



Metalurgia Extrativa do Alumínio



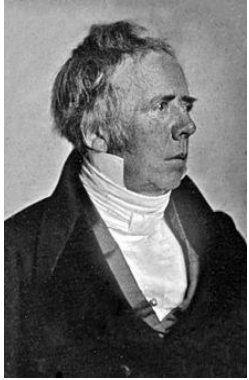
Introdução

O Alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre ficando atrás apenas do oxigênio e silício. Esse compreende 7,3% em massa da superfície da terra.



Por ser muito reativo, o alumínio não é encontrado, na natureza, na sua forma elementar. Esse é encontrado sempre na sua forma oxidada – principalmente na forma de aluminatos e silicatos. Dentro desses compostos, ele é encontrado principalmente como hidróxido ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Histórico da produção de alumínio



Hans Christian Ørsted

Em 1825 um físico Dinamarquês produziu algumas miligramas de alumínio através da redução metalotérmica do cloreto de alumínio utilizando-se de uma amálgama de potássio.



Henry Saint-Claire

Em 1854 St. Claire-Deville produziu alumínio a partir de tetracloroaluminato de sódio (NaAlCl_4). No entanto, o processo ainda era muito caro.

Histórico da produção de alumínio



Paul Louis Héroult

Em 1889 Héroult e Hall patentearam quase simultaneamente o processo de obtenção de alumínio por meio da redução eletrolítica da alumina dissolvida em banho fundido de criolita.



Charles Martin Hall



Karl Josef Bayer

Em 1889 Karl Bayer desenvolveu o processo Bayer que consiste na extração de alumina da bauxita.

Histórico da produção de alumínio

Em 1945 é produzido o primeiro lingote de alumínio do hemisfério sul, na cidade de Ouro Preto, na fábrica da Elquiza.



Histórico da produção de alumínio

A produção de alumínio através do processo eletrolítico se deve principalmente à criolita. Essa possui propriedades especiais necessárias para que o processo seja possível, são elas:

- É um bom solvente para a alumina.
- Possui potencial de decomposição maior que a alumina.
- Quando fundida possui boa condutividade elétrica e é bastante fluida.
- Tem “baixa” temperatura de fusão.
- Não reage com Al e carbono em grande extensão.
- Sua densidade é menor que a do alumínio líquido.
- Possui baixa pressão de vapor.

Avanços nos processos de geração de energia elétrica também são de grande importância.

Produção por Usina

Alumínio

Unidade: 1000 toneladas

Produtores	Localização	2014	2015	2016
Albras	Barcarena (PA)	441,0	435,2	448,8
Alcoa	Poços de Caldas (MG)	17,5	-	-
Alumar ⁽¹⁾	São Luís (MA)	167,0	34,8	-
Companhia Brasileira de Alumínio	Alumínio (SP)	318,5	302,2	343,9
Novelis	Ouro Preto (MG) Aratu (MG)	18,0 -	- -	- -
Total		962,0	772,2	792,7

Nota:

(1) A unidade de redução do consórcio Alumar, tem como principais acionistas as empresas Alcoa Alumínio S.A. e BHP Billiton Metais S.A.

Produção por Usina

Unidade: 1000 toneladas

Produtores	Localização	2020	2021
Albras - Alumínio Brasileiro S.A.	Barcarena (PA)	378,9	426,9
Companhia Brasileira de Alumínio	Alumínio (SP)	306,2	344,8
Total		685,1	771,7

Fonte: Produtores Primários

Produção Mensal

Unidade: 1000 toneladas

Período	2021	2022	2022/2021 (%)
Janeiro	63,9	65,7	2,8
Fevereiro	58,1	57,3	-1,4
Março	64,9	56,0	-13,7
Abril	63,6	54,6	-14,2
Maio	66,3	59,0	-11,0
Junho	64,3	61,4	-4,5
Julho	66,2	69,3	4,7
Agosto	65,9	-	-
Setembro	63,8	-	-
Outubro	66,0	-	-
Novembro	63,5	-	-
Dezembro	65,2	-	-
Janeiro-Julho	447,3	423,3	-5,4
Total ano	771,7	-	-

Fonte: Produtores Primários

Alumina

Unidade: 1000 toneladas

Composição	2019	2020
Suprimento	9.198,2	10.211,8
Produção	9.170,8	10.184,7
■ Alcan Alumina Ltda São Luís (MA)	367,2	385,3
■ Alcoa Alumínio S.A. Poços de Caldas (MG) São Luís (MA)	2.147,8 165,1 1.982,7	2.192,9 112,4 2.080,5
■ Companhia Brasileira de Alumínio Alumínio (SP)	702,5	651,6
■ Norsk Hydro Brasil Ltda. Alunorte - Alumina do Norte do Brasil S.A. - Barcarena (PA)	4.530,1	5.466,5
■ South32 Minerals S.A. São Luís (MA)	1.321,8	1.387,0
Outros	101,4	101,4
Importações	27,4	27,1
Consumo Doméstico	1.430,6	1.514,2
■ Usos metálicos	1.241,5	1.328,8
■ Outros usos	189,1	185,4
Exportações	7.904,3	8.738,8

Fontes:

Informações das empresas do setor.

SISCOMEX - Sistema Integrado de Comércio Exterior - SECEX/Ministério da Economia (base março de 2021).

Aplicação do Alumínio

O Alumínio é o metal não ferroso mais produzido no mundo. Isso se deve principalmente à sua **baixa densidade $2,7\text{g/cm}^3$** . Esse valor é aproximadamente um terço daquele apresentado por outros metais estruturais. Além disso, esse possui **alta resistência** quando comparado com muitos outros metais (ligas Al/Mg e Al/Si). O alumínio também se destaca pois:

- É um excelente condutor elétrico
- Possui alta condutividade térmica
- Quando polido pode ser utilizado como refletor de luz
- Alta resistência a corrosão.



FIOS

REFLETORES



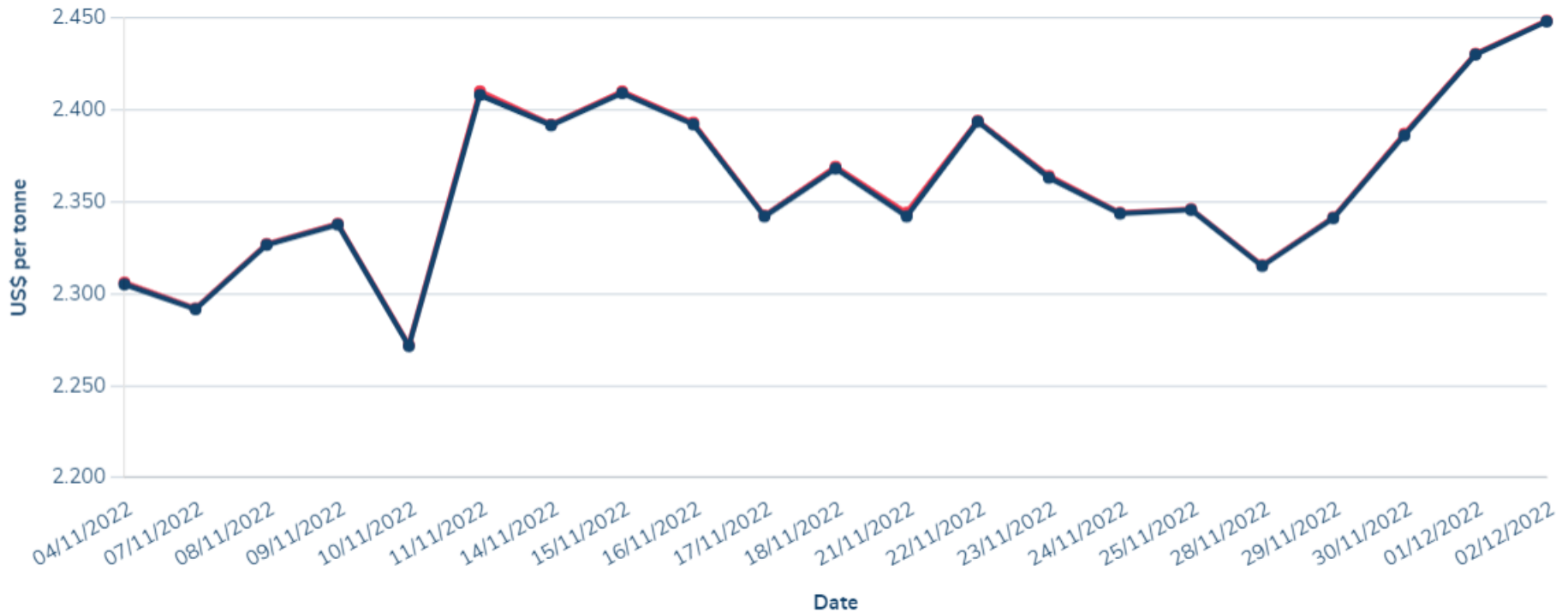
ESTRUTURAS



Preço - LME

LME Aluminium Official Prices graph

👁 Bid 🗨 Offer



Fundamentos do Processo de Produção

O processo de produção de alumínio envolve duas etapas independentes, são elas:

- Transformação do mineral para óxido de alumínio puro.



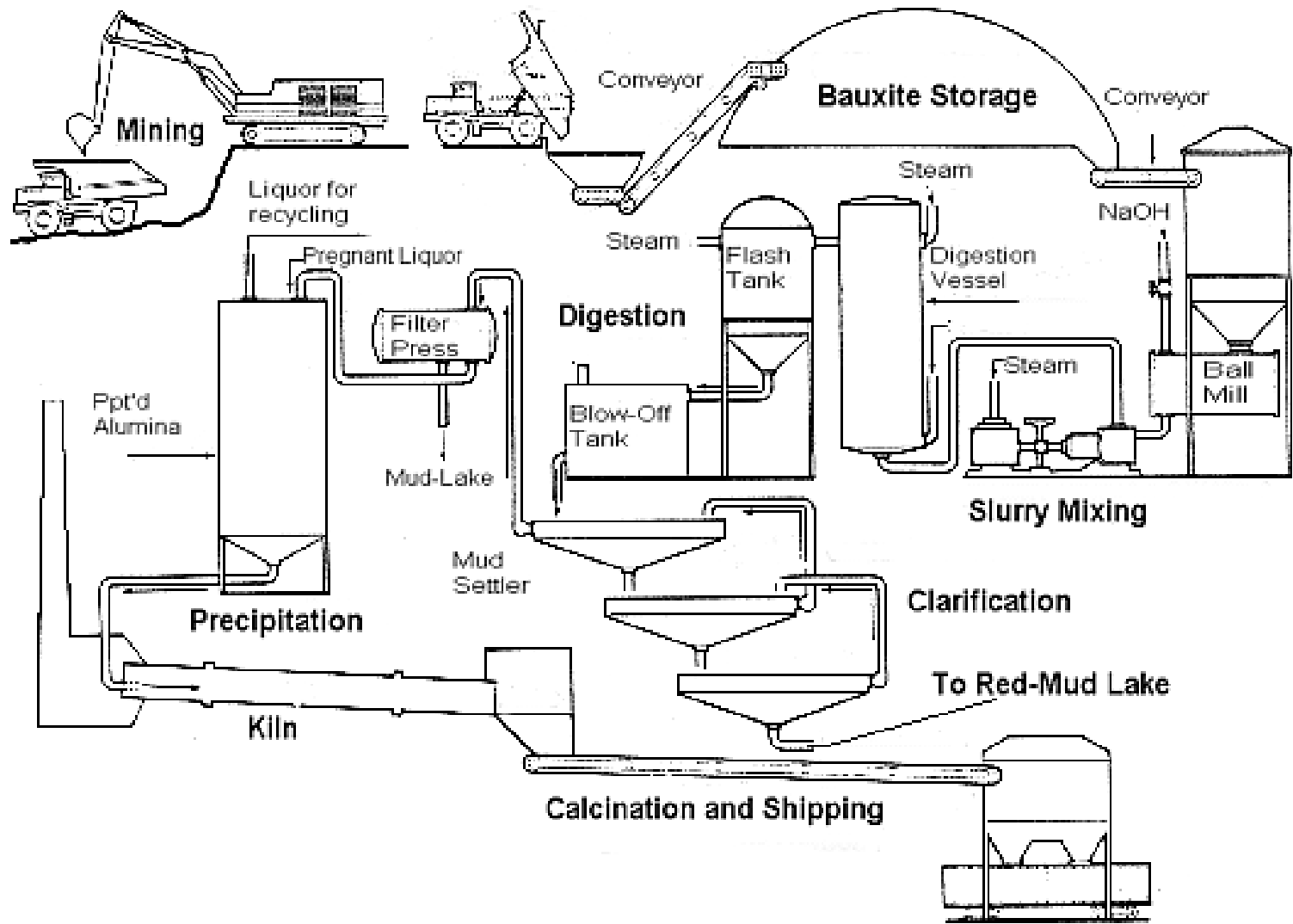
- NaOH
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

- Redução do óxido de alumínio para alumínio metálico.



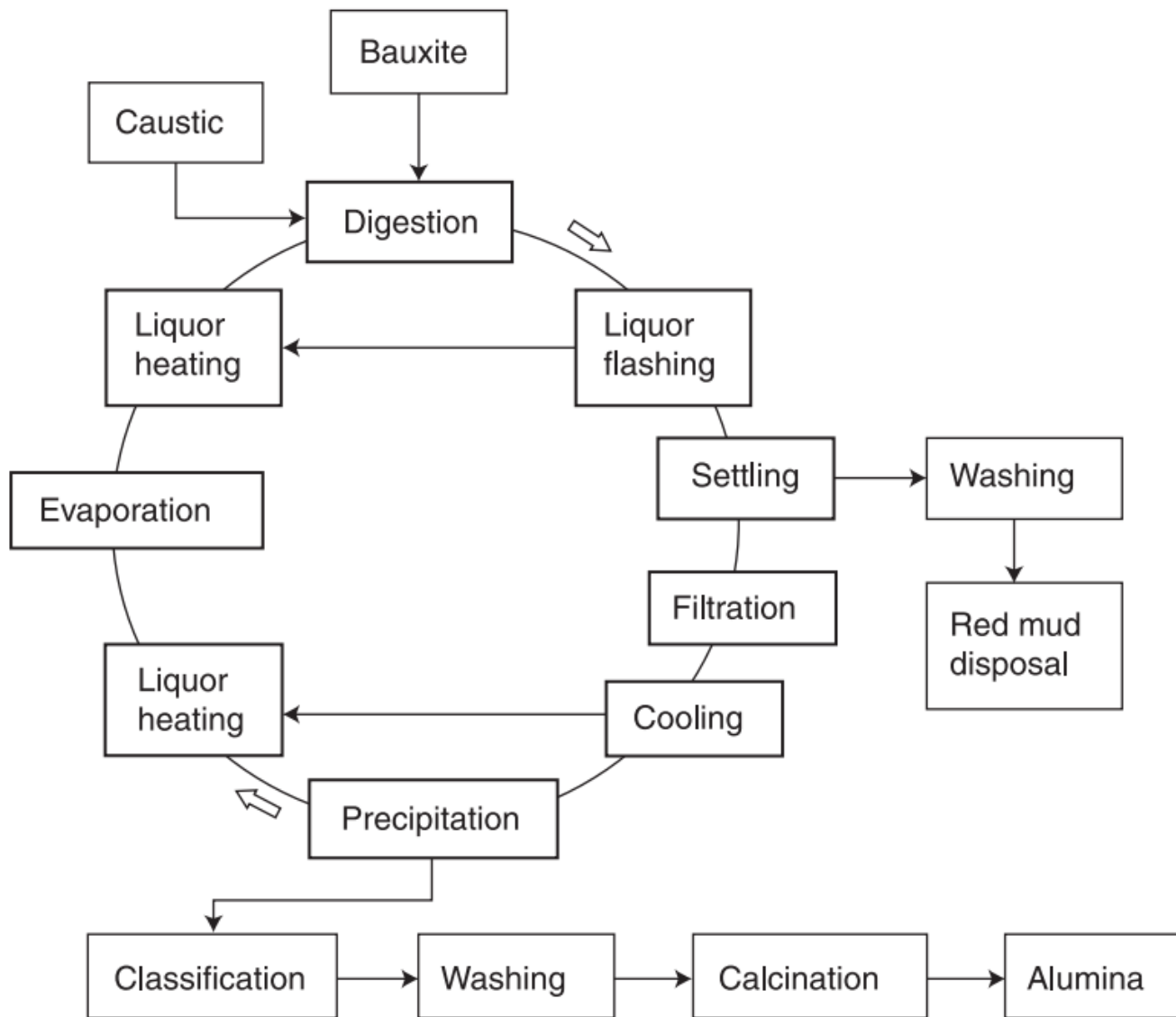
- Óxido de alumínio
- Carbono
- Energia elétrica

Fluxograma para a produção da alumina



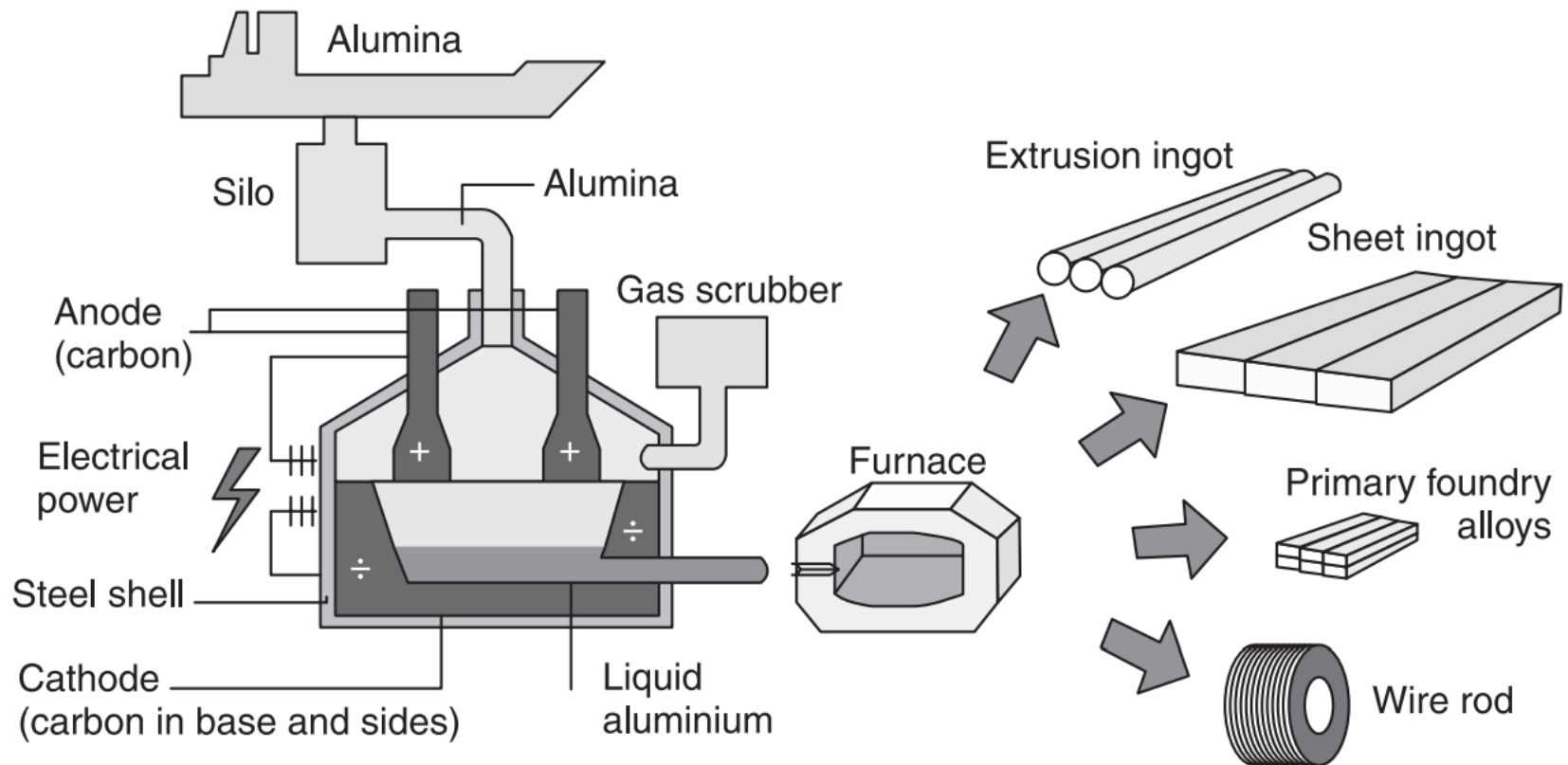
Fluxograma para a produção da alumina

Processo Bayer



Fluxograma da produção de alumínio

Processo Hall-Héroult





Fontes de Alumina

Apesar de ser bastante abundante na crosta terrestre, para poder ser processado, o depósito mineral de alumínio deve ser suscetível ao beneficiamento. No entanto, o beneficiamento físico desses depósitos não é possível e, por isso, torna-se necessário o “beneficiamento químico” que consiste na separação do hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) de outros constituintes do minério (ganga) utilizando-se de soda caustica (NaOH).

Uma vez que os constituintes da ganga são quimicamente similares à alumina, destaca-se aqui o caráter anfótero da alumina que torna extremamente difícil a separação seletiva das impurezas, a dissolução seletiva da alumina torna-se necessária. Sendo assim, depósitos minerais que contêm silicatos que dissolvem em soda concentrada são inviáveis para o processamento.

Bauxita

A Bauxita contém formas hidratadas do óxido de alumínio e é a mais economicamente viável fonte de alumínio para o beneficiamento químico. Os depósitos normalmente ocorrem em regiões tropicais e o óxido de alumínio está, normalmente, associado à sílica, ferro, titânio e outros elementos traço.



Amostra de Bauxita contendo impurezas

Destaca-se aqui que a palavra bauxita é utilizada para descrever qualquer material contendo mais do que 32% de alumina.

Geologia da Bauxita

Existem três principais minerais contendo alumínio que são constituintes da bauxita:

- Gibsita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- Boemita - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Diáspora - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Cada um desses três tipos de minerais possuem diferentes características que os tornam mais ou menos apropriados para o beneficiamento.

Tipos de Bauxita	Gibsita	Boemita	Diáspora
Composição	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Máximo conteúdo de alumina (wt%)	65,4	85	85
Sistema cristalino	monoclínica	ortorrômbica	ortorrômbica
Densidade (g/cm^3)	2,42	3,01	3,44
Temp. para desidratação ($^\circ\text{C}$)	150	350	450
Solubilidade em 100 g/l de Na_2O a 125°C	105	45	praticamente insolúvel



Contaminantes

Como já mencionado os principais contaminantes presentes na bauxita são ferro, silício e titânio, esses são estão na forma de:

Hematita - Fe_2O_3



Caolinitas e Haloisitas



Rutilo - TiO_2



Anatásio - TiO_2



Goethita - $\text{FeO} \cdot \text{OH}$



Quartzo - SiO_2



Ilmenita - FeTiO_3



Siderita - FeCO_3

Os minerais contendo ferro e titânio são insolúveis em meio alcalino . O silício na forma de quartzo é também insolúvel. Devido a solubilidade das caulinitas e halocitas o conteúdo de sílica é, normalmente, denominado como reativo ou não reativo.

Composição típica de diferentes depósitos de bauxita (wt%)

Oxidos	African Gold Coast	British Guyana	Darling Ranges (Austrália)	Grécia	Weipa (Austrália)
Al ₂ O ₃	55,2	61,1	30-35	60,2	57,0
SiO ₂	2,0	5,0	1-2 (reativo) 18-22 (não reativo)	3,1	5,0
Fe ₂ O ₃	11,5	1,5	20,0	21,7	7,5
TiO ₂	2,1	2,5	-	3,0	2,5
Perda por ignição	29,3	30,0	20,0	11,7	27,0

Depósitos de Bauxita

Os depósitos de bauxita são superficiais e podem cobrir enormes distâncias – na média esses depósitos possuem espessura que varia de 4-6 metros.

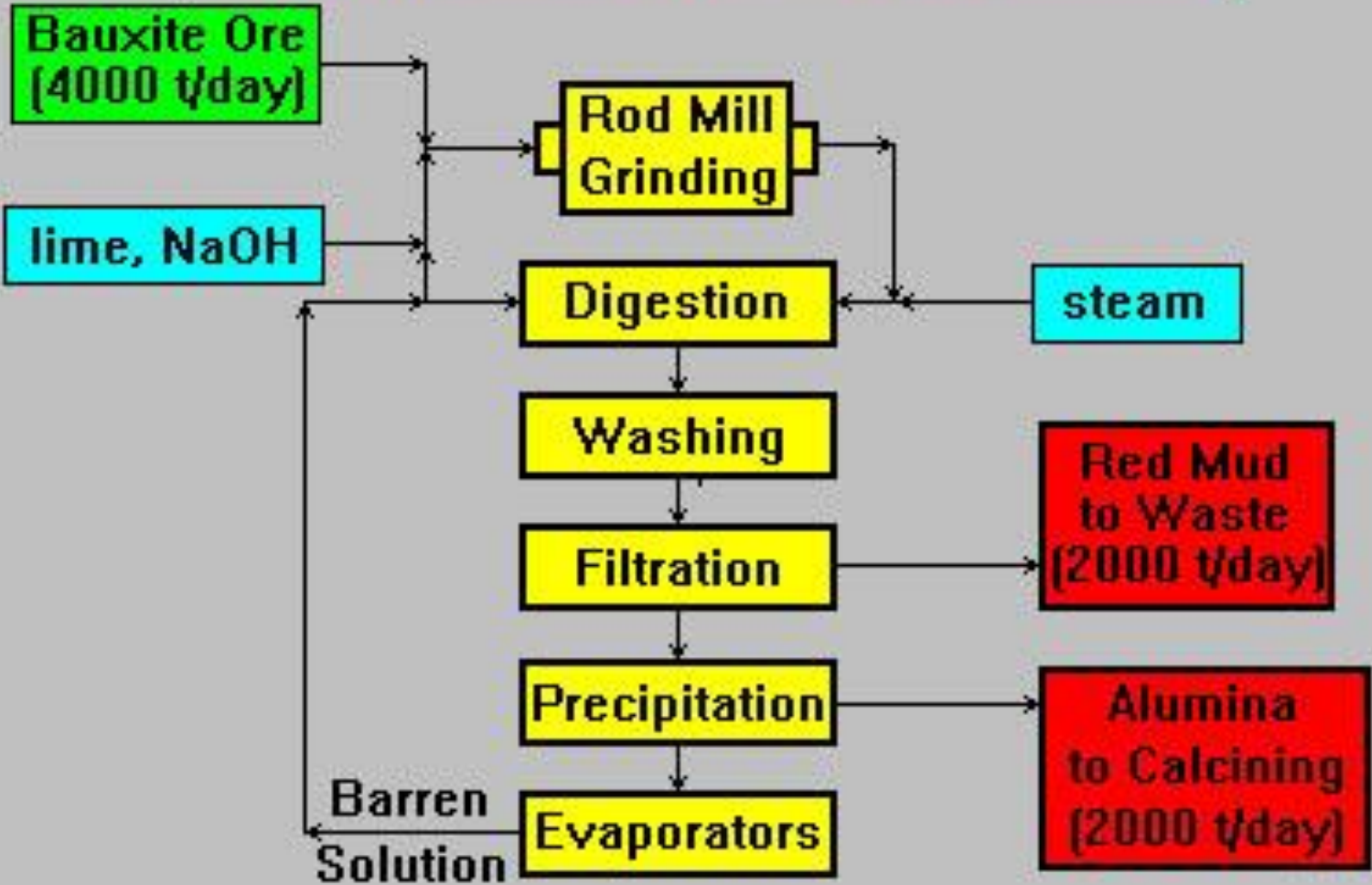


Impactos associados à mineração de bauxita

- De quatro a seis toneladas de bauxita são necessárias para produzir duas toneladas de alumina, as quais são suficientes para produzir uma tonelada de alumínio.
- Em 1998, a área total das minas de bauxita em exploração era de 1591 hectares (3929.77 acres). Dessa área, 80% eram habitat de vida selvagem, 175 hectares (432.25 acres) estavam em florestas tropicais e 577 hectares (1425.19 acres) possuíam fauna com importantes espécies.



Idealized Flowsheet of the Bayer Process for the Treatment of Bauxite Ores

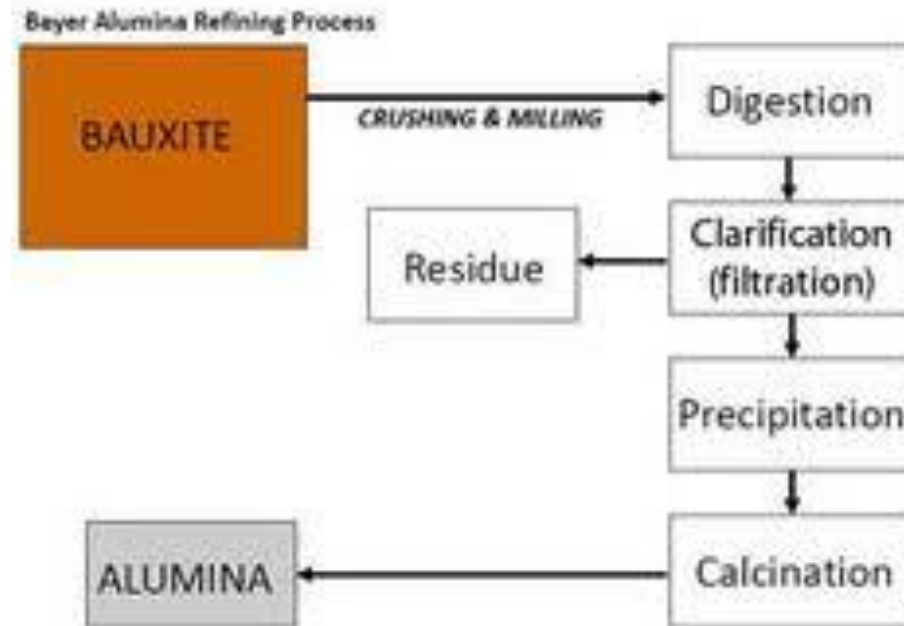


O Processo Bayer (extração)

A produção de alumina pelo processo Bayer pode ser dividida em três etapas. A primeira etapa denominada **extração**, pode ser representada pela seguinte equação:



A alumina hidratada é separada seletivamente dos outros óxidos insolúveis.



O Processo Bayer (extração)

Por ser uma reação química entre um sólido e um líquido, para se obter uma rápida dissolução do óxido torna-se necessário reduzir a granulometria do minério. Isso é feito utilizando-se de moinhos e britadores. A moagem é feita a úmido utilizando-se de soda caustica de processo como meio líquido.



O Processo Bayer (extração)

A polpa gerada no beneficiamento é adicionada aos digestores aquecidos e agitados. A concentração de hidróxido, a temperatura e a pressão de operação variam de acordo com a natureza do minério de bauxita.

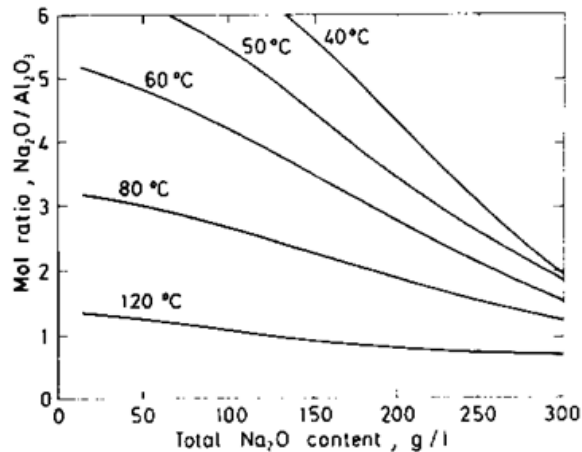


Fig. 2.2. Equilibria curves for the extraction and decomposition of alumina trihydrate at different temperatures.

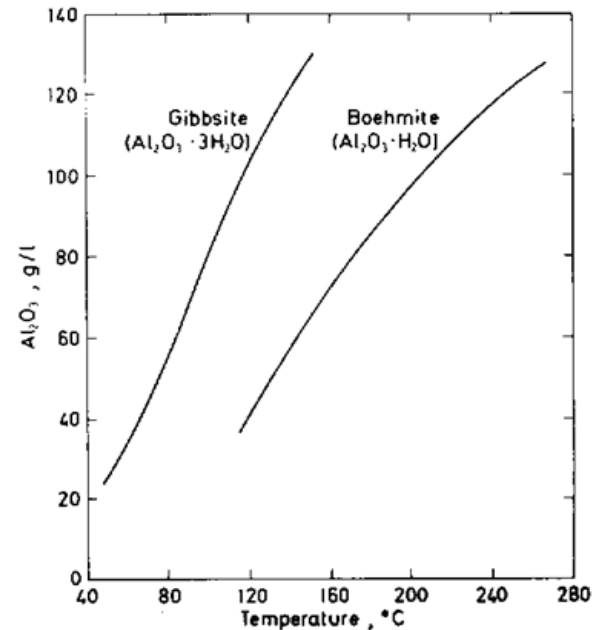


Fig. 2.3. Solubility of alumina trihydrate and monohydrate in 100 gram Na₂O per litre aqueous solution.

Como o objetivo da extração é obter uma razão $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mais baixa possível e os maiores valores de extração possíveis, as condições utilizadas nos digestores são altas concentrações de soda e altas temperaturas.

O Processo Bayer (extração)

Termos utilizados nas plantas de extração

Concentração de soda – $[\text{Na}_2\text{O}]$:

Essa é a quantidade de soda cáustica dissolvida no licor

Strong liquor - 200g Na_2O por litro (6,5 mol/L de NaOH)

Pregnant liquor - 150g Na_2O por litro (4,84 mol/L de NaOH)

Spent liquor - 145g Na_2O por litro (4,68 mol/L de NaOH)

Weak liquor - 75g Na_2O por litro (2,4 mol/L de NaOH)

Concentração de Alumina – $[\text{Al}_2\text{O}_3]$:

Essa é a quantidade de alumina dissolvida no licor.

Razão:

Strong liquor - razão 3,9

Pregnant liquor - razão 1,9

Spent liquor - razão 3,9

Weak liquor - razão 2,3

O Processo Bayer (extração)

A utilização de soluções de soda muito concentradas e altas temperaturas mostram algumas desvantagens, são elas:

- Altas pressões que resultam nos digestores
- Problemas de corrosão
- Aumento na solubilidade dos constituintes da ganga.



O Processo Bayer (extração)

Apesar das condições de processo serem determinadas pelas características do minério de bauxita, as temperaturas normalmente utilizadas estão na faixa de **200-240°C**. As concentrações de soda cáustica são de **25 wt%** e o tempo de extração é de aproximadamente **2 horas**. As pressões alcançadas dentro do digestor podem chegar a **30 atm**.

A extração é feita até que a razão no licor esteja **abaixo de 1,9**. Em razões mais baixas a alumina tende a precipitar. Após a digestão o licor é enviado para tanques de sedimentação pouco agitados onde **o material insolúvel é decantado**.

Após a sedimentação o licor é **diluído** e colocado em contato com mais material insolúvel visando à **precipitação de silicato de alumínio e sódio**.

O Processo Bayer (extração)



O Processo Bayer (extração)



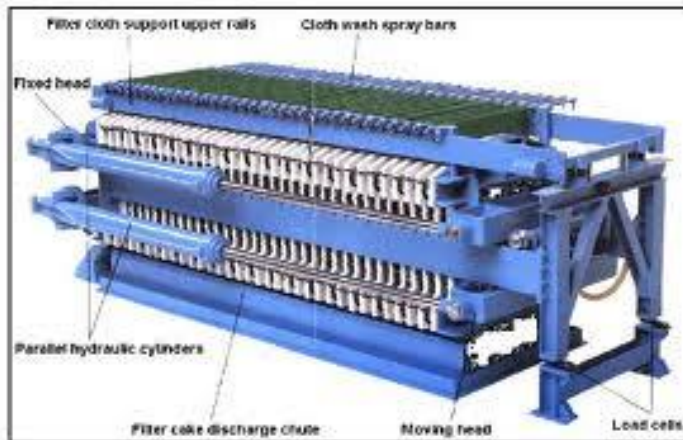
O Processo Bayer (extração)



O Processo Bayer (extração)

Durante a precipitação de silicato de alumínio e sódio grande parte da sílica dissolvida é precipitada e, dessa forma, o licor é purificado. No entanto, essa precipitação provoca uma redução no rendimento uma vez que soda é consumida.

O licor é então enviado para espessadores onde a **lama vermelha** é separada. Nessa etapa, normalmente, é adicionado amido como material coagulante. Após a filtração, o licor clarificado está pronto para a segunda etapa do processo.



O Processo Bayer (extração)



O Processo Bayer (extração)



A composição da lama vermelha varia conforme o método de fabricação: em média 24-45% de **óxidos de ferro**, 15-28% de **óxidos de alumínio**, 3-11% de **dióxido de titânio**, 50-20% de **sílica**, 5-12% de **óxido de sódio** e 1-3% de **óxido de cálcio**. Em quantidades inferiores a 1% encontra-se **gálio**, **vanádio** e **terras-raras**. O hidróxido de sódio (soda cáustica) faz com que a lama seja altamente corrosiva.



O Processo Bayer (decomposição)

A etapa de decomposição consiste na precipitação de hidróxido alumínio. A reação química envolvida nessa etapa é a reação inversa da extração:



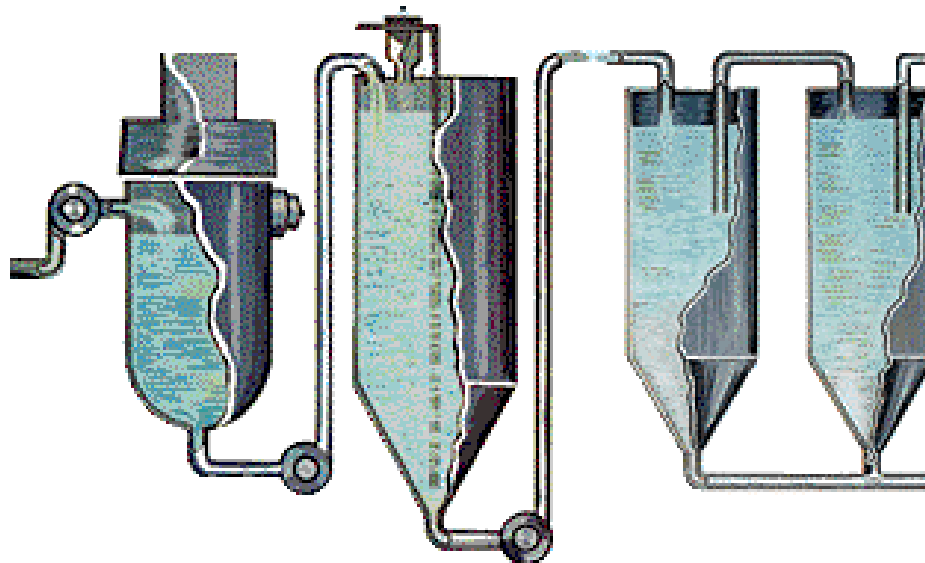
As condições necessárias para que a precipitação ocorra são aquelas em que a solução estará abaixo da curva de equilíbrio ([slide 33](#)). Isso pode ser encontrado diluindo e/ou resfriando o licor. Como o hidróxido de alumínio forma um precipitado gelatinoso, a adição de sementes torna-se necessária.

O processo de precipitação é lento e a velocidade do processo é aumentada com o aumento da área superficial disponível (diminuição no tamanho das sementes)

O Processo Bayer (decomposição)

As condições operacionais para a decomposição são:

- Temperatura de 50°C
- Tanques agitados.
- Tempo de residência de 30 horas.
- A razão varia de 1,9 para 3,9.



O Processo Bayer (decomposição)



O Processo Bayer (desidratação)

Depois de lavados os cristais de hidróxido de alumínio são peneirados e são adicionados a um forno rotativo ou forno de leito fluidizado onde o material é desidratado.



A desidratação é realizada em duas etapas, primeiramente grande parte da água de hidratação é retirada na faixa de temperatura de 400-600°C. O produto dessa desidratação é a gama alumina. Na segunda etapa continua-se com o aquecimento e a gama alumina é convertida a alfa alumina que é mais inerte.

Para a produção de alumínio, tem-se como objetivo produzir uma alumina contendo as aluminas alfa e gama.

O Processo Bayer (desidratação)



O Processo Bayer (desidratação)



O Processo Bayer (produto)

Invariavelmente a alumina produzida pelo processo Bayer possui pequenas quantidades de impurezas. Variações na quantidade e nos tipos de impurezas estarão relacionadas com o diferentes tipos de minérios empregados. De uma forma geral, alumina de alta qualidade pode ser produzida através desse processo.



Impurezas típicas presentes na alumina comercial

Impureza	Porcentagem de impurezas	
	Hidróxido de alumínio seco	Alumina calcinada
SiO ₂	0,020	0,03
Fe ₂ O ₃	0,015	0,02
Na ₂ O	0,250	0,50
CaO	0,030	0,05
Perda por ignição	34,7	0,80
Umidade	0,4	-

Propriedades da Alumina

Propriedades	
Fórmula molecular	Al_2O_3
Massa molar	101.96 g/mol
Densidade	$3,94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[1]
Ponto de fusão	2072 °C ^[2] 2050 °C ^[1]
Ponto de ebulição	2980 °C ^[3] $2980 \pm 60 \text{ °C}$ ^[1]
Solubilidade em água	insolúvel ^[1]
Índice de refração (n_D)	$n_\omega=1.768 - 1.772$ $n_\epsilon=1.760 - 1.763$ Birefringence 0.008 <small>[carece de fontes]</small>

O óxido de alumínio é um óxido extremamente estável e possui alta temperatura de fusão! Como produzir alumínio a partir desse óxido?

Impactos associados ao processo Bayer

- Os maiores impactos ambientais relacionados à produção de alumínio são atribuídos à lama vermelha.
- A quantidade de lama vermelha gerada por tonelada de alumina produzida varia de 0,3 a 2,5 toneladas, dependendo do teor da bauxita utilizada.
- Embora seja um material altamente alcalino, a lama vermelha não é tóxica mas as barragens onde esse material é armazenado produzem um odor desagradável e sufocante.
- As barragens podem gerar poeiras tão finas capazes de poluir o ar e contaminarem residências e construções localizadas próximas às instalações industriais.

Impactos associados ao processo Bayer

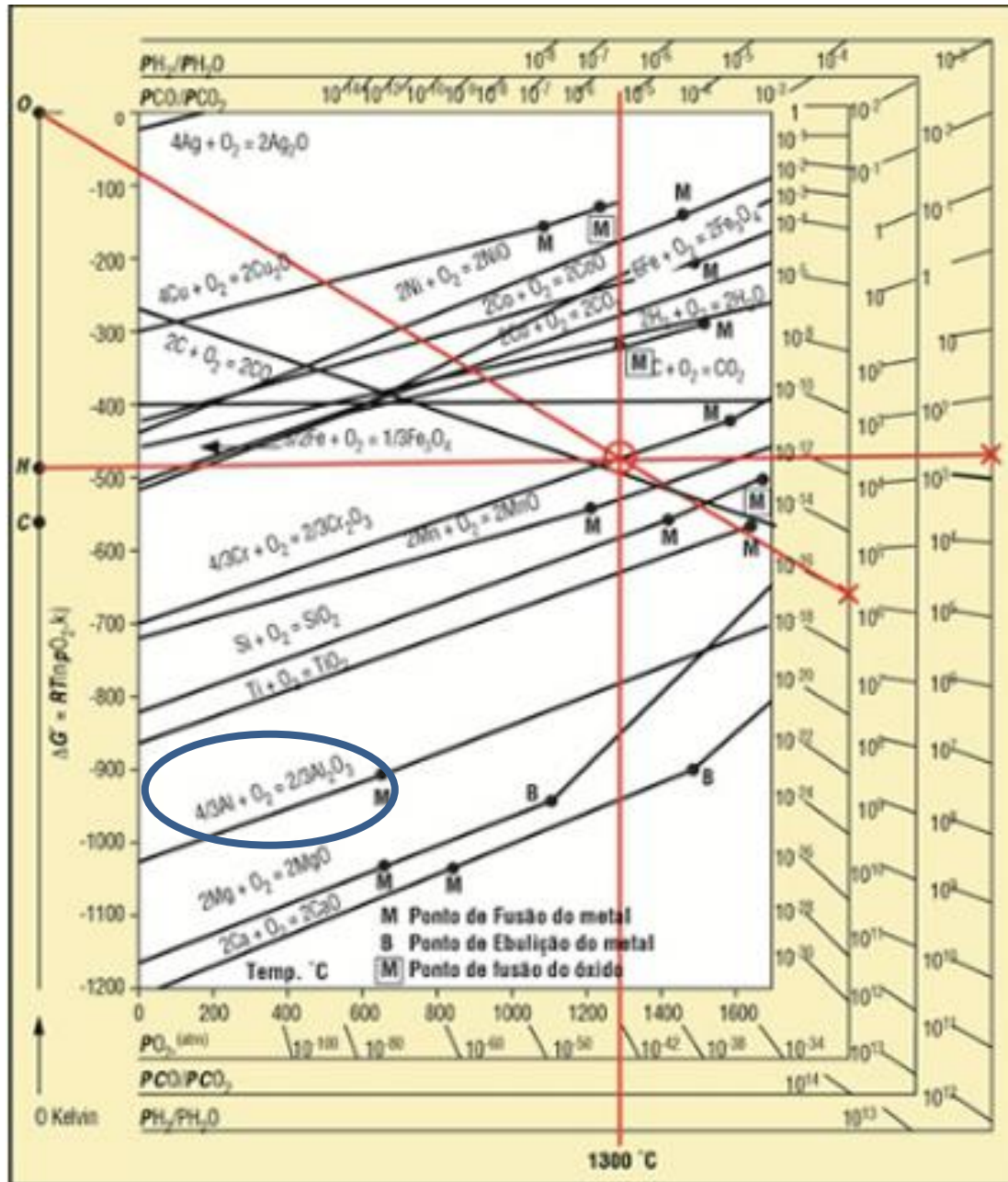
Recentemente na Austrália, pesquisadores encontraram uma maneira de utilizar a lama vermelha de uma forma “*ecologicamente correta*”. Isto é, ao invés de fazer barragens de rejeito, eles misturaram a lama com água do mar visando a obter uma lama alcalina. Essa lama pode ser utilizada para tampar cavas de minas, especialmente aquelas que geram drenagem ácida.

Processo Bayer (considerações gerais)

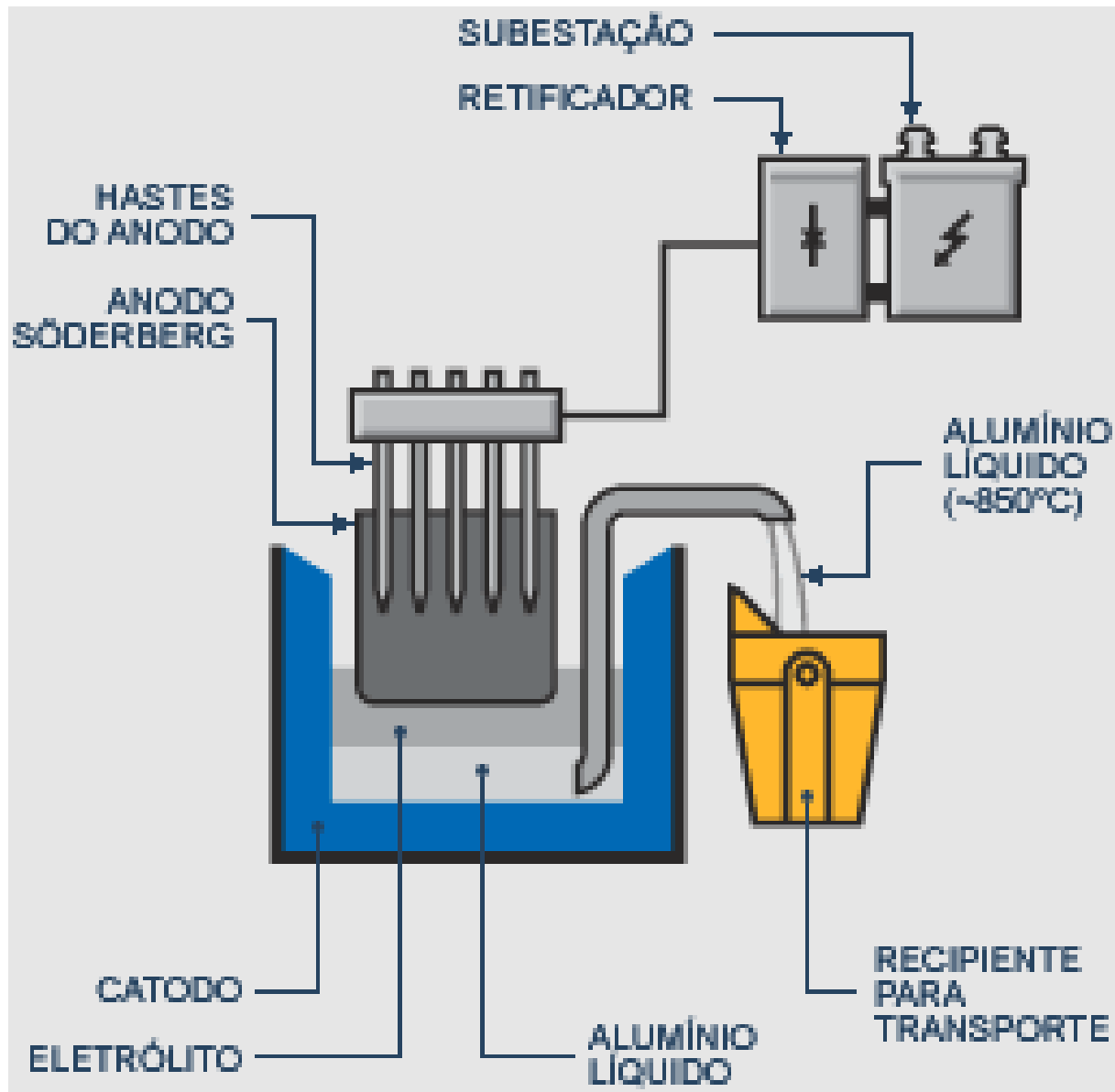
Apesar dos impactos ambientais gerados durante a produção da alumina, o Processo Bayer é capaz de produzir alumina suficientemente pura para ser reduzida diretamente a alumínio (Lembre-se que o alumínio é muito reativo e por isso a sua produção deve ser feita a partir de uma matéria prima o mais pura possível).

O Processo Bayer consiste unicamente em purificar a bauxita. Observe que a matéria prima para o processo é o óxido de **alumínio impuro (bauxita)** e o produto é o **óxido de alumínio puro (alumina)**. Após a obtenção da alumina essa pode ser submetida ao processo de redução.

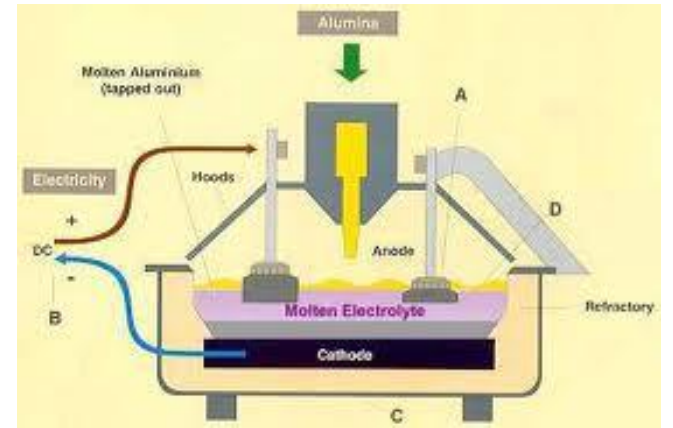
A produção de alumínio



Redução da alumina







Alumina
(Al_2O_3)

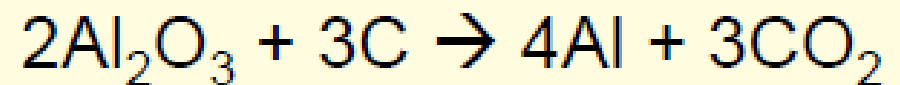
CO_2

Anodo
(**carbono**)

Eletrólito
(Na_3AlF_6 + Aditivos)



Alumínio

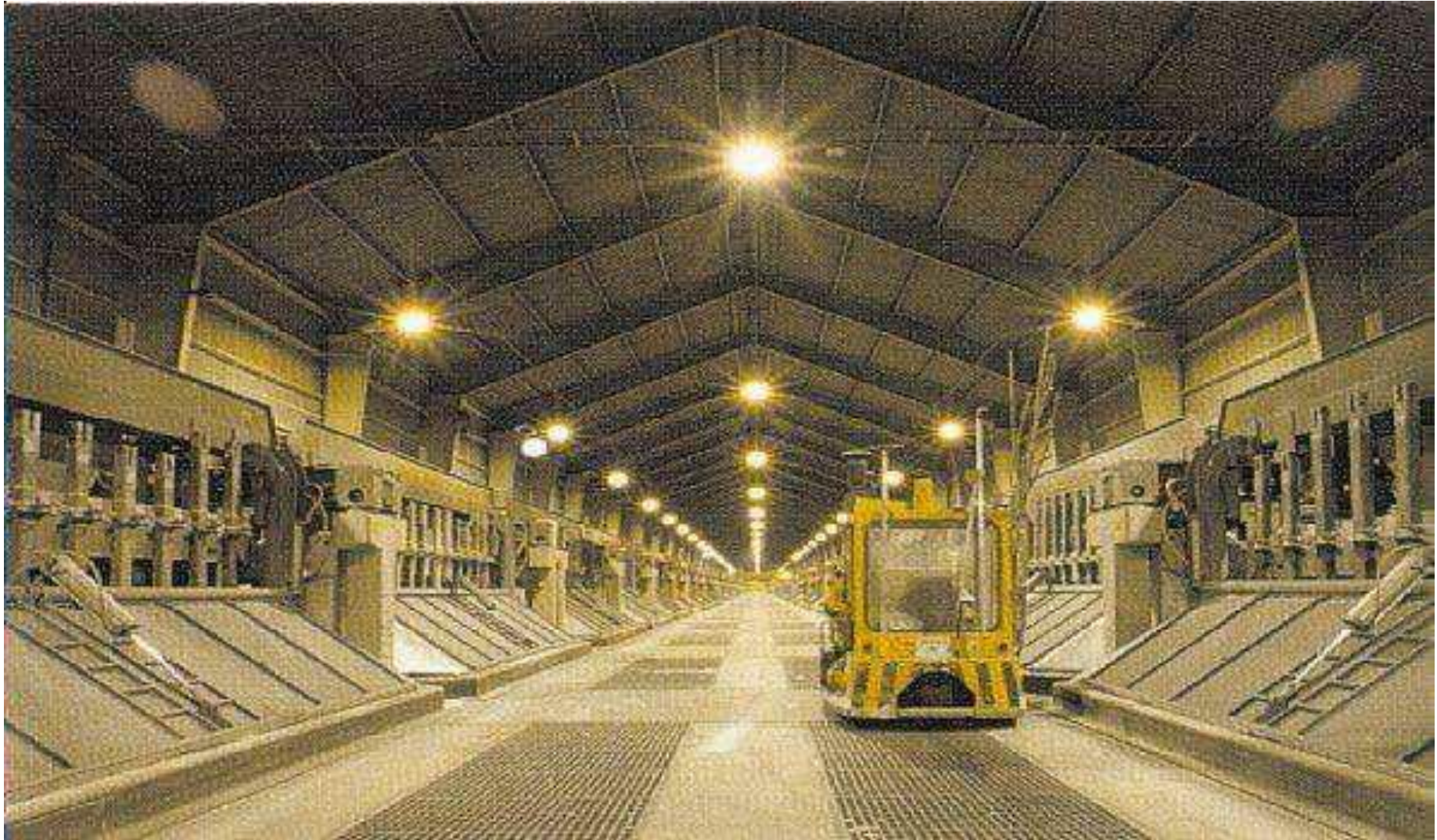


Bloco de Carbono

Sala de redução



Sala de redução



Redução da alumina

Alumina (Al_2O_3 – óxido de alumínio) é reduzida para alumínio puro através do processo eletrolítico **Hall-Heroult**. A principal reação eletroquímica que ocorre a 960°C na célula eletrolítica é representada pela seguinte equação química:



O alumínio é depositado no fundo da célula.

Como visto nos slides anteriores, a alumina funde a 2500°C . Como é possível fazer a redução da mesma a 960°C ?

O solvente para a alumina

A alumina é bastante insolúvel na maioria dos solventes, no entanto, hexafluoraluminato de sódio (Na_2AlF_6), que ocorria naturalmente em uma mina em Greenland como o mineral **criolita**, satisfaz todas as condições necessárias para o processamento eletrolítico da alumina. As condições para o solvente são:

- Ele é um bom solvente para a alumina.
- Possui maior potencial de decomposição do que a alumina.
- Quando fundido possui boa condutividade elétrica.
- Possui baixo ponto de fusão.
- Não reage com o alumínio e com o carbono.
- Forma um líquido bastante estável e fluido.
- Sua densidade é menor que a do alumínio quando os dois estão líquidos.
- Possui pressão de vapor relativamente baixa.

O solvente para a alumina

A **Criolita** é um fluoreto duplo de sódio e alumínio, tendo uma fórmula equivalente a 3 moles de fluoreto de sódio e um mol de fluoreto de alumínio, isto é, **Na_3AlF_6 ou $3\text{NaF}.\text{AlF}_3$** . Ela é o constituinte predominante dos eletrólitos e constitui no mínimo **80% da massa total do eletrólito**. **A única mina de criolita do mundo está exaurida** e, por isso, atualmente utiliza-se criolita sintética no processo. Parte dessa criolita sintética, denominada **“criolita recuperada”**, é formada no próprio limpador de gases do processo de redução. As reações de formação da criolita recuperada são:



Uma das desvantagens dessa criolita é que as impurezas emitidas pela célula podem ser quimicamente adsorvidas nela.

Amostras de criolita



Performance de uma célula de eletrólise

Performance típica de uma célula de 150kA

Produção por dia	1000kg Al
Consumo específico de energia	13-15 kWh/kg de Al
Composição do gás (anodo)	70 a 85% CO ₂ + balanço de CO
Eficiência de corrente	88 a 92%
Consumo de alumina	1,9 kg/kg de Al
Consumo do anodo (carbono)	0,45 kg/kg Al
Consumo de fluoretos (Na ₃ AlF ₆ + AlF ₃)	3kg/100kg de Al
Pureza da alumina produzida	99,85%
Vida útil da célula	1000-2000 dias

Catodo

Para a produção de alumínio, utiliza-se de catodos de carbono. O material utilizado deve ser **resistente à corrosão**, a fórmula estrutural deve ser tal que minimize a tendência a formação de **carbeto de alumínio** e deve também evitar a adsorção ou reação com o **sódio**. As seguintes características do catodo reduzem a interação carbono-sódio:

- Estrutura grafítica.
- Menor área superficial.
- Estrutura cristalina com grandes grãos.

Apesar de satisfazer a todos esses critérios, o grafite não é utilizado pois não possui resistência mecânica. Por isso, utiliza-se de semi-grafite calcinado e/ou antraceno.

Produção dos catodos

O antraceno é uma forma de carvão que possui de 8-14% de voláteis. Quando calcinado, esse material assume uma estrutura gráfica e mantém a sua densidade, resistência à abrasão e dureza. Para a produção dos catodos, o antraceno é calcinado a 1200-1500°C (forno à gás) ou 1600-2000°C (forno elétrico).

Para a produção dos catodos esses são misturados e compactados utilizando-se de piche quando necessário.

Adiciona-se uma barra coletora de aço dentro do catodo visando à melhorias na sua condutividade elétrica.

Propriedades do catodo

O processo de produção dos catodos visa à obtenção de um material com as seguintes características:

- Estrutura com poros fechados.
- Área superficial mínima.
- Alta condutividade elétrica.
- Bom contato elétrico entre as barras coletoras e o catodo.
- Resistência à abrasão do eletrólito.
- Baixo coeficiente de expansão térmica.

Composição dos catodo

	Distribuição granulométrica					Quantidade de Piche
Granulometria (mesh)	+4	-4 a +8	-8 a a +18	-28 a +200	-200	-
Densidade (g/cm ³)	1,95	1,97	2,00	2,03	2,05	-
Porcentagem em massa	12,5	25	25	20	17,5	10
Variação (%)	±2,5	±5	±5	±5	±5	±1



A célula eletrolítica (reações catódicas)

A condutividade iônica do banho criolita-alumina se deve à migração de íons Na^+ para o catodo e ânions do complexo aluminofluor em direção ao anôdo. A ionização da criolita se dá através da seguinte equação química:



O grau de dissociação do íon hexafluoraluminato é 0,3. Dessa forma, o banho de criolita possui principalmente as seguintes espécies: AlF_4^- ; 2F^- ; Na^+ e AlF_6^{3-}

A célula eletrolítica (reações catódicas)

A reação catódica básica para o processo de produção de alumínio é:



O eletrólito consiste de um banho de criolita com alumina dissolvida na concentração de 2-6% em massa. O eletrólito sempre possui de 4 a 8% de CaF_2 . A quantidade de alumina adicionada ao banho é controlada automaticamente e a temperatura de operação da célula é de 940 a 980°C.

A célula eletrolítica (reações catódicas)

A natureza e o número de espécies formadas na solução de Al_2O_3 em criolita não estão ainda completamente esclarecida. De qualquer forma, através de métodos fisico-químicos acredita-se que complexos de oxifluoraluminatos ($\text{Al}_x\text{O}_y\text{F}_z^{(3x-2y-z)+}$) são formados.

No entanto, a reação catódica efetiva é a redução dos íons Al^{3+} e a produção de alumínio metálico.

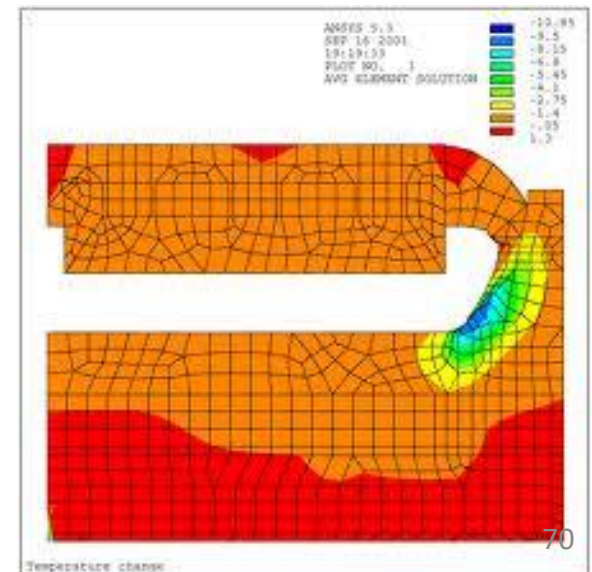
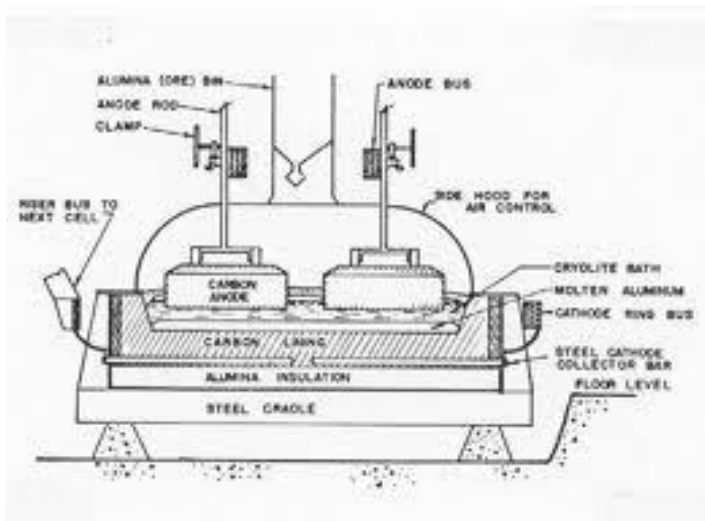


Através das seguintes etapas:



A célula eletrolítica (reações catódicas)

Um possível mecanismo para a reação catódica de redução dos íons de alumínio é baseado na hipótese que o processo é precedido pela dissociação dos complexos fluor-alumínio:



Reações indesejáveis

- Formação de carbeto.
- Penetração do banho.
- Redução do sódio.
- Reação do eletrólito com o sódio.
- Outras reações

A vida útil de um catodo é de 1200 a 1600 dias.

Anodo

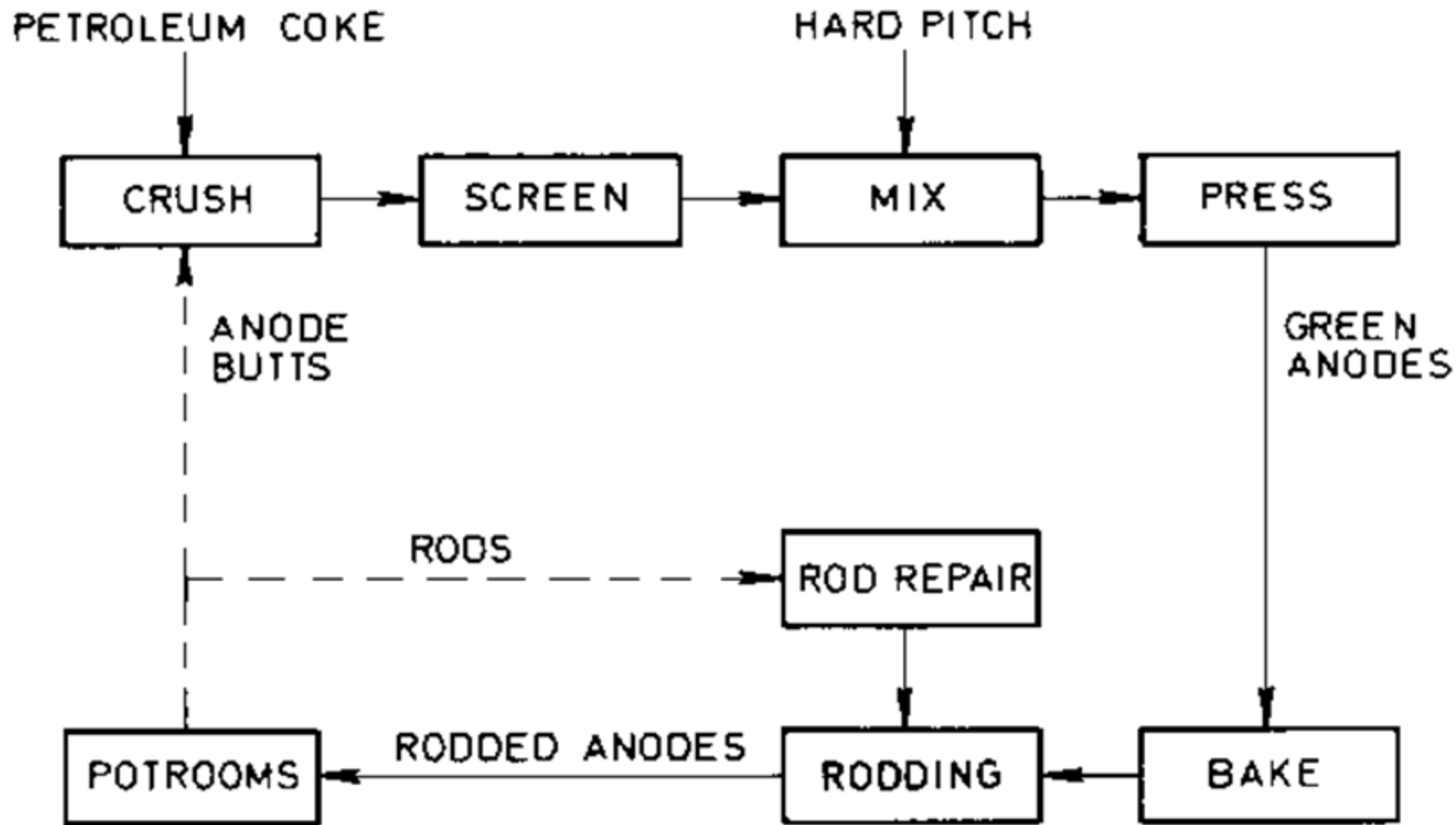
Existem dois tipos de anodos utilizados pela indústria do alumínio. São eles: *“pre-baked”* e *“Söderberg”*.

Nos dois casos a matéria prima utilizada para a fabricação do anodos são petróleo ou piche e coke. As propriedades do piche utilizado para a fabricação dos dois diferentes tipos de anodos são diferentes. O quantidade de piche utilizada no anodo *“Söderberg”* varia de 25 a 35% enquanto para a fabricação do anodo *“pre-baked”* a quantidade varia de 14-17%.



Preparação dos Anodos

Para a preparação dos anodos, o coque e os resíduos de anodos gerados na célula de redução são moídos e peneirados. Seleciona-se diferentes faixas granulométricas visando à obtenção de um melhor empacotamento do anodo. Esse material é misturado com alcatrão (*coal tar*) na razão de uma parte da mistura para 6 de carvão à temperatura de **165°C (40 a 50 minutos)**. Nessa temperatura o piche molha todo o carvão e dessa forma o material pode ser prensado à temperatura de **110 – 160°C**. As propriedades básicas analisadas no material pronto são a densidade e a dimensão. Finalmente o material é aquecido a **1000-1250°C** durante o período de **5 a 8 dias**, o resfriamento é feito de forma lenta (dias). Nessa última etapa, o piche sofre pirolise e ocorre o crescimento de alguns cristais do carvão, dessa forma a área superficial do material é reduzida.



Propriedades do coke

	Coke cru	Coke calcinado	Unidades
Bulk density (fração de -8 até +14 mesh)	0,6-1,1	0,65-1,12	g/cm ³
Densidade real	-	1,92-2,08	g/cm ³
Resistividade específica	-	0,09-0,11	Ohm/cm
Cinza	0,1-0,7	0,15-0,70	wt%
Ferro	0,01-0,02	0,01-0,04	wt%
Vanádio	0,004-0,1	0,004-0,100	wt%
Níquel	0,005-0,04	0,005-0,04	wt%
Enxofre	0,2-6	0,2-6	wt%
Hidrogênio	1-5	0,1-0,4	wt%
Voláteis	5-15	0,2-0,5	wt%

Forno para a fabricação dos anodos



Propriedades do ânodo

O ânodos produzido possui densidade que varia entre 1,45-1,6g/cm³ e possui porosidade que corresponde a 30% do material. A maior parte dos poros são fechados e possuem diâmetro abaixo de 1micra. Esses anodos podem ser “recheados” com um material condutor (ferro fundido) e são, normalmente, revestido com uma fina camada de alumínio visando à retardar a oxidação do material.





A célula eletrolítica (reações anódicas)

A reação anódica na eletrólise da alumina inclui a oxidação das espécies contendo oxigênio e a formação de CO e CO₂. As seguintes reações podem ocorrer no ânodo:

- a) Em baixas concentrações de alumina e altas razões de criolita:



- b) Em baixas concentrações de alumina e baixas razões de criolita:



- c) Em altas concentrações de alumina e altas razões de criolita:



- d) Em altas concentrações de alumina e baixas razões de criolita:



A célula eletrolítica (reações anódicas)

O aumento na densidade de corrente e/ou diminuição na concentração de alumina (em outras palavras, redução nas espécies contendo oxigênio) acarreta na passivação do ânodo e a liberação de ânions fluoreto:



e/ou



Emissões da Redução da Alumina

As células eletrolíticas de redução são as maiores fontes de emissão de poluentes no processo de produção de alumínio. Essas emissões incluem fluoreto gasoso ou particulado, enxofre, dióxido de carbono e varios materiais particulados. **Os efluentes gasosos e o material particulado contendo fluor são os principais contaminantes.**

