caran, G., De Souza (2016). Orientação temática e coeficiente de correlação para análise comparativa entre dados altmétricos e citações: uma análise da revista DataGramZero, v.22, n. 3, p. 184-200.
5. Balomenos, E., Panias, D., Paspaliaris, I., Friedrich, B., Jaroni, B., Steinfeld, A., Vishnevsky, I. (2011). Carbothermic Reduction of Alumina: A Review of Developed Processes and Novel Concepts em “The 6th European Metallurgical Conference EMC”, Duesseldorf, p. 729-743.
6. Cardoso, J., Carvalho, P., Fonseca, P., Da Silva, M., & Rocio, M. (2015). A indústria do alumínio: estrutura e tendências. *BNDES Setorial*, n. 33, p 43-88.
7. Coulson, J. M., & Richardson, J. (2002). *Chemical Engineering: Particle Technology and Separation Processes (vol. II)*, 5th ed., Butterworth Heinemann, London.
8. Da Silva, K. (2022). Modificação das propriedades da alumina SGA em decorrência do processo de tratamento de gases a seco. Trabalho de Conclusão do Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais, Blumenau, Santa Catarina.
9. De Souza, L. (2007). Estudo de adsorção de fluoreto de hidrogênio num reator de tratamento de gases no processo industrial de eletrolise do alumínio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

10. Donoghue, A., Frisch, N., Olney, D. (2014). Bauxite Mining and Alumina Refining: Process Description and Occupational Health Risks. *JOEM*, vol. 56, n.5S, p. 12-17.
11. Filho, D., Júnior J. (2009). Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). *Revista Política Hoje*, vol.18, n.1, p.115-146.
12. Frank, W., Haupin, W., Vogt, H., Bruno, M., Thonstad, J., Dawless, R., Kvande, H., Taiwo, O. (2012). Aluminum. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 2, p. 484-519.
13. Furumoto, K., Narita, T., Fukasawa, T., Ishigami, T., Kuo, H., Huang, A., & Fukui, K. (2021). Influence of pulse-jet cleaning interval on performance of compact dust collector with pleated filter. *Separation and Purification Technology*, vol. 279, n.119688, p. 1-9.
14. Geankoplis. (1993). *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd ed., Prentice-Hall, New Jersey.
15. Gritti, F., Guiochon, G. (2005). Effect of the flow rate on the measurement of adsorption data by dynamic frontal analysis. *Journal of Chromatography A*, vol. 1069, n. 1, p. 31-42.
16. Gusberti, V., Severo, D., Welch, B., Skyllas-Kazacos, M. (2011). Modelling the aluminium smelting cell mass and energy balance – A tool based on the 1st law of thermodynamics em “The Australian Aluminium Smelting Technology Conference”, Sydney, p. 1-23.
17. Halmann, M., & Steinfelds, A. (2007). Carbothermal reduction of alumina: Thermochemical equilibrium calculations and experimental investigation. *ENERGY*, vol. 32, n.1, p. 2420-2427.
18. Haverkamp, R. G., Metson, J. B., Hyland, M. M., & Welch, B. J. (1992). Adsorption of Hydrogen Fluoride on Alumina. *Surface and interface analysis*, vol.19, p. 139-144.
19. Hyland, M., Patterson, E., Stevens-McFadden, F., & Welch, B. (2001). Aluminium fluoride consumption and control in smelting cells. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. 30, p. 404-414.
20. Ilieva S. (2017). Indicated preference vs. Actual behaviour: Correlation and Prediction ability of Factors within Distributed Events. Tilburg University, Tilburg.

21. Kvande, H. (2011). Production of primary aluminium. *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, p. 49-69.
22. Kvande, H. (2014). The Aluminium Smelting Process. *JOEM*, vol. 56, n. 5S, p. 2-4.
23. Lindsay, S., Dando, N. (2013). Dry scrubbing for modern pre-bake cells. *Light Metals*, p. 981-986.
24. McCabe, W., Smith, J., Harriott, P. (1993). Unit Operations of Chemical Engineering, 5th ed., McGraw-Hill, New York.
25. McLean, E. O. (1965). Aluminium em Methods of Soil Analysis: Part 1, Physical and Mineralogical Properties, Madison, p. 978-998.
26. Nascimento-Dias, B., Oliveira, D., Dos Anjos, M. (2017). A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, n.4, p.1-6.
27. Osen, K., Fellicia, D., Rosenkilde, C., Sommerseth, C., Kjos, O. (2020). The Rate of HF Formation During Addition of Alumina to NaF-AlF₃ Melts. *Light Metals*, p. 672-679.
28. Papageorgiou, S. N. (2022). On correlation coefficients and their interpretation. *Journal of Orthodontics*, vol. 40, n. 3., p. 359-361.
29. Patterson, E. (2001). Fluoride Emissions from Aluminium Electrolysis Cells. PhD thesis (PhD in Chemical Engineering) – Chemical Engineering, University of Auckland.
30. Rhamdhani, M. A., Dewan, M. A., Brooks, G. A., Monaghan, B. J., & Prentice, L. (2012). Alternative Al production methods: Part 1 - a review of indirect carbothermal routes. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, vol. 122, n. 2, p. 87-104.
31. Roque-Malherbe, R. (2007). General Introduction to Adsorption in Solids. In Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials em Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, CRC Press, Gurabo, p. 39-55.
32. Safarian, J., & Kolbeinsen, L. (2016). Sustainability in alumina production from bauxite – em “Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition”, Kongoli, F (ed.), vol. 5, p. 75-82.

33. Santos, E., Gama, E., França, R., Souza, S., & Matos, R. (2013). Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. *Enciclopédia biosfera*, v.9, n.17, p. 3413-3432.
34. Silva, A. (2020). Análise da redução eletrolítica e de suas emissões poluentes em uma fábrica de alumínio primário na cidade histórica de ouro preto. *Revista de Engenharia e Tecnologia*, vol. 12, n. 3, p.176-192.
35. Silveira, B., Vasconcelos, P., Souza, R., & Rodrigues, L. (2006). Lavagem a seco de efluentes gasosos com alumina para remoção de dióxido de enxofre - em “XII SIMPEP”, Bauru.
36. Tambaria, T., Sugai, Y., & Nguete, R. (2022). Adsorption Factors in Enhanced Coal Bed Methane Recovery: A Review. *MDPI*, vol.3, p.1-21.
37. Tieni, E. (2005). Filtração de gases: estudo do fenômeno da limpeza por blocos, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
38. Tjahyono, N., Gao, Y., Wong, D., Zhang, W., & Taylor, M. (2011). Fluoride emissions management guide (FEMG) for aluminium smelters. *Light Metals*, p.301-306.
39. Treybal, R. (1981). Mass-Transfer Operation, 3rd ed., McGraw-Hill, New York.
40. Vasconcelos, P., & Mesquita, A. (2011). Minimum and Full Fluidization Velocity for Alumina Used in the Aluminum Smelter. *INTECH*, vol. 3, n. 4, p. 7-13.
41. William, F., Warren, H., Helmut, V., Marshall, B., Thonstad, J., Dawless, R., Kvande, H., Taiwo, O. (2012). Aluminium. *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, p. 483-515.
42. Zhonglin, Y., Guobao, W., Liqiang, Z., & Xiaotao, L. (2017). Progress in Research and Development of Alumina Production Technology for Low Grade Bauxite in China – em “35th International ICSOBA Conference”, Hamburg, p. 289-299.

ANEXOS

ANEXO 1 - Eficiência do CTG 1

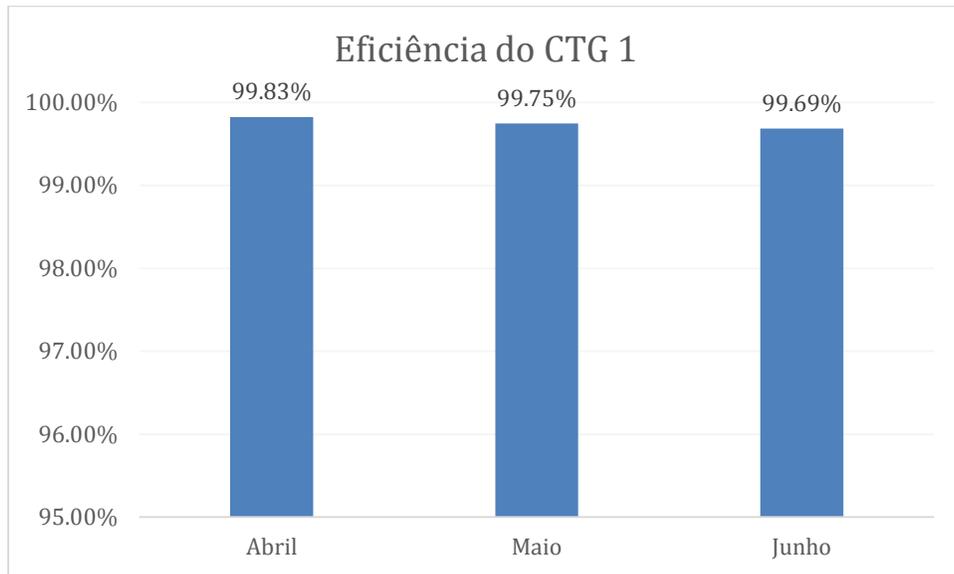


Gráfico A1-1: Eficiência do CTG 1 durante o período de realização do estudo.

ANEXO 2 - Cálculo do fluxo volumétrico

| Date | Filter | dP1 | dP2 | dP3 | dP4 | dP5 | Stat Pres | Temp | Pt | Ideal flow rate | Real flow rate |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|----------|-----------------|----------------|
| 18-Apr | 4 | 651 | 572 | 450 | | | -1281.1 | 113.8 | 1838.767 | 36.15796559 | 25.84263163 |
| 19-Apr | 4 | 665 | 595 | 617 | | | -1349 | 95.5 | 1974.667 | 37.3697348 | 28.0536284 |
| 20-Apr | 4 | 631 | 607 | 536.5 | 701.5 | 738 | -1285 | 125 | 1927.8 | 39.37718154 | 27.35251583 |
| 21-Apr | 4 | 717.5 | 709.5 | 570 | 651.5 | 674.5 | -1339 | 118.2 | 2003.6 | 39.68537629 | 28.06053017 |
| 22-Apr | 4 | 695.5 | 648 | 511.5 | 558.5 | 389.5 | -1364 | 127 | 1924.6 | 36.85145008 | 25.48968976 |
| 25-Apr | 4 | 674.5 | 670.5 | 505 | 570 | 619 | -1105 | 132.3 | 1712.8 | 38.67364132 | 26.33368696 |
| 26-Apr | 4 | 786.5 | 723.5 | 534.5 | 584 | 647 | -1362 | 124.7 | 2017.1 | 39.72225214 | 27.63374677 |
| 3-May | 4 | 662.5 | 653 | 485 | 548.5 | 557 | -1442 | 122 | 2023.2 | 37.27301404 | 26.12745633 |
| 4-May | 4 | 611.5 | 644 | 497.5 | 534 | 528.5 | -1439 | 119.1 | 2002.1 | 36.5536447 | 25.81195379 |
| 5-May | 4 | 645 | 664.5 | 489 | 556.5 | 502 | -1371 | 109 | 1942.4 | 36.35674859 | 26.33426715 |
| 6-May | 4 | 646 | 623 | 462 | 516 | 539.5 | -1356 | 119.7 | 1913.3 | 36.40742211 | 25.64868784 |
| 9-May | 4 | 664.5 | 709.5 | 530 | 621.5 | 544 | -1552 | 129.6 | 2165.9 | 38.65329827 | 26.6119754 |
| 11-May | 4 | 770 | 806.5 | 624.5 | 666 | 680 | -1534 | 113.3 | 2243.4 | 40.70491 | 29.20185386 |
| 12-May | 4 | 638.5 | 661 | 506 | 531.5 | 551 | -1359 | 121.3 | 1936.6 | 37.13946073 | 26.05899299 |
| 18-May | 4 | 611 | 609.5 | 471 | 521.5 | 533 | -1370 | 128.5 | 1919.2 | 36.54209069 | 25.18275123 |
| 19-May | 4 | 660.5 | 683 | 510.5 | 559.5 | 550.5 | -1436 | 122.5 | 2023.2 | 37.60445752 | 26.32492828 |
| 23-May | 4 | 647 | 692.5 | 470.5 | 396.5 | 574 | -1452 | 119 | 2008.1 | 36.31880198 | 25.65590972 |
| 24-May | 4 | 652 | 645 | 501 | 560 | 572 | -1405 | 120 | 1991 | 37.449803 | 26.37547623 |
| 30-May | 4 | 623 | 617 | 566 | 551 | 612 | -1442 | 120 | 2035.8 | 37.57937338 | 26.47626364 |
| 31-May | 4 | 566 | 622 | 563 | 679 | 542 | -1396 | 118.7 | 1990.4 | 37.54452105 | 26.52761893 |
| 1-Jun | 4 | 600 | 625 | 597 | 598 | 537 | -1431 | 117.5 | 2022.4 | 37.38587812 | 26.50573016 |
| 2-Jun | 4 | 609 | 580 | 559 | 566 | 621 | -1464 | 121.2 | 2051 | 37.41657593 | 26.28694385 |
| 7-Jun | 4 | 611 | 621 | 586 | 576 | 536 | -1441 | 114.5 | 2027 | 37.06977387 | 26.48766757 |

Figura A2-1: Dados de medição de temperatura, pressões e cálculo do fluxo volumétrico para o filtro 4.

| Date | Filter | dP1 | dP2 | dP3 | dP4 | dP5 | Stat Pres | Temp | Pt | Flow rate | Real flow rate |
|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|----------|------------|----------------|
| 18-Apr | 6 | 768.5 | 685.5 | 719.5 | | | -1488 | 116.5 | 2212.5 | 41.3151098 | 29.38295811 |
| 19-Apr | 6 | 716 | 669 | 792 | | | -1409 | 110.6 | 2134.667 | 41.0497758 | 29.62050259 |
| 20-Apr | 6 | 679 | 648 | 631.5 | 790.5 | 757.5 | -1463 | 130 | 2164.3 | 41.3516874 | 28.41689618 |
| 21-Apr | 6 | 625.5 | 779 | 653.5 | 685.5 | 677.5 | -1314 | 128.4 | 1998.2 | 40.7928468 | 28.10380304 |
| 22-Apr | 6 | 726.5 | 728.5 | 584 | 625 | 598.5 | -1469 | 122.4 | 2121.5 | 39.5079694 | 27.67335694 |
| 25-Apr | 6 | 598 | 605.5 | 530 | 503 | 517.5 | -1178 | 129.9 | 1728.8 | 36.6933457 | 25.15200765 |
| 27-Apr | 6 | 929 | 872.5 | 766.5 | 772 | 783.5 | -1817 | 88.7 | 2641.7 | 42.4096296 | 32.58348654 |
| 28-Apr | 6 | 799.5 | 797 | 705 | 710 | 714.5 | -1599 | 113.2 | 2344.2 | 41.7007851 | 29.94295466 |
| 29-Apr | 6 | 796 | 735.5 | 633 | 642.5 | 677.5 | -1608 | 118.2 | 2304.9 | 40.5851674 | 28.77194098 |
| 3-May | 6 | 654 | 678.5 | 555 | 582.5 | 611 | -1511 | 123.6 | 2127.2 | 38.4436501 | 26.85734736 |
| 4-May | 6 | 676.5 | 711 | 622.5 | 646.5 | 631 | -1623 | 119.2 | 2280.5 | 39.4686905 | 27.91316464 |
| 5-May | 6 | 675.5 | 667 | 554.5 | 570.5 | 610 | -1528 | 112.4 | 2143.5 | 37.8722758 | 27.23157068 |
| 6-May | 6 | 673.5 | 663.5 | 548.5 | 564.5 | 587 | -1514 | 119.5 | 2121.4 | 37.9697995 | 26.80417977 |
| 9-May | 6 | 663.5 | 707.5 | 594.5 | 608.5 | 601 | -1575 | 128.7 | 2210 | 39.2635978 | 27.09877571 |
| 11-May | 6 | 779 | 796 | 645.5 | 670 | 661.5 | -1552 | 121 | 2262.4 | 41.1339526 | 28.93800234 |
| 12-May | 6 | 546 | 606.5 | 499.5 | 526.5 | 498.5 | -1401 | 120.8 | 1936.4 | 35.7270249 | 25.11004856 |
| 18-May | 6 | 522 | 571.5 | 483 | 498 | 416 | -1330 | 128.8 | 1828.1 | 34.8203542 | 23.96897126 |
| 19-May | 6 | 575 | 672 | 538.5 | 546 | 582 | -1497 | 122.2 | 2079.7 | 37.3205431 | 26.1615277 |
| 23-May | 6 | 626 | 661.5 | 598.5 | 595 | 608.5 | -1453 | 118.4 | 2070.9 | 38.2542268 | 27.06479889 |
| 24-May | 6 | 541.5 | 596.5 | 487 | 504 | 535 | -1476 | 120.3 | 2008.8 | 35.6045428 | 25.07407039 |
| 30-May | 6 | 679 | 703 | 614 | 560 | 578 | -1539 | 121.6 | 2165.8 | 38.6697471 | 27.15962029 |
| 31-May | 6 | 643 | 671 | 570.5 | 572 | 579.5 | -1426 | 120.4 | 2033.2 | 38.0233198 | 26.75763767 |
| 1-Jun | 6 | 644 | 655 | 601.5 | 572.5 | 587.5 | -1517 | 118.8 | 2129.1 | 38.0818598 | 26.93210303 |
| 2-Jun | 6 | 599 | 697 | 609 | 554 | 515 | -1445 | 122.8 | 2039.8 | 37.7441977 | 26.40503816 |

Figura A2-2: Dados de medição de temperatura, pressões e cálculo do fluxo volumétrico para o filtro 6.

| Date | Filter | dP1 | dP2 | dP3 | dP4 | dP5 | Stat Pres | Temp | Pt | Flow rate | Real flow rate |
|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-----------|-------|---------|-----------|----------------|
| 18-Apr | 8 | 591.5 | 516.5 | 523 | | | -1182 | 112.5 | 1725.67 | 35.6584 | 25.54682659 |
| 19-Apr | 8 | 484 | 440 | 582 | | | -1171 | 115.5 | 1673 | 34.3996 | 24.4520819 |
| 20-Apr | 8 | 475 | 497 | 485.5 | 567 | 576.5 | -1058 | 115.5 | 1578.2 | 35.037 | 24.8776655 |
| 21-Apr | 8 | 464.5 | 503.5 | 459.5 | 482.5 | 502 | -1173 | 128.1 | 1655.4 | 34.2635 | 23.5907121 |
| 22-Apr | 8 | 460.5 | 470.5 | 409.5 | 469 | 334.5 | -1134 | 118 | 1562.8 | 31.9007 | 22.52268186 |
| 25-Apr | 8 | 400.5 | 427 | 375 | 394 | 355 | -1187 | 126 | 1577.3 | 30.7368 | 21.2767954 |
| 26-Apr | 8 | 576 | 602 | 523.5 | 618 | 561 | -1511 | 117.6 | 2087.1 | 36.8895 | 26.16745236 |
| 27-Apr | 8 | 624 | 589.5 | 532 | 606 | 521.5 | -1739 | 107.2 | 2313.6 | 36.3074 | 26.51772654 |
| 28-Apr | 8 | 706.5 | 723 | 608.5 | 688.5 | 326.5 | -1886 | 111 | 2496.6 | 37.5873 | 27.2196049 |
| 29-Apr | 8 | 678.5 | 647.5 | 584 | 561 | 505.5 | -1737 | 120.5 | 2332.3 | 37.5968 | 26.53083338 |
| 3-May | 8 | 651.5 | 670.5 | 587 | 651.5 | 634.5 | -1487 | 109.1 | 2126 | 38.4306 | 27.86056056 |
| 4-May | 8 | 602.5 | 708 | 618 | 667 | 448.5 | -1648 | 115.1 | 2256.8 | 37.7753 | 27.00431837 |
| 5-May | 8 | 552 | 635.5 | 547.5 | 611.5 | 480 | -1531 | 118.2 | 2096.3 | 36.5666 | 25.90364749 |
| 6-May | 8 | 420 | 634.5 | 530.5 | 618 | 485 | -1476 | 120.3 | 2013.6 | 35.7646 | 25.18676341 |
| 11-May | 8 | 646 | 538.79 | 584.5 | 636 | 475 | -1798 | 120.2 | 2374.06 | 36.9592 | 26.11621031 |
| 12-May | 8 | 566.5 | 642 | 579.5 | 580 | 517 | -1543 | 114.8 | 2120 | 36.78 | 26.28634409 |
| 18-May | 8 | 479.5 | 570 | 502.5 | 538.5 | 476 | -1540 | 125 | 2053.3 | 35.1442 | 24.47281615 |
| 19-May | 8 | 597 | 651.5 | 559 | 620 | 559 | -1680 | 121.7 | 2277.3 | 37.7277 | 26.52759532 |
| 24-May | 8 | 539.5 | 495.5 | 489.5 | 493 | 475 | -1553 | 124.2 | 2051.5 | 34.5968 | 24.14322346 |
| 30-May | 8 | 691 | 628 | 508 | 478 | 551 | -1524 | 118.5 | 2095.2 | 36.7722 | 26.02760991 |
| 31-May | 8 | 518.5 | 556.5 | 489 | 540 | 455.5 | -1492 | 118.6 | 2003.9 | 34.821 | 24.63256987 |
| 1-Jun | 8 | 532.5 | 531 | 477 | 545 | 421.5 | -1482 | 117.4 | 1983.4 | 34.4109 | 24.41488257 |
| 2-Jun | 8 | 697 | 623 | 496 | 456 | 544 | -1536 | 115.7 | 2099.2 | 36.3809 | 25.93913325 |
| 7-Jun | 8 | 790 | 707 | 613 | 516 | 613 | -1743 | 109.3 | 2390.8 | 38.6563 | 28.07930043 |
| 9-Jun | 8 | 776 | 752 | 642 | 536 | 616 | -1738 | 110.7 | 2402.4 | 39.2211 | 28.3841791 |

Figura A2-3: Dados de medição de temperatura, pressões e cálculo do fluxo volumétrico para o filtro 8.

| Date | Filter | dP1 | dP2 | dP3 | dP4 | dP5 | Stat Pres | Temp | Pt | Flow rate | Real flow rate |
|--------|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|--------|----------|------------|----------------|
| 18-Apr | 13 | 202 | 111 | 144 | | | -750 | 111.8 | 902.3333 | 18.8979768 | 13.50658859 |
| 19-Apr | 13 | 206 | 176 | 148 | | | -732 | 116.5 | 908.6667 | 20.4771561 | 14.4560956 |
| 20-Apr | 13 | 234 | 265 | 250 | 194 | 205 | -720 | 120 | 949.6 | 23.4501893 | 16.40557921 |
| 21-Apr | 13 | 249 | 217 | 225 | 222 | 217 | -765 | 130.2 | 991 | 23.560412 | 16.07280205 |
| 22-Apr | 13 | 250 | 222 | 220 | 233 | 216 | -862 | 119.1 | 1090.2 | 23.3355702 | 16.38563437 |
| 25-Apr | 13 | 270 | 239 | 286 | 322 | 294 | -881 | 128.6 | 1163.2 | 26.2601476 | 18.00635818 |
| 26-Apr | 13 | 366 | 393 | 406 | 440 | 430 | -1184 | 113.4 | 1591 | 30.8883541 | 22.07830255 |
| 27-Apr | 13 | 436 | 391 | 420 | 458 | 421 | -1303 | 101.5 | 1728.2 | 31.0634443 | 22.93557782 |
| 28-Apr | 14 | 457 | 459 | 499 | 506 | 526 | -1480 | 101.7 | 1969.4 | 33.3063247 | 24.6208641 |
| 29-Apr | 15 | 506 | 445 | 431 | 467 | 456 | -1377 | 117.5 | 1838 | 33.016538 | 23.39566695 |
| 3-May | 13 | 478 | 545 | 409 | 480 | 477 | -1332 | 199.3 | 1809.8 | 36.9741129 | 21.65281775 |
| 4-May | 13 | 422 | 441 | 434 | 496 | 493 | -1337 | 115.1 | 1794.2 | 32.7853688 | 23.3664204 |
| 5-May | 13 | 339 | 381 | 405 | 456 | 463 | -1384 | 114.72 | 1792.8 | 30.979207 | 22.11091058 |
| 6-May | 14 | 42 | 31 | 71 | 147 | 122 | -833 | 107.3 | 915.6 | 13.8285612 | 10.00850218 |
| 9-May | 13 | 388 | 494 | 463 | 504 | 349 | -1361 | 123.7 | 1800.6 | 32.4985755 | 22.66519168 |
| 11-May | 13 | 466 | 448 | 480 | 463 | 244 | -1428 | 118.8 | 1848.2 | 31.5662496 | 22.30483936 |
| 12-May | 13 | 540 | 570 | 551 | 560 | 299 | -1480 | 117.7 | 1984 | 34.5135678 | 24.46846457 |
| 18-May | 13 | 381 | 575 | 559 | 627 | 258 | -1593 | 121 | 2073 | 33.8051652 | 23.79163087 |
| 19-May | 13 | 368 | 451 | 496 | 549 | 414 | -1411 | 121.3 | 1866.6 | 32.9764516 | 23.14972475 |
| 23-May | 13 | 207 | 519 | 587 | 588 | 540 | -1468 | 113.8 | 1956.2 | 33.8002842 | 24.20156561 |
| 24-May | 13 | 311 | 486 | 489 | 552 | 420 | -1424 | 124 | 1875.6 | 32.9415037 | 22.97082279 |
| 30-May | 13 | 432 | 556 | 605 | 621 | 542 | -1544 | 119.3 | 2095.2 | 36.1560935 | 25.54428468 |
| 31-May | 13 | 444 | 547 | 551 | 603 | 498 | -1525 | 119.6 | 2053.6 | 35.4239169 | 25.00325879 |
| 1-Jun | 13 | 424 | 552 | 551 | 641 | 442 | -1616 | 119.5 | 2138 | 35.1820298 | 24.86083142 |
| 2-Jun | 13 | 395 | 663 | 546 | 646 | 300 | -1637 | 115.2 | 2147 | 34.580747 | 24.71165566 |
| 7-Jun | 13 | 594 | 635 | 627 | 661 | 101 | -1640 | 113.2 | 2163.6 | 34.9479047 | 25.10409284 |
| 8-Jun | 13 | 390 | 632 | 611 | 655 | 359 | -1788 | 108.7 | 2317.4 | 34.9105217 | 25.40935471 |

Figura A2-4: Dados de medição de temperatura, pressões e cálculo do fluxo volumétrico para o filtro 13.

ANEXO 3 - Concentrações de flúor em amostras de alumina e fluxo volumétrico calculado

Tabela A3-1: Resultados das análises laboratoriais referentes ao percentual de flúor e fluxo volumétrico obtido para os filtros 4 e 6.

| Date | Filter 4 | | Date | Filter 6 | |
|--------|----------|-----------------|--------|----------|-----------------|
| | %F4 | Gas flow rate 4 | | %F6 | Gas flow rate 6 |
| 18-Apr | 1.59 | 25.84 | 18-Apr | 6.2 | 29.38 |
| 19-Apr | 1.96 | 28.05 | 19-Apr | 6.2 | 29.62 |
| 20-Apr | 1.92 | 27.35 | 20-Apr | 5.72 | 28.42 |
| 21-Apr | 2.03 | 28.06 | 21-Apr | 5.26 | 28.10 |
| 22-Apr | 1.56 | 25.49 | 22-Apr | 4.74 | 27.67 |
| 25-Apr | | 26.33 | 25-Apr | | 25.15 |
| 26-Apr | 2.09 | 27.63 | 26-Apr | | |
| 27-Apr | | | 27-Apr | 1 | 32.58 |
| 28-Apr | | | 28-Apr | 0.95 | 29.94 |
| 29-Apr | | | 29-Apr | 0.95 | 28.77 |
| 3-May | 1.88 | 26.13 | 3-May | 0.91 | 26.86 |
| 4-May | 1.52 | 25.81 | 4-May | 0.89 | 27.91 |
| 5-May | 1.95 | 26.33 | 5-May | 0.78 | 27.23 |
| 6-May | 1.79 | 25.65 | 6-May | 0.79 | 26.80 |
| 9-May | | 26.61 | 9-May | | 27.10 |
| 11-May | 1.99 | 29.20 | 11-May | 4.68 | 28.94 |
| 12-May | 1.56 | 26.06 | 12-May | 2.04 | 25.11 |
| 17-May | 1.78 | | 17-May | 1.89 | |
| 18-May | 1.68 | 25.18 | 18-May | 1.87 | 23.97 |
| 19-May | 1.75 | 26.32 | 19-May | 2.23 | 26.16 |
| 23-May | 1.54 | 25.66 | 23-May | 3.78 | 27.06 |
| 24-May | 1.6 | 26.38 | 24-May | 2.16 | 25.07 |
| 27-May | | | 27-May | | |
| 30-May | 2.20 | 26.48 | 30-May | | 27.16 |
| 31-May | 2.00 | 26.53 | 31-May | 1.93 | 26.76 |
| 1-Jun | 1.76 | 26.51 | 1-Jun | 2.17 | 26.93 |
| 7-Jun | 1.64 | 26.49 | 7-Jun | | |

Tabela A3-2: Resultados das análises laboratoriais referentes ao percentual de flúor e fluxo volumétrico obtido para os filtros 8 e 13.

| Date | Filter 8 | | Date | Filter 13 | |
|--------|----------|-----------------|--------|-----------|------------------|
| | %F8 | Gas flow rate 8 | | %F13 | Gas flow rate 13 |
| 18-Apr | | 25.55 | 18-Apr | 1.11 | 13.51 |
| 19-Apr | 0.93 | 24.45 | 19-Apr | 0.99 | 14.46 |
| 20-Apr | 1.1 | 24.88 | 20-Apr | 1.41 | 16.41 |
| 21-Apr | 0.98 | 23.59 | 21-Apr | 0.85 | 16.07 |
| 22-Apr | 0.85 | 22.52 | 22-Apr | 1.23 | 16.39 |
| 25-Apr | | 21.28 | 25-Apr | | 18.01 |
| 26-Apr | 1.11 | 26.17 | 26-Apr | 1.58 | 22.08 |
| 27-Apr | 1.33 | 26.52 | 27-Apr | 1.55 | 22.94 |
| 28-Apr | 1.43 | 27.22 | 28-Apr | 1.69 | 24.62 |
| 29-Apr | 1.59 | 26.53 | 29-Apr | 2.1 | 23.40 |
| 3-May | 1.7 | 27.86 | 3-May | 1.72 | 21.65 |
| 4-May | 1.66 | 27.00 | 4-May | 1.83 | 23.37 |
| 5-May | 1.46 | 25.90 | 5-May | 1.41 | 22.11 |
| 6-May | 1 | 25.19 | 6-May | 0.98 | |
| 9-May | | | 9-May | | 22.67 |
| 11-May | | 26.12 | 11-May | 1.83 | 22.30 |
| 12-May | 1.61 | 26.29 | 12-May | 1.62 | 24.47 |
| 17-May | 1.79 | | 17-May | 1.77 | |
| 18-May | | 24.47 | 18-May | 1.89 | 23.79 |
| 19-May | 1.79 | 26.53 | 19-May | 1.44 | 23.15 |
| 23-May | | | 23-May | 1.77 | 24.20 |
| 24-May | 1.37 | 24.14 | 24-May | 1.61 | 22.97 |
| 27-May | | | 27-May | | |
| 30-May | 1.55 | 26.03 | 30-May | 1.96 | 25.54 |
| 31-May | 1.87 | 24.63 | 31-May | 1.56 | 25.00 |
| 1-Jun | 1.90 | 24.41 | 1-Jun | 1.62 | 24.86 |
| 7-Jun | 1.97 | 28.08 | 7-Jun | 1.53 | 25.10 |

ANEXO 4 - Critério R para homogeneidade de ensaios paralelos

| | | W1 | W2 | | |
|--------------------------|--------|----------|----------|--|---------------|
| Fluorination levels | | | | | Gas flow rate |
| Numero de ensaios | n= | 10 | 11 | | 22 |
| Media aritmetica | ave= | 1.85 | 1.75 | | 26.55 |
| Valor duvidoso | xd= | 1.52 | 2.20 | | 29.2 |
| Desvio medio quadrado | S= | 0.21 | 0.20 | | 0.967412857 |
| Nivel de fiabilidade | alpha= | 0.05 | 0.05 | | 0.05 |
| Graus de liberdade | f=n-2 | 8 | 9 | | 20 |
| Valor do crit. calculado | Rc | 1.484047 | 2.169191 | | 2.676378317 |
| Valor do crit. Tabelado | Rt | 2.41 | 2.52 | | 2.78 |
| Comment | Rc<Rt | Pertence | Pertence | | Pertence |

Figura A4-1: Verificação do valor duvidoso presente nas amostras de alumina e nos fluxos volumétricos para o filtro 4.

| | | W1 | W2 | W3 | |
|--------------------------|--------|----------|----------|----------|---------------|
| Fluorination levels | | | | | Gas flow rate |
| Numero de ensaios | n= | 5 | 7 | 9 | 23 |
| Media aritmetica | ave= | 5.624 | 0.895714 | 2.53 | 27.51 |
| Valor duvidoso | xd= | 4.74 | 0.78 | 4.68 | 32.58 |
| Desvio medio quadrado | S= | 0.6298 | 0.0832 | 1.00 | 1.890410709 |
| Nivel de fiabilidade | alpha= | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Graus de liberdade | f=n-2 | 3 | 5 | 7 | 21 |
| Valor do crit. calculado | Rc | 1.255385 | 1.287039 | 2.030666 | 2.623236695 |
| Valor do crit. Tabelado | Rt | 1.92 | 2.18 | 2.35 | 2.78 |
| Comment | Rc<Rt | Pertence | Pertence | Pertence | Pertence |

Figura A4-2: Verificação do valor duvidoso presente nas amostras de alumina e nos fluxos volumétricos para o filtro 6.

| | | W1 | W2 | W3 | |
|--------------------------|--------|----------|----------|----------|---------------|
| Fluorination levels | | | | | Gas flow rate |
| Numero de ensaios | n= | 4 | 12 | 4 | 24 |
| Media aritmetica | ave= | 0.965 | 1.49 | 1.82 | 25.57 |
| Valor duvidoso | xd= | 1.1 | 1 | 1.55 | 21.28 |
| Desvio medio quadrado | S= | 0.104722 | 0.253389 | 0.187694 | 1.712271499 |
| Nivel de fiabilidade | alpha= | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Graus de liberdade | f=n-2 | 2 | 10 | 2 | 22 |
| Valor do crit. calculado | Rc | 1.116419 | 1.838863 | 1.250287 | 2.454178218 |
| Valor do crit. Tabelado | Rt | 1.71 | 2.52 | 1.71 | 2.78 |
| Comment | Rc<Rt | Pertence | Pertence | Pertence | Pertence |

Figura A4-3: Verificação do valor duvidoso presente nas amostras de alumina e nos fluxos volumétricos para o filtro 8.

| | | W1 | W2 | W3 | |
|--------------------------|--------|----------|----------|----------|---------------|
| Fluorination levels | | | | | Gas flow rate |
| Numero de ensaios | n= | 4 | 12 | 4 | 24 |
| Media aritmetica | ave= | 0.965 | 1.49 | 1.82 | 25.57 |
| Valor duvidoso | xd= | 1.1 | 1 | 1.55 | 21.28 |
| Desvio medio quadrado | S= | 0.104722 | 0.253389 | 0.187694 | 1.712271499 |
| Nivel de fiabilidade | alpha= | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Graus de liberdade | f=n-2 | 2 | 10 | 2 | 22 |
| Valor do crit. calculado | Rc | 1.116419 | 1.838863 | 1.250287 | 2.454178218 |
| Valor do crit. Tabelado | Rt | 1.71 | 2.52 | 1.71 | 2.78 |
| Comment | Rc<Rt | Pertence | Pertence | Pertence | Pertence |

Figura A4-4: Verificação do valor duvidoso presente nas amostras de alumina e nos fluxos volumétricos para o filtro 13.

ANEXO 5 - Exemplos de cálculo
Cálculo do desvio padrão

Calcule o desvio padrão para os fluxos volumétricos (x) calculados para o filtro 4.

Dada a equação de cálculo do desvio padrão:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

1º Cálculo da média aritmética

Seja n=21

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} = \frac{584.1}{22}$$

2º Cálculo do quadrado da diferença e seu somatório

| x | (x - \bar{x}) ² |
|-------|-------------------------------|
| 25.84 | 0.500 |
| 28.05 | 2.261 |
| 27.35 | 0.644 |
| 28.06 | 2.282 |
| 25.49 | 1.124 |
| 26.33 | 0.047 |
| 27.63 | 1.175 |
| 26.13 | 0.178 |
| 25.81 | 0.545 |
| 26.33 | 0.047 |
| 25.65 | 0.812 |
| 26.61 | 0.004 |
| 29.20 | 7.033 |
| 26.06 | 0.241 |
| 25.18 | 1.869 |
| 26.32 | 0.051 |
| 25.66 | 0.799 |
| 26.38 | 0.030 |
| 26.48 | 0.005 |
| 26.53 | 0.000 |
| 26.51 | 0.002 |
| 26.49 | 0.004 |

Figura A5-1: Valores da amostra de fluxo de gás calculado para o filtro 4 e o respectivo quadrado da diferença.

$$\Sigma(x - \bar{x})^2 = 19.65364$$

Cálculos auxiliares:

$$n - 1 = 22 - 1 = 21$$

$$\frac{[\Sigma(x - \bar{x})^2]}{n - 1} = 0.93589$$

3º Cálculo do desvio padrão

$$s = \sqrt{\frac{\Sigma(x - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{0.93589} = 0.96741$$

Cálculo do coeficiente de Pearson

Calcule o valor do coeficiente de Pearson "r" para os dados de fluxo volumétrico (x) e concentração de flúor (y) do filtro 4.

Dada a equação de cálculo do coeficiente de Pearson:

$$r = \frac{n \times \Sigma(x \times y) - (\Sigma x) \times (\Sigma y)}{\sqrt{(n \times \Sigma(x^2) - (\Sigma x)^2) \times \sqrt{(n \times \Sigma(y^2) - (\Sigma y)^2)}}$$

1º Cálculo dos somatórios, quadrados e produtos das variáveis

| x | y | x ² | y ² | xy |
|-------|------|-----------------|----------------|----------|
| 25.84 | 1.59 | 667.84160941903 | 2.5281 | 41.08978 |
| 28.05 | 1.96 | 787.00606627504 | 3.8416 | 54.98511 |
| 27.35 | 1.92 | 748.16012231109 | 3.6864 | 52.51683 |
| 28.06 | 2.03 | 787.39335363621 | 4.1209 | 56.96288 |
| 25.49 | 1.56 | 649.72428411244 | 2.4336 | 39.76392 |
| 27.63 | 2.09 | 763.62396076145 | 4.3681 | 57.75453 |
| 26.13 | 1.88 | 682.64397451398 | 3.5344 | 49.11962 |
| 25.81 | 1.52 | 666.25695867878 | 2.3104 | 39.23417 |
| 26.33 | 1.95 | 693.49362613388 | 3.8025 | 51.35182 |
| 25.65 | 1.79 | 657.85518782770 | 3.2041 | 45.91115 |
| 29.20 | 1.99 | 852.74826856878 | 3.9601 | 58.11169 |
| 26.06 | 1.56 | 679.07111555238 | 2.4336 | 40.65203 |
| 25.18 | 1.68 | 634.17095971685 | 2.8224 | 42.30702 |
| 26.32 | 1.75 | 693.00184874634 | 3.0625 | 46.06862 |
| 25.66 | 1.54 | 658.22570344022 | 2.3716 | 39.5101 |
| 26.38 | 1.60 | 695.66574616140 | 2.56 | 42.20076 |
| 26.48 | 2.20 | 700.99253657094 | 4.83208324 | 58.20012 |
| 26.53 | 2.00 | 703.71456584645 | 3.98681089 | 52.9677 |
| 26.51 | 1.76 | 702.55373110646 | 3.10323456 | 46.69249 |
| 26.49 | 1.64 | 701.59653313209 | 2.68796025 | 43.42653 |

Figura A5-2: Cálculo dos quadrados e produtos das variáveis.

Cálculos auxiliares:

$$\Sigma x = 531.15 \quad \Sigma y = 36.01$$

$$\Sigma x^2 = 14125.7402 \quad \Sigma y^2 = 65.6504$$

$$\Sigma(x)^2 = 282122.7661 \quad \Sigma(y)^2 = 1296.432$$

$$\Sigma xy = 958.83$$

$$n \times \Sigma(x \times y) - (\Sigma x) \times (\Sigma y) = 20 * 968.83 = 51.868$$

$$\sqrt{(n \times \Sigma(x^2) - (\Sigma x)^2)} \times \sqrt{(n \times \Sigma(y^2) - (\Sigma y)^2)} = 19.799 * 4.071 = 80.612$$

2º Cálculo do coeficiente de Pearson

$$r = \frac{n \times \Sigma(x \times y) - (\Sigma x) \times (\Sigma y)}{\sqrt{(n \times \Sigma(x^2) - (\Sigma x)^2)} \times \sqrt{(n \times \Sigma(y^2) - (\Sigma y)^2)}} = \frac{51.868}{80.612} = 0.646$$

ANEXO 6 - Imagens referentes à planta

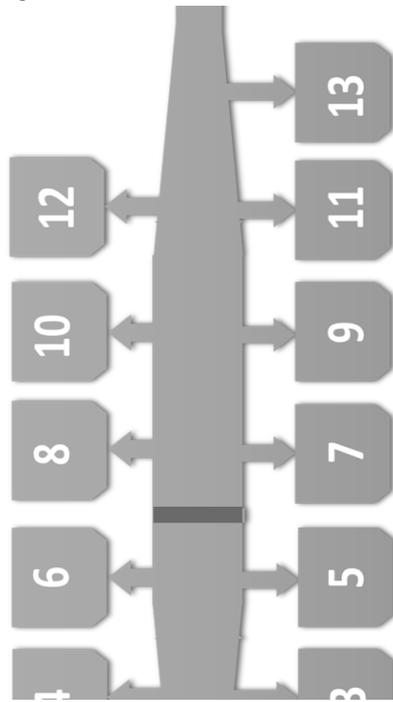


Figura A6-1: *Layout do CTG.*



Figura A6-2: Local de retirada da amostra – ponto de recirculação.



Figura A6-3: Caixa de alimentação de alumina fresca com duplicação do caudal.

