ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – SÃO PAULO

DIEGO COTA MARINHO

**Estudo da dissolução da alumina no banho eletrolítico na produção de
alumínio primário em cubas de tecnologia VSS Soderberg.**

São Paulo - SP

2019

Diego Cota Marinho

**Estudo da dissolução da alumina no banho eletrolítico na produção de
alumínio primário em cubas de tecnologia VSS Soderberg.**

Dissertação apresentada a Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Professor orientador: Dr. Marcelo Breda
Mourão

São Paulo - SP

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Marinho, Diego

Estudo da Dissolução da alumina no banho eletrolítico na produção de alumínio primário em cubas de tecnologia VSS Soderberg / D. Marinho, M. Mourão -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
80 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Metalurgia do alumínio 2.Banho eletrolítico 3.Dissolução da alumina
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t. III.Mourão, Marcelo

RESUMO

O processo de dissolução da alumina para produção de alumínio primário em condições industriais em cubas de Tecnologia VSS (*Vertical Stud Soderberg*) com alimentação lateral em batelada é bastante complexo, pois sofre interferência de muitas variáveis de processo como: temperatura e química de banho, propriedades físico-químicas da alumina, concentração inicial de alumina no banho, quantidade de alumina adicionada e massa de banho disponível para dissolução. Um bom controle de adição de alumina e variáveis de processo contribuem para garantia de uma melhor eficiência de corrente, menor consumo de energia e redução da quantidade de lama (alumina não dissolvida) formada que se deposita no fundo das cubas, comprometendo a passagem da corrente elétrica e consequentemente reduzindo a eficiência dos fornos. No presente trabalho foram realizados experimentos para determinação da concentração da alumina, temperatura do banho, temperatura da crosta, altura da cavidade das cubas e caracterização da lama. Os resultados mostram as principais variáveis que influenciam no processo de dissolução da alumina, o comportamento semelhante da concentração da alumina e diferença de temperatura do banho durante os intervalos de alimentação de 2:40 e 4:00 horas, a temperatura de entrada da alumina e as condições de perda de cavidade devido a deposição de lama no fundo das cubas.

Palavras chaves: Alumina. Dissolução da alumina. Banho eletrolítico. Temperatura de banho. Formação de lama.

ABSTRACT

The dissolution process of alumina on industrial conditions (side feeding VSS-Vertical Stud Soderberg technology) to aluminum production is very complex, because suffers interference from process variables such as: temperature and bath chemistry, physicochemical properties of alumina, initial alumina concentration in the bath, amount of alumina added and bath mass available. A good control of alumina addition and process variables will contribute to keep good the current efficiency, lower energy consumption and reduction of the amount of sludge (undissolved alumina) formed at the bottom that in the future will compromise the flow of the electric current that will consequently reduce the efficiency of the pots . This work, were carried out experiments to determine alumina concentration, bath temperature, crust temperature, high of the pots and sludge characterization. The results show the main variables that influence the dissolution process, the similar behavior of the alumina concentration, difference of the bath temperature during the feeding intervals of 2:40 and 4:00 hours, the inlet temperature of the alumina and the losses of cavity due the sludge deposition on the bottom .

Keywords: Alumina. Dissolution of alumina. Bath. Bath Temperature. Sludge formation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Desenho esquemático de uma célula eletrolítica de redução.	9
Figura 2 - Linha de redução eletrolítica da CBA (Sala Fornos).	10
Figura 3- Desenho esquemático de uma célula eletrolítica no fluxo de processo de redução da alumina.	11
Figura 4 – Tipos de Tecnologias para produção do alumínio primário.	12
Figura 5 – Produção mundial de alumínio primário.	12
Figura 6 – Distância entre anodo e catodo (ACD).	17
Figura 7 – Composição da tensão de uma cuba eletrolítica para produção de alumínio.	19
Figura 8 - Extração de metal da cuba	22
Figura 9 - Diagrama de fases NaF x AlF_3	24
Figura 10 - Diagrama Binário Criolita x Alumina.	25
Figura 11 - Comportamento da Tensão de acordo com variação da concentração de alumina.	27
Figura 12- Processo Bayer para a produção de alumina.	30
Figura 13- Fotografia de uma amostra da alumina fresca e uma alumina enriquecida.	31
Figura 14 - Variação da velocidade de dissolução com a acidez do banho eletrolítico.	36
Figura 15- Correlação da cinética de dissolução com a superfície específica da alumina para alimentação rápida e lenta.	38
Figura 16- Correlação entre a cinética de dissolução e perdas por ignição rápida e lenta.	39
Figura 17 - Esquema de lustração da célula de redução contendo a crosta.	44
Figura 18 – (a) Aquecimento da pinça (b) pinça de amostragem.	47
Figura 19 - (a) Furo de acesso ao banho eletrolítico (b) amostra de banho coletada.	48
Figura 20 - Medição de temperatura do banho eletrolítico.	50
Figura 21 – Ferramenta de sondar fundo (a esquerda) e cavidade medida (a direita).	50
Figura 22 – Pontos de sondagem da cuba.	51
Figura 23 - (a) Painel de moagem revestida com carbeto de tungstênio (b) amostra prensada em suporte manual.	52
Figura 24 - Variação da concentração de alumina no banho de alimentação de 2:40h na cuba de 739.	54
Figura 25 - Variação da concentração de alumina no banho de alimentação de 4:00h na cuba 1632.	54
Figura 26 - Variação da concentração de alumina no banho para alimentação de 2:40h na cuba 2015.	55
Figura 27 - Variação da concentração no tempo para as três cubas avaliadas.	56
Figura 28 - Comparação da velocidade de dissolução com a concentração no tempo para a cuba 739.	60
Figura 29 - Comparação da velocidade de dissolução com a concentração no tempo para a cuba 1632.	60
Figura 30 - Comparação da velocidade de dissolução com a concentração no tempo para a cuba 2015.	61
Figura 31 - Variação da velocidade de dissolução no tempo para os testes.	62
Figura 32 - Teste de regressão linear comparando a velocidade de dissolução com a concentração de alumina no banho.	63
Figura 33 - Variação da temperatura ao longo do tempo.	64

Figura 34 - Teste de Hipótese comparando a temperatura para a quebra de 4:00h e 2:40h.	65
Figura 35 - Teste de hipótese comparando a temperatura imediatamente após a quebra para os intervalos de quebra de 4:00 e 2:40 horas.	66
Figura 36 - Teste de hipótese comparando a temperatura imediatamente 30 minutos após a quebra para os intervalos de quebra de 4:00 e 2:40 horas.	67
Figura 37 - Desenho esquemático dos pontos de medição da temperatura da crosta.	68
Figura 38 - Comparação da temperatura da crosta em diferentes pontos para os regimes de alimentação de 2:40 x 4:00 horas.	69
Figura 42 – Comparação da eficiência de corrente para os regimes de alimentação, 2:40 e 4:00 horas.	73
Figura 43 – Comparação do consumo de energia para os regimes de alimentação, 2:40 e 4:00 horas.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Influência dos aditivos nas propriedades do banho	26
Tabela 2 - Faixa de especificação da composição química da alumina.....	34
Tabela 3 - Condições de operação das cubas teste.....	46
Tabela 4 - Quantidade de amostras de acordo com o intervalo de tempo de alimentação.....	47
Tabela 5 - Quantidade de amostras de acordo com o intervalo de quebra	49
Tabela 6 - Resultados da concentração do oxigênio e alumina no banho	53
Tabela 7 – Tabela legenda de referência para as tabelas 8, 9 e 10.	58
Tabela 8 – Dados e cálculos para a cuba 739.	58
Tabela 9 – Dados e cálculos para a cuba 1632	59
Tabela 10 – Dados e cálculos para a cuba 2015	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
2	Objetivos.....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1.	Descrição do processo	14
3.2.	Eficiência de corrente	14
3.2.1.	Influência Física	16
3.2.2.	Influência Química.....	16
3.2.3.	Distância entre Anodo e Catodo (ACD).....	17
3.3.	Energia.....	18
3.4.	Anodo	19
3.5.	Controle e Automação dos fornos	20
3.6.	Catodo	21
3.7.	Metal Produzido.....	22
3.8.	Banho eletrolítico.....	23
3.9.	Efeito anódico	26
3.10.	Temperatura de operação e <i>superheat</i> (ΔT)	27
3.11.	Alumina.....	29
3.11.1.	Propriedades físicas da alumina	31
3.11.2.	Superfície específica (SSA).....	31
3.11.3.	Perdas por Ignição (<i>lost on ignition</i> - LOI).....	32
3.11.4.	Formação Cristalográfica	32
3.11.5.	Distribuição Granulométrica.....	33
3.11.6.	Índice de Atrito	33
3.11.7.	Densidade.....	34
3.12.	Características químicas da alumina	34
3.13.	A influência das características da alumina no processo de redução	35
3.13.1.	Dissolução	35
3.13.2.	Cinética de dissolução	35
3.13.3.	Acidez do banho eletrolítico.....	35
3.13.4.	Agitação do banho eletrolítico.....	36
3.13.5.	Superfície específica.....	37
3.13.6.	Distribuição granulométrica	38
3.13.7.	Formação cristalográfica	38
3.13.8.	Perdas por ignição.....	38
3.14.	O processo de dissolução	39

3.15.	Alumina não dissolvida	41
3.16.	Alimentação dos fornos	42
3.17.	Modo de adição	42
3.18.	Quantidade de alumina adicionada	43
3.19.	Encrostamento	43
4	MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1.	Condição de operação das cubas da CBA	45
4.2.	Metodologia.....	46
4.3.	Amostragem do Banho	46
4.4.	Amostragem da temperatura.....	48
4.5.	Sondagem do fundo das cubas.....	50
4.6.	Caracterização da lama	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1.	Concentração no tempo.....	52
5.2.	Comportamento da temperatura.....	63
5.3.	Temperatura da crosta	68
5.4.	Sondagens da cavidade das cubas.....	69
5.5.	Caracterização da lama	71
6	CONCLUSÕES.....	74
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me dar saúde e força para buscar meus objetivos. Meus pais Adenildo e Vania por mesmo de longe (geograficamente) sempre estarem ao meu lado torcendo e não medindo esforços para meu sucesso.

A Renata por todo apoio e dedicação ao meu lado em prol da conclusão de mais um desafio.

Ao prof. Dr. Marcelo Breda Mourão pela orientação, paciência, ensinamentos, confiança e oportunidade de realizar este trabalho.

A Votorantim CBA pela confiança, apoio e oportunidade de trabalhar juntos em mais um importante projeto.

A Universidade de São Paulo, em especial o departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais e seus professores, pelo ensino de qualidade e aprendizados.

A equipe operacional e de liderança da Votorantim CBA, em especial João Avelar, Lauro Fabri e Marcelo Csuka por permitirem e acreditarem que poderíamos realizar mais um trabalho.

1 INTRODUÇÃO

O alumínio é o elemento metálico mais abundante do planeta. Com grande versatilidade, possui inúmeras aplicações. Possibilidade conferida pela infinidade de ligas que podem ser produzidas com diferentes propriedades físicas e mecânicas, assim, pode atender a uma infinidade de mercados, fazendo-o um dos materiais mais competitivos da engenharia. Suas principais características são: bela aparência, baixa densidade, fácil trabalhabilidade, boas propriedades mecânicas, condutividade elétrica e resistência à corrosão. Toda produção industrial desse metal é baseada no processo Hall-Heroult, que consiste em dissolver a matéria prima alumina (Al_2O_3) em um banho eletrolítico de sais fundidos, o qual é atravessado por corrente elétrica. No banho eletrolítico, a eletricidade encontra íons de alumínio em condições favoráveis para ser reduzido e o alumínio metálico (líquido) é produzido se depositando do fundo da cuba por densidade. O local para o fenômeno de produção de alumínio é a célula eletrolítica de redução, equipamento que pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1- Desenho esquemático de uma célula eletrolítica de redução.

Fonte: Votorantim CBA

Em uma unidade industrial, essas células são dispostas lado a lado ou frente a frente formando uma linha de células. Também são ligadas em um circuito em série uma a uma e a uma fonte de alimentação de energia elétrica que fornece corrente contínua para a eletrólise, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Linha de redução eletrolítica da CBA (Sala Fornos).

Fonte: Sala Fornos 4, Votorantim CBA.

A Figura 3 abaixo ilustra o fluxo do processo de produção do alumínio e seus principais componentes. Para entendimento total do processo os componentes desse sistema carecem de maiores detalhamentos. Essas informações serão tratadas na revisão bibliográfica em sequência.

Figura 3- Desenho esquemático de uma célula eletrolítica no fluxo de processo de redução da alumina.

Fonte: Adaptado de: SILVA (1997).

Existem 3 tipos de tecnologias industriais para produção do alumínio primário mostradas pela Figura 4, Soderberg de pinos horizontais (HSS - *Horizontal Soderberg Stud*), Soderberg de pinos verticais (VSS - *Vertical Soderberg Stud*) e anodos pré-cozidos com alimentadores pontuais (*pre-baked point feeder*), sendo as duas primeiras mais antigas e a última mais moderna com sistemas de controle e alimentação automatizados possuindo melhores desempenhos operacionais e ambientais. A principal diferença entre elas é a forma de confecção dos anodos, o Soderberg sendo cozido na própria cuba e o pré-cozido confeccionado e cozido em fornos especiais que posteriormente são levados para as cubas eletrolíticas.

Figura 4 – Tipos de Tecnologias para produção do alumínio primário.

Fonte: Adaptado de: Votorantim CBA

Atualmente, a maior parte da produção mundial de alumínio primário é produzida por fornos pré-cozidos principalmente por possuírem melhor produtividade, melhores indicadores de segurança, saúde e meio ambiente. Se destacando no presente e passado mais recente a China (maior produtora mundial) e o oriente médio com grandes recentes expansões de capacidades produtivas. A figura 5 mostra a evolução da produção desde 2000 (IAI, 2017).

Figura 5 – Produção mundial de alumínio primário.

Total for May 2000 to May 2017: 692,514 thousand metric tonnes of aluminium

Fonte: International Aluminium Institute (IAI), 2017

Apesar de toda complexidade envolvendo a operação metalúrgica da produção de alumínio, pode-se resumir toda a técnica simplificando-a em uma única reação: a reação de redução do óxido de alumínio, logicamente esse é o objetivo principal da operação. Dessa forma, tem-se como centro do processo a reação de redução do óxido de alumínio (equação 1).

Para o bom funcionamento do processo é primordial que a reação 1, acima definida, ocorra. E todos os esforços operacionais devem sempre ser focados em fornecer condições para que essa reação ocorra da forma mais expressiva possível. Sendo assim, é fundamental que o eletrólito escolhido para o processo seja capaz além de conduzir a corrente elétrica, dissolver satisfatoriamente a alumina.

A manutenção da concentração de alumina no banho dentro dos limites de solubilidade é fundamental para o processo, pois um excesso de alumina no banho causará a formação de “lama” (alumina não solubilizada) e cascão (alumina cristalizada no fundo da cuba) gerando uma resistência a passagem da corrente elétrica que conseqüentemente reduzirá a eficiência de corrente e aumentará o consumo de energia (piores resultados operacionais).

2 Objetivos

Os objetivos deste trabalho realizado em condições industriais, são:

- Estudar o comportamento da concentração de alumina no banho ao longo do tempo para as cubas de tecnologia VSS Soderberg de alimentação em batelada nos regimes de duas horas e quarenta minutos (2:40) e quatro horas (4:00).
- Avaliar o comportamento da temperatura do banho ao longo do tempo para ambos regimes de alimentação.
- Mostrar os itens mais importantes para a solubilização da alumina no banho.
- Identificar os fatores que mais impactam no processo de formação da “lama” (alumina não solubilizada).
- Comparar a geração de lama no catodo e o desempenho das cubas para ambos regimes de alimentação.
- Caracterizar o cascão formado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Descrição do processo

Uma simples descrição do processo mostra que se deve ter óxido de alumínio (alumina) dissolvido e carbono na maior disponibilidade. Os íons de alumínio no eletrólito devem receber elétrons para serem reduzidos. Dessa forma, quanto maior a quantidade de elétrons (maior corrente elétrica) maior será a velocidade da reação e maior será a probabilidade da redução ocorrer.

Para se obter uma melhor visualização do centro do processo, é necessário desmembrar-se a primeira reação, como mostra a equação 2 abaixo:

De acordo com o que foi dito anteriormente, as reações representadas pelas equações de 2 a 5, irão contribuir de forma diferente, mas todas devem estar em condições de espontaneidade para que a produção do alumínio ocorra. A eficiência do processo que é o ponto ideal de produtividade e custo, depende fundamentalmente dessas cinco reações e é completada por todos os componentes produtivos.

Após uma breve descrição do processo fica evidente a sua dependência em relação a outros fatores como: energia elétrica, anodo, catodo, banho eletrolítico, eficiência de corrente e a alumina. Sendo a junção desses, o sistema global de produção de alumínio.

3.2. Eficiência de corrente

Um indicador importante para visualizar a performance do processo é a eficiência de corrente, que por meio da lei de Faraday mostra a relação entre a quantidade de metal produzido e a quantidade teórica de produção, como mostram as equações 6 e 7.

$$Eficiência\ de\ corrente = \frac{Produção\ de\ alumínio\ metálico}{Produção\ teórica} \quad (6)$$

$$Produção\ Teórica = \frac{I * M * t}{z * F} \quad (7)$$

Onde:

I: corrente (A)

M: massa molar (g/mol)

t: tempo (s)

z: Valência

F: constante de Faraday (96.485 A/mol)

A eficiência de corrente é muito influenciada pelo tipo de tecnologia de trabalho, onde as tecnologias Soderberg operam com menor eficiência de corrente (aproximadamente 89,5%), maiores consumos de energia e as *pre-baked* com maiores eficiências (93-95%) e menores consumos de energia (SILVA, 1997).

Segundo Silva, 1997, Para tecnologia VSS, as perdas de eficiência de corrente são estimadas da seguinte maneira: Reoxidação entre metal e CO₂ (5 a 6%); outras reações do metal com oxigênio, carbono, outros componentes do eletrólito (1 a 2%); Condução eletrônica, curtos circuitos, fuga de corrente (1%); ciclo de oxidação e redução de impurezas (1 a 2%) e outras perdas não especificadas como efeito anódico, retirada do metal (corrida), etc. Tendo em vista que a eficiência de corrente é o principal fator de avaliação de produtividade de uma cuba, é importante destacar reação de reoxidação do alumínio sendo o principal componente das perdas de eficiência de corrente do processo, estabelecida pela equação 8, que ocorre de forma natural devido ao grande potencial de oxidação do alumínio metálico. Para evitar que o alumínio produzido seja reoxidado, deve-se garantir condições desfavoráveis a oxidação, melhorando a eficiência do processo.

Para que o alumínio migre para o anodo e encontre o CO_2 , existem 2 formas: Uma física e outra química, a primeira relacionado à diferença de densidade entre banho e alumínio, e a segunda relacionada à solubilidade do alumínio no banho, sendo ambas muito influenciados de forma diferente pela temperatura de operação. Quando a temperatura diminui, a diferença entre a densidade do metal e do banho tendem a zero, neste instante há uma mistura física entre ambos, ocorrendo a inversão de densidade e consequentemente ocorre o transporte físico do metal do catodo para o anodo. Quando a temperatura aumenta, o alumínio é facilmente solubilizado no banho, assim ele passará a ter livre acesso para movimentar na massa líquida e consequentemente encontrará o gás carbônico no anodo, acontecendo a reoxidação. Abaixo os principais fatores que influenciam cada um deles.

3.2.1. Influência Física

Densidade: Quanto maior a densidade do banho menor será sua diferença em relação a densidade do metal e maior a chance de inversão de densidade entre banho e metal.

Temperatura: Quanto menor a temperatura, maior a densidade do banho aumentando a mistura física com o metal.

Campo magnético: Fornos desbalanceados magneticamente sofrem mais com o efeito da movimentação do metal aumentando a mistura física entre metal e banho.

O campo magnético provoca a movimentação do metal, aumentando sua dissolução no banho.

3.2.2. Influência Química

Química do banho: A química do banho é fundamental na determinação da densidade e alguns aditivos são usados para diminuir a densidade do banho.

A utilização de aditivos é fundamental para a redução da solubilidade do alumínio no banho, sendo o fluoreto de alumínio (AlF_3) o principal utilizado.

Temperatura: O aumento da temperatura causa um aumento da solubilidade do alumínio no banho, aumentando a taxa de reoxidação. Portanto, a temperatura é um parâmetro muito importante tanto no transporte físico como no transporte químico.

3.2.3. Distância entre Anodo e Catodo (ACD)

Em conjunto com os fatores químicos e físicos o a distância entre a superfície inferior do anodo e a camada superior do metal (Figura 6) chamada de ACD (*anode cathode distance*) é fundamental evitar a redução da taxa de reoxidação do alumínio produzido como também o consumo de energia (fatores que trabalham em sentido contrário um ao outro), sendo que para melhor eficiência do processo é necessário o equilíbrio entre os dois. Quando aumentamos o ACD, reduzimos a taxa de reoxidação do metal e aumentamos o consumo de energia, portanto é muito importante se trabalhar na melhor relação para garantir eficiência de corrente e consumo de energia.

Figura 6 – Distância entre anodo e catodo (ACD).

Fonte: Adaptado de: HAUPIN et al., 1983.

Os valores de ACD são dependentes do projeto da cuba (tecnologia e isolamento refratário) e química de banho, normalmente a introdução de aditivos que reduzem a temperatura de fusão, aumentam a resistividade do banho e,

consequentemente, reduz essa distância. Os valores industriais apresentados operam em torno de 3,5cm para as tecnologias *pre-backed* e 5cm para *Soderberg*.

3.3. Energia

A energia elétrica, que fornece elétrons para o sistema sendo fornecida por usinas geradoras, chega na unidade fabril na forma de corrente alternada e então é transformada em corrente contínua para entrar na linha de fornos. Ao entrar em um forno a corrente percorre um caminho vertical, chegando por meio de barramentos e entrando nas células pelo anodo. Passa pelo banho eletrolítico, produzindo a eletrólise, pelo alumínio metálico, catodo e caminha para o próximo forno da linha, de acordo com o que foi mostrado na Figura 3.

A energia elétrica na produção de alumínio primário pode ser considerada um fator chave, pois, além da necessidade para redução, representa uma parcela significativa do custo de produção, cerca 25% do valor total. Pode-se perceber a utilidade desse insumo por meio da equação 9:

na qual mostra a necessidade de doze elétrons para produzir quatro átomos de alumínio.

Além da corrente elétrica, a tensão de operação é fundamental para que a eletrólise ocorra. Devido ao circuito pelo qual a corrente passa, percebe-se que existem perdas ôhmicas que deverão ser somadas na composição da tensão além das voltagens de reação. Os principais componentes e influências são: Perdas externas (barramentos), perda catódica (catodo), perda anódica (anodo), perdas por bolhas (resistência da passagem da corrente), perda no eletrólito (em função da química de banho e temperatura), tensão de eletrólise (*Benf*). Os valores das perdas ôhmicas apesar de serem particulares de cada indústria devido ao projeto utilizado, apresentam valores semelhantes, já a tensão de eletrólise é a mesma para todos os casos igual a 1,779 volt, e totalizando em torno de 4,20V por cuba. A Figura 7 mostra um desenho esquemático das perdas e consumo.

Figura 7 – Composição da tensão de uma cuba eletrolítica para produção de alumínio.

Fonte: Adaptado de: HAUPIN, 1998.

Assim sendo, para entender como esses números são expressivos, tomar-se-á como exemplo uma produção de 145 toneladas de alumínio por dia distribuídos em uma linha de produção de 160 cubas eletrolíticas, que devido ao seu projeto utiliza uma corrente média de 128.000 amperes (A). Considerando que essa linha tenha uma tensão de 720 volts (V), em média 4,50 V por célula, tem-se no final de um dia um gasto de 2211,84 Megawatt-hora (MWh). Tomando o gasto médio diário de uma residência como 10 KWh/dia, pode-se dizer que essa linha de 160 células equivale a 221.184 residências, ou seja, uma cidade de cerca de 774.144 habitantes (considerando residências com média de 3,5 habitantes (SILVA,1997)).

O consumo específico de energia é um indicador de processo referente a energia elétrica e é de extrema importância no custo de produção do alumínio. Segundo Kvade e Haupin (2000) o consumo específico médio de energia elétrica seja em torno de 14,3 kWh/kg de Al, porém esse valor varia para cada unidade industrial.

3.4. Anodo

De acordo com o fluxo de produção do anodo mostrado na parte superior da Figura 3, o componente pode ser usado de duas formas diferentes e cada uma delas

define uma tecnologia de produção de alumínio diferente. Na primeira tecnologia é usada uma pasta de carbono, que no caso da Votorantim CBA é uma mistura de coque de petróleo (68%) e piche (32%), conhecida como pasta Söderberg, que é cozida na própria cuba. Na segunda, uma tecnologia mais moderna, a pasta é pré-cozida antes de entrar nos fornos. Em geral fornos que trabalham com anodo pré-cozido possuem uma maior eficiência operacional, menor custo e indicadores ambientais mais favoráveis (SILVA,1997).

Dentro do forno o anodo fica imerso no banho eletrolítico com o objetivo de conduzir a corrente e fornecer carbono para a reação de eletrólise. O carbono é transformado em gás carbônico (CO_2) e o anodo é consumido, dessa forma deve-se estabelecer um bom controle do consumo de carbono para saber se esse está realmente participando da reação de eletrólise ou sendo consumido de outras formas, como oxidação ou deterioração, o que aumenta o custo do processo. Dentro das principais características exigidas para uma boa performance do anodo, destacam-se a qualidade das matérias-primas (quanto maior a pureza, melhor), elevada condutividade elétrica, alta resistência mecânica e ser o mais homogêneo possível com baixa reatividade ao CO_2 e oxigênio (O_2) (GRJOTHEIM, KVANDE, 1986).

É importante observar que devido ao consumo do anodo durante a operação, a distância entre o anodo e catodo, conhecida como ACD (*anode cathode distance*) aumenta, o que causa elevação da resistência elétrica do banho. Para que a voltagem da célula não aumente, correções no ACD devem ser feitas constantemente (SILVA,1997). Nos dias atuais essas correções são realizadas por sistemas automatizados que fazem a leitura da resistência em tempo real, processam os dados e de tempo em tempo por meio de algoritmos de controle enviam o comando para os fornos ajustarem a distância.

3.5. Controle e Automação dos fornos

Além das variações de tensão da cuba pelo consumo do anodo, a mesma ocorre também com a variação da concentração de alumina no banho devido à perda ôhmica (THONSTAD, 1977). Portanto, em um processo de produção contínua e alimentação em regime de batelada, faz-se necessária a presença de sistemas controladores que conseguem fazer a leitura e atuações em tempo real para se ter

um maior controle, estabilidade de processo e redução de consumo de energia dos fornos.

Na Votorantim CBA os fornos são controlados pelo SCORE, sistema integrado que apresenta uma estrutura modular que recebe os sinais analógicos e digitais, capaz de operar de forma ininterrupta fazendo o cálculo da resistência e controle individual das cubas em tempo real. Este sistema é capaz também de perceber e tratar instabilidades (ruídos), previsão e supressão de efeitos anódicos (tratado na seção 2.8), sinalização e tratamento de eventos, geração de gráficos, relatórios históricos além de relatórios instantâneos de controle (LABANCA, 2008).

O algoritmo de controle é implementado através de uma série de cálculos e regras, que refletem os procedimentos tomados pelas estratégias de controle automático. Sendo a leitura dos dados feitas em intervalos de 0,5 minutos e armazenados de forma a gerar uma tendência histórica para tomada automática de decisões pelo SCORE (LABANCA, 2008). Através dessas informações, o próprio sistema decide as movimentações de anodo para correções necessárias.

3.6. Catodo

O catodo de uma cuba é composto de blocos de carbono e de uma mistura monolítica para cobrir o interior da carcaça. Suas principais funções são: servir como catodo no sistema de eletrólise conduzindo eletricidade, servir como o recipiente para o banho eletrolítico e para o metal produzido sofrendo o mínimo desgaste possível e dissipando calor.

Para o bom cumprimento de suas funções, há a necessidade do catodo ser: bom condutor elétrico, resistente ao banho, resistente ao alumínio, ter boa resistência mecânica, resistente ao choque térmico (para a partida do forno) e boa estabilidade térmica (JARRETT et al., 1987).

O catodo tem uma vida útil e parte dela é definida pelo ataque que é sofrido pelo alumínio, conforme a equação 10.

Este consumo de carbono causa erosão do catodo que aumenta a cavidade da cuba. O carbeto de alumínio (Al_4C_3) formado é incorporado ao alumínio produzido

na forma de inclusão e parte também se dissolve no banho e é oxidada no eletrólito perto da região do anodo de acordo com a equação 11 (JARRETT et al., 1987).

Dois indicadores referentes ao catodo podem ser ressaltados. O primeiro é relacionado à vida dos fornos que é influenciado pela qualidade do catodo e seu revestimento e o segundo é relacionado à condutibilidade elétrica e às perdas catódicas.

3.7. Metal Produzido

O produto final do processo é o alumínio metálico. Ele é produzido no banho eletrolítico e por diferença de densidade, dirige-se para o fundo da cuba.

Um cadinho é utilizado para a tarefa de retirada de metal, atividade chamada de corrida de metal. Esse cadinho é equipado com um bico, como mostra a Figura 8, que é introduzido no forno, chegando até o alumínio, então com um sistema de vácuo o metal é transportado para dentro do recipiente (SILVA,1997).

Figura 8 - Extração de metal da cuba

Fonte: Votorantim CBA

A principal preocupação em relação ao alumínio produzido é que ele tenha a maior pureza possível, assim não haverá problemas em suas futuras aplicações.

3.8. Banho eletrolítico

O ponto de encontro da eletricidade com os íons de alumínio é o banho eletrolítico, um banho de sais fundidos que além de sediar o encontro dos reagentes tem a função de criar as melhores condições para as reações. Tanto Hall quanto Hérault selecionaram a criolita fundida (Na_3AlF_6) por ter a capacidade de dissolver satisfatoriamente a Al_2O_3 além de conduzir a corrente elétrica e por isso é usado neste processo (HAUPIN et al., 1987; LUBYOVÁ, 1982).

Esse banho é majoritariamente composto por criolita (Na_3AlF_6), produto de uma solução de fluoreto de alumínio (AlF_3) e fluoreto de sódio (NaF), por isso também é conhecido como banho criolítico, cujo ponto de fusão é 1012°C (LUBYOVÁ, 1982). Esse banho pode ser enriquecido com a adição de outros compostos como: fluoreto de cálcio (CaF_2); fluoreto de magnésio (MgF_2); fluoreto de lítio (LiF); cloreto de sódio (NaCl) e fluoreto de alumínio (AlF_3). Sendo os aditivos mais utilizados nas indústrias de alumínio o fluoreto de alumínio e fluoreto de cálcio, também chamado de Fluorita (HAUPIN et al., 1987; GRJOTHEIM, KVANDÉ, 1986).

O balanço desses elementos no banho, chamado de química de banho, define as propriedades do eletrólito e essas propriedades influenciam em toda a operação da cuba, pois cada aditivo confere ao banho eletrolítico mudanças em determinadas propriedades, onde a principal característica é a redução do ponto de fusão do eletrólito (BARBER, 2001; SILVA, 1997).

Embora não exista uma química de banho definida como padrão, a maioria das indústrias busca trabalhar com uma composição maior que 80% de criolita fundida, um excesso de fluoreto de alumínio entre 8 e 12% e fluorita entre 3 e 6% (SEVERO e GUSBERTI, 2015). A definição do padrão fica a critério particular de cada indústria onde deve-se considerar o tipo de tecnologia, as condições operacionais, qualidade da alumina recebida, solubilidade da alumina no banho, consumo de energia elétrica e eficiência de corrente.

Uma vez definida a química do banho é necessário que se busque a minimização das variações dos valores de composição química, pois todos os parâmetros do processo serão preparados de acordo com essa condição; um alto desvio padrão entre os valores de composição química no tempo significa perda de eficiência operacional (BARBER, 2001; SILVA, 1997).

Um componente de destaque na química de banho é o fluoreto de alumínio, que é controlado de forma sistemática pelas equipes de controle de processo. O valor de AlF_3 é reportado de diversas formas, as mais comuns são a acidez (quantidade de AlF_3 em excesso) e a relação de banho (massa de fluoreto de sódio dividida pela massa de fluoreto de alumínio). Este aditivo tem como característica principal a redução da temperatura de fusão (*Liquidus*), redução da solubilidade do alumínio no banho, aumento da tensão interfacial metal/banho, da viscosidade e da densidade do eletrólito. Os principais efeitos indesejados são a redução da solubilidade da alumina e aumento da resistividade elétrica do banho (BARBER, 2001; DEWING, 1991; HAUPIN et al., 1987; GRJOTHEIM, KVANDE, 1986).

A Figura 9 mostra um diagrama de fases binário $\text{NaF} \times \text{AlF}_3$, que mostra claramente a redução da temperatura de solidificação com o aumento do AlF_3 .

Figura 9 - Diagrama de fases $\text{NaF} \times \text{AlF}_3$.

Fonte: Modificado de: LAMBOTTE (2012).

A maioria dos aditivos reduzem a temperatura de fusão do eletrólito, porém tem como característica negativa reduzir a solubilidade da alumina no banho e consequentemente aumentar a precipitação e geração da lama. Adições de fluoreto de cálcio em torno de 5% apresentam pequena redução da solubilidade da alumina no sistema eutético para NaF-AlF_3 de forma análoga para sistemas eutéticos KF-AlF_3 , ocorre aumento em torno de 2% da solubilidade da alumina no banho,

oferecendo a possibilidade de se trabalhar com uma menor temperatura de operação com menor geração de lama (FRAZER, 2010). Porém, não se tem relatos de utilização em escala industrial para adições do KF.

De acordo com Haupin *et.al.*(1987), não existe aditivo ideal, normalmente a solubilidade da alumina e condutividade elétrica são sacrificadas para melhorar a eficiência de corrente. Condições comumente encontradas nas indústrias em geral.

A Figura 10, representa o diagrama binário criolita, alumina para melhor entendimento da relação entre alumina e banho, sendo a química de banho fixa em 12% de AlF_3 e 5% de CaF_2 (GEAY et al., 2013).

Figura 10 - Diagrama Binário Criolita x Alumina.

Fonte: Adaptado de: GEAY et al. (2013).

Como se pode perceber pela Figura 10, a temperatura *Líquidus* do banho reduz com o aumento da concentração de alumina. As composições utilizadas nos eletrólitos tradicionalmente pelas indústrias tem a concentração de alumina variando entre 2 e aproximadamente 6%, valores que correspondem a condição de efeito anódico (fenômeno que será discutido no próximo tópico) e limite de solubilidade, respectivamente. Reduções na temperatura de operação poderão causar formação de lama a uma temperatura de 954°C para uma concentração de alumina de aproximadamente 3%. E a lama com composição variando entre aproximadamente

40% de alumina, 3% de AlF_3 , 3% CaF_2 , aproximadamente 1% de outras impurezas e o restante composto por criolita (GEAY et al., 2013).

A Tabela 1 mostra um resumo geral do que ocorre com as principais propriedades do banho com a adição dos aditivos e temperatura.

Tabela 1 – Influência dos aditivos nas propriedades do banho.

	Solubilidade Al_2O_3	Condutividade elétrica	Densidade	Viscosidade	Temperatura de fusão do banho	Solubilidade do Al	Tensão superficial	Pressão de vapor
CaF_2	-	-	+	+	-	-	+	-
AlF_3	-	-	-	-	-	-	-	+
LiF	-	+	-	-	-	-	+	-
MgF_2	-	-	+	+	-	-	+	-
Al_2O_3	-	-	-	+	-	-	+	-
Temperatura	+	+	-	-		+	-	+

3.9. Efeito anódico

O efeito anódico (E.A) é um fenômeno que ocorre quando a concentração de alumina decresce para valores inferiores a 2%. Nesta situação, a formação dos gases na região de contato anodo-banho é alterada, com mudança da composição gasosa, aumentando significativamente a quantidade percentual de tetrafluorometano CF_4 (3 para 25%). Esta maior geração de gases ocasiona a formação de bolhas maiores, que dificultam a passagem da corrente elétrica e consequentemente aumentam a tensão da cuba (HAUPIN et al., 1983). A Figura 11 mostra o comportamento da tensão da cuba de acordo com a concentração de alumina no banho (JESSEN, 2008).

Figura 11 - Comportamento da Tensão de acordo com variação da concentração de alumina.

Fonte: Adaptado de: JESSEN (2008).

A condição de efeito anódico dentro do processo de operação é considerada anormal, porém para os casos de tecnologia Soderberg, para se evitar uma supersaturação de alumina no banho ao longo do tempo e verificar se o forno está com a marcha operacional em condições normais, adota-se uma estratégia de provocar um efeito anódico por cuba a cada 3 dias. Em condições de operação dotadas de alimentadores pontuais (*point feeding*), consegue-se obter um melhor controle de adição de alumina no banho pois as adições ocorrem de forma pontual e programada de acordo com a resistência do banho determinada por computadores de processo.

Apesar de provocados em intervalos programados, os efeitos anódicos são indesejados durante o processo pois além de reduzirem a eficiência de corrente das cubas, aumentam o consumo de energia devido ao aumento de tensão e aumentam também a geração de gases provocadores do efeito estufa (CF_4) (HAUPIN et al., 1983).

3.10. Temperatura de operação e *superheat* (ΔT)

A temperatura de operação é um dos fatores mais importantes no processo de obtenção de alumínio e seu controle é fundamental para garantir a eficiência de corrente, solubilidade da alumina no banho, e consumos de energia e pasta anódica (DEWING, 1991).

Em processos industriais, buscam-se aditivos que reduzem a temperatura de fusão do eletrólito, o que é considerado vantajoso desde que se possa abaixar a temperatura de operação e consequentemente aumentar a eficiência de corrente (DEWING, 1991; KUSCHEL, G.I.; WELTH, 1994) do processo devido a menor solubilidade e difusibilidade do metal no banho, aumento também da tensão interfacial e viscosidade do banho, contribuindo para reduzir a taxa de reoxidação do metal (HAUPIN et al., 1987; THONSTAD et al., 1988). Algumas fábricas mostram um ganho de aproximadamente 1% na eficiência de corrente com um abaixamento de temperatura de 5°C (SILVA,1997).

A temperatura do banho e do metal é função da composição do eletrólito e do balanço térmico. Tradicionalmente a temperatura de operação de uma célula é representada pela equação 12 (VERKSTREKEN; 1997).

$$T = T_{\text{fusão}} + \Delta T, \text{ sendo } \Delta T > 0 \quad (12)$$

Onde,

$T_{\text{fusão}}$ = a temperatura de fusão do eletrólito;

ΔT = temperatura acima do ponto de fusão no qual o eletrólito trabalha.

O ΔT , também chamado de *superheat* é dependente da entrada de energia no sistema e do desenho da célula. Normalmente, fornos com alimentação lateral operam com um ΔT em torno de 10 a 15°C (SOLHEIM et al., 1995), enquanto fornos com alimentação pontual central, (*point feeding*) operam com ΔT em torno de 5°C (SILVA,1997).

A mudança da composição do eletrólito com o objetivo de abaixar a temperatura deve ser muito bem acompanhada, pois poderá acarretar um excesso de lombo (eletrólito solidificado na parede dos fornos devido as trocas térmicas) e lama, deteriorando a distribuição de corrente catódica, podendo a eficiência de corrente (VERSTREKEN, 1997), por esta razão, decrescer mais que o aumento obtido pelo abaixamento da temperatura. Devido à sensibilidade enfrentada pelo processo é de extrema importância o bom controle da temperatura ao longo do tempo. Assim se fazem necessários a garantia de um bom aquecimento da alumina antes da entrada na cuba e também a quantidade de alumina adicionada. Segundo

Weltch (2007), a energia requerida no processo de dissolução da alumina varia em uma entalpia em torno de $\Delta H_{\text{dissolução}} = 106$ a $130 \text{ kJ/mol Al}_2\text{O}_3$ e entre 90 a $112 \text{ kJ/mol Al}_2\text{O}_3$ para o processo de aquecimento da alumina até a temperatura de dissolução. A soma das energias requeridas no processo pode reduzir a temperatura do eletrólito em até 15°C dependendo da quantidade adicionada e temperatura inicial da alumina. Por este motivo é muito importante um bom controle de adição de alumina no banho.

3.11. Alumina

A matéria-prima principal, fonte do alumínio no processo e objeto chave em nosso estudo é o óxido de alumínio, ou como é chamada, alumina. A alumina é um material cerâmico de cor branca, com um alto ponto de fusão cerca de 2054°C , baixa condutibilidade elétrica, densidade de $3,8 \text{ g/cm}^3$ e alta capacidade abrasiva.

O processo de fabricação da alumina é denominado processo Bayer, seu fluxo pode ser visualizado na Figura 12. A bauxita ao chegar na refinaria é beneficiada e preparada para a primeira etapa de refino, a digestão. Após a digestão um licor rico em hidrato é produzido e direcionado a precipitação. A etapa de precipitação tem por objetivo retirar o hidrato do licor produzindo o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A última etapa do processo é a calcinação, onde o hidrato será aquecido para liberação da água ligada em sua estrutura e resulta na alumina, Al_2O_3 (SILVA, 1997).

Figura 12- Processo Bayer para a produção de alumina.

Fonte: Adaptado de: SILVA (1997).

Existem dois tipos de alumina trabalhados em reduções eletrolíticas, alumina primária e alumina enriquecida, ilustrados na Figura 13. Ambas possuem a mesma fonte, portanto, a princípio, possuem as mesmas propriedades. O que difere a alumina fresca da enriquecida é que a segunda foi utilizada para lavar os gases de exaustão dos fornos de redução, possuindo então um enriquecimento de elementos químicos.

A alumina enriquecida pode, e deve ser utilizada no processo de redução, pois dessa forma pode recircular no processo o material emitido dos fornos. A utilização dessa alumina, rica em fluoretos, proporciona uma grande redução de custo ao processo, pois o consumo desses elementos fica reduzido.

Figura 13- Fotografia de uma amostra da alumina fresca e uma alumina enriquecida.

Fonte: Votorantim CBA

3.11.1. Propriedades físicas da alumina

Como todo material, a alumina possui propriedades características. A variação de cada propriedade impacta de forma distinta nos resultados de uma célula de redução. Uma descrição dos impactos e as propriedades relevantes para o presente estudo serão apresentadas a seguir:

3.11.2. Superfície específica (SSA)

A superfície específica das partículas de alumina, também conhecida como SSA, nada mais é do que sua área superficial dividida por unidade de massa. A SSA é definida na síntese da alumina e definida por outras propriedades como tamanho das partículas, formação cristalográfica e morfologia dos grãos. Para uso em células de redução a literatura sugere como especificação um valor entre 20 e 100 m²/g. Algumas unidades de produção de alumínio primário adotam valores mais baixos e faixas mais estreitas, na tentativa de melhorar seus resultados operacionais.

Wang (2009) aponta um aumento da taxa de dissolução (g/s) para um acréscimo na SSA. De forma semelhante a adsorção de fluoreto tanto pelo sistema de tratamento de gases a seco quanto pela crosta de alumina depende intimamente da SSA. Quanto maior a SSA, maior será a retenção de flúor adsorvido superficialmente na alumina. Este efeito *Scrubbing* é particularmente importante para

o funcionamento da lavagem a seco, para a redução do consumo de fluoreto e para o controle ambiental (emissões) (SILVA, 1997).

3.11.3. Perdas por Ignição (*lost on ignition* - LOI)

Propriedade semelhante à perda por calcinação, também conhecida como LOI, corresponde a quantidade de água absorvida pela alumina, tanto ligada quimicamente quanto fisicamente. Dessa forma a análise é feita em duas faixas de temperatura: na primeira utiliza-se temperatura até 300°C eliminando a água fisicamente ligada e na segunda, com temperatura entre 300 e 1100°C elimina-se a água quimicamente absorvida. Os valores trabalhados nas indústrias variam entre 0.3 e 1,5%, sendo indicados para uma boa operação de redução, uma vez que essa propriedade tem grande impacto em alguns parâmetros de processo, como por exemplo o consumo de fluoreto de alumínio.

Esta propriedade está diretamente relacionada com a temperatura de calcinação, quanto maior a temperatura maior será a eliminação da água de hidratação. O contraponto desta elevada temperatura é a redução da superfície específica que influencia de forma negativa no processo de dissolução da alumina no banho. (Archer, 1986).

3.11.4. Formação Cristalográfica

A formação cristalina afeta de forma significativa as propriedades da alumina. Estudos revelam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para as aluminas calcinadas, livres de água: fases alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi. Cada uma dessas aluminas possui características distintas e impactam no processo de redução de forma diferenciada.

A fase mais comum e termodinamicamente estável é a alfa-alumina. Outras fases metaestáveis também são comuns à temperatura ambiente, são as chamadas aluminas de transição e são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície. A estrutura de transição mais trabalhada é a gama-alumina, material mais reativo que a alfa-alumina (Castro, 2005).

A quantidade de alfa-alumina (α) e gama-alumina (δ) em uma amostra é definida pelas condições de calcinação, calcinações mais severas tendem a formar mais alfa-alumina (WANG, 2009).

Classificadas de acordo com a quantidade de suas fases as aluminas calcinadas podem ser de dois tipos: Sandy ou Fluory. A Sandy possui teor mais alto de gama-alumina, percentual Alfa (α) inferior a 30% e a Fluory teor mais alto de alfa-alumina $\alpha > 80\%$. No processo de redução possuem características diferentes no que diz respeito à taxa de dissolução, encrostamento e absorção de emissões (SILVA,1997).

3.11.5. Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica é o tamanho das partículas de alumina, como em uma amostra existem partículas de diferentes tamanhos, além de conhecer o tamanho das partículas é necessário saber como esses tamanhos estão distribuídos.

É uma propriedade extremamente importante para a operação do forno de redução, pois impacta em diversos parâmetros como: Tratamento dos gases, dissolução, encrostamento, perdas mecânicas de material, formação de lama e segregação.

De acordo com Lacerda (1987), especificou-se, de trabalhar com uma fração de até 2% para materiais acima de 100 mesh, no máximo 10% para materiais abaixo de 325mesh e o restante distribuído entre essas dimensões.

A presença de partículas mais grossas prejudica o processo de dissolução favorecendo a formação de lama, esta menor solubilidade das partículas grossas acontece devido a dependência da transferência de massa sólido – líquido para o processo de dissolução ocorrer. Quanto maior a área de interface, mais rápida será sua taxa de transferência para o banho (SILVA,1997).

É necessária atenção operacional à condição de transporte e estocagem do material, pois a ocorrência de finos de alumina pode ser potencializada pelo fenômeno da segregação, onde as partículas finas tendem a se juntar durante essas operações.

3.11.6. Índice de Atrito

Pode-se definir essa propriedade com o a fragilidade do material ou com o sua tendência a deterioração. Está relacionada principalmente com a morfologia dos cristais da alumina.

Especifica-se um valor de no máximo 30% de índice de abrasão, assim não haverá uma quebra tão significativa das partículas durante transporte e estocagem. Um valor elevado pode significar alumina muito fina para o processo resultando em algumas implicações para o processo produtivo como: dificuldade de selagem da cuba, dificuldade de controle de efeito anódico, excesso de emissões de particulado (ADAMIAN, 2002).

3.11.7. Densidade

A densidade, massa de alumina por unidade de volume, tem sua principal importância para formação de lama e para o encrostamento. A densidade pode ser calculada de duas formas, na forma empacotada, onde a amostra é submetida a vibração para acomodação das partículas, e na forma livre, sem vibração. O ideal é que a alumina possua quando livre entre 0,88 e 1,1 g/cm³ e quando empacotada de 0,95 a 1,3 g/cm³.

Partículas de alumina muito densas favorecem a formação de lama nas cubas (SILVA,1997).

3.12. Características químicas da alumina

A composição química da alumina é definida pelas características do seu processo de síntese e pelas propriedades do minério utilizado. Alguns compostos entram no sistema junto à bauxita e não são retirados durante o processamento, outros são incorporados durante as atividades de produção da alumina. Os principais elementos e compostos químicos encontrados na alumina estão relacionados na Tabela 2.

Tabela 2 - Faixa de especificação da composição química da alumina

Elemento	Faixa de especificação (%)
Na ₂ O	0,30 – 0,70
SiO ₂	0,025 máx
Fe ₂ O ₃	0,030 máx
CaO	0,060 máx
P ₂ O ₅	0,001 máx
CuO	0,010 máx

Fonte: Especificação de processo CBA

Uma análise química altamente precisa encontra mais elementos e compostos do que o citado, porém no presente trabalho apenas esses serão discutidos.

3.13. A influência das características da alumina no processo de redução

3.13.1. Dissolução

Pode-se considerar o eletrólito, no caso o banho de criolita fundida, o objeto central do processo de produção do alumínio primário, pois nele tudo se encontra e é onde a principal reação, a de redução da alumina, acontece.

Para que a alumina seja reduzida, ela necessita estar dissolvida no banho eletrolítico e, para isso ocorrer, ela precisa de passar pelas etapas de pré-aquecimento, a alumina precisa de sair da temperatura da crosta e atingir a temperatura de dissolução (temperatura do eletrólito, aproximadamente 958°C), transferência de calor do eletrólito para ela e, também, pelo processo endotérmico de dissolução da alumina (WELTCH, 2007). Portanto, fatores referentes à dissolução são importantes.

3.13.2. Cinética de dissolução

A cinética de dissolução é a velocidade com que a alumina alimentada é dissolvida no banho eletrolítico. Essa propriedade é função de vários fatores entre os quais: as condições e características do eletrólito (química de banho e temperatura), as características da alumina e do gradiente de concentração de alumina no eletrólito. Na sequência, seguem algumas características do banho e as propriedades da alumina que influenciam na cinética de dissolução (WELTCH, 2007).

3.13.3. Acidez do banho eletrolítico

A velocidade em que a alumina dissolve no banho eletrolítico é sensível à acidez e o aumento do fluoreto de alumínio reduz a facilidade de dissolução, conforme a Figura 14. Segundo GUPTA et.al., 2002, o processo termodinâmico de dissolução da alumina resulta em estruturas complexas intermediárias de acordo com as reações representadas pelas equações 13, 14 e 15, onde em banhos mais

ácidos ocorre predominância do soluto $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{OF}_6$ e em eletrólitos menos ácidos existe a predominância do soluto $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_2\text{F}_4$ que consequentemente aumenta a solubilidade da alumina no banho. Outra parte dessa influência é devido à queda de temperatura provocada pelo aumento da acidez, ao reduzir a temperatura do eletrólito a cinética de dissolução da alumina também é reduzida. É importante lembrar que ao aumentar a temperatura a dissolução da alumina é favorecida, porém a oxidação do alumínio metálico também aumenta reduzindo a eficiência de corrente (CASTRO, 2005).

Figura 14 - Variação da velocidade de dissolução com a acidez do banho eletrolítico.

Fonte: Adaptado de: CASTRO (2005).

3.13.4. Agitação do banho eletrolítico

Uma outra influência provocada pela condição do eletrólito está relacionada ao campo magnético, que influencia fortemente no processo de dissolução. A passagem de corrente elétrica provoca um campo magnético no forno, essa causa um efeito de agitação no banho eletrolítico e no metal produzido. A agitação aumenta

o transporte de massa aumentando a velocidade de dissolução (SEVERO e GUSBERTI, 2015).

3.13.5. Superfície específica

Um dos mais importantes parâmetros que afeta a taxa de dissolução, agora se referindo às características da matéria-prima, é a superfície de contato entre os cristais de alumina e o material do eletrólito, a qual está diretamente relacionada com granulometria, características de molhabilidade e formação cristalográfica da alumina.

Quanto maior a superfície específica das partículas maior será a taxa de dissolução, como mostra a Figura 15. No estudo que resultou a Figura 15 houve um aumento de 6,0% na taxa de dissolução para um acréscimo de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ na superfície específica (Keller, 1984).

Devido à tensão interfacial alumina-banho, as partículas adicionadas não afundam imediatamente havendo tempo suficiente para que cada partícula seja “molhada” pelo banho. Assim, mais área superficial significa maior tensão interfacial permitindo a formação de uma camada de alumina na interface metal-banho sem que as partículas de alumina afundem (Keller, 1984). Esse efeito também melhora as condições de troca de calor e massa promovendo a dissolução.

Figura 15- Correlação da cinética de dissolução com a superfície específica da alumina para alimentação rápida e lenta.

Fonte: Adaptado de: KELLER (1984).

3.13.6. Distribuição granulométrica

Na questão granulometria deve-se ter um fino cuidado, pois a predominância de partículas grosseiras causa uma tendência à formação de lama, pois dessa forma as partículas ganham velocidade de sedimentação chegando ao fundo do forno sem se dissolver, além disso, grãos grosseiros significam menor SSA, portanto, pior condição de transporte de massa. E, por outro lado, partículas finas podem ter dificuldade de afundarem.

3.13.7. Formação cristalográfica

Quanto maior o percentual de alumina α , pior a taxa de dissolução da alumina no eletrólito, já que alumina δ tem maior taxa de dissolução que a alumina α (WANG, 2009; TOWNSEND e BOXALL, 1984). Esta diferença se deve basicamente às diferentes entalpias de dissolução à temperatura do banho: 27,5 para α e 26,2 Kcal/mol para δ (SILVA, 1997).

3.13.8. Perdas por ignição

A perda por ignição completa a lista das propriedades que impactam na dissolução. A alumina com maior LOI tem dissolução mais rápida porque tem calor

de formação (entalpia) ligeiramente menor, possibilitando maior interação alumina-banho. A formação de grande turbulência localizada, resultante da vaporização da umidade contida, acelera a dispersão das partículas de alumina melhorando sua dissolução.

Uma correlação mostrada na Figura 16 mostra que a cada incremento de 0,1% no LOI corresponde a uma melhoria em 4,0% na dissolução da alumina (MAEDA et al., 1985).

Figura 16- Correlação entre a cinética de dissolução e perdas por ignição rápida e lenta.

Fonte: Adaptado de: MAEDA et al. (1985).

Vale lembrar que alto LOI significa água na alumina, essa água irá formar fluoreto de hidrogênio (HF) que será exaurido do forno. Esse composto significa maior consumo de fluoreto e maior quantidade de gases emitidos (SILVA, 1997).

3.14. O processo de dissolução

O processo de dissolução é controlado por três mecanismos distintos: transferência de calor, transferência de massa e reação química lenta (ANDRADE, 1990; HAVERKAMP, WELCH, 1998; SILVA, 1997; ZHAN et al., 2015).

Transferência de calor controla as etapas iniciais que envolvem a solidificação e a fusão do banho que, no estado líquido, encapsula os grãos de alumina. Da transferência de massa depende a difusão das partículas de alumina no eletrólito buscando homogeneizar o gradiente de concentração até a saturação. Por reações químicas, há ruptura da água de cristalização da alumina e a formação de espécies

e complexos em solução como parte do processo de dissolução (FRANKE et al., 1987).

Devido aos diferentes tipos de partículas de alumina, ao superaquecimento do banho e à temperatura inicial de adição da alumina, a taxa de dissolução não ocorre de uma maneira linear, pois as partículas mais finas, com maior área superficial (20-200 μ m) conseguem se dispersar no banho e se dissolvem praticamente de imediato, sendo controladas por transferência de massa e a outra parte da alumina adicionada ao entrar em contato com o banho, formará aglomerados devido à solidificação deste, assim reduzindo o tempo de dissolução da alumina. A formação destes aglomerados reduz significativamente a área de contato das partículas fazendo-se necessário uma elevada demanda energética do banho para dissolução ocorrer e conseqüentemente tornando este processo controlado por transferência de calor (ZHAN et al., 2015). Assim podemos dizer que o processo de dissolução é uma combinação de transferência de calor e transferência de massa (HAVERKAMP, WELCH, 1998).

Dividindo o processo de dissolução em etapas tem-se:

a) A alumina atinge a superfície do banho que a envolve e solidificou-se formando uma crosta ao redor da alumina. Após instantes de tempo, a crosta formada volta a fundir, devido ao calor recebido. Caso não exista energia suficiente para refundir a crosta de banho eletrolítico esta permanecerá e a alumina envolvida não será reduzida, ela irá sedimentar e se transformará em lama no fundo da cuba (ANDRADE, 1990). Nos casos onde se tem uma maior quantidade de adição de alumina, a quantidade de material aglomerado e sedimentado aumenta favorecendo ainda mais a formação de lama. Em regimes de alimentação lateral em batelada, deve-se ter o melhor controle de alimentação possível para evitar este fenômeno (SILVA, 1997). Estudos estimam uma redução da temperatura que poderá e até 15°C para um aumento de 1% na concentração de alumina (WELTCH, 2007).

b) Após fusão da crosta, a partícula de alumina ganhará calor e durante o aquecimento ocorrerá modificações na estrutura cristalina do material, a alumina passará de sua forma alotrópica γ para uma nova fase α . Simultaneamente ocorre sinterização das partículas. Na sinterização poderá ocorrer a formação de

aglomerados maiores que tenderão a sedimentar com maior velocidade (ANDRADE, 1990).

O processo de dissolução começa assim que a alumina é exposta ao banho. A dissolução envolve forte interação com o meio eletrolítico. A taxa de dissolução global dependerá da superfície exposta e, por conseguinte, do tamanho das partículas (ANDRADE, 1990).

3.15. Alumina não dissolvida

O material não dissolvido no banho fica presente na forma precipitada. Quando a quantidade precipitada atinge certo limite, a alumina começa a sedimentar em direção ao fundo da célula e ocorre a formação de lama.

A lama é uma mistura viscosa formada por alumina e banho eletrolítico, possui cerca de 40% de Al_2O_3 e o restante predominantemente de banho criolítico com acidez mais baixa do que a do banho que a originou (THONASTAD et al., 1972; GEAY et al., 2013).

Esse fenômeno implica graves problemas à cuba, como: resistência a passagem da corrente pelo catodo e consequentemente aumento da perda de energia pelo catodo que eleva a voltagem de operação da célula, tendo como consequência o aumento do consumo de energia elétrica e diminuição do volume útil da cuba (GEAY et al., 2013; WELTCH, 2007).

Como a resistência da célula aumenta, uma compensação de voltagem tentará ser feita diminuindo a distância entre o anodo e o catodo (ACD), utilizando o recurso de movimentação do anodo. Esse recurso utilizado preserva o consumo de energia, mas reduz a eficiência de corrente (SILVA, 1997).

Dependendo do estágio do material depositado no fundo da cuba, pode-se tentar uma operação especial de dissolução desse material ou de remoção mecânica, uma atividade com alto potencial de risco. Em um estágio mais avançado, esse material aluminoso pode se transformar no chamado “cascão”, uma casca dura fixa no fundo do forno (SILVA, 1997). Caso o forno perca muito volume útil ou sua voltagem aumente muito, ele deixa de ser lucrativo e deve ser desligado.

A taxa de sedimentação das partículas de alumina pode ser estimada pela lei de Stokes, equação 16, assumindo fluxo laminar e não interação entre as partículas.

A equação 16 mostra a que a velocidade de sedimentação é diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro da partícula.

$$V_s = \left(\frac{(g(\rho_p - \rho_f))D^2}{18\eta} \right) \quad (16)$$

Para evitar a formação de lama, as partículas devem se dissolver no banho antes da sua sedimentação, ou seja, o tempo de dissolução deve ser menor que o tempo de sedimentação.

O inconveniente das lamas nos fornos de redução em processos industriais pode ser reduzido com uma boa prática de alimentação evitando a quantidade excessiva de alumina no banho.

3.16. Alimentação dos fornos

Uma boa prática de alimentação dos fornos é necessária para que se evite a superalimentação. O forno deve operar com a menor quantidade de alumina possível, uma vez que a quantidade mínima de alumina que se pode trabalhar é muito maior que a quantidade de elétrons.

A alumina causa aumento da resistividade do eletrólito, assim quanto mais alumina tiver contido no banho, maior será a voltagem da célula, para uma distância entre o anodo e o catodo constante.

A distribuição granulométrica das partículas de alumina é importante quando relacionada com a alimentação dos fornos. Quando há o aumento da quantidade de materiais finos na alumina, passando pela peneira de 325 mesh, é observada uma maior perda de alumina para o meio ambiente, dessa forma a quantidade de alumina adicionada nos fornos fica reduzida e uma subalimentação é observada. Quando fina, a alumina pode sobrenadar no eletrólito e deixar de sedimentar prejudicando a absorção de alumina pelo banho, intensificando a ocorrência de subalimentação. Esse problema reduz a eficiência de corrente e capacidade de produção dos fornos (SILVA, 1997).

3.17. Modo de adição

A alimentação rápida favorece a formação de crosta que, na alimentação (quebra), flutua momentaneamente para só então afundar vagarosamente. A taxa de

dissolução é maior neste caso do que quando a alimentação se faz de maneira vagarosa, quando a alumina adicionada precipita imediatamente sem que haja a formação de crosta intermediária (MAEDA et al., 1985).

Dependendo da forma de adição, quando a alimentação se dá através da área extensa e de maneira dispersa, ocorre rápida dissolução inicial permanecendo ainda alguma alumina flutuando (BAGSHAW et al., 1985)

A deposição se dá a diferentes velocidades tendendo as partículas a penetrar diferentemente no eletrólito.

3.18. Quantidade de alumina adicionada

A taxa de dissolução diminui com o aumento de concentração da alumina no banho, ou seja: a medida em que o banho vai se saturando em alumina, torna-se cada vez mais difícil a dissolução de maior quantidade de alumina. Além disso, o aumento da concentração de alumina no banho durante a quebra é acompanhado de queda da temperatura, o que prejudica ainda mais a dissolução e favorece a formação de lama no fundo da célula sempre que se fizer adição em excesso (BAGSHAW et al., 1985).

3.19. Encrostamento

O encrostamento é um fenômeno que resulta da interação da alumina com o banho eletrolítico ou do congelamento do eletrólito resultando em uma crosta no forno, indicada na Figura 17. Uma das principais importâncias da crosta está relacionada às perdas térmicas dos fornos, estudos mostram que a área protegida pela crosta é responsável pela emissão de 10% da energia total emitida pelo forno na forma de calor.

Figura 17 - Esquema de lustração da célula de redução contendo a crosta.

Fonte: Votorantim CBA.

Um indicador importante relacionado à crosta é sua condutividade térmica, pois influencia fortemente no isolamento térmico. Esse indicador é facilmente correlacionado com a densidade da crosta, que além de influenciar na condutibilidade térmica, indica resistência mecânica.

Tanto a condutibilidade térmica quanto a resistência da crosta são função de sua densidade que, por sua vez, é função da proporção alumina-banho na composição do produto de encrostamento (JOHNSON e RICHARDS, 1983).

O encrostamento começa com o resfriamento e solidificação inicial do banho quando entra em contato com as partículas de alumina, as quais possuem uma temperatura inferior à do banho que é em torno de 958°C. Quanto maior a diferença de temperaturas entre alumina e banho maior o efeito.

A sequência é a interação entre os materiais desenvolvendo a crosta, que ganha resistência com o crescimento subsequente de pontes de ligação de alumina α resultantes da transformação cristalográfica gama-alfa da alumina, transformação catalisada pela ação mineralizante dos fluoretos (CASTRO, 2005). Essa reação é termodinamicamente favorecida pela energia livre de Gibbs, $\Delta G^0 = -0,78$ kcal/mol (TOWSEND e BOXALL, 1984; SILVA, 1997).

Valores elevados de SSA resultam em crostas super-resistentes e formadas com maior velocidade. É importante ressaltar que crostas excessivamente duras dificultam a operação do forno, pois é necessário quebrar a crosta durante algumas

atividades como alimentação de alumina e retirada de metal. Com um valor menor que $90 \text{ m}^2/\text{g}$ evita-se esse problema (ANDRADE, 1990; SILVA, 1997).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Condição de operação das cubas da CBA

Atualmente, a Votorantim CBA apresenta um único projeto de cuba o qual é utilizado em todas as linhas em operação (Salas 1,2,4,5,6,7), onde a diferença principal entre as salas são os níveis de corrente elétrica em que elas operam (a maioria em torno de 130 kA) e a vida das cubas que podem variar de 1 a 3500 dias.

Os principais parâmetros de processo estabelecidos para o trabalho são: Temperatura de banho alvo de 958°C , excesso de fluoreto de alumínio (AlF_3 - acidez) alvo de 9,3%, percentual de fluoreto de cálcio (CaF_2) alvo de 5,5%.

O processo ocorre de forma contínua 24 horas por dia, sendo que a alimentação das cubas se dá por batelada em 2 diferentes tempos entre alimentações (quebras) 2:40 (duas horas e quarenta minutos) e 4 (horas) a depender da linha de fornos da CBA. São utilizados um carro quebra crostas (Rodão) para introduzir e misturar a alumina no banho, um carro alimentador dotado de um silo que faz a adição da alumina na crosta pré-formada após quebra com o Rodão fazendo a “selagem” da cuba e iniciando-se também o processo de pré-aquecimento da alumina recém adicionada na cuba. Esta permanece “trocando” calor com o sistema até a introdução no banho na próxima quebra.

Nesses regimes de alimentação em bateladas as cubas operam de forma contínua e o alumínio produzido que é depositado no fundo da cuba por possuir densidade superior à do banho eletrolítico é retirado uma vez por dia com o produção (corrida).

Dentro do processo de operação, em condições normais, uma vez a cada 3 dias é programado um efeito anódico para a cuba, sendo este um fenômeno que ocorre quando a concentração de alumina decresce para valores inferiores a 2% onde a formação dos gases na região de contato anodo banho mudam de composição aumentando significativamente as quantidades percentuais de CF_4 (3 para 25%) que possuem de bolhas maiores e dificultam a passagem da corrente elétrica e, conseqüentemente, aumentam a tensão da cuba.

4.2. Metodologia

Como o objetivo do trabalho é identificar o comportamento da concentração de alumina no banho ao longo do tempo dentro do intervalo de alimentação e correlacionar com fatores que influenciam no processo de dissolução, foram coletadas 22 amostras de banho eletrolítico, divididas em três cubas em operação normal, em Salas Fornos diferentes, assim avaliando 2 formas diferentes de alimentação em batelada: 2:40 por 2:40 e 4:00 por 4:00 horas, onde através da concentração de oxigênio no banho detectada pelo LECO, estimou-se a concentração de alumina contida no mesmo ao longo do tempo (considerou-se que 100% do oxigênio pertencia a alumina). Na mesma oportunidade, conseguiu-se avaliar o comportamento de uma cuba que entrou na condição de efeito anódico em uma alimentação de 2 horas e 40 minutos.

Devido aos diferentes níveis de corrente em operação e ao intervalo de alimentação utilizado, tem-se diferentes quantidades de alumina adicionadas nos testes em avaliação, a Tabela 3 mostra um resumo geral das principais condições de trabalho.

Tabela 3 - Condições de operação das cubas teste.

Cuba	739	1632	2015
Intervalo de alimentação (horas)	2:40x2:40	4:00x4:00	2:40x2:40
Quantidade alimentada (kg)	180	300	190
Corrente de operação (kA)	128	129,5	129
%AlF ₃ (alvo) (%)	9,3	9,3	9,3
%CaF ₂ (alvo) (%)	5,5	5,5	5,5
Temperatura (alvo) (° C)	958	958	958
Produção (kg/dia)	920	930	930

4.3. Amostragem do Banho

A coleta das amostras de banho, foram pré-fixadas de acordo com o tempo para avaliar-se a variação da concentração de alumina no banho de acordo com a Tabela 4, que mostra a quantidade de amostras no determinado instante.

Tabela 4 - Quantidade de amostras de acordo com o intervalo de tempo de alimentação.

Condição	Intervalo de Quebra	
	02:40	04:00
Pré-quebra	2	1
15min após	3	1
30min após	3	1
60min após	3	1
120min após	2	1
150min após	2	1
E.A	1	0

Para a coleta das 22 amostras, procurou-se cubas em estado mais semelhante possível aos padrões normais desejados de processo, temperatura de 958°C, 9,3% de AlF_3 e 5,5% de CaF_2 .

A forma de coleta, foi de acordo com o procedimento padrão de amostragem de banho, feito pela equipe especializada de processo onde inicialmente faz um aquecimento conforme mostra a Figura 18 (a) de uma pinça de amostragem (Figura 18 (b) para evitar choques térmicos e consequentemente riscos de segurança.

Figura 18 – (a) Aquecimento da pinça (b) pinça de amostragem.

Fonte: Arquivo próprio Votorantim CBA.

Neste caso, após o furo da costa esperou-se aproximadamente 5 minutos para evitar que a alumina da crosta rompida influenciasse na concentração do banho no momento da coleta da amostra.

Em sequência, foi feita a raspagem da alumina da crosta existente para fazer o furo de acesso ao banho eletrolítico, conforme Figura 19 (a), foi introduzida a pinça

no banho e coletada a amostra de acordo com a Figura 19 (b), finalmente esperou-se resfriar a amostra coletada para análise laboratorial.

Figura 19 - (a) Furo de acesso ao banho eletrolítico (b) amostra de banho coletada.

Fonte: Arquivo próprio Votorantim CBA.

Após resfriamento, as amostras foram enviadas para análise no laboratório da UFSCAR por meio do LECO Analyser® que é um equipamento laboratorial utilizado para caracterização de amostras, onde, de acordo com um padrão pré-estabelecido, consegue-se obter os percentuais de alguns determinados elementos presentes na amostra. No presente trabalho, o elemento identificado foi o oxigênio.

A preparação das amostras foi simples, utilizando apenas a separação em pequenos pedaços por se tratar de um material cerâmico não necessitando de tratamento de superfície específico. O padrão utilizado para a calibração e verificação do equipamento foi o LECO 502-201 Lot 0298-9, com teor certificado de oxigênio de 0,305 % mais ou menos 0,006%, sendo que o padrão tem massa de aproximadamente 0,1g. Para a realização dos ensaios o método foi adaptado utilizando uma massa de 0,02g para as amostras, para que as mesmas ficassem dentro da curva de calibração com um resultado confiável de até 3% de oxigênio. Para cada ensaio são necessárias pelo menos duas queimas das amostras e a variação aceita para altos teores de oxigênio é de até 10%.

4.4. Amostragem da temperatura

Como a amostragem da temperatura é mais simples e pode ser feita internamente pela mesma equipe especializada de processo da CBA sem custos adicionais, realizou-se uma amostragem maior ao longo do tempo nos 2 diferentes

tipos de alimentação com o intuito de entender melhor o comportamento entre os ciclos, sendo 11 cubas para alimentação de 4 em 4 horas e 22 cubas para alimentação de 2:40 e 2:40 horas nos intervalos de tempo de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Quantidade de amostras de acordo com o intervalo de quebra.

Condição	Intervalo de quebra	
	02:40	04:00
Pré-quebra	22	11
Quebra	22	11
15min após	22	11
30min após	22	11
60min após	22	11
90min após	22	11
120min após	22	11
150min após	22	11
180min após		11
210min após		11
240min após		11

Definidos os intervalos de quebra, iniciou-se o processo de amostragem, onde é feito um furo na crosta da cuba e introduzido no banho um termopar do tipo K a uma altura de mais ou menos 9 cm (Figura 20) até a estabilização da temperatura. Após estabilização, a temperatura foi anotada em um banco de dados para avaliação no presente trabalho.

Figura 22 – Pontos de sondagem da cuba.

Fonte: Arquivo próprio da Votorantim CBA.

4.6. Caracterização da lama

Foram retiradas duas amostras de lama em diferentes situações, a primeira uma amostra sólida retirada de uma cuba desligada e resfriada naturalmente e a segunda retirada após remoção mecânica (raspagem) do fundo da cuba, resfriada naturalmente também.

A caracterização foi feita por Difração de Raio X, onde a amostra passou por um processo de moagem em uma panela revestida de carbeto de tungstênio conforme a Figura 23 (a) e, na sequência, prensada em um suporte manual para análise de difração, mostrado na Figura 23 (b).

Figura 23 - (a) Painel de moagem revestida com carbeto de tungstênio (b) amostra prensada em suporte manual.

Fonte: Arquivo próprio Votorantim CBA.

A Difração de Raios-X seguiu a seguinte metodologia: primeiramente foi retirado um difratograma da amostra no Difratômetro de Raios-X - DRX (equipamento Cubix Pró). Realizada a determinação de picos, intensidades, posições, e comparado com um banco de dados de compostos puros, utilizando o software XPert HighScore Plus (pelo método de Rietveld). O software busca no banco de dados um conjunto de 400 compostos que mais se ajustam ao difratograma em análise e assim classificadas levando em consideração as ponderações: Probabilidades (padrão versus amostra), intensidade correspondente, porcentagem de linhas coincidentes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Concentração no tempo

Antes de iniciar os comentários e análises dos resultados é importante destacar que os testes foram feitos em ambiente industrial (nas linhas de redução eletrolíticas da CBA) onde conseqüentemente tem-se maiores variações quando comparadas aos ensaios em laboratórios devido às interferências inerentes ao processo.

Iniciando-se pelos resultados do percentual da concentração de alumina dissolvida no banho, após recebimento dos resultados do laboratório da UFSCAR (Tabela 6), estimou-se a concentração de alumina no banho considerando que todo

oxigênio contido na amostra correspondia a molécula de alumina, assim obtendo os seguintes resultados.

Tabela 6 - Resultados da concentração do oxigênio e alumina no banho.

Cuba	Condição	NºAmostra	Oxigênio (%)	Alumina (%)
739 (2:40 h)	Pré Quebra	1	1,05	2,23
	15min após quebra	2	0,93	1,98
	30min após quebra	3	0,97	2,06
	Efeito anódico	4	0,83	1,76
	15min após quebra	5	1,16	2,47
	30min após quebra	6	1,47	3,12
	60min após quebra	7	1,29	2,74
	90min após quebra	8	1,32	2,81
	120min após quebra	9	1,14	2,42
	150min após quebra	10	1,04	2,21
1632 (4:00 h)	Pré Quebra	1	1,6	3,40
	15min após quebra	2	1,4	2,98
	30min após quebra	3	1,81	3,85
	60min após quebra	4	1,91	4,06
	120min após quebra	5	1,61	3,42
	150min após quebra	6	1,47	3,12
2015 (2:40)	180min após quebra	7	1,56	3,32
	Pré Quebra	1	1,78	3,78
	15min após quebra	2	1,44	3,06
	30min após quebra	3	1,69	3,59
	60min após quebra	4	1,62	3,44
	120min após quebra	5	1,41	3,00
	150min após quebra	6	1,73	3,68

De posse dos resultados, fez-se a plotagem em gráficos de concentração de alumina no tempo para avaliação do comportamento dentro dos diferentes intervalos de alimentação. A Figura 24 corresponde ao forno 739 com intervalo de alimentação

de 2:40 horas onde observou-se também o efeito anódico (E.A). As Figuras 25 e 26 correspondem as cubas 1632 e 2015 com intervalos alimentação de 4:00 e 2:40 horas respectivamente.

Figura 24 - Variação da concentração de alumina no banho de alimentação de 2:40h na cuba de 739.

Na Figura 24 (cuba 739) percebeu a condição de efeito anódico (E.A) na concentração de 1,76, que é coerente com (HAUPIN et al., 1983) que mostra que o E.A ocorre para concentrações de alumina no banho inferiores a 2,0%.

Figura 25 - Variação da concentração de alumina no banho de alimentação de 4:00h na cuba 1632.

Figura 26 - Variação da concentração de alumina no banho para alimentação de 2:40h na cuba 2015.

Avaliando as Figuras 24, 25 e 26 percebe-se que nos três casos, imediatamente após a quebra as concentrações de alumina no eletrólito se reduzem, fato que foi associado ao local da amostragem (lado oposto a alimentação), consequentemente é necessário um tempo para homogeneização da concentração do banho. Fazendo uma análise por tipo de alimentação foi percebido comportamento semelhante em ambos os casos, onde se tem uma redução da concentração de alumina nos primeiros 15 minutos após alimentação e em sequência é constatado uma elevação da concentração no caso de 2:40 horas até 30 minutos, 4:00 horas até 60 minutos e após esta subida a concentração decresce ao longo do tempo até a chegada da próxima alimentação. A diferença entre os tempos de elevação da concentração e redução dos mesmos para os dois tipos diferentes de alimentação foi atribuída a quantidade de alumina adicionada por tipo de alimentação, onde utilizou-se 180 kg para 2:40 horas na cuba 739, 300kg para 4:00 horas na cuba 1632 e 190kg para 2:40 na cuba 2015.

Para simplificar a avaliação, a Figura 27 a seguir mostra as comparações das concentrações em todos casos.

Figura 27 - Variação da concentração no tempo para as três cubas avaliadas.

Para a Figura 27 foi retirada a observação do efeito anódico e dividiu-se a curva de concentração da amostra da cuba 739 em 2 momentos distintos, antes 739 (antes) e depois 739(após) do efeito anódico. Assim consegue-se perceber de forma mais clara a redução da concentração em todos os casos após a quebra e a subida logo em sequência para após 30 minutos iniciar a queda da concentração para o regime de alimentação de 2:40 horas e 60 minutos para 4:00 horas.

De posse das informações de produção, alimentação e concentração no tempo, com o intuito de entender o comportamento da dissolução e descobrir a velocidade de dissolução dentro dos intervalos de tempo, foi feito o balanço de massa considerando um reator em batelada devido a forma de alimentação da cuba, onde considerou-se que durante a reação o reator não é carregado nem descarregado ($M_i - M_o = 0$). O desenvolvimento deste processo está descrito pelas equações 11, 12, 13 e 14.

$$M_{(Al_2O_3)i} - M_{(Al_2O_3)o} + G_{Al} = dM_{(Al_2O_3)}/dt \quad (11)$$

$$G_{Al} = dM_{(Al_2O_3)}/dt \quad (12)$$

$$M_{Al} = dM_{(Al_2O_3)}/dt \quad (13)$$

Sendo

$$M_{(Al_2O_3)} = M_{(Al_2O_3)p/prod} + M_{(Al_2O_3)dis} + M_{(Al_2O_3)N\ dis} \quad (14)$$

Onde:

M_{Al} = Massa de alumínio produzida no tempo

$M_{(Al_2O_3)i}$ = Massa de alumina inicial adicionada na alimentação

$M_{(Al_2O_3)o}$ = Massa de alumina final adicionada na alimentação

G_{Al} = Geração de alumínio

$M_{(Al_2O_3)}$ = Massa de alumina total adicionada na alimentação

$M_{(Al_2O_3)p/prod}$ = Massa de alumina utilizada para produzir no tempo

$M_{(Al_2O_3)dis}$ = Massa de alumina dissolvida no tempo

$M_{(Al_2O_3)N\ dis}$ = Massa de alumina não dissolvida no tempo

Para calcular a velocidade da reação de dissolução em quilogramas no tempo (V) considerou-se que seria o somatório da massa utilizada para produzir com a variação da concentração naquele determinado tempo, conforme equação 15. Foi considerado uma taxa de produção de alumínio constante, onde o resultado foi obtido através da produção diária das cubas dividida pela quantidade de minutos em um dia (1440 minutos) obtendo assim uma taxa de produção em kgAl/min.

$$V(kg/min)_{(t_1 - t_0)} = M_{(Al_2O_3)p/prod} (t_1 - t_0) + M_{(Al_2O_3)dis} (t_1 - t_0) \quad (15)$$

Onde:

$V(kg/min)_{(t_1 - t_0)}$ = Velocidade de dissolução da alumina do tempo $t_1 - t_0$

$M_{(Al_2O_3)p/prod} (t_1 - t_0)$ = Massa de alumina consumida para produzir no tempo $t_1 - t_0$

$M_{(Al_2O_3)dis} (t_1 - t_0)$ = Massa de alumina dissolvida no tempo $t_1 - t_0$

Assim de posse dos dados e cálculos de acordo com as equações descritas anteriormente, fez-se a plotagem das informações em uma tabela para cada um dos três testes de alimentação estudados e posteriormente plotagem dos gráficos e análises dos mesmos.

Para se conseguir visualizar todas as informações em uma única tabela, foi feito uma legenda para otimizar os espaços de acordo com a tabela 7.

Tabela 7 – Tabela legenda de referência para as tabelas 8, 9 e 10.

Indicador	Item	Unidade
A	Concentração de Al_2O_3	%
B	Temperatura	°C
C	Massa de Al_2O_3 dissolvida no tempo	kg/min
D	Velocidade de dissolução	kg/min
E	Variação da massa de Al_2O_3 pela diferença de concentração no tempo	kg/min
F	Massa de Al_2O_3 não dissolvida	kg/min
G	Massa de Al_2O_3 para produzir Al no tempo	kg/min

Tabela 8 – Dados e cálculos para a cuba 739.

Tempo	Condição	A	B	C	D	E	F	G
-15	Pré alim.	2,2	957					
15	15min após alim.	2,0	957	23,2	0,77	-13,0	174,9	36,2
30	30min após alim.	2,1	956	22,6	1,51	4,5	152,3	18,1
45	E.A	1,8		3,1	0,21	-15,0	149,2	18,1
60	15min após EA	2,5	957	53,4	3,56	35,3	150,1	18,1
75	30min após EA	3,1	956	50,9	3,39	32,8	99,3	18,1
105	60min após EA	2,7	956	17,2	0,29	-19,0	82,1	36,2
135	90min após EA	2,8	960	39,2	0,65	3,0	42,9	36,2
165	120min após EA	2,4	961	17,2	0,29	-19,0	25,7	36,2
195	150min após E.A	2,2	962	25,7	0,43	-10,5	0,0	36,2

Tabela 9 – Dados e cálculos para a cuba 1632

Tempo	Condição	A	B	C	D	E	F	G
-15	Pré alim.	3,40	964					
15	15 min após alim.	2,98	958	15,3	0,51	-21,3	303,0	36,6
30	30 min após alim.	3,85	960	61,9	4,12	43,6	241,1	18,3
60	60 min após alim.	4,06	959	47,2	1,57	10,6	193,9	36,6
120	120 min após	3,42	959	41,3	0,69	-31,9	152,5	73,2
180	180 min após	3,12	961	58,3	0,97	-14,9	94,2	73,2
210	210 min após		963					

Tabela 10 – Dados e cálculos para a cuba 2015

Tempo	Condição	A	B	C	D	E	F	G
-15	Pré alim.	3,78	957					
15	15 min após alim.	3,06	957	0,5	0,02	-36,1	207,8	36,6
30	30 min após alim.	3,59	956	44,9	2,99	26,6	163,0	18,3
60	60 min após alim.	3,44	956	29,2	0,97	-7,4	133,8	36,6
120	120 min após alim.	3,00	961	50,9	0,85	-22,3	82,9	73,2
150	150 min após alim.	3,68	962	48,3	1,61	11,7	12,3	36,6

De posse dos dados e resultados dos cálculos mencionados anteriormente e mostrados nas tabelas para as diferentes cubas em avaliação, plotou-se em gráficos as curvas correlacionando a concentração e velocidade de dissolução no tempo. As Figuras 28, 29 e 30 mostram o comportamento para as cubas 739, 1632 e 2015 respectivamente.

Figura 28 - Comparação da velocidade de dissolução com a concentração no tempo para a cuba 739.

Figura 29 - Comparação da velocidade de dissolução com a concentração no tempo para a cuba 1632.

Figura 30 - Comparação da velocidade de dissolução com a concentração no tempo para a cuba 2015.

Avaliando as Figuras 28, 29 e 30, percebe-se que em todos os casos ocorre um aumento da velocidade de dissolução juntamente com a queda da concentração nos 15 minutos após quebra, fato este, atribuído a redução da concentração da alumina no banho e aumento da quantidade de alumina disponível para dissolver no banho (após alimentação).

Figura 31 - Variação da velocidade de dissolução no tempo para os testes.

De acordo com as Figuras 31 e 25, que mostram a concentração e velocidade de dissolução no tempo respectivamente, percebe-se que as curvas de velocidade seguem um perfil semelhante, aumentando significativamente 15 minutos após a quebra (condições onde se tem a maior quantidade de alumina disponível no banho para dissolver e redução da concentração da alumina no banho) e diminui nos tempos subsequentes para patamares sem grandes oscilações.

Baseado nas constatações anteriores das Figuras 31 e 25, e com o intuito de perceber possível uma correlação estatística entre velocidade de dissolução e concentração no tempo utilizou-se o software MINITAB para um teste de regressão linear entre as variáveis de acordo com a Figura 32. No eixo das abcissas plotou-se a concentração e no eixo das ordenadas a velocidade de dissolução. Com o teste de regressão linear percebeu-se que existe correlação estatística entre a velocidade de dissolução e concentração, onde a medida que se reduz a concentração de alumina no banho, tem-se um aumento da velocidade de dissolução. Apesar de comprovada relação estatisticamente significativa entre a velocidade de dissolução com a concentração da alumina no banho o ajuste da curva foi de 30,67%, baixa correlação, que pode ser explicado por existirem outros mecanismos controladores no processo de dissolução, como por exemplo transferência de calor, que no momento após a

alimentação faz grande interferência devido à queda da temperatura pela entrada da alumina com temperatura inferior à do banho, a não solubilização imediata da alumina e também por ser uma análise em ambiente industrial que pode ter sofrido algum tipo de interferência não percebida.

Figura 32 - Teste de regressão linear comparando a velocidade de dissolução com a concentração de alumina no banho.

5.2. Comportamento da temperatura

A temperatura de operação durante o regime de alimentação das cubas varia ao longo do tempo, reduzindo após a quebra e atingindo valores mais elevados instantes antes da próxima alimentação, de acordo com a Figura 33. Esta queda ocorre devido a 2 fatores principais, troca de calor da alumina a uma temperatura média de aproximadamente 550°C e o banho a 960°C e também a reação endotérmica de dissolução da alumina. A subida da temperatura é devida a elevação da temperatura da alumina até a temperatura de dissolução e eletrólise, tendo como consequência a redução da taxa de troca de calor alumina/banho e também a vedação da cuba pela nova crosta formada, reduzindo assim as perdas de calor para o ambiente externo.

Figura 33 - Variação da temperatura ao longo do tempo.

Para entender melhor o comportamento da temperatura nos diferentes regimes de alimentação, com a utilização do MINITAB plotou-se a Figura 34 que mostra uma diferença estatística entre os dois regimes de alimentação comprovada através do teste de hipóteses.

Figura 34 - Teste de Hipótese comparando a temperatura para a quebra de 4:00h e 2:40h.

O teste de hipótese apresentado pela Figura 34 foi realizado por meio dos dados de temperatura no tempo de intervalo de alimentação para uma amostragem de 11 cubas com intervalo de quebra de 4:00 horas e 22 cubas com intervalo de quebra de 2:40 horas. E como resultado, mostrou-se com um intervalo de confiança de 90 % que a diferença entre as temperaturas opera no intervalo entre 1,74 e 3,64 °C. E que estatisticamente podemos afirmar que a média da temperatura durante a quebra de 4:00 horas é 2,69°C acima da temperatura de 2:40 horas.

Apesar de poder afirmar que as temperaturas são diferentes, esta diferença na temperatura geral dos ciclos não se mostrou muito elevada quando comparamos os dois diferentes regimes de alimentação (2:40h e 4:00h).

Sabe-se que em temperaturas baixas é favorecida a formação da lama e cascão (WELTCH, 2007) e para contribuir na compreensão da possibilidade do processo de formação da lama em ambos regimes de alimentação, de maneira semelhante à Figura 34, utilizou-se o MINITAB com o teste de hipótese para comparar as temperaturas dos 2 regimes de quebra para os tempos de 15 e 30

minutos após a quebra (intervalos de tempo onde foram registradas as menores temperaturas durante o regime), nas Figuras 35 e 36 respectivamente.

Figura 35 - Teste de hipótese comparando a temperatura imediatamente após a quebra para os intervalos de quebra de 4:00 e 2:40 horas.

A Figura 35 foi construída utilizando a temperatura 15 minutos após quebra e as diferenças obtidas encontradas foram ainda mais significativas do que as da comparação da média de temperatura geral. Como resultado, mostrou-se com um intervalo de confiança de 90% que a diferença entre as temperaturas operam no intervalo entre 3,3 e 9,6°C e com uma média para o intervalo de quebra de 4:00 horas, 6,4°C acima da temperatura de 2:40 horas. Ao se fazer uma avaliação mais detalhada da temperatura neste ponto específico, percebe-se que apesar de ambos os casos apresentarem um desvio padrão de temperatura bem semelhantes (4,9 e 5,1) as temperaturas para intervalo de 2:40 atingem valores significativamente baixos, estimados de acordo com a amostragem entre 952,6 e 956,4°C, e alguns pontos com amostras chegando abaixo de 950°C, ou seja, em muitos casos reduz-se a temperatura em níveis que favorecem a formação de lama e cascão nos fornos.

Comparando com a quebra de 4:00 horas em que as temperaturas se mostraram entre 958,2 a 963,6°C, com uma média de 960,9°C, não apresentando amostras com temperaturas baixas e por operarem em uma temperatura superior, favorecem em menor intensidade o processo de formação da lama e cascão. Outro fator importante é que neste momento (15 minutos após quebra), onde se tem maior quantidade de alumina no banho para ser dissolvida, a temperatura do banho para o intervalo de 4:00 estar 6,9°C acima, favorece o processo de dissolução e aumento da solubilidade da alumina no banho que consequentemente reduz a intensidade do processo de formação de lama e cascão.

Figura 36 - Teste de hipótese comparando a temperatura imediatamente 30 minutos após a quebra para os intervalos de quebra de 4:00 e 2:40 horas.

Na Figura 36, onde o intervalo de tempo avaliado foi o de 30 minutos, percebeu-se diferença estatística, devido à diferença na temperatura de operação de 3,9 °C, com a média performando em 959,6 °C para a quebra de 4:00 horas e 955,7 °C para 2:40 horas. Com intervalos de trabalho entre 957,4;961,9 °C e 953,4;958 °C para 4:00 horas e 2:40 horas respectivamente. Apesar da temperatura para 2:40 estar em um patamar mais elevado (955,7 °C) que no intervalo de 15

minutos, ainda percebe-se uma grande quantidade das amostras operando em temperaturas abaixo de 954 °C, temperatura esta que favorece o processo de formação de lama.

Para os tempos seguintes não se realizou os testes de comparação pelo MINITAB devido ao comportamento de praticamente equiparação das médias de temperaturas apresentadas ao longo do tempo, onde além de aumentarem as mesmas se aproximam após 60 minutos da alimentação.

5.3. Temperatura da crosta

Para se ter uma maior precisão da temperatura na qual a alumina da crosta para entra no banho eletrolítico para os diferentes tipos de quebra, foram feitas medidas da temperatura 5 minutos antes da quebra, em 6 cubas diferentes e em três pontos da crosta de acordo com a Figura 37: parte inferior P3 (aproximadamente 5cm da parte inicial da crosta), meio P2 (profundidade de aproximadamente 10cm) e parte superior P1 (4cm para a parte superior da crosta).

Figura 37 - Desenho esquemático dos pontos de medição da temperatura da crosta.

Os resultados encontrados foram plotados em um gráfico de intervalos que mostra uma pequena variação de 2 °C na temperatura para a parte inferior em ambos regimes de alimentação, uma maior diferença para o meio e parte superior da crosta 66 e 72 °C respectivamente, mas que pela amostragem não se pode dizer que as temperaturas são estatisticamente diferentes, mostrado pela Figura 38. Portanto, baseado nessas temperaturas, não podemos afirmar que a temperatura da crosta foi fator que causasse diferenciação na velocidade de dissolução para os diferentes regimes de alimentação. Outra observação importante é que pelo fato da

temperatura da crosta ser semelhante, a mesma pode ter contribuído para que as curvas tanto da concentração de alumina no tempo quanto a velocidade de dissolução, tivessem o mesmo perfil.

Figura 38 - Comparação da temperatura da crosta em diferentes pontos para os regimes de alimentação de 2:40 x 4:00 horas.

Outra observação importante é que para a alumina das partes superiores da crosta (temperaturas mais baixas), após a alimentação, o mecanismo de dissolução certamente será controlado pela transferência de massa e que com a solidificação das camadas de banho na superfície da alumina, contribuirão para a aglomeração das partículas que conseqüentemente sedimentarão no fundo da cuba.

5.4. Sondagens da cavidade das cubas

Para comparar os níveis de formação de lama no fundo das cubas para os 2 diferentes regimes de alimentação, realizou-se a sondagem do fundo das cubas para comprovar a existência de material depositado e o quanto haviam reduzido a cavidade da cuba em consequência da deposição da lama e formação do cascão. Para esta avaliação foram escolhidas 9 cubas para o regime de 2:40 horas e 16 cubas para 4:00, com idade média de 30 meses e que operavam em condições normais de

processo. Foram sondados três pontos diferentes das cubas, cabeceira A (1_Cab A), Meio (2_Meio) e a cabeceira B (3_Cab B). Os resultados obtidos foram mostrados por gráficos de intervalos na Figura 39 abaixo.

Figura 39 - Gráfico de intervalos para sondagem da cavidade do fundo das cubas para os regimes de alimentação de 2:40 x 4:00 horas.

As medidas de cavidade mostraram uma grande variação de deposição de lama entre as três regiões da cuba, onde a cabeceira B, principalmente para o regime de quebra de 2:40 possui uma perda média de 17 centímetros em relação a cabeceira A e de 3,3 centímetros em relação a cabeceira B dos fornos que trabalham em regime de 4:00. Esta perda de cavidade na cabeceira B é atribuída a uma pior dissolução da alumina no banho ao longo do tempo para o regime de 2:40 horas, associada a uma movimentação do metal devido a configuração magnética do forno que arrasta a lama formada para o local.

A perda de cavidade das cubas é extremamente preocupante tendo em vista que a lama depositada e possível formação de cascão, causam distúrbios na distribuição da corrente elétrica que além de comprometerem a movimentação magneto-hidrodinâmica do metal devido às correntes horizontais e concentrações de correntes localizadas, poderão causar problemas no anodo a longo prazo que consequentemente reduzirão a eficiência de corrente da cuba.

5.5. Caracterização da lama

Para caracterização da lama formada nos fornos, foram coletadas duas amostras do material retirado do fundo das cubas, uma retirada do fundo de uma cuba que foi desligada para ser reformada e outra da raspagem de uma cuba que apresentava excesso de lama detectado através da redução do desempenho do mesmo e sondagens em área. Após resfriamento do material, este analisado por meio de difração de raios-x e os resultados obtidos foram as Figuras 40 e 41 respectivamente.

Figura 40 - Caracterização da lama para a cuba 326 desligada para reforma.

Figura 41 - Caracterização da lama para a cuba 321 desligada para reforma.

Em concordância com Thonstad et al.,1972, os resultados das análises apesar de não estarem totalmente semelhantes entre si, mostraram que a lama é composta predominantemente por óxido de alumínio e criolita. Com percentuais de alumina em 25,1% para a cuba desligada para reforma, 41,9% para a cuba na qual passou pelo processo de raspagem e percentuais para criolita de 70,1% e 50,9% respectivamente. Em ambas as amostras foram encontrados pequenos percentuais (menores que 2%) fluoreto de cálcio (CaF_2), Jadeite ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), Chiolita ($\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$), Fluoreto de sódio cálcio-alumínio (NaCaAlF_6).

5.6. Avaliação da eficiência de corrente e consumo de energia

Para avaliação da eficiência de corrente e consumo de energia, foram selecionados dados de fornos com vida semelhante considerando entre 100 e 2000 dias num período de tempo de aproximadamente 2 anos para ambos regimes de alimentação, onde se fez a média do desempenho por forno e posteriormente analisando essas médias através do Minitab pelo teste de Hipóteses.

A eficiência de corrente para o regime de 2:40 horas foi de 89,95% e para o regime de 4:00 horas, 89,72%. Sendo o regime de 2:40 horas 0,23% superior ao regime de 4:00 horas comprovada estatisticamente diferentes entre si (Figura 42).

Figura 42 – Comparação da eficiência de corrente para os regimes de alimentação, 2:40 e 4:00 horas.

A tensão total para o regime de 2:40 horas (4,29V) é 10mV maior que a tensão total para regime de 4:00 horas (4,28V). Este fato não se converte em menor consumo de energia específica, pois apesar de não podermos afirmar que o regime de 2:40 horas (14,245 kwh/tAl) é estatisticamente menor que o de 4:00 horas (14,251kwh/tAl), apresentou uma média 0,006kwh/tAl menor, mostrado pelo teste de hipóteses (Figura 43).

Figura 43 – Comparação do consumo de energia para os regimes de alimentação, 2:40 e 4:00 horas.

6 CONCLUSÕES

Sabe-se que em testes aplicados em ambientes industriais, principalmente em casos como o da Votorantim CBA que possui uma tecnologia da década de 1970 com muitas operações manuais, tem-se uma maior interferência nos resultados das análises devido à falta de precisão dos equipamentos envolvidos no processo produtivo e diferenças de habilidades de operadores. Portanto, nem sempre se consegue correlações muito fortes entre as variáveis analisadas.

De acordo com os resultados, percebeu-se que o regime de 4:00 horas apresenta uma maior média de concentração de alumina no banho ao longo do tempo, 0,56% acima da alimentação de 2:40 horas. Ocorreu redução da concentração em todos os casos após a quebra (fato associado a amostragem do lado oposto a alimentação) e a subida logo em sequência para após 30 minutos iniciar a queda da concentração para o regime de alimentação de 2:40 horas e 60 minutos para 4:00 horas.

A velocidade de dissolução apresentou um significativo aumento após a quebra (15 minutos) seguido de uma diminuição desta para patamares menores (em torno de $1\text{kgAl}_2\text{O}_3/\text{min}$) sem grandes oscilações para todos os dois regimes de

alimentação. O teste de regressão linear apesar de comprovada relação estatística de aumento de velocidade de dissolução com a redução da concentração da alumina no banho, apresentou baixa correlação (30,67% de ajuste na curva), fato que foi atribuído a existência de outros mecanismos controladores como: transferência de calor que dependem da temperatura de banho, temperatura de entrada da alumina e massa de alumina adicionada.

As medições de temperatura mostraram uma operação média para o regime de 4:00 horas de 2,69°C acima da 2:40 horas. Nos intervalos de 15 e 30 minutos após alimentação, no regime de 2:40 horas existe uma grande quantidade de cubas apresentando temperatura significativamente baixas (abaixo de 954°C) que contribuem para o processo de formação da lama e cascão, caso que não acontece para o intervalo de alimentação de 4:00 horas.

As medições de temperatura da crosta, mostraram a alumina em uma temperatura não homogênea, com pontos variando entre 300 e 650°C (camada superior e inferior da crosta respectivamente), que associada a grande quantidade adicionada contribuirá conseqüentemente para a aglomeração das partículas devido a intensa troca de calor banho/alumina, causando um inevitável processo de sedimentação de partículas e formação de lama.

As sondagens de fundo das cubas mostraram uma grande variação e perda de cavidade na cabeceira B para as cubas com regime de 2:40, que deixam fortes evidências que a formação da lama é muito influenciada pela baixa temperatura pela qual o regime opera.

Pelos resultados apresentados conclui-se que o regime de alimentação em batelada de 4:00 horas é melhor para o processo de dissolução e redução de formação da lama e cascão, principalmente por não apresentarem as temperaturas significativamente baixas para o processo (abaixo de 954°C).

Os resultados de eficiência de corrente e consumo de energia para a vida entre 100 e 2000 dias, se mostraram melhores para o regime de alimentação de 2:40 horas, porém é válido ressaltar que o método de medição para produção é através de uma medida indireta do nível de metal onde a perda de cavidade medida certamente indicará um falso nível de metal e conseqüentemente uma maior eficiência de corrente. Sendo assim, não é possível afirmar que o regime de 2:40

horas trará melhores resultados a longo prazo. Portanto, devido a menor perda de fundo ao longo do tempo, a forma como o regime opera, sugere-se trabalhar com o intervalo de alimentação de 4:00 horas.

Recomendações:

Tendo como base os resultados e referências apresentadas, fica claro a importância de um bom sistema de automação com algoritmos controladores coerentes com as práticas padrões direcionado para as melhores atuações nos fornos, um bom controle de cargas e alimentação dos fornos se fazendo necessários operadores experientes e treinados, além da calibração e correta utilização das balanças dos carros alimentadores.

Para se evitar a formação de lama no fundo das cubas e consequentemente no futuro reduzir a eficiência de corrente devido à perda de cavidade e piora na distribuição da corrente elétrica, recomenda-se uma prática de processo e alimentação em batelada que: Consiga operar com temperaturas mínimas de 954°C, trabalhar com o melhor controle de cargas possível de forma a alimentar a menor quantidade de alumina que se conseguir por cada adição, a existência de um volume adequado de banho que permita solubilização da alumina em grandes quantidades, além de operadores capacitados a realizarem a rotina operacional com excelência.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. Físico-química: uma Aplicação aos Materiais. COPPE / UFRJ. Rio de Janeiro, 2002.

ANDRADE, S. B. Influência da Qualidade da Alumina no Processo de Redução. Aratu: Alcan Alumínio do Brasil S.A., 1990.

ARCHER, A.M. Alumina Requirements for Smelting Operations. Secal, Kitimat, 1986.

ARMOUR, W. K.; DOUGALL, P. A. Update of Report on Alumina Specifications for Optimum Aluminium Cost. Alcanint, 1985.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO (ABAL). São Paulo. Disponível em: <<http://abal.org.br/>>. Acesso em: 12 jan. 2017.

BAGSHAW, A. W. et all. Effect of Operating Conditions on Dissolution of Primary and Secondary (reacted) Alumina Powders in Electrolytes. University of Auckland. New Zeland. Light Metals 1985. p. 649-58.

BARBER, M. Manual de Treinamento de Química de Banho. Technical Information Center. Alcan. Ouro Preto, 2002.

CASTRO, RICARDO H. R. Estudo da Influência de Aditivos na Transformação de Fase Gama-Alfa da Alumina. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

DEWING, E. W. Loss of Current Efficiency in Aluminum Electrolysis Cells. Metallurgical and Materials Transactions B, April, 1991, p. 177-182.

FRANKE, M. D.; ERNST, W. R.; MYERSON, A. S. Kinetics of Dissolution of Alumina in Acidic Solution. School of Chemical Engineering and Georgia Institute of Technology. AIChE Journal. February, 1987. P.267-273.

FRAZER, E.J.;THONSTAD, J. Alumina Solubility and Diffusion Coefficient of the Dissolved Alumina Species in Low-Temperature Fluoride Electrolytes. Metallurgical and Materials Transactions B, 2010, p. 543-548. (Volume 41B).

GEAY, P.T; WELCH, B.J; HOMSI, P. Sludge in Operating Aluminium Smelting Cells. Essential Readings in Light Metals, 2013, p. 222-29.

GRJOTHEIM, K.; WELCH, B. J. Aluminium Smelter Technology: a pure and applied approach. Aluminium Verlag. Dusseldorf. 1980.

GRJOTHEIM, K.; KVANDÉ, H. Understanding the Hall-Héroult Process for Production of Aluminium. Aluminium Verlag. Dusseldorf. Oslo. September, 1986.

GUPTA, S.; ZHANG, Y.; SAHAI, Y.; RAPP, R. A. Modeling the Solubility of Alumina in the NaF-AlF₃ System at 1300K. Metallurgical and Materials Transactions B. April, 2002. P.315-319.

HAUPIN, W. Interpreting the Components of Cell Voltage. Light Metals, 1998. p. 531-537. HAUPIN, W.; JARRETT, N.; HUDSON, L.K.; COCHRAN, N. *Production of aluminium and alumina*. 1983.

HAVERKAMP, R.G.; WELCH, B.J. Modelling the Dissolution of Alumina Powder in Cryolite. Chemical Engineering and Processing. 1998, p.177-187.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE (IAI). Londres. Disponível em: <<http://www.world-aluminium.org/>>. Acesso em 03 jul. 2017.

JESSEN, S.W. Mathematical Modeling os a Hall Héroult Aluminium Reduction Cell. Submitted to the Department of Electrical Engineering at the Technical University of Denmark, 2008, pag.7-26.

JOHNSON, A. R. Alumina Crusting and Dissolution in Molten Electrolyte. Kaiser Aluminium. Light Metals, 1981. p. 373-87.

JOHNSTON, T.J.; RICHARDS, N.E. Correlation Between Alumina Properties and Crusts. Reynolds Metal Company. Light Metals, 1983, p.623-39.

KELLER, R. Alumina Dissolution and Sludge Formation. Light Metals, 1984, p. 513-18.

KUSCHEL, G.I.; WELTH B.J. Further Studies of Alumina Dissolution under Conditions Similar to Cell Operation. Light Metals, 1994, p.299-305.

KVANDE, H.; HAUPIN, W. Cell Voltage in Aluminum Electrolysis: A Practical Approach. JOM, 2000. p. 31-37.

LACERDA, M. M. Influência das Variáveis Físicas da Alumina nos Resultados Operacionais da Valesul. 1º Seminário Tecnológico da Produção de Alumínio Primário. 1987.p.4.

LABANCA, R. C. Manual de Operação do SCORE, CBA - 120kA I. ATAN. Fev, 2008.

LAMBOTTE, G.; CHARTRAND, P. Thermodynamic Modeling of the ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$), ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$), and ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{AlF}_3 + \text{NaF}$) systems. Centre for Research in Computational Thermochemistry (CRCT), Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique. Canada, September 2012.

LUBYOVÁ, Z.; FELLNER, P.; GABCOVÁ, J. Solubility and Rate of Dissolution of Alumina in Cryolite-Based AlF_3 -Rich Melts with Additions of LiF , CaF_2 , and MgF_2 . Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences. Bratislava, September 1982.

MAEDA, H.; MATSUI, S.; ERA, A. *Measurement of Dissolution Rate of Alumina in Cryolite Melt*. Mitsui Aluminium Co. Light Metals, 1985, p 763-80.

ODEGARD, R.; STERTEN, A.; THONSTAD, J. On the Solubility of Aluminium in Cryolitic Melts. Metallurgical Transactions B. V 19B, Junho 1988, p.449-457.

SEVERO, D.S; GUSBERTI, V. Curso sobre revestimento e balanço térmico de cubas eletrolíticas de alumínio. Votorantim CBA, 2015.

SILVA, G. Manual de Metalurgia do Alumínio. Treinamento Operacional. Votorantim CBA. Alumínio, 1997.

SOLHEIM, A; ROLSETH, S.; SKYBAKMOEN, E.; STOEN, L. Líquidus Temperature and Alumina Solubility in the System $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-LiF-CaF}_2\text{-MgF}_2$. Light Metals, 1995, p.451-460.

THONSTAD, J.; NORDMO, F.; PAULSEN, J. B. Dissolution of Alumina in Molten Cryolite. Metallurgical Transactions, 1972, p.403.

THONSTAD, J. Semicontinuous Determination of the Concentration of Alumina in Electrolyte of Aluminum Cells. Metallurgical Transactions. V 8B, 1977, p.125-130.

TOWNSEND, D. W. & BOXALL, L. G. Crushing Behavior of Smelter Aluminas. Martin Marietta Laboratories. Light Metals, 1984. p. 649-664.

VERSTREKEN, P. Superheat Sensor for Electrolytic Hall-Heroult Cells. Molten Slags. Fluxes and Salts. Conference, 1997.

WANG, X. Alumina Dissolution in Aluminum Smelting Electrolyte. Light Metals. 2009. p.383-388.

WELTCH, B.J.;KUSCHEL, G.I. Crust and Alumina Powder Dissolution in Aluminium Smelting Electrolytes. JOM, 2007, pag. 50-54.

ZHAN, S.; LI, M.; ZHOU, J.; YANG, J.; ZHOU, Y. Analysis and modeling of alumina dissolution based on heat and mass transfer. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. China, 2015. P1648-1656.