

**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**UTILIZAÇÃO DE COQUE COM BAIXA  
CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NA INDÚSTRIA DE  
ALUMÍNIO**

**Francisco Euésali de Oliveira Figueiredo**

Orientadores:

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Campina Grande como parte  
dos requisitos exigidos para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química.

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro/2012

**Francisco Euésali de Oliveira Figueiredo**

**UTILIZAÇÃO DE COQUE COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE  
ENXOFRE NA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada à Universidade  
Federal de Campina Grande como parte  
dos requisitos exigidos para obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro/2012



F475u Figueiredo, Francisco Euésali de Oliveira.  
Utilização de coque com baixa concentração de enxofre na indústria de alumínio / Oliveira, Francisco Euésali de. - Campina Grande, 2012.  
64 f. il. : color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2012.  
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Profa. Dra. Bianca Viana de Sousa".  
Referências.

1. Alumínio. 2. Eletrólise. 3. Alumina. 4. Indústria Metalúrgica. 5. Engenharia Química - Dissertação. I. Brito, Romildo Pereira. II. Sousa, Bianca Viana de. III. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 546.62(043)

# UTILIZAÇÃO DE COQUE COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE ENXOFRE NA INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO

**Francisco Euésali de Oliveira Figueiredo**

Dissertação apresentada em: 29/02/2012

Banca Examinadora:



---

Prof. Dr. Romildo Pereira Brito

Orientador



---

Profª. Dra. Bianca Viana de Sousa

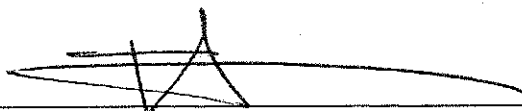
Orientadora



---

Prof. Dr. Reginaldo Severo de Macedo

Examinador



---

Prof. Dr. José Jailson Nicácio Alves

Examinador

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro/2012

## AGRADECIMENTOS

Serei eternamente grato a,

DEUS, pela força divina que a cada dia está mais forte em mim.

minha mãe, Maria Eurice de Oliveira Figueiredo, por ter me dedicado seu amor incondicional.

meu pai, Francisco Ivan de Figueiredo, pelas palavras inesquecíveis de perseverança e honestidade.

meus irmãos, Eurivane, Ivan e Eurivan, pelo companheirismo e união que nos fazem uma família forte.

minha esposa, Michele Augusto Marques da Silva, pelo irrestrito apoio nesta conquista.

minhas filhas, Laura, Maria Clara e Letícia, pela inspiração que me proporcionam a cada dia.

meu professor orientador, Romildo Pereira Brito, pela motivação ininterrupta ao longo desse mestrado.

ao colega Leonardo Paulino pelo incentivo e pela oportunidade a mim oferecida para realização deste mestrado.

Edson Rui Montoro, amigo e colega da Alcoa Poços de Caldas-MG, exemplo de humildade e interesse autêntico no crescimento do próximo.

Alumar, empresa que me acolheu por inesquecíveis 13 anos de minha vida, a quem sou inabalável admirador e grato por minha carreira profissional.

## RESUMO

A demanda por alumínio no mercado nacional e internacional tem crescido vertiginosamente nas últimas duas décadas devido a sua versatilidade de aplicação, que vai do simples consumidor às indústrias naval, automobilística e aeroespacial. Os três principais insumos para a produção de alumínio são energia elétrica, alumina e anodo, nesta ordem de importância. O anodo é fabricado de coque calcinado de petróleo e piche de alcatrão. O primeiro é o principal subproduto das refinarias de petróleo e o segundo é o subproduto da produção de coque metalúrgico para a indústria siderúrgica. A demanda por coque tem se acentuado nas últimas duas décadas, não só pelo mercado de alumínio, mas por outros mercados que também demandam essa matéria-prima, a exemplo das indústrias de titânio e carbono. Essa elevação na demanda de coque, além de promover sua escassez no mercado, também tem restringido sua qualidade. As limitações acima descritas impuseram ao mercado de alumínio a necessidade de buscar alternativas para contornar a perda de qualidade do coque. A perda mais sensível a indústria de alumínio foi na concentração de enxofre, que passou da faixa de 2,8 % a 3,2 % para 0,8 % a 1,0 %. O enxofre é importante, pois age como inibidor a reação eletrolítica de redução da alumina ( $Al_2O_3$ ), elevando o desempenho do anodo. Este trabalho apresenta uma alternativa para o uso de coque de baixo enxofre, através da blendagem por frações, a fim de promover uma reação seletiva, sem perdas consideráveis para o processo eletrolítico. Com 95% de certeza, por Análise de Variância, os resultados obtidos mostram que a Blendagem por Frações, ou Blendagem Seletiva, apresenta-se como uma alternativa ao uso de coque de baixo enxofre na indústria de alumínio, quebrando de uma vez o paradigma de que somente coque de alto enxofre pode ser resultado de alta Reatividade Residual ao  $CO_2$ . Em termos financeiros, a blendagem por frações representou uma economia da ordem de US\$ 1.200.000 por ano para a Alumínio S/A.

**Palavras-chave:** Alumínio, Eletrólise, Alumina, Anodo, Coque

## ABSTRACT

The demand for aluminum in the domestic and international market has grown dramatically over the past two decades due to its versatility of application, from simple consumer to naval, automotive and aerospace segments. The three main raw materials for aluminum production are electricity, alumina and anode, in that order of importance. The anode is made of calcined petroleum coke and coal tar pitch. The first is the main byproduct of petroleum refineries and the second is the byproduct of the metallurgical coke production for the steel industry. The demand for coke has been accentuated in the last two decades, not only for the aluminum market, but also from other markets that demand this same coke, like titanium and carbon industries. This increase in coke demand has promoted its scarcity in the market and restricted also its quality. The above limitations imposed on the aluminum market the need to seek alternatives to compensate the loss of coke quality. The loss more sensitive to the aluminum industry was sulfur, which had the range from 2.8% to 3.2% to 0.8% to 1.0%. Sulfur is important because it works as an inhibitor on the alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) electrolysis, increasing anode performance. This work presents an alternative to use low sulphur coke through the blending of fractions in order to promote a selective reaction, without considerable losses for the electrolytic process. With 95% interval confidence, by Analysis of Variance (ANOVA), the results show that the blending of fractions, or selective blending, presents itself as an alternative to the use of low sulfur coke in the aluminum industry, and breaking the paradigm of that only high sulfur coke can have a high performance in the result  $\text{CO}_2$  Reactivity Residue. In financial terms, blending by fraction represents a saving of US\$ 1.2 million per year for Aluminum S/A.

Keywords: Aluminum, Electrolysis, Alumina, anode, coke

## SUMÁRIO

Capa .....	I
Banca Examinadora .....	II
Agradecimentos .....	III
Resumo .....	IV
Abstract .....	V
Sumário .....	VI
Lista de Figuras .....	VII
Lista de Tabelas .....	IX
1. Introdução .....	1
2. Descrição do Problema .....	4
3. Objetivo .....	7
4. A Indústria do Alumínio .....	10
4.1 O Processo Hall-Héroult .....	10
4.2 Fornos Eletrolíticos ou Cubas Eletrolíticas .....	10
4.3 Matérias-Primas na Fabricação do Anodo .....	13
4.4 A Produção do Anodo .....	19
4.5 Reatividade dos Anodos .....	26
4.6 Consumo Líquido de Anodo .....	28
5. Conceitos Fundamentais de Estatística .....	30
6. Metodologia Aplicada .....	38
7. Resultados e Discussões .....	50
8. Conclusões .....	58
9. Propostas para Futuros Estudos .....	59
10. Referências Bibliográficas .....	60
11. Anexo A – Definições .....	62



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Esquema de uma cuba eletrolítica .....	1
FIGURA 2	Produção e demanda de coque calcinado de petróleo no mundo .....	3
FIGURA 3	Mudança de patamar nos resultados de reatividades dos anodos como consequência do uso simultâneo, mas sem classificação granulométrica, de coques de alta e baixa concentrações de enxofre .....	6
FIGURA 4	Blendagem convencional de coques in natura, onde os coques são misturados simultaneamente no início do processo .....	7
FIGURA 5	Blendagem seletiva ou blendagem por frações. Os coques são processados isoladamente, de forma alternada, para a formação do agregado .....	8
FIGURA 6.1	Distribuição de coque, piche e butts no anodo .....	9
FIGURA 6.2	Ilustração de como o BINDER esta distribuído dentro e entre as diversas frações granulométricas do anodo .....	9
FIGURA 7	Disposição das cubas eletrolíticas em série .....	11
FIGURA 8	Cuba eletrolítica de tecnologia Soderberg .....	12
FIGURA 9	Fluxograma simplificado de uma refinaria de petróleo .....	14
FIGURA 10	Calcinador de coque verde de petróleo .....	16
FIGURA 11	Relação entre taxa de aquecimento do coque verde nos calcinadores e as propriedades do coque calcinado (porosidade e densidade real).....	16
FIGURA 12	Curva logarítmica das partículas de coque na formulação de anodo .....	20
FIGURA 13	Combinação entre os diferentes tamanhos de partículas de coque e butts para se obter o máximo de densidade aparente no anodo.....	20
FIGURA 14	Exemplo de um tipo de peneira, multi-mesh, onde várias frações do coque são produzidas ao mesmo tempo .....	21
FIGURA 15	Moinho de bolas utilizado para a moagem do coque e produção do coque fração fina .....	22
FIGURA 16	Tipos de misturadores de agregado e piche .....	23
FIGURA 17	Tipos de máquinas formadoras de anodo .....	23
FIGURA 18	Estrutura cristalina do anodo em função da temperatura	

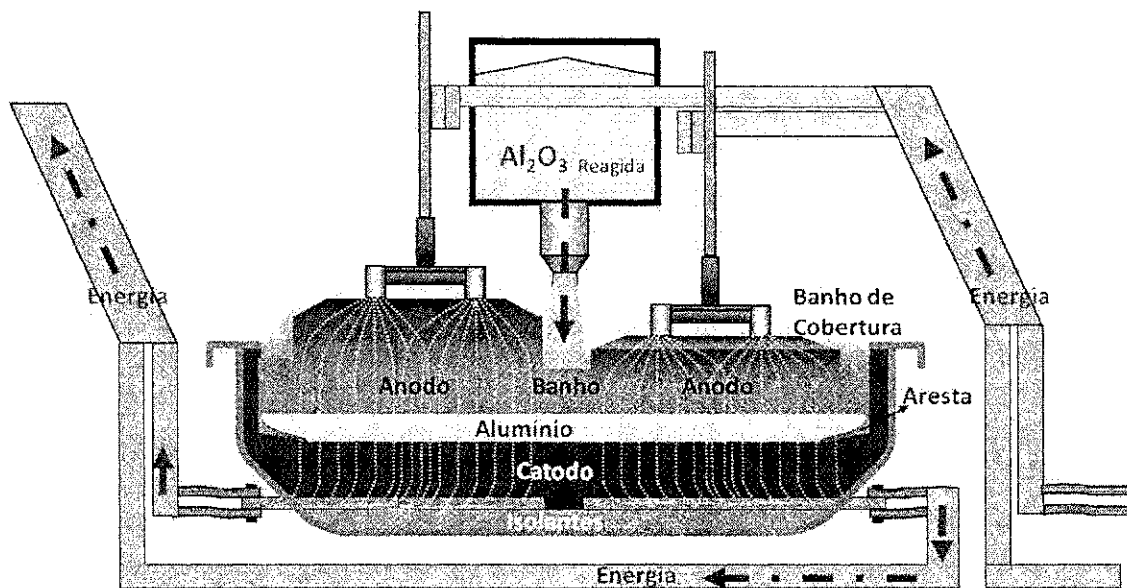
	de cozimento .....	25
FIGURA 19	Fluxograma geral do cozimento de anodos .....	25
FIGURA 20	Anodo de diferentes idades em operação numa cuba eletrolítica .....	26
FIGURA 21	Comportamento do anodo numa cuba eletrolítica .....	27
FIGURA 22	Perfil de consumo de anodo num cuba eletrolítica .....	27
FIGURA 23	Correlação entre a razão de Na+Ca e S versus a reatividade residual ao CO <sub>2</sub> em anodos .....	28
FIGURA 24	Imagem microscópica de amostras de anodo cozido à 1000 °C .....	29
FIGURA 25	Representação de uma distribuição normal .....	32
FIGURA 26	Curva típica de uma distribuição normal .....	33
FIGURA 27	Representação de uma ANOVA para rejeição de Ho .....	36
FIGURA 28	Fluxo da metodologia aplicada à Dissertação .....	39
FIGURA 29	Fluxo de preparação de agregado .....	40
FIGURA 30	Sistema de produção do coque fino .....	41
FIGURA 31	Fluxo de formação de anodo .....	42
FIGURA 32	Máquina formadora de anodo .....	44
FIGURA 33	Curva de cozimento de anodos .....	45
FIGURA 34	Broca rotativa para extração de uma amostra cilíndrica do anodo. Formato de uma amostra de anodo .....	46
FIGURA 35	Divisão da amostra do anodo conforme análise a ser submetida .....	46
FIGURA 36	Equipamento RDC 146 utilizado para medição de Reatividade ao CO <sub>2</sub> .....	48
FIGURA 37	Equipamento RDC 181 utilizado para desagregar partículas sobre amostra cilíndrica de anodo .....	49
FIGURA 38	Resultados de Reatividades (R <sub>RES</sub> C e R <sub>PÓ</sub> C) dos três lotes de anodos produzidos .....	52
FIGURA 39	Modelo de Distribuição Normal para R <sub>RES</sub> C dos três lotes de anodos, validado pelo P-Valor maior que 0,05 .....	53
FIGURA 40	Análise de variância para os Lotes 1, 2 e 3, em cada variável RES, PÓ e PERDA .....	54
FIGURA 41	Plot dos Lotes 1, 2 e 3, para cada variável RES, PÓ e PERDA .....	55

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Densidade e concentração de enxofre de 3 fornecedores de coque .....	5
TABELA 2	Tipos de coque verde produzido pelas refinarias de petróleo .....	15
TABELA 3	Especificação e qualidade de três coques .....	17
TABELA 4	Especificação do anodo da Alumínio S/A .....	17
TABELA 5	Técnica do teste de hipótese .....	35
TABELA 6	Formação granulométrica do agregado que compõe o anodo .....	38
TABELA 7	Parâmetros operacionais de classificação e moagem de coque .....	41
TABELA 8	Parâmetros operacionais de formação de anodo .....	44
TABELA 9	Parâmetros de processo de cozimento de anodo .....	45
TABELA 10	Resultados de análises de Reatividades ( $R_{RES C}$ , $R_{PÓ C}$ e $R_{PERDA C}$ ) dos anodos cozidos produzidos .....	50
TABELA 11	Efeito na concentração de enxofre do coque como resultado da blendagem .....	59

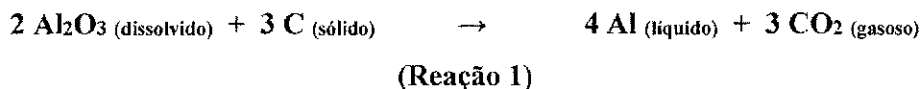
## 1. INTRODUÇÃO

O alumínio é produzido em fornos elétricos denominados Cubas, através do processo eletrolítico de redução, onde a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é dissolvida em um meio aquoso a base de fluoreto de sódio e fluoreto de alumínio, denominado de banho eletrolítico, a uma temperatura de 960 °C. A energia elétrica conduzida pelo anodo (pólo positivo da cuba) passa pelo banho eletrolítico e rompe as moléculas de alumina, promovendo a redução eletrolítica, obtendo assim o alumínio primário (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993). A **Figura 1** apresenta um desenho esquemático da cuba.



**Figura 1 – Esquema de uma cuba eletrolítica.**

O mecanismo primário da reação eletrolítica de produção de alumínio, à temperatura de 960 °C, está apresentada na **Reação 1**.



O anodo é o pólo positivo na cuba e a porta de entrada de energia elétrica para o processo eletrolítico. Seus principais objetivos são: i) conduzir a energia elétrica em direção ao banho eletrolítico; e ii) conferir estabilidade ao balanço térmico da cuba.

O anodo é fabricado tendo como principal matéria-prima o coque calcinado de petróleo. Na Refinaria, após toda extração a vácuo dos combustíveis presentes no petróleo, tem-se o

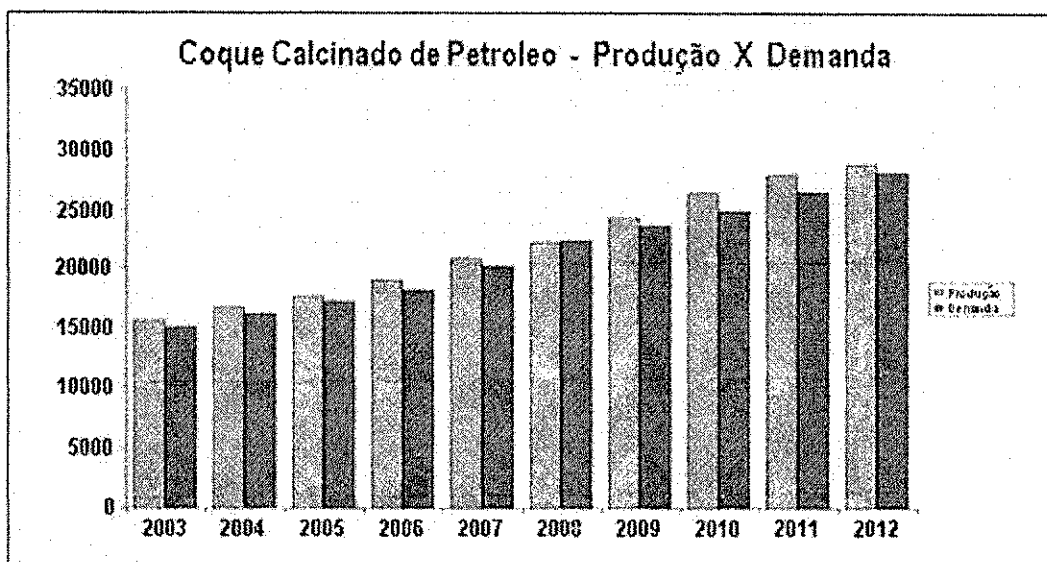
resíduo denominado coque verde. Este coque é calcinado em fornos rotativos a temperatura de 1200 °C para remoção de umidade e materiais voláteis, obtendo-se então o coque calcinado de petróleo. Este coque é um material granulado, densidade real de 2,07 g/cm<sup>3</sup>, baixas concentrações de álcalis (<300 ppm) e metais (<400 ppm) (GARY e HANDWERK, 2001). Já a concentração de enxofre varia em função da origem do petróleo, entre 0,6 % e 3,5 %, sendo entre 3,0 % e 3,5 % a faixa desejada pela indústria de alumínio, pelo fato de tornar o anodo menos reativo na cuba, e por consequência, promover uma boa eficiência de produção. No entanto, há escassez de coque acima de 2 % de enxofre.

Para se obter a melhor qualidade possível do anodo, é desejável um coque calcinado de petróleo com alta densidade, alta concentração de enxofre e baixas concentrações de álcalis e metais. A alta densidade do coque é fundamental para a produção de um anodo com propriedades mecânicas maximizadas. O enxofre age como inibidor enquanto que os álcalis agem como catalisadores da reação eletrolítica. Já os metais são indesejáveis, pois tornam o alumínio produzido menos puro (HUME, 1999).

Até início do século XXI, quase todas as plantas de alumínio no mundo tinham seu próprio fornecedor de coque calcinado de petróleo, doravante denominado apenas de coque. Poucas plantas tinham dois ou mais fornecedores de coque calcinado, mas com processamento alternado, isto é, utilização de um único coque a cada período do ano.

Com o elevado crescimento da demanda de alumínio primário da última década, principalmente devido ao ritmo de crescimento frenético do mercado Chinês, a demanda por coque praticamente igualou-se a oferta, elevando seu preço no mercado (ver **Figura 2**). Outro agravante de destaque na sua oferta no mercado foi o aumento do interesse de outros mercados consumidores (indústrias de titânio, carbono, etc.) por este mesmo produto, o que fez o preço do coque naturalmente se elevar devido ao aumento da demanda.

Com o cenário acima se instalando, a indústria de alumínio se viu forçada a se adaptar a indisponibilidade de coques de boa qualidade. Alternativas precisaram ser desenvolvidas no sentido de aprender a trabalhar com coques de qualidade inferior, isto é, coque de baixa densidade, com maior nível de impurezas (álcalis e metais) e baixa concentração de enxofre.



**Figura 2 – Produção e demanda de coque calcinado de petróleo no mundo.**

( Fonte: Pace Petroleum Coke: <http://www.paceconsultants.com>, Jan-2012 )

Dentre as deteriorações na qualidade do coque, as mais preocupantes eram:

- i. Baixa concentração de enxofre e alta concentração de álcalis: esta condição torna o anodo mais reativo na cuba eletrolítica, levando a menor eficiência no processo produtivo e conseqüentemente elevando o custo de produção; e
- ii. Baixa densidade aparente: esta condição torna o anodo menos denso, elevando a resistividade elétrica do anodo na cuba e facilitando a absorção de sódio do processo eletrolítico, tornando o anodo mais reativo no ciclo de produção seguinte.

O objetivo deste trabalho é desenvolver alternativas que viabilizem o uso de coque de baixa concentração de enxofre, sem afetar negativamente o processo de produção de alumínio.

## 2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

A produção de alumínio acontece em células eletrolíticas conhecidas por “cubas”. A alumina é dissolvida num banho eletrolítico, denominado criolita, numa temperatura média de 960 °C. A cuba tem como características operacionais uma alta amperagem e uma baixa voltagem, onde a corrente elétrica passa pelos anodos, pelo banho eletrolítico, pela camada de alumínio líquido que se deposita no fundo da cuba (alumínio em processo) e, por fim, pelo bloco catódico que fica no fundo da cuba. Barras de aço sob o bloco catódico são responsáveis por conduzir a corrente elétrica para a cuba seguinte, caracterizando assim a produção em série (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).

Os parâmetros operacionais da cuba, dos quais o anodo faz parte, precisam se combinar de tal forma a proporcionar um perfeito balanço termo-elétrico. Logo, o anodo precisa ter propriedades físico-químicas específicas para atender a operação complexa das cubas.

O anodo é formado de coque, piche e butts (resto do anodo da cuba). Os dois primeiros são o carbono necessário a eletrólise. O piche tem duas funções: i) preencher os poros do coque e do butts; e ii) agir como aglomerante do todo, formando o bloco de anodo (R&D CARBON Ltd., 2006).

O coque calcinado de petróleo é a principal matéria-prima na fabricação de anodo. Suas principais propriedades são densidade aparente e concentração de enxofre. A densidade aparente do coque, mais conhecida como VBD (densidade vibrada na caixa), é fundamental para se obter uma boa densidade de anodo e conseqüentemente para as demais propriedades mecânicas do anodo. A concentração de enxofre, com pelo menos 2,6 %, é fundamental para minimizar o consumo do anodo na cuba, garantido seu bom desempenho. Mais adiante se observa que isto era um paradigma.

Algumas empresas de alumínio possuíam apenas um fornecedor de coque ao longo de anos, dentre elas a empresa aqui denominada Alumínio S/A, onde aconteceu todo o desenvolvimento a dissertação. A British Petroleum (BP) é reconhecidamente a melhor empresa de produção de coque calcinado do mundo, sendo o fornecedor mais solicitado. Em 1995 a Alumínio S/A deu início ao desenvolvimento de um novo fornecedor, mas sempre com restrição a coques de baixa concentração de enxofre. Buscava-se sempre um fornecedor com os seguintes requisitos: alta concentração de enxofre e baixa densidade. Apenas a BP que possuía tais requisitos.

Em 2003 o mundo vivia um crescimento na demanda de alumínio, crescimento esse impulsionado pelo mercado chinês. A Alumínio S/A também resolveu aumentar suas instalações, mas a BP não tinha mais coque para atender a esta nova demanda. Nesta mesma

época, a Alumínio S/A fora informada que em mais dois anos teria seu volume de coque BP reduzido, o que agravou ainda mais a situação.

O que antes era iniciativa e proatividade passou a ser mandatário, isto é, desenvolver uma alternativa de processo para utilização de coques de baixo enxofre e baixa densidade, tudo que a indústria de alumínio não desejava.

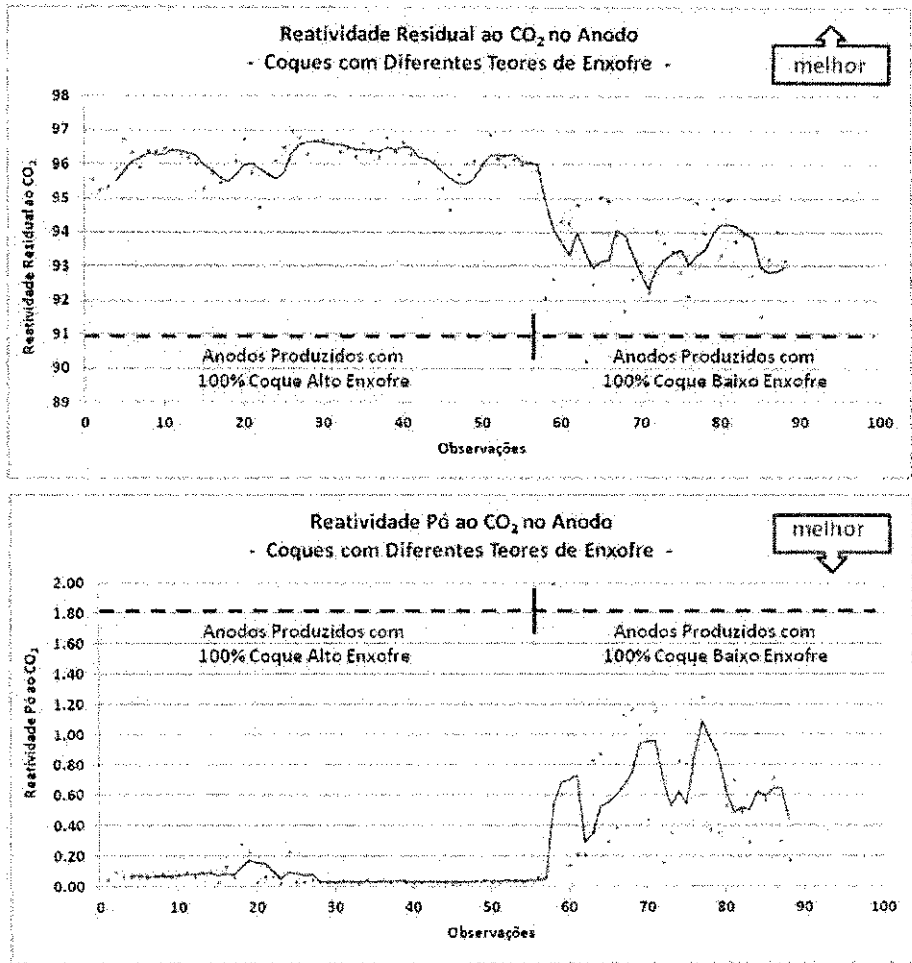
De forma resumida, a Alumínio S/A utilizava 100 % de coque BP, coque de excelente qualidade para os requisitos da indústria de alumínio, e se viu então forçada a utilizar dois outros tipos de coque, o Petrocoque e o RainCII, como apresentado na **Tabela 1**. O objeto de estudo deste trabalho será em volta apenas dos coques BP e Petrocoque, focando exclusivamente o fato do uso de coque de baixa concentração de enxofre na produção de alumínio.

Testes iniciais, utilizando-se coque de alta (BP) e baixa (Petrocoque) concentrações de enxofre isoladamente, em diferentes períodos do ano, apresentaram o que pode ser visto na **Figura 3**. Com a utilização de 100% de coque Petrocoque a reatividade residual do anodo (quanto maior melhor) caiu muito e os efeitos negativos no desempenho da Alumínio S/A foram consideráveis. Em base anual, o prejuízo superava US\$ 1.000.000.

**Tabela 1 – Densidade e concentração de enxofre de 3 fornecedores de coque.**

	<b>Densidade</b>	<b>% Enxofre</b>
<b>Coque BP</b>	Alta	Alto
<b>Coque Petrocoque</b>	Alta	Baixo
<b>Coque RainCII</b>	Baixa	Alto





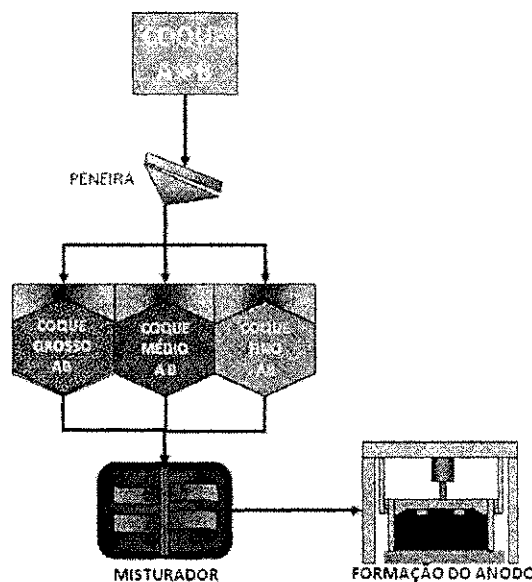
**Figura 3 – Mudança de patamar nos resultados de reatividades dos anodos como consequência do uso simultâneo, mas sem classificação granulométrica, de coques de alta e baixa concentrações de enxofre.**

### 3. OBJETIVO

Blendagem é um termo técnico utilizado na engenharia de materiais que significa a mistura entre dois ou mais materiais de mesma natureza físico-química, onde depois de misturados forma-se apenas uma fase. A partir de então os materiais misturados não são mais diferenciados a olho nu. Os casos mais típicos de blendagem de materiais são polímero-polímero, cerâmica-cerâmica e metais-metais.

Como já não havia mais disponibilidade de coque de alta concentração de enxofre para a indústria de alumínio, surge então a hipótese de se blendar coques de diferentes concentrações de enxofre ao invés de utilizá-los isoladamente na produção em diferentes períodos do ano. O objetivo desta blendagem é então minimizar o impacto negativo do uso de 100 % de coque de baixa concentração de enxofre sobre a reatividade do anodo.

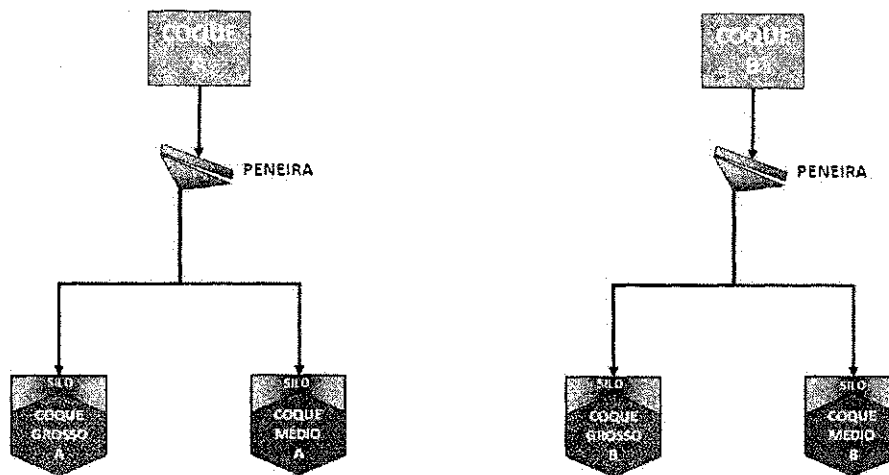
A blendagem de coques já era comumente praticada pela indústria de alumínio e também pela própria indústria de coque, mas de forma “*in natura*”, isto é, Coque A + Coque B, dosados simultaneamente no processo produtivo sem qualquer prévia classificação granulométrica (ver **Figura 4**).



**Figura 4 – Blendagem convencional de coques in natura, onde os coques são misturados simultaneamente no início do processo.**

A hipótese proposta nesta dissertação para blendagem de coques foi a blendagem seletiva, ou blendagem por frações, com diferentes concentrações de enxofre. A blendagem por frações consiste em misturar dois coques, mas processando cada coque isoladamente, de

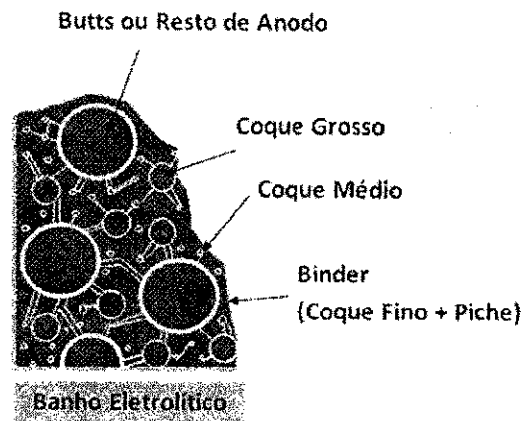
forma alternada, um a cada vez, a fim de fazer uma classificação granulométrica prévia para em seguida misturar as frações (ver Figura 5).



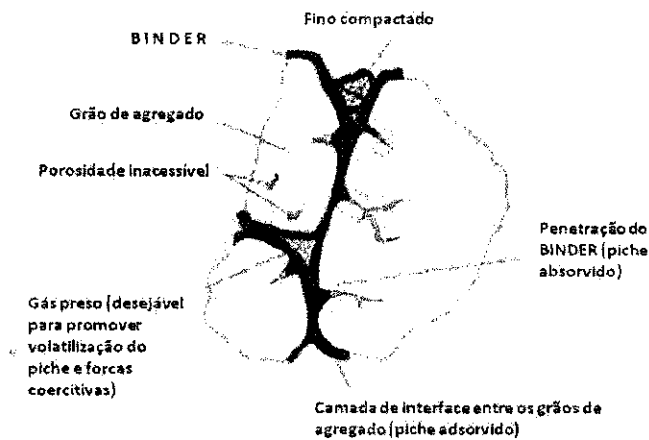
**Figura 5 – Blendagem seletiva ou blendagem por frações. Os coques são processados isoladamente, de forma alternada, para a formação do anodo.**

Por que da blendagem por frações? Qual o conceito?

As Figuras 6.1 e 6.2 apresentam esquematicamente o como as frações de coque (grossa, média e fina) e butts estão distribuídas no anodo. O piche juntamente com a fração fina do coque forma o “*Binder*” (coque fino + piche), responsável por envolver e preencher os poros das frações granulométricas de coque/butts e unir o anodo como um todo. O anodo quando verde são impermeáveis. Durante o cozimento, cerca de 46 % do piche contido no binder volatiliza, promovendo a formação do “*Binder*”. Esta volatilização forma poros ao longo do anodo, agora anodo cozido, de cerca de 50  $\mu\text{m}$ , permitindo a permeabilidade de gás durante a eletrólise. Cerca de 90 % da área específica de um anodo é o “*Binder*” (STOKKA e SKOGLAND, 1990). Daí a razão de que durante a reação eletrolítica o “*Binder*” está em maior contato com a eletrólise.



**Figura 6.1 – Distribuição de coque, piche e butts no anodo.**



**Figura 6.2 – Ilustração de como o BINDER esta distribuído dentro e entre as diversas frações granulométricas do anodo.**

Contudo, a hipótese levantada e objetivo desta dissertação é que a fração fina do coque deve ser produzida com o coque de alto enxofre (Coque BP) pela sua elevada área específica, que proporciona a maior área de contato do anodo com o processo eletrolítico, tornando o anodo menos reativo e elevando assim seu desempenho, a partir de uma reação seletiva. O coque de baixo enxofre (Petrocoque) é direcionado então para as frações grossa e média.

## 4. A INDÚSTRIA DE ALUMÍNIO

Alumínio é o mais abundante elemento metálico na crosta da terra. Devido a sua forte afinidade com oxigênio, o alumínio não é encontrado na natureza na sua forma pura, é encontrado apenas na forma de óxidos e silicatos. O alumínio não pode ser produzido por um processo eletrolítico aquoso por que o hidrogênio é um elemento eletroquímico mais nobre que o alumínio (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).

### 4.1. O processo Hall-Hérault

O primeiro alumínio comercial foi produzido na metade do século XIX a partir de cloreto de alumínio sódico, reagindo com sódio metálico, por um processo de redução térmico expansivo. Entretanto, em 1886, de forma independente um do outro, Charles Hall nos EUA e Paul Héroult na França descobriram e patentearam o processo no qual, a alumina dissolvida num banho de criolita é decomposto eletroliticamente para se obter alumínio líquido. Até hoje este é o único processo pelo qual se pode produzir alumínio. O processo de produção de alumínio foi denominado então de Hall-Héroult. Numa coincidência da vida, Hall e Héroult nasceram, descobriram o processo de redução de alumínio e faleceram nos mesmos anos.

A eletrólise acontece em cubas a 960 °C, em banho eletrolítico ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) onde a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) encontra-se dissolvida. A alumina é então dissociada em alumínio e oxigênio pela passagem da corrente elétrica. Íons de alumínio são reduzidos a forma de alumínio líquido, onde fica depositado no fundo da cuba. Os íons de óxido reagem com o carbono dos anodos produzindo o dióxido de carbono (ver **Reação 1**). O banho eletrolítico das cubas é constituído de criolita (85 %,  $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ ), fluorita (6 %,  $\text{CaF}_2$ ), alumina (4 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e fluoreto de alumínio (5 %,  $\text{AlF}_3$ ). Estes percentuais variam em +/- 2 % em função da dinâmica do processo (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).

O alumínio líquido então é coletado do fundo da cuba a partir de grandes placas chamadas de cadinhos. Por fim o metal é levado a fornos de espera para então serem lingotados nos diversos processos existentes, tais como tarugos, perfis, trefilados, laminados e forjados.

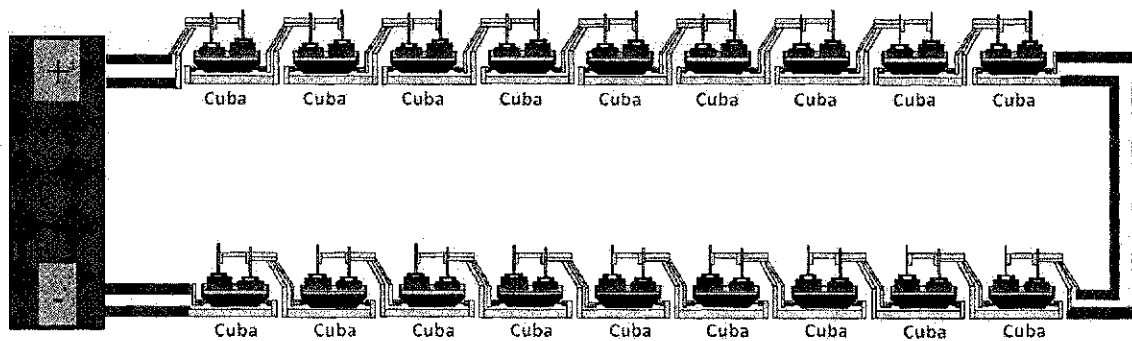
### 4.2. Fornos eletrolíticos ou cubas eletrolíticas

Os fornos para produção de alumínio são comercialmente conhecidos por cuba (ver **Figura 1**). Os fornos são dispostos em série (**Figura 7**), isto é, a corrente elétrica passa de uma cuba para outra, através do catodo e entra nas cubas a partir dos anodos. Como a corrente elétrica é constante, as cubas podem ter voltagens individuais até certo grau. Por

segurança, a máxima voltagem do retificador é menor que 1000 volts, entretanto, cubas modernas podem chegar até 1500 volts.

O tamanho das cubas é determinado pela amperagem de operação que se deseja obter nas salas de cubas. A cuba é então dimensionada para tal, levando-se em conta o balanço térmico da mesma. No início da indústria de alumínio, algumas plantas operavam com 5.000 amperes. Nos dias de hoje já há plantas com 500.000 amperes em operação. Assim, como se pode observar, o tamanho das cubas varia muito de uma planta para outra.

São dois os tipos de tecnologia de cubas: Soderberg e Prebaked. A principal diferença entre essas duas tecnologias é o como se dá o cozimento dos anodos.



**Figura 7 – Disposição das cubas eletrolíticas em série.**

Na tecnologia Soderberg, nome este dado em homenagem ao descobridor do processo, o cozimento do anodo ocorre na própria cuba eletrolítica, a partir do calor gerado do processo. A pasta de anodo verde é constantemente adicionada no topo do anodo para compensar o consumo que ocorre no processo eletrolítico, e esta pasta vai cozendo com o próprio calor da cuba. Na **Figura 8** pode-se ver o topo de uma cuba, com o anodo e com hastes metálicas.

Já a tecnologia Prebaked, palavra de origem inglesa que quer dizer pré-cozido, o anodo é fabricado fora da cuba para daí então ser colocado na cuba (ver **Figura 20**), sendo este ciclo de troca entre 24 e 28 dias. Esta tecnologia é mais vantajosa por apresentar maior controle operacional e de processo, resultando em um anodo de qualidade superior.

Quando se compara as duas tecnologias acima, a Prebaked é reconhecidamente mais eficiente, dos pontos de vista operacional e ambiental. A única vantagem da Sorderberg em relação a Prebaked é o custo de projeto, que no médio prazo não se justifica (HULSE, 2000). Neste trabalho, estas tecnologias não serão tratadas em profundidade.

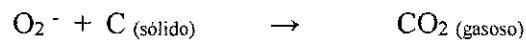
O revestimento da cuba é semelhante em ambas as tecnologias de produção de alumínio. O revestimento é denominado de catodo (ver **Figura 1**), pólo negativo da cuba, por onde a

corrente elétrica sai de uma cuba para outra. Uma combinação de blocos de carbono e materiais refratários e isolantes reveste a cuba a fim de conferir o melhor balanço térmico.



Figura 8 – Cuba eletrolítica de tecnologia Soderberg.

O carbono (C) do anodo reage com o oxigênio ( $O_2^-$ ) liberado da alumina formando dióxido de carbono gasoso ( $CO_2$ ). Uma pequena parte do carbono reage formando monóxido de carbono (CO), também gasoso. Ver **Reações 2 e 3**.

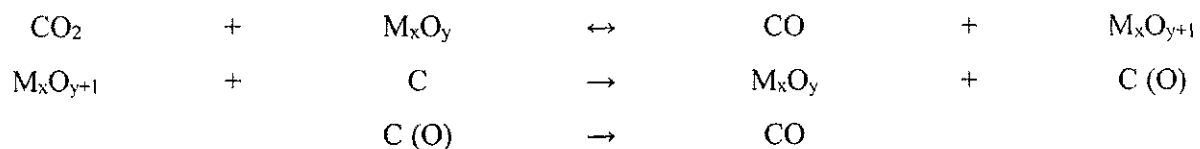


(Reação 2)



(Reação 3)

O mecanismo geral de gaseificação catalítica é apresentado da **Reação 4**. M é um átomo de metal; e x e z são o número de átomo.

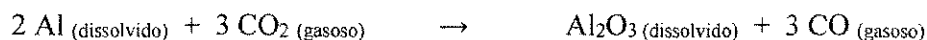


(Reação 4)

São duas as atividades rotineiras que precisam ser realizadas para se ter um bom controle

das cubas: i) troca de anodo; e ii) retirada de metal líquido. Para tanto, as salas de cubas tem que ser equipadas com sofisticadas pontes rolantes que permitam uma rápida e eficiente troca de anodo e retirada de metal líquido.

Os dois principais parâmetros que descrevem o desempenho das cubas são eficiência de corrente e consumo de energia. Eficiência de corrente é expressa em percentual e mostra o quão eficiente foi a utilização da energia quando comparada com a primeira lei de Faraday. Modernas e bem gerenciadas salas de cubas podem chegar a 96 % de eficiente de corrente, uma evolução quando comparada com 88 % no início do século XX. A principal razão pela eficiência de corrente não atingir 100 % é que o alumínio tem uma pequena, mas significativa, solubilidade no banho, na ordem de 0,1 %, o que pode levar a reoxidação, processo inverso, de alumínio (Al) para Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como resultado do metal reagindo com o CO<sub>2</sub> (g) do anodo, tal qual representado na **Reação 5** (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).



**(Reação 5)**

O consumo de energia também é uma boa medição do desempenho das cubas, uma vez que neste valor são consideradas a voltagem da cuba e a própria eficiência de corrente. O típico valor de consumo de energia é de 14,5 kWh/kg Al. Modernas salas de cubas já atingem valores de 12,5 kWh/kg Al. A teoria do consumo de energia é tão somente 6,34 kWh/kg Al a 977 °C, onde a eficiência de energia, definida como a razão entre a teórica e a energia consumida é normalmente abaixo de 50 %. O restante da energia é dissipado ao longo de toda a cuba eletrolítica (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).

#### **4.3. Matérias-Primas na Fabricação do Anodo**

O anodo é fabricado a partir de coque calcinado de petróleo, piche de alcatrão e o resto do anodo que volta das cubas eletrolíticas, denominado butts. São adicionados também os rejeitos de anodos verde e cozido, aqueles que por algum motivo não atenderam a algum requisito de qualidade do cliente Sala de Cubas.

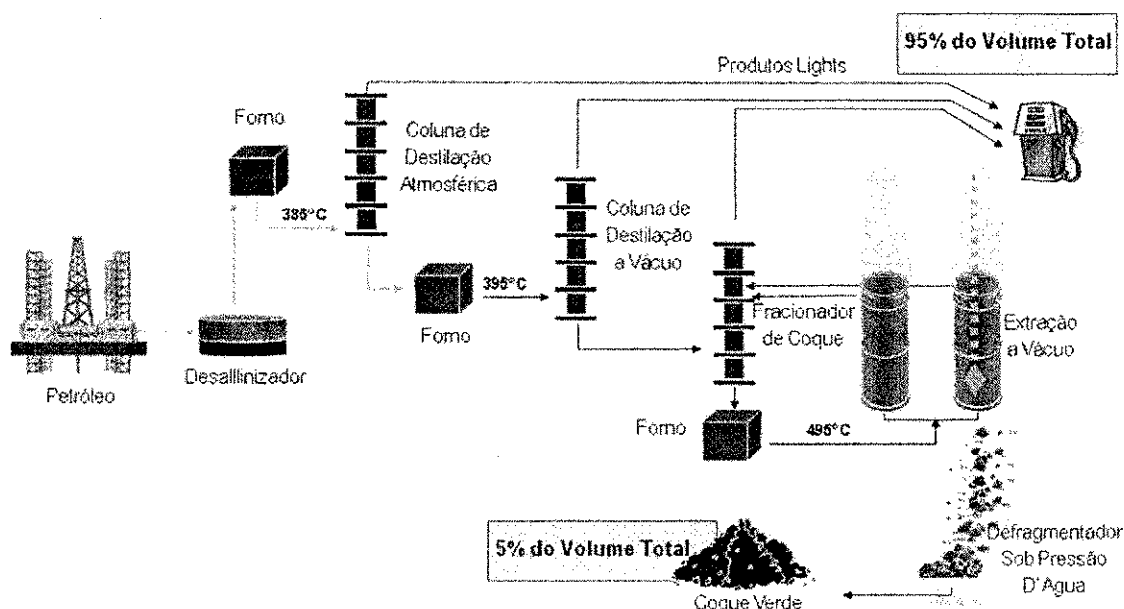
Os anodos são fabricados com os seguintes materiais:

- ✓ Coque Calcinado de Petróleo – Matéria-prima principal.
- ✓ Piche de Alcatrão – Aglomerante e enchimento dos poros do coque.
- ✓ Butts (reprocessamento) – Resto do anodo proveniente das Salas de Cubas.



### 4.3.1. Coque calcinado de petróleo

O coque calcinado de petróleo é obtido a partir do resíduo do petróleo. O petróleo passa pela refinaria onde são extraídos todos os combustíveis possíveis, onde no final tem-se o coque verde (ver **Figura 9**). Este coque verde ainda possui em sua composição quantidades de voláteis consideráveis (entre 10 % e 14%), que precisam ser eliminados antes de ser enviado à indústria de alumínio. Além do mais, o coque possui uma elevada taxa de umidade, cerca de 25 % (GARY e HANDWERK, 2001).



**Figura 9 – Fluxograma simplificado de uma refinaria de petróleo.**

Existem vários tipos de coque de petróleo, o que depende do processo a que o petróleo é submetido e das condições operacionais da refinaria. Todos os coques que saem da refinaria de petróleo são chamados de coques verdes e contém hidrocarbonetos de alto peso molecular devido a incompletas reações de carbonização. As moléculas cuja carbonização foi incompleta são pelo fato do coque ainda possuir resíduos de materiais voláteis. Por exemplo, coques utilizados como combustíveis são vendidos diretamente para a indústria fim. Já o coque para a indústria de alumínio precisa de tratamento térmico para a completa reação de carbonização requerida. A **Tabela 2** apresenta os principais tipos de coque, assim como suas utilizações (GARY e HANDWERK, 2001).

O coque verde é enviado para tratamento térmico a 1350 °C, em fornos rotativos denominados calcinadores. O objetivo é conferir ao coque as propriedades físico-mecânicas necessárias para a indústria do alumínio (ver **Figura 10**). O coque verde é alimentado na

parte mais alta do forno. A rotação do calcinador, juntamente com a quantidade de coque verde adicionada, define a velocidade de produção. Esta velocidade de produção está relacionada com a taxa de aquecimento do coque, que promove a liberação controlada dos voláteis ainda remanescentes no coque verde, assim como proporciona uma cristalização da estrutura do coque, levando a uma menor porosidade e, conseqüentemente, melhor densidade aparente do coque calcinado (ver **Figura 11**). O ideal é que a produção no calcinador aconteça a uma taxa entre 10 e 12 °C/minuto. Este coque possui mais de 99 % de carbono em sua composição (GARY e HANDWERK, 2001).

**Tabela 2 – Tipos de coque produzido pelas Refinarias de Petróleo.**

Setor Industrial	Tipo de Coque	Estado	Aplicação
Carbono	<i>Needle</i>	Calcinado	Eletrodos Grafite
	<i>Sponge</i>	Calcinado	Indústria de alumínio TiO <sub>2</sub> Raiser de carbono
	<i>Sponge</i>	Verde	Carbeto de silício Fundições Fornos abertos
Uso como combustível	<i>Sponge</i>	Verde	Aquecimento de ambientes
	<i>Sponge</i>	Verde	Caldeiras industriais
	<i>Shot</i>	Verde	Utilidades
	<i>Fluid</i>	Verde	Cogeração
	<i>Flexicoke</i>	Verde	Cementeiras

Fonte: ( GARY e HANDWERK, 2001 )

O coque é então enviado para a indústria de alumínio onde é estocado em galpões cobertos, protegidos de chuvas. A granulometria varia de 0,8 mm a 25 mm. A maior preocupação no manuseio e processamento do coque é a segregação de partículas, que pode levar a variações na qualidade do anodo a ser produzido. Esta segregação é minimizada reduzindo-se ao máximo o manuseio do coque.

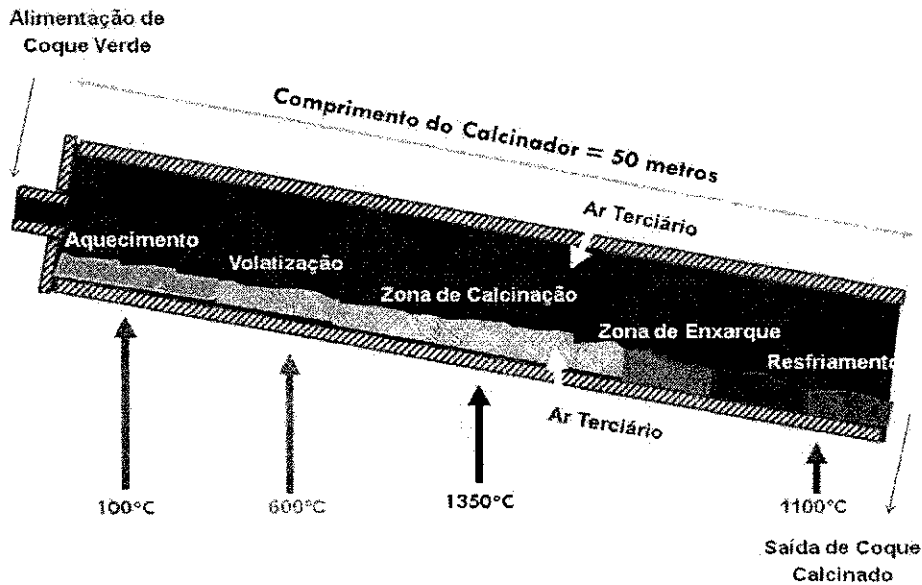


Figura 10 – Calcinador de coque verde de petróleo.

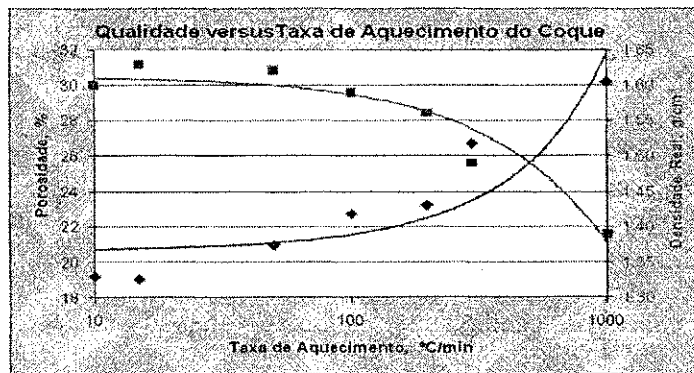


Figura 11 – Relação entre taxa de aquecimento do coque verde nos calcinadores e as propriedades do coque calcinado (porosidade e densidade real).

Dependendo da região onde se encontra a planta de alumínio, secadores podem ser usados para eliminar o excesso de umidade do coque e evitar perda de qualidade do anodo a ser produzido. O transporte do coque para a fábrica de anodos é feito por caminhões ou correias transportadoras, o que é definido em função da distância a ser percorrida.

#### 4.3.1.1. Especificação de Coque calcinado de petróleo

Na Tabela 3 podemos ver a especificação típica do coque, normalmente demandada pela indústria de alumínio. Em vermelho estão as duas propriedades mais críticas para o anodo, sendo o enxofre objeto de estudo deste trabalho.

Na Tabela 4 observa-se em vermelho as variáveis respostas a variação da concentração

de enxofre no coque.

**Tabela 3 – Especificação de coques.**

Propriedades	Unidade	Método	Especificação
Densidade Real	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 2638-87	2,07 +0,01
Densidade Aparente	g/cm <sup>3</sup>	ASTM 4292	0,90 – 0,92
S	%	LECO	2,7 - 3,0
Fe	Ppm	ASTM D 3682 / 72	130 Max
Si	Ppm	ASTM D 3682 / 72	100 Max
Na	Ppm	ISO N 837	100 Max
Ca	Ppm	ISO N 837	40 Max

**Tabela 4 – Especificação de anodo.**

Propriedades	Unidade	Método	Especificação
Densidade Aparente - BAD	g/cm <sup>3</sup>	Geométrico	1,580 Min
Reatividade CO <sub>2</sub> - Resíduo	%	RDC	94 Min
Reatividade CO <sub>2</sub> - Pó	%	RDC	0,2 Max
S	%	LECO	2,0 - 2,5
Fe	Ppm	ASTM D 3682 / 72	180
Si	Ppm	ASTM D 3682 / 72	180
Na	Ppm	ISO N 837	100
Ca	Ppm	ISO N 837	100

#### 4.3.2. Piche de alcatrão

Piche é uma complexa mistura de policíclicos aromáticos e compostos heterocíclicos com grupos alifáticos e funcionais. O piche de alcatrão é composto por anéis aromáticos de elevados pesos moleculares insolúveis. (KREMER, 1982).

O piche de alcatrão utilizado na produção de anodos é um subproduto da produção de coque metalúrgico para a indústria siderúrgica. Coque metalúrgico é a matéria-prima principal na manufatura do ferro gusa, o qual é usado para produzir aço. Quando o carvão é aquecido em um forno de coque metalúrgico, o alcatrão liberado na forma de gases é coletado e, em seguida, destilado para produção de produtos leves, como fenol, naftaleno e outros intermediários químicos. O que sobra após a destilação é o piche alcatrão. A qualidade do piche de alcatrão é principalmente influenciada pela operação do alto forno, tais como temperatura, tempo de coqueificação, pré-aquecimento do alcatrão, tamanho e espaço livre da

carga e condições físicas do forno (HULSE, 2000).

O piche é composto por mais de 94 % de carbono, 4,5 % de hidrogênio e 1,5 % de oxigênio.

A natureza química do piche é basicamente formada de carbono, daí sua afinidade com o coque calcinado de petróleo. Para produção de anodo, o piche de alcatrão possui ainda uma viscosidade ideal, entre 150 e 1.500 mPa.s, a temperaturas de 140 °C a 180 °C, o que o torna um excelente ligante para as partículas que compõem o anodo uma vez que a temperatura média de formação do anodo verde é de 150 °C a 180 °C.

São duas as principais funções do piche: i) atua como ligante de todo o coque e o butts utilizados na fabricação do anodo; e ii) otimiza a densidade do anodo produzido pois preenche os poros do coque.

As principais propriedades do piche são:

- ✓ Ponto de amolecimento: esta propriedade é usada para descrever a temperatura na qual o piche começa a liquefazer. Como o piche é um material termoplástico não cristalino, ele não tem um ponto de amolecimento definido e, logo, a mudança do estado sólido para o líquido é gradual. Atualmente os anodos da indústria de alumínio são feitos de piche com ponto de amolecimento entre 107 °C e 120 °C.
- ✓ Valor de coqueificação: esta propriedade é um indicador do carbono residual retido na forma de coque após cozimento. O piche é basicamente composto de carbonos leve e pesado, numa proporção aproximada de 46 % e 54 % respectivamente. O carbono leve é perdido, por volatilização, durante o cozimento dos anodos e o restante coqueifica no anodo. O carbono leve que volatiliza acaba servindo com fonte de combustível para os fornos de cozimento de anodos. Esta propriedade é importante pois quanto mais piche coqueificar, mais denso será o anodo produzido. A especificação da indústria de alumínio é um mínimo de 54 %.
- ✓ Densidade do piche: esta propriedade está diretamente ligada à estrutura molecular do piche e é uma indicação da aromaticidade do piche. Piches mais densos têm uma maior aromaticidade e é melhor para a indústria do alumínio até certo limite, diretamente relacionado com a propriedade de ponto de amolecimento. A especificação da indústria de alumínio é um mínimo de 1,30 %.
- ✓ Insolubilidade em quinolina: a solubilidade do piche é medida por métodos que envolvem solventes tais como quinolina. Há dois tipos de insolúveis em quinolina: primário e secundário. O primeiro é formado no forno aberto e pode ser benéfico para a qualidade do anodo. Já o secundário é obtido através de um adicional tratamento

térmico e pode ser neutro ou prejudicial à qualidade do anodo. Insolubilidade em quinolina tem uma influência alta na qualidade do piche produzido, principalmente ao ponto de amolecimento. A especificação ideal para esta propriedade é de 5,0 % a 8,0 %.

#### **4.3.3. Butts**

Durante a operação da cuba é impossível consumir 100 % do anodo, pois isso contaminaria o alumínio devido ao contato da haste do anodo (aço) com o banho eletrolítico.

O butts nada mais é que o resto do anodo que vem da cuba. Após um ciclo de vida que varia de 24 a 30 dias, dependendo do projeto da cuba, o resto do anodo volta para a área de carbono para ser reutilizado.

O butts é uma matéria-prima de altíssima qualidade, importantíssimo para a fabricação do anodo novo. Possui baixa porosidade e na granulometria correta proporciona ganho de densidade ao novo anodo. O % de butts que compõe o anodo varia de planta para planta, na faixa de 20 % a 28 %, determinado basicamente pelo balanço de massa.

No retorno do butts da cuba, a maior preocupação é garantir uma perfeita limpeza dos mesmos a fim de remover todo o banho eletrolítico que o encobre, pois este banho é rico em sódio, elemento este altamente nocivo: i) a reatividade do anodo, agindo como catalisador; ii) a vida útil dos refratários dos fornos de cozimento; e iii) ao meio ambiente.

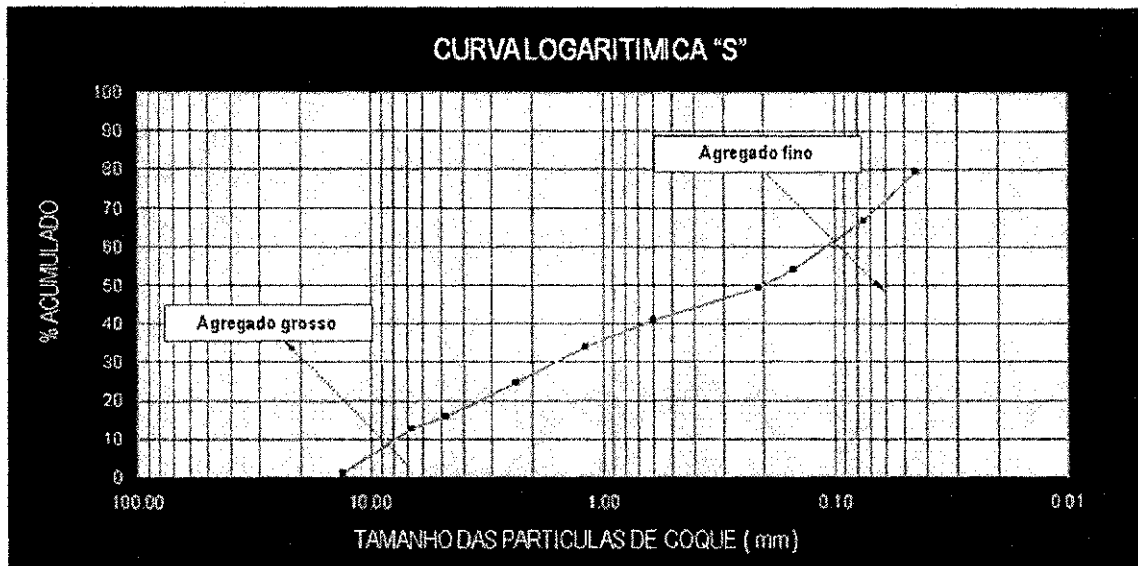
#### **4.4. A produção do anodo**

O coque e o butts passam por algumas etapas de processo no sentido de promover uma classificação granulométrica para atender as especificações de fabricação de anodo. O anodo é fabricado a partir de uma formulação granulométrica cientificamente pré-definida, originada da relação logarítmica entre os tamanhos de partículas (coque e butts) e o percentual acumulado, conhecida no meio industrial como curva S (ver exemplo na **Figura 12**), cujo objetivo é determinar a melhor compactação entre as faixas granulométricas disponíveis. São utilizadas 3 a 8 faixas granulométricas do coque e do butts (HULSE, 2000).

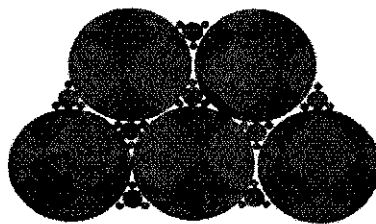
##### **4.4.1. Preparação do agregado**

Coque e butts são submetidos à moagem e peneiramento, obtendo-se assim o que se chama de agregado. Moagem é o processo de aplicação de força contra um determinado material visando sua cominuição. Segundo KELLY e SPOTTISWOOD (1995) a moagem de um sistema será tão eficiente quanto a sua capacidade de não aquecer o material que está

sendo moído, isto é, a energia dissipada na moagem é realmente utilizada na cominuição. Peneiramento é uma classificação granulométrica de alguma matéria-prima no sentido de atender a especificação de fabricação de um determinado produto. Na indústria de alumínio a finalidade do processo de moagem e classificação é de produzir as frações de coque e butts necessárias para se obter a melhor densidade aparente do anodo (ver **Figura 13**).



**Figura 12 – Curva logarítmica das diferentes granulometrias de coque na formulação de anodo.**

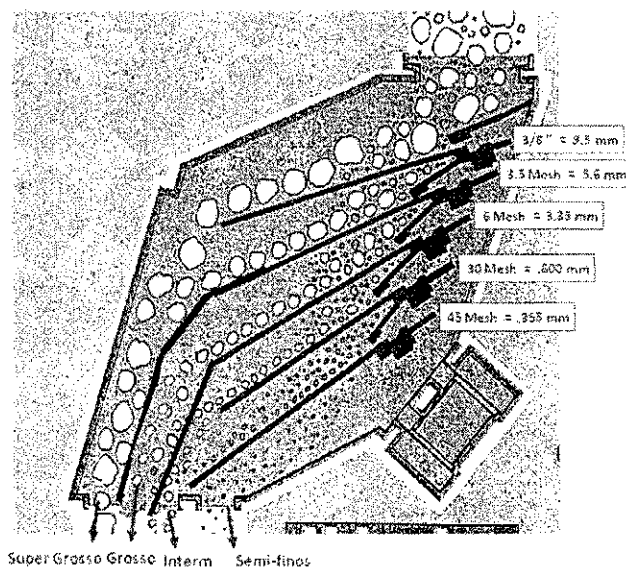


**Figura 13 – Combinação entre os diferentes tamanhos de partículas de coque e butts para se obter o máximo de densidade aparente no anodo.**

O coque entra no processo de classificação e vai direto para as peneiras (ver **Figura 14**), tudo dimensionado para a produção que se deseja obter, assim como a qualidade de anodo a produzir. A peneira é dividida em estágios, separados por malhas de aço com aberturas

padrão (mesh) para se obter a faixa de granulometria desejada. No primeiro estágio o coque chamado super grosso, >8 mesh, é desviado do processo para uma moagem secundária, normalmente feita por moinho de martelos, e depois retorna para ser peneirado. Em seguida o coque segue para os demais estágios a fim de promover a classificação propriamente dita do coque:

- ✓ Grossa: > 90 % nas malhas -8 +28 mesh
- ✓ Intermediária: > 70 % nas malhas -28 +48 mesh



**Figura 14 – Exemplo de um tipo de peneira, multi-mesh, onde várias frações do coque são produzidas ao mesmo tempo.**

As frações grossa e média são armazenadas em silos, para então serem pesadas e utilizadas em dois fins específicos: i) compor o anodo com frações grossa e média; e ii) alimentar um moinho de bolas (ver **Figura 15**) que fará a cominuição destas frações para produzir a fração fina de coque (<250µm).

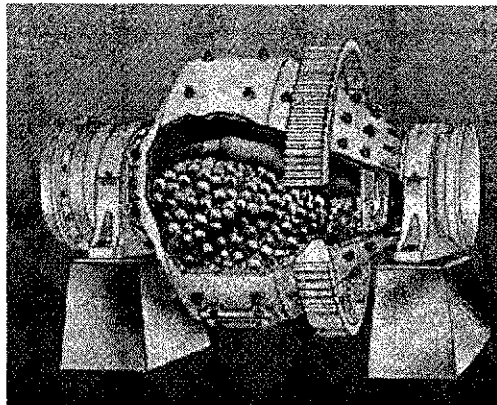
O butts passa pelo mesmo processo de classificação do coque, apenas em linhas de produção diferentes, sendo obtidas as seguintes frações:

- ✓ Grossa: > 92 % nas malhas -3/4 +28 mesh
- ✓ Média: > 70 % nas malhas -28 mesh

Tem-se então o coque e o butts devidamente classificados e prontos para serem pesados e submetidos às etapas seguintes para produção de anodo.



O piche não é submetido a classificação granulométrica. O piche, na quantidade correta, vai diretamente para os misturadores encontrar o agregado (coque e butts).



**Figura 15 – Moinho de bolas utilizado para a moagem do coque e produção do coque fração fina.**

#### **4.4.2. Pesagem do agregado e piche**

Esta é a fase onde todos os ingredientes que compõem o anodo são pesados conforme formulação pré-definida. Trata-se de uma fase de altíssima relevância e que por isso demanda alta acuracidade das balanças, pois afeta sobremaneira a qualidade do anodo, podendo comprometer negativamente a estabilidade operacional da cuba durante sua operação.

As balanças podem ser de produção contínua ou por bateladas.

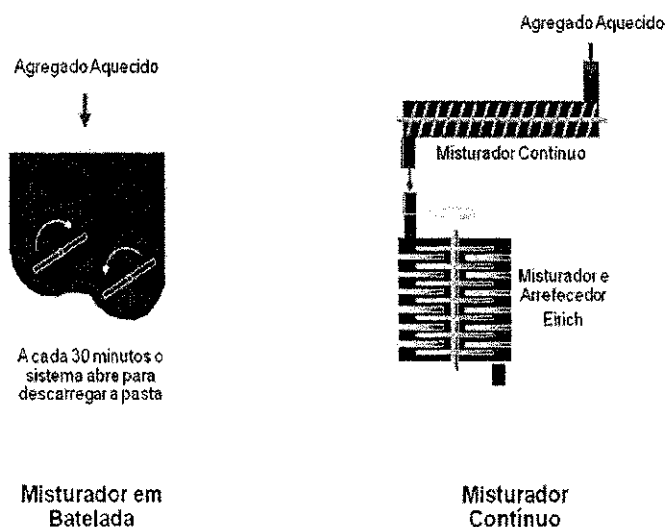
#### **4.4.3. Pré-aquecimento do agregado e mistura**

Após pesado, o agregado é pré-aquecido eletricamente até atingir uma temperatura de aproximadamente 180 °C. A finalidade deste aquecimento é permitir que na etapa seguinte, com a adição do piche, toda a mistura tenha uma viscosidade tal que o piche promova a máxima molhabilidade e preenchimento dos poros do agregado (FOOSNAIS, 1993; e SVERDIN, 1977). A máxima homogeneidade da mistura é o objetivo principal, sendo estabelecido um tempo mínimo de mistura para cada tipo de tecnologia de equipamentos adotados. Tem-se assim produzida a pasta anódica para a fabricação do anodo.

Existem dois tipos de tecnologia de mistura de agregado e piche, são elas:

- ✓ Batelada – Mistura por batelada é um processo intermitente, isto é, a cada 30 minutos o misturador descarrega e recarrega. O misturador por batelada promove apenas agitação da pasta e esta continuamente sob exaustão. Há pouca pressão sobre a pasta anódica.

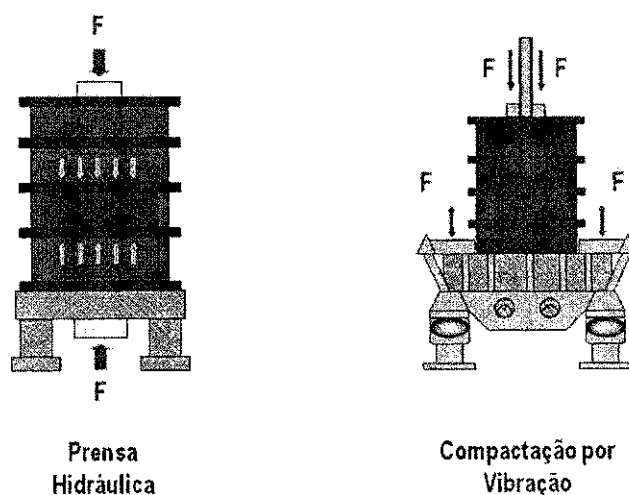
- ✓ Contínuo – O processo contínuo de mistura permite os fenômenos de atrito e pressão, pois o misturador é fechado, tipo cilindro, permitindo assim uma melhor penetração do piche nos poros do coque e butts; ver esquema dos dois tipos de tecnologia na **Figura 16**.



**Figura 16 – Tipos de misturadores de agregado e piche.**

#### 4.4.4. Formação do anodo

São dois os tipos de máquinas formadoras de anodo, prensa hidráulica e compactadora por vibração; ver **Figura 17**. Vácuo durante a vibração é opcional em ambos as tecnologias para eliminação do ar da mistura durante a produção do anodo. Em ambos os casos pode-se ter diferentes moldes para se fabricar diferentes tamanhos de anodo.



**Figura 17 – Tipos de máquinas formadoras de anodo.**

As vantagens da prensa hidráulica são (FISCHER, 1975):

- ✓ Maior produtividade;
- ✓ Baixo custo de manutenção;
- ✓ Pouca poluição sonora; e
- ✓ Melhor propriedade de permeabilidade ao ar no anodo.

As vantagens da compactação por vibração são (FISHER, 1975):

- ✓ Maior temperatura de formação, promovendo uma maior densidade de anodo, pois a pasta está menos viscosa, tudo sem provocar rejeitos por trincas nos anodos;
- ✓ Melhor resistividade elétrica e resistência mecânica do anodo como consequência da maior densidade obtida; e
- ✓ Maior versatilidade para fabricação de anodos grandes (> 1000 kg).

A pasta anódica, após mistura, é pesada na quantidade suficiente para um anodo e então lançada na máquina formadora. O anodo depois de produzido passa por resfriamento a água ou a ar para que atinja temperaturas inferiores a 70 °C e assim possam ser manuseados nos fornos de cozimento.

#### 4.4.5. Cozimento de anodos

O principal objetivo do cozimento de anodos é promover a cristalização da estrutura do coque, isto é, torná-la mais organizada, passando da fase amorfa para uma fase cristalina (HULSE, 2000). Isso confere melhores propriedades físico-químicas ao anodo, tais como condutividade elétrica e reatividade ao CO<sub>2</sub>. Na **Figura 18** é possível perceber que o tamanho dos cristais aumenta à medida que a temperatura de cozimento aumenta, devido à maior organização da estrutura.

Na **Figura 19** pode-se observar todo o fluxo do processo de cozimento de anodos, desde o recebimento do anodo verde até o envio do anodo já cozido para a etapa seguinte. O anodo é cozido a uma temperatura de 1180 °C para se obter as propriedades físicas requeridas pelas cubas. Todo o ciclo de cozimento é de 17 dias, aonde o anodo vai da temperatura ambiente até sua temperatura máxima de 1180 °C e retorna a temperatura quase ambiente para que possa ser manuseado.

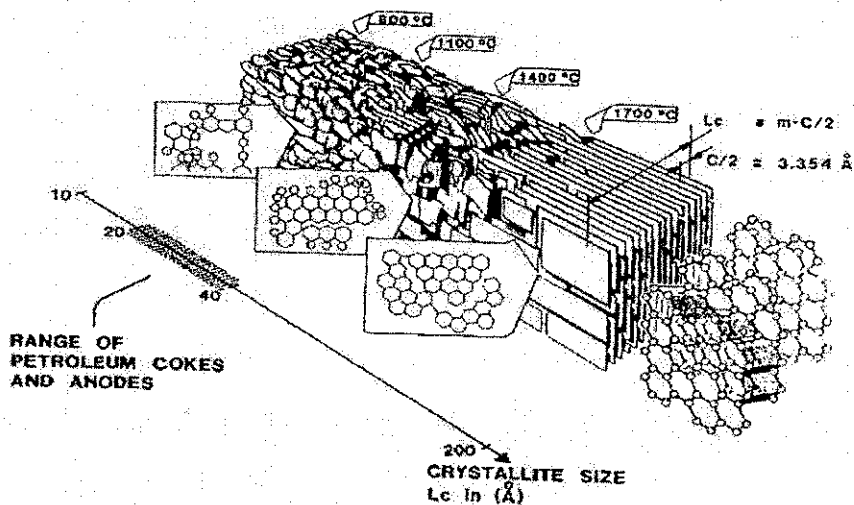


Figura 18 – Estrutura cristalina do anodo em função da temperatura de cozimento.

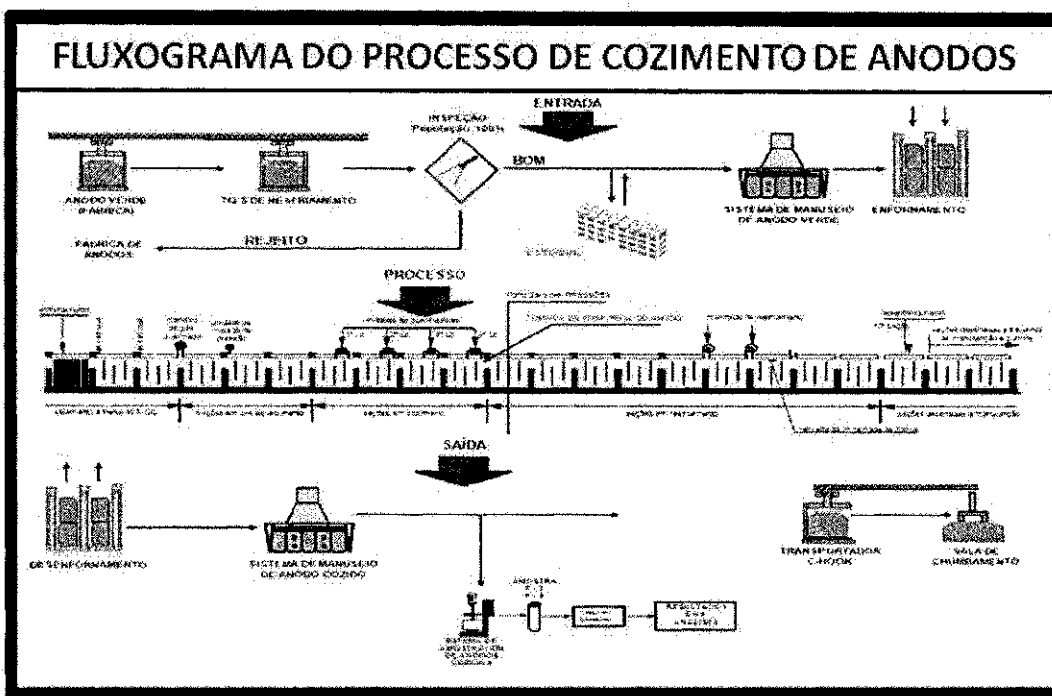
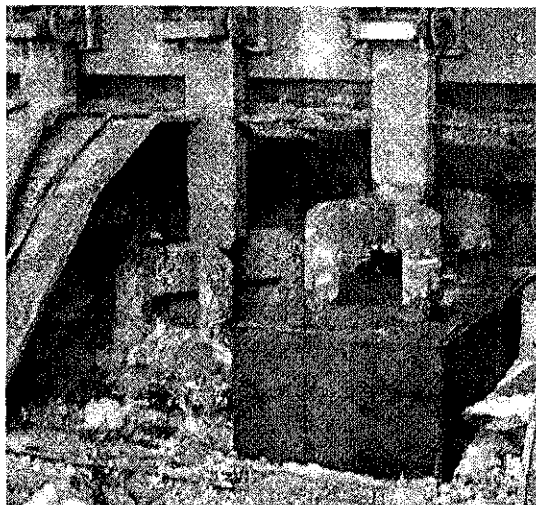


Figura 19 – Fluxograma geral do cozimento de anodos.

#### 4.4.6. Chumbamento de anodos

A etapa final de fabricação de anodo é a de chumbamento, onde uma haste de alumínio ou cobre é soldada ao anodo com ferro fundido. Esta haste serve como elemento de conexão entre o anodo e a cuba para permitir a passagem de corrente. O anodo é finalmente enviado para ser utilizado nas cubas eletrolíticas. A Figura 20 mostra anodos instalados na cuba com

diferentes tempos em processo, anodo novo e anodo velho.



**Figura 20 – Anodo de diferentes idades em operação numa cuba eletrolítica.**

#### **4.5. Reatividade de Anodos**

Durante a produção de alumínio pelo processo de redução eletrolítica da alumina, o carbono do anodo é predominantemente consumido de acordo com a **Reação 1**, anteriormente apresentada.



Caso existisse uma forma de remover o oxigênio, liberado da redução da alumina no processo eletrolítico da cuba, antes que este entrasse em contato com carbono, o anodo seria inerte na cuba considerando as reações provenientes da região do banho eletrolítico.

A influência da temperatura no processo de redução eletrolítica da alumina, assim como a reatividade ao  $\text{CO}_2$ , está apresentada na **Figura 21**. O desempenho do anodo nas cubas é normalmente caracterizado pelo consumo líquido de carbono, isto é, quilograma de carbono consumido por quilograma de alumínio produzido ( $\text{kg C / kg Al}$ ). Como mostrado na **Figura 22**, o consumo líquido do anodo durante o processo produtivo consiste nos consumos eletrolítico e líquido, sendo a diferença entre os dois, atribuída as perdas decorrentes de processo e de operação. O consumo bruto é retratado com a massa de butts que retorna para processamento (FISCHER e PERRUCHOU, 1987).

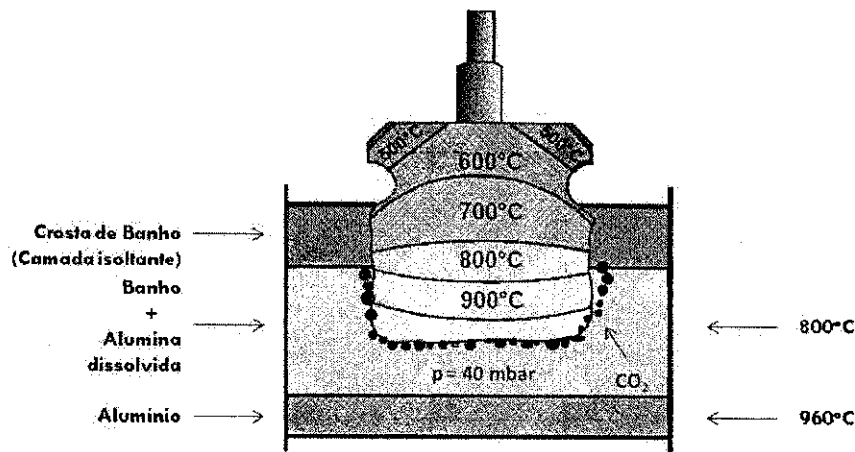


Figura 21 – Comportamento do anodo numa cuba eletrolítica.

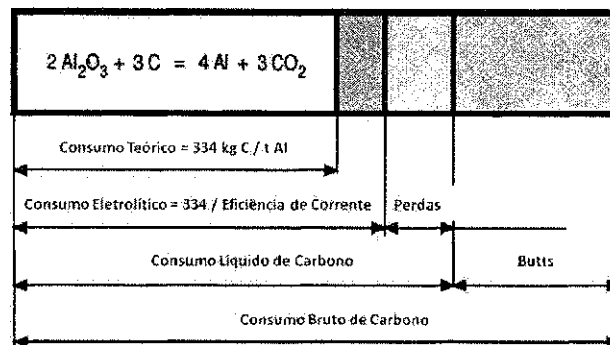
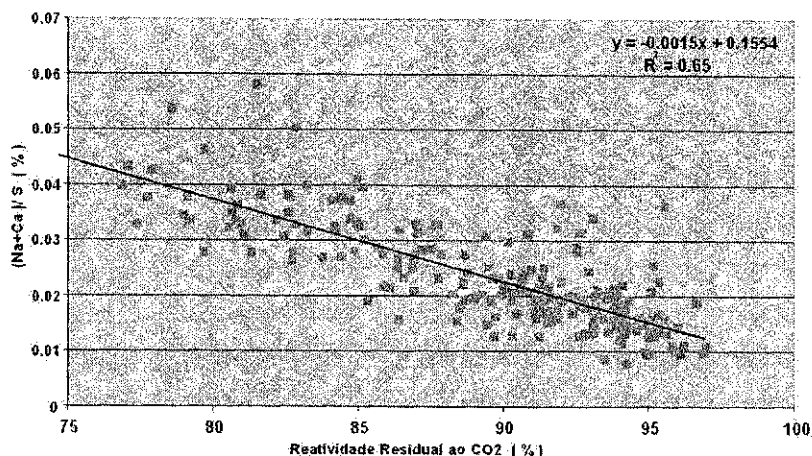


Figura 22 – Perfil de consumo de anodo num cuba eletrolítica.

A cinética de reação nas cubas eletrolíticas favorece a produção de dióxido de carbono como o produto predominante. A presença de álcalis nas matérias-primas do anodo, principalmente o sódio e cálcio, é altamente indesejável (PERRUCHOUD, HULSE e FISCHER, 1999). Os álcalis agem como catalisadores da reação eletrolítica, elevando o consumo de carbono na produção de alumínio, e por consequência, tornando a produção menos lucrativa. O sódio é o elemento mais agressivo e o mais cientificamente catalogado pelos seus efeitos nocivos à indústria do alumínio.

O enxofre por sua vez age com inibidor da reação eletrolítica, retardando o processo de eletrólise e reduzindo assim o consumo de carbono. A Figura 23 apresenta um estudo de caso entre a razão de Na+Ca e S versus a reatividade residual ao CO<sub>2</sub>.



**Figura 23 – Correlação entre a razão de Na+Ca e S versus a reatividade residual ao CO<sub>2</sub> em anodos.**

Imagens microscópicas, chamadas mapas de elementos, de amostras de anodo de 150 x 400 µm, foram feitas pela universidade de Ontario Western, Canadá (ver **Figura 24**). Foi utilizado um microscópio Cameca IMS 3f íon, com uma corrente de 250 a 350 nA. As imagens mostraram que em amostras de baixo enxofre, os íons de sódio apresentaram-se dispersos, característico de alta mobilidade, o que facilita sua atuação no processo de eletrólise. Em presença de amostras de anodo com alto enxofre, os íons de sódio ficavam acoados, concentrados em uma porção da imagem, característico de baixa mobilidade, inibindo a ação do sódio no processo eletrolítico (HUME, 1999).

#### 4.6. Consumo Líquido de Anodo

Segundo R&D CARBON Ltd. (2006), o consumo líquido de carbono nas cubas eletrolíticas é diretamente correlacionado com:

- ✓ Projeto das cubas eletrolíticas
- ✓ Parâmetros de processo tais como temperatura de banho e eficiência de corrente
- ✓ Propriedades dos anodos, dentre elas, as Reatividades ao CO<sub>2</sub>.

Uma equação foi então desenvolvida através da correlação dos parâmetros operacionais da cuba e as propriedades de anodo (R&D CARBON Ltd. 2006). A **Equação (1)** apresenta esta correlação, bastante utilizada para previsão de consumo líquido de carbono (NC, "net carbon") em função de alguma outra variável da equação.

$$NC = C + \frac{334}{EC} + 1,2(TBE - 960) - 1,7R_{RES}C + 9,3PA + 8CT - 1,5R_{RES}A \quad (1)$$

Onde:

NC – “*Net carbon*” ou carbono líquido (kg C/kg Al)

C – Fator da cuba, característico de projeto (Adimensional)

EC – Eficiência de corrente da cuba (%)

TBE – Temperatura do banho eletrolítico (°C)

$R_{RES}C$  – Reatividade residual ao CO<sub>2</sub> do anodo (%)

PA – Permeabilidade ao ar do anodo (nPm)

CT – Condutividade térmica do anodo (W/mK)

$R_{RES}A$  – Reatividade residual ao ar do anodo (%)

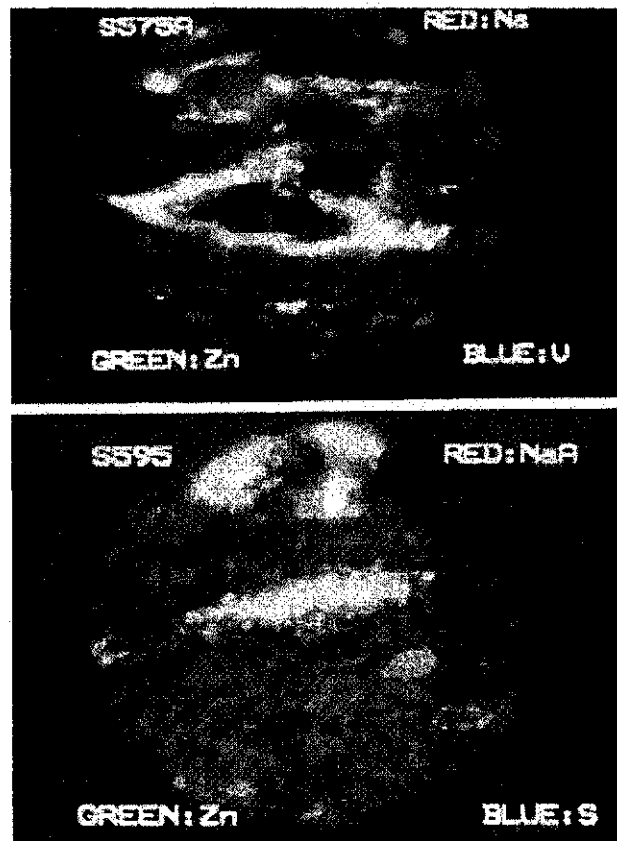


Figura 24 – Imagem microscópica de amostras de anodo cozido à 1000 °C: Imagem Superior: Anodo com coque de baixo enxofre; Imagem Inferior: Anodo com coque de alto enxofre.



## 5. CONCEITOS FUNDAMENTAIS DE ESTATÍSTICA

A estatística é uma ciência exata que se utiliza das teorias das probabilidades para explicar a frequência da ocorrência de eventos, tanto em estudos observacionais como em experiências modelares a aleatoriedade, no sentido de estimar ou possibilitar a previsão de fenômenos futuros. Esta ciência tem ajudado sobremaneira as empresas a diminuir os seus custos de produção através da otimização da qualidade e redução da variabilidade. A estatística permite superar o nível de qualidade dos produtos e serviços exigidos pelos clientes (SCHMIDT e LAUNSBY, 2000).

Análise estatística requer estabelecer uma visão sistêmica do problema, através do desenvolvimento de um modelo:

- ✓ Definir o planejamento para a solução do problema;
- ✓ Tomar decisões objetivas e científicas;
- ✓ Estabelecer uma linguagem única de comunicação, facilitando o trabalho das equipes multidisciplinares na busca da melhoria da qualidade dos processos, produtos e serviços.

### 5.1. Variável Aleatória

Cada característica de interesse observada sobre uma população está associada a uma variável aleatória. Essas variáveis podem ser qualitativas e quantitativas. Exemplos:

#### Qualitativas:

Sabor; Bom humor.

#### Quantitativas:

Discretas : Número de acidentes num período; Número de peças com defeito; Número de defeitos em peças.

Contínuas: Temperatura; concentração; comprimento.

### 5.2. População versus Amostra

População é um conjunto de elementos com pelo menos uma característica em comum. Essa característica comum deve discriminar, inequivocamente, quais elementos pertencem a população e quais não pertencem.

Exemplos: Anodos produzidos com coque calcinado de petróleo; a população de uma cidade X; o conteúdo de um tanque de produto químico Y; um lote de peças tipo Z, etc.

Amostra é um subconjunto finito da população, por exemplo, anodos produzidos com

coque de alta concentração de enxofre; os habitantes da cidade X com idade entre 15 e 20 anos; uma alíquota de 2 litros do tanque do produto químico Y; uma amostra de 5 peças do lote de peças Z, etc.

### 5.3. Variância

Aplica-se a variáveis aleatórias quantitativas a expressão Variância ( $\sigma^2$ ), representada pela **Equação (2)**, que é a média quadrática da diferença das medidas para a média, onde  $n$ =número de amostras;  $\bar{x}$ =média da população;  $x_i$ =valor de cada amostra da população.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} \quad (2)$$

Variância é a relação entre a Soma ( $\Sigma$ ) de Quadrados e os Graus de Liberdade. Este conceito é muito utilizado na técnica de Análise de Variância (ANOVA).

### 5.4. Média

A média ( $\bar{x}$ ) é a medida de tendência central mais utilizada, ela representa o centro de gravidade da massa de dados, sendo a soma dos  $n$  dados da população ( $x_i$ ), dividido pelo próprio  $n$ . A fórmula está na **Equação (3)**.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (3)$$

### 5.5. Desvio Padrão

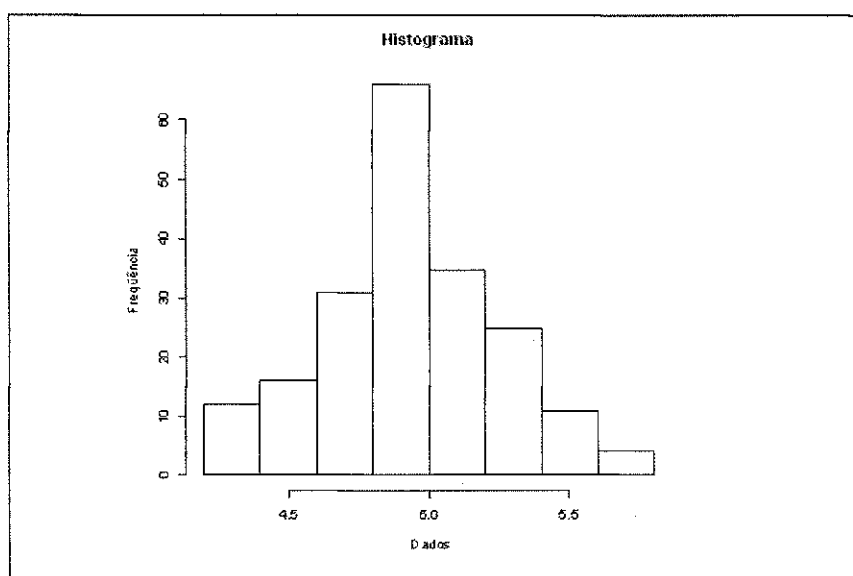
O desvio padrão ( $s$ ) é a raiz-quadrada da variância. A grande vantagem de se usar o desvio padrão, na prática, é que ele tem a mesma unidade de medida que a variável aleatória em estudo; **Equação (4)**, para amostra, e **Equação (5)**, para população, onde  $n$ =número de amostras;  $\bar{x}$ =média da população;  $x_i$ =valor de cada amostra da população.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \quad (5)$$

## 5.6. Histograma

Quando os dados consistem de um grande número de observações, torna-se necessário um sumário que nos forneça informações sobre a forma dos mesmos. Para construir um Histograma, representam-se os intervalos de classe sobre o eixo horizontal do gráfico. Em cada intervalo se constrói um retângulo, cuja área deve ser proporcional à frequência de cada classe; ver **Figura 25**.



**Figura 25 – Representação de uma Distribuição Normal.**

## 5.7. Distribuição Normal

A distribuição Normal é muito utilizada na teoria e na prática, isto se deve ao fato de que, com frequência, ela representa com boa fidelidade as distribuições reais correspondentes aos espaços amostrais estudados. O seu aspecto lembra a forma de sino, onde a média está localizada exatamente no meio, e o seu formato dá uma idéia da dispersão, **Figura 26**.

A média é representada por  $\mu$  e, se definirmos um intervalo, a área abaixo do gráfico por ele delimitado equivale à frequência observada. Essas observações (ou medidas) possuem a tendência de se concentrarem em torno da média (Tendência Central) e a se distribuírem simetricamente e decrescentemente para os extremos. Existe ainda o  $\sigma$  (Desvio Padrão), que

é a medida de dispersão da distribuição. Ou seja, quanto maior for  $\sigma$ , mais aberta e baixa será a distribuição, enquanto que, se for bem pequeno, a distribuição estará bem concentrada em torno da média (SCHMIDT e LAUNSBY, 2000).

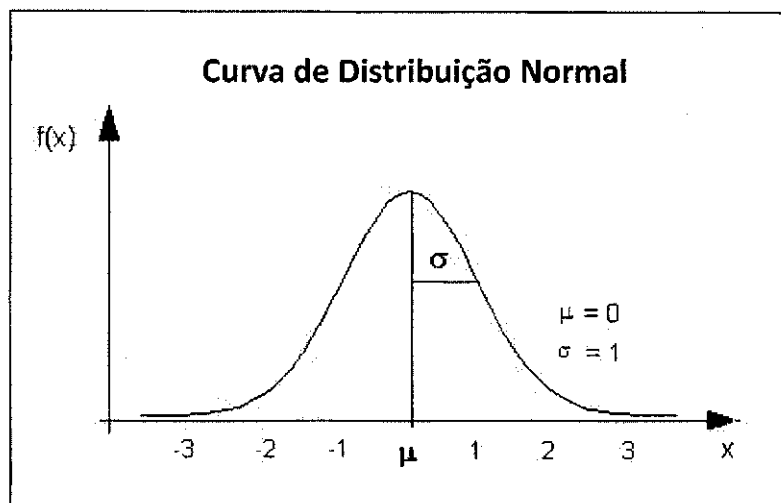


Figura 26 – Curva típica de uma distribuição normal.

O cálculo de probabilidade pela distribuição normal é feita com o auxílio de uma tabela da distribuição normal padronizada.

A probabilidade determinada por uma distribuição normal é a área sob a curva entre dois pontos diferentes. Por exemplo, em uma distribuição normal com média  $\mu = 10$  e  $\sigma = 2$ , poderíamos determinar qual é a probabilidade de se conseguir uma medida entre 12 e 14, utilizando para isso o gráfico da distribuição.

Para efeito de cálculo, cada combinação de média e desvio padrão, determina uma curva diferente, o que torna impossível a tabelação da Normal. Para contornar isso, usa-se um artifício simples, a distribuição normal padronizada.

Essa única distribuição normal de média zero e desvio padrão 1, está tabelada, e usa-se essa tabela estabelecendo-se uma equivalência entre a distribuição estudada e a normal padronizada.

Para essa transformação, usa-se a seguinte fórmula da **Equação (6)**.

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (6)$$

onde :

- Z = Número de desvios-padrão à partir da média até o x;
- X = Valor original do qual se deseja saber a probabilidade;
- $\mu$  e  $\sigma$  = Parâmetros da normal original.

De posse do valor de **Z**, consulta-se a tabela, que responde qual é a probabilidade (área sob a curva) da média até **X**, usado no cálculo. Para valores de **Z** negativos, despreza-se o sinal, pois o valor em probabilidade é igual, devido à propriedade de simetria da distribuição normal.

Existem 3 testes para se determinar a normalidade de um população: Anderson-Darling, Ryan-Joiner e Kolmogorov Smirnov. O P-Valor de Anderson-Darling é apontado como o teste mais poderoso, o melhor dentre os 3 existentes.

O teste de Anderson-Darling rejeita a hipótese de normalidade quando o P-Valor é menor que 0,05. Neste teste permite-se afirmar, com confiança de 95%, se os dados seguem uou distribuicao normal.

### 5.8. Teste de hipótese

A técnica de “Teste de Hipótese” é uma ferramenta valiosa como auxílio nas tomadas de decisão. A técnica consiste em:

- ✓ Hipótese Nula ( $H_0$ ): É a hipótese mais neutra possível, por exemplo, se desconfiamos que uma pessoa não é honesta, a Hipótese Nula, seria definida assim: “A pessoa X não é desonesta”.
- ✓ Hipótese Alternativa ( $H_1$ ): É a negação de  $H_0$ , ela deve responder à nossa dúvida. No exemplo anterior, teríamos: “A pessoa X é desonesta”.
- ✓ Decisão: É o resultado final da sua avaliação. Toda decisão deve ser tomada sobre  $H_0$ , ou se rejeita  $H_0$ , ou não rejeita  $H_0$ , conseqüentemente, se rejeitar  $H_0$ , não se rejeita  $H_1$ , e vice-versa.
- ✓ Nível de Significância do Teste: É o risco que se corre ao se tomar a decisão de Rejeitar  $H_0$ . Ele é conhecido como Erro do Tipo I, ou “ $\alpha$ ”; que nada mais é que a medida da probabilidade de se rejeitar  $H_0$ , quando na realidade é verdadeira. Erro do Tipo II - ou “ $\beta$ ” - é a probabilidade de não rejeitar  $H_0$ , dado que  $H_0$  é Falso. Estes

conceitos estão resumidos na **Tabela 5**.

**Tabela 5 – Técnica do teste de hipótese.**

	<b>Ho É VERDADEIRA</b>	<b>Ho É FALSA</b>
<b>NÃO REJEITAR Ho</b>	<b>Decisão Correta - OK</b>	<b>ERRO DO TIPO II</b>
<b>REJEITAR Ho</b>	<b>ERRO DO TIPO I</b>	<b>Decisão Correta - OK</b>

### 5.9. Análise de Variância (ANOVA)

Uma análise de variância visa a verificar fundamentalmente se existe uma significância estatística entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Dessa forma, permite que vários grupos sejam comparados ao mesmo tempo, esses fatores podem ser de origem qualitativa ou quantitativa, mas a variável dependente deverá necessariamente ser contínua. O teste é paramétrico (a variável de interesse deve ter distribuição normal) e os grupos tem que ser independentes.

Por se tratar de um teste bastante difundido, inúmeros softwares e planilhas eletrônicas possuem o procedimento para ser aplicado automaticamente.

Na estatística clássica, o Valor- $p$  ou nível descritivo, é uma estatística utilizada para sintetizar o resultado de um Teste de Hipótese. Formalmente, o Valor- $p$  é definido como a probabilidade de se obter uma estatística de teste igual ou mais extrema quanto aquela observada em uma amostra, assumindo verdadeira a hipótese nula. Ver item 5.5.

Defini-se o nível de significância, denotado pela letra grega  $\alpha$ . O nível de significância é geralmente determinado pelo pesquisador antes da coleta dos dados. Em muitas aplicações da estatística, o nível de significância é tradicionalmente fixado em 0,05 ou 5%.

O Nível de Significância do teste (alfa) de 5%, delimita uma área sob a curva, que no eixo dos F, define o F-Crítico ( $F_{\text{crit}}$ ). O P-value é a área (probabilidade) correspondente ao F-Observado ( $F_{\text{obs}}$ ). Se o  $F_{\text{obs}}$  é maior que 5%, a área dele corresponde a uma área MENOR que 5%, rejeitando-se  $H_0$ . Enquanto que se o  $F_{\text{obs}}$  for menor que o  $F_{\text{crit}}$ , corresponde à uma área (Valor-P) MAIOR que 5%, NÃO Rejeitando  $H_0$ ; **Figura 27**.

Com base nestes conceitos, defini-se o valor- $p$  como a menor escolha que teria de ser feita para o nível de significância, de forma que  $H_0$  não seria rejeitado. Por exemplo, supondo-se que o nível de significância foi fixado em  $\alpha = 0,05$ , um valor- $p$  igual a 0,20

indicaria que  $H_0$  teria de ser rejeitado para um nível de significância de 0,20, ao menos. Como escolhemos  $\alpha = 0,05$ , não rejeitamos  $H_0$ . Isto leva a uma regra simplista, mas usual, se  $F$  Observado for maior que  $F$  Crítico, rejeita-se  $H_0$  pois o valor- $p$  é menor que  $\alpha$ .

As análises de variâncias podem ser:

- ✓ Fator único
- ✓ Fator duplo com repetição
- ✓ Fator duplo sem repetição

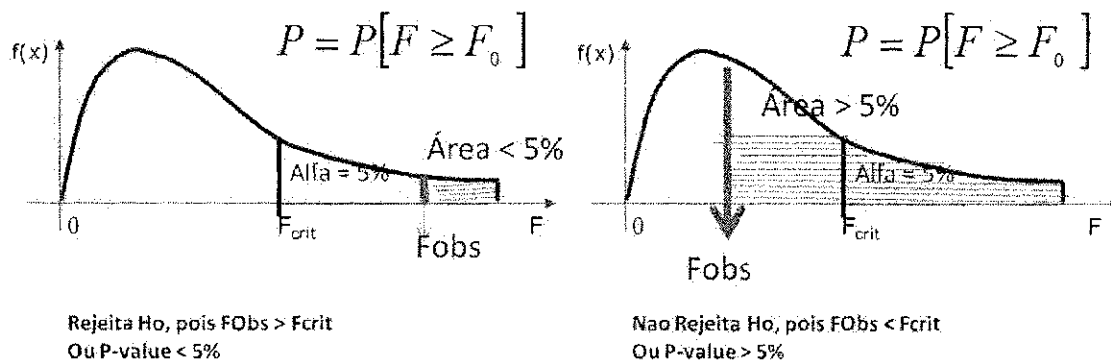


Figura 27 – Representação de uma ANOVA para rejeição de  $H_0$ .

### 5.10. Teste de Comparação Múltipla por Scheffé

O método proposto por Scheffé é conhecido como Teste de Scheffé da Diferença Completamente Significativa (FSD) e também como Teste de Scheffé da Diferença Globalmente Significativa (GSD).

O Teste de Scheffé pode ser usado quando as comparações são selecionadas depois de olhar para os dados e incluem os contrastes, que nem todos são aos pares. Também pode ser utilizado quando um grande número de contrastes, nem todos aos pares, são especificados antes de coletar os dados.

O método de Scheffé também pode ser usado para a família de todas as comparações duas a duas, mas quase sempre resultará em intervalos de confiança maiores que outros métodos conhecidos (Tukey, Tukey-Kramer, Fisher e Bonferroni). Dado um FWER (family-wise error rate)  $\alpha$ , o intervalo de confiança para  $\bar{y}_i - \bar{y}_j$  é calculado usando a seguinte Equação (7).

$$\bar{y}_i - \bar{y}_j \pm \sqrt{(k-1)F_{\alpha, k-1, N-k}} \sqrt{QME \left( \frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}. \quad (7)$$

Dessa forma, o Teste de Scheffé considera duas médias significativamente diferentes se o valor absoluto de suas diferenças amostrais ultrapassar o resultado da **Equação (8)**.

$$FSD = \sqrt{(k-1)F_{(\alpha, k-1, N-k)}} \sqrt{QME \left( \frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j} \right)}. \quad (8)$$

Em outras palavras, rejeitamos a igualdade da média de dois níveis se  $|\bar{y}_i - \bar{y}_j| > FSD$ .



## 6. METODOLOGIA APLICADA

A metodologia adotada para produção dos anodos de teste, utilizando-se simultaneamente dois tipos de coques de diferentes concentrações de enxofre, seguiu 5 etapas (ver **Figura 28**). A produção dos anodos foi realizada em escala de produção, na própria indústria Alumínio S/A. As análises físico-químicas dos anodos também foram realizadas em laboratório próprio, com equipamentos de última geração devidamente aferidos.

Todos os cuidados foram tomados para minimizar efeitos na qualidade dos anodos, oriundos de equipamentos e pessoas, tanto do ponto de vista operacional como do ponto de vista eletromecânico.

Os anodos produzidos foram divididos em 3 lotes, sendo:

- ✓ Lote 1: Coque A – 100 % – Alta concentração de enxofre
- ✓ Lote 2: Coque B – 100 % – Baixa concentração de enxofre
- ✓ Lote 3: Coque A e Coque B – 60 % / 40% respectivamente.

**Etapa 1** – PREPARAÇÃO DO AGREGADO – O agregado é composto por coque e butts, devidamente classificados nas frações granulométricas apresentadas na **Tabela 6**.

**Tabela 6 – Formação granulométrica do agregado que compõe o anodo.**

<b>Agregado</b>	<b>Classificação (Mesh)</b>
Coque fração grossa	-8# +28#
Coque fração média	-28#
Coque fração fina	-200#
Butts fração grossa	-3/4" +28#

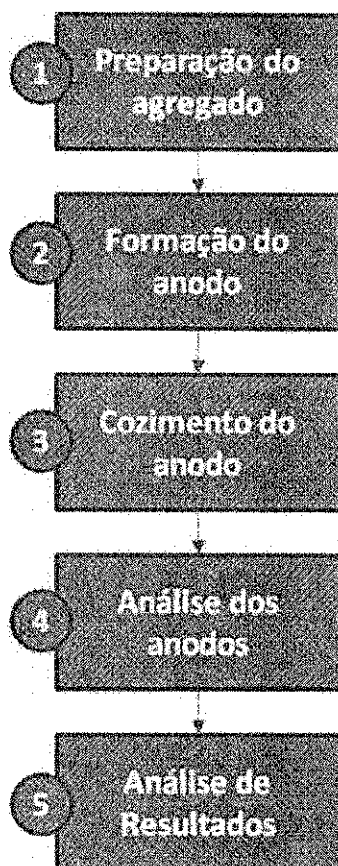
Os coques A e B foram devidamente selecionados e transportados para a área de produção. Os mesmos, antes de serem submetidos ao processo produtivo, tiveram sua identidade confirmada por análise de enxofre, a fim de evitar inversão no uso dos coques. Os resultados foram os seguintes:

- ✓ Coque A – Coque de alta concentração de enxofre (3,20 %)
- ✓ Coque B – Coque de baixa concentração de enxofre (0,93 %)

Os coques foram submetidos ao processamento alternadamente, um a cada vez.

A primeira fase consistiu no processo de classificação granulométrica, basicamente

peneiramento, a uma taxa de 25 toneladas por hora. Os coques foram classificados nas frações grossa (-8# +28# ) e média ( -28# ), como apresentados anteriormente nas Figuras 6.1 e 6.2. As malhas das peneiras foram inspecionadas a cada 8 horas a fim de evitar qualquer tipo de falha e conseqüente contaminação das frações granulométricas.

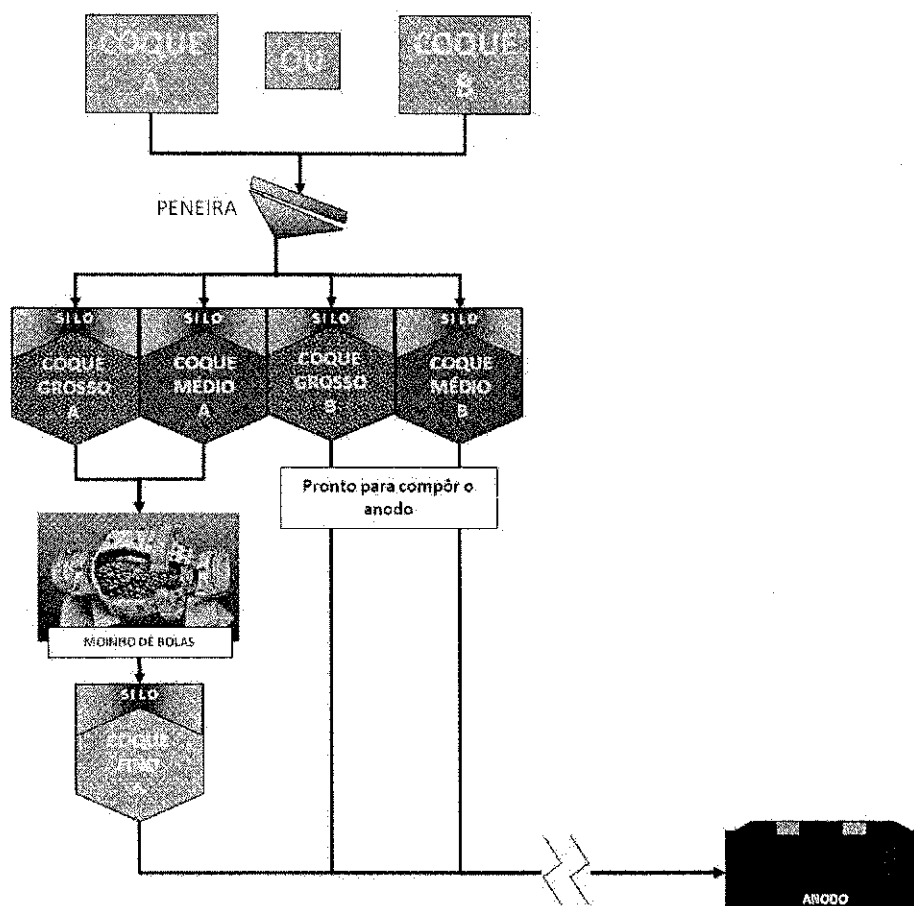


**Figura 28 – Fluxo da metodologia aplicada à Dissertação.**

As frações grossa e média do coque B foram assim produzidas para serem utilizadas diretamente na fabricação dos anodos.

As frações grossa e média do coque A foram também utilizadas na produção da fração fina do coque, isto é, as frações grossa e média foram adicionadas ao moinho de bolas, na proporção de 2 partes de fração grossa para 1 parte de fração média (balanço de massa), a uma taxa constante de 11 toneladas por hora. Outro parâmetro de processo que precisa ser monitorado na produção da fração fina pelo moinho de bolas é a corrente elétrica do motor do moinho, que é uma medição indireta da carga de bolas do mesmo. Esta corrente elétrica tem que estar em 85 ampers, sendo adicionada nova carga de bolas a cada vez que esta amperagem atingir um mínimo de 82 ampers. O processo de preparação do agregado está

apresentado na **Figura 29**.



**Figura 29 – Fluxo de preparação de agregado.**

O moinho de bolas funciona da seguinte forma (ver **Figura 30**): há uma exaustão constante na saída do moinho bolas, responsável por exaurir os finos produzidos no interior do moinho; na seqüência há um classificador de palhetas, tipo ventilador, na horizontal, logo após a saída do moinho, a fim de rebater eventuais partículas grossas que venham a ser exauridas. A exaustão é constante como resultado da potência do motor do sistema. Já o classificador é ajustado em uma frequência constante que varia de 0 a 60 hertz, conforme a qualidade do fino que se quer produzir, quanto maior a velocidade, mais fino será o coque classificado.

Em resumo, os parâmetros operacionais para a produção da fração fina de coque estão apresentados na **Tabela 7**.

O butts utilizado na composição do anodo passa por um processo de classificação granulométrica igual ao do coque, sendo classificado em apenas um tamanho, isto é, retido

em -3/4" +28#.

Logo, com todas as frações de coque e butts produzidas, tem-se assim o AGREGADO.

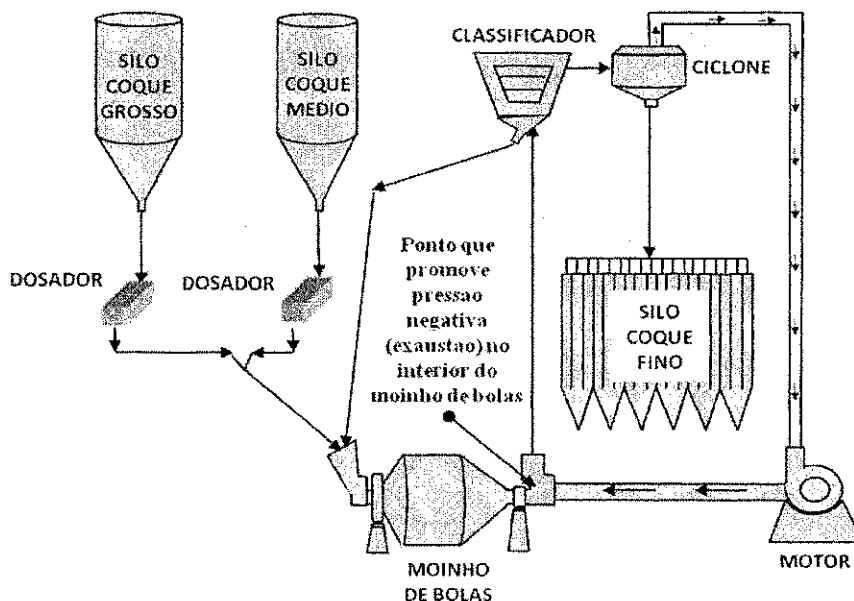


Figura 30 – Sistema de produção do coque fino.

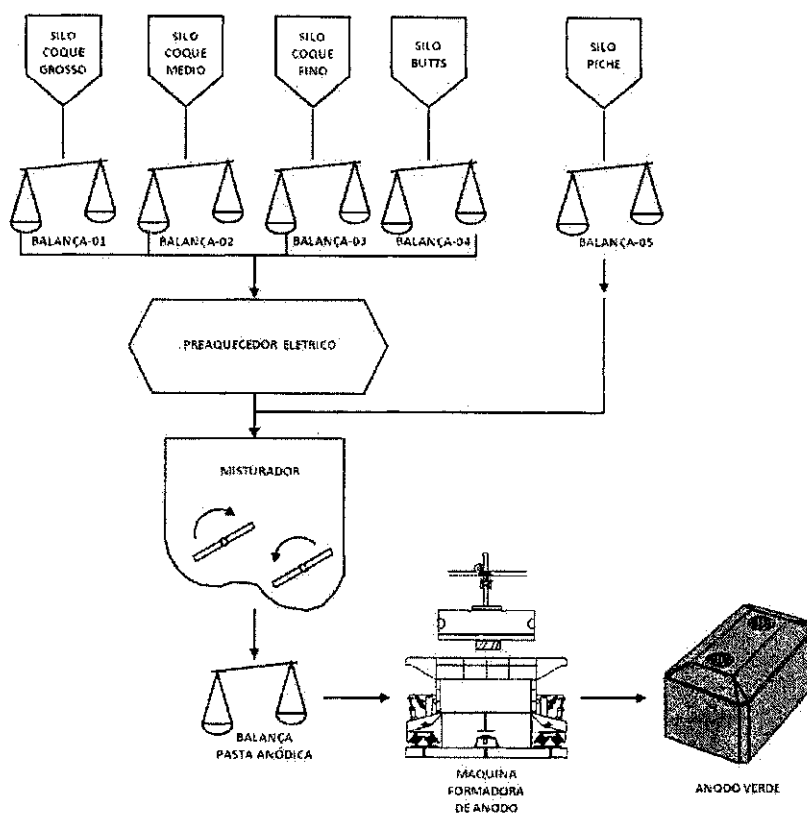
Tabela 7 – Parâmetros operacionais de classificação e moagem de coque.

Parâmetro Operacional	Valor	Unidade
Alimentação de coque no sistema de classificação	25	ton/hora
Alimentação de coque grosso no moinho de bolas	7,3	ton/hora
Alimentação de coque médio no moinho de bolas	3,7	ton/hora
Corrente elétrica do motor do moinho	85	amperes
Velocidade do classificador	60	hertz

**Etapa 2 – FORMAÇÃO DO ANODO** – Toda a etapa de formação do anodo está representada na **Figura 31**.

Na formação do anodo, o agregado é pesado seguindo a formulação do anodo:

- ▲ Coque grosso: 38,0 %
- ▲ Coque médio: 6,0 %
- ▲ Coque fino: 32,0 %
- ▲ Butts: 24,0 %
- ▲ Piche: 14,7 %



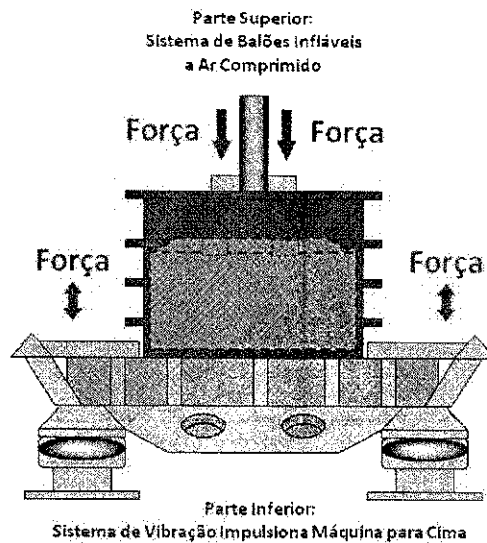
**Figura 31 – Fluxo de formação de anodo.**

A formação de anodos tem as seguintes etapas:

- ✓ **Pesagem do agregado (frações de coque e butts):** Nesta etapa o principal controle é na acuracidade das pesagens. Para isso as balanças são munidas de pesos padrões, em duas etapas de pesagem, em 250 kg e 500 kg, sendo a aferição feita a cada 4 horas de produção. Cada fração do agregado é pesada separadamente seguindo a formulação de anodo predefinida. O tolerável de desvio de peso em relação aos padrões de 250 kg e 500 kg é de  $\pm 1$  kg.
- ✓ **Pre-aquecimento do agregado:** Nesta etapa acontece o pré-aquecimento (elétrico) do agregado a uma temperatura de 170 °C, temperatura esta suficiente para liquefazer o piche na etapa seguinte. Este processo dura até 10 minutos. O único controle neste caso é através de medidor de consumo de energia, que indica se o agregado foi realmente aquecido. Caso não seja aquecido, o sistema de controle operacional trava as etapas seguintes e o operador deve intervir para corrigir o problema existente.
- ✓ **Pesagem do piche:** O estado físico do piche é sólido. A pesagem e o controle de calibração das balanças são feitos tal qual a etapa de pesagem de agregado

descrita acima. O piche não vai ao pré-aquecedor, pois sua temperatura de fusão é de 110 °C, temperatura esta bem inferior aquela necessária para a formação de anodo que é de 160 °C. Além do mais o piche possui muitos voláteis, o que provocaria incêndio uma vez que o pré-aquecedor é elétrico. Em suma, o piche é aquecido juntamente com o agregado já aquecido na etapa de mistura que segue.

- ✓ Mistura do agregado ao piche: A essa mistura dá-se o nome de pasta anódica. O agregado é descarregado no misturador e em seguida o piche. Os misturadores são revestidos de materiais isolantes e sua carcaça possui uma serpentina por onde circula óleo quente a fim de manter o sistema em aquecimento constante a 160 °C. A mistura leva 30 minutos desde o momento que começa a adição de piche. Nesta etapa o controle existente é a medição indireta da viscosidade da pasta através de uma medida da corrente elétrica do motor do misturador. Após 5 minutos de mistura esta corrente deve estar entre 50 e 70 amperes. Se estiver abaixo de 50 amperes, isto indica que a pasta anódica está com falta de piche. Acima de 70 amperes, a mistura está com excesso de piche. Em qualquer destes dois casos a pasta anódica não está conforme os padrões, o sistema de controle de produção é automático e não permite que a pasta siga para a etapa seguinte, devendo o operador seguir o plano de reação. O sistema de mistura é munido de exaustão a fim de eliminar os voláteis liberados pelo piche.
- ✓ Pesagem da pasta: correspondente ao peso do anodo que se quer obter. Os anodos fabricados neste experimento foram de 1.100 kg.
- ✓ Formação do anodo: A pasta anódica formada é então colocada em um molde, vibrada por 60 segundos, formando o anodo verde com densidade aparente de 1,640 g/cm<sup>3</sup>. Durante vibração da pasta há dois parâmetros operacionais que precisam ser monitorados:
  - i. Pressão do vácuo da máquina formadora, responsável por retirar o ar para permitir uma melhor compactação da pasta, e deve ficar abaixo de 150 mBar; e
  - ii. Pressão dos balões na parte superior da máquina que deve estar em 4 Bar para proporcionar a máxima densidade de anodo verde. Ver **Figura 32**.



**Figura 32 – Máquina formadora de anodo.**

Na **Tabela 8** estão os parâmetros operacionais de formação de anodos.

**Tabela 8 – Parâmetros operacionais de Formação de Anodo.**

Parâmetro Operacional	Valor	Unidade
Consumo energia dos pré-aquecedores	450 e 500	Watts
Padrões para calibração das balanças	250 e 500	kg
Tolerância desvio das balanças	+/- 2	kg
Temperatura do óleo térmico do misturador	160	°C
Corrente elétrica dos misturadores:	50 a 70	Amper
Tempo de vibração da máquina formadora de anodo	60	Segundo
Vácuo da máquina formadora de anodo	< 130	mBar
Pressão dos balões da máquina formadora de anodo	4	Bar

**Etapa 3 – COZIMENTO DO ANODO** – Nesta etapa é feito um tratamento térmico do anodo em fornos tipo anel, processo circular, onde a carga de anodo é fixa e o fogo é que se move.

O ciclo total de cozimento de anodo leva 16 dias, desde o início, à temperatura ambiente, passando pela máxima temperatura de cozimento de 1180 °C, voltando a temperatura de 100 °C, quando o anodo já pode ser manuseado.

O tratamento térmico dos anodos se da seguindo a curva de cozimento apresentada na **Figura 33**. A temperatura vai de 935 °C até o patamar de 1.180 °C num intervalo de 34 horas,

cujo gradiente é de 12 °C/hora. Após atingir o patamar, os anodos ficam nesta temperatura por 60 horas, tempo este chamado de encharque.

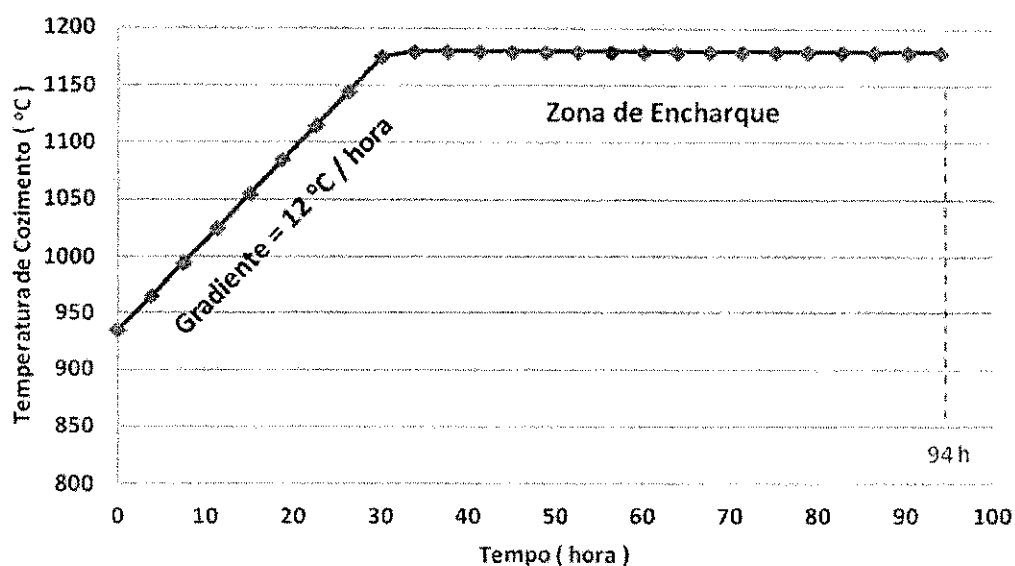


Figura 33 – Curva de cozimento de anodos.

Todos os parâmetros de processo foram monitorados e controlados durante o período do estudo.

Os parâmetros operacionais dos fornos são os apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de processo de cozimento de anodo.

Parâmetro de Processo	Valor	Unidade
Ciclo de movimento de fogo	24	Hora
Temperatura de movimento de fogo	300	°C
Pressão dos gases no pré-aquecimento	1,2	pol.H <sub>2</sub> O
Gradiente de temperatura	12	°C/hora
Temperatura de encharque	1180	°C
Tempo de encharque	60	Hora

**Etapa 4 – ANÁLISE DOS ANODOS** – Nesta etapa acontece a extração de uma parte do anodo, denominada de amostra, na forma cilíndrica, a fim de submeter à análises físico-químicas; ver Figura 34.

Através de discos de corte, a amostra original de 240 mm é dividida em 3 tamanhos



diferente, a fim de submeter as análises de densidade aparente, reatividade ao CO<sub>2</sub>, reatividade ao ar e permeabilidade ao ar (Figura 35).

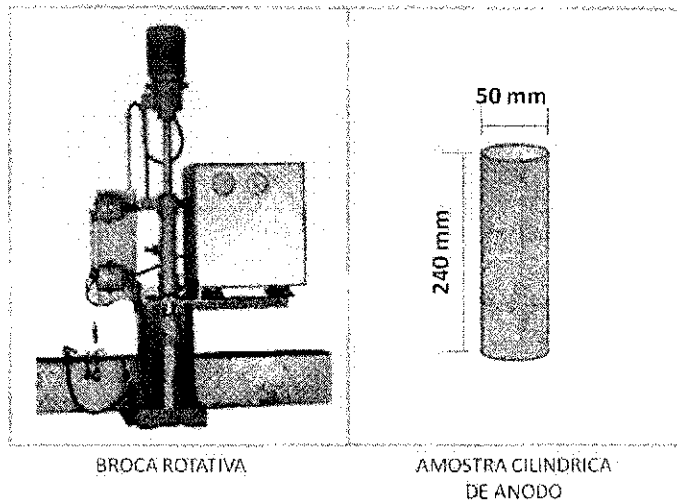


Figura 34 – Broca rotativa para extração de uma amostra cilíndrica do anodo. Formato de uma amostra de anodo.

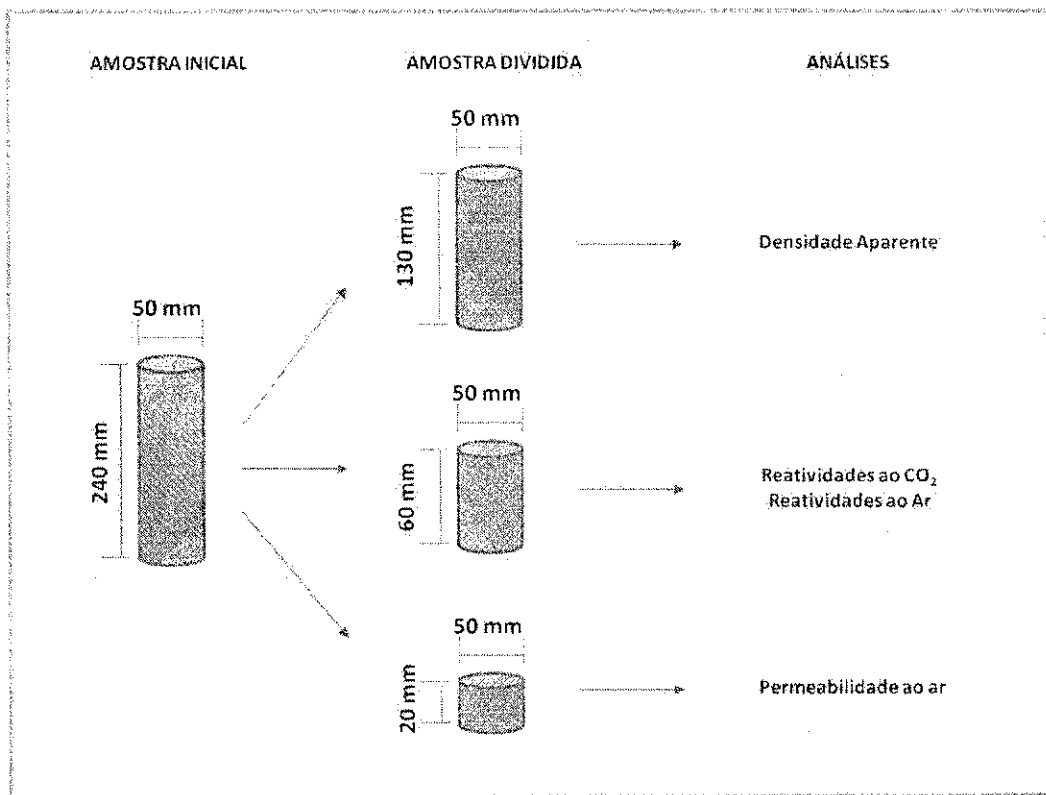


Figura 35 – Divisão da amostra do anodo conforme análise a ser submetida.

Densidade Aparente é definida pela engenharia e pela ciência dos materiais como sendo a razão entre massa de determinado sólido e seu volume, desconsiderando que, em meio aos seus grãos, contenha espaços "vazios" preenchidos por ar (mais comumente) ou outro fluido a depender do processo em questão (CALLISTER, 2002).

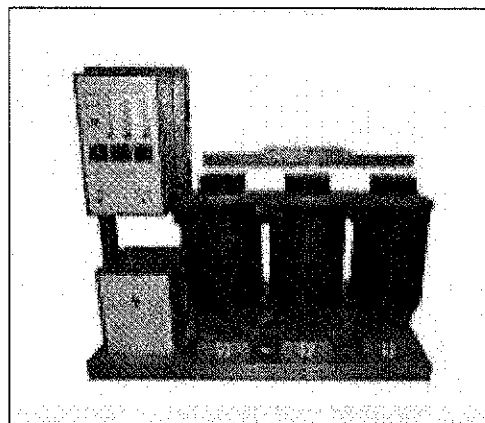
Reatividade ao CO<sub>2</sub> é uma análise que representa o quão quimicamente reativa é uma amostra de anodo quando exposta a uma atmosfera de CO<sub>2</sub> a uma temperatura de 960 °C. Os resultados de análises de Reatividade ao CO<sub>2</sub> são importantes para definir a suscetibilidade do anodo a um consumo excessivo de carbono quando submetido ao processo eletrolítico, o que levaria a uma maior formação de pó na cuba (HULSE, 2000). Em suma, as medidas de Reatividade ao CO<sub>2</sub> definem o quão resistente o anodo é ao ataque de CO<sub>2</sub>.

Carbono reage com CO<sub>2</sub> de acordo com uma reação endotérmica:  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ . Essa reação é conhecida como Boudouard ou Reação Carboxílica, e é dependente do produto da temperatura termodinâmica preferencial, sendo quase toda monóxido de carbono quando a temperaturas acima de 900 °C. Na produção de alumínio, onde a cuba eletrolítica opera a 960 °C, o dióxido de carbono é gerado na interface pela oxidação eletroquímica. Isso acontece também na parte submersa do anodo. Esse tipo de reação, quando em excesso, pode levar a um consumo excessivo de carbono sem a devida produção de alumínio, o que implicaria em um menor desempenho da cuba. O efeito pode ser ainda pior pela pressão eletrostática do banho eletrolítico que pode permitir que os gases permeiem o anodo. Isso leva a reações internas, dentro dos poros, causando geração de pó na cuba, isto é, aquele carbono que não reage e fica sobrenadando o banho eletrolítico, agindo como isolante térmico e promovendo aumento de temperatura da cuba que por sua vez leva a instabilidade operacional e conseqüente perda de desempenho. Segundo PROLUX (1993), toda a reação aqui descrita acontece preferencialmente no Binder (mistura da fração fina do coque e piche). Daí a importância de se ter o coque de alto enxofre na fração fina do coque (HUME, 1999) a fim de inibir a reação eletrolítica.

A **Figura 36** apresenta o equipamento RDC 146 utilizado para medição de Reatividade ao CO<sub>2</sub>. Este equipamento é munido de 3 fornos, com capacidade para duas amostras em cada.

Após a amostra ser submetida a análise no equipamento RDC 146, após resfriamento, a Reatividade ao CO<sub>2</sub> é quantificada em % de massa da amostra inicial (aproximadamente 480 gramas), em 3 grandezas, como seguem. O somatório das 3 grandezas é igual a 100%, que representa a massa inicial da amostra.

- ✓ Reatividade Residual ao CO<sub>2</sub> (R<sub>RES</sub>C) – %
- ✓ Reatividade Pó ao CO<sub>2</sub> (R<sub>PÓ</sub>C) – %
- ✓ Reatividade Perda ao CO<sub>2</sub> (R<sub>PERDA</sub>C) – %



**Figura 36 – Equipamento RDC 146 utilizado para medição de Reatividade ao CO<sub>2</sub>.**

A R<sub>RES</sub>C é o que sobra da amostra de anodo depois de submetida à análise. Quanto mais próximo de 100 % melhor, pois mostra que o anodo tem pouca reação quando em contato com o CO<sub>2</sub>.

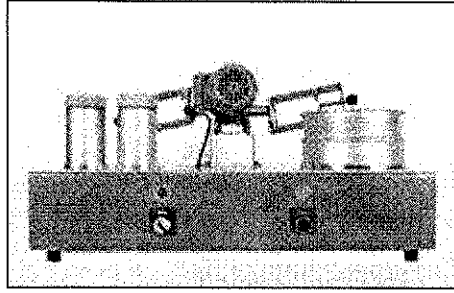
A R<sub>PERDA</sub>C é a parte da amostra do anodo o que reage com o CO<sub>2</sub> e forma gás CO.

A R<sub>PÓ</sub>C é a parte que não reage com CO<sub>2</sub>, não forma gás, mas desagrega do anodo como efeito da CO<sub>2</sub> permeabilizado nos poros da amostra de anodo, vindo a formar pó.

A análise consiste numa amostra cilíndrica de anodo, diâmetro de 50 milímetros e comprimento de 60 milímetros, com massa inicial P<sub>i</sub>, exposta a uma atmosfera de pressão constante com gás de CO<sub>2</sub>, a uma temperatura de 960 °C e por 7 horas. Após o ensaio, tendo a amostra sofrido reações, a amostra é pesada para verificar o quanto reagiu, obtendo-se a massa P<sub>1</sub>. O residual cilíndrico é submetido por 5 minutos em um desagregador de partículas RDC 181 (ver **Figura 37**), com dois tambores giratórios, sendo cada um com 50 esferas metálicas de 6 milímetros de diâmetro, a fim de remover o carbono levemente agregado a superfície da amostra, carbono este que forma o pó na cuba. Retira-se a amostra e faz-se uma nova medição do peso P<sub>2</sub>. Por fim, tem-se determinado cada valor de reatividade como segue:

$$\begin{aligned}
 \checkmark \quad R_{RES}C &= P_2 / P_i * 100 && (\%) \\
 \checkmark \quad R_{PÓ}C &= (P_1 - P_2) / P_1 * 100 && (\%) \\
 \checkmark \quad R_{PERDA}C &= (P_1 - P_1) / P_1 * 100 && (\%)
 \end{aligned}$$

As três propriedades são medidas em percentual e o somatório é igual a 100 %.



**Figura 37 – Equipamento RDC 181 utilizado para desagregar partículas sobre amostra cilíndrica de anodo.**

A calibração dos equipamentos foi feita previamente pelo departamento técnico responsável no sentido de minimizar possíveis efeitos nas análises. Os procedimentos ([http://www.rd-carbon.com/laboratory\\_test\\_equipment\\_calibration\\_standards.3.html](http://www.rd-carbon.com/laboratory_test_equipment_calibration_standards.3.html)) do fabricante do equipamento foram seguidos.

**Etapa 5** – ANÁLISE DE RESULTADOS – Por fim os dados foram dispostos em uma planilha, para serem analisados e tratados estatisticamente.

## 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os anodos produzidos foram divididos em 3 lotes, sendo:

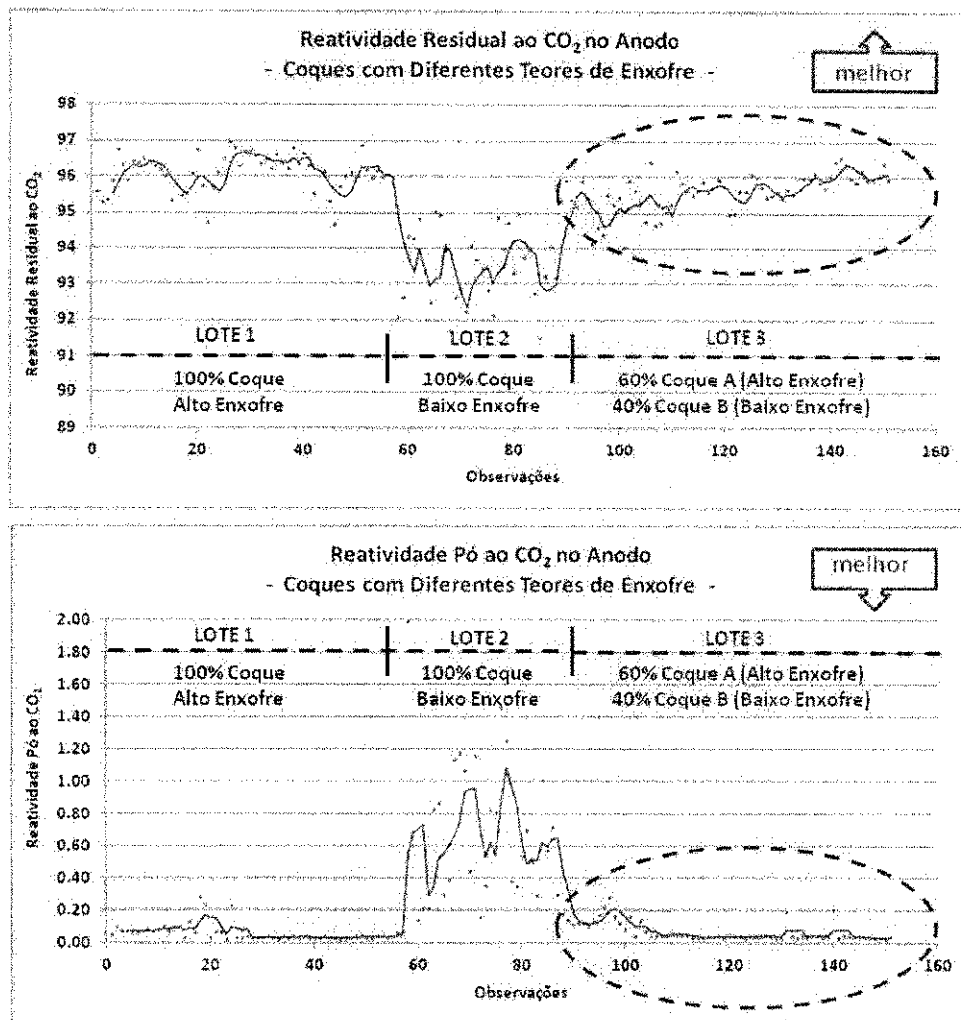
- ✓ Lote 1: Coque A – 100 % – Alta concentração de enxofre (3,20 %)
- ✓ Lote 2: Coque B – 100 % – Baixa concentração de enxofre (0,93 %)
- ✓ Lote 3: Coque A e Coque B – 60 % / 40 % respectivamente, blendagem por frações .

Os resultados de Reatividades ( $R_{RES C}$ ,  $R_{PO C}$  e  $R_{PERDA C}$ ) dos anodos produzidos estão apresentados na **Tabela 10**. Estes resultados estão também apresentados de forma gráfica na **Figura 38**, onde se pode observar a mudança de patamar entre os Lotes 1, 2 e 3. O Lote 3 retoma o patamar de qualidade do Lote 1. Todo tratamento estatístico aqui realizado foi com auxílio dos softwares Office (Excel) e Minitab 16.

**Tabela 10 – Resultados de Análises de Reatividades ( $R_{RES C}$ ,  $R_{PO C}$  e  $R_{PERDA C}$ ) dos anodos cozidos produzidos.**

	LOTE 1			LOTE 2			LOTE 3		
	Coque A ( 100% )			Coque B ( 100% )			Coque A ( 60% ) + Coque B ( 40% ) Blendagem por Frações		
	$R_{RES C}$	$R_{PO C}$	$R_{PERDA C}$	$R_{RES C}$	$R_{PO C}$	$R_{PERDA C}$	$R_{RES C}$	$R_{PO C}$	$R_{PERDA C}$
Número de medidas (n)	57	57	57	31	31	31	63	63	63
Média	96,10	0,06	3,84	93,36	0,67	5,96	95,60	0,07	4,33
Desvio Padrão	0,51	0,05	0,50	1,18	0,44	1,03	0,55	0,06	0,52
Valor Máximo	96,97	0,28	5,29	95,03	1,99	8,97	96,57	0,28	5,81
Valor Mínimo	94,68	0,02	3,00	90,19	0,14	3,88	94,03	0,02	3,40
Amostra 1	95,58	0,05	4,37	92,07	1,99	5,93	95,33	0,14	4,53
Amostra 2	95,25	0,09	4,65	92,60	0,60	6,79	95,88	0,11	4,01
Amostra 3	95,34	0,07	4,59	94,32	0,14	5,55	95,35	0,12	4,54
Amostra 4	95,87	0,07	4,06	94,27	0,21	5,51	95,16	0,12	4,71
Amostra 5	96,73	0,07	3,20	94,83	0,21	4,96	95,88	0,10	4,02
Amostra 6	96,32	0,06	3,61	90,19	0,83	8,97	95,40	0,13	4,48
Amostra 7	95,90	0,07	4,04	92,48	0,87	6,65	94,13	0,17	5,69
Amostra 8	96,41	0,08	3,51	95,03	0,29	4,67	94,58	0,22	5,20
Amostra 9	96,37	0,07	3,55	94,94	0,39	4,67	94,39	0,28	5,32
Amostra 10	96,48	0,08	3,44	93,94	1,13	4,94	95,50	0,16	4,34
Amostra 11	96,41	0,10	3,49	91,68	1,17	7,15	95,22	0,12	4,65
Amostra 12	96,30	0,07	3,63	92,62	1,07	6,31	95,42	0,08	4,49
Amostra 13	96,18	0,09	3,73	92,81	0,44	6,76	94,03	0,16	5,81
Amostra 14	96,00	0,10	3,90	92,23	1,16	6,61	95,88	0,04	4,08
Amostra 15	95,30	0,03	4,67	94,05	0,16	5,78	95,60	0,13	4,27

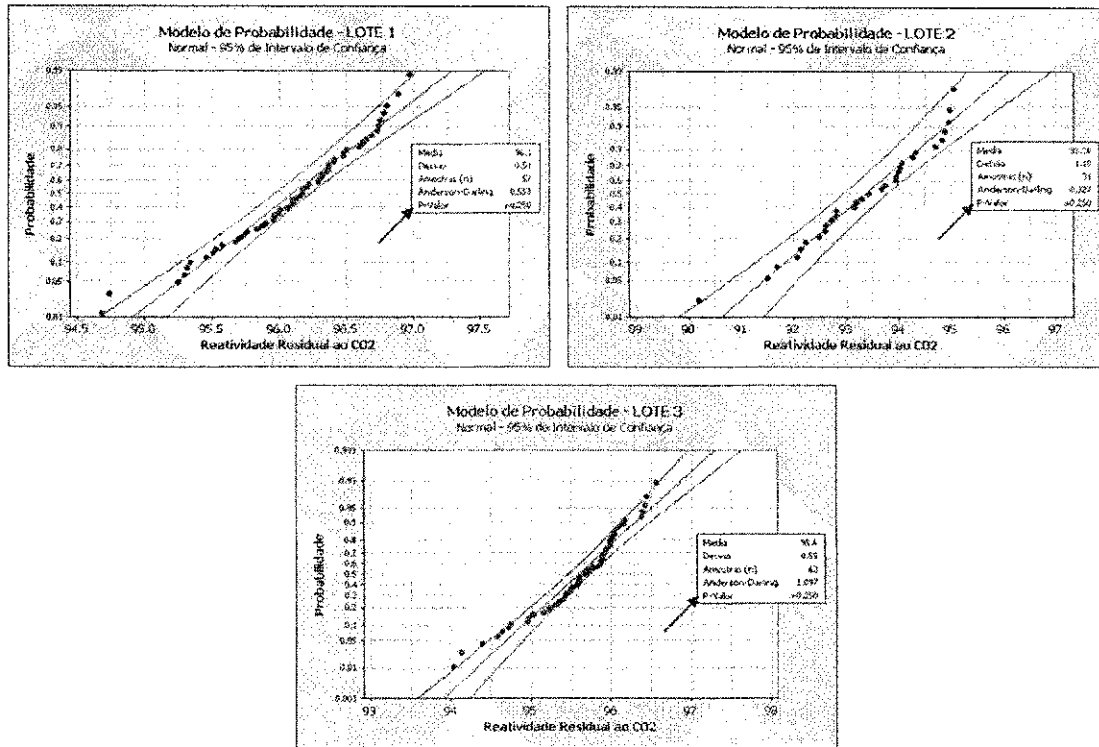
Amostra 16	95,74	0,13	4,14	93,68	0,35	5,97	95,29	0,07	4,64
Amostra 17	95,46	0,06	4,48	93,43	0,83	5,74	94,75	0,04	5,21
Amostra 18	95,51	0,28	4,21	92,81	0,81	6,38	96,43	0,04	3,53
Amostra 19	96,10	0,23	3,67	92,13	1,46	6,41	94,64	0,05	5,31
Amostra 20	96,75	0,03	3,21	94,87	1,25	3,88	94,72	0,05	5,23
Amostra 21	95,76	0,07	4,18	93,98	0,38	5,64	95,03	0,07	4,90
Amostra 22	94,74	0,07	5,19	94,70	0,35	4,95	95,22	0,05	4,73
Amostra 23	95,68	0,02	4,30	93,30	0,53	6,17	96,16	0,05	3,79
Amostra 24	96,10	0,23	3,67	94,97	0,70	4,32	95,83	0,05	4,12
Amostra 25	96,50	0,03	3,46	93,74	0,50	5,75	95,61	0,03	4,36
Amostra 26	96,97	0,03	3,00	93,94	0,29	5,77	95,48	0,03	4,49
Amostra 27	96,80	0,04	3,16	92,72	1,01	6,26	95,60	0,03	4,37
Amostra 28	96,31	0,03	3,66	91,50	0,57	7,93	95,87	0,04	4,09
Amostra 29	96,69	0,03	3,28	93,19	0,71	6,10	95,58	0,04	4,38
Amostra 30	96,74	0,03	3,24	94,04	0,30	5,66	95,72	0,04	4,24
Amostra 31	96,60	0,04	3,35	93,15	0,18	6,68	95,93	0,03	4,04
Amostra 32	96,35	0,03	3,62				95,76	0,04	4,20
Amostra 33	96,48	0,02	3,49				94,96	0,04	5,00
Amostra 34	96,22	0,04	3,74				94,98	0,04	4,97
Amostra 35	96,63	0,03	3,34				95,60	0,03	4,36
Amostra 36	96,37	0,04	3,59				95,60	0,04	4,35
Amostra 37	96,21	0,03	3,76				96,06	0,04	3,90
Amostra 38	96,78	0,04	3,17				96,01	0,04	3,94
Amostra 39	96,37	0,03	3,60				95,71	0,05	4,24
Amostra 40	96,65	0,03	3,32				95,44	0,04	4,52
Amostra 41	96,29	0,03	3,67				95,48	0,03	4,48
Amostra 42	95,53	0,04	4,43				95,58	0,03	4,39
Amostra 43	96,17	0,03	3,80				95,41	0,19	4,40
Amostra 44	96,13	0,03	3,84				95,66	0,04	4,29
Amostra 45	95,31	0,02	4,66				95,51	0,03	4,46
Amostra 46	94,68	0,03	5,29				96,00	0,04	3,96
Amostra 47	95,71	0,03	4,26				95,99	0,04	3,97
Amostra 48	96,01	0,04	3,95				95,99	0,05	3,96
Amostra 49	96,09	0,04	3,87				96,10	0,04	3,86
Amostra 50	95,97	0,03	4,00				95,87	0,03	4,10
Amostra 51	96,89	0,03	3,07				95,69	0,04	4,27
Amostra 52	96,17	0,04	3,79				96,05	0,20	3,75
Amostra 53	95,96	0,04	4,00				96,45	0,03	3,51
Amostra 54	96,16	0,03	3,80				96,57	0,04	3,40
Amostra 55	95,97	0,04	3,99				96,38	0,04	3,58
Amostra 56	96,06	0,06	3,88				95,99	0,04	3,97
Amostra 57	95,83	0,07	4,11				95,86	0,04	4,10
Amostra 58							96,17	0,03	3,80
Amostra 59							95,93	0,03	4,04
Amostra 60							95,90	0,03	4,07
Amostra 61							96,05	0,03	3,92
Amostra 62							96,39	0,02	3,59
Amostra 63							95,95	0,04	4,01



**Figura 38 – Resultados de Reatividades ( $R_{ResC}$  e  $R_{PóC}$ ) dos três lotes de anodos produzidos.**

Os dados apresentados são variáveis aleatórias quantitativas contínuas. Logo, para se determinar quais análises estatísticas podem ser feitas para mostrar a efetividade da blendagem por frações, tem-se primeiramente que saber a que tipo de distribuição os dados obedecem. Aplicando-se o Modelo de Distribuição de Probabilidades Normal, pelo Minitab 16, obtemos os gráficos apresentados na **Figura 39**. Observa-se nos gráficos que os dados se distribuem bem sobre uma reta, e que os resultados de P-Valor são maiores que 0,05, onde pelo método de Anderson-Darling, pode-se concluir que os dados seguem uma Distribuição Normal. Esta análise foi feita apenas para a Reatividade Residual ao CO<sub>2</sub> ( $R_{RES}$ ) de cada um dos Lotes, pois uma vez que as demais reatividades são o complemento para 100%, elas também obedecem a uma Distribuição Normal.

Como a distribuição é uma normal, pode ser utilizada Análise de Variância (ANOVA) para análise estatística de comparação das médias dos três lotes.



**Figura 39 – Modelo de Distribuição Normal para R<sub>RES</sub>C dos três lotes de anodos, validado pelo P-Valor maior que 0,05.**

Modelagem do experimento para cada Lote (ANOVA):

Variável Resposta (X<sub>ij</sub>): RES / PO / PERDA

Variável de Controle:

A<sub>i</sub> = Tipo de Coque → i = 1, 2, 3

Alfa (Nível de Significância do Teste) = 5%

Repetição (j) = Variável

Modelo Experimental:  $X_{ij} = \mu + A_i + Z_{kj}(i)$

A leitura do modelo quer dizer que a Variável Resposta (X<sub>ij</sub>) é igual à Média (μ) mais a influência/contribuição da Variável de Controle (A<sub>i</sub>) mais a influência/contribuição de outras variáveis (Z<sub>kj</sub>(i)) que afetam a Variável Resposta.

Considerando o Fator “LOTE” como Fixo.

- H<sub>0</sub>: [σ<sub>LOTE 1</sub><sup>2</sup>] = 0

- H<sub>0</sub>: [σ<sub>LOTE 2</sub><sup>2</sup>] = 0

- H<sub>0</sub>: [σ<sub>LOTE 3</sub><sup>2</sup>] = 0

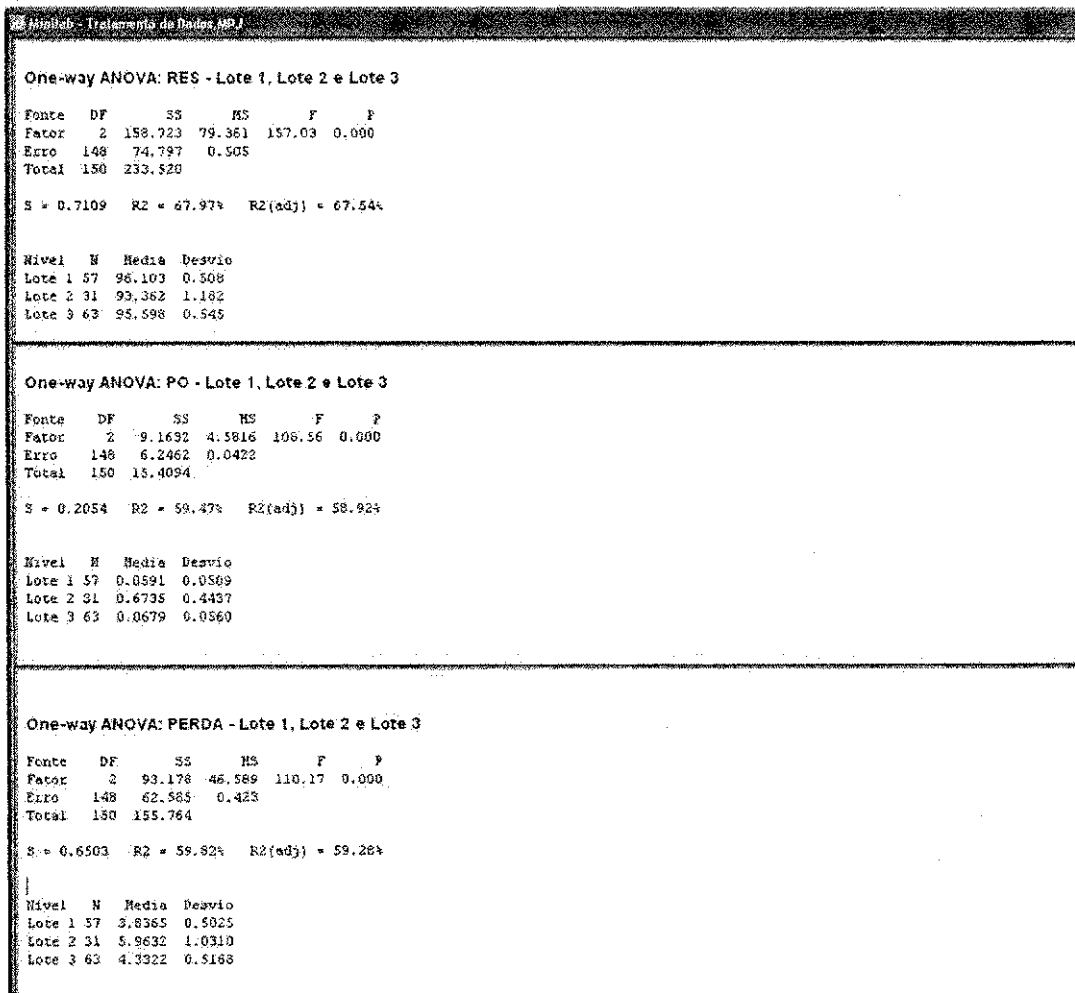


Critério de Rejeição de  $H_0$ : P-Valor < 5%

Os Lotes 1, 2 e 3 tiveram então as médias,  $\mu$  de  $R_{RES}$ ,  $R_{PO}$  e  $R_{PERDA}$  comparadas por ANOVA Fator Único, no sentido de mostrar se há ou não diferença estatística, admitindo-se um nível de significância de  $\alpha = 5\%$ . Para tal formulou-se o seguinte Teste de Hipótese:

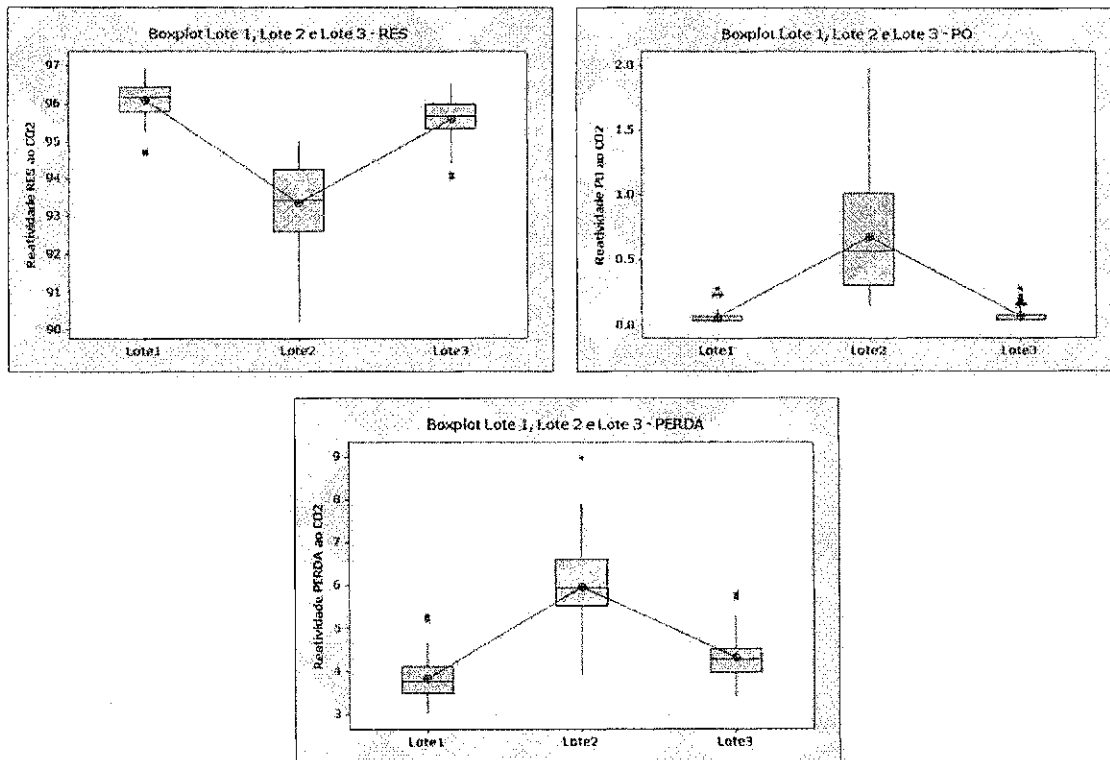
$$H_0: [\sigma_A] = 0$$

Aplicou-se ANOVA, pelo Minitab 16 e os resultados estão apresentados na **Figura 40**. Em todos os casos, isto é,  $R_{RES}$ ,  $R_{PO}$  e  $R_{PERDA}$ ,  $H_0$  foi rejeitado e pode-se assumir, com um intervalo de confiança de 95%, que há diferença entre as médias.



**Figura 40 – Análise de variância para os Lotes 1, 2 e 3, em cada variável RES, PÓ e PERDA.**

Como os P-Valor da ANOVA da **Figura 40** foram menores que 0,05 (em todos os casos o valor apresentado foi 0,000), rejeita-se a Hipótese Nula,  $H_0$ , e pode-se concluir que existe diferença significativa entre as médias de cada tipo de propriedade (RES, PÓ, PERDA) entre os 3 tipos de Coque. A diferença entre as médias pode ser visualizada também pelo Box Plot (**Figura 41**), ou através de um teste de comparação múltipla de Scheffé, mantendo o mesmo nível de significância da ANOVA ( $\alpha = 5\%$ ).



**Figura 41 – Box Plot dos Lotes 1, 2 e 3, para cada variável RES, PO e PERDA.**

Pelo teste de Scheffé temos a seguinte hipótese:

$$H_0^{\prime}: \mu_{\text{Lote 1}} = \mu_{\text{Lote 2}}$$

$$H_0^{\prime\prime}: \mu_{\text{Lote 1}} = \mu_{\text{Lote 3}}$$

$$H_0^{\prime\prime\prime}: \mu_{\text{Lote 2}} = \mu_{\text{Lote 3}}$$

Critério de rejeição de  $H_0$ :  $\Delta_{\text{obs}} \geq \Delta_{\text{crit}}$ .

Onde o  $\Delta_{\text{crit}}$  é dado pela **Equação (9)**.

$$\Delta_{crit} = \sqrt{MSE_{error} * GL * F_{crit} * \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}\right)} \quad (9)$$

Onde:

MSE<sub>error</sub> = Quadrado Médio do Resíduo, tirado da tabela da ANOVA = 0,505  
(Figura 40)

F<sub>crit</sub> = F(5%; 2;148) = 3,04

n<sub>i</sub> e n<sub>j</sub> = número de resultados utilizados para calcular as médias dos pares que está sendo comparado. Foram 57, 31 e 63 para os Lotes 1, 2 e 3 respectivamente.

Com isso o valor do Δ<sub>crit</sub> para cada comparação de lote será:

$$\Delta_{crit} = \sqrt{0,505 * 2 * 3,04 * \left(\frac{1}{57} + \frac{1}{31}\right)} = 0,391$$

$$\Delta_{crit} = \sqrt{0,505 * 2 * 3,04 * \left(\frac{1}{57} + \frac{1}{63}\right)} = 0,320$$

$$\Delta_{crit} = \sqrt{0,505 * 2 * 3,04 * \left(\frac{1}{31} + \frac{1}{63}\right)} = 0,384$$

Os Δ<sub>obs</sub> são dados pela diferença absoluta entre as médias dos pares que estão sendo comparados (Hipóteses), considerando-se o Δ<sub>crit</sub> maior que foi o de 0,391:

$$H_0': \mu_1 = \mu_2 \rightarrow \Delta_{obs} = |96,103 - 93,362| = 2,741 > 0,391 (\Delta_{crit}) \rightarrow \text{Rejeita } H_0'$$

$$H_0'': \mu_1 = \mu_3 \rightarrow \Delta_{obs} = |96,103 - 95,598| = 0,505 > 0,391 (\Delta_{crit}) \rightarrow \text{Rejeita } H_0''$$

$$H_0''': \mu_2 = \mu_3 \rightarrow \Delta_{obs} = |93,362 - 95,598| = 2,236 > 0,391 (\Delta_{crit}) \rightarrow \text{Rejeita } H_0'''$$

Com o teste de Scheffé, observa-se que existe diferença significativa tanto entre o Lote 1 e o Lote 2 como entre o Lote 1 e Lote 3 como entre o Lote 2 e Lote 3, com um nível de significância de 5%. Quanto maior for o Δ<sub>obs</sub> maior a diferença observada entre as médias. Observa-se claramente que a diferença entre os Lotes 1 e 3 é bem pequena, o que mostra que

a blendagem por frações é eficiente.

### **Análise Econômica**

Observa-se que a diferença entre os resultados das médias de  $R_{RES C}$  dos lotes 2 e 3 foi de 2,24% (95,60 – 93,36). Aplicando esta diferença na **Equação (1)**, mantendo todos os demais fatores fixos, tem-se uma perda em consumo líquido de carbono na ordem de 4 kg C/tonelada de alumínio produzida. Considerando-se que a produção anual da Alumínio S/A é de 450.000 toneladas de alumínio, tem-se a seguinte perda:

$$\checkmark 450.000 \text{ ton Al/ano} * 4 \text{ kg C/ton Al} = 1.800 \text{ ton de C/ano}$$

Considerando-se o custo de produção de anodo cozido em US\$ 800.00/tonelada, tem-se o seguinte prejuízo anual:

$$\checkmark 1.800 \text{ ton de C/ano} * \text{US\$ } 800.00/\text{ton C} = \text{US\$ } 1.440.000.00/\text{ano} \cdot (I)$$

Há também perdas devida a baixa eficiência de corrente na sala de cubas como consequência dos efeitos de um anodo mais reativo. Estima-se uma perda de aproximadamente 30 mV, o que levaria a uma perda anual de:

$$\checkmark \text{US\$ } 1.500.000.00/\text{ano} \quad (II)$$

Aplicando-se o fator de utilização do Coque B (coque de baixo enxofre) de 40%, a perda anual seria de:

$$\checkmark (I) + (II) * 40 \% = \text{US\$ } 1.176.000.00/\text{ano}$$

Logo, o perda anual total seria de quase US\$ 1,176,000.00. O custo de implementação do projeto foi de US\$ 4,500,000.00.

## 8. CONCLUSÕES

A Alumínio S/A, que utilizava 100 % de coque de excelente qualidade (em termos de enxofre e densidade) para os requisitos da indústria de alumínio, se viu forçada a utilizar dois outros tipos de coque.

Blendar coques de diferentes concentrações de enxofre, ao invés de utilizá-los isoladamente na produção em diferentes períodos do ano, foi a solução encontrada. O objetivo da blendagem era minimizar o impacto negativo do uso de 100 % de coque de baixa concentração de enxofre sobre a reatividade do anodo usado na fabricação de alumínio metálico. Testes iniciais, utilizando-se coque de alta e baixa concentração de enxofre, em diferentes períodos do ano resultaram em desempenho negativo para a Alumínio S/A. Esse trabalho teve como objetivo avaliar a utilização de coques de baixo enxofre na fabricação de anodos usados na produção de alumínio.

Com 95% de certeza, por Análise de Variância, os resultados obtidos mostram que a Blendagem por Frações, ou Blendagem Seletiva, apresenta-se como uma alternativa ao uso de coque de baixo enxofre na indústria de alumínio, quebrando de uma vez o paradigma de que somente coque de alto enxofre pode ser resultado de alta Reatividade Residual ao CO<sub>2</sub>.

Em termos financeiros, isso representou uma economia da ordem de US\$ 1.200.000 por ano para a Alumínio S/A.

## 9. PROPOSTAS PARA FUTUROS ESTUDOS

- ✓ Quantificar os ganhos obtidos no meio ambiente (crédito de carbono), descrevendo as reações resultantes da Blendagem Seletiva, devido à redução da concentração de enxofre no anodo proveniente do coque (Tabela 11).

**Tabela 11 – Efeito da concentração de enxofre do coque no meio ambiente, como resultado da blendagem.**

Coque	% Enxofre
A	3,20%
B	0,93%
A (60%) + B (40%)	2,29%

Estudar a relação entre a Blendagem Seletiva aqui proposta e a temperatura de cozimento de anodos, no sentido de otimizar custo operacional, qualidade de anodo e impactos ambientais. Em termos financeiros, isso representou uma economia da ordem de US\$ 1.200.000 por ano para a Alumínio S/A.

## 10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMS, ANGELIQUE – “Minimizing Impact of Low Sulphur Coke on Anode Quality” artigo publicado no Congresso Internacional do Alumínio nos EUA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2009.
- CALLISTER, W. D. – “Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução” Editora LTC, São Paulo, 5ª edição, 2002.
- FIGUEIREDO, FRANCISCO E. O. – “Alumar Coke Blending Facility Strategy” artigo publicado no Congresso Internacional do Alumínio nos EUA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 2007.
- FISHER, WERNER K. – “Anode Manufacturing”, R&D Carbon Ltd., 1975.
- FISCHER, WERNER K. e PERRUCHOUD, RAYMOND C. – “Determining Prebaked Properties Anodes for Aluminum Production” artigo publicado no Journal of Metals, R&D Carbon Ltd., Switzerland, 1987.
- FISCHER, WERNER K. e PERRUCHOUD, RAYMOND C. – “Test Methods for the Determination of Prebaked anode Properties” Anode for the Aluminum Industry, Sierre, Editora R&D Carbon Ltd., Switzerland, 1995.
- FOOSNAIS, T. e NATERSTAD, T. – “Carbon: Basics and Principles in Introduction to Aluminum Electrolysis”, Editora Aluminium-Verlag, Dusseldorf, Alemanha, 1993.
- GARY, JAMES H. e HANDWERK, GLENN E. – “Petroleum Refining”, Editora Marcel Dekker Inc., New York, EUA, 4<sup>th</sup> Edition, 2001.
- GRJOTHEIM, KAI e KVANDE, HALVOR – “Introduction to Aluminium Electrolysis” Editora Aluminium Verlag, Dusseldorf, Alemanha, 2<sup>nd</sup> Edition, 1993.
- GRJOTHEIM, KAI e WELCH, B. – “Aluminum Smelter Technology” Editora Aluminium Verlag, Dusseldorf, Alemanha, 2<sup>nd</sup> Edition, 1988.
- HULSE, KIRSTINE L. – “Raw Materials Formulation and Processing Parameters”, Editora Calligraphy, R&D Carbon, Sierre, Switzerland, 1<sup>st</sup> Edition, 2000.
- HUME, SHERALYN M. – “Anode Reactivity – Influence of Raw Material Properties”, Editora Calligraphy, Sierre, Switzerland, 2<sup>nd</sup> Edition, 1999.
- KELLY, E. G. e SPOTTISWOOD, D. J. – “Introduction to Mineral Processing” Australian Mineral Foundation, Crescent Print, Australia, 1995.

- KREMER, H. A. – “Recent Developments in Electrode Pitch and Coal Tar Technology”, Chemistry and Industry, 1982.
- PERRUCHOUD, RAYMOND C.; HULSE, KIRSTINE L. e FISCHER, WERNER K. – “Dust Generation and Accumulation for Changing Anode Quality and Cell Parameters”, artigo publicado no Congresso Internacional do Alumínio nos EUA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1999.
- PROULX, A. L. – “Optimum Binder Content for Prebaked Anodes” artigo publicado no Congresso Internacional do Alumínio nos EUA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1993.
- R&D CARBON LTD. – “Anodes for the Aluminum Industry”, A selection of published papers in worldwide, R&D Carbon, Sierre, Switzerland, 1<sup>st</sup> Edition, 2006.
- SCHMIDT, STEPHEN R. e LAUNSBY, ROBERT G. – “Understanding Industrial Designed Experiments”, Editora Air Academy Press and Associates, Colorado, EUA, 4<sup>th</sup> Edition, 2000.
- STOKKA, P. e SKOGLAND, I. – “Effect of Fines Fraction Variation”, artigo publicado no Congresso Internacional do Alumínio nos EUA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1990.
- SVERDLIN, V. A.; FEDOROV, V. K.; MOGILEVICH, B. B. e KHALPAKHCHI, D. YA – “ Study of the Properties of Electrode Masses Used in Vibroforming Anode Blocks” Tr. VAMI, 1977.
- TONTI, R.T.; ZABREZNIK, R.D. e RIES, K. – “Anode Performance Improvement with Low Reactivity Coke Additives to the Binder Matrix”, artigo publicado no Congresso Internacional do Alumínio nos EUA, TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 1992.
- Em termos financeiros, isso representou uma economia da ordem de US\$ 1.200.000 por ano para a Alumínio S/A.



## 11. ANEXO A – DEFINIÇÕES

- ✓ Agregado – Mistura de diferentes frações granulométricas de coque e butts para formar o anodo. A proporção de cada fração granulométrica segue uma formulação predefinida.
- ✓ Alto Forno – É o como se chama a construção, na siderurgia, de tamanho variável, revestido por metal e internamente com material refratário, onde é fundido o minério de ferro a fim de transformá-lo em ferro gusa.
- ✓ Alumina ( $Al_2O_3$ ) – Óxido de alumínio obtido do minério bauxita, depois deste passar pelo processo Bayer. A alumina é a matéria-prima para produção do alumínio.
- ✓ Anodo – Pólo positivo da cuba por onde entra a energia elétrica necessária ao processo de redução eletrolítica. O anodo é fabricado com coque e piche.
- ✓ Binder – Mistura da fração fina do coque com o piche.
- ✓ Blaine – Unidade de medida de um equipamento de medição da empresa R&D Carbon, cuja finalidade é determinar a quão fino é o fino de coque ( $<250\mu m$ ) produzido na indústria de alumínio, uma relação entre área específica do coque e o formato de sua partícula.
- ✓ Blendagem – É um termo técnico utilizado na engenharia de materiais que significa a mistura entre dois ou mais materiais de mesma natureza físico-química, onde depois de misturados forma-se apenas uma fase.
- ✓ Butts – Resto do anodo após seu ciclo de produção na cuba eletrolítica.
- ✓ Catodo – Pólo negativo da cuba, a base de carbono, onde o alumínio se deposita quando sofre a redução. O catodo é responsável pela saída da corrente elétrica de uma cuba para a cuba seguinte.
- ✓ Coque de Petróleo – Resíduo de petróleo, após toda extração de combustíveis feito na Refinaria. O coque é denominado verde e enviado a calcinadores para tratamento térmico, quando então é denominado coque calcinado de petróleo.
- ✓ Coqueificação – É um processo pelo qual o carvão mineral, ao ser submetido a temperaturas elevadas na ausência de oxigênio, libera gases presentes em sua

estrutura, originando um resíduo sólido poderoso e infusível, que é o coque. Este é um processo químico, na medida em que envolve quebra de moléculas

- ✓ Cuba – Nome comercial dado as células eletrolíticas onde acontece o processo de redução eletrolítica. A cuba possui um revestimento, isolante e carbonáceo, necessário para resistir às altas temperaturas assim como conferir a devida condutividade termoelétrica.
- ✓ Curva S – É a relação logarítmica entre os tamanhos de partículas (coque e butts) e o percentual acumulado, visando a determinar o melhor fator de empacotamento (máxima densidade aparente) entre as faixas granulométricas disponíveis.
- ✓ Eletrólise – A palavra *eletrólise* é originária dos radicais *eletro* (eletricidade) e *lisis* (decomposição), ou seja, decomposição por eletricidade, podendo ainda ser chamada literalmente de eletrodecomposição. A eletrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto através do uso da electricidade. Procedese primeiro à decomposição (ionização ou dissociação) do composto em íon e, posteriormente, com a passagem de uma corrente contínua através destes íons, são obtidos os elementos químicos. Em muitos casos, dependendo da substância a ser eletrolisada e do meio em que ela ocorre, além de formar elementos ocorre também a formação de novos compostos. O processo da eletrólise é uma reação de oxidação e redução, sendo, portanto, um fenômeno físico-químico não espontâneo.
- ✓ Mesh – Unidade de medida para abertura de malhas de peneiras.
- ✓ Piche de Alcatrão – É uma complexa mistura de policíclicos aromáticos e compostos heterocíclicos com grupos alifáticos e funcionais. É um subproduto da produção de coque metalúrgico para a indústria siderúrgica.
- ✓ Pontes Rolante – Espécie de guindaste que se desloca em trilhos sobre as salas de cubas na indústria de alumínio. A mesma é dimensionada e equipada com dispositivos que permitem o deslocamento de qualquer carga pesada a fim de garantir o ciclo operacional das cubas.
- ✓ Prebaked – Termo em inglês que quer dizer pré-cozido, nome este dado a uma das duas tecnologias de produção de alumínio, caracterizando que o anodo passa por tratamento térmico antes de ir a cuba.

- ✓ Reatividade ao CO<sub>2</sub> – É uma propriedade do anodo, obtida em laboratório, que retrata o grau de afinidade química que há entre o anodo e o processo de eletrólise de redução do alumínio. Esta propriedade é medida em % de consumo da amostra exposta a uma atmosfera de CO<sub>2</sub> a uma temperatura de 960 °C. A análise consiste em medir os percentuais do anodo que reagiram e os que não reagiram.
- ✓ Redução – É o processo de separação química entre o alumínio e o oxigênio presente na alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- ✓ Silo – Recipiente em aço de elevada capacidade de armazenamento de materiais sólidos granulados.