

3 CATODO

3.1. Catodo da cuba eletrolítica

A estrutura projetada para conter o metal e o banho fundido no processo de redução da alumina se denomina catodo da cuba, é designado com este nome por ser o lugar onde ocorre a reação catódica. O catodo usualmente é referido como a parte mais importante da cuba eletrolítica.

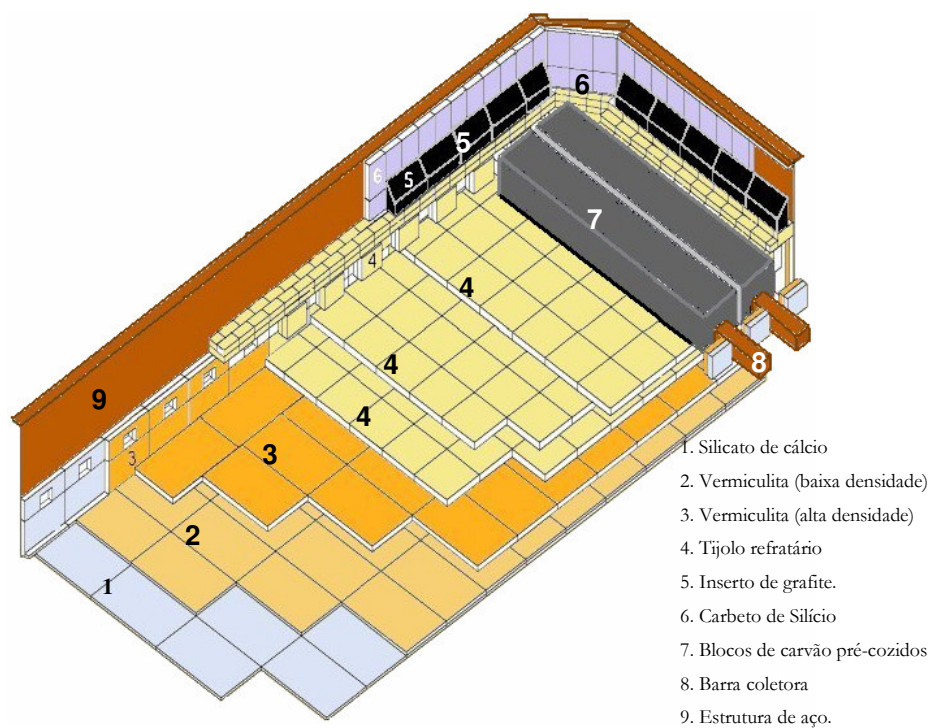


Figura 4. Principais materiais constituintes de uma cuba eletrolítica (Valesul)

O catodo deve cumprir principalmente duas funções: (1) ser um condutor no aporte de eletricidade para transformar os íons de alumínio do banho para alumínio metálico e (2) proteger a estrutura metálica do contato e corrosão do banho eletrolítico e do alumínio fundido. Então este deve ser:

- Condutor de corrente elétrica.
- Refratário e resistente ao ataque químico.

O único material que industrialmente tem demonstrado cumprir ambos os requisitos é o carvão. (Sancho *et al.* 1994; Chamania, 2000)

3.2. Constituintes do catodo

Os principais materiais constituintes do catodo são: carcaça, tijolos refratários, tijolos isolantes, pasta catódica, blocos de carvão, e barra coletora (Fig. 4).

3.2.1. Carcaça

A carcaça é uma caixa de aço, na parte inferior desta se encontram as barras coletoras. Na Figura 5 se observa o corte transversal de dois tipos de catodos, o europeu e o americano. A principal diferença entre estes é que eles produzem distintos perfis de *lombo*, sendo a estrutura americana quase prismática enquanto a européia tem forma piramidal.

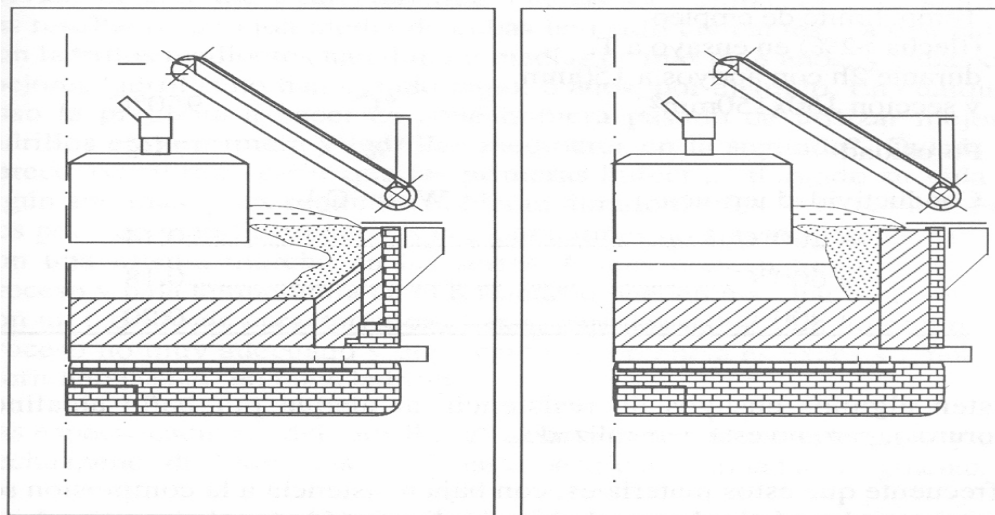


Figura 5. Seção transversal do catodo europeu (esquerda) e americano (direita) – (Sancho *et al.* 1994)

A carcaça do catodo deve ser robusta, de preferência fortalecida por vigas. Uma estrutura forte garantirá uma maior vida útil do catodo. (Sancho *et al.* 1994)

3.2.2. Tijolos refratários

O material cerâmico empregado na montagem da cuba eletrolítica deve cumprir dois propósitos: (1) prover isolamento e (2) deter a penetração do banho fundido

Um dos objetivos do material refratário, como já dito anteriormente é assegurar o perfil de temperatura desejado nos blocos de carvão, para este fim pequenas quantidades de material refratário poderiam assegurar o isolamento desejado, mas estas quantidades não seriam suficientes para deter a penetração do banho. A penetração do banho só irá parar quando o banho atingir a temperatura de solidificação no material refratário.

Recentes pesquisas mostram que materiais com alto teor de silício (60 – 70%) são os mais eficientes para deter a penetração do banho. Este tipo de material refratário junto com o banho que penetra no catodo forma um material altamente viscoso, chamado *albite* ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), este material retém a penetração do banho pela formação de uma camada vítrea, que atua como uma barreira difusional.

Tabela 1. Principais propriedades dos tijolos refratários

Propriedade	Unidade	Valor Típico	
		Qualidade: média	Qualidade: alta
Porosidade aberta	%	20	18
Densidade real	g/cm^3	2,3	2,4
Densidade aparente	g/cm^3	2	2,1
Resistência Compressib.	MN/m^2 ou MPa	30	45
Refratariedade	$^{\circ}\text{C}$	1500	1550
Condutividade térmica	$\text{W}/\text{cm}^{\circ}\text{C}$		
		200 $^{\circ}\text{C}$	1,15
		900 $^{\circ}\text{C}$	1,2
Composição	%		
			1,4
Al_2O_3		28	40
SiO_2		68	55
TiO_2		1,5	1
Fe_2O_3		2,2	1,5
$\text{CaO} + \text{MgO}$		0,8	0,5
$\text{N}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$		0,5	0,2

Sancho *et al.* (1994)

Em materiais refratários com maior teor de alumínio se forma um material chamado *nepheline* ($\text{Na}_3\text{KAl}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$), neste caso a fase vítrea formada por este material não é suficientemente boa para deter a penetração do banho, como ocorre no caso dos materiais com maior teor de silício. Na Tabela 1 se apresentam as principais propriedades dos tijolos refratários.

Os tijolos refratários com alto teor em silício têm uma desvantagem, que é a reação altamente exotérmica entre o silício (material refratário) e o alumínio (fundido), esta reação pode fixar um limite no teor desejado do silício nestes tijolos. (Øye, 2001)

3.2.3. Tijolos isolantes

Os materiais isolantes devem possuir baixa condutividade térmica, aceitável resistência mecânica à compressão, as tolerâncias dimensionais devem ser menores de 1% da dimensão correspondente, não devem apresentar deformação côncava, caso apresentar deve ser menor que 2mm. Estes tijolos geralmente são usados na parte inferior da cuba eletrolítica. (Sancho *et al.* 1994)

Os melhores tijolos isolantes são feitos de diatomita e outros são feitos de material sílico-aluminoso. A Tabela 2 apresenta as propriedades típicas dos tijolos isolantes.

Tabela 2. Propriedades típicas dos materiais isolantes

Propriedade	Unidade	Valor Típico
Resistência à compressibilidade	MN/m ²	1,5 – 2,0
Densidade aparente	g/cm ³	0,45 – 0,5
Porosidade	%	75
Condutividade térmica	W/m.°C	
200°C		0,14
600°C		0,18
900°C		0,20

Sancho *et al.* (1994)

3.2.4. Pasta catódica

Na fabricação da pasta catódica se utilizam os seguintes materiais carbonosos: antracito ou coque, grafite, piche e resinas.

Segundo Øye (2001) a pasta catódica se classifica de acordo com a temperatura de aplicação: quente ($\sim 140^{\circ}\text{C}$), tépida ($30 - 50^{\circ}\text{C}$) e fria ($20 - 30^{\circ}\text{C}$). Tradicionalmente a pasta é compactada em quente a 110°C , esta operação é perigosa devido aos gases produzidos pelo piche. Por tal motivo, atualmente as companhias européias e americanas estão empregando pastas frias. Esta pasta é aplicada na temperatura ambiente e o endurecimento se produz pelo efeito da resina adicionada. Neste caso, o trabalhador não está exposto aos gases emitidos pelo piche durante a montagem dos blocos. Uma propriedade importante na fabricação da pasta é a granulometria dos materiais sólidos (antracito e grafite). A pasta deve ser compacta e densa para que na cocção não sofra contração, e sirva para preencher e colar hidraulicamente os espaços grandes e pequenos. A formulação granulométrica típica da antracito moído é apresentada na Tabela 3:

Tabela 3. Formulação granulométrica do antracito moído.

Tyler	mm	Oversize	Fração	Tolerância
>4	1,54	0	Grosseira 50%	-2%
4 – 10	0,81 – 1,54	32		
10 – 20	0,51 – 0,81	18		
20 – 48	0,215 – 0,51	10		
48 – 100	0,11 – 0,215	10	Meio 20%	$\pm 2\%$
100 – 200	0,053 – 0,11	11		
<200	<0,053	19	Fino 30%	$\pm 1\%$

Sancho *et al.* (1994)

O antracito moído (formulação granulométrica apresentada na Tabela 3) é misturado com 15% de piche. Este produto será homogêneo e dará as melhores propriedades depois da compactação (a 110°C) e posterior cocção. Na Tabela 4 apresentam-se as principais propriedades físicas da pasta catódica.

Tabela 4. Propriedades típicas da pasta catódica.

Propriedade	Unidade	Valor
Cinzas	%	5 – 6
Densidade Real (cru)	g/cm^3	1,8 – 1,9
Densidade aparente (cru)	g/cm^3	1,65
Resistividade elétrica	$\mu\Omega\text{m}$	90
Porosidade total	%	18
Resistência à compressão	N/mm^2	24,52
Densidade real (cozida)	g/cm^3	2,0
Densidade aparente (cozida)	g/cm^3	1,50
Porosidade aberta (cozida)	%	15 – 18
Porosidade total (cozida)	%	<25
Contração	%	< ± 1

Sancho *et al.* (1994)

3.2.5. Blocos de carbono

O bloco catódico usualmente é referido como o constituinte mais importante da cuba eletrolítica. Esta parte do catodo é constituída principalmente de blocos de carbono pré-cozidos ou blocos grafitizados, estes blocos são feitos de agregados de carbono os quais são unidos com piche.

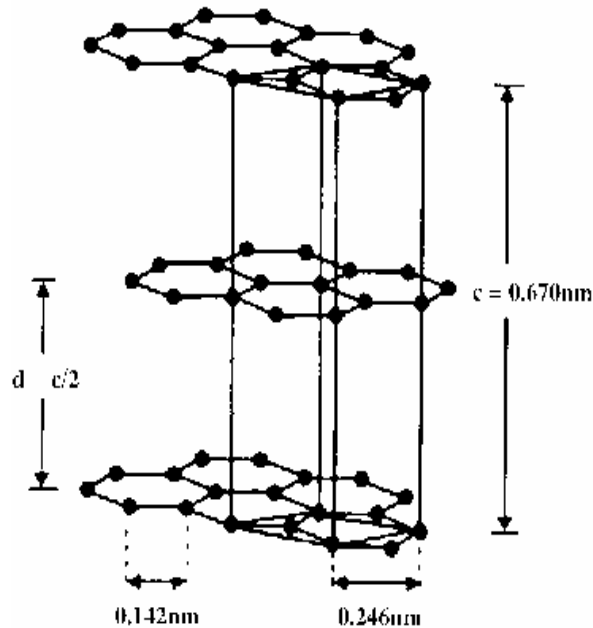


Figura 6. Estrutura do grafite (Brisson *et al.* 2005)

A natureza e estrutura atômica dos materiais (juntamente com sua microestrutura) são importantes nas propriedades e no comportamento dos blocos. Basicamente, todas as formas de carbono presentes nos materiais finais têm uma estrutura hexagonal que consiste de camadas de carbono sobrepostas que são mantidas unidas devido a ligações de Van der Waals. No grafite, todos os átomos formam ligações covalentes em 3-planos com seus vizinhos mais próximos (Fig. 6). As camadas de carbono são estritamente paralelas e separadas por distâncias fixas de $3,35 \text{ \AA}$. Os coques são materiais deficientemente ordenados. Eles apresentam muitas impurezas e átomos de hidrogênio ligados aos átomos periféricos de carbono. Quando estes materiais são submetidos a tratamentos térmicos, o hidrogênio e os compostos voláteis são removidos da estrutura, então as camadas se tornam mais e mais paralelas e a distância entre as duas camadas decresce, até que em um

determinado ponto os cristais de grafite aparecerão. Um aumento adicional da temperatura (acima de 3000°C) produzirá o crescimento de cristais até que o material se torne basicamente grafite (Fig. 7). Este tratamento é chamado grafitização.

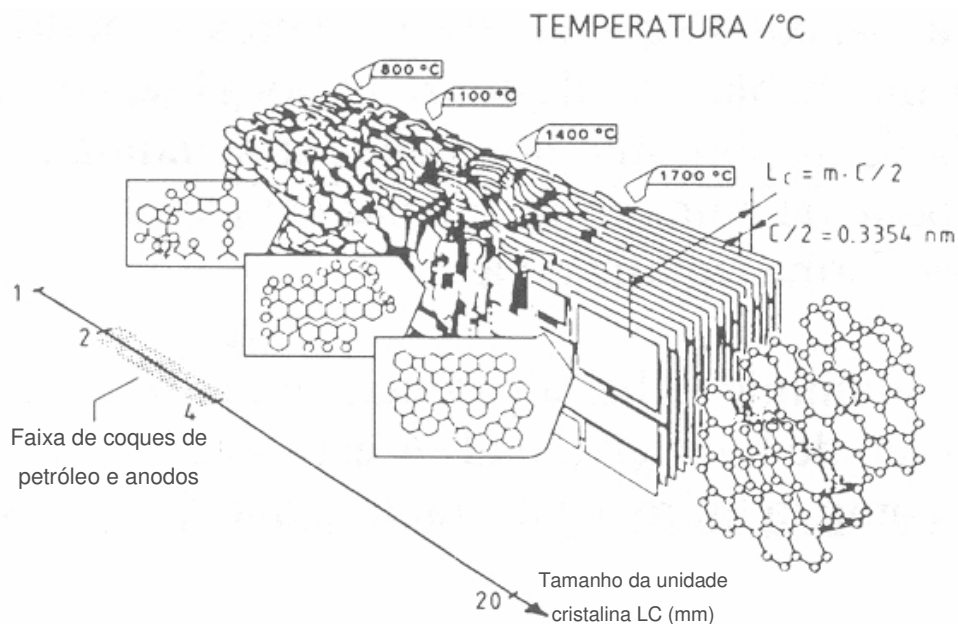


Figura 7. Representação do re-ordenamento que se produz em um material carbonoso quando é submetido ao aquecimento (Brisson *et al.* 2005)

O antracito se comporta um pouco diferente. A estrutura deste é mais ordenada que a estrutura do coque, porém apresenta menor condutividade elétrica e a quantidade de impurezas é muito grande para a produção de blocos catódicos. Como resultado o antracito deve ser calcinado antes de ser usado na fabricação dos blocos. (Brisson *et al.* 2005)

O Comitê Internacional para a Caracterização e Terminologia de Carbono define as diferentes qualidades de carbono de acordo com seu grau de grafitização. Sørli e Øye (1994) sugeriram uma classificação dos materiais carbonosos do catodo empregados na indústria de alumínio, baseando-se nesta terminologia. Abaixo é apresentada esta classificação. A Tabela 5 apresenta as propriedades físicas típicas dos principais materiais carbonosos usados nos blocos catódicos e na Tabela 6 se apresenta uma comparação qualitativa entre estes materiais carbonosos.

- A. **Grafitizados:** Fabricados a partir de material grafitizável (ex. coque de petróleo) e piche. Estudada a composição granulométrica mais adequada, mistura-se coque com piche, em seguida esta mistura é submetida para um processo de extrusão para formar o bloco catódico cru. Este bloco (cru) é cozido a 900°C e em seguida é submetido a uma segunda cocção em um forno elétrico no qual se atinge temperaturas entre 2700°C e 3000°C. O produto final gerado neste processo é praticamente grafite.
- B. **Semi – grafitizados:** Fabricados da mesma forma que os blocos grafitizados, mas a temperatura final de tratamento é de 2200°C – 2400°C, gerando um produto com grafitização incompleta.
- C. **Semi – grafitico:** Fabricados com material pré-grafitizado. Esta matéria prima é misturada com piche para a fabricação dos blocos, e estes são cozidos a temperaturas próximas de 1200°C.
- D. **Antracítico:** O principal material de enchimento é antracito, no entanto freqüentemente é agregado grafite. Os blocos são cozidos em temperaturas próximas de 1200°C. Estes tipos de blocos podem subdividir-se em três grupos:

- **Antracito calcinado com gás (ACG):** O antracito é aquecido em um forno rotativo ou de cuba, onde é uniformemente calcinado, mas neste processo não ocorre grafitização. O material atinge temperaturas na faixa de 1200 – 1300°C, o produto final é homogêneo, duro e resistente à abrasão.

- **Antracito calcinado eletricamente (ACE):** O antracito é aquecido em um forno de eletrodos e calcinado em fornos elétricos, onde parte do material é grafitizado. O produto final é heterogêneo, contendo grãos totalmente calcinados e outros com menores graus de calcinação, os que foram submetidos a maior temperatura terão maior grau de grafitização, e menos voláteis. O ACE geralmente é mais ordenado que

o ACG, isto produz uma pequena diferença no comportamento e nas propriedades destes materiais.

- **Antracito com adição de grafite** (parte de carvão grafite): As adições típicas são de 30 – 50%. Os blocos com 30% de grafite possuem maior vida, melhor condutividade elétrica e maior estabilidade térmica. (Sancho *et al.* 1994; Brisson *et al.* 2005; Irmis *et al.* 2005; Øye, 2001)

Tabela 5. Propriedades físicas típicas dos principais materiais carbonosos usados nos blocos catódicos.

Grau / Propriedade	Unidade	Antracítico	Semi - Grafítico	Semi- Grafitizado
Matéria prima base			-	-
Antracito (ECA)		70%	-	-
Grafite		30%	100%	100%
Coque de petróleo		-	-	-
Densidade real	g/cm ³	1,95	2,16	2,21
Densidade aparente	g/cm ³	1,58	1,65	1,62
Porosidade aberta	%	15	19	20
Resist. à compressib.	N/mm ²	31	27	35
Modulo de Young ^{a)}	KN/mm ²	11	9	7
<i>Flexural strength</i> ^{a)}	N/mm ²	10	10	13
Resistenc. elétrica especif.	μΩm	25	13	11
Coefficiente de exp. linear	10 ⁻⁶ /°C	1,9	1,8	3,8
Temp. (20 – 200 °C) ^{a)}				
Condutividade térmica	W/(°C.m)	17	50	115
(a 30°C)				
Teor de cinzas	%	2,5	0,3	0,3

^{a)} Dados medidos paralelos à direção de extrusão. (Øye, 2001)

Tabela 6. Comparação qualitativa entre os principais materiais carbonosos usados nos blocos catódicos

Propriedades comparativas	Antracito	Semi - Grafítico	Grafíticos
Preço	1	1,2	1,3
Resistência abrasão	excelente	boa	pobre
Resistência ao choque térmico	aceitável	muito boa	excelente
Condutividade térmica	moderado	alta	muito alta
Resistência elétrica			
- temperatura ambiente	alta	baixa	muito baixa
- temperatura cuba	media	muito baixa	muito baixa
Expansão - sódio	adequado	baixo	muito baixo

^{a)} Não se deteriora pela eletrolises. (Øye, 2001)

3.3. Vida útil do catodo

No passado, 1200 dias de vida útil do catodo era considerado razoável, mas atualmente uma vida útil razoável está na faixa de 2000 – 3000 dias de operação, e cada vez se aponta para tempos de vida maiores por obvias razões econômicas e ambientais (Øye, 2001; Cencic, 2003). O custo de um revestimento novo está na faixa de US\$70.000.

Segundo Øye (2001), antigamente se considerava que os materiais só contribuíam em 10% nas causas que afetavam no tempo de vida do catodo, sendo as maiores causas assinaladas: o sistema de partida e as condições de operação. Com o melhoramento das condições de operação e de partida, os materiais e o projeto da cuba passaram a ter maior importância na vida do catodo. Os seguintes materiais e propriedades de desenho podem contribuir para uma curta vida de um catodo.

- A. *O Choque térmico* produz rachaduras no catodo, especialmente pela resistência ao aquecimento dos blocos antracíticos (amorfo). Os blocos gráfiticos geralmente não apresentam este problema. Para evitar este fenômeno, o aquecimento elétrico deve ser realizado gradualmente, uniformemente e controlando a distribuição da corrente.
- B. *Encolhimento da pasta catódica e penetração do alumínio (líquido) na parte inferior do catodo* através das rachaduras causando problemas operacionais. Este problema pode ser evitado com uma granulometria apropriada da pasta catódica e quantidade ótima de piche.
- C. *Expansão devida ao sódio*, este problema ocorre especialmente nos blocos amorfo. O sódio é absorvido no carvão causando expansão maior de 1,5% nos blocos amorfo, enquanto, nos gráfiticos a expansão é da ordem de 0,2%. A expansão devida à absorção do sódio, somada à expansão térmica (0,3 – 0,4%) pode produzir rachaduras e/ou *lifting* (levantamento) nos blocos catódicos. Este problema pode ser atenuado pelo uso de estruturas de aço fortes (carcaça) e materiais com baixo grau de expansão. (Øye, 2001; Sleppy, 1966; Irmis *et al.* 2005)

- D. *Interação dos blocos com a barra coletora e a estrutura de aço*, pode causar rachadura nos blocos catódicos. Esta falha depende principalmente do projeto da cuba.
- E. *Perdas de material nos blocos laterais* é principalmente um problema de projeto da cuba, mas é uma falha muito comum, especialmente quando a cuba trabalha a altas amperagens. Estas perdas ocorrem por oxidação. A oxidação pelo ar pode ser reduzida pelo uso de blocos de carvão de silício (SiC) que são mais resistentes a este fenômeno.
- F. *Abrasão na base* é uma falha muito séria e se encontra principalmente nas cubas modernas; é causado pela combinação de abrasão física e formação de Al_4C_3 . Este tipo de desgaste é maior nos blocos de grafite.