

# **Planejamento da produção de materiais de referência de alumina**

## **Planning the production of alumina reference materials**

**Carla de Matos Ribeiro**

Bolsista PCI, Química, M. Sc.

**Maria Alice Cabral de Goes**

Supervisora, Eng. Metalúrgica, D. Sc.

### **Resumo**

A alumina ou óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é uma substância cristalina branca ou quase incolor, obtida a partir do processamento do minério bauxita através de operações químicas pelo processo Bayer. A produção de material de referência de alumina no CETEM, envolve o planejamento detalhado todas as atividades e contempla as seguintes etapas: i) da escolha do material; ii) identificação das propriedades de interesse, químicas e físicas, a serem caracterizadas; iii) identificação dos procedimentos de medição adequados para os estudos de homogeneidade e caracterização; e iv) identificação dos laboratórios para participar dos estudos de homogeneidade e caracterização. Uma das principais propriedades físicas a serem caracterizadas nos materiais de referência de alumina é índice de atrito, por ser considerado um importante parâmetro para a caracterização da alumina e diretamente ligados à sua qualidade, pois a quebra do material pode influenciar negativamente nas operações de fundição e manuseio.

**Palavras-chave:** material de referência; alumina; índice de atrito.

### **Abstract**

Alumina or aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is a white or almost colorless crystalline substance, obtained from the processing of bauxite ore through chemical operations by the Bayer process. The production of alumina reference material at CETEM involves detailed planning of all activities and includes the following steps: i) choosing the material; ii) identification of the properties of interest, chemical and physical, to be characterized; iii) identification of appropriate measurement procedures for homogeneity and characterization studies; and iv) identification of laboratories to participate in homogeneity and characterization studies. One of the main physical properties to be characterized in alumina reference materials is the attrition index, as it is considered an important parameter for the characterization of alumina and is directly linked to its quality, since the breakage of the material can negatively influence the casting operations and handling.

**Key words:** reference material; alumina; attrition index.

## 1. Introdução

A alumina, também conhecida como óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), é uma substância cristalina branca ou quase incolor, considerada a principal matéria prima para a produção do alumínio, mas também pode ser empregada como material abrasivo, revestimento de fornos, produtos cerâmicos, material refratário, agente ativo no processamento químico, pigmentos, vidro, entre outros.

Sua diversidade de aplicações está relacionada às suas numerosas propriedades: químicas (é considerada resistente à maioria dos reagentes químicos), mecânicas (elevada dureza), elétricas (elevada resistividade elétrica), térmicas (elevada temperatura de fusão, baixa condutividade térmica) e físicas (a força, resistência à fadiga e à fratura, dependem do tamanho do grão, da porosidade e da pureza, também apresenta um baixo coeficiente de atrito devido a sua elevada umectação superficial) (ALVES, 2017; POPAT e DESAI, 2013).

A quebra da alumina é um problema significativo para os produtores de alumina, pois quando a alumina é considerada fraca, pode acarretar na dificuldade de manuseio de materiais, perda excessiva do produto e até problemas ambientais. Ao ser manuseado nas refinarias ou até mesmo nas fundições, a alumina passa por diferentes tipos de impactos, o que pode acarretar diferentes mecanismos de quebra das partículas. (KRISTIANSEN et al., 2012). O índice de atrito e o tamanho das partículas são importantes parâmetros que estão diretamente ligados à qualidade da alumina. Trata-se de uma medida empírica utilizada para avaliar a resistência de uma alumina à ruptura mecânica.

A caracterização química das impurezas presentes na alumina faz-se necessária, pois no processo Bayer, a produtividade e qualidade da alumina são afetadas por diferentes variáveis do processo, como por exemplo, as impurezas presentes no licor que tendem a desacelerar o crescimento e/ou aglomeração na etapa de precipitação (MORENO, 2020).

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é acreditado como produtor de material de referência certificado - MRC de minérios e minerais, em conformidade com a ISO 17034 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2016), pela American Association for Laboratory Accreditation - A2LA, tendo mantido sua acreditação desde junho de 2011 (CETEM, 2021). A produção de material de referência - MR de alumina é um dos projetos do Programa de Materiais de Referência Certificados - PMRC para o período 2023-2026.

O planejamento detalhado de todas as atividades é a primeira etapa da produção de um material de referência e deve ser elaborado de modo que envolva todo o processo até sua certificação e engloba as etapas: i) da escolha do material; ii) identificação das propriedades de interesse, químicas e físicas, a serem caracterizadas; iii) identificação dos procedimentos de medição adequados para os estudos de homogeneidade e caracterização; e iv) identificação dos laboratórios para participar dos estudos de homogeneidade e caracterização. (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2017).

## 2. Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo discutir o planejamento da produção de material de referência de alumina.

### 3. Material e Métodos

A amostra corresponde a um lote de aproximadamente 600 kg de alumina, granulometria natural, conforme recebida, da Região de Alumínio, localizado no Estado de São Paulo, fornecida pela Companhia Brasileira de Alumínio - CBA.

A princípio, dentre as propriedades químicas de interesse selecionadas para serem determinadas na caracterização dos MR de alumina estão alguns óxidos como: CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e ZnO. As técnicas analíticas normalmente utilizadas pelos laboratórios para a análise química dos contaminantes contidos na amostra são descritas como: XRF, INAA, ICP-OES, ICP-MS, ICP-AES e AAS. Essas técnicas consistem em uma etapa de pré-tratamento da amostra seguida da determinação para uma faixa de trabalho específica. O pré-tratamento da amostra é uma etapa fundamental na preparação de uma amostra e deve ser considerado ao selecionar um método analítico.

Um importante parâmetro físico a ser caracterizada na alumina é o índice de atrito (IA). O método padrão empregado para calcular o índice de atrito é descrito na norma ISO 17500 (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2006). Este método é dividido em duas etapas: i) calibração do fluxo; e ii) leitura da amostra ensaio de alumina.

#### 1) Calibração do fluxo

A vazão de calibração ( $F_c$ ) necessária para produzir o valor do índice de atrito de referência deve ser determinada usando várias porções de alumina de referência. Para isso, deve-se determinar a fração de tamanho percentual + 45  $\mu$ m de acordo com a norma AS 2879.6 (AUSTRALIAN STANDARD, 1995) e pesar seis porções de 50 g  $\pm$  0,5 g da alumina de referência. A primeira porção da amostra de alumina de referência deve ser atritada, de acordo com a Figura 1, usando uma vazão nominal de saída na faixa de 5 l/min a 8 l/min.

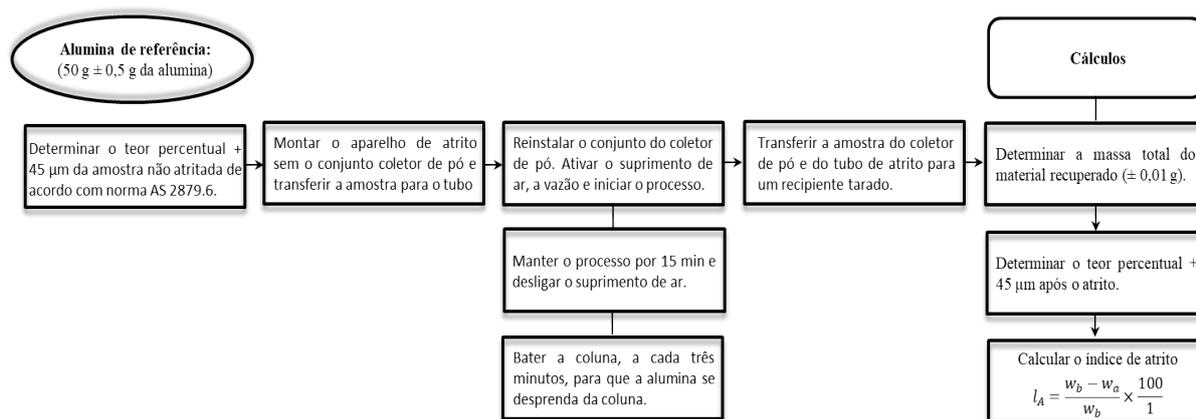


Figura 1. Procedimento para determinar o índice de atrito da alumina de referência ou amostra teste de alumina (INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION, 2006).

Na fórmula, descrita no fluxograma acima, temos que: IA é o índice de atrito;  $w_b$  é a porcentagem da fração de massa de + 45  $\mu\text{m}$  antes do atrito;  $w_a$  é a porcentagem da fração de massa de + 45  $\mu\text{m}$  após o atrito.

Com o resultado do ensaio da primeira amostra, deve-se atritar mais três porções da alumina de referência em diferentes taxas de fluxo, de modo que os valores do índice de atrito calculado sejam maiores e menores que o valor de referência recomendado e a diferença entre a vazão mínima e máxima esteja entre 1,0 l/min a 3,0 l/min. Após, a determinação da fração de tamanho percentual + 45  $\mu\text{m}$ , de acordo com a norma AS 2879.6 (AUSTRALIAN STANDARD, 1995) é calculado o índice de atrito de cada porção.

Um gráfico do índice de atrito *versus* a vazão deve ser plotado para as quatro porções da alumina de referência já atritadas incluindo uma linha de tendência linear, adicionando-se barras de erro do eixo “y” de 5% em relação aos dados. Caso, alguma barra de erro não cruzar com a linha de tendência, deve-se repetir a análise para a taxa de fluxo específica e com o gráfico, determinar a vazão calibrada ( $F_c$ ) necessária para obter o índice de atrito da alumina de referência.

Por fim, as duas últimas porções da alumina de referência devem ser atritadas, em duplicata, na vazão de calibração, e proceder o cálculo da fração de tamanho percentual + 45  $\mu\text{m}$ , bem como do índice de atrito de cada porção. A média destes resultados indicará o valor de índice de atrito de referência.

## II) Amostra de ensaio de alumina

Para esta etapa, uma porção da amostra de ensaio, 50 g  $\pm$  0,5 g de alumina, é atritada com o uso de jato de gás em velocidade alta, em condições controladas, usando a vazão de calibração calculada anteriormente no aparelho de índice de atrito. A distribuição do tamanho das partículas é medida antes e depois do atrito. O índice de atrito é a diminuição percentual relativa na fração + 45  $\mu\text{m}$  sob condições de ensaio específicas. O procedimento do ensaio é descrito na Figura 1.

O planejamento experimental para a caracterização química do MR de alumina envolve a realização de medição de cada propriedade de interesse, em quintuplicada, realizadas em condições de precisão intermediária, pelo método analítico escolhido pelo laboratório. Já para o parâmetro de índice de atrito, uma unidade de MR será enviada para cada laboratório para realização de medições em triplicata em condições de precisão intermediária.

## 4. Resultados e Discussão

Após uma busca nos *websites* dos produtores de MRC geoquímicos foram encontrados alguns MRC de alumina, produzidos pelo National Institute of Standards and Technology – NIST, Bundesanstalt für Material forschung und – prüfung - BAM, Testing Technology Co., Ltd - NCS, Aluminium Limited of Canada - ALCAN, Institute for Reference Materials and Measurements - IRMM, Geological Survey of Japan – GSJ e Fluxana. Os certificados dos MRC de alumina, disponíveis no mercado, apresentam valores certificados e informativos para algumas das propriedades químicas e físicas. A Tabela 1 apresenta os produtores, os códigos dos MRC e respectivas massas da unidade.

Tabela 1. Materiais de referência certificados de alumina disponíveis no mercado.

Produtor	MRC de Alumina	Massa
ALCAN	ALU-04; ALU-06; ALU-07; ALU-08; ALU-10; ALU-11; ALU-12.	100 g
BAM	Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) - Substância Pura N° . 2	100 g
FLUXANA	FLX-139	50 g
GSJ	JCRM T034; R035 e R036	50 g
IRMM	BCR-169; BCR-170*; BCR-171**	60 g /58 g* / 50 g**
NCS	NCS DC 62107*; DC 91025; DC 91026; DC 91027; DC 91028; DC 91029	20 g* /50 g
NIST	SRM 699	60 g

Dentre os MRCs de alumina disponíveis no mercado, apenas o produtor ALCAN certificou o parâmetro de índice de atrito além dos contaminantes. O valor certificado, sua incerteza e o método de análise usado para determinar a propriedade de índice de atrito na alumina são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores certificados para o parâmetro de índice de atrito em alumina.

Produtor	MRC	Valor atribuído (%)	Desvio Padrão (%)	Método
Alcan International (ALCAN)	ALU-04	15,5	2,2	Alcan SM 1390
	ALU-07	9,5	2,5	
	ALU-08	19,2	2,3	
	ALU-10	30,7	1,9	
	ALU-11	11,2	1,6	
	ALU-12	27,2	1,1	

A quantidade de MRC de alumina disponíveis no mercado para o parâmetro de índice de atrito ainda é pequena quando comparada as demais parâmetros químicos. Devido ao índice de atrito ser considerado um importante parâmetro na caracterização da alumina e diretamente ligados à sua qualidade, faz-se necessário à produção de novos MRC de alumina para este parâmetro. Os MRCs de alumina podem ser usados pelos laboratórios para avaliar a precisão e a eficácia de seus métodos químicos de análises e também para a calibração do instrumento quanto à análise instrumental.

Em relação à massa da amostra, a maioria dos produtores disponibilizam MRCs de alumina em frascos de vidro com massa entre 50 g e 60 g para os MRC com parâmetros químicos e 100 g para MRC com parâmetro de índice de atrito. No entanto, levando em consideração que de acordo com a norma ISO 17500, para a calibração do aparelho de índice de atrito, são necessários aproximadamente 300 g do material, o CETEM visa disponibilizar as unidades de MRC de alumina com uma massa de aproximadamente 700 g de material em pó, embalado a vácuo em pouche, revestidos com PET+alumínio+PE.

O tamanho da partícula ou granulometria é uma característica fundamental dos materiais em pó. A medição é considerada uma etapa básica na produção, aplicação e investigação dos materiais e pode ser realizada de acordo com diferentes parâmetros como, número, comprimento, área, volume e massa. A análise da distribuição

do tamanho das partículas é determinada como porcentagem do número de partículas em uma faixa de tamanho específico quando comparado com o número total de partículas

Normalmente, para as análises químicas, os laboratórios utilizam o material com tamanho de partícula < 0,075 mm. Entretanto, esta granulometria não condiz com a realidade utilizada nas refinarias para as análises de índice de atrito, uma vez que a granulometria empregada é proveniente do processo de extração da bauxita, ou seja, tamanho de partícula natural. Este é um fator que deve ser levado em conta ao preparar um MR de alumina. Para satisfazer os dois parâmetros (químico e físico), uma alternativa seria produzir o material com a granulometria natural, deixando a critério dos laboratórios procederem à moagem até a granulometria necessária.

Quatorze laboratórios da indústria da alumina foram identificados para participar do programa interlaboratorial de certificação dos parâmetros químicos e dez laboratórios para o parâmetro físico de índice de atrito, sendo que para este último, os laboratórios participantes deverão seguir o método descrito na norma ISO 17500. Além disso, os laboratórios deverão utilizar o mesmo MRC de alumina para a calibração do aparelho, com o objetivo de evitar qualquer interferência nas análises. E para isso, o CETEM, coordenador da comparação interlaboratorial, entrará em contato com os laboratórios participantes a fim de verificar a disponibilidade de MRC nos laboratórios. Caso contrário, uma possibilidade é o responsável pelo programa, comprar os MRCs de alumina e distribuir para cada laboratório participante, o que acarretaria no elevado custo do programa interlaboratorial. Assim sendo, é importante que as informações sejam obtidas durante o planejamento para verificar se seria viável economicamente para o produtor caracterizar o parâmetro de índice de atrito no MR de alumina. A tabela 3 apresenta a lista com os laboratórios identificados para participar da caracterização química e física.

Tabela 3. Laboratórios para caracterização química e física do MR de alumina.

<b>Laboratório</b>	<b>Óxidos</b>	<b>Índice de Atrito</b>
Companhia Brasileira de Alumínio - CBA	X	X
Alcoa Alumínio S/A – Fábrica de Alumínio	X	X
L.A Teixeira	X	
ALS Geochemistry	X	
Consórcio de Alumínio do Maranhão – Alumar	X	X
Hydro Alurnorte	X	X
Centro de Tecnologia Mineral	X	
Alcoa Pinjarra Refinery	X	X
Alcoa Kwinana Alumina Refinery	X	X
Alcoa Wagerup Refinery	X	X
Alcoa Alumina San Ciprian	X	X
Jamalco	X	X
UC Rusal alumina Jamaica	X	X
Instituto de Tecnología Cerámica	X	

## 5. Conclusões

O CETEM pretende certificar um lote de material de referência de alumina, que já se encontra homogeneizado e dividido em unidades de MR com, aproximadamente, 700 g de material em pó, embalado a vácuo em pouche, revestidos com PET+alumínio+PE. A produção desse MR demanda um planejamento detalhado de todo o processo e envolve as etapas de seleção: das propriedades de interesse, dos procedimentos de medição e dos laboratórios para participar da comparação interlaboratorial de caracterização desses materiais. Devido aos poucos MRC disponível para o parâmetro de índice de atrito e também por ser considerado um importante parâmetro na caracterização da alumina e diretamente ligados à sua qualidade, faz-se necessário à produção de novos MRC de alumina. As informações obtidas neste trabalho irão auxiliar a equipe do Programa Material de Referência Certificado do CETEM – PMRC na produção e certificação dos materiais de referência de alumina.

## 6. Agradecimentos

Sou grata à equipe do PMRC, pelo apoio ao desenvolvimento deste projeto. Ao suporte financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao CETEM, pela bolsa concedida através do Programa de Capacitação Institucional (PCI).

## 7. Referências Bibliográficas

ALVES, A.C. **Estudo da obtenção e caracterização de alumina  $\alpha$  nanoparticulada via íntese química e tratamento térmico convencional**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciências e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2017.

AUSTRALIAN STANDARD. **AS 2879.6:1995**. Alumina - Determination of the mass distribution of particle sizes using electroformed sieves. Australia: AS, 1995.

CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL. CETEM. **Programa Material de Referência Certificado**. Rio de Janeiro. CETEM, 2021. Disponível em <<https://www.cetem.gov.br/mrc>> Acesso em: out. 2021.

POPAT, K.C.; DESAI, T.A.B. Alumina. Third Edition. UK: Elsevier: Oxford, 2013. Part One, **Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine**, p.162-166.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO. **ISO 17500:2006**. Aluminium oxide used of the production of primary aluminium – Determination of attrition index. Switzerland: ISO, 2006.

\_\_\_\_\_. **ISO 17034:2016**. General requirements for the competence of reference material producers. Geneva: ISO, 2016.

\_\_\_\_\_. **ISO GUIDE 35:2017**. Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Switzerland: ISO, 2017.

KRISTIANSEN, L.T; PRYTZ, A.K; TVETEN, E. **Development of a rapid method for progressive attrition testing of alumina**. Proceedings of the 9th International Alumina Quality Workshop. Perth, Australia, 2012, p.326-330.

MORENO, R.A. **Purificação do licor Bayer: remoção de impurezas orgânicas e inorgânicas para aumento da produtividade e tratamento dos resíduos gerados neste processo**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020.