



**Faculdade de Engenharia**  
**Departamento de Engenharia Química**  
**Licenciatura em Engenharia do Ambiente**

**RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL**

**Análise da Eficiência do Tratamento de Gases em Função da  
Quantidade de Filtros no Centro de Tratamento de Gases da  
MOZAL**

**Autora:**

**Eive Salda Eugénio Nhone**

**Supervisor:**

**Prof. Doutor Jonas Matsinhe, Eng.º**

**Maputo, Dezembro de 2023**



**Faculdade de Engenharia**  
**Departamento de Engenharia Química**  
**Licenciatura em Engenharia do Ambiente**

RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL

**Análise da Eficiência do Tratamento de Gases em Função da  
Quantidade de Filtros no Centro de Tratamento de Gases da  
MOZAL**

**Autora:**

**Eive Salda Eugénio Nhone**

**Supervisor:**

**Prof. Doutor Jonas Matsinhe, Eng.º**

**Maputo, Dezembro de 2023**

## **TERMO DE ENTREGA DO RELATÓRIO DE ESTÁGIO PROFISSIONAL**

Declaro que a estudante Eive Salda Eugénio Nhone entregou no dia \_\_\_\_/\_\_\_\_/2023, 01 cópia do Relatório do seu Estágio Profissional intitulado: Análise da Eficiência do Tratamento de Gases em Função da Quantidade de Filtros no Centro de Tratamento de Gases da MOZAL.

Maputo, \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_

O Chefe de Secretaria

---

## **DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA**

Eu, Eive Salda Eugénio Nhone, 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 do Ambiente.

Maputo, \_\_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ 20\_\_\_\_

---

(Eive Salda Eugénio Nhone)

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço ao bom Deus, pelo dom da vida, pela oportunidade de poder estar cá na terra e experimentar do Seu amor, agradeço por toda força a mim concedida durante o meu percurso académico. Agradeço também a Nossa Senhora Virgem Maria por todas as graças, especialmente pelo dom da perseverança na caminhada Cristã.

Aos meus pais Eugénio Fernando Nhone e Ana Paula das Dores José Sambo Nhone, meus irmãos Irna, Chrissa, Laysa, Benson e minha prima Nasma, por todo o suporte em tudo na minha vida e pelas alegrias. Obrigada pelo amor incondicional, pela cumplicidade e por serem as maiores inspirações da minha vida. Aos meus avôs José Sambo e Titos Lifaniça por sempre me apoiarem, e também a minha querida Tia Odete. Aos meus amigos Francisco Armando, Márcia Chemane e Maganha João, obrigada pelo abraço amigo, em todas as vezes em que precisei vós não me recusastes a mão.

À empresa MOZAL pela oportunidade de estágio, que me agregou tanto conhecimento e experiência profissional, permitindo que fosse possível aplicar os conhecimentos adquiridos durante a minha formação académica. Aos meus mentores, Luís Mata, Manuel Cumbi, serei eternamente grata pelos ensinamentos desde o primeiro dia em que cheguei ao departamento. Aos meus colegas de trabalho Alyssa Chung, Akavale Ngunga, Tomás Sigaúque, Samuel Mandlate, Paulino Chau, Joyce Camilo, Milene Charifo, obrigada por todo apoio durante o estágio e na elaboração deste trabalho.

Às instituições que tornaram possível a minha aprendizagem e o meu desenvolvimento académico, nomeadamente: Escola Primária Completa da Liberdade, Escola Secundária da Liberdade 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 por toda força e paciência.

Aos meus colegas Judite Tembe, Matilde Ouana, Jéssica Xavier, Zubaida Esperança, Estevão Magulanhane, Jemima Guambe, Neidy Mucaúque, e aos, meus outros colegas de curso, que tiveram uma influência imensurável na recta final, nomeadamente Igor Chissico e Gelito Muqueio.

## Resumo

O crescente desenvolvimento industrial, tem resultado em um aumento significativo nos níveis de poluição atmosférica. A indústria de produção de alumínio se destaca pelo elevado nível de emissões atmosféricas, tais como, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), flúor gasoso (HF) e material particulado. Com destaque para as emissões de flúor, pela sua natureza tóxica e às preocupações ambientais associadas. Para mitigar os impactos ambientais, as indústrias de produção de alumínio implementaram centros de tratamento de gases em seus sistemas. Em Moçambique, o padrão de emissão de flúor total para as indústrias de produção de alumínio é de  $2 \text{ mg/Nm}^3$ . Este estudo dedica-se na análise da eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases (GTC) da MOZAL, uma indústria de produção de alumínio localizada no Parque Industrial de Beluluane, na Província de Maputo. Actualmente, a MOZAL pretende implementar um projecto de eficiência energética, pela paragem de um filtro em cada centro de tratamento de gases (GTC). Durante a pesquisa, amostras de gases foram colectadas em duas condições: com todos os filtros operacionais (13 filtros) e com um filtro parado (12 filtros), respectivamente. As amostras foram colhidas no tecto dos potes, à entrada e na chaminé do centro de tratamento de gases, com o objectivo de analisar a eficiência do tratamento quando se opera com um filtro parado. Os resultados mostraram que a concentração de flúor, tanto com todos os filtros em funcionamento, quanto com um filtro parado, permanece dentro dos padrões legais estabelecidos. No entanto, observaram-se variações nas concentrações de flúor, onde, para o tecto dos potes, a média acresceu de  $0.94 \text{ mg/Nm}^3$  com todos os filtros operacionais para  $1.27 \text{ mg/Nm}^3$  com um filtro parado, à entrada do centro de tratamento de gases reduziu de  $215.67 \text{ mg/Nm}^3$  para  $200.99 \text{ mg/Nm}^3$ , e na chaminé de  $1.18 \text{ mg/Nm}^3$  para  $0.98 \text{ mg/Nm}^3$ . Essas variações foram influenciadas por diferentes factores, como, operações nas células electrolíticas, fluxo de gás, quantidade de material electrolítico nos potes e o estado de conservação dos filtros.

**Palavras-chave:** Produção de alumínio, emissões de flúor, centro de tratamento de gases, MOZAL.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO.....	1
1.2. JUSTIFICATIVA.....	2
1.3. OBJECTIVOS .....	3
1.3.1. Objectivo Geral.....	3
1.3.2. Objectivos Específicos .....	3
1.4. METODOLOGIA .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2. 1. ALUMÍNIO E SUAS PROPRIEDADES .....	5
2.1. 1. Historial do alumínio.....	7
2.1. 2. Produção de alumínio em África .....	9
2.1. 3. MOZAL Alumínio (Moçambique); .....	10
2. 2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO .....	10
2.2. 1. Matéria-prima necessária para o processo de produção de alumínio ....	11
2.2. 2. Redução carbotérmica da alumina ( $Al_2O_3$ ) .....	17
2.2. 3. Redução electrolítica da alumina (Processo de Hall-Hérault) .....	18
2. 3. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DURANTE A PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO ..	21
2.3. 1. Importância do controle das emissões de flúor .....	23
2.3. 2. Centro de tratamento de gases (GTC) .....	27
3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	35
4. 1. EQUIPAMENTO E REAGENTES USADOS.....	35
4. 2. QUANTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DE FLÚOR .....	36

4.2. 1.	Quantificação das emissões de flúor na chaminé do GTC e tecto dos potes	36
4.2. 2.	Quantificação das emissões de flúor á entrada do GTC .....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
5. 1.	ANÁLISE DAS EMISSÕES DE FLÚOR NO TECTO DOS POTES E PERCENTAGEM DE CAPTAÇÃO DE GASES NOS POTES .....	54
5. 2.	ANÁLISE DAS EMISSÕES DE FLÚOR À ENTRADA DO CENTRO DE TRATAMENTO E GASES (GTC) .....	57
5. 3.	ANÁLISE DAS EMISSÕES DE FLÚOR NA CHAMINÉ DO CENTRO DE TRATAMENTO E GASES (GTC) .....	59
5. 4.	COMPARAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO DURANTE AS OPERAÇÕES N (13 FILTROS) E N-1 (12 FILTROS) .....	61
6.	CONCLUSÃO .....	63
7.	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	65



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação das propriedades físicas e mecânicas do alumínio com as de outros materiais.....	6
Tabela 2 Quantidades de matéria-prima necessária para a produção de alumínio .....	20
Tabela 3 Comparação de limites regulatórios das emissões de flúor .....	23
Tabela 4 Padrões de qualidade ambiental .....	24

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases binário Mg-Al. ....	7
Figura 2: Célula Hall-Hérault. ....	8
Figura 3: Esquema do processo de Hall-Hérault. ....	8
Figura 4: Processo de Bayer para a produção da alumina. ....	11
Figura 5: Diagrama de fases do sistema $NaF - AlF_3$ . ....	16
Figura 6: Célula electrolítica. ....	19
Figura 7: Fluxograma do processo Hall-Hérault. ....	20
Figura 8: Demonstração de cada tipo de emissões de flúor nas células electrolíticas que as indústrias de produção de alumínio devem reportar. ....	22
Figura 9: Diagrama das principais factores de emissões de flúor particulado e gasoso. em um pote de redução ....	23
Figura 10: Fontes de emissão de gases durante a produção de alumínio. ....	26
Figura 11: Diagrama de fluxo do processo usado no Centro de Tratamento de Gases. ....	27
Figura 12: Layout do sistema de tratamento de gases (GTC). ....	28
Figura 13: Capacidades de depuração de cada área GTC para flúor gasoso e particulado. ....	29
Figura 14: Esquema representativo da adsorção. ....	30
Figura 15: Mapa de localização da área de estudo. ....	33
Figura 16: Fluxograma das relações dos departamentos e do material. ....	34
Figura 17: Manómetro. ....	37
Figura 18: Equipamento usado para a amostragem: A- sonda ligada ao suporte do filtro; e B- borbulhadores. ....	39
Figura 19: Diagrama geral do processo de amostragem. ....	40
Figura 20: Preparação do SPC: A- fluoreto de sódio e B- a solução SPC preparada. ...	41
Figura 21: Adição do reagente alizarina aos balões volumétricos. ....	42
Figura 22: Soluções padrão para o traçado da curva de calibração. ....	43
Figura 23: Análise das amostras por espectroscopia com recurso ao equipamento UV-VIS. ....	46

Figura 24: Processo de medição do total de poeira: A- Filtro no vidro de relógio, B- Pesagem do filtro na balança.....	47
Figura 25: Ionómetro.....	48
Figura 26: Equipamentos usados para o processo de amostragem: A- cartucho de celulose e B- sonda ligada ao suporte do cartucho de celulose e do lado direito os borbulhadores. ....	50
Figura 27: Aparelho de destilação e seus componentes.....	52
Figura 28: Percentagem de captação dos gases nos potes.....	54
Figura 29: Concentração das emissões totais de flúor no tecto dos potes durante a operação n (13 filtros). ....	55
Figura 30: Concentração das emissões totais de flúor no tecto dos potes durante a operação n-1 (12 filtros). ....	56
Figura 31: Concentração do flúor particulado à entrada do GTC na condição n (13 filtros). .....	57
Figura 32: Concentração do flúor particulado à entrada do GTC durante a operação n-1 (12 filtros). ....	58
Figura 33: Concentração total de flúor na chaminé do GTC durante a operação n (13 filtros) .....	59
Figura 34: Concentração total de flúor na chaminé do GTC durante a operação n-1 (12 filtros). ....	60
Figura 35: Consumo eléctrico diário em kW durante as operações n (13 filtros). ....	61
Figura 36: Consumo eléctrico diário em kW durante as operações n-1 (12 filtros). ....	62

## LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E ACRÓNIMOS

%	Porcentagem
°C	Graus Celcius
$\Omega$	Ohm
$\mu$	Micro
Al	Alumínio
$Al_2O_3$	Alumina
$CF_g$	Concentração de flúor gasoso
$CF_p$	Concentração de flúor particulado
Ct	Concentração total de flúor
C	Carbono
$CO_2$	Dióxido de carbono
$AlF_3$	Trifluoreto de alumínio
Diss.	Dissolvido
Eq.	Equação
F	Flúor
Fp	Flúor particulado
Fg	Flúor gasoso
GTC	Centro de tratamento de gases
GJ	Gigajoules
g	Gramas
HF	Ácido Fluorídrico

HCL	Ácido clorídrico
kJ	Kilojoules
kW	Kilowatts
kW	Kilowatts
Km	Quilómetros
Kg	Kilogramas
KWh	Kilowatts hora
LCL	Limite de controle inferior
l	Litros
m <sup>3</sup>	Metros cúbicos
Mol	Molares
MWh	Mega watts hora
Mg	Miligramas
Min	Minutos
<i>NaOH</i>	Hidróxido de sódio
<i>NaAlF<sub>4</sub></i>	Criolita
Reac.	Reacção
SPC	Solução padrão de calibração
TF	Flúor total
ton	Toneladas
UV-VIS	Ultravioleta visível
ULC	Limite de controle superior

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A poluição atmosférica tem sido desde a primeira metade do século XX, um grave problema nos centros urbanos industrializados (BRAGA et al., 2001).

Segundo Silva & Crispim (2011), com a Revolução Industrial, foram intensificados os problemas ambientais, pois a maior taxa de emissões dos gases de efeito estufa e de substâncias tóxicas nocivas são resultantes das actividades industriais, que são praticadas em todo o mundo, incluindo Moçambique.

Moçambique é um País em via de desenvolvimento e revitalização da sua indústria, como em actividades de extração e transformação de recursos minerais e energéticos. Destacam-se fundamentalmente os sectores como a indústria siderúrgica, metalúrgica, de produção de cimento, de mineração, exploração de madeira, e indústria alimentar. Estas indústrias que durante as suas operações, são caracterizadas por emissões de gases de efeito estufa e outras classes potenciais de gases.

A indústria metalúrgica, precisamente a de produção de alumínio, possui durante as suas operações, emissões de gases e material particulado tais como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{SiF}_4$ , flúor particulado ( $\text{F}_p$ ) e poeira, explica Aarhaug & Ratvik (2019). As emissões na indústria de produção de alumínio contribuem para as mudanças climáticas, bem como problemas respiratórios e cardiovasculares em humanos.

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, e devido à sua natureza reactiva, normalmente não se apresenta no estado metálico, mas sim em combinação com oxigênio, silício, flúor e outros elementos. Pelas suas propriedades como alta conductividade eléctrica e térmica, alta reflectividade e resistência à corrosão, o alumínio possui vastas aplicações, em indústrias de transporte, utensílios para a preparação de alimentos, geração de energia, embalagem, arquitetura e transmissão eléctrica. Dependendo da aplicação, o alumínio pode ser usado para substituir outros materiais como cobre, aço, zinco, compósitos, dentre outros (Horn e al., 2018).

O alumínio é produzido em diferentes partes do mundo, onde os três maiores produtores são, China, Rússia e Canadá. Em Moçambique é produzido pela empresa MOZAL.

A MOZAL (Moçambique Alumínios), instalada em Moçambique desde 1998, na Província de Maputo, no Distrito de Boane, é uma empresa que se dedica na fundição de alumínio pelo processo de Hall-Héroult, isto é, a partir da redução electrolítica de alumina (óxido de alumínio). Este processo ocorre nas células electrolíticas, à uma temperatura por volta dos 960°C, pela dissolução da alumina em um banho de criolita fundida na presença de um ânodo de carbono e corrente eléctrica. Ao fim obtém-se o alumínio fundido depositado nas células electrolíticas. Tal processo por ser acompanhado de emissões contendo flúor gasoso, particulado e alumina, surge como desafio a necessidade de tratar os gases poluentes gerados antes de serem emitidos para a atmosfera. Segundo Lindsay et al. (2011) a maioria das fundições modernas de maior capacidade hoje limita suas emissões de flúor para 0,5-0,6 kg F/t Al.

O tratamento dos gases emitidos é realizado em centro de tratamento de gases (CTG), onde o flúor contido nos gases é captado pela reacção de adsorção ao entrar em contacto com a alumina. O processo é baseado na injeção de alumina em um reactor Venturi vertical, onde posteriormente o flúor é removido do fluxo de gás em filtros de mangas junto com a poeira e é devolvido aos potes da redução como alumina que alimenta o processo.

## 1.2. JUSTIFICATIVA

Nos tempos modernos, à medida que a industrialização e a urbanização continuam a se expandir, as emissões de gases poluentes na atmosfera tornaram-se uma das principais preocupações ambientais em todo o mundo. Nas indústrias de produção de alumínio de modo a conter as emissões foram introduzidos, centros de tratamento de gases, onde as emissões geradas nas células electrolíticas passam por um processo de tratamento por adsorção e filtração.

A MOZAL realiza o tratamento das suas emissões em centros de tratamento de gases, desenhada para funcionar com 13 filtros e continuar a operar mesmo com 1 filtro parado para manutenção e outros serviços, nesse contexto surge o projecto de eficiência

energética da MOZAL (Energy Saving Project) que tem como objectivo principal reduzir o consumo de energia pela redução do número operacional de filtros nos Centros de tratamento de gases. Estima-se que mais de 5000kW de energia são consumidos durante a operação corrente (13 filtros) e durante a operação n-1 (12 filtros) espera-se poupar por cada GTC 224kw e em todos os GTC 896kw.

O presente relatório surge em combinação com o projecto Energy Saving da MOZAL, e tem como objectivo a análise da eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases da MOZAL, através da análise das emissões de flúor à entrada do GTC, na chaminé e no tecto dos potes (emissões fugitivas dos potes), durante as operações com todos os filtros operacionais (13 filtros) e com um filtro parado (12 filtros).

### 1.3. OBJECTIVOS

#### 1.3.1. Objectivo Geral

O presente projecto tem como objectivo geral analisar a eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases da MOZAL.

#### 1.3.2. Objectivos Específicos

De modo a responder o objectivo geral e a ter directrizes claras e mensuráveis para a estrutura do presente projecto, desde a colecta de dados até a análise e apresentação dos resultados, estabeleceram-se os seguintes objectivos específicos:

- Analisar a influência da percentagem de captação dos gases para o GTC no nível de emissões de flúor;
- Quantificar a emissão de flúor no tecto dos potes (emissões fugitivas dos potes) à entrada do GTC e na chaminé do GTC, na condição corrente de funcionamento (13 filtros);
- Quantificar a emissão de flúor no tecto dos potes (emissões fugitivas dos potes), à entrada do GTC e na chaminé do GTC, durante a operação com um filtro parado (12 filtros);



- Avaliar a quantidade de energia economizada durante a operação com todos os filtros operacionais (13 filtros) em comparação com a operação com um filtro parado (12 filtros).

#### 1.4. METODOLOGIA

A abordagem metodológica para o desenvolvimento deste trabalho foi qualitativa e quantitativa. Gerhardt & Silveira (2009), explicam que a pesquisa qualitativa não se preocupa com a representatividade numérica, mas sim com o aprofundamento da compreensão de um grupo social ou de uma organização, e a abordagem quantitativa recorre à linguagem matemática, pela quantificação dos resultados a descrição das causas de um fenómeno, bem como, as relações entre diferentes variáveis. A utilização conjunta da pesquisa qualitativa e quantitativa permite recolher mais informações do que se poderia conseguir isoladamente, deste modo, para o presente trabalho, a abordagem qualitativa consistiu na consulta de livros, artigos científicos, discussões de diferentes autores de modo a obter a informação primária para a compreensão do problema de pesquisa e desenvolvimento do trabalho. E a abordagem quantitativa consistiu na colecta das amostras de gases à entrada e na chaminé do GTC e tecto dos potes (emissões fugitivas dos potes) em duas condições: com todos os filtros operacionais (13 filtros) e com um filtro parado (12 filtros) respectivamente, a análise laboratorial para o flúor gasoso foi feita por espectrofotometria e, para o flúor particulado por ionometria, no fim os resultados foram adicionados para a obtenção da concentração total de flúor, de modo a analisar a eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases da MOZAL. A sequência metodológica posteriormente seguida foi: Revisão bibliográfica, exposição ao campo, colecta de dados e amostras, análises laboratoriais, análises dos dados e compilação do relatório final.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2. 1. ALUMÍNIO E SUAS PROPRIEDADES

O alumínio, é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, constitui 8,1% da crosta terrestre, ocorre na natureza quimicamente combinado com o oxigénio e outros elementos.

A elevada afinidade do alumínio com o oxigénio, origina um composto químico designado por alumina ( $Al_2O_3$ ). A alumina aparece na crosta terrestre incorporado num minério designado por bauxita, que se encontra, sobretudo, em países tropicais e subtropicais da África, Ásia, América do Sul e Austrália, embora, existam também algumas minas na Europa. A bauxita é refinada dando origem a alumina ( $Al_2O_3$ ), a alumina produzida é, posteriormente, usada para a produção do alumínio (Martins, 2008).

O alumínio puro comercial contém um baixo teor de impurezas, normalmente inferior a 1% e é bastante leve quando comparado com outros metais. A sua densidade é de  $2,7g/cm^3$ , possui um ponto de fusão de  $660^\circ C$ , tem uma elevada resistência à corrosão e grande facilidade na formação de ligas com propriedades bastante distintas. Do ponto de vista da aplicabilidade é um material facilmente maquinado, maleável, fácil de soldar e montar, propício a diferentes acabamentos superficiais, adequado para tratamentos térmicos e decorativos (Martins, 2008).

Na Tabela 1 é apresentada a comparação das propriedades do alumínio com os diferentes tipos de aços e cobre. É possível verificar a baixa densidade do alumínio em comparação com os diferentes materiais apresentados, o que constitui uma vantagem, pois o alumínio é muito reactivo e resistente, devido a uma camada de óxido de alumínio que se forma na superfície que o protege. O alumínio possui um baixo módulo de Young por não ser um material dúctil e sua condutividade eléctrica e térmica é elevada, o que permite um amplo uso em condutores eléctricos.

Tabela 1: Comparação das propriedades físicas e mecânicas do alumínio com as de outros materiais.

Propriedade	Alumínio	Aço-carbono	Aço inoxidável	Cobre
Densidade ( $g/cm^3$ )	2.6-2.8	7.85	7.75-8.1	8.92
Módulo de Young	69	190-210	190-210	110-128
Resistividade eléctrica ( $10^{-9}\Omega/m$ )	28.2	130-250	75.7-1020	17
Ponto de fusão ( $^{\circ}C$ )	660	1426-1538	1371-1454	1357
Calor específico	938	450-2081	420-500	395
Conductividade térmica $W/m.k$	150-180	24.3-65.2	11.2-36.7	401

Fonte: Martins (2008)

Dado que na metalurgia, o termo fase é usado para se referir a um estado fisicamente homogéneo da matéria e possui uma determinada composição química, um tipo de ligação química e um arranjo específico de elementos, um diagrama de fases comumente usado é o de alumínio-magnésio (Mg-Al). As ligas Mg-Al são materiais estruturais metálicos leves com uma combinação única de propriedades, que são amplamente usados nas indústrias automobilísticas, aeroespaciais e electrónicas.

Djurdjević et al. (2013) explica que, o uso das ligas de magnésio-alumínio tornou-se significativo devido a baixa densidade do magnésio, maior capacidade de amortecimento, maior resistência à corrosão e conferir melhores propriedades mecânicas. Nas ligas leves de magnésio, o alumínio constitui o principal elemento de liga, devido ao seu custo reduzido, disponibilidade, baixa densidade, efeitos vantajosos na corrosão e propriedades de resistência.

A Figura 1 ilustra o diagrama de fases Mg-Al binário. A temperatura de fusão do magnésio puro é de  $650^{\circ}C$ , a do alumínio  $660.452^{\circ}C$ . A solubilidade do magnésio no alumínio fundido atinge um máximo de 18,9% na temperatura eutética de  $450^{\circ}C$ . A solubilidade máxima do alumínio em magnésio na temperatura eutética é de 11,8% a  $437^{\circ}C$ .

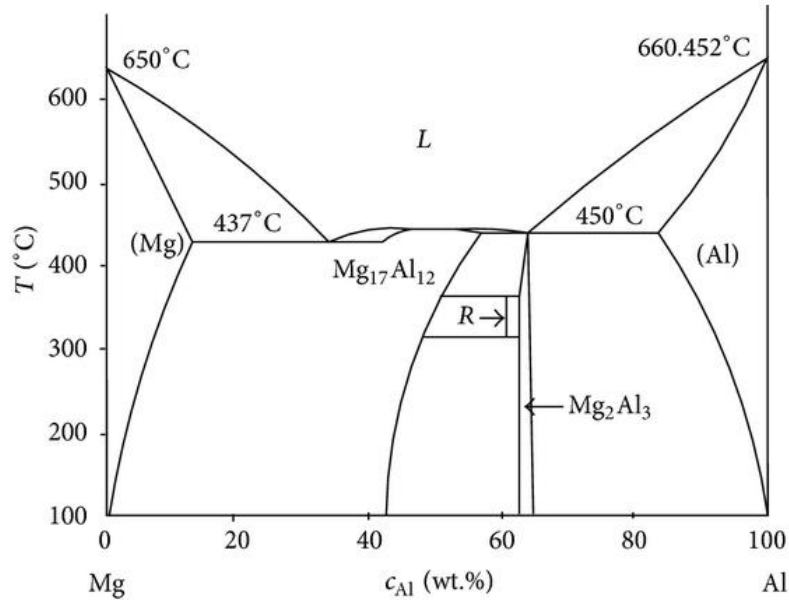


Figura 1: Diagrama de fases binário Mg-Al.  
 Fonte: Djurdjević et al. (2013).

### 2.1. 1. Historial do alumínio

No final do século XVIII e início do século XIX, vários cientistas dedicaram-se a produção do alumínio. Em 1825, o cientista Hans Cristian Oersted descobriu uma forma de preparar cloreto de alumínio anidro. Friedrich Woehler (1800-1882) isolou este metal, em 1827, a partir da reacção de cloreto de alumínio anidro com potássio (Frank et al., 2009). Em 1856 Henri Sainte-Claire Deville, um químico e tecnólogo francês, aprimorando o método de Woehler para a produção de alumínio, produziu o primeiro alumínio substituindo o potássio por sódio e utilizando a mineral criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) como solvente para o óxido de alumínio (Frank et al., 2009).

Em 1886, para reforçar a descoberta de Deville, surge um método de produção electrolítica mais económico, que foi desenvolvido por Paul Héroult, um engenheiro francês, e Charles Hall, um estudante americano (UC RUSAL, n.d.).

Os fundamentos dos processos Hall-Héroult eram idênticos e continuam sendo a base da indústria de alumínio actual. A alumina purificada é dissolvida em criolita fundida e electrolisada com corrente contínua. Sob a influência da corrente, o oxigênio da alumina

é depositado no ânodo de carbono e é liberado como dióxido de carbono, enquanto o alumínio fundido livre que é mais pesado que o electrólito, é depositado no revestimento de carbono na parte inferior da célula (Horn et al., 2018). A Figura 2 ilustra o desenho e a composição de uma célula electrolítica onde ocorre a reacção de redução da alumina para a produção do alumínio.

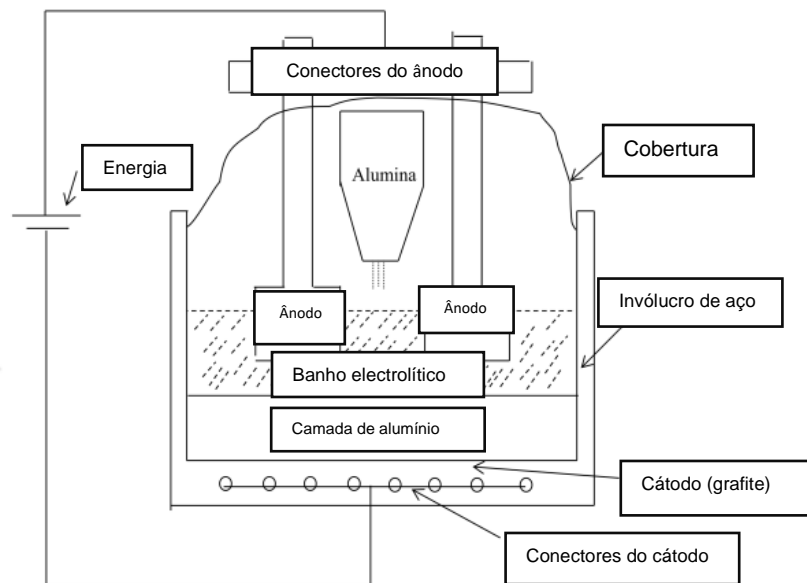


Figura 2: Célula Hall-Héroult.  
Fonte: Adaptado de Obaidat et al. (2018).

A reacção líquida para o processo Hall-Héroult é ilustrada na Figura 3 e resumida na Reacção 1. Onde tem-se como corrente de entrada a alumina, o ânodo de carbono e a corrente eléctrica que garante a transformação química para o ganho ou perda de electrões.

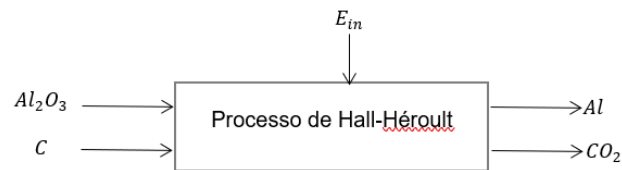
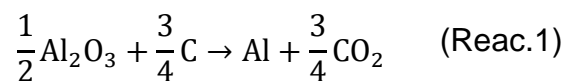


Figura 3: Esquema do processo de Hall-Héroult.



A técnica de redução, geralmente conhecida por processo de Hall-Héroult até nos dias actuais, é processo maioritariamente usado para a produção de alumínio em quantidades comerciais (Estrudena Alumínio, n.d.).

### **2.1. 2. Produção de alumínio em África**

África é um dos maiores produtores do minério de alumínio Bauxita, onde, Guiné-Bissau é um dos principais países exportadores e produtores de bauxita, contribuindo para o suprimento global desse importante minério usado na produção de alumínio. Os outros países africanos produtores de bauxita são Gana, Camarões, Moçambique e Costa do Marfim (Majumder, 2021).

Majumder (2021) explica que apesar de África possuir uma grande quantidade de jazidas de bauxita, a região continua carente na produção de alumínio devido à irregularidade no fornecimento de energia, obstrução de investimentos financeiros, cenário político instável e falta de profissionalismo, e classifica os 5 maiores produtores de alumínio em África como: Hillside Alumínio, MOZAL Alumínio, Egyptalum, Valco, Alucam.

A Hillside Alumínio é a maior fundição de alumínio do hemisfério sul. A fundição está localizada em Richards Bay, na província sul-africana de KwaZulu-Natal, e é 100% de propriedade e operada pela South32, com capacidade de produção de metal sólido de 720.000 toneladas por ano (South32, 2023). A fundição produz alumínio para o mercado interno e externo. Para apoiar o desenvolvimento da indústria de alumínio na África do Sul, o metal líquido é fornecido para a Hulamin e outras empresas locais que vendem produtos nos mercados doméstico e de exportação.

A Egyptalum criada em 1975 é o maior produtor de alumínio do Egito e um dos maiores de África, com uma produção anual total de cerca de 320.000 toneladas. A empresa é abastecida com a energia eléctrica pela represa Aswan High. A VALCO criada em 1948 em localizada em Gana, é uma fundição de alumínio que se dedica a produção nominal de 200.000 toneladas de alumínio por ano. A planta industrial de alumínio da ALUCAM opera em Edea e Douala em Camarões e está em actividade desde 1957. A ALUCAM emprega 480 pessoas e tem uma capacidade de produção anual de 100.000 toneladas de alumínio. O Governo dos Camarões detém 93,3% das suas acções, enquanto o

restante é detido pela Agência Francesa de Desenvolvimento (5,6%) e pela Companhia Nacional de Investimento de Camarões (ASI, 2022).

No ano de 2019 foram produzidas em África cerca de 1,64 milhão de toneladas de alumínio. Na última década, a produção africana de alumínio permaneceu relativamente estável, variando de uma produção baixa de 1,64 milhão de toneladas em 2012 a uma alta de 1,81 milhão de toneladas em 2013 (Majumder, 2021).

### **2.1. 3. MOZAL Alumínio (Moçambique);**

A MOZAL Alumínio criada em julho de 1998 e inaugurada oficialmente em setembro de 2000, está localizada a 20 quilómetros a oeste da capital de Moçambique, Maputo e tem uma capacidade de produção de metal sólido de 580.000 toneladas por ano. A MOZAL Alumínio é a segunda maior fundição de alumínio na África e segue a fundição Hillside Alumínio na África do Sul (South32, 2023).

A MOZAL produz lingotes de alumínio e contribui no desenvolvimento da indústria de alumínio a jusante em Moçambique, vendendo uma parte do metal líquido à Midal Cables, uma empresa local de fabricação e venda de produtos, tais como, varões de alumínio, fios, cabos eléctricos, no mercado doméstico e de exportação.

## **2. 2. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ALUMÍNIO**

O processo de Hall-Héroult é a tecnologia actualmente usada para a produção de alumínio, este que como desvantagem requer um alto consumo energético por tonelada de alumínio (13.5 a 14.5 MWh), e é uma das principais fontes de perfluorcarbonetos e gases de efeito estufa. Nesse contexto surge um processo alternativo, que é a redução carbotérmica de alumina em alumínio metálico, onde, se espera umque embora possua menor consumo de energia e baixo nível de emissões de gases de efeito estufa, o alumínio produzido possui até 35% de impurezas.

## 2.2. 1. Matéria-prima necessária para o processo de produção de alumínio

A produção de alumínio é um processo fundamental em diversos sectores industriais, desempenhando um papel essencial na fabricação de uma ampla gama de produtos, desde embalagens até componentes de aeronaves. O alumínio é conhecido por características como leveza, resistência à corrosão e excelente condutividade eléctrica, o que o torna um material altamente usado para várias aplicações. Este capítulo apresenta a matéria-prima essencial para a produção de alumínio que são: alumina ( $Al_2O_3$ ), ânodos de carbono, cátodo, materiais electrolíticos e corrente eléctrica.

### 2.2.3. 1. Alumina ( $Al_2O_3$ )

A alumina é o principal componente da bauxita, onde o processo de *Bayer* é a principal forma de produção de alumina por meio da refinação da bauxita. A bauxita, excepto com 30-60% de óxido de alumínio, contém uma mistura de sílica, óxidos de ferro e dióxido de titânio. O processo de Bayer para a produção da alumina é dividida em 4 fases: digestão, clarificação, precipitação e calcinação. A Figura 4 ilustra o processo de Bayer para a produção da alumina.

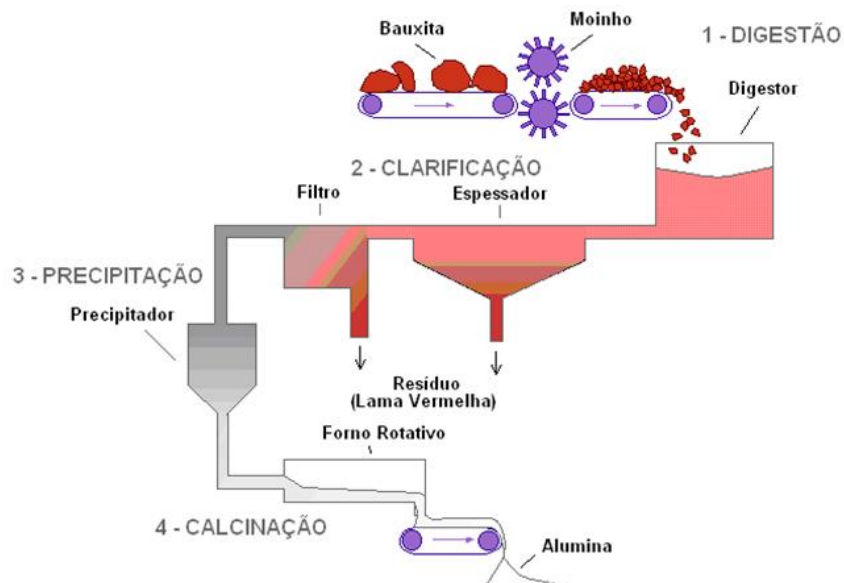


Figura 4: Processo de Bayer para a produção da alumina.  
Fonte: Silva Filho et al. (2007).



- **Digestão**

O estágio inicial, denominado digestão, envolve, num primeiro momento, a moagem da bauxita, seguida pela digestão propriamente dita com uma solução cáustica de hidróxido de sódio (NaOH) sob temperatura e pressão. As condições em que se processa a digestão (concentração, temperatura e pressão), variam de acordo com as propriedades da bauxita. Plantas modernas comumente operam em temperaturas entre 200 e 240°C, e pressão em torno de 30 atm (Silva Filho et al., 2007).

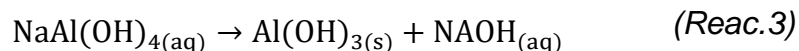
- **Clarificação**

Na fase da clarificação, a mistura é clarificada para remover as impurezas. Com excepção da alumina e da sílica, todos os outros componentes presentes na bauxita não se dissolvem, depositando-se assim no fundo, formando lama vermelha (Chemicals, 2023). O processo de filtração converte o óxido de alumínio em aluminatos de sódio solúveis,  $2NaAlO_2$ , conforme a reacção:



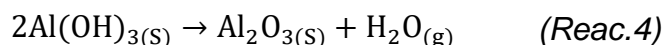
- **Precipitação**

A mistura límpida restante é adicionada aos precipitadores usando trocadores de calor, que transformam a mistura em licor frio. A sílica é precipitada da mistura devido ao aquecimento. Após este esfriamento é feita adição de uma pequena quantidade de cristais de alumina (semeadura) para estimular a precipitação, em uma operação reversa à digestão (Silva Filho et al., 2007)



- **Calcinação**

A alumina cristalizada é encaminhada para a calcinação e o licor residual que contém NaOH e alumina é recirculada para a etapa de digestão. A calcinação é a etapa final do processo, em que a alumina é lavada para remover qualquer resíduo do licor e posteriormente seca. Em seguida a alumina é calcinada a aproximadamente 1000°C para desidratar os cristais, e forma assim cristais de alumina puros, de aspecto arenoso e branco (Silva Filho et al., 2007). Conforme ilustra a reacção 4.



### 2.2.3. 2. Ânodos de carbono

Grande parte das fundições de alumínio usam ânodos de carbono em suas células electrolíticas. O carbono é um condutor eléctrico razoavelmente bom e, mais importante, é capaz de suportar a acção do electrólito fundido corrosivo contendo flúor a cerca de 960°C. Além disso, o carbono é uma parte activa da reacção electroquímica e, contribui para reduzir a tensão da célula em 1.0 V, assim, a energia eléctrica é economizada pela queima do carbono (Kvande, 2014). O ânodo pré-cozido típico é feito de uma mistura de coque de petróleo, alcatrão de hulha e material de ânodo reciclado.

#### **Coque**

O resíduo de coque do refino de petróleo é bastante puro e, portanto, tem sido a principal fonte de carbono para os ânodos. Este coque requer calcinação a cerca de 1200°C para remover constituintes voláteis e aumentar sua densidade, força e porosidade antes de ser adicionado à mistura do ânodo (Kvande, 2014).

#### **Alcatrão de hulha**

O alcatrão de hulha é usado como um agente aglutinante, e consiste em uma mistura complexa de compostos orgânicos aromáticos e heterocíclicos, que carbonizam com o tratamento térmico. Os voláteis do alcatrão são designados Tar.

Os ânodos de carbono contêm 13 a 16% em peso de alcatrão de hulha para ser usado como material aglutinante, ligando assim as partículas de coque e material de ânodo reciclado. O alcatrão de hulha líquido pode ser mantido a cerca de 200°C e transportado para as fundições de alumínio (Kvande, 2014).

#### **Material de ânodo reciclado**

O material de ânodo reciclado, é o restante do ânodo usado que é removido da célula electrolítica durante a troca do ânodo. O teor de material de ânodo reciclado (butts) nos novos ânodos pode variar, mas normalmente usa-se entre 15 e 25%.

No processo de produção do ânodo, o coque de petróleo e o material do ânodo reciclado (butts) são triturados e peneirados em fracções, que são então misturadas para obter

uma composição de tamanho de partícula ideal. A mistura é depois combinada ao alcatrão de hulha suficiente (geralmente entre 13 e 16% em peso) para permitir a moldagem em blocos de ânodos verdes por pressão ou vibração (Kvande, 2014).

Antes que esses ânodos verdes possam ser usados nas células de electrólise, estes são pré-cozidos em um forno de cozimento de ânodo (ABF) por volta dos 1150 a 1200°C, causando a carbonização do alcatrão de hulha e formando blocos de ânodo fortes e densos (Kvande, 2014).

Para fornecer contacto eléctrico e suporte físico, uma haste de alumínio ou cobre é anexada ao ânodo. A haste é colocada em cavidades na parte superior do ânodo e fixa pela aplicação de ferro fundido em seu redor, de modo a garantir a conexão mecânica e eléctrica entre o ânodo e a haste.

### 2.2.3. 3. Materiais electrolíticos

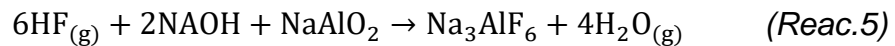
Dado que o ponto de fusão da alumina é relativamente alto, e para que a dissolução possa ocorrer à pressões e temperaturas mais baixas, faz-se o uso de um banho rico em criolita e fluoreto de alumínio.

Segundo Kvande (2014) as quatro principais funções do electrólito são:

- Ser o solvente da alumina para permitir sua decomposição electrolítica, formando alumínio fundido e dióxido de carbono;
- Permitir a passagem da corrente eléctrica do ânodo para o cátodo;
- Fornecer uma separação física entre o metal de alumínio produzido catodicamente e o gás dióxido de carbono desenvolvido anodicamente;
- Fornecer um resistor de geração de calor que permite que a célula seja auto-aquecida.

## Criolita

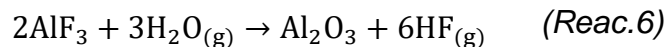
A criolita  $Na_3AlF_6$  é o principal constituinte do electrólito usado na electrólise da alumina e com ponto de fusão em torno de  $1011^\circ\text{C}$ . A Criolita foi encontrada apenas em grandes quantidades na costa oeste da Groenlândia. Este depósito natural foi esgotado em 1987. É uma importante matéria-prima para extração de alumínio a partir da alumina. A criolita sintética é usada como electrólito na redução da alumina em alumínio devido a indisponibilidade de criolita natural em todo o mundo. A composição e as propriedades da criolita sintética são as mesmas da criolita natural, mas a criolita sintética geralmente é deficiente em fluoreto de sódio (Bhavan, 2015). A criolita pode ser produzida pela reacção do ácido fluorídrico com uma solução alcalina de aluminato de sódio de acordo com a reacção geral:



## Fluoreto de Alumínio

O fluoreto de alumínio é adicionado como aditivo ao electrólito de criolita usado na electrólise. Sua fórmula química é  $\text{AlF}_3$ . Este composto químico não ocorre na natureza e é feito de espatoflúor em um processo semelhante ao da criolita. É marcado como um pó branco, mas pode apresentar tons de cor como resultado de impurezas.

(Kvande, 2014) explica que o fluoreto de alumínio,  $\text{AlF}_3$ , pode constituir 9 a 12% em peso do electrólito, quando registado em excesso na quantidade representada pela composição da criolita. O fluoreto de alumínio é consumido durante a operação normal por três mecanismos principais. Em primeiro lugar, o fluoreto de alumínio reage com o óxido de sódio que é sempre adicionado como impureza na alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O segundo mecanismo de consumo ocorre quando o fluoreto de alumínio pode ser esgotado por hidrólise devido à humidade na célula:



E o terceiro mecanismo consiste nas perdas de fluoreto de alumínio por vaporização do electrólito. A espécie mais volátil desenvolvida a partir do electrólito é o vapor de

tetrafluoroaluminato de sódio,  $NaAlF_4(g)$ . A figura 5 ilustra o diagrama de fases do sistema  $NaF - AlF_3$ , durante o processo de transformação química no banho electrolítico.

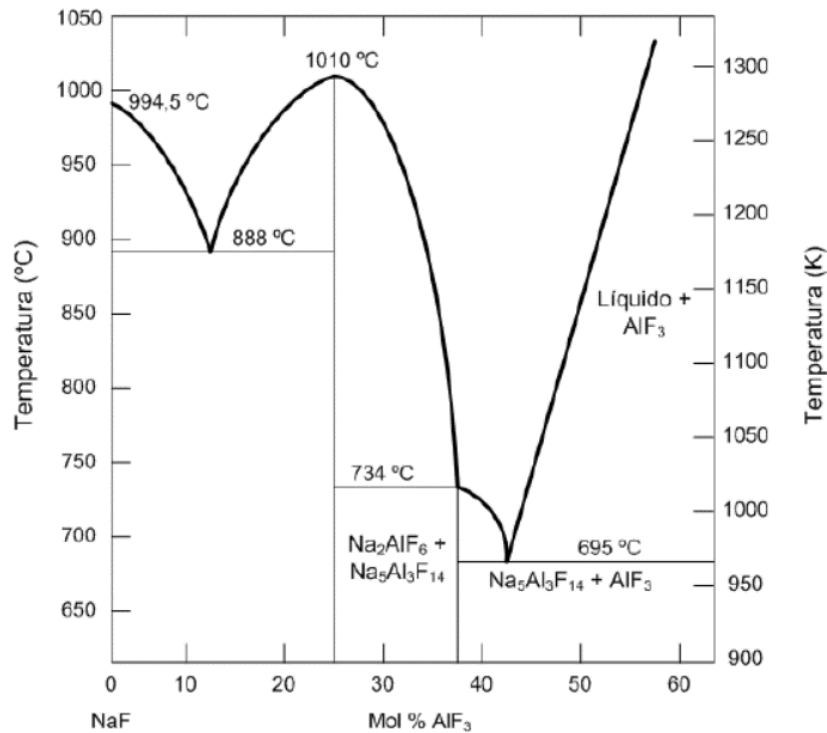


Figura 5: Diagrama de fases do sistema  $NaF - AlF_3$ .  
Fonte: Da Silva (2022).

#### 2.2.3. 4. Corrente eléctrica

A electrólise é o processo pelo qual a corrente eléctrica passa através de uma substância e ocasiona uma transformação química, em que a substância perde ou ganha electrões (oxidação ou redução) (Chen et al., 2005).

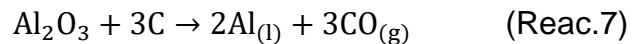
Da Silva (2022) explica que sendo o alumínio produzido durante a electrólise da alumina ( $Al_2O_3$ ), é um processo que requer uso de altas correntes de energia na produção, dois parâmetros principais descrevem a performance das cubas e o custo de produção, sendo eles a eficiência de corrente e o consumo de energia. A eficiência de corrente é definida como a razão entre o metal real produzido e a produção teórica.

$$\text{Eficiência energética} = \frac{\text{Produção de alumínio metálico}}{\text{Produção teórica}} \quad (\text{Eq. 1})$$

## 2.2. 2. Redução carbotérmica da alumina ( $Al_2O_3$ )

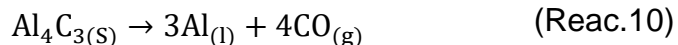
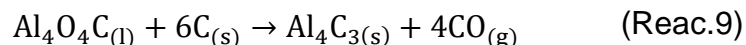
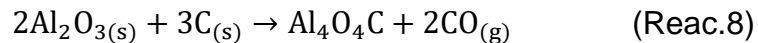
De modo a reduzir o consumo de energia eléctrica, a indústria de alumínio, tentou por quase 100 anos desenvolver um forno carbotérmico de redução em substituição a Célula de Hall-Héroult. Foi desenvolvido um forno de cuba semelhante ao jateamento de ferro que é usado para a redução da alumina em alumínio usando carvão ou coque como o agente redutor.

Mourão et al. (2011) explica que a redução carbotérmica da alumina, apresenta um consumo energético teórico de 8,74 kWh/kg a 2.400 K, podendo cair para 7,64 kWh/kg com aproveitamento do calor de reacção dos gases produzidos pela queima do monóxido de carbono. A redução carbotérmica pode ser directa ou indirecta, onde a redução carbotérmica directa ocorre em uma fase a indirecta de forma faseada.



O método de redução carbotérmica indirecta inclui pelo menos dois estágios, onde no primeiro a alumina é reduzida a um composto intermediário por redução carbotérmica no primeiro estágio, seguida pela redução subsequente do composto a alumínio em estágios posteriores.

Inicialmente o produto formado na reacção de redução (Reacção 8) é um oxcarbeto de alumínio, que é, por sua vez, reduzido pelo carbono, formando carbeto de alumínio (Reacção 9) que se decompõe formando o alumínio, como se pode observar na Reacção 10.



Apesar do esforço considerável, a redução carbotérmica de alumina em alumínio continua sendo um grande desafio técnico, devido às altas temperaturas exigidas e à formação de subprodutos de carboneto de alumínio e oxcarbeto.

O produto é alumínio, contendo até 35% de carvão, solúvel no metal e de difícil separação. Tentativas de desenvolver um processo carbotérmico seguiram diferentes estratégias, dentre estas, o emprego de solventes metálicos (estanho ou cobre) para colectar o alumínio como produto da reacção (Mourão et al., 2011).

### **2.2. 3. Redução electrolítica da alumina (Processo de Hall-Héroult)**

O processo Hall-Héroult para a produção de alumínio tem sido usado a mais de um século, e foi patenteado em 1886, permanecendo fundamentalmente inalterado, excepto pela forma de ânodos de carbono. O processo Hall-Héroult requer alumina purificada que é produzida através do processo Bayer usando minério de bauxita (Mourão et al., 2011).

A alumina, também chamada de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), é uma substância cristalina branca ou quase incolor que é usada como material de partida para a fundição do metal alumínio. Também serve como matéria-prima para uma ampla gama de produtos cerâmicos avançados e como agente activo no processamento químico (Britannica, 2018).

Mais de 90% da alumina fabricada é usada para produzir alumínio pelo processo Hall-Héroult. A base de funcionamento do processo Hall-Héroult consiste na redução da alumina dentro de células electrolíticas, estando ela dissolvida em um banho de criolita (fluoreto de sódio e alumínio- $Na_3AlF_6$ ) e de flúor de um ou mais metais mais electropositivos que o alumínio, por exemplo, sódio, potássio ou cálcio. A reacção de electrólise que ocorre demanda uma elevada quantidade de energia eléctrica, cerca de 15 MWh para produzir uma tonelada de alumínio (José & Silva, 2020).

As células electrolíticas operam a uma faixa de temperatura de 940°C a 980°C. E cada célula possui dois principais componentes: o ânodo (eléctrodo positivo, disposto na parte superior) e o cátodo (eléctrodo negativo, que se encontra na parte inferior da célula)

Kvande (2014) explica que, 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 várias células com estrutura similar a apresentada na Figura 6, que produzem alumínio líquido de forma

ininterrupta. As células apresentam uma “tampa” que auxilia na sucção dos gases e materiais particulados que devem receber o devido tratamento.

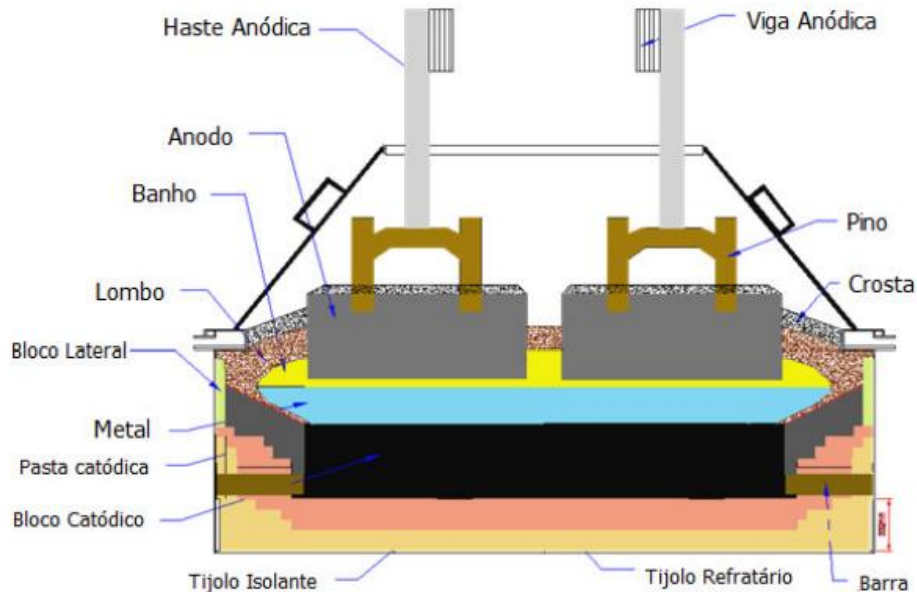
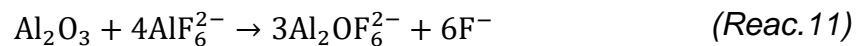


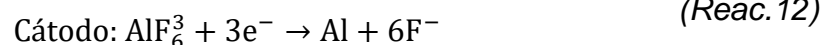
Figura 6: Célula electrolítica.

Fonte: Souza (2011).

A alumina reage com a criolita de acordo com reacção:



As reacções nos electrólitos são as seguintes:



A reacção global será:



A solubilidade do óxido de alumínio na criolita é elevada, por esta razão a criolita é o componente principal do processo de Hall-Héroult. A criolita é um mineral composto de flúor, sódio e alumínio,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , que é o solvente para alumina no processo de fundição. Baixas temperaturas operacionais melhoram eficiência da célula, a temperatura de fusão da criolita pura é de  $1011^\circ\text{C}$ , adicionando alguns aditivos a temperatura de fusão da



criolita pode baixar para 930 a 960°C. A Figura 7 ilustra o fluxograma do processo Hall-Hérout.

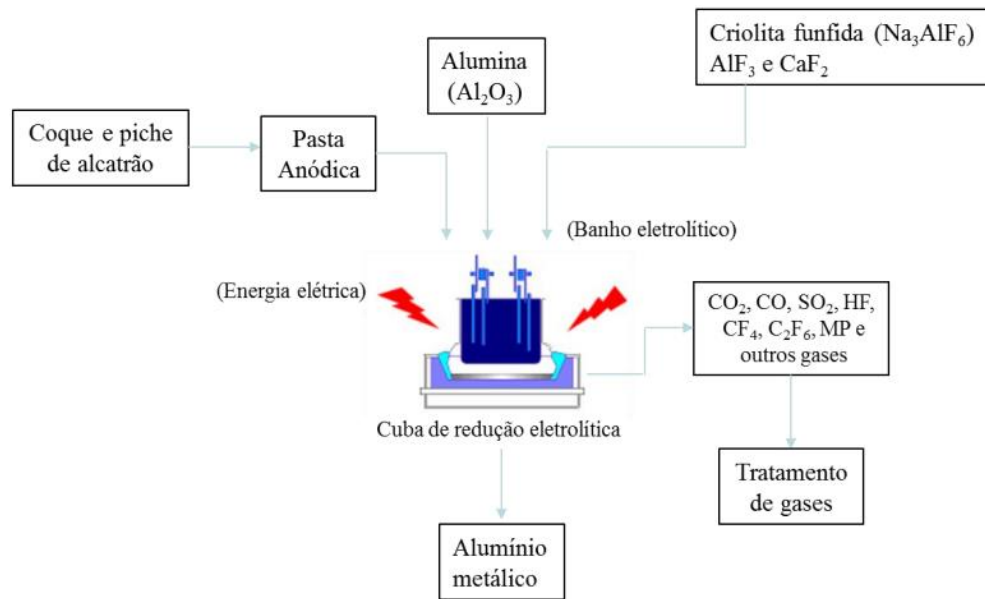


Figura 7: Fluxograma do processo Hall-Hérout.

Fonte: José & Silva (2020).

Para a produção de alumínio, os principais materiais que alimentam as células electrolíticas são: alumina, energia eléctrica, criolita, trifluoreto de alumínio (ATF) e ânodos de carbono. A Tabela 2 apresenta as quantidades de matéria-prima necessária.

Tabela 2 Quantidades de matéria-prima necessária para a produção de alumínio.

Material	Quantidade
Alumina	1,91 kg/ton
Energia eléctrica	15 MWh/ton
Criolita	8 kg/ton
Fluoreto de alumínio	19,7 kg/ton
Ânodo de pasta Soderberg	384 kg/ton

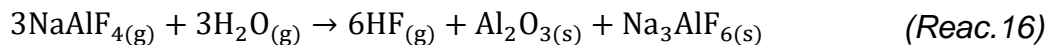
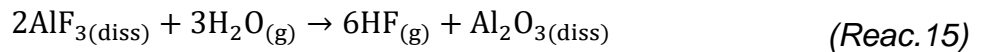
Fonte: José & Silva (2020)

### 2. 3. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DURANTE A PRODUÇÃO DO ALUMÍNIO

O processo de fundição para a produção de alumínio é acompanhado por emissões contendo flúor, dióxido de carbono, que precisam ser tratadas antes de serem emitidas para a atmosfera, pois podem causar impactos adversos. Para a produção do alumínio tem-se maior quantidade de emissões de flúor devido a matéria-prima usada no processo.

As emissões de flúor são tipicamente divididas em duas categorias: flúor gasoso e particulado, onde a soma dos dois tipos de emissões representa as emissões totais de flúor. As indústrias de produção de alumínio são requeridas pela agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) a distinguir os dois tipos de emissões de flúor pois são geradas de formas diferentes, são colectadas e medidas de forma diferente.

Auckland et al. (2011) explica que as emissões de flúor gasoso são geradas quando o  $AlF_3$  no banho ou como vapor do banho  $NaAlF_4$  reage com uma fonte de hidrogénio.



As emissões particuladas de flúor são geradas quando o vapor do banho condensa para formar gotículas ou partículas finas de banho e são captadas e arrastadas com os gases da célula electrolítica. A Figura 8 ilustra os dois tipos de emissões de flúor nas células electrolíticas.

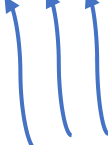
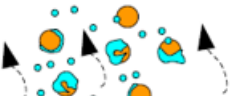
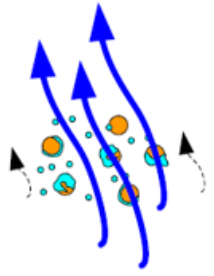
Emissões gasosas de flúor	Emissões particuladas de flúor	Emissões totais de flúor
<p data-bbox="264 321 540 384">Fluoreto de Hidrogénio Gasoso (HF)</p> <p data-bbox="378 415 427 447"><b>F<sub>G</sub></b></p>  <p data-bbox="240 625 548 688">Representam 40-50% das emissões totais de flúor</p>	<p data-bbox="695 331 979 394">Todos os compostos de flúor particulado</p> <p data-bbox="816 426 857 457"><b>F<sub>P</sub></b></p> <p data-bbox="824 478 906 510">NaAlF<sub>4</sub></p> <p data-bbox="776 510 954 541">Na<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> (chlrolite)</p> <p data-bbox="784 541 946 573">Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (cryolite)</p> <p data-bbox="841 573 889 604">CaF<sub>2</sub></p> <p data-bbox="841 604 889 636">AlF<sub>3</sub></p>  <p data-bbox="654 772 971 877">Partículas com banho electrolítico condensado e banho electrolítico/compostos de flúor</p>	<p data-bbox="1076 331 1360 363">Emissões totais de flúor</p> <p data-bbox="1198 394 1239 426"><b>T<sub>F</sub></b></p> <p data-bbox="1141 447 1295 478"><b>T<sub>F</sub>=F<sub>G</sub>+F<sub>P</sub></b></p> 

Figura 8: Demonstração de cada tipo de emissões de flúor nas células electrolíticas que as indústrias de produção de alumínio devem reportar.

Fonte: Auckland et al. (2011).

Segundo Auckland et al. (2011), a maioria das emissões gasosas e particuladas de flúor emitidas pela fundição de alumínio são originalmente geradas dentro das células de fundição de alumínio, que geram cerca de 15-30kg TF/ton Al. A Figura 9 ilustra o diagrama dos principais factores que contribuem para as emissões de flúor gasoso e particulado.

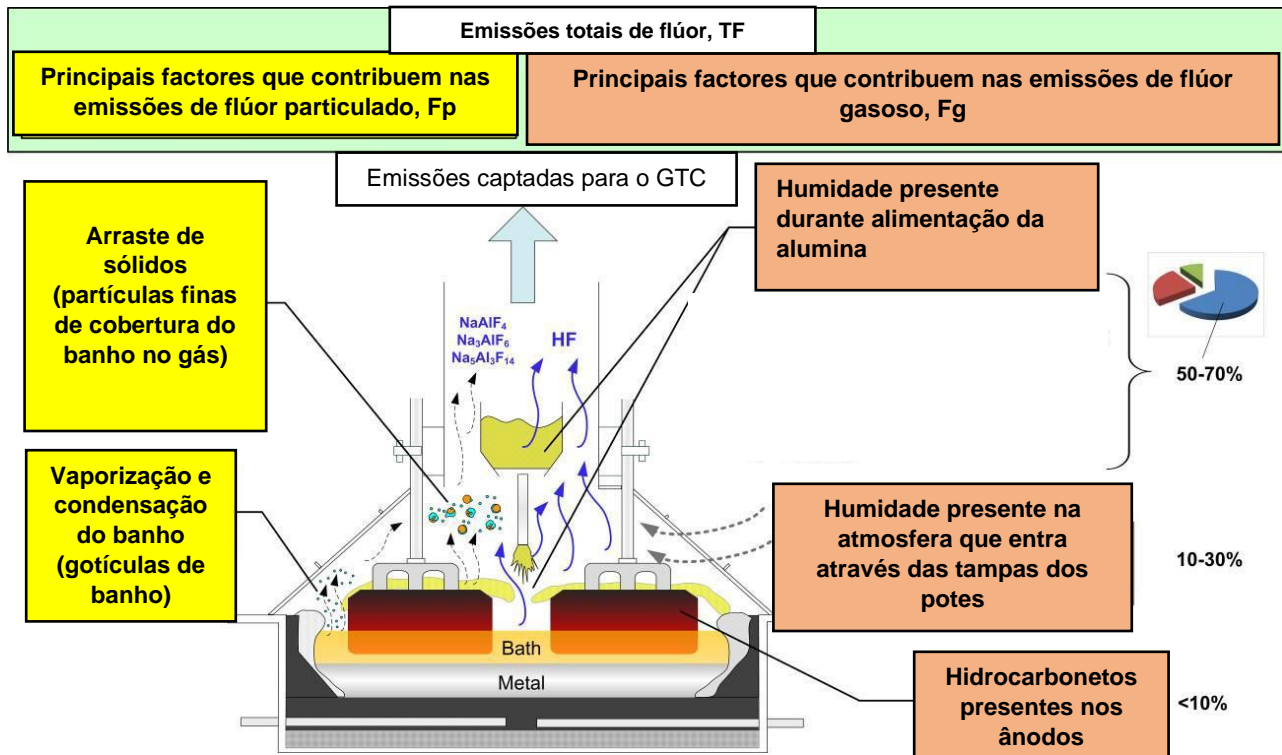


Figura 9: Diagrama das principais fontes de emissões de flúor particulado e gasoso em um pote de redução

Fonte: Adaptado de Auckland et al. (2011).

### 2.3. 1. Importância do controle das emissões de flúor

Todas as fundições têm a responsabilidade social de proteger a saúde e o bem-estar das pessoas em suas comunidades locais, bem como o ambiente circundante. Para tal é necessário garantir um bom controle do processo de modo a garantir uma produção limpa. A Tabela 3 ilustra uma comparação dos limites regulatórios baseados na produção para fundições de alumínio para diferentes regiões do mundo.

Tabela 3 Comparação de limites regulatórios das emissões de flúor

Região	Limites Regulamentados de Emissões de flúor total (kg F / ton Al)
Europa	0,6
Austrália	0,6-1,0
Estados Unidos da América (EUA)	0,6-1,5

Médio Oriente	0,6-1,25
---------------	----------

Fonte: Auckland et al. (2011)

A Tabela 4 ilustra os limites de concentração de flúor para as indústrias de produção de alumínio, segundo Decreto Moçambicano 18/2004 do regulamento sobre os padrões de qualidade ambiental e de emissão de efluentes.

Tabela 4 Padrões de qualidade ambiental

Parâmetro	Valor (mg/Nm <sup>3</sup> )
Total de partículas em suspensão	30
Flúor gasoso	1
Flúor total	2

Os padrões dos níveis de emissões de flúor tendem a variar de acordo com os valores estabelecidos em cada País, e o não cumprimento desses padrões estabelecidos pode trazer consigo impactos adversos à saúde dos trabalhadores da indústria, a comunidade local circundante bem como ao meio ambiente.

- **Impactos do elevado nível de emissões de flúor na saúde**

Auckland et al. (2011) explica que, os fluoretos afectam a saúde dos funcionários da fundição, bem como as pessoas na comunidade local circundante. Os efeitos resultantes desta exposição incluem: irritação da pele, nariz, ouvidos, olhos, irritação e danos respiratórios (em concentrações  $\geq 0,5$  ppm HF), fluorose dentária ou esquelética, afectando dentes, ossos e articulações, riscos crescentes de fracturas ósseas, lesões hepáticas, renais e cardíacas, potencialmente até a morte.

- **Impactos do elevado nível de emissões de flúor no meio ambiente**

As emissões de flúor causam diferentes impactos no meio ambiente, como em ecossistemas terrestres, aquáticos e na biodiversidade. A compreensão desses impactos é fundamental para orientar acções e políticas de mitigação e protecção do meio ambiente. A elevada exposição as emissões ao flúor podem causar ao meio ambiente: fluorose esquelética nos dentes, ossos e conchas de animais, poluição dos sistemas

hídricos, afectando assim a vida aquática, danos ao crescimento da vegetação local e folhas das plantas.

De modo a garantir o bem-estar social e ambiental, ao longo dos anos, as indústrias de produção do alumínio conseguiram reduzir as emissões da produção em um grau significativo. O mais perceptível progresso foi obtido com a introdução de centros de tratamento de gases onde a maioria das partículas e fluoretos presentes no gás, são capturadas pela reacção de adsorção e filtração. Nesse processo mais de 99% do flúor gasoso e particulado é removido dos gases.

Com a introdução dos Centros de tratamento de gases, os gases gerados nos potes de redução passam a ser emitidos de diferentes formas. Estes caminhos incluem: emissões fugitivas dos potes que são os gases que não são captados para o centro de tratamento de gases e as emissões da chaminé do Centro de tratamento de gases (GTC), que não são tratados pelo centro de tratamento de gases e são lançadas ao ambiente, geralmente 1% da emissão total de flúor à entrada do centro de tratamento de gases.

A Figura 10 ilustra as fontes de emissão de gases durante a produção de alumínio, onde são captados 99% das emissões totais geradas nas células electrolíticas para o centro de tratamento de gases e 1% compõe a emissão fugitiva dos potes (tecto dos potes). No GTC 99% das emissões de flúor são tratadas e 1% das emissões totais não, garantindo assim o cumprimento dos limites estabelecidos pelo governo.

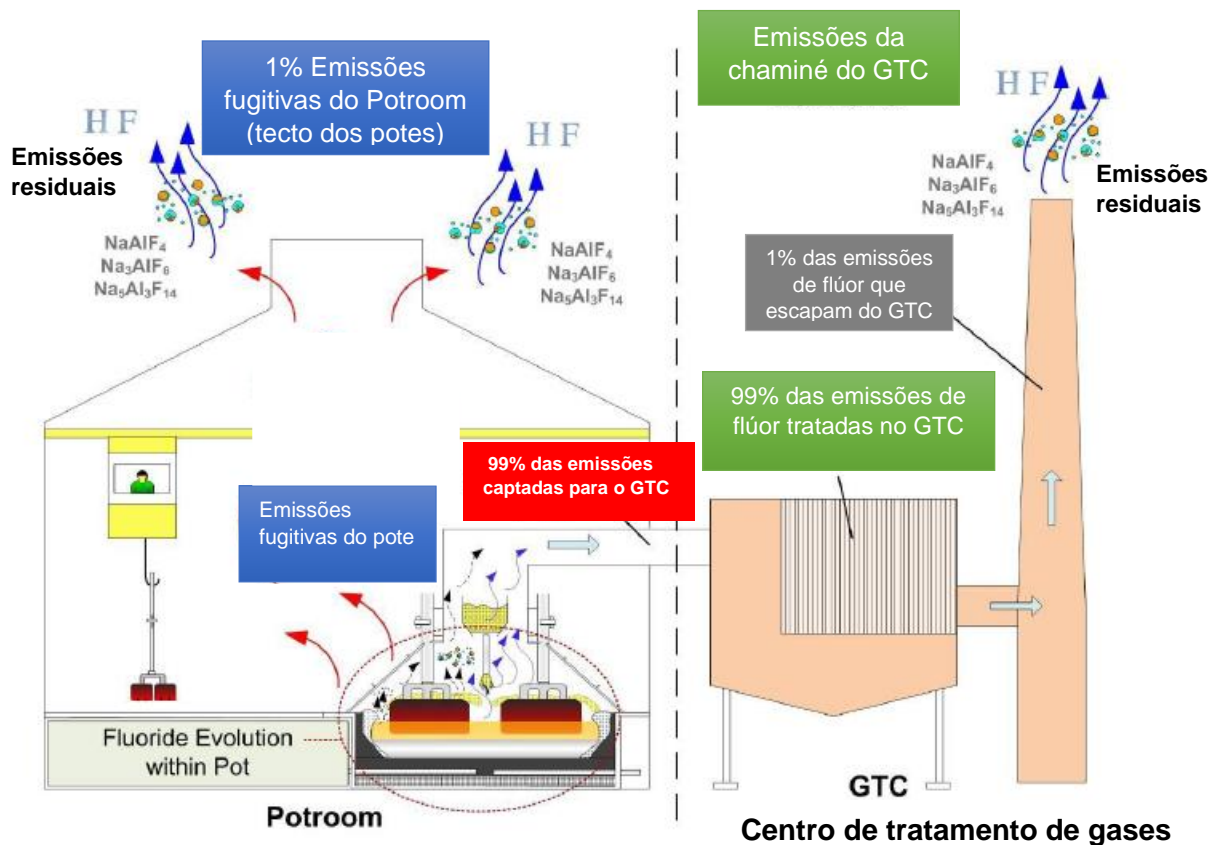


Figura 10: Fontes de emissão de gases durante a produção de alumínio.

Fonte: Adaptado de Auckland et al. (2011).

É de extrema importância que todas as fundições de alumínio garantam o controle das emissões pela monitoria das emissões nos potes e no GTC. As emissões totais de uma indústria são calculadas pela fórmula:

$$ET = EF + EGTC \quad (Eq.2)$$

Onde,

ET emissões totais.

EF emissões fugitivas dos potes.

EGTC emissões da chaminé do GTC.

### 2.3. 2. Centro de tratamento de gases (GTC)

Com vista a reduzir o nível das emissões de gases durante a produção de alumínio, no final dos anos 1960 foi desenvolvido o processo de tratamento de gases a seco (do inglês Gas Treatment Central- GTC), processo que consiste no tratamento dos gases gerados, por adsorção através da alumina. Ainda hoje, esse processo é aplicado na maioria das indústrias de produção de alumínio em todo o mundo (Da Silva, 2022). A Figura 11 ilustra o diagrama de fluxo do processo usado no centro de tratamento de gases, onde tem-se como correntes de entrada a alumina fresca que adsorve o flúor presente no gás a ser tratado e correntes de saída a alumina fluorada e o gás limpo.



Figura 11: Diagrama de fluxo do processo usado no Centro de Tratamento de Gases.

O Centro de Tratamento de Gás (GTC), também conhecido como sistema de lavagem a seco, é uma das principais instalações de uma fundição de alumínio, esta que permite a remoção do flúor gasoso e particulado gerado nos potes da redução.

O processo de tratamento de gases, inicia com o abastecimento da alumina nos silos; e Coleta de gases dos potes de redução, com o auxílio de exaustores (que são responsáveis por garantir a sucção necessária no interior das estruturas das células de modo a evitar emissões fugitivas para o tecto dos potes), estes gases são depois transportados em um ducto de gás principal para o GTC, onde posteriormente é feita a injeção de alumina no gás captado dos potes, o HF é adsorvido na superfície das partículas de alumina. Segue-se pela separação de todos os sólidos, incluindo alumina fluorada e flúor particulado, dos gases através do processo de filtração, simultaneamente o material sólido filtrado abandona o filtro e é transportado para os silos de armazenamento para posterior alimentação das células de redução, e por fim tem-se a emissão dos gases tratados (limpos), através de uma chaminé de gás, para o meio ambiente. A Figura 12 ilustra o layout do sistema de tratamento de gases (GTC).



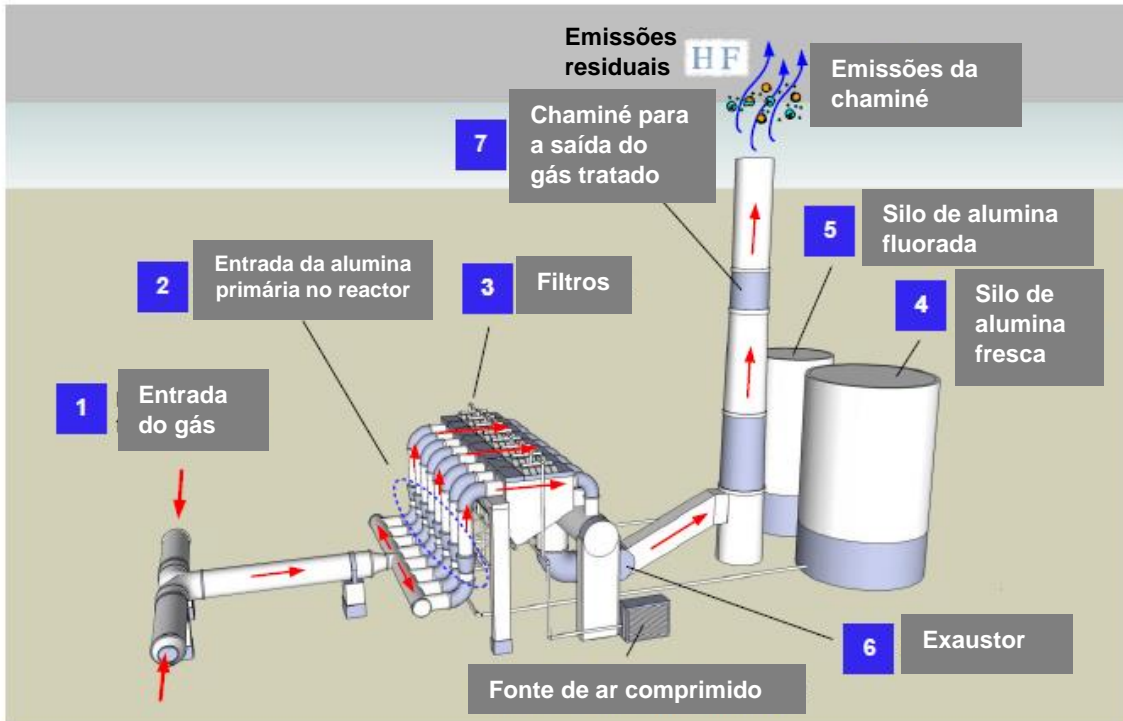


Figura 12: Layout do sistema de tratamento de gases (GTC).

Fonte: Auckland et al. (2011).

As principais áreas que compõem o centro de tratamento de gases, com base na Figura 12, são 7 e inicia com a entrada de gás, onde ocorre a exaustão do gás dos potes de redução até ao centro de tratamento de gases, o segundo ponto representa a alimentação da alumina primária no reactor, onde ocorre a injeção da alumina (mistura de alumina fresca e fluorada) no reactor para reagir com os gases. Segue-se para os filtros, no qual acontece a remoção de todos os sólidos presentes no fluxo de gás, incluindo alumina fluorada. A alumina fluorada é enviada para o silo de alumina secundária e uma parte recirculada de volta ao reactor de injeção, onde é misturada com a alumina fresca antes da injeção no reactor. Tem-se também o silo de alumina primária (fresca), para abastecer os reactores de injeção com alumina primária, e o silo de alumina secundária (fluorada), para armazenar a alumina secundária após o tratamento para posterior fornecimento a sala dos potes. O exaustor, fornece a sucção necessária em todo o sistema de tratamento de gás, e a chaminé para o gás tratado, onde são emitidos os gases tratados (limpos) ao meio ambiente. Outras partes importantes do GTC incluem, sistemas de transporte de ar horizontal para transporte

horizontal da alumina, elevadores de ar para transporte vertical da alumina para os silos, e fonte de ar comprimido para fornecer contrapressão ou contra fluxo para limpeza dos filtros, bem como para transporte da alumina.

Dado que existem dois tipos de emissões de flúor gerados nas células electrolíticas, e que são posteriormente transportados ao centro de tratamento de gases (GTC), Auckland et al. (2011) explica que no GTC, os fluoretos gasosos e particulados são removidos por dois mecanismos diferentes que são, a adsorção e filtração, onde o flúor gasoso (HF) é removido por adsorção química de HF na superfície da alumina, formando  $AlF_x(OH)_{3-x} \cdot nH_2O$ . A reacção corre quando os gases vindos dos potes entram em contacto com a alumina. 95% da remoção de HF ocorre no reactor de injeção, onde a alumina é injectada diretamente na corrente de gás, e os últimos 4-5% da depuração de HF ocorrem nos filtros, onde os gases passam por uma camada de alumina na superfície dos filtros. O flúor particulado é removido dos filtros, juntamente com a alumina fluorada. A Figura 13 ilustra a capacidade de depuração de cada área do GTC para o flúor gasoso e particulado.

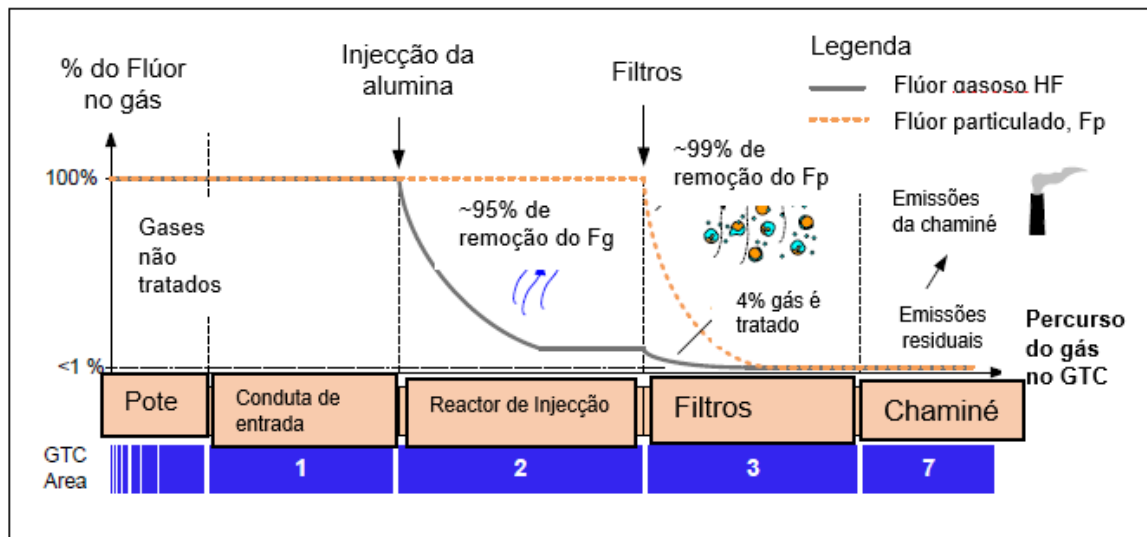


Figura 13: Capacidades de depuração de cada área GTC para flúor gasoso e particulado.

Fonte: Adaptado de Auckland et al. (2011).

### 2.3.2. 1. Adsorção de gases

A adsorção é conhecida por ser um fenômeno físico-químico no qual um componente em uma fase gasosa ou líquida é deslocado para a superfície de uma fase sólida. Aos componentes que se unem à superfície são conhecidos como adsorvatos. Já a fase sólida por sua vez, que retém o adsorvato é chamada adsorvente. Ou seja, a adsorção pode ser definida como o processo pelo qual ocorre o acúmulo do soluto na interface entre a superfície sólida e a solução (Pereira & Giacomoni, 2015).

A adsorção de moléculas pode ser representada pela seguinte reacção química:



Onde,

A é o adsorvato, B é o adsorvente.

A Figura 14 ilustra o esquema representativo da adsorção.

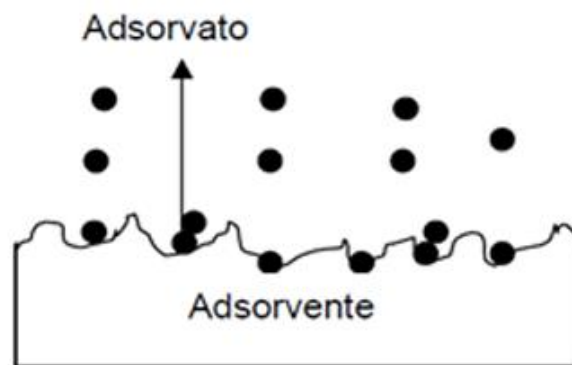


Figura 14: Esquema representativo da adsorção.

Fonte: F. C. Alves (2013).

Segundo Adia (2009), o adsorvato pode se ligar à superfície do sólido de duas maneiras: por fisissorção ou quimissorção, fenômenos geralmente exotérmicos. Na fisissorção, o adsorvente e adsorvato interagem predominantemente por forças de van der Waals, que são forças atractivas de longo alcance e repulsivas de curto alcance. A energia relacionada à adsorção física é, em geral, da ordem de 4 a 30 kJ/mol. A fisissorção é um processo reversível. Na quimissorção, o adsorvato se liga irreversivelmente ao

adsorvente por uma ligação química e o fenômeno tem uma energia superior à observada na fisissorção, variando, em geral, de 200-450 kJ/mol.

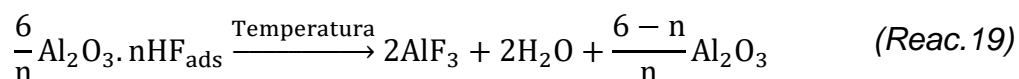
Com relação a alguns factores que podem interferir na adsorção, os principais são: as características físicas e químicas do adsorvente, ou seja, relacionados à quantidade e o tamanho dos poros (porosidade), bem como a composição química, as características físicas e químicas do adsorvato, abrangendo o tamanho molecular, polaridade, a concentração do adsorvato na fase líquida (solução) e por fim, o tempo de residência do sistema ou tempo de contacto (Mocelin, 2007).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das chamadas isotermas de adsorção, que apresentam a relação de equilíbrio existente entre a concentração na fase fluida aliada a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Pereira & Giacomoni, 2015).

As isotermas são equações que relacionam a quantidade de ião adsorvido e a quantidade de ião que continua na solução de equilíbrio, descrevendo a interação entre o adsorvente e o adsorvato. Existem vários modelos de isotermas de adsorção e cada uma utiliza teorias e equações para interpretar os resultados do mecanismo de adsorção. Os modelos de Langmuir e Freundlich são os mais comumente utilizados no estudo de adsorção (F. C. Alves, 2013).

- **Adsorção dos gases no centro de tratamento de gases**

A adsorção dos gases no centro de tratamento de gases está relacionada à reacção química entre a alumina e o ácido fluorídrico. O restante dos poluentes fica retido através de propriedades superficiais, onde a impureza fica adsorvida na superfície da alumina (Da Silva, 2022). Este processo acontece a uma temperatura em torno de 100°C.



Aponta-se a área superficial como uma das principais características da alumina tanto para a adsorção de HF, quanto para o comportamento do material na linha de redução.

Alumina com distribuições de tamanho de poro que facilitam o transporte de moléculas de HF para as superfícies internas de alumina e locais reactivos são desejáveis e resultam de processos de precipitação e calcinação bem controlados. A distribuição de tamanho dos poros e tamanho médio de poro, bem como área de superfície, são uma medida da extensão da calcinação (Da Silva, 2022).

A fase de adsorção consiste nas etapas de reacção no reactor, e após a reacção, o material é encaminhado para os filtros de manga, os quais estão impregnadas de alumina e continuam a adsorver HF, a recirculação é responsável por sempre manter alumina no sistema, então no caso de falhas, a planta pode continuar a funcionar até restabelecimento do sistema, a pulsação estabelece a pressão limite que as mangas suportam, e quando esse valor é atingido um pulso de energia é liberado de forma que a alumina impregnada seja eliminada e enviada para a calha de distribuição (Da Silva, 2022).

O objectivo da fase de reacção, filtração, recirculação e pulsação é misturar os gases e a alumina fresca dentro dos reactores em proporções definidas para que, através das propriedades de adsorção da alumina, possa ser retirado o ácido fluorídrico (HF) existente na massa gasosa (Souza, 2011).

Da Silva (2022) explica que após as etapas de adsorção, é necessário realizar o manuseio de alumina fluorada até os sistemas de armazenamento e alimentação das salas de redução. O objectivo da fase de manusear alumina secundária é transferir a alumina fluoretada do tratamento de gases para os silos diários da redução de modo a coordenar o balanço de necessidades da redução e do próprio tratamento de gases (Souza, 2011).

### 3. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A MOZAL S.A é uma indústria de produção de alumínio, localizada no Parque Industrial de Beluluane a 20 Km à Oeste da Cidade de Maputo. A MOZAL opera a 23 anos e dedica-se a produção de 1550 toneladas de alumínio diárias.



Figura 15: Mapa de localização da área de estudo.

Por ser uma indústria, a MOZAL apresenta diferentes perigos e riscos, tais como: físico, químico, biológico, ergonómico e acidente de viação. Os perigos incluem: altas temperaturas, ruído, cargas suspensas, gases, poeira, veículos em movimento, metais derretidos, trabalhos em altura, trabalhos em espaços confinados, dentre outros. De modo a reduzir a probabilidade de ocorrência dos riscos é necessário o uso de equipamento de proteção adequado. É obrigatório o uso do equipamento de proteção individual e, em áreas específicas dependendo da exposição, outros equipamentos, tais como, respiradores, protectores auditivos, óculos, luvas e capacete.

A MOZAL é composta por quatro unidades de produção que são interdependentes: Redução, Carbono, Casa de fundição (Cast House) e Tratamento e logística.

O departamento de carbono dedica-se a produção dos ânodos de carbono que posteriormente são usados no departamento da redução, onde acontece a produção do alumínio nas células electrolíticas, na fundição (Cast House) são produzidos os lingotes de alumínio e o departamento de tratamento e logística que possui 4 subdivisões que são: Laboratório, onde são feitas análises laboratoriais de todo o produto do processo da indústria; GTC, centro de tratamento de gases; FTC, centro de tratamento de fumos; Bath Plant, preparação do banho electrolítico usado nas células electrolíticas; Porto, gestão e transporte da matéria-prima e alumínio.

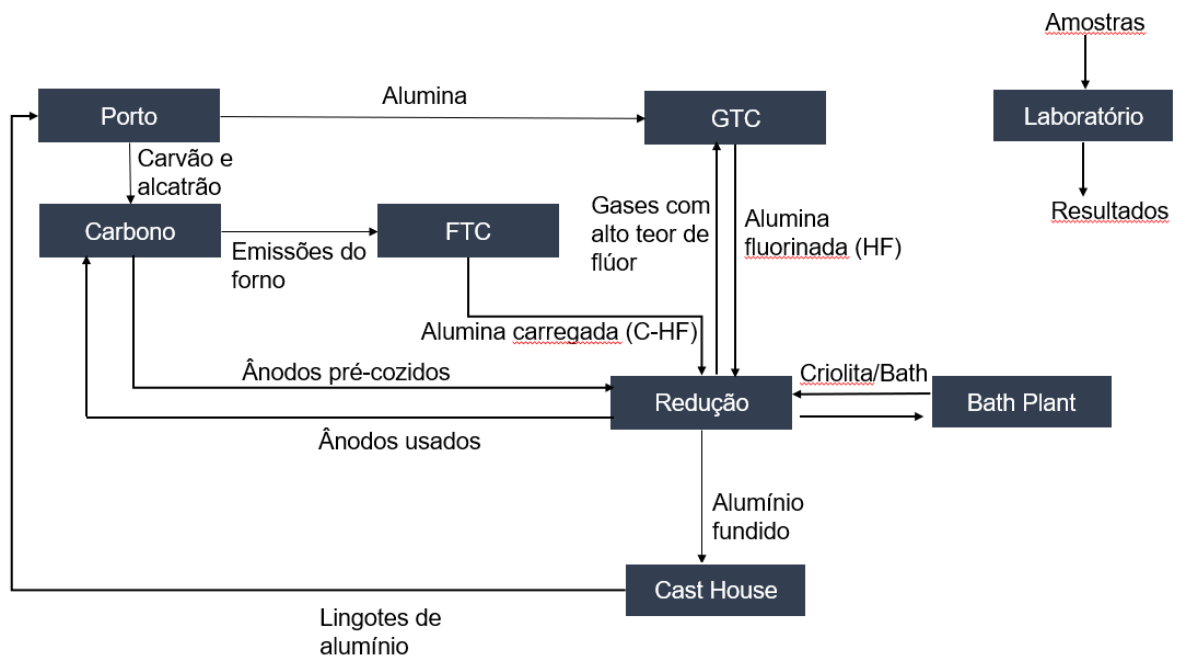


Figura 16: Fluxograma das relações dos departamentos e do material.

A alumina usada na indústria é produzida na Austrália e importada por navio até ao porto da MOZAL localizado na Matola, o coque e o alcatrão são importados da China, Egipto ou mesmo Estados Unidos da América (EUA) até ao porto da MOZAL.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

De modo a cumprir com os objectivos da pesquisa, utilizou-se a metodologia proposta no presente trabalho, que consistiu na colecta de dados e amostragem (à entrada do GTC, chaminé do GTC e tecto dos potes) nas condições n (13 filtros) e n-1 (12 filtros) para posterior análise da eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases da MOZAL. As análises foram feitas segundo a norma operacional padrão da MOZAL (SOP).

### 4. 1. EQUIPAMENTO E REAGENTES USADOS

Para o processo de amostragem e análise foram usados diferentes equipamentos tendo cada um deles a sua função específica, os reagentes foram preparados no próprio laboratório da empresa segundo a norma operacional padrão da MOZAL (SOP).

Foram usados diferentes equipamentos desde o processo de amostragem até as análises laboratoriais, dentre os quais os principais foram, o manómetro para a medição das pressões dinâmicas e estáticas. A sonda para colheita do gás no ponto de amostragem. Filtro e cartucho de celulose para a filtração da poeira no gás. Suporte do filtro e do cartucho de celulose de modo a garantir a conexão entre a sonda, o meio de filtração e os borbulhadores. Estufa e forno para a secagem e calcinação do meio de filtração. Sistema de amostragem de gases em série que fornece pressão negativa para a sucção do gás no processo de amostragem. Borbulhador recipiente que contém a solução de carbonato de sódio para a dissolução do gás. Uma balança para a pesagem dos filtros e dos cartuchos de celulose, placa de aquecimento e de agitação para a dissolução do filtro e mistura dos reagentes.

Os reagentes foram preparados no laboratório segundo a norma operacional padrão da MOZAL (SOP) e são:

- Carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ );
- Fluoreto de sódio ( $NaF$ );
- Água destilada;
- Alizarina;



- Titrisol;
- Fenolftaleína ( $C_{20}H_{14}O_4$ );
- Ácido clorídrico ( $HCL$ );
- Hidróxido de sódio ( $NaOH$ );
- Tisab II;
- Ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ).

#### 4. 2. QUANTIFICAÇÃO DAS EMISSÕES DE FLÚOR

Para a quantificação das emissões de flúor foram feitas análises laboratoriais na condição corrente em que se têm 13 filtros a operar (n) e na situação desejada com 12 filtros a operar (n-1). As análises foram feitas à entrada do GTC, na chaminé do GTC e no tecto dos potes, cada análise consistiu em três fases onde a primeira foi a amostragem, a segunda consistiu na preparação das amostras (flúor gasoso e particulado) e na terceira fase fez-se a caracterização das amostras (flúor gasoso e particulado).

##### **4.2. 1. Quantificação das emissões de flúor na chaminé do GTC e tecto dos potes**

A quantificação das emissões de flúor na chaminé do GTC e no tecto dos potes foi feita seguindo a norma operacional padrão da MOZAL (SOP), que iniciou pela amostragem, seguida pela preparação das soluções para a determinação do flúor no gás e particulado, e por fim fez-se a caracterização das amostras para o flúor no gás e particulado.

##### **• Amostragem**

A amostragem iniciou com o estudo das condições do local de amostragem onde foi calculado o fluxo do gás nos pontos de amostragem, procedeu-se então para a preparação dos equipamentos, montagem dos equipamentos no ponto de amostragem, monitoramento das condições de amostragem (velocidade do gás no sistema de amostragem de gases em série e quantidade de solução de carbonato de sódio nos borbulhadores) e remoção do equipamento após o tempo de amostragem (24h para a chaminé e 64h para o tecto dos potes).

O estudo das condições do local de amostragem iniciou pela medição das pressões dinâmicas e estáticas com recurso a um manómetro conectado ao tubo de pitot para posterior cálculo do fluxo de gás e a temperatura foi lida no sistema operativo conectado aos sensores de temperatura instalados no GTC.



Figura 17: Manómetro.

Fonte: Harga Murah, n.d. (2022).

O cálculo do fluxo do gás, teve como base a equação de Bernoulli para a obtenção da velocidade do gás em  $m/s$  pela equação da pressão dinâmica:

$$P_1 + \frac{1}{2} \rho v_1^2 + \rho g h_1 = P_2 + \frac{1}{2} \rho v_2^2 + \rho g h_2 \quad (Eq.3)$$

$$P_D = \frac{1}{2} \rho v_1^2 \quad (Eq.4)$$

$$v = \sqrt{\frac{2P_D}{\rho_r}} \quad (Eq.5)$$

Onde,  $P_D$  é a pressão dinâmica e  $\rho$  a densidade do gás que é  $1.293g/m^3$ . Fazendo a correção da densidade termodinâmica pela equação de estado do gás ideal:

$$\rho_r = \rho_0 \left( \frac{T_0}{T_0 + T} \times \frac{P_{atm} + P_s}{P_{atm}} \right) \quad (Eq.6)$$

Onde,  $\rho_r$  é a densidade real do gás,  $\rho_0$  é a densidade conhecida,  $T_0$  e  $P_{atm}$  a temperatura e pressão respectivamente, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), e  $P_s$  a pressão estática.

O fluxo de gás dá-se pela equação de continuidade:

$$Q = v \times A \quad (Eq.7)$$

Onde  $v$  é a velocidade do gás e  $A$ , a área do local de amostragem em  $m^2$ . O caudal real dá-se pela multiplicação do caudal actual e o factor de correção:

$$Q_a = A \times \sqrt{\frac{2P_D * (T_0 + T) * P_{atm}}{\rho_0 * T_0 * (P_{atm} + P_s)}} \quad (Eq.8)$$

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

Após o estudo das condições do local de amostragem, seguiu-se para a preparação do equipamento, que consistiu na organização correcta do equipamento a usar para o processo de amostragem:

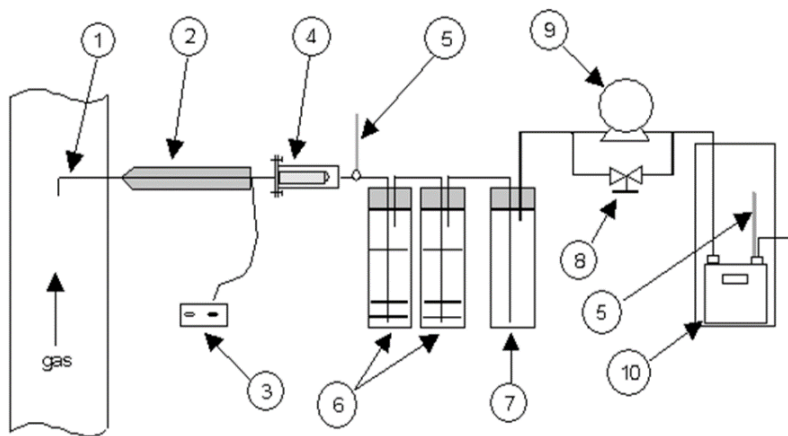
- Selecção da sonda (1 para a chaminé e 2 para o tecto dos potes);
- Pesagem do filtro e conexão ao suporte;
- Preparação dos Borbulhadores (3 para a chaminé e 6 para o tecto dos potes).

Inicialmente seleccionou-se a sonda (1 para a chaminé e 2 para o tecto dos potes) correcta para a amostragem, seguiu-se para a secagem do filtro na estufa regulada a  $105^\circ\text{C}$  por pelo menos 2 horas. Foi então retirado o filtro da estufa e colocado no dessecador de modo a esfriar. Transferiu-se o filtro para um vidro de relógio e pesou-se a massa do filtro com recurso a uma balança. O filtro foi depois adicionado ao suporte do filtro e o mesmo suporte foi depois anexado à sonda. Foram preparados os borbulhadores, pela adição de uma solução de carbonato de sódio (30g/l), estes que foram preenchidos por uma quantidade de 600ml, 500ml e 0ml respectivamente. A Figura 18 ilustra os equipamentos usados para a amostragem.



Figura 18: Equipamento usado para a amostragem: A- sonda ligada ao suporte do filtro; e B- borbulhadores.

Os equipamentos foram transportados ao local de amostragem onde se encontrava o sistema de amostragem de gases em série que é responsável por fornecer pressão negativa de modo que haja sucção do gás da chaminé para o equipamento. Chegando ao local de amostragem, a sonda foi conectada ao borbulhador com a solução de 600ml e o borbulhador vazio foi conectado ao sistema de amostragem de gases em série, a amostra teve um período de 24h para a chaminé e 64h para o tecto dos potes. Garantiu-se o devido manuseio das condições de amostragem, pelo ajuste do fluxo de gás no sistema de amostragem de gases em série e a quantidade certa da solução de carbonato de sódio nos borbulhadores. A Figura 19 apresenta a esquematização do sistema de amostragem de gases em série.



### Legenda

- 1- Sonda;
- 2- Peça de extensão da sonda aquecida;
- 3- Sistema de controle de aquecimento;
- 4- Suporte do filtro;
- 5- Termopares;
- 6- Borbulhadores com solução de carbonato de sódio;
- 7- Borbulhador vazio (sem solução de carbonato de sódio);
- 8- Válvula;
- 9- Bomba;
- 10- Contador de fluxo.

Figura 19: Diagrama geral do processo de amostragem.

Fonte: Norma operacional padrão da MOZAL (SOP).

No fim do processo de amostragem, desconectou-se a sonda dos borbulhadores e os borbulhadores do sistema de amostragem de gases em série. Transferiu-se a solução de carbonato de sódio, dos borbulhadores para um balão volumétrico de 2 litros e preencheu-se com água destilada para posterior análise.

#### • Preparação da amostra para a determinação do flúor gasoso

A preparação da amostra para a determinação do flúor gasoso deu-se em 4 etapas: preparação do SPC, que é uma solução conhecida de flúor preparada a partir de NaF (fluoreto de sódio), preparação da solução padrão para calibração, preparação da amostra e caracterização da amostra por espectroscopia.

Primeiramente fez-se a preparação do SPC que é uma solução de flúor conhecida (190 mg/l), que consistiu na pesagem 2,1g de NaF, seguido pela dissolução em balão volumétrico de 100 ml de água destilada e homogeneização, ficando-se assim com 9500 mg/l de solução de flúor. Este cálculo foi feito partindo da equação química da dissociação do NaF em água destilada e posterior cálculo da concentração do flúor:



$$\text{Quantidade de flúor (F)} = \frac{\text{Massa de NaF (g)}}{\text{Massa molar do NaF (g/mol)}} \quad (\text{Eq.10})$$

$$\text{Concentração de flúor (F)} = \text{Quantidade de flúor (mol)} * \frac{\text{Massa molar do F (g/mol)}}{\text{Volume (l)}} \quad (\text{Eq. 11})$$

Após a obtenção da 9500mg/l, pipetou-se de 20 ml dessa solução de flúor 9500 mg/l e diluiu-se em água destilada para um balão volumétrico de 100 ml, por fim pipetou-se 10 ml da solução de flúor 1900 mg/l e diluiu-se com água destilada para um balão volumétrico de 100 ml, ficando-se com 190mg/l da solução. O cálculo da concentração após a diluição foi feito com base na seguinte equação:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad (\text{Eq. 12})$$

Onde,

$C_1$  é a concentração inicial da solução (antes da diluição) em unidades de massa/volume.

$V_1$  é o volume inicial da solução (antes da diluição).

$C_2$  é a concentração desejada após a diluição, também em unidades de massa/volume.

$V_2$  é o volume final da solução após a diluição.

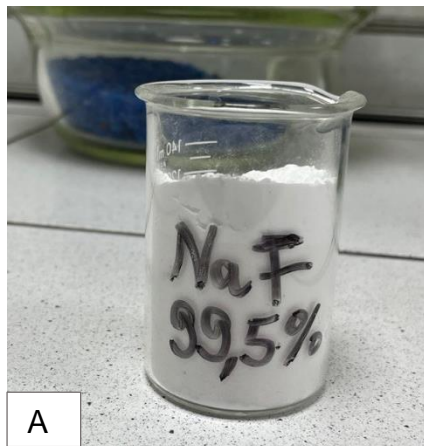


Figura 20: Preparação do SPC: A- fluoreto de sódio e B- a solução SPC preparada.

É importante destacar que todo o processo de caracterização de amostras iniciou pela análise do SPC, de modo a garantir a fiabilidade dos resultados das amostras.

- Pipetou-se 5 ml da solução SPC (190 mg/l de flúor) para um balão volumétrico de 100 ml e fez-se o volume com água destilada.
- Pipetou-se 5ml da solução preparada em balão volumétrico de 100ml e foram adicionados 32 ml do reagente alizarina por fim fez-se o volume com água destilada.
- Homogeneizou-se a solução e deixou-se em um ambiente sem interferência da luz por 30 minutos (no mínimo), para que a reacção entre o fluoreto e o reagente alizarina se completasse, obtendo-se assim o SPC.



Figura 21: Adição do reagente alizarina aos balões volumétricos.

A reacção que se dá entre a alizarina e o flúor, compõe um método que é usado para a determinação de iões de flúor na solução. Este é um método directo que foi introduzido por Belcher em 1958 e é actualmente o único método espectrofotómetro directo para a determinação de fluoreto. Este método consiste na complexação directa do ácido diacético de alizarina (azul de alizarina) e fluoreto com iões metálicos.

J. C. Alves (1986), explica que a estrutura do derivado N-N-ácido diacético da alizarina, reage com o íon metálico e forma um complexo, este que ao reagir com o flúor forma um novo complexo de coloração azul que absorve em 610nm.

Após a preparação do SPC, seguiu-se para a preparação da solução padrão para a calibração, onde, a solução de flúor usada como padrão foi o Titrisol (KF em  $H_2O$ ). Foram usados 3 balões volumétricos, um vazio com 0mg/l de solução, outro com 0,5mg/l e 1mg/l.

- No balão volumétrico de 0mg/l com 100ml adicionou-se 32ml do reagente alizarina e fez-se o volume com água destilada;
- Para a amostra padrão de 0,5mg/l, pipetou-se 25ml da solução de titrisol em um balão de 100ml, adicionou-se 32ml de alizarina e fez-se o volume com água destilada;
- E na amostra padrão de 1mg/l pipetou-se 50ml da solução de titrisol em um balão de 100ml, adicionou-se 32ml de alizarina e fez-se também o volume com água destilada;
- Homogeneizaram-se as soluções e deixou-se em um local sem interferência da luz por 30min até que a reação entre o flúor e a alizarina se completasse.



Figura 22: Soluções padrão para o traçado da curva de calibração.



Terminada a preparação da solução padrão para a calibração, seguiu-se para a preparação da solução das amostras recolhidas, onde, tendo a solução de 2l tiradas do borbulhador foram tomados 20ml para um balão de 100ml e posteriormente 10ml para um balão de 100ml. Seguiu-se para a neutralização da solução que iniciou pela adição do indicador ácido-base fenolftaleína, que é incolor em soluções ácidas e adquire uma cor rosa-violeta em soluções alcalinas. Para as soluções básicas adicionou-se gota a gota a solução de ácido HCL até que ficasse incolor garantindo-se um pH neutro. Para a amostra incolor (ácida), alcalinizou-se a mesma pela adição gota a gota da base NaOH até que a amostra ficasse rosa-violeta e posteriormente adicionou-se HCL até que a amostra ficasse incolor garantindo-se também um pH neutro.

Após a neutralização das amostras, adicionou-se a alizarina e perfez-se o volume com água destilada. Por fim homogeneizou-se a solução e deixou-se em um ambiente sem interferência de luz por 30min para que a reacção entre o flúor e o reagente de alizarina se completasse.

- **Caracterização das amostras por espectroscopia**

A espectroscopia UV-VIS baseia-se na absorção de luz por moléculas, que resulta de transições electrónicas em diferentes níveis de energia. É uma técnica que mede a absorção de luz em diferentes comprimentos de onda pelos compostos presentes em uma amostra. A absorção ocorre quando os electrões em uma molécula absorvem energia da luz e se movem para níveis de energia mais elevados. A quantidade de luz absorvida depende da concentração e da natureza dos compostos presentes.

Experimentalmente, mede-se a razão de intensidades, que se designa por transmitância, e embora a transmitância seja uma grandeza cujo significado é intuitivo, é geralmente substituída pela absorbância (A) que apresenta a vantagem de variar linearmente com a concentração, percurso óptico e coeficiente de absorção molar (Martinho, 1994).

$$A = -\log_{10}T = \epsilon(\lambda)cb \quad (\text{Eq.13})$$

Onde,

C (*mol/l*) é a concentração da espécie absorvente;

x (*mol \* cm*) o coeficiente de absorção molar ao comprimento de onda X; e

b (cm) o percurso óptico da radiação no meio.

T a transmitância

Dado que a absorvância varia linearmente com a concentração, surge a curva de calibração UV-VIS que é uma representação gráfica da relação entre a absorvância medida em um espectrofotómetro UV-VIS e as concentrações conhecidas de uma substância padrão. Estabelecida a curva de calibração, determina-se a equação da recta para a determinação da concentração das amostras desconhecidas, a partir da medição da absorvância da amostra no mesmo comprimento de onda usado na construção da curva.

Os equipamentos de medida de absorvância designam-se por espectrofotómetros ou por fotómetros, conforme tenham ou não possibilidade de fazer o varrimento de comprimentos de onda (Martinho, 1994). Para a caracterização das amostras foi usado o espectrofotómetro PerkinElmer Lambda 25 que é um equipamento usado na espectroscopia UV-VIS (Ultravioleta-Visível) para analisar a absorção e a transmissão de luz em diferentes faixas de comprimento de onda por substâncias em solução, este fornece as propriedades moleculares e concentrações de substâncias presentes em uma determinada amostra. O espectrofotómetro encontra-se ligado a um sistema operativo de controle que permite configurar experimentos, colectar dados, traçar gráficos e analisar os resultados, o sistema operativo usado é o Perkin Elmer UV winlab. Usando o equipamento UV-VIS, ilustrado na Figura 23, analisam-se primeiro os padrões para a elaboração da curva de calibração, seguida pela análise do SPC para posterior análise das amostras. É importante destacar que ao entrar no sistema operativo ligado ao UV-VIS listaram-se das amostras a analisar e o factor de diluição, onde para a chaminé e tecto dos potes o factor de diluição foi de 1000.



Figura 23: Análise das amostras por espectroscopia com recurso ao equipamento UV-VIS.

- **Preparação da amostra para a determinação do flúor particulado**

A determinação do flúor particulado é feita usando a Ionometria, e dividiu-se nos seguintes procedimentos: determinação da poeira e a dissolução dos filtros.

O filtro com o material particulado foi primeiramente removido do suporte com recurso a uma pinça e colocado em um vidro de relógio. O filtro foi então colocado na estufa a 105°C por no mínimo 2h e colocado no dessecador. Prosseguiu-se então para a pesagem do filtro com a poeira, com recurso a um vidro de relógio e uma balança e foi então medida a massa em gramas do filtro e registado no formulário do filtro. Para o cálculo da poeira no filtro usou-se a seguinte fórmula:

$$TP(\text{mg}) = MFp - MFsp \quad (\text{Eq. 14})$$

Onde,

TP (mg) total de poeira;

MFp massa do filtro com poeira;

MFsp massa do filtro sem poeira.

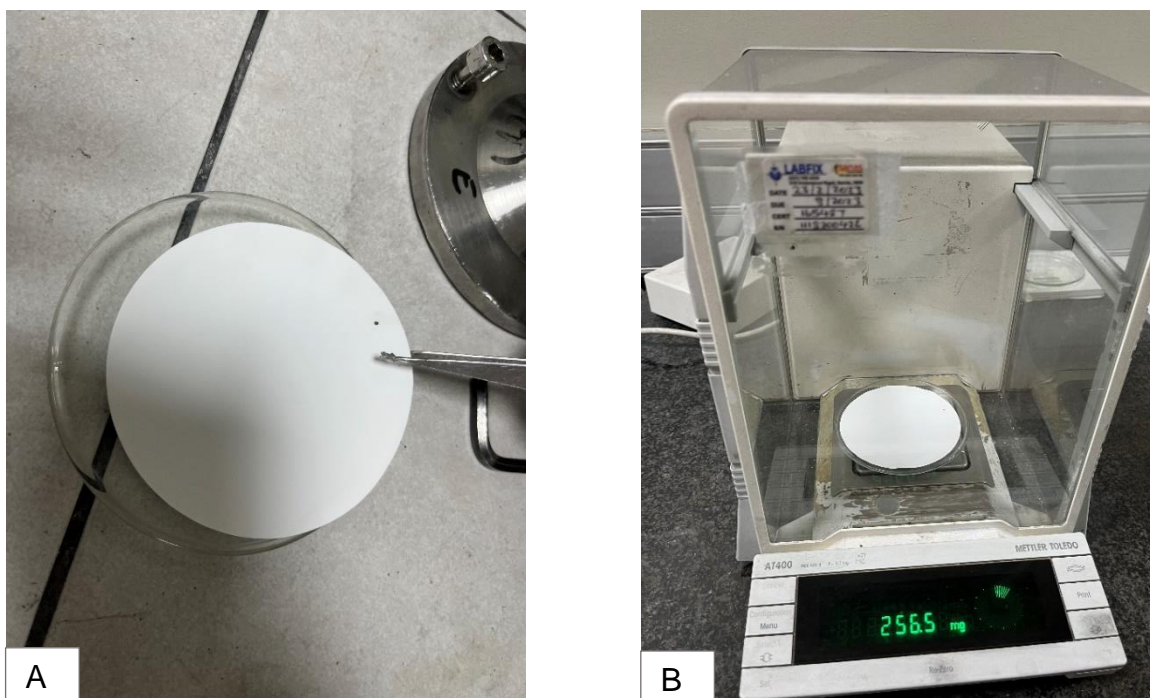


Figura 24: Processo de medição do total de poeira: A- Filtro no vidro de relógio, B- Pesagem do filtro na balança.

Após a determinação do total de poeira prosseguiu-se para a dissolução do filtro onde primeiramente transferiu-se o filtro com a poeira para um béquer de 50ml e adicionaram-se 20ml de solução de NaOH de concentração 200g/l. Foi então adicionado no béquer uma barra de agitação magnética e colocou-se o mesmo em uma placa de aquecimento para uma leitura de 5-6 e velocidade de agitação 1, após o mesmo se dissolver removeu-se o béquer da placa de aquecimento para o resfriamento do mesmo.

Transferiu-se a solução do filtro dissolvido para um balão de 100ml perpez-se com água destilada. Tomaram-se 5ml da amostra para um balão de 50ml e neutralizou-se. Após a neutralização foram adicionados 20ml da solução tampão o TISAB II, perpez-se o volume com água destilada e homogeneizou-se a amostra.

O TISAB II é uma solução especialmente formulada para ajustar a força iônica das amostras analíticas. Composto por cloreto de sódio (NaCl), citrato de sódio ( $Na_3C_6H_5O_7$ ) e EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), o TISAB II desempenha um papel crucial na criação de um ambiente iônico constante e conhecido. Isso é essencial para a eficácia

dos eléctrodos selectivos de iões, uma vez que ajuda a minimizar interferências e a melhorar a precisão das medições. Por fim tomaram-se 40ml da amostra para um béquer de 50ml com recurso a uma pipeta de 20ml e colocou-se em um agitador magnético (contendo uma barra de agitação magnética).

- **Caracterização das amostras por ionometria com adição padrão**

A ionometria com adição padrão é uma técnica analítica utilizada para determinar a concentração de um ião específico em uma amostra desconhecida. O processo envolve a adição controlada de uma solução padrão com concentração conhecida do ião de interesse à amostra, seguida pela medição do sinal resultante.

Primeiramente foram feitas as leituras na solução sem adição da solução contendo flúor (0mg/l), SPC e da amostra respectivamente. Colocou-se a amostra no equipamento (Ionómetro), onde primeiramente foi mergulhado o eléctrodo na solução, para a primeira leitura ( $E_0$ ) não se adicionou o padrão 9500mg/l (solução conhecida de flúor), na segunda leitura  $E_1$  adicionou-se o padrão (100 $\mu$ l) com recurso a uma micropipeta e para terceira leitura  $E_2$  também foi adicionada a mesma quantidade da solução padrão. A Figura 25 ilustra o Ionómetro, equipamento usado para a caracterização das amostras por ionometria com adição padrão.



Figura 25: Ionómetro.  
Fonte: Altium International (2023).

O cálculo do teor de flúor é feito no equipamento com base nas fórmulas:

$$C_{x1} = \frac{C_i}{10^{\left(\frac{|E_0 - E_1|}{P}\right)} \times \left(1 + \frac{V_m}{V_a}\right) - \frac{V_m}{V_a}} \quad (\text{Eq. 15}) \quad C_{x2} = \frac{C_i}{10^{\left(\frac{|E_0 - E_2|}{P}\right)} \times \left(1 + \frac{V_m}{2 \times V_a}\right) - \frac{V_m}{2 \times V_a}} \quad (\text{Eq. 16})$$

onde:

- $C_i$  (mg/l) é a concentração da solução utilizada para a adição do padrão (1900 mg/l, 190 mg/l ou 9500 mg/l).
- $V_a$  (ml) é o volume da adição padrão (< 0,5 ml).
- $C_x$  (mg/l) é a concentração a determinar.
- $E_0$  (mV) é o potencial algébrico antes de qualquer adição de flúor.
- $E_1$  (mV) é o potencial algébrico após a primeira adição de flúor.
- $E_2$  (mV) é o potencial algébrico após a segunda adição de flúor.
- $P$  é o coeficiente de Nernst, = 59,2 a 25°C.
- $V_m$  (ml) é o volume da amostra analisada (40 ml).

Deste modo,

$$C_x = \frac{C_{x1} + C_{x2}}{2} \quad (\text{Eq. 17})$$

Subtraindo a concentração da amostra sem concentração de flúor do resultado, e seja  $C$  a concentração da solução da solução analisada após a subtração da amostra sem concentração de flúor:

$$C_F \text{ (mg/l)} = \frac{C \text{ (mg/l)} \times f \times 50}{V} \quad (\text{Eq. 18}) \quad C_F \text{ (mg)} = \frac{C \text{ (mg/l)} \times f \times 50}{V \times 10} \quad (\text{Eq. 19})$$

onde:

$V$  (ml) é o volume da alíquota da amostra analisada. (geralmente 5 ml).

$f$  é o factor de diluição caso a amostra tenha sido diluída antes da análise.

## 4.2. 2. Quantificação das emissões de flúor á entrada do GTC

O processo de quantificação das emissões de flúor á entrada do GTC foi feito seguindo a norma operacional padrão da MOZAL (SOP), e dividiu-se em três etapas: a primeira que foi a amostragem, a segunda a preparação da amostra para o flúor gasoso e particulado e a terceira a caracterização da amostra também para o flúor gasoso e particulado.

- **Amostragem**

O processo de amostragem á entrada do GTC seguiu os procedimentos ilustrados em 4.2.1, exceptuando em alguns equipamentos usados, como é o caso do cartucho de celulose usado para medir o flúor particulado, que foi adicionado a um suporte de cartucho de celulose. A Figura 26 mostra os equipamentos usados para o processo de amostragem.

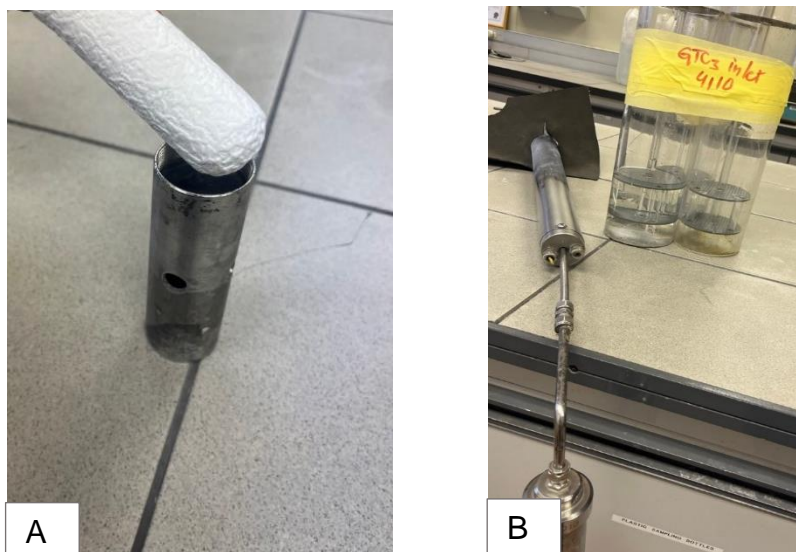


Figura 26: Equipamentos usados para o processo de amostragem: A- cartucho de celulose e B- sonda ligada ao suporte do cartucho de celulose e do lado direito os borbulhadores.

Primeiramente secou-se o cartucho de celulose na estufa a  $110 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 horas, depois colocou-se o mesmo em um dessecador por 2h para resfriamento e por fim pesou-se com recurso a uma balança. Após as 2 horas fez-se a medição da poeira pela pesagem

do cartucho de celulose com o material particulado com recurso a uma balança, e usando a equação 14.

- **Preparação da amostra para a determinação do flúor particulado**

Para a determinação do flúor particulado na amostra à entrada do GTC, seguiram-se os seguintes procedimentos: Imbibição do cartucho de celulose, fusão da amostra e a destilação do cartucho de celulose.

Após a medição da massa da poeira no cartucho de celulose, transferiu-se o cartucho de celulose para um cadinho e imbiu-se com 20ml de uma solução de carbonato de sódio  $Na_2CO_3$  (50g/l). O cadinho foi então colocado na estufa a 110°C por 2h e depois no forno por 12h. A amostra foi tirada do forno, deixou-se a arrefecer e por fim foi triturada com recurso a um almofariz. De acordo com o resultado de pesagem das amostras retirou-se a massa do alicote, onde, nas situações em que a massa da poeira era superior a 1600mg tomou-se 200mg e inferior a 1600mg tomou-se 400mg.

A segunda etapa iniciou com a pesagem de 2.5g de NaOH em um cadinho e fusão do mesmo no forno a 550°C por 5min. Adicionou-se então ao cadinho a amostra do alicote e por cima do alicote 2.5g de NaOH e levou-se ao forno por 30min a 550°C. Foi também adicionado ao cadinho 0.5g de peróxido de sódio ( $Na_2O_2$ ), e levado ao forno por 15min a 600°C. Por fim, em um bquer de 50ml, e preenchido com água destilada dissolveu-se a amostra contida no cadinho, e transferiu-se o bquer para a placa de aquecimento até que a solução atingisse 15ml.

Foram tomados primeiramente 800ml de solução de ácido sulfúrico ( $d=1.58$ ) para o Boiler no balão de destilação com recurso a uma proveta de 1 litro. Foram adicionados 200 ml de água destilada ao Boiler e homogeneizou-se. Em uma proveta de 100ml foram adicionados 35 ml de ácido orto-fosfórico ( $H_2PO_4$ ), tomaram-se 15ml juntamente com a amostra ao extractor e depois os 20ml. É importante destacar que o meio básico foi mantido pela adição de NaOH (40mg/l). Da primeira destilação a 160°C, a amostra foi colhida para um balão de 250ml, perpez-se com água destilada, depois foram tomados 20ml da solução para um balão de 100ml e perpez-se o volume com água destilada,



foram tomados da solução diluída 20ml para um balão de 100ml, fez-se o volume com água destilada e por fim foram tirados da última diluição 10ml para um balão de 100ml.

Antes da segunda destilação foram adicionados 100ml de água destilada ao Boiler, e seguiu-se para o aquecimento da placa de modo a garantir que a solução atingisse 160°C e começasse a evaporar. Recolheu-se a amostra em um balão de 200ml, fez-se com água destilada, foram tomados dessa solução 20ml para um balão de 100ml, fez-se com água destilada, e da última diluição foram tomados 10ml para um balão de 100ml e fez-se o volume com água destilada. Neutralizaram-se as amostras, foram adicionados 35ml de alizarina, fez-se o volume com água destilada.

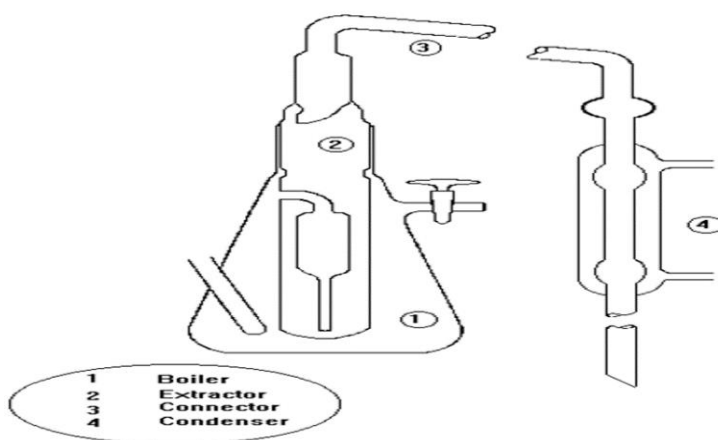


Figura 27: Aparelho de destilação e seus componentes.

Fonte: Norma operacional padrão da MOZAL (SOP).

- **Preparação da amostra para a determinação do flúor gasoso**

A determinação do flúor no gás foi feita com base na espectroscopia, seguindo o procedimento descrito em 4.2.1., que iniciou com a preparação do SPC, preparação das soluções padrão e por fim das amostras.

Para a preparação das amostras, primeiramente tomaram-se 10ml para um balão de 100ml fez-se o volume, foram tomados dessa solução 10ml para um balão de 100ml, fez-se e por fim tomou-se da última diluição 10ml para um balão de 100ml, onde neutralizou-se, adicionou-se a alizarina e fez-se com água destilada.

- **Caracterização das amostras por espectroscopia**

Tanto para o flúor particulado e gasoso foi feita a caracterização por espectroscopia. Para o flúor particulado no sistema operativo ligado ao UV-VIS foram listadas as amostras e introduzidos os factores de diluição da destilação de 625 e 600, para a primeira destilação e segunda respectivamente. E para o flúor gasoso o factor de diluição introduzido foi de 20 000.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o presente estudo analisaram-se os níveis de concentração de flúor emitidos por um período de 2 meses, durante as operações n em que se tinham todos os filtros a operar (13 filtros) e n-1 quando o GTC operava com 1 filtro parado (12 filtros), foram também usados os dados históricos da percentagem de captação de gases no tecto dos potes. É importante destacar que se intercalou os filtros parados de acordo com a posição do mesmo (norte e sul), pois o GTC para diferentes posições de paragem do filtro faz uma distribuição do fluxo de gás nos filtros pelo ajuste das pás que regulam o fluxo que entra nos filtros de modo a garantir um fluxo equilibrado nos filtros. Analisaram-se os níveis de emissões de flúor à entrada do GTC, na chaminé do GTC e no tecto dos potes, analisou-se também a percentagem de captação dos gases nos potes e os níveis de consumo de energia eléctrica com o objectivo de analisar a eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases da MOZAL.

### 5. 1. ANÁLISE DAS EMISSÕES DE FLÚOR NO TECTO DOS POTES E PERCENTAGEM DE CAPTAÇÃO DE GASES NOS POTES

A Figura 28, ilustra os resultados da percentagem de captação dos gases nos potes.

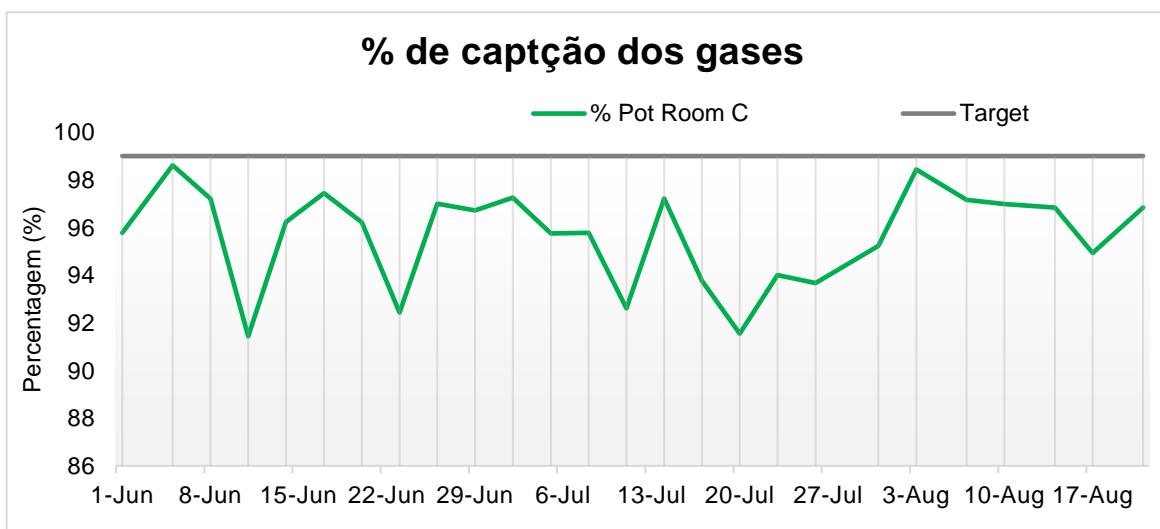


Figura 28: Percentagem de captação dos gases nos potes.

Verificou-se desde os últimos meses, que a eficiência de captação dos gases nos potes reduziu drasticamente de 98.4% em Janeiro para 96.83% em Agosto, sendo o objectivo captar 99% dos gases produzidos nos potes. O decréscimo nos níveis de captação dos gases nos potes tem como consequência, a redução do fluxo de gás succionado para o GTC, que pode resultar em baixas concentrações de flúor à entrada do GTC, e aumento das emissões no tecto dos potes.

Diversos factores associados às actividades nos potes podem influenciar para redução do nível de captação de gases nos potes para o GTC, tais como, tampa dos potes mal fechada ou danificada, que pode permitir fugas dos gases para o tecto e outros factores como, abertura entre a haste de ânodo e a superestrutura do pote, troca de ânodos e actividades de remoção do alumínio ou do banho electrolítico.

Verificou-se que de junho para julho com a redução da eficiência de captação dos gases nos potes, a média de emissões no tecto dos potes aumentou consideravelmente, conforme ilustra a Figura 29 dos resultados dos níveis de emissões de flúor no tecto dos potes durante a operação n (13 filtros).

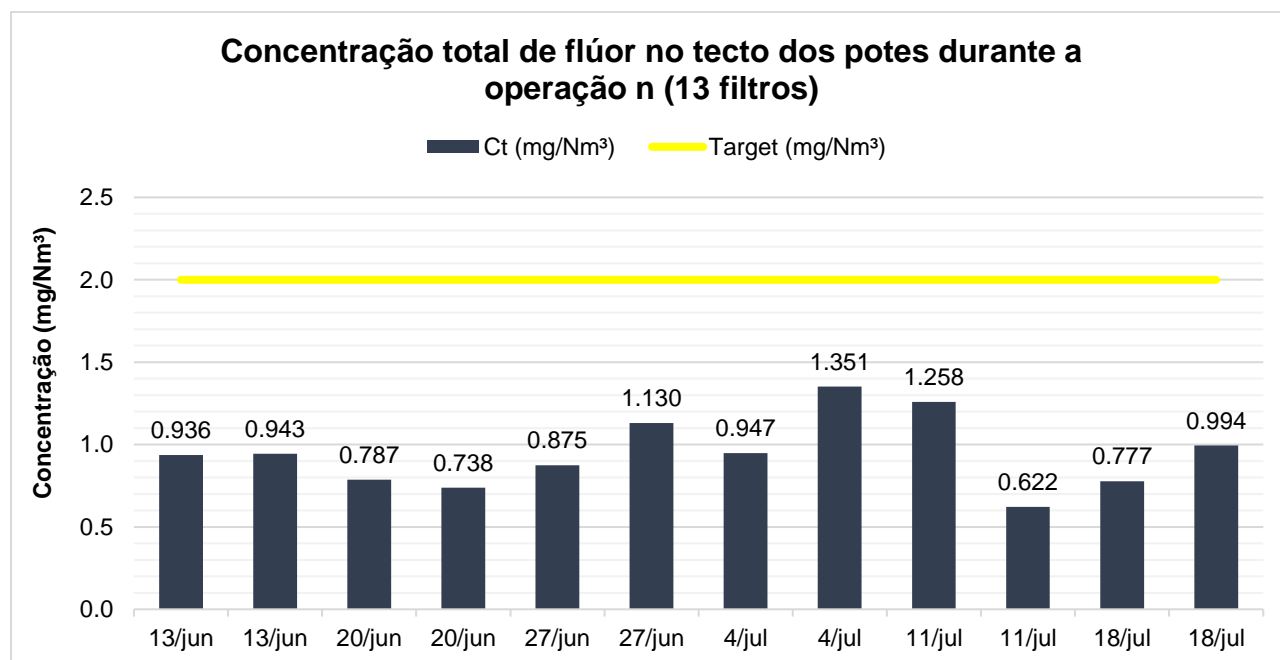


Figura 29: Concentração das emissões totais de flúor no tecto dos potes durante a operação n (13 filtros).

De um modo geral os níveis de concentração de flúor das emissões no tecto dos potes durante a operação n (13 filtros) encontram-se dentro dos limites estabelecidos pelo decreto Moçambicano 18/2004 do regulamento sobre os padrões de qualidade ambiental e de emissão de efluentes. Registrou-se um decréscimo nos valores a partir do dia 11 de Julho pois o fluxo de gás captado para o GTC aumentou o que levou com que as emissões fugitivas no tecto dos potes reduzissem.

Para a operação com um filtro parado, nesse caso, n-1 (12 filtros), verificou-se uma ligeira redução no fluxo de gás para o GTC, o que levou a um acréscimo na média das emissões no tecto dos potes conforme ilustrado na Figura 30.

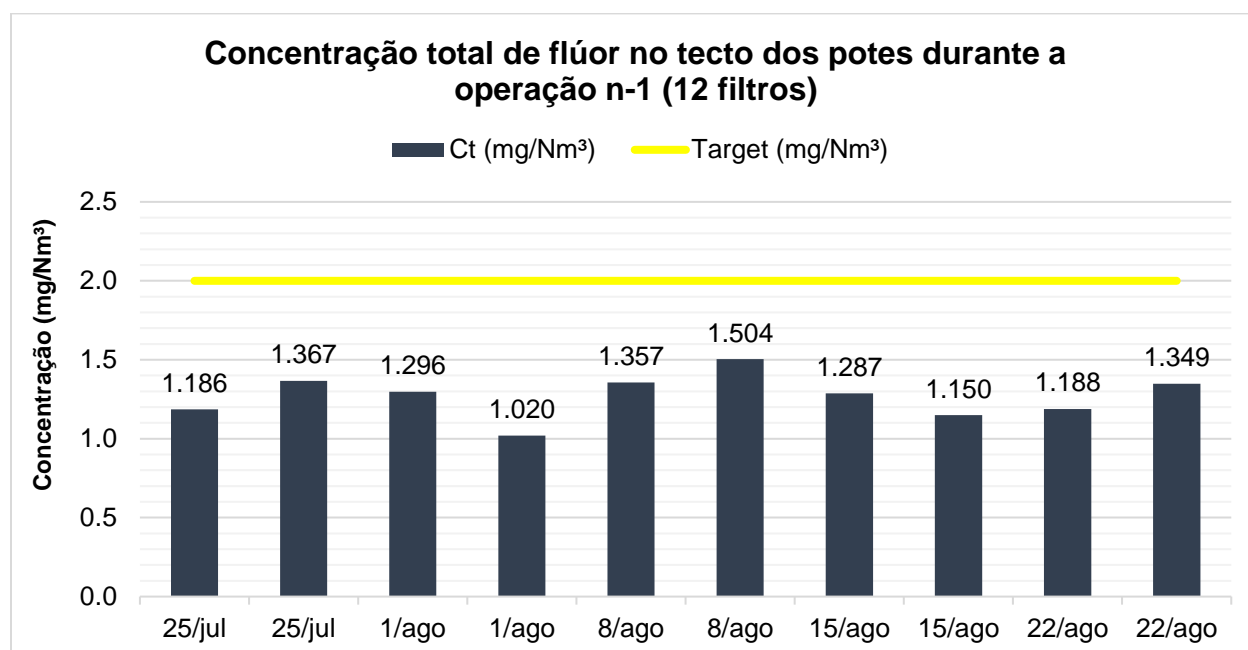


Figura 30: Concentração das emissões totais de flúor no tecto dos potes durante a operação n-1 (12 filtros).

A redução do fluxo de gás succionado para o GTC durante a operação n-1 (12 filtros) tornou-se um dos principais contribuintes para o ligeiro acréscimo da concentração de flúor nas emissões fugitivas dos potes, mas em todo o caso, os valores ainda se encontram dentro dos padrões governamentais estabelecidos.

## 5. 2. ANÁLISE DAS EMISSÕES DE FLÚOR À ENTRADA DO CENTRO DE TRATAMENTO E GASES (GTC)

A Figura 31 ilustra os resultados da concentração do flúor à entrada do GTC na condição corrente n (13 filtros).

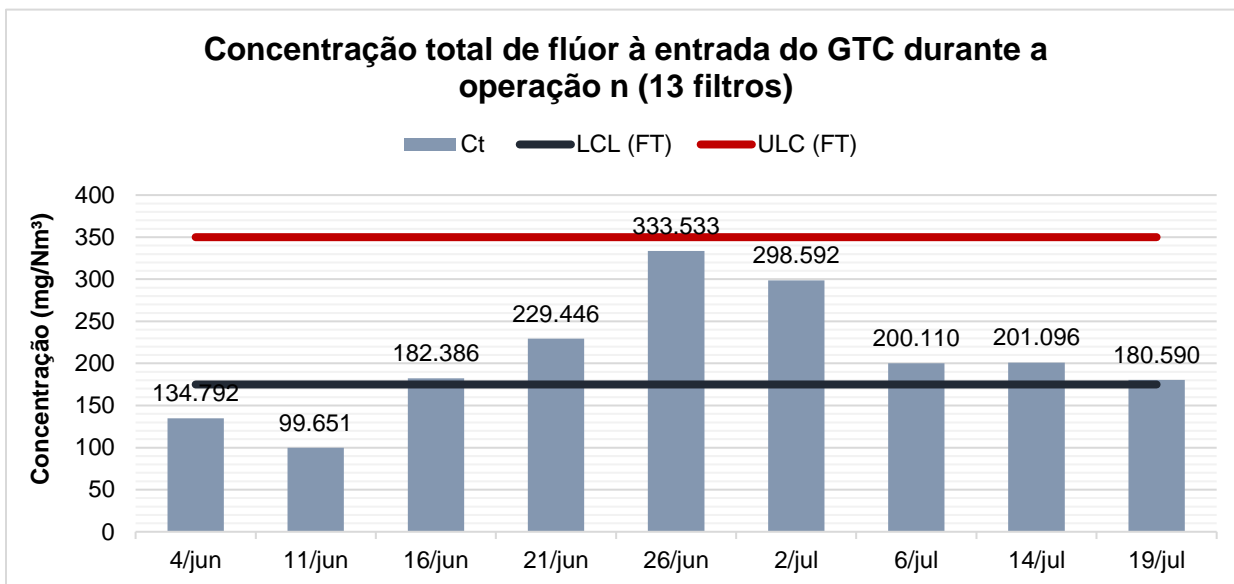


Figura 31: Concentração do flúor particulado à entrada do GTC na condição n (13 filtros).

A concentração total das emissões de flúor é dada pela soma da concentração do flúor gasoso com o particulado, e de uma forma geral os níveis encontram-se dentro dos limites estabelecidos pelo fabricante que variam de 175 a 350  $mg/Nm^3$ . Registrou-se uma baixa concentração dos dias 4 de Junho e 11 de Junho e a partir do dia 6 de Julho, tal decréscimo pode estar relacionado a diferentes factores, sendo um deles a percentagem de captação dos gases para GTC e a quantidade do material electrolítico (criolita e trifluoreto de alumínio) introduzido no banho electrolítico, e fluxo de gás a ser succionado para o GTC (as condutas de transporte do gás podem estar danificadas ou bloqueadas pelo material particulado vindo dos potes). A Figura 32 ilustra o gráfico da concentração de flúor à entrada do GTC durante a operação n-1 (12 filtros).

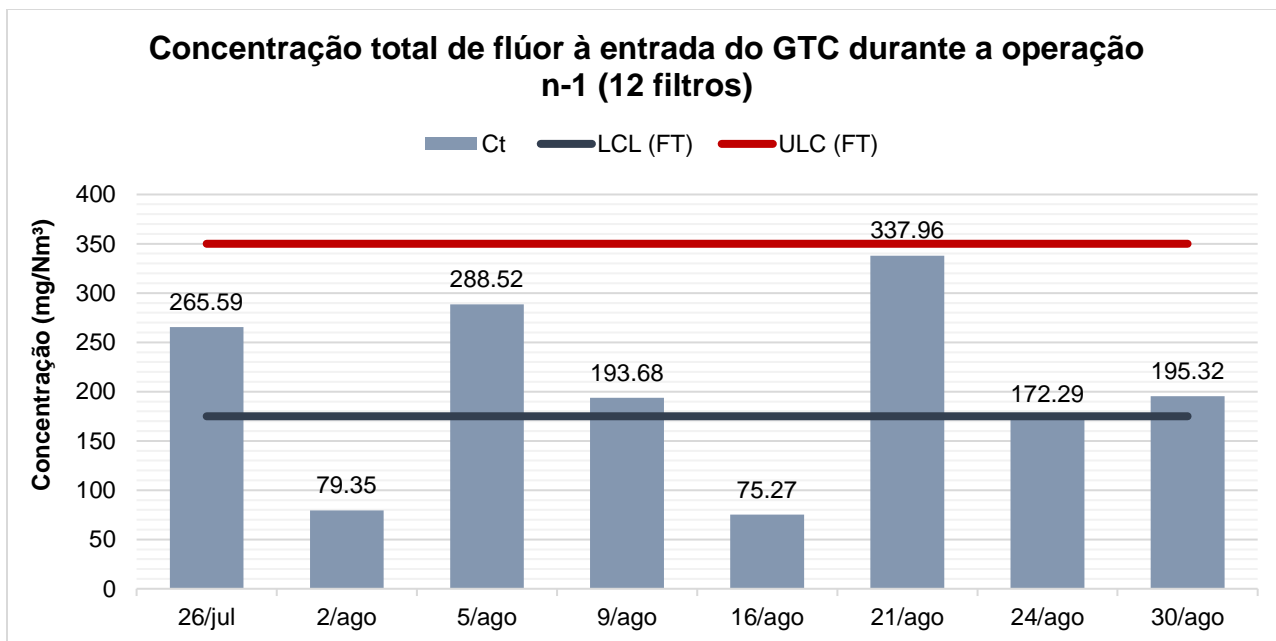


Figura 32: Concentração do flúor particulado à entrada do GTC durante a operação n-1 (12 filtros).

Para a operação com um filtro parado n-1 (12 filtros), verificou-se que o valor da concentração de flúor ainda se encontra dentro dos limites estabelecidos, exceptuando-se os dias 2 e 16 de agosto, em que se verificou baixos valores de concentração de flúor, e queda nos valores de fluxo de gás que pode ter influenciado para tal redução na concentração. Os baixos valores de concentração de flúor podem ter sido influenciados também pelas actividades nos potes que podem ter reduzido os níveis de captação dos gases para o GTC, onde verificou-se um decréscimo na concentração do flúor gasoso comparativamente com o flúor particulado, o que consequentemente causou a redução da concentração total de flúor.

### 5. 3. ANÁLISE DAS EMISSÕES DE FLÚOR NA CHAMINÉ DO CENTRO DE TRATAMENTO E GASES (GTC)

Encontra-se na Figura 33, os valores correspondentes às emissões de flúor particulado na chaminé do GTC durante a operação n (13 filtros).

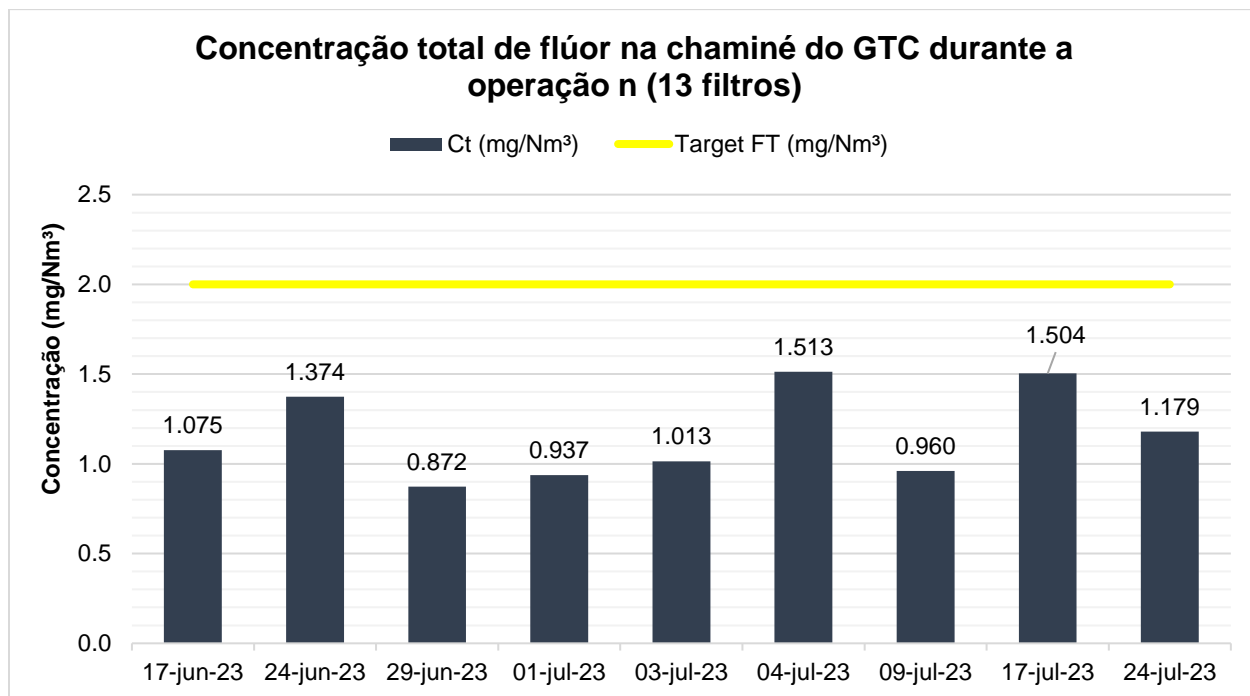


Figura 33: Concentração total de flúor na chaminé do GTC durante a operação n (13 filtros)

Inicialmente é possível verificar a eficiência do GTC, no tratamento das emissões de flúor particulado, pois este consegue baixar a concentração total de flúor à entrada do GTC que varia entre 175 e 350 mg/Nm<sup>3</sup> para valores abaixo de 2 mg/Nm<sup>3</sup>. Para as amostras das emissões de flúor particulado na condição n em que se tinham 13 filtros a operar, os resultados mostraram-se dentro dos padrões estabelecidos pelo fabricante que é de 2 mg/Nm<sup>3</sup>. Verificou-se um aumento nos dias 4 e 17 de julho, nos níveis das emissões do flúor, devido a algumas bolsas danificadas no filtro 3, que permitiam a fuga de material particulado para a chaminé do GTC. Depois de identificadas as bolsas danificadas, estas foram trocadas e o valor da concentração de flúor na chaminé reduziu. As emissões na chaminé do GTC podem ser influenciadas por factores como má distribuição de alumina fresca nos filtros, se a alumina fresca introduzida nos filtros for reduzida a alumina recirculada pode ficar saturada e emitir os gases sem o devido tratamento, o segundo



principal factor é o fluxo de gás que não pode estar elevado e deve estar devidamente distribuído nos filtros e o outro factor é o estado dos filtros, onde, se estes estiverem danificados afectam o processo de filtração e permitem a fuga de material particulado, aumentando assim os níveis de emissões de flúor na chaminé. A Figura 34 ilustra os valores das concentrações totais de flúor na chaminé do GTC durante a operação com um filtro parado n-1 (12 filtros).

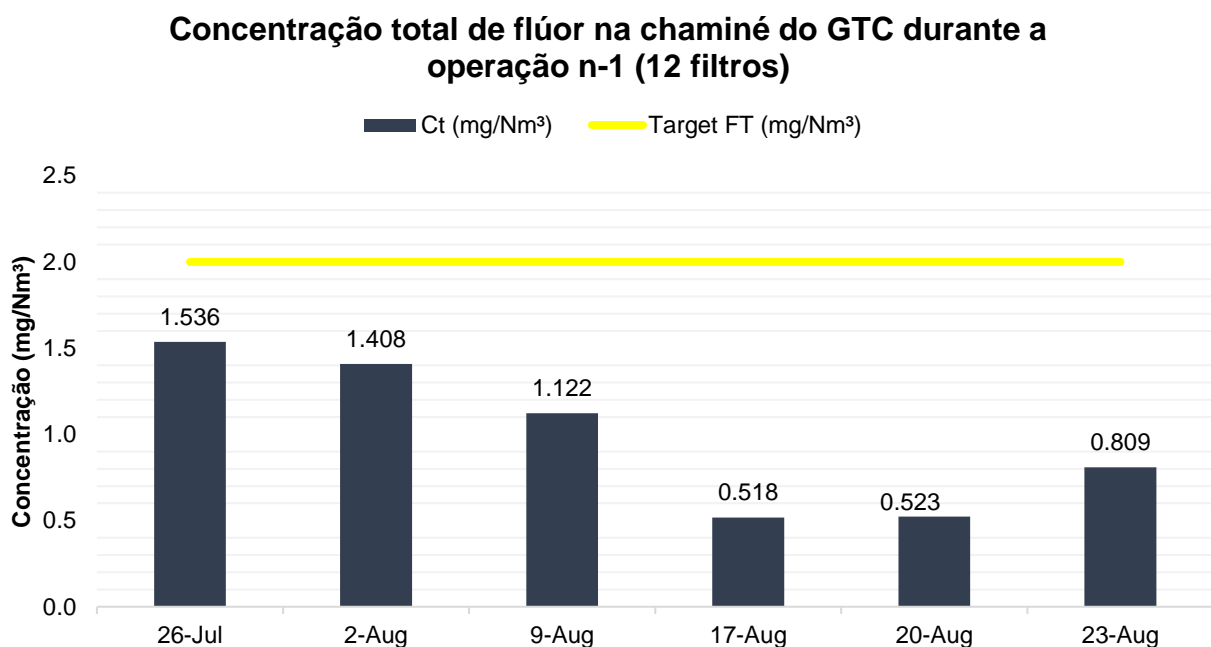


Figura 34: Concentração total de flúor na chaminé do GTC durante a operação n-1 (12 filtros).

Para as amostras das emissões de flúor particulado nas condições n-1 em que se tem 1 filtro parado, verificou-se que os níveis de emissões de flúor ainda se encontram dentro do padrão estabelecido de 2mg/Nm<sup>3</sup>. Observou-se um ligeiro acréscimo no dia 26 de julho e o mesmo foi devido ao aumento na concentração de flúor particulado causado pela danificação em um dos filtros do centro de tratamento de gases. Verificou-se que as emissões de flúor na chaminé do GTC são maioritariamente afectadas pelo processo de filtração que é devido ao estado dos filtros, se estes apresentarem furos haverá fuga de material particulado que contem flúor em sua composição e consequentemente aumentará os níveis de concentração de flúor na chaminé do GTC.

#### 5. 4. COMPARAÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO DURANTE AS OPERAÇÕES N (13 FILTROS) E N-1 (12 FILTROS)

O centro de tratamento de gases (GTC) foi desenhado para operar com 13 filtros e continuar a operar mesmo com 1 filtro parado para manutenção e outros serviços, nesse contexto surge o projecto de eficiência energética da MOZAL (Energy Saving Project) que tem como objectivo principal reduzir o consumo de energia eléctrica pela redução do número operacional de filtros nos centros de tratamento de gases, onde espera-se poupar por cada GTC, 224 kW durante a operação n-1 (12 filtros). A Figura 35 ilustra o consumo eléctrico diário em kW durante as operações n (13 filtros).

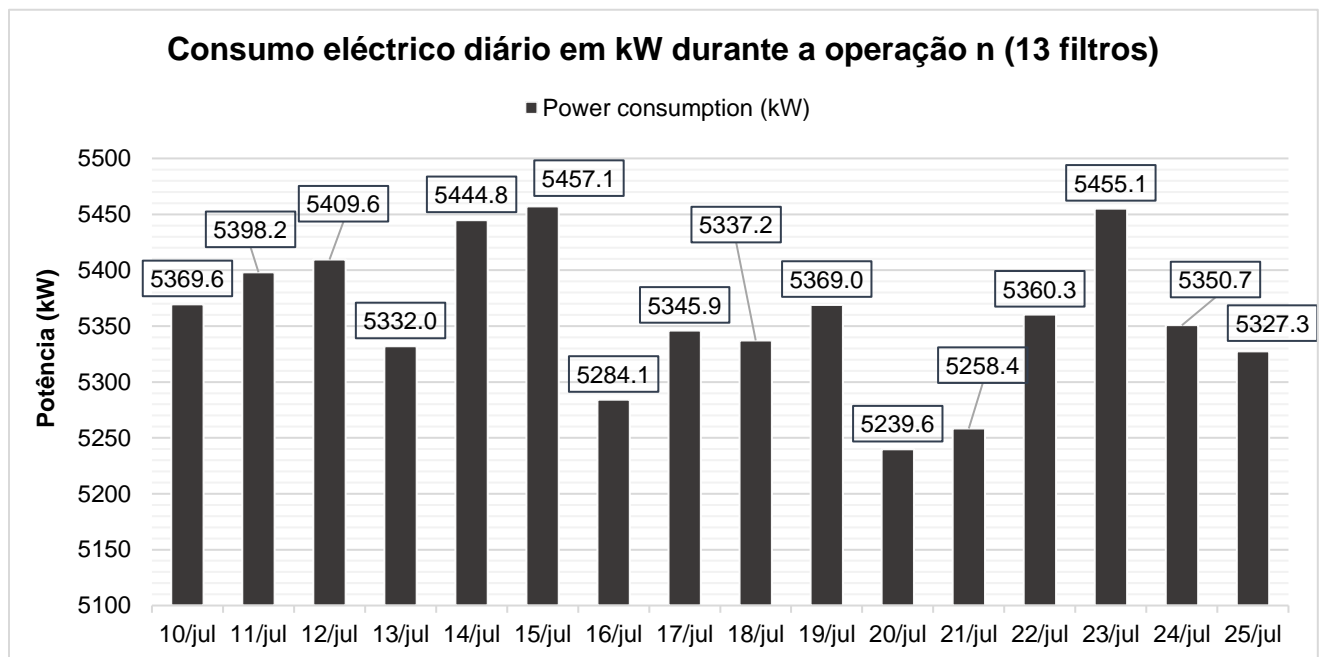


Figura 35: Consumo eléctrico diário em kW durante as operações n (13 filtros).

Foi possível verificar que durante as operações n (13 filtros) a média diária de consumo eléctrico encontrava-se acima de 5300 kW. Registraram-se algumas quedas durante a operação n como é o caso dos dias 16, 20 e 21 de julho onde mantiveram-se alguns filtros parados para manutenção e serviços. A Figura 36 ilustra o gráfico do consumo eléctrico diário em kW durante as operações com um filtro parado n-1 (12 filtros).

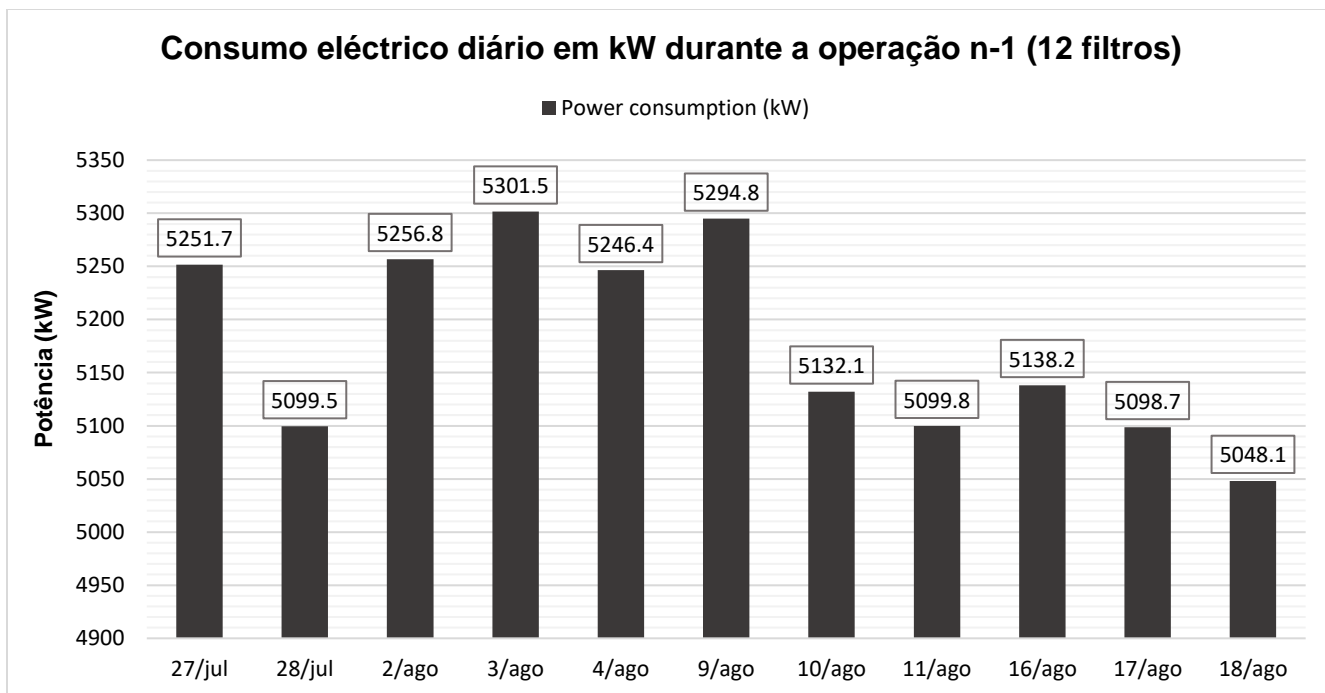


Figura 36: Consumo eléctrico diário em kW durante as operações n-1 (12 filtros).

Para a operação com um filtro parado n-1 (12 filtros) verificou-se que o consumo de energia eléctrica baixou de uma média de 5300 kW para 5100 kW. Os maiores valores foram verificados na primeira semana de agosto em que se parou o filtro 13, que pode ter sido impactado pelo fluxo do gás elevado pela paragem do filtro, o que leva ao consumo de maior quantidade de energia.

## 6. CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objectivo geral analisar a eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases da MOZAL. Pela análise da concentração de flúor no tecto dos potes, na entrada e na chaminé do GTC, foi possível concluir que:

- O nível de emissão no tecto dos potes registou um acréscimo na média de 0.94 mg/Nm<sup>3</sup> com todos os filtros em funcionamento (13 filtros) para 1.27 mg/Nm<sup>3</sup> com um filtro parado (12 filtros). Esta variação foi também influenciada pela percentagem de captação dos gases para o GTC. Para altas percentagens de captação as emissões no tecto dos potes tendem a reduzir, e quando esta reduz as emissões fugitivas para o tecto dos potes aumentam. Esta percentagem reduz por factores, tais, como, tampa dos potes mal fechada ou danificada, que pode permitir fugas dos gases para o tecto, abertura entre a haste do ânodo, e a superestrutura do pote, troca de ânodos e actividades de remoção do alumínio ou do banho electrolítico.
- A concentração à entrada do centro de tratamento de gases com todos os filtros operacionais registou uma média no valor de 215.67 mg/Nm<sup>3</sup> e com um filtro parado 200.99 mg/Nm<sup>3</sup>. Tal redução mostrou estar associada a factores como, percentagem de captação dos gases para GTC e a quantidade do material electrolítico (criolita e trifluoreto de alumínio) introduzido no banho electrolítico, e fluxo de gás a ser succionado para o GTC (as condutas de transporte do gás podem estar danificadas ou bloqueadas por material vindo dos potes).
- Na chaminé a média da concentração de flúor com todos os filtros operacionais foi de 1,18 mg/Nm<sup>3</sup> e com um filtro parado 0.98 mg/Nm<sup>3</sup>. Percebeu-se que os valores da concentração do flúor na chaminé são maioritariamente influenciados pela qualidade dos filtros, onde, se um dos mesmos estiver danificado pode permitir a passagem de material particulado e conseqüentemente elevar a concentração de flúor na chaminé.
- Quanto ao consumo energético os valores encontravam-se acima de 5300 kW para as operações com todos os filtros operacionais e registrou-se um decréscimo

da média para 5100 kW, verificando-se assim que a operação com um filtro parado garante a poupança dos 224 kW previstos para o projecto de eficiência energética. É importante destacar que para diferentes filtros parados o consumo energético comportou-se de forma diferente, o que leva a concluir que para diferentes filtros o consumo energético no centro de tratamento de gases é diferente.

Com o presente estudo foi possível alcançar os níveis de poupança de energia, onde verificou-se que durante a operação com um filtro parado, as concentrações de flúor emitidas ao meio ambiente cumprem com os padrões legais estabelecidos, não tendo se verificado uma variação significativa nos resultados, o que indica a boa eficiência de tratamento no centro de tratamento de gases durante a operação com um filtro parado (12 filtros). Uma boa eficiência no tratamento dos gases é necessária de modo a garantir que o meio ambiente não fique poluído prejudicando assim a saúde dos trabalhadores como da comunidade local e do meio ambiente no geral.

## 7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O desenvolvimento do presente estudo foi feito desconsiderando alguns factores que influenciam na eficiência do tratamento de gases em função da quantidade de filtros no centro de tratamento de gases. Assim para trabalhos futuros:

- Recomenda-se a análise da concentração de flúor na alumina fresca e na alumina fluorada em cada filtro, de modo a verificar se com a paragem de um filtro, o processo de adsorção não é afectado, e verificar também sua adequação as isotermas de adsorção;
- Recomenda-se também a análise do fluxo de gás em cada filtro, de modo a garantir que o fluxo de gás é igualmente distribuído nos filtros;
- Recomenda-se que em alguns dias de realização das amostragens à entrada do GTC faça-se coincidir com as da chaminé, para que se possa realizar um balanço de massa conciso;
- Recomenda-se a realização de estudos que avaliem o impacto económico das medidas de eficiência energética e controle de emissões, considerando custos, benefícios e retorno sobre o investimento.

## 8. BIBLIOGRAFIA

- Aarhaug, T. A., & Ratvik, A. P. (2019). Aluminium Primary Production Off-Gas Composition and Emissions: An Overview. *JOM*, 71(9), 2966–2977. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03370-6>
- Adia, J. P. M. (2009). *Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção* [PUC-Rio - Certificação Digital N° 0412179/CA CAP. 4 ]. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- Altium International. (2023). *Ionometry | HPST, s.r.o.* <https://hpst.cz/merici-techniky/elektrochemie/ionometry#>
- Alves, F. C. (2013). *ESTUDO DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ARGILAS COMO ADSORVENTES PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERDE MALAQUITA*. Universidade Federal de Lavras.
- Alves, J. C. (1986). *Determinação de iões fluoreto em águas, por titulação conductométrica com Nitrato de Lantânio (III)*. Universidade de São Paulo .
- ASI. (2022). *ALUCAM | Members | About ASI | Aluminium Stewardship Initiative*. <https://aluminium-stewardship.org/about-asi/members/ALUCAM>
- Auckland, T. U. of, Limited, A. U., & Centre, L. M. R. (2011). *Fluoride Emissions Management Guide (FEMG)* (Vol. 4).
- Bhavan, I. (2015). *CRYOLITE*.
- BRAGA, A., BÖHM, G. M., PEREIRA, L. A. A., & SALDIVA, P. (2001). Poluição atmosférica e saúde humana. *REVISTA USP, São Paulo*, 51, 58–71.
- Britannica, T. E. of E. (2018, November 28). *Alumina | chemical compound | Britannica*. <https://www.britannica.com/science/alumina>
- Chemicals, W. of. (2023). *Bayer Process: Manufacturing Of Alumina | Making of Alumina*. <https://www.worldofchemicals.com/591/chemistry-articles/manufacturing-of-alumina-through-bayer-process.html>
- Chen, J. P., Chang, S.-Y., & Hung, Y.-T. (2005). *Electrolysis*. 3, 365–366.

- Da Silva, K. K. (2022). *MODIFICAÇÃO DAS PROPRIEDADES DA ALUMINA SGA EM DECORRÊNCIA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE GASES A SECO*.
- Djurđević, M. B., Manasijević, S., Odanović, Z., & Dolić, N. (2013a). Calculation of liquidus temperature for aluminum and magnesium alloys applying method of equivalency. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/170527>
- Djurđević, M. B., Manasijević, S., Odanović, Z., & Dolić, N. (2013b). Calculation of liquidus temperature for aluminum and magnesium alloys applying method of equivalency. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/170527>
- Estrudena Alumínio. (n.d.). *A história do Alumínio*. Retrieved June 30, 2023, from <http://www.estrudena.com.br/historia.php>
- Frank, W. B., Haupin, W. E., Vogt, H., Bruno, M., Thonstad, J., Dawless, R. K., Kvande, H., & Taiwo, O. A. (2009). Aluminum. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [https://doi.org/10.1002/14356007.A01\\_459.PUB2](https://doi.org/10.1002/14356007.A01_459.PUB2)
- Gerhadt, T., & Silveira, D. (2009). *Metodos de pesquisa*. 1.
- Harga Murah. (n.d.). *KIMO MP120 Manometer With Air Velocity Measurement*. 2023. Retrieved September 14, 2023, from <https://www.kucari.com/product/kimo-mp120-manometer-with-air-velocity-measurement/>
- Horn, K. R. Van, Staley, J., & Bridenbaugh, P. R. (2018, September 19). *Aluminum processing*. <https://www.Britannica.Com/Technology/Aluminum-Processing>.
- José, A., & Silva, J. (2020). *ANÁLISE DA REDUÇÃO ELETROLÍTICA E DE SUAS EMISSÕES POLUENTES EM UMA FÁBRICA DE ALUMÍNIO PRIMÁRIO NA CIDADE HISTÓRICA DE OURO PRETO/MG*. 12, 176–192.
- Kvande, H. (2014). The aluminum smelting process. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 56(5). <https://doi.org/10.1097/JOM.000000000000154>



- Lindsay, S. J., Tjahyono, N., Gao, Y., Wong, D., Zhang, W., & Taylor, M. P. (2011). *FLUORIDE EMISSIONS MANAGEMENT GUIDE (FEMG) FOR ALUMINIUM SMELTERS*.
- Majumder, R. (2021, February 18). *The top 5 primary Aluminium producers of Africa*.
- Martinho, J. M. G. (1994). *Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível*.
- Martins, M. M. (2008). *Estudo do comportamento das ligas de alumínio 6061 e 6082*.
- Mocelin, C. (2007). *PIRÓLISE DE LODO DE ESGOTO SANITÁRIO: PRODUÇÃO DE ADSORVENTE E ÓLEOS COMBUSTÍVEIS [UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ CAMPUS DE CURITIBA ]*. <http://www.livrosgratis.com.br>
- Mourão, M. B., Takano, C., & Ferreira Neto, J. B. (2011). Redução carbotérmica de alumina em presença de estanho como solvente. *Tecnologia Em Metalurgia e Materiais*, 8(4), 237–242. <https://doi.org/10.4322/tmm.2011.037>
- Obaidat, M., Al-Ghandoor, A., Phelan, P., Villalobos, R., & Alkhalidi, A. (2018). Energy and exergy analyses of different aluminum reduction technologies. *Sustainability (Switzerland)*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/SU10041216>
- Pereira, I. C., & Giacomoni, M. (2015). *PRODUÇÃO DE ADSORVENTE DE BAIXO CUSTO A PARTIR DE LODO DE ESGOTO PARA REMOÇÃO DE CORANTE DE EFLUENTE TÊXTIL*. UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ.
- SILVA, V. B. da, & CRISPIM, J. de Q. (2011). *UM BREVE RELATO SOBRE A QUESTÃO AMBIENTAL*.
- Silva Filho, E. B., Alves, M. C. M., & Da Motta, M. (2007). Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 12(2), 322–338. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762007000200011>
- South 32. (2023). *Aluminium, Alumina and Bauxite*. <https://www.south32.net/what-we-do/our-commodities/aluminium-alumina-bauxite#uses>

Souza, A. M. F. de. (2011). *ESTIMAÇÃO DA PORCENTAGEM DE FLÚOR EM ALUMINA FLUORETADA PROVENIENTE DE UMA PLANTA DE TRATAMENTO DE GASES POR MEIO DE UM SENSOR VIRTUAL NEURAL*. UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ.

UC RUSAL. (n.d.). *The history of aluminium industry*. Retrieved June 29, 2023, from [https://www.aluminiumleader.com/history/industry\\_history/](https://www.aluminiumleader.com/history/industry_history/)

**ANEXOS**

## Anexo 1: Análise das emissões de flúor à entrada do Centro de tratamento e gases (GTC)

Tabela A1-1 Determinação da massa do flúor

<b>Data</b>	<b>Flúor gasoso (mg)</b>	<b>Flúor particulado (mg)</b>	<b>Flúor total (mg)</b>
4-Jun	249.7	138.5	388.2
11-Jun	194.0	119.9	313.9
16-Jun	334.2	384.4	718.6
21-Jun	358.6	428.4	787.0
26-Jun	499.4	557.9	1057.3
2-Jul	614.0	446.0	1060.0
6-Jul	337.2	391.2	728.4
14-Jul	276.4	439.5	715.9
19-Jul	457.8	246.5	704.3
26-Jul	415.8	638.6	1054.4
2-Ago	56.30	178.1	234.4
5-Ago	356.2	496.1	852.3
9-Ago	212.9	476.6	689.5
16-Ago	40.60	213.8	254.4
21-Ago	673.9	454.9	1128.8
24-Ago	89.74	485.7	575.4
30-Ago	251.0	354.5	605.5

Tabela A1-2 Determinação da concentração do flúor particulado

<b>Data</b>	<b>Volume (m³)</b>	<b>CFp (mg/m³)</b>	<b>CFg (mg/m³)</b>	<b>Ct (mg/m³)</b>
4-Jun	2.8	48.0	86.7	134.7
11-Jun	3.1	38.0	61.5	99.6
16-Jun	3.9	97.5	84.8	182.3
21-Jun	3.4	124.8	104.5	229.4
26-Jun	3.1	175.9	157.5	333.5
2-Jul	3.5	125.6	172.9	298.5
6-Jul	3.6	107.4	92.6	200.1
14-Jul	3.5	123.4	77.64	201.0
19-Jul	3.9	63.2	117.3	180.5
26-Jul	3.9	160.8	104.7	265.5
2-Ago	2.9	60.2	19.0	79.3
5-Ago	2.9	167.9	120.5	288.5
9-Ago	3.5	133.8	59.8	193.6
16-Ago	3.3	63.2	12.0	75.2
21-Ago	3.3	136.1	201.7	337.9
24-Ago	3.3	145.4	26.8	172.2
30-Ago	3.1	114.3	80.9	195.3

## Equações usadas para o tratamento estatístico dos dados

Média  $\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{N}$

Mediana  $M = \frac{X_{\frac{n+1}{2}}}{2}$

Graus de liberdade  $gl = N_1 + N_2 - 1$

Desvio padrão  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$

Variância  $S^2 = \sigma^2$

Erro-padrão da média  $E = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Tabela A1-3 Teste T para duas amostras com variâncias iguais

Parâmetros	Operação n (13 filtros)	Operação n-1 (12 filtros)
Média	215.6	200.9
Variância	5315.8	8872.7
Observações	8	8
Variância agrupada	7094.3	
Hipótese de diferença de média	0	
gl	14	
Stat t	0.3	
P(T<=t) uni-caudal	0.3	
t crítico uni-caudal	1.7	
P(T<=t) bi-caudal	0.7	
t crítico bi-caudal	2.1	

Tabela A1-4 Estatística descritiva

Parâmetros	Operação n (13 filtros)	Operação n-1 (12 filtros)
Média	215.6	200.9
Erro-padrão	25.7	33.3
Mediana	200.6	194.5
Desvio-padrão	72.9	94.1
Variância da amostra	5315.8	8872.7
Curtose	0.2	-0.9
Assimetria	0.2	-0.06
Intervalo	233.8	262.6
Mínimo	99.6	75.2
Máximo	333.5	337.9
Soma	1725.4	1607.9
Contagem	8	8

## Anexo 2: Análise das emissões de flúor na chaminé do Centro de tratamento e gases (GTC)

Tabela A2-1 Determinação da massa do flúor

Data	Flúor gasoso (mg)	Flúor particulado (mg)	Flúor total (mg)
5-Jun	15.7	1.0	16.7
12-Jun	25.1	0.3	25.4
17-Jun	31.3	3.2	34.5
24-Jun	42.9	3.9	46.8
29-Jun	27.5	4.5	32.0
1-Jul	28.3	4.8	33.1
3-Jul	34.3	3.4	37.7
4-Jul	53.2	0.8	54.0
9-Jul	27.9	4.9	32.8
17-Jul	45.8	4.7	50.5
24-Jul	39.9	0.8	40.7
26-Jul	49.1	1.1	50.2
2-Ago	46.9	0.9	47.8
9-Ago	37.5	0.6	38.1
17-Ago	17.1	0.5	17.6
20-Ago	16.2	1.7	17.9
23-Ago	26.1	1.3	27.3

Tabela A2-2 Determinação da concentração do flúor

Data	Volume (m <sup>3</sup> )	CFp (mg/Nm <sup>3</sup> )	CFg (mg/m <sup>3</sup> )	Ct (mg/Nm <sup>3</sup> )
12-Jun	35.40	0.008	0.709	0.718
17-Jun	32.08	0.100	0.976	1.075
24-Jun	34.06	0.115	1.260	1.374
29-Jun	36.69	0.123	0.750	0.872
1-Jul	35.32	0.136	0.801	0.937
3-Jul	37.21	0.091	0.922	1.013
4-Jul	35.67	0.022	1.491	1.513
9-Jul	34.18	0.143	0.816	0.960
17-Jul	33.58	0.140	1.364	1.504
24-Jul	34.51	0.023	1.156	1.179
26-Jul	32.69	0.034	1.502	1.536
2-Ago	33.95	0.027	1.381	1.408
9-Ago	34.02	0.019	1.102	1.122
17-Ago	34.08	0.016	0.501	0.518
20-Ago	34.20	0.050	0.474	0.523
23-Ago	33.83	0.038	0.770	0.809

Tabela A2-3 Teste T para duas amostras com variâncias iguais

<b>Parâmetros</b>	<b>Operação n (13 filtros)</b>	<b>Operação n-1 (12 filtros)</b>
Média	1.18	0.98
Variância	0.07	0.19
Observações	6.00	6.00
Variância agrupada	0.13	
Hipótese de diferença de média	0.00	
gl	10.00	
Stat t	0.94	
P(T<=t) uni-caudal	0.18	
t crítico uni-caudal	1.81	
P(T<=t) bi-caudal	0.36	
t crítico bi-caudal	2.22	

Tabela A2-4 Estatística descritiva

<b>Parâmetros</b>	<b>Operação n (13 filtros)</b>	<b>Operação n-1 (12 filtros)</b>
Média	1.184	0.98
Erro-padrão	0.10	0.17
Mediana	1.09	0.96
Desvio-padrão	0.26	0.43
Curtose	-2.09	-2.13
Assimetria	0.59	0.13
Intervalo	0.57	1.01
Mínimo	0.93	0.51
Máximo	1.51	1.53
Soma	7.10	5.91
Contagem	6.00	6.00

### Anexo 3: Análise das emissões de flúor no tecto dos potes

Tabela A3-1 Determinação da massa de flúor no tecto dos potes

Data	Flúor gasoso (mg)	Flúor particulado (mg)	Flúor total (mg)
6-Jun	150.4	3.1	153.5
6-Jun	134.1	3.2	137.3
13-Jun	88.7	4.1	92.8
13-Jun	91.1	2.4	93.5
20-Jun	63.8	3.9	67.7
20-Jun	63.7	4.0	67.7
27-Jun	81.8	3.3	85.1
27-Jun	102.8	3.9	106.7
4-Jul	90.9	2.2	93.1
4-Jul	117.5	7.2	124.7
11-Jul	119.5	3.7	123.2
11-Jul	66.7	3.1	69.8
18-Jul	71.7	3.9	75.6
18-Jul	88.8	4.5	93.3
25-Jul	128.6	3.1	131.7
25-Jul	138.7	5.7	144.4
1-Ago	141.8	3.1	144.9
1-Ago	96.4	8.4	104.8
8-Ago	118.7	3.4	122.1
8-Ago	134.6	6.2	140.8
15-Ago	119	6.2	125.2
15-Ago	110.9	5.1	116.0
22-Ago	120.4	3.8	124.2
22-Ago	141.9	4.0	145.9

Tabela A3-2 Determinação da concentração de flúor no tecto dos potes

Data	CFp (mg/Nm <sup>3</sup> )	CFg (mg/Nm <sup>3</sup> )	Ct (mg/Nm <sup>3</sup> )
6-Jun	0.033	1.621	1.654
6-Jun	0.032	1.352	1.385
13-Jun	0.041	0.895	0.936
13-Jun	0.024	0.919	0.943
20-Jun	0.045	0.742	0.787
20-Jun	0.044	0.694	0.738
27-Jun	0.034	0.841	0.875
27-Jun	0.041	1.089	1.130
4-Jul	0.022	0.925	0.947
4-Jul	0.078	1.273	1.351
11-Jul	0.038	1.220	1.258
11-Jul	0.028	0.595	0.622



18-Jul	0.040	0.737	0.777
18-Jul	0.048	0.946	0.994
25-Jul	0.028	1.158	1.186
25-Jul	0.054	1.313	1.367
1-Ago	0.028	1.269	1.296
1-Ago	0.082	0.938	1.020
8-Ago	0.038	1.319	1.357
8-Ago	0.066	1.438	1.504
15-Ago	0.064	1.224	1.287
15-Ago	0.051	1.099	1.150
22-Ago	0.036	1.152	1.188
22-Ago	0.037	1.312	1.349

Tabela A3-3 Teste T para duas amostras com variâncias iguais

<b>Parâmetros</b>	<b>Operação n (13 filtros)</b>	<b>Operação n-1 (12 filtros)</b>
Média	0.94	1.27
Variância	0.056	0.01
Observações	10.00	10.00
Variância agrupada	0.03	
Hipótese de diferença de média	0.00	
gl	18.00	
Stat t	-3.72	
P(T<=t) uni-caudal	0.0007	
t crítico uni-caudal	1.73	
P(T<=t) bi-caudal	0.001	
t crítico bi-caudal	2.1009	

Tabela A3-4 Estatística descritiva

<b>Parâmetros</b>	<b>Operação n-1 (12 filtros)</b>	<b>Operação n (13 filtros)</b>
Média	1.27	0.94
Erro-padrão	0.04	0.07
Mediana	1.29	0.91
Desvio-padrão	0.13	0.23
Curtose	0.21	-0.76
Assimetria	-0.20	0.50
Intervalo	0.48	0.72
Mínimo	1.019	0.62
Máximo	1.50	1.35
Soma	12.70	9.48
Contagem	10.00	10.00