



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS – GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENERGIA E AMBIENTE

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS NO
PROCESSO DE COZIMENTO DE ANODOS COM A
SUBSTITUIÇÃO DO ÓLEO DIESEL POR FLEXGAS®**

ELISÂNGELA DA SILVA MOURA SANTOS

São Luis

14/10/2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS – GRADUAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENERGIA E AMBIENTE

ELISÂNGELA DA SILVA MOURA SANTOS

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS NO
PROCESSO DE COZIMENTO DE ANODOS COM A
SUBSTITUIÇÃO DO ÓLEO DIESEL POR FLEXGAS®**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Profissional em Energia e Ambiente da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do Título de Mestre em Energia e Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade
Co-Orientador: Prof. Dr. Josenildo de Souza Chaves

São Luis

14/10/2014

Santos, Elisângela da Silva Moura.

Avaliação das emissões atmosféricas no processo de cozimento de anodos com a substituição do óleo diesel por flexgás[®]/ Elisângela da Silva Moura Santos. – São Luís, 2014.

75 f.

Impresso por computador (fotocópia).

Orientador: Luiz Edmundo Bastos Soledade

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Maranhão, Programa de Pós-Graduação em Energia e Meio Ambiente, 2014.

1. Flexgás. 2. Emissão atmosférica. 3. Anodos. I. Título.

ELISÂNGELA DA SILVA MOURA SANTOS

**AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES ATMOSFÉRICAS NO PROCESSO DE
COZIMENTO DE ANODOS COM A SUBSTITUIÇÃO DO ÓLEO
DIESEL POR FLEXGAS®**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Profissional em Energia e Ambiente da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Energia e Ambiente.

Aprovada em ____ / ____ / ____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade

Co-Orientador: Prof. Dr. Josenildo de Souza Chaves

1º Examinador: Prof. Dr. Marcelo Moizinho Oliveira
IFMA

2º Examinador: Prof^a. Dr^a. Cáritas de Jesus Silva Mendonça
UFMA

A meu esposo Fábio, minhas filhas Giulia e Gisele, muito amados, pelo incentivo, carinho e paciência neste período. A meus pais por sempre acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado Jesus pela vida, saúde e incondicional amor em todos os momentos da minha vida.

A minha família linda pelo amor e compreensão, em especial a minha mãe Elizabeth, minha sogra Marilene, minhas cunhadas Fernanda e Laise pelo apoio e amor concedido as minhas filhas durante esse período.

Ao Professor Soledade pela orientação dessa dissertação, pela compreensão e paciência durante todo esse período.

Ao Professor Josenildo pelo apoio, por toda a dedicação e contribuições valiosas para conclusão deste trabalho.

A todos os outros professores do curso de Pós-Graduação em Energia e Ambiente que ministraram as aulas durante o curso.

A Empresa X pela oportunidade concedida e todo o apoio técnico para realização desse trabalho.

Aos meus colegas do curso pela amizade e apoio valioso durante as disciplinas.

A Mônica pela amizade e por toda ajuda durante o período do curso.

E a todos que de alguma maneira colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

A busca por processos cada vez mais sustentáveis tem levado as indústrias a investirem em soluções inovadoras e menos poluentes para sua cadeia produtiva, em especial nas suas emissões atmosféricas, com isso, a empresa estudada optou pela substituição em um dos processos do óleo diesel por um novo combustível denominado “flexgás”. O processo de cozimento de anodos é uma etapa de grande importância no processo de produção do alumínio. Essa etapa consiste na queima do óleo diesel em condutos que aquecem de forma indireta os anodos, formados por uma mistura de coque, piche e *butts*. Esse aquecimento deve ser controlado, pois tem influência na qualidade dos anodos e conseqüentemente no processo de produção de alumínio dentro das cubas eletrolíticas. Neste trabalho analisamos os dados de emissões comparando antes e depois da substituição do combustível. Investigamos a influência de outras variáveis operacionais que podem interferir nos resultados das emissões de particulados, fluoretos e dióxido de enxofre nas chaminés dos fornos de cozimento de anodos. Para isso, propomos inicialmente o modelo de regressão linear múltipla. Como ferramenta computacional, utilizamos o software R para o cálculo de medidas descritivas, ajuste de modelos e estimação de parâmetros.

Palavras-chave: Emissões, Anodos, Alumínio, Flexgás.

ABSTRACT

The search for sustainable processes has led industries to invest in innovative and cleaner solution for their production chain, particularly in its atmospheric emissions. Thus, the company studied opted for replacement of the processes of diesel oil by a new fuel termed "flexgas". The baking process of anodes is a major step in the aluminum production process. This step consists in burning diesel oil in pipes which heat indirectly the anodes, formed by a mixture of coke, pitch and butts. This heating should be controlled as it has influence on the quality of the anodes, and consequently the process of aluminum production within the electrolytic cells. In this work we analyze emissions data comparing before and after the replacement of the fuel. We investigated the influence of other operational variables that can affect the results of the emissions of particulates, fluorides and sulfur dioxide in the chimneys of the anode baking furnaces. For this, we propose the first model of multiple linear regression. As a computational tool, we use the R software for the calculation of descriptive measures, model fitting and parameters estimation.

Keywords: Emissions, Anodes, Aluminum, Flexgas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Efeito de aditivos e temperatura sobre as propriedades da alumina.....	15
Tabela 2.2: Propriedades típicas do coque de petróleo usado na fabricação de anodos.....	28
Tabela 2.3: Valor típico das propriedades do piche utilizado na fabricação de anodo.....	30
Tabela 4.1: Modelos estatísticos gerados para a variável y_1	52
Tabela 4.2: Modelos estatísticos gerados para a variável y_2	58
Tabela 4.3: Modelos estatísticos gerados para a variável y_3	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma processo produtivo do alumínio.....	4
Figura 2.2: Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica de anodo pré-cozido.....	6
Figura 2.3: Diagrama de fases do sistema NaF-AlF ₃	10
Figura 2.4: Efeito dos aditivos na densidade do banho a 1000 °C.....	13
Figura 2.5: Efeito dos aditivos na tensão interfacial entre o metal e o eletrólito a 1000 °C.....	14
Figura 2.6: Esquema do forno de anodo.....	17
Figura 2.7: Vista interna de um poço do forno de cozimento de anodos.....	18
Figura 2.8: Esquema geral de um dispositivo fire.....	20
Figura 3.1: Trem de amostragem.....	36
Figura 3.2: Esquema da nomenclatura das variáveis.....	37
Figura 4.1: Resultados das emissões de particulados totais nos fornos de cozimento de anodos.....	45
Figura 4.2: Resultados das emissões de fluoretos totais nos fornos de cozimento de anodos.....	46
Figura 4.3: Resultados das emissões de dióxido de enxofre nos fornos de cozimento de anodos.....	47
Figura 4.4: Diagrama de dispersão entre as variáveis para o forno 1.....	49
Figura 4.5: Diagrama de dispersão entre as variáveis para o forno 2.....	50

Figura 4.6: Diagrama de dispersão entre as variáveis para o forno 3.....	51
Figura 4.7: Gráficos para análise de resíduos do forno 1 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....	53
Figura 4.8: Gráficos para análise de resíduos do forno 2 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....	54
Figura 4.9: Gráficos para análise de resíduos do forno 3 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....	55
Figura 4.10: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1...	56
Figura 4.11: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1...	57
Figura 4.12: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1...	57
Figura 4.13: Gráficos para análise de resíduos do forno 1 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....	59
Figura 4.14: Gráficos para análise de resíduos do forno 2 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....	60
Figura 4.15: Gráficos para análise de resíduos do forno 3 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....	61
Figura 4.16: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1...	62
Figura 4.17: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 2...	62

Figura 4.18: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 3...63

Figura 4.19: Gráficos para análise de resíduos do forno 1 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....65

Figura 4.20: Gráficos para análise de resíduos do forno 2 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma.....66

Figura 4.21: Gráficos para análise de resíduos do forno 3 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.....67

Figura 4.22: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1...68

Figura 4.23: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 2...68

Figura 4.24: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 3...69

SUMÁRIO

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 Objetivos.....	3

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Produção de Alumínio.....	4
2.2 Processo de Cozimento de Anodos.....	15
2.3 Projeto do forno.....	17
2.4 Condições de queima.....	17
2.5 Composição de um fire.....	19
2.6 Anodos.....	22
2.7 Matéria Prima para Produção do Anodo	27
2.8 Emissões Atmosféricas no Processo de Cozimento de Anodo.....	31

Capítulo 3

3 METODOLOGIA.....	35
3.1 Modelo Estatístico.....	38
3.2 Seleção de Variáveis.....	41
3.3 Análise de Resíduos na Regressão Linear Múltipla.....	42

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
4.1 Emissões de Particulados nos Fornos de Cozimento de Anodos.....	51
4.2 Emissões de Fluoretos nos Fornos de Cozimento de Anodos.....	58
4.3 Emissões de Dióxido de Enxofre nos Fornos de Cozimento de Anodos.....	63

Capítulo 5

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	70
REFERÊNCIAS.....	72

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Com a crescente expansão do consumo e produção de alumínio no mundo, algumas empresas para continuarem competitivas, optam por reduzir o custo médio de produção do metal primário (TIBA et al., 2009). Além disso, as crescentes pressões mundiais por processos cada vez mais sustentáveis forçam as empresas a buscar alternativas menos poluentes.

O processo de produção de alumínio é dividido em dois tipos principais *Söderberg* e *Prebake*. Em ambos os casos, o alumínio é obtido a partir da redução eletrolítica do óxido de alumínio denominado alumina (Al_2O_3).

Para que ocorra a produção do alumínio, é necessário produzir eletrodos eletroquímicos, usualmente chamados de anodos da cuba, que ao serem termicamente tratado (cozidos), em fornos de alta temperatura, liberam gases como dióxido de enxofre, fluoretos e voláteis orgânicos, além de materiais particulados para a atmosfera.

Visando aprimorar a qualidade e a produtividade dos anodos cozidos, desenvolvimentos tecnológicos nos fornos vêm sendo constantemente efetuados. Recentemente, avanços no controle de processo e de queima, permitiram que as empresas optassem por fornos de tipo aberto em detrimento aos fechados, devido aos ganhos em produtividade e redução do consumo de combustível (MAIWALD e LEISENBERG, 2007), além disso, nos últimos anos, muito tem sido proposto no tocante à inserção de novos combustíveis, renováveis e não renováveis, que sejam menos agressivos ao meio ambiente e mais eficientes, do ponto de vista energético. Dentre as diversas opções disponibilizadas no mercado, em especial ao setor industrial, destacam-se o gás natural, o GLP e o flexgás® (mistura complexa de GLP e ar sintético) (MELO, 2013).

Em virtude disso, o presente trabalho propõe o estudo dos impactos nas emissões atmosféricas nas chaminés dos fornos de cozimento de anodos pela

substituição do então utilizado óleo diesel por flexgás® em uma Indústria de Alumínio, que denominaremos de Fábrica X.

1.1 Objetivos

Objetivo Geral

O presente trabalho tem por objetivo o estudo dos impactos ambientais nas emissões atmosféricas após a substituição do óleo diesel por flexgás® utilizados como combustível no processo de cozimento de anodos para uma Fábrica X.

Objetivos Específicos

Comparar as emissões atmosféricas antes e depois da substituição do combustível através da análise dos dados obtidos pelo monitoramento isocinético das chaminés.

Propor modelos para avaliar a influência de algumas variáveis operacionais nos resultados de emissões.

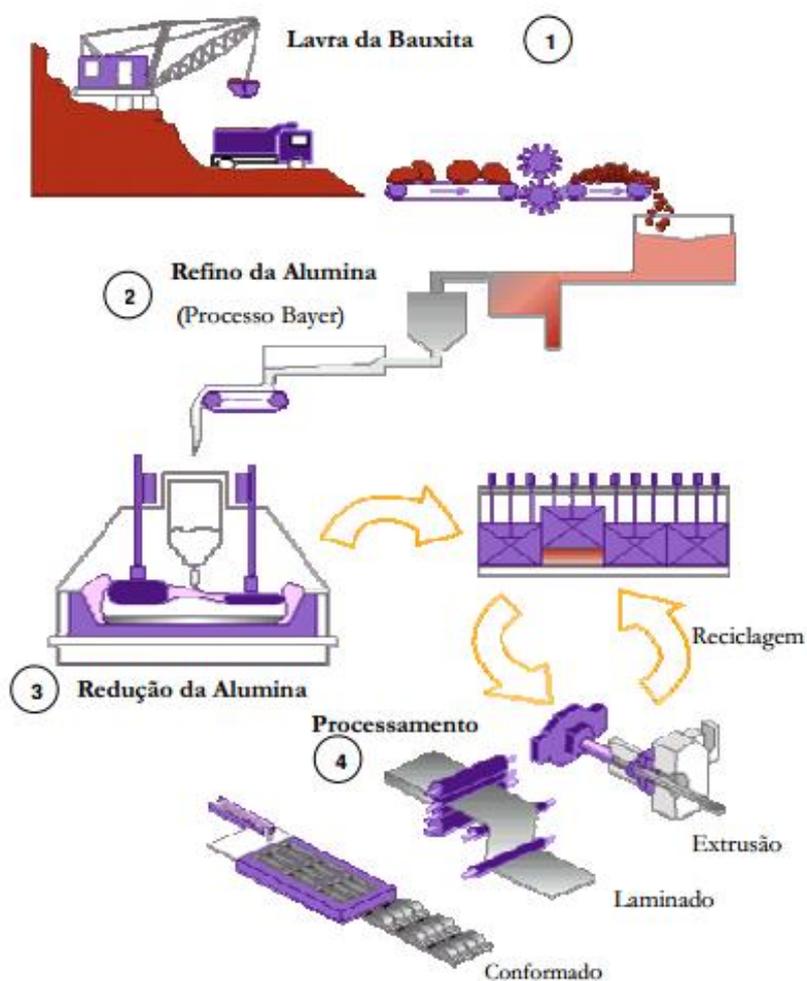
Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de Alumínio

Quando o alumínio era pouco conhecido e tinha um custo de produção elevado, suas primeiras aplicações foram limitadas a trabalhos luxuosos, como em estatuetas e placas comemorativas. O processo produtivo do Alumínio atualmente se realiza em quatro estágios principais, como apresentado na Figura 2.1:

Figura 2.1: Fluxograma do processo produtivo do alumínio (QUALITCR, 2014)



As etapas de 1 a 3 são denominadas de etapas primárias, onde o alumínio chega até a formação de lingotes que posteriormente poderão ser beneficiados nas demais etapas ou seguir para outras finalidades.

Na etapa 1 podemos observar a lavra da bauxita que contém cerca de 40 a 60% de óxido de alumínio, sendo o resto uma mistura de sílica, vários óxidos de ferro, e dióxido de titânio.

Este minério pode ser encontrado próximo a superfície com uma espessura média de 4,5 metros. Sua extração é geralmente realizada a céu aberto com o auxílio de retro escavadeiras.

Depois de minerada a bauxita é transportada para a fábrica (Etapa 2), onde chega ainda em seu estado natural. Lá é iniciada a primeira de muitas reações químicas. A bauxita é moída e acrescida de uma solução de soda cáustica, que a transforma em pasta. Aquecida sob pressão e recebendo novas quantidades de soda caustica, esta massa se dissolve e forma uma solução em equipamentos chamados de digestores e passa por processos de sedimentação e filtração. Nesta etapa, são eliminadas todas as impurezas e a solução restante fica pronta para que dela seja extraída a alumina.

Em equipamentos chamados de precipitadores, a alumina contida na solução é precipitada pelo processo de cristalização por semente. O material restante precisa ser lavado e seco por aquecimento além de calcinado para obtenção da alumina. A alumina (Al_2O_3) se apresenta na forma de pó branco e fino, de aspecto semelhante ao do açúcar refinado.

Este processo químico é denominado processo Bayer (moagem, digestão, clarificação, precipitação e calcinação) sendo o principal processo de obtenção da alumina. Após o refino da alumina, ela é transformada em alumínio através de um processo de eletrólise.

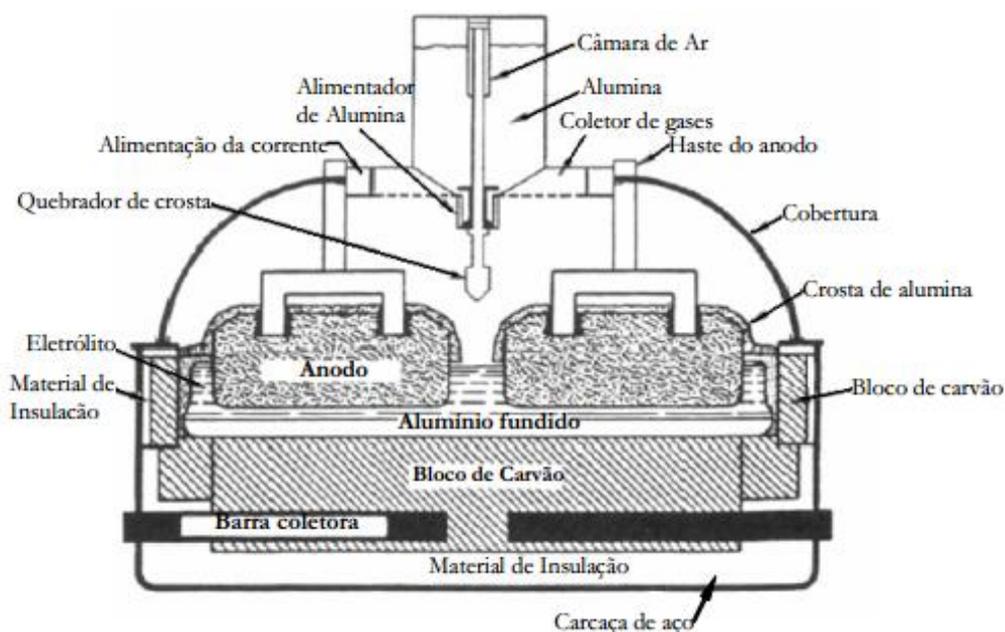
Em 1886 dois cientistas, Charles Martin Hall (EUA) e Paul Louis Toussaint Héroult (França), trabalhando separadamente e cada um desconhecendo o trabalho do outro descobriram simultaneamente uma técnica prática e econômica para

produzir alumínio a partir de seus óxidos, processo atualmente conhecido como, Processo Hall-Héroult (GRJOTHEIM et al., 1995). Neste processo, observado na Etapa 3, o alumínio é produzido pela redução eletrolítica da alumina (Al_2O_3) dissolvida em um banho de fluoretos fundidos. O processo se desenvolve em fornos especiais revestidos de carbono, também chamados de cubas eletrolíticas, que operam a aproximadamente 960°C .

A cuba possui dois componentes principais: os anodos, dispostos na parte superior, e o catodo, ou cuba propriamente dita, onde se processa a eletrólise.

As cubas eletrolíticas são grandes reatores normalmente em forma de tanque onde, dentro de cada um deles, está o compartimento catódico, revestido por uma mistura de piche e antracito ou coque, apisoada e recozida no local pela ação de uma corrente elétrica, ou revestido por blocos cimentados, pré-cozidos, conforme a Figura 2.2.

Figura 2.2: Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica de anodo pré-cozido (QUALITCR, 2014).



Este compartimento, ou cavidade catódica, pode ter uma profundidade de 30 a 50 cm e até 3 a 9 m de comprimento, de acordo com o tipo de cuba e com a

amperagem para que esteja projetada. A espessura do revestimento do compartimento catódico varia de 15 a 25 cm, nos lados, e de 35 a 45 cm, no fundo.

Entre o revestimento e o casco de aço, coloca-se uma camada de isolante térmico – tijolos refratários. Na parte do fundo do revestimento estão embutidas grandes barras de aço, que servem de coletoras da corrente e se estendem até aberturas na cuba, por onde fazem contato com a barra do catodo. O revestimento das cubas dura, normalmente, de 2 a 4 anos (GOMES, 2007).

Quando ocorre uma falha, usualmente em virtude da penetração do metal até os coletores do catodo, que ele dissolve, ou graças à penetração do metal até o casco da cuba, de onde ele vaza em torno dos coletores, é preciso substituir todo o revestimento, o isolamento térmico e o conjunto de coletor.

A renovação do revestimento da cuba constitui parte apreciável das despesas de produção e inclui não só o custo da mão-de-obra, dos coletores, dos materiais de revestimento e de isolamento térmico, mas também a perda do eletrólito absorvido no revestimento danificado (muitos produtores recuperam, pelo menos parte do eletrólito que fica no revestimento) .

O alumínio líquido, produzido pela eletrólise, é retirado periodicamente das cubas e transferido em cadinhos até os chamados fornos de espera. Daí o metal segue para máquinas de lingotamento, onde é conformado e resfriado, para produção dos lingotes.

2.1.1 Anodos Prebaked e Anodos Söderberg

As tecnologias usadas no processo Hall-Héroult são duas, e se diferenciam pelo tipo de anodo empregado. As cubas com anodo pré-cozido (prebaked) e as cubas com anodo Söderberg. Os anodos pré-cozidos são feitos em um processo separado, empregando coque de petróleo e piche como matéria prima, estes anodos são consumidos durante o processo e têm que ser trocados intermitentemente.

O oxigênio produzido durante a eletrólise reage com o carbono do anodo para formar uma mistura de CO₂ (75%) e CO (25%).

Em ambos os tipos, os anodos estão suspensos de uma superestrutura, que se estende sobre a cavidade da cuba, e acoplados a uma barra anódica, de modo a ser possível ajustar a respectiva posição vertical. Os blocos anódicos pré-cozidos são fabricados a partir de uma mistura de coque de petróleo de baixo teor em cinzas, com piche e anodos gastos (butts), prensados numa prensa hidráulica e cozidos em alta temperatura.

As cubas com anodo Söderberg têm um único anodo de grandes dimensões, ocupando a maior parte da cavidade da cuba. O anodo fica dentro de uma carcaça de aço aberta, com as abas verticais, por onde é imerso no eletrólito. Quando as cubas começam a operar, a temperatura é elevada até o nível operacional graças ao aquecimento resistivo; os anodos são postos em contato com uma camada de pedaços de coque colocados no fundo da cavidade da célula, e a corrente elétrica circula na célula em curto-circuito, até chegar-se à temperatura desejada.

2.1.2 Banho eletrolítico

Dentro da cuba eletrolítica é utilizado um eletrólito composto por criolita (Na_3AlF_6), que se conhece como o melhor solvente da alumina. As funções principais do eletrólito são permitir uma boa dissolução da alumina e permitir uma boa separação física das fases produzidas durante a eletrólise (eletrólito – alumínio).

Os materiais do eletrólito são adicionados à cavidade da célula, em torno dos anodos, e, à medida que vão sendo fundidos, os anodos são levantados para que a cuba comece a operar. Normalmente, à distância anodo-catodo é certa de 5 cm.

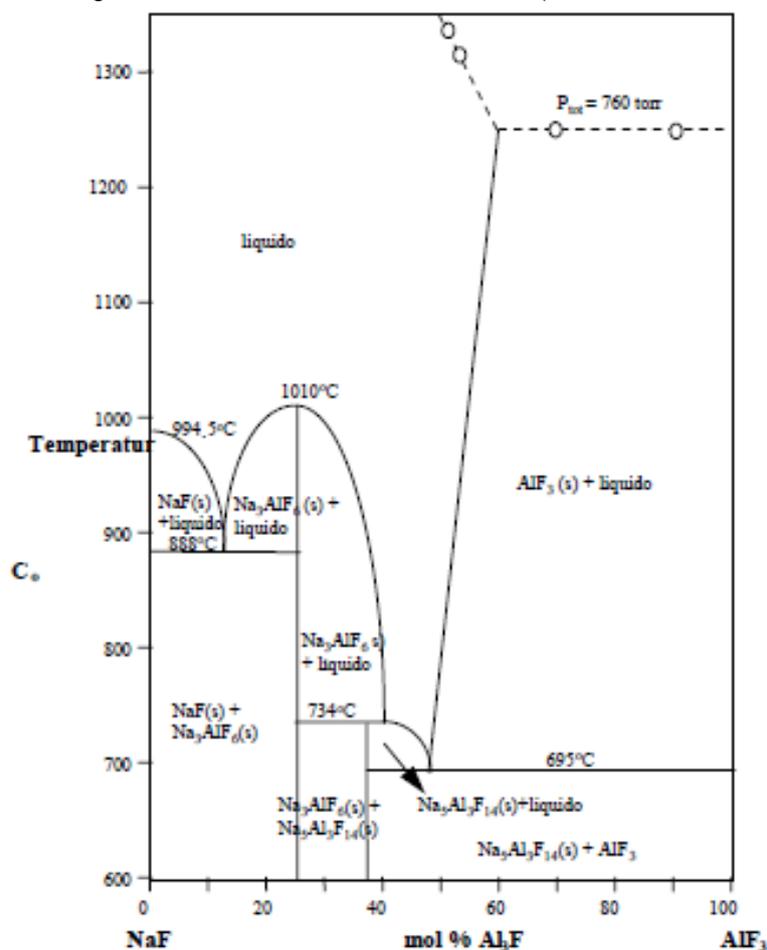
O controle da composição do eletrólito é importante no processo de produção do alumínio. O ponto de fusão da criolita pura é de 1010°C e, por isso, o eletrólito contém fluorita e um certo excesso de AlF_3 , que juntamente com a alumina dissolvida, faz com o que a temperatura de fusão do líquido seja rebaixada para permitir a operação das cubas na faixa de 940 a 980°C . O excesso de AlF_3 também aumenta a eficiência da cuba.

A escolha da criolita como solvente se deve a vários fatores, entre os quais podemos citar (MIOTTO, 2007):

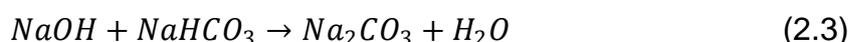
- É um bom solvente para a alumina;
- Sua voltagem de decomposição é maior que a da alumina;
- Possui boa condutividade elétrica quando fundida;
- Sua temperatura de fusão é baixa com relação à alumina;
- Não reage com o alumínio, nem com o carbono em grau que se possa considerar;
- Quando fundida forma um fluido sem turbulência;
- Sua densidade é menor que a do alumínio, quando ambos estão fundidos;
- Tem uma baixa pressão de vapor.

O diagrama de fases do sistema fluoreto de sódio - fluoreto de alumínio (NaF- AlF_3) é dado na Figura 2.3. Neste diagrama temos a presença da criolita na composição de 25% AlF_3 e 75% NaF (% mol) fundindo a 1010°C . Aumentando o teor de AlF_3 além desta composição, obtém-se uma fase líquida a partir de 734°C . Da mesma forma se for adicionado fluoreto de sódio a criolita, forma-se um eutético a 888°C com 89% NaF e 11% AlF_3 (%mol) (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).

Figura 2.3: Diagrama de fases do sistema NaF-AIF₃ (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).



A ocorrência da criolita na forma natural é rara. Entretanto ela pode ser fabricada em processo alcalino. Muitas vezes, a adição de fluoretos para acerto da composição do banho, gera excedente de banho na cuba. O excesso é retirado e usado em outra célula, também pode ser estocado ou vendido. No processo alcalino a criolita é formada pela absorção do fluoreto de hidrogênio em uma solução de carbonato de sódio. O fluoreto de sódio obtido é tratado com uma solução de aluminato de sódio de acordo com as reações abaixo:



Além da criolita que é o solvente básico, existem mais dois tipos de fluoretos presente no eletrólito das fábricas de alumínio. Eles são fluoreto de alumínio e fluoreto de cálcio (CaF_2). Além desses, fluoreto de sódio (NaF) é usado (adicionado com o Na_2CO_3), principalmente, nos primeiros dias de vida da cuba.

A composição típica do banho (% massa) nas fábricas de alumínio é a seguinte: criolita de 70% a 90%, fluoreto de alumínio (AlF_3) de 2% a 25%, fluorita (CaF_2) de 4% a 8% e alumina de 2% a 8%.

O fluoreto de alumínio é bastante volátil na temperatura de operação da célula, além disso, ele reage com algumas impurezas presente na alumina. Por causa disso, ele precisa frequentemente ser adicionado ao banho para que sua composição seja mantida.

Já o teor de CaF_2 , muitas vezes, é mantido pelo cálcio presente na alumina. O óxido de cálcio reage com o fluoreto de alumínio formando a fluorita. Para alumina de baixa qualidade, com níveis elevados de CaO , pode formar uma quantidade alta de CaF_2 e aumentar demais a densidade do banho. A fluorita tem uma baixa pressão de vapor e é eletroquimicamente, praticamente, inerte na célula. Assim, deve-se evitar que o CaF_2 ultrapasse percentuais desejados, porque a retirada do excesso ocorrerá em tempo longo.

A fluorita tem a função de baixar o ponto de fusão do banho. Para cada aumento de 1% em massa de CaF_2 , teremos:

- Diminuição em 3°C no ponto de fusão do banho;
- Aumento na resistência elétrica do banho em 0,4%;
- Redução da solubilidade da alumina em 0,25% em massa;
- Aumento na densidade em 0,3%.

Nas fábricas de alumínio o parâmetro mais utilizado para controlar a composição do banho é o ratio. O ratio é a relação entre a percentagem, em peso, do fluoreto de sódio e do fluoreto de alumínio. O ratio da criolita é 1,5. Como, normalmente, o banho contém AlF_3 em excesso, o valor do ratio é menor que 1,5. As modernas reduções procuram trabalhar com ratio baixo, isto aumenta a eficiência de

corrente, devido menor dissolução do metal no banho e redução da temperatura de operação. Entretanto, o excesso de AlF_3 pode provocar um aumento demasiado da resistividade do banho, causando instabilidade da cuba. Na Fábrica em questão objetiva-se trabalhar com o ratio de 1,11, com faixas de controle de 1,06 a 1,16 (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993).

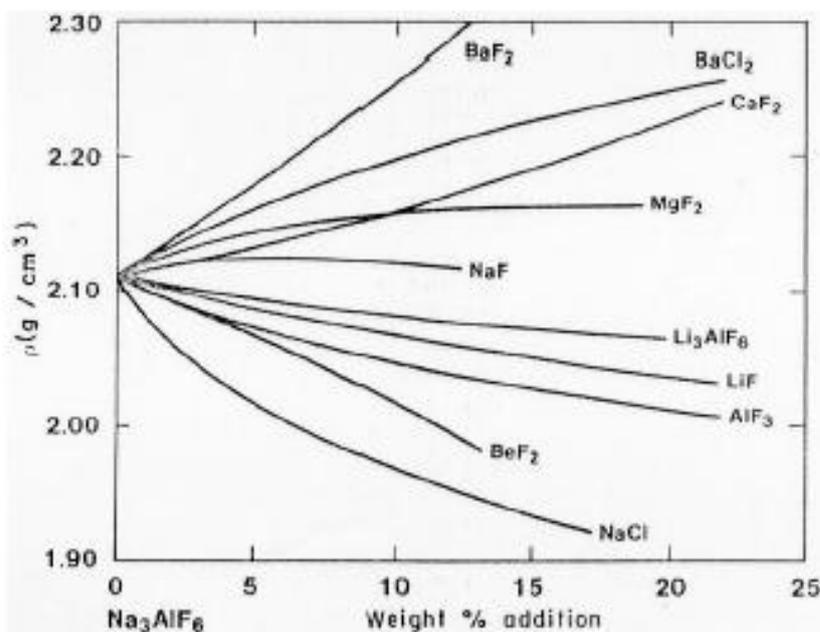
As propriedades mais importantes do banho são (GRJOTHEIM e KVANDE, 1993; GRJOTHEIM e KVANDE, 1986):

a) Ponto de fusão: deve ser o menor possível, pois menor energia será gasta para fundir o banho, logo maior será a eficiência de corrente. A temperatura de fusão varia em função da percentagem em massa de CaF_2 , AlF_3 e Al_2O_3 .

b) Solubilidade da alumina no banho: deve ser a maior possível para facilitar a dissolução da alumina. Todos os aditivos, exceto o fluoreto de potássio, diminuem tanto a solubilidade, quanto a taxa de dissolução de alumina no banho. Logo eles contribuem para geração de lama;

c) Densidade: deve ser a menor possível, porque a separação entre o metal e banho será mais consistente e ocorrerá menos reoxidação do alumínio. A densidade do alumínio líquido é de $2,3 \text{ g/cm}^3$. A mudança causada na densidade do banho pelos aditivos deve manter uma diferença mínima entre a densidade do alumínio e do banho de $0,2 \text{ g/cm}^3$. A Figura 2.4 mostra o efeito dos aditivos na densidade do banho.

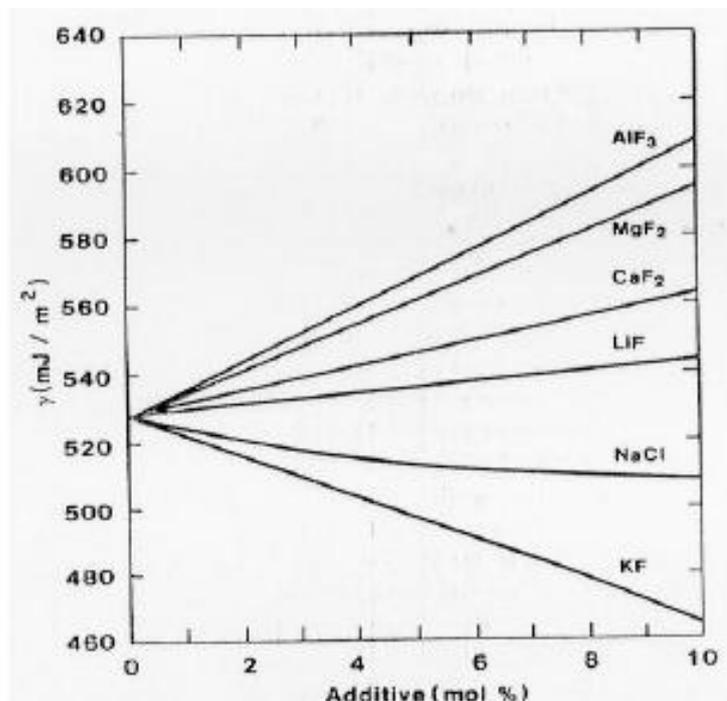
Figura 2.4: Efeito dos aditivos na densidade do banho a 1000°C (GRJOTHEIM e KVANDE, 1986).



d) Condutividade elétrica: Esta é a propriedade físico-química de maior importância, visto que influencia diretamente o consumo de energia do processo. A condutividade elétrica (σ) é função da temperatura (t °C) e composição (% massa), com ênfase para o Al_2O_3 , CaF_2 , MgF_2 , LiF , Li_3AlF_6 .

e) Tensão interfacial: A tensão interfacial entre o metal e o eletrólito é definida como a diferença entre a tensão superficial do metal e do eletrólito. Esta propriedade deve ter o maior valor possível. Com isso, tem-se uma melhor separação entre eles e redução de transporte do metal na interface e no eletrólito, diminuindo a reoxidação. A tensão interfacial entre o eletrólito e o carbono deve, também, ser elevada para evitar penetração do eletrólito nos poros do carbono do anodo e catodo. A Figura 2.5 mostra que todos os fluoretos adicionados aumentam tensão interfacial entre o eletrólito e o alumínio, exceto o KF (GRJOTHEIM e KVANDE, 1986).

Figura 2.5: Efeito dos aditivos na tensão interfacial entre o metal e o eletrólito a 1000°C (GRJOTHEIM e KVANDE, 1986) .



f) Viscosidade: Esta propriedade influencia alguns processos hidrodinâmicos na célula, como movimentação do metal e dispersão de gotas de alumínio no eletrólito, sedimentação de partículas de alumina e evolução de bolhas de gases do anodo. Um valor levado da viscosidade seria benéfico para reduzir o transporte do metal dissolvido no eletrólito para o anodo, diminuindo a reoxidação;

g) Pressão de vapor: As perdas de fluoretos por evaporação são fortemente determinadas por esta propriedade. Os vapores são ricos em AlF₃. Por causa disso, é necessário sempre o ajuste do ratio das cubas, através da adição de AlF₃.

A Tabela 2.2 apresenta o efeito de alguns aditivos, alumina e temperatura nas propriedades da criolita. Seta para cima indica que a propriedade aumenta. Seta para baixo indica o contrário. Seta em curva indica que o efeito é não linear. Espaço em branco indica que não há dados na literatura. Traço indica que não há influência.

Tabela 2.1: Efeito de aditivos e temperatura sobre as propriedades da alumina (BURKIN, 1987).

AUMET. VARIÁVEL	SOLUBIL. Al ₂ O ₃	CONDUT. ELÉTRICA	DENSIDA DE	VISCOS.	TEMPER LIQUID.	SOLUBI. (AL)	TENSÃO SUPERF.	PRESSÃO DE VAPOR
CaF ₂	↓	↓	↑	↗	↓	↓	↑	↓
AlF ₃	↓	↓	↓	↓	↘	↓	↓	↑
LiF	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↑	↓
MgF ₂	↓	↓	↑	↑	↓	↓	↑	↓
NaCl	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	
NaF	↘	↑	↘	↘	↘	↑	↑	↓
Al ₂ O ₃	-	↓	↓	↗	↓	↓	↘	↓
Temp.	↑	↑	↓	↓	-	↑	↓	↑

2.2 Processo de Cozimento de Anodos

O processo de cozimento de anodos é uma etapa de extrema importância na cadeia de produção de alumínio primário. Esta etapa consiste no aquecimento sob determinadas condições dos anodos produzidos com coque e piche para em seguida serem enviados aos fornos de produção de alumínio, que fornecerão o carbono (C) necessário a reação eletrolítica, de acordo com a equação abaixo:



A qualidade do anodo em termos de propriedades físico-químicas é determinada em grande parte pela adequada taxa de aquecimento do anodo e pela relação temperatura máxima e tempo de encharque dos anodos.

O aquecimento desses anodos na etapa de cozimento é realizado de forma indireta em poços envoltos por tijolos refratários e cobertos por coque de petróleo (para proteção contra oxidação), onde na seção adjacente existem câmaras de combustão, que são formadas por canais de passagem de gases aquecidos que fornecem o calor necessário para o aquecimento dos anodos nos poços. Este calor depende de variáveis como pressão, vazão de ar, quantidade de combustível injetado dentro das câmaras e geometria do poço/câmara.

Estas características são determinadas em parte pela qualidade da matéria-prima usada, no caso coque de petróleo e piche de alcatrão, pelas propriedades de

formação do bloco, especificamente densidade verde e teor de piche na formulação, e pelas condições de tratamento térmico, ou processo de cozimento do anodo.

Para se alcançar uma satisfatória qualidade para o anodo cozido, os parâmetros do processo de cozimento devem ser previamente estudados e definidos em função de diversas condições de operação, projeto e matéria-prima utilizados. Os principais parâmetros do processo de cozimento são: ciclo de produção (parâmetro que determina o tempo total de cozimento), taxa de aquecimento, configuração e posicionamento dos equipamentos para elevação da temperatura e temperatura máxima de patamar.

Uma cuba eletrolítica opera adequadamente com anodos com baixa resistência elétrica, aproveitando melhor a corrente elétrica para a eletrólise, alta densidade e, conseqüentemente, baixa permeabilidade ao ar, levando a um baixo consumo bruto de carbono, e adequada condutividade térmica, o que garante pleno balanço térmico do reator.

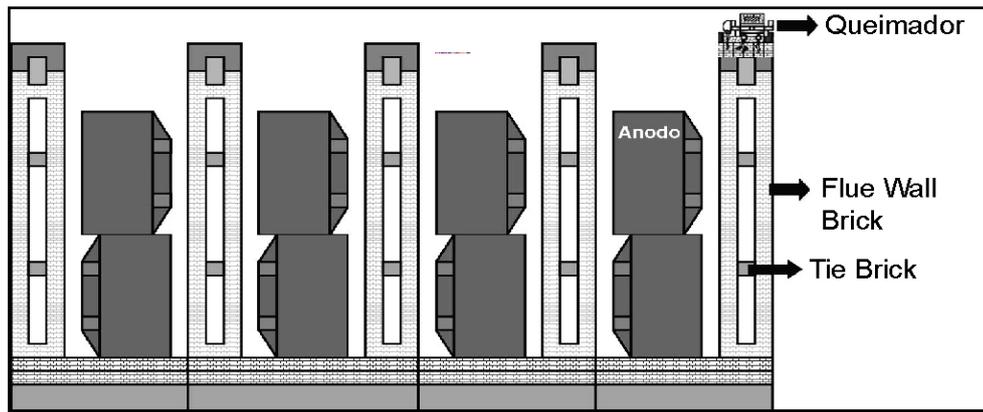
O principal parâmetro de controle é a distribuição de temperatura dos anodos dentro dos poços nos fornos de cozimento, pois como os poços são relativamente profundos e compridos, a temperatura pré-definida como alvo não é atingida em todas as regiões do poço, levando a uma não uniformidade no grau de cozimento de cada anodo, e criando distorções na distribuição da corrente elétrica pelos anodos dentro das cubas. A falta de controle na temperatura também pode resultar em um aumento de fraturas no anodo e diminuição da força de tração (PIFFER, 2005).

A operação de cozimento dos anodos é definida em cinco etapas principais: enforamento dos anodos, pré-aquecimento, queima, resfriamento e desenforamento dos blocos anódicos.

2.3 Projeto do Forno

Atualmente, o projeto de um forno de cozimento de anodos consiste basicamente de tijolos denominados “Flue Wall Brick” que compõem as suas paredes. As junções estruturais entre estas paredes são realizadas por tijolos do tipo “Tie Brick”, permitindo uma maior estabilidade dimensional, conforme a Figura 2.6.

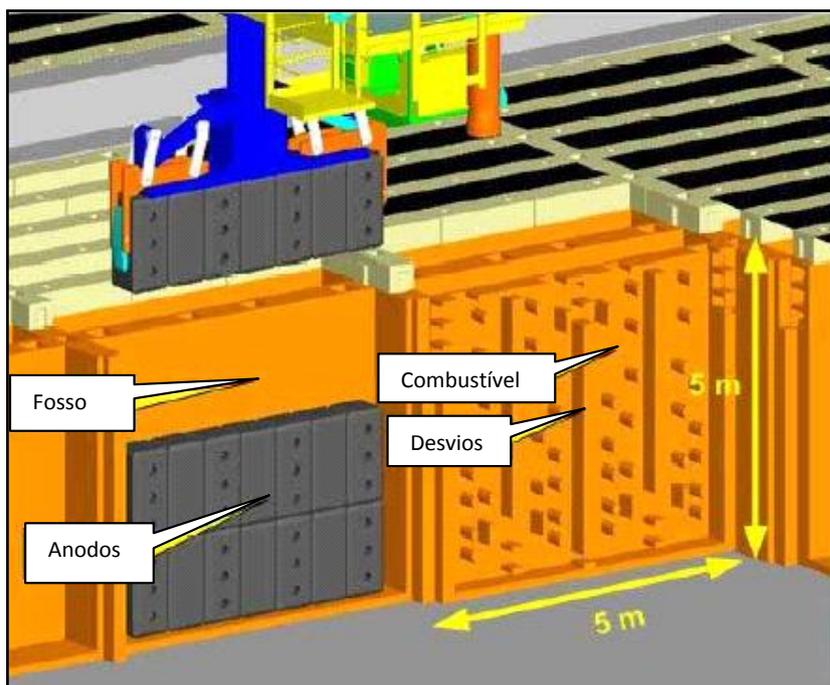
Figura 2.6: Esquema do forno de anodo (ANDERSEN e ZHANGA, 2011).



2.4 Condições de Queima

No forno de cozimento, a carga (anodo verde) é colocada dentro de poços profundos, abertos na parte superior e envoltos por tijolos refratários (Figura 2.7). Em seguida, os anodos são cobertos com coque granulado (chamado coque fluido), de composição química e temperatura de calcinação diferentes do coque do anodo.

Figura 2.7: Vista interna de um poço do forno de cozimento de anodos (MIOTTO, 2007).



Entre dois poços com anodos, existem câmaras fechadas por onde passam gases aquecidos para permitir aquecimento indireto do anodo pela parede refratária e pelo coque fluido. Os anodos normalmente passam entre 14 e 16 dias dentro desses poços, onde obedecem a uma curva de temperatura (ciclo de cozimento) garantida pela injeção de combustíveis nas câmaras gerando calor.

A primeira etapa da queima consiste no pré-aquecimento do anodo cujo objetivo principal é retirar gases voláteis presentes no piche. Esta região é controlada basicamente pelo calor liberado da queima do anodo, na zona de cozimento do forno, e da queima resultante dos gases voláteis.

A segunda etapa consiste do tratamento térmico do anodo, onde este adquire as propriedades desejadas para sua utilização: elevada densidade, baixa resistividade elétrica, elevada condutividade térmica, baixa reatividade ao ar e ao CO₂, além de baixa permeabilidade ao ar e elevada resistência à flexão.

O consumo de combustível pode ser influenciado tanto pelos programas computacionais utilizados quanto pelo refratário, pois, cerca de 28% da energia

térmica do forno é armazenada nos tijolos refratários devido a sua resistência térmica (ANDERSEN e ZHANGA, 2011).

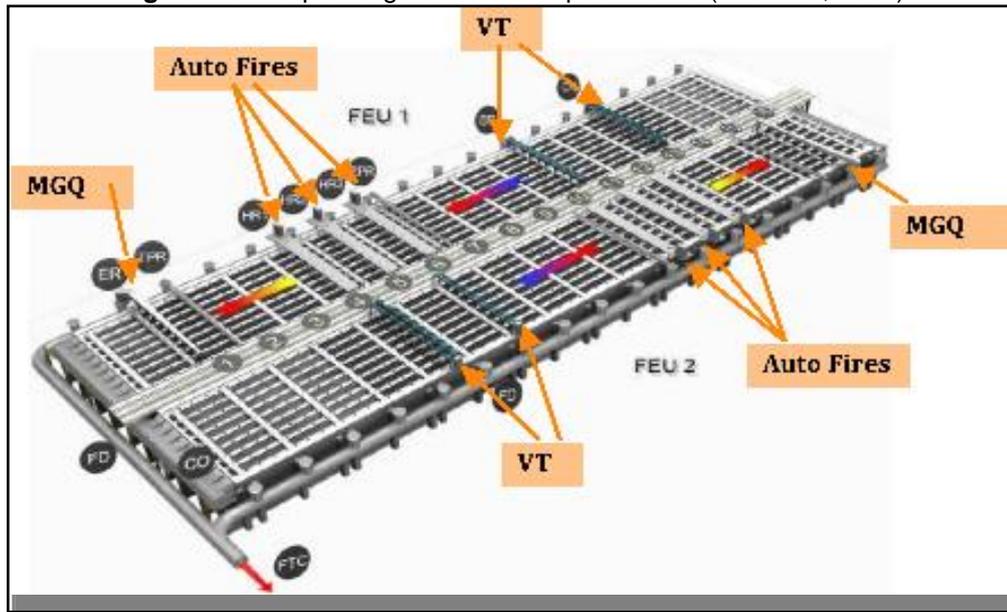
Os gases gerados por este processo são captados por dutos de exaustão e lançados para a atmosfera através de chaminés com altura de cerca de 75 m. Após o ciclo total de cozimento, os anodos são retirados dos poços e enviados a sala de chumbamento, onde uma haste de cobre é colocada no anodo para permitir posicionamento dentro da cuba eletrolítica (PIFFER, 2005).

2.5 Composição de um Fire

Do ponto de vista tecnológico, um dispositivo *fire* é composto pelos seguintes componentes (Figura 2.8):

- *Exaustor Manifold* (MGQ), que tem como função a retirada dos gases de combustão dos condutos e enviá-los a chaminé;
- *Auto Fires*, tem como função a injeção de combustível nos condutos;
- Ventiladores (VT) têm a função de injetar o oxigênio requerido nas zonas de cozimento, pré-aquecimento e resfriamento dos anodos cozidos.

Figura 2.8: Esquema geral de um dispositivo fire (MIOTTO, 2007).



Estes componentes estão dispostos nas seguintes regiões:

- Região de pré-aquecimento
- Região de cozimento
- Região de resfriamento

2.5.1 Região de Pré-Aquecimento

A região de pré-aquecimento tem como objetivo a retirada de gases voláteis presentes no piche do anodo verde. Nesta região é de grande importância o monitoramento da temperatura, pois um alto gradiente de temperatura causa uma rápida liberação dos voláteis acarretando numa pressão interna no anodo, e isto é determinante na quantidade de microporos e microtrincas, com forte impacto em resistividade elétrica e permeabilidade ao ar.

A região de pré-aquecimento é aquecida com o calor proveniente da região de cozimento, da queima de voláteis e do ajuste do *draft*. O *draft* (pressão negativa) é controlado no MGQ (*Manifold* de Gás Queimado), que tem como função arrastar os gases quentes da região de cozimento exercendo uma pressão negativa e pré-

aquecendo os anodos. Este controle da taxa de aquecimento é de extrema importância na qualidade final dos anodos, pois gera grande impacto na resistividade elétrica e permeabilidade ao ar.

A importância de um pré-aquecimento com temperaturas dentro da faixa especificada em cada ponto se deve ao controle de opacidade, pois além de garantir a queima completa dos voláteis, queima ainda todo o residual de óleo proveniente da região de cozimento.

2.5.2 Região de Cozimento

Os combustíveis responsáveis pelo processo de cozimento dos anodos são o óleo diesel, ou o flexgás® (60%), e os voláteis do piche (40%). Neste processo, os voláteis do piche liberados na região de pré-aquecimento são utilizados na região de cozimento como combustível no forno em conjunto com o ar da região de resfriamento, promovendo desta forma, calor necessário para o cozimento dos anodos verdes. Este calor é transferido para as paredes refratárias, para os condutos, e para os poços onde estão os anodos verdes. Pelos condutos, além de passar os gases de combustão, são encontrados também outros gases que são liberados durante o processo de cozimento de anodos, e estes seguem para o duto principal da chaminé.

Um dos pontos mais importantes do processo de cozimento é seu impacto nos aspectos ambientais. Como o anodo normalmente tem em torno de 15% de sua formulação (em peso), composto por piche de alcatrão, e cerca de 55% desse total tornam-se voláteis a temperatura de cozimento, existe a necessidade de manter um bom controle dos parâmetros de processo para que todo esse material seja queimado antes de ser emitido pelas chaminés dos fornos. Cabe frisar que o piche contém, em sua composição química, diversos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's) com preocupantes propriedades carcinogênicas.

2.5.3 Região de Resfriamento

O resfriamento é o processo de baixar gradualmente a temperatura dos anodos cozidos a partir da sua temperatura máxima de 1170°C para

aproximadamente 200°C. O calor é transferido do poço para a corrente de ar, este ar quente é depois utilizado para a combustão no processo de cozimento. Parte deste ar quente escapa dos condutos do forno por orifício abertos nos topos dos condutos.

Um exemplo de algumas características de um forno de cozimento de anodos está descrito abaixo (PIFFER, 2005):

- Número de poços por seções: 8;
- Peso total do anodo no poço: 11000 kg;
- Comprimento do poço: 4000 mm;
- Profundidade do poço: 3700 mm;
- Material de cobertura no poço: coque fluido.

2.6 Anodos

Tanto o anodo como o catodo das cubas são fabricados com carbono. Enquanto o anodo é um elemento sempre consumido na eletrólise de redução da alumina, os blocos de carbono que formam o catodo servem apenas de condutor elétrico e isolante térmico. A camada de alumínio líquido que está sobre os blocos catódicos também faz parte do catodo. As indústrias de alumínio no mundo consomem cerca de oito milhões de toneladas de carbono por ano devido ao desgaste do anodo (TIBA et al., 2009).

O anodo fica suspenso sobre o catodo, parcialmente submerso no banho. Nele verifica-se a queima do carbono que combina com o oxigênio proveniente da eletrólise da alumina. Para o anodo ter o desempenho operacional esperado, ele deve conter algumas propriedades e alguns cuidados devem ser tomados. Abaixo seguem os principais (HURLEN e NATERSTAD, 1991):

- Alta condutividade elétrica;
- Ter bom isolamento, para não reagir com o ar;
- Baixa condutividade térmica;
- Alta resistência ao choque térmico e mecânico;
- Alta densidade;

- Baixa porosidade;
- Baixos níveis de impurezas;
- Base plana e horizontal;
- Ao ser trocado, o anodo novo deve manter-se no mesmo nível dos demais.

Anodos de carbono precisam preencher dois requisitos: conduzir eletricidade na cuba eletrolítica e, atuar como um redutor no processo eletrolítico, como por exemplo, a conversão da alumina em alumínio (ONDER e BAGDOYAN, 1993).

O piche funciona como um ligante para o agregado seco das partículas de coque. Na produção do anodo, os materiais são misturados e comprimidos por equipamentos com vibração, e cozidos em grandes fornos refratários em cerca de 1200°C para carbonizar e solidificar a mistura comprimida e torná-la pronta para a eletrólise como um anodo cozido.

A evaporação e carbonização do piche no processo de cozimento é a principal fonte da porosidade no anodo cozido. A carbonização do piche trás também a diminuição do volume de piche e de todo o anodo. Se a adesão entre o piche e coque é pobre, uma parte maior de poros interfaciais é criada em relação ao conteúdo dos poros dentro do campo carbonizada. Uma boa mistura, com partículas de coque mais finos, pode reduzir a porosidade total do anodo. A porosidade é normalmente de 23 a 25% para anodos formados através de vibração.

A distribuição dos poros no anodo também não é homogênea devido a efeitos como a segregação das partículas em silos e moldes, a fração fina instável de partículas de coque e as características de peneiramento instáveis da fração fina. Todos estes efeitos também podem contribuir para um aumento ou redução local da quantidade de piche nos anodos (ou de anodo para anodo) e, assim, criar uma desnecessária elevada taxa de rejeito de anodos cozidos com rachaduras (ANDERSEN e ZHANGA, 2011).

A resistência mecânica do anodo é importante na produção de alumínio, pois quando o anodo frio é colocado no banho à cerca de 960°C na célula de redução de alumínio ele experimenta um choque térmico. A temperatura em conjunto com os

diferentes coeficientes de dilatações térmicas do aço, carbono e ferro fundido se combinam para criar uma condição de quebra do anodo.

Se o anodo tem uma baixa resistência à quebra, comparado com as forças motrizes, o anodo pode cair na cuba e causar graves problemas operacionais na célula de eletrólise. Além disso, depois de 20-30 dias na célula, o anodo parcialmente consumido, também chamado de “butts”, é retirado para ser trocado por um novo anodo. Os anodos gastos (butts) são limpos para retirada do excesso de banho e são preparados para serem moídos e adicionados a composição dos novos anodos.

Quando o *butts* é gerado a partir de anodos que apresentavam rachaduras ficam mais difíceis de limpar e as impurezas seguem o material quando ele é reciclado em novos anodos. O principal efeito da contaminação com o banho é o aumento do sódio no novo anodo, que irá aumentar a reatividade ao carbono na quando estiver na célula de redução.

A alta reatividade do carbono dos anodos é indesejável uma vez que este faz com que aumente o consumo de anodo desnecessário, maior formação de pó de carbono, causando a redução da eficiência de corrente e aumento da resistência elétrica no banho (ANDERSEN e ZHANGA, 2011).

No momento da mistura para formação do novo anodo é importante controlar a quantidade de piche adicionada por ele ter a função de matriz aglutinante e tem a possibilidade de penetrar nos poros de coque durante a mistura. Uma melhor mistura pode resultar em maior liga homogênea e uma melhor penetração do piche. Isto pode levar a uma pasta compactada com menor quantidade de ar aprisionado entre as partículas.

As propriedades do anodo podem ser melhoradas reduzindo a resistividade elétrica, permeabilidade ao ar e o consumo de carbono, levando a maior vida útil e maior eficiência energética na célula de eletrólise.

É importante observar que um bom processo de mistura tem também o potencial para reduzir o consumo de piche, levando ao menor nível de voláteis e por

vezes reduzindo a pressão interna, conseqüentemente reduzindo a taxa de rachaduras durante o ciclo de cozimento de anodo.

Outros fatores também tem sido amplamente estudados como os efeitos de matérias-primas, temperatura, tempo de mistura, etc, para garantir uma melhor performance do anodo (AZARI et al., 2013).

Belitskus (BELITSKUS, 1985) descreve os efeitos da temperatura de pré-aquecimento, o tempo de mistura e a temperatura do molde na densidade aparente do anodo verde e do anodo cozido, bem como resistividade elétrica anodo sem escala de bancada. Os efeitos do teor de piche e tempo de mistura, temperatura e intensidade no volume de poros intra-partículas (0,02-100 μm) foram explicadas por Stokka (STOKKA, 1997). Ele descreveu que com o aumento da temperatura de mistura e teor de piche, foi necessário um tempo de mistura mais curto para se obter um determinado volume de porosidade da pasta.

Clery (CLERY, 1998) usou a densidade da pasta como uma indicação para a otimização do processo de mistura para obter anodos com densidade aparente do anodo verde consistente. Ele descreveu que o uso de um misturador intensivo, após o amassador pode melhorar a eficácia de mistura.

Azari et al. (AZARI et al., 2012) estudaram a influência de tempo e temperatura de mistura no tamanho dos poros e o volume de poros na pasta antes da compactação. Eles relataram as variáveis de mistura ideais obter a porosidade mínima do produto aglutinado. Azari et al (AZARI, et al., 2011) estudaram também o efeito do uso de diferentes tipos de coque na composição do anodo, eles estudaram o comportamento de compactação de pasta de anodo para revelar o efeito do seu comportamento reológico com a compactação, durante a conformação.

Duas faixas de tamanho de coque são normalmente utilizadas para fazer pasta de anodo: grande agregados ($>0,15$ mm e $<9,5$ mm) e partículas finas ($<0,15$ mm), também chamado coque fino. Durante a mistura, as partículas de coque finas são incorporados no piche líquido resultante em um material viscoso, o qual rodeia os grandes agregados de coque. Este material viscoso, também chamado de matriz

ligante, atua para unir os agregados em conjunto. Também se deforma durante a compactação e preenche os espaços vazios, quer entre os grandes agregados ou dentro delas.

As partículas de coque agregadas são consideradas como uma fase de não-deformável a serem unidas que devem ser submetidas a rearranjo durante a compactação. Agregados de coque e da matriz aglutinante, portanto, são os principais constituintes da pasta do anodo, que podem influenciar as suas propriedades de compactação, e, conseqüentemente, a densidade do anodo verde obtida após a compactação.

Uma vez que a matriz de ligação envolve as partículas de coque e grosseiras deforma-se durante a compactação, os seus parâmetros reológicos podem ser importantes na determinação do comportamento de compactação de liga. Por sua vez, o volume da fração e granulometria do coque bem poderia ser considerado como dois parâmetros principais que afetam as propriedades reológicas da matriz ligante e a sua capacidade de enchimento dos vazios (AZARI et al, 2013).

Hulse (HULSE, 2000) relatou que a pasta de anodo tem um comportamento granuloma-viscoelástico que depende da temperatura, conteúdo de piche e partículas de coque características como a distribuição de tamanho, forma e rugosidade. Ao aumentar o teor de piche e a temperatura, a viscosidade da pasta diminui, e a viscosidade tem uma grande contribuição na compactação.

Maior teor de coque e coque fino por outro lado, melhora o comportamento elástico. Figueiredo (FIGUEIREDO et al, 2005) apresentou que através da utilização de partículas de tamanho menor do coque fino e otimização do conteúdo de piche, uma maior densidade, menor resistividade elétrica e menor permeabilidade ao ar. Melhoria semelhante foi relatado nas propriedades de forno de bindermatrix apenas, quando a fracção em peso de partículas de coque finas menores do que 96 μM foi aumentada de 43% para 86% e foi utilizado o conteúdo de piche ideal (SMITH, 1991).

Também tem sido relatado que a granulometria e a quantidade de coque fino influencia na capacidade da matriz de ligante em preencher os espaços vazios entre os agregados de coque. Vidvei (VIDVEI et al, 2003) relatou que a diminuição do tamanho de partícula de coque (60% menor do que 75 μm) conduziu a uma melhoria na densidade anodo e uma diminuição da resistividade elétrica.

2.7 Matéria prima para produção do anodo

Os anodos utilizados na produção de alumínio são constituídos aproximadamente de 65% de coque de petróleo, 20% de anodos reciclados (*butts*) e, aproximadamente 15% de piche como ligante. Esta composição na fabricação de anodos varia conforme a produção.

2.7.1 Coque de petróleo

O coque verde de petróleo é obtido a partir do resíduo de vácuo de petróleo processado na unidade de coqueamento retardado. Esta planta, além de produzir coque, produz também diversos derivados combustíveis, tais como GLP, nafta e diesel.

O coque de petróleo é aplicado como matéria-prima na fabricação de anodos para produção de alumínio ou de dióxido de titânio; o coque metalúrgico é utilizado nas indústrias de siderurgia, fundição, papel e celulose, cimento, cerâmica, cal, termelétricas e outras (ONDER e BAGDOYAN, 1993). Algumas propriedades do coque calcinado, usadas na produção de eletrodos, estão na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Propriedades típicas do coque de petróleo usado na fabricação de anodos (ONDER e BAGDOYAN, 1993).

Propriedades	Unidade	Valor típico
Água	% massa	0,0 – 0,2
Óleo	% massa	0,10 – 0,30
Densidade (<i>tapped bulk</i>) 2 – 1 mm	kg.dm ⁻³	0,80 – 0,86
Resistência elétrica específica	μΩ.m	460 – 540
Reatividade do CO ₂ abaixo de 1000 °C	% massa	0,05 – 0,3
Reatividade ao Ar a 525 °C	%min ⁻¹	25 – 32
Cinzas	% massa	0,10 – 0,20
Elementos		
S	massa %	0,5 – 3,5
V	ppm	30 – 350
Ni	ppm	50 – 220
Si	ppm	50 – 250
Fe	ppm	50 – 400
Al	ppm	50 – 250
Na	ppm	30 – 120
Ca	ppm	20 – 100
Mg	ppm	10 – 30

Análises anteriores mostram que o enxofre e o vanádio contido no coque de petróleo estão crescendo claramente, porque os processos de refinaria estão usando um petróleo bruto mais ácido (HURLEN e NASTERSTAD, 1991).

O vanádio é um forte catalizador no processo de cozimento do anodo (SCHMIDT-HATTING et al.,) diminuindo a qualidade do anodo. Um acréscimo na quantidade de enxofre pode criar problemas para a planta de redução, especialmente nas regulamentações ambientais.

As propriedades mais importantes no coque de petróleo usados na fabricação de anodos são:

- Alta pureza;
- Alta densidade real;

- Alta resistência a corrosão;
- Baixa resistência elétrica.

2.7.2 Piche

O piche é uma substância facilmente inflamável, de cor escura e pegajosa, constituído de carbono e hidrogênio, dentre outras substâncias. Ele é oriundo do processo de coqueificação, que usa carvão mineral como matéria prima e que gera vários compostos nocivos, como voláteis orgânicos, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH's) com preocupantes propriedades carcinogênicas. A composição e os processos de formação do piche têm sido investigados por vários autores (SOLOMON e KING, 1984; LU et al., 2002; PEREZ et al., 2003; MARSH e MATINEZ-ESCANDELL, 1999).

O piche é, pois um co-produto do coque utilizado em siderurgia, sendo processado a parte dos líquidos hidrofóbicos gerados durante a pirólise. Quando os anodos são produzidos, ele atua como ligante na mistura de partículas com granulométricas diferentes. O piche é resíduo remanescente após a destilação a vácuo para a remoção de metade ou mais constituintes voláteis. Geralmente o piche é preferido na fabricação de anodos por causa da sua alta qualidade de agregar partículas (MARSH e MATINEZ-ESCANDELL, 1999).

Durante a mistura destas partículas o piche preenche os espaços vazios deixados pelas partículas do coque de petróleo, aglutinando as frações de fino, desta forma, pode-se modelar os blocos em qualquer formato. O tratamento térmico subsequente é necessário para proporcionar resistência mecânica e densidade ao anodo, como também condutividade térmica e elétrica apropriada para ser aplicada na célula eletrolítica.

Anodos que têm o piche como ligante, são misturas complexas de grandes cadeias de hidrocarbonetos aromáticos usualmente derivado de alta temperatura do carvão de alcatrão e resíduos de petróleo. Como o piche é composto de uma mistura de hidrocarbonetos, a identificação de suas propriedades físico-químicas, a partir de sua composição química, é bastante complexa. No entanto, o piche é geralmente

classificado segundo propriedades tais como o ponto de amolecimento, valor de coqueificação, densidade real, insolúveis em quinolina, dentre outros (MEIER, 1992). A Tabela 2.3 apresenta os valores típicos das propriedades do piche utilizado na fabricação de anodos.

Tabela 2.3: Valor típico das propriedades do piche utilizado na fabricação de anodo (MEIER, 1992).

Propriedades	Unidades	Valores Limites
Carbono	% massa	> 93
Hidrogênio	% massa	4,3 – 4,5
Oxigênio	% massa	1,3 – 2,5
Enxofre	% massa	0,1 – 0,7
Cinzas	% massa	0,1 – 0,5
Cálcio	PPM	50 – 150
Ferro	PPM	100 – 500
Manganês	PPM	1 – 50
Silício	PPM	100 – 400
Sódio	PPM	100 – 700
Potássio	PPM	10 – 100
Zinco	PPM	10 – 400
Titânio	PPM	< 30
Vanádio	PPM	< 10
Ponto de amolecimento	°C	100 – 115
Viscosidade a 140 °C	cP	3000 – 12000
Densidade em água	kg.dm ⁻³	1,30 – 1,33
Valor de coqueificação	% massa	54 – 60
Insolúveis em quinolina (α-resin)	% massa	7 – 14
Insolúveis em tolueno(γ-resin)	% massa	26 – 34

2.7.3 Butts

Butts refere-se ao anodo retirado da cuba após o seu tempo de vida na mesma, que é geralmente em torno de 26 dias. Os *butts* são reciclados não só para o controle de custos, mas para melhorar a qualidade dos novos anodos.

Um *butts* de boa qualidade começa com um bom anodo e termina com uma boa limpeza para remover o banho, alumina e metal. Pode-se haver o questionamento de que se um anodo bom pode ser fabricado sem o *butts*, e a resposta seria que sim, porém há um grande risco de ocorrer à formação de rachaduras durante o cozimento e a perda de propriedades, que são importantes para o anodo (ONDER e BAGDOYAN, 1993).

2.8 Emissões Atmosféricas no Processo de Cozimento de Anodo

A preocupação com as questões ambientais tem se tornado cada vez mais expressiva nas empresas produtoras de alumínio. Não somente pela legislação que tem tomado uma postura cada vez mais rígida em relação aos passivos ambientais, mas também pela responsabilidade social que é assumida. Por esse motivo o controle sobre o nível das emissões de poluentes gerados na produção de anodos cozidos tem sido cada vez mais rigoroso (CARNEIRO, 2011).

Segundo a Resolução CONAMA 436 de 2011, os limites de emissão para poluentes atmosféricos provenientes de processo da indústria de alumínio primário são de $0,20 \text{ kgF.tAl}^{-1}$ (quilograma de fluoretos por tonelada de alumínio equivalente) e $0,50 \text{ kgPT.tAl}^{-1}$ (quilograma de particulados totais por tonelada de alumínio equivalente).

Conforme a resolução do CONAMA 436, o monitoramento das emissões poderá ser realizado por métodos descontínuos ou contínuos. Para um monitoramento descontínuo de emissões atmosféricas devem ser realizados três monitoramentos em uma única campanha e a média aritmética das medições deve atender aos valores determinados, de modo que:

Em um monitoramento contínuo, para efeito de verificação de conformidade da norma, são desconsiderados os dados gerados em situações transitórias de operação tais como paradas ou partidas de unidades, quedas de energia, ramonagem, testes de novos combustíveis e matérias primas, desde que não passem 2% do tempo monitorado durante um dia (das 0 às 24 horas). Podem ser aceitos percentuais maiores que os acima estabelecidos, no caso de processos especiais, onde as paradas e partidas sejam necessariamente mais longas, desde que acordados com o órgão ambiental licenciador. O limite de emissão, verificado por meio de monitoramento contínuo, será atendido quando, no mínimo, 90% das médias diárias válidas atenderem a 100% do limite e o restante das médias diárias válidas atender a 130% do limite, em período a ser estabelecido pelo órgão ambiental licenciador (CONAMA 436, 2011).

2.8.1 Particulado Total

Os poluentes principais originados por usinas alimentadas por combustíveis fósseis são os dióxido de enxofre e os materiais particulados medidos como Particulados Totais. Para essas usinas e outras fontes estacionárias existem

diversos métodos gerais ou filosofias para se atingir as metas de qualidade do ar e emissões, tais como (HINRICHS et al., 2011):

- Utilização de combustíveis com baixo teor de enxofre e/ou de cinzas;
- Remoção do enxofre do combustível antes da queima;
- Remoção dos particulados dos gases de combustão após a queima;
- Mudança dos combustíveis ou potências de saída em resposta às exigências de qualidade do ar;
- Diluição dos gases efluentes por meio do uso de chaminés altas e dos processos atmosféricos naturais de dispersão.

A presença de partículas muito pequenas (0,01 microm - 50 microms de diâmetros), ou particulados, na atmosfera pode levar a problemas de poluição (HINRICHS et al., 2011).

As emissões de material particulado são a maior preocupação no uso de óleo combustível e, especificamente para fornos rotativos horizontais abertos, essas emissões são na forma intensa de “fumaça preta”. A minimização dessa poluição é feita com filtros de manga, em série, em quantidades que devem ser dimensionadas pelo fabricante do equipamento. Para tanto, o enriquecimento com oxigênio do ar de combustão na queima de óleo combustível ou o uso de gás natural é uma alternativa interessante para eliminar as emissões, segundo relatório da ABAL (ABAL, 2012).

2.8.2 Fluoretos

As emissões de fluoretos no processo de redução do alumínio são apresentadas de duas formas: fluoretos gasosos (40 a 55%), e fluoretos particulados (45 a 60%) (TJAHYONO, 2011).

O fluoreto gasoso é normalmente o fluoreto de hidrogênio (HF), gás altamente solúvel em água e com forte odor, e o fluoreto particulado é formado por vários compostos de flúor no estado sólido, sendo estes, principalmente, a criolita (Na_3AlF_6), o fluoreto de cálcio (CaF_2) e fluoreto de alumínio (AlF_3).

O fluoreto de hidrogênio é formado a partir da reação do fluoreto de alumínio e, ou vapores do banho com o hidrogênio das moléculas de água presentes na alumina (60%), no anodo (10%) ou no ar (20%).

O fluoreto particulado é formado a partir da condensação do banho químico e dos compostos de flúor adicionais, formando partículas finas que são arrastadas juntas aos gases gerados nas cubas (TJAHYONO, 2011).

As unidades produtoras de alumínio são motivadas normalmente pelos mesmos fatores relacionados à emissão de fluoreto gasoso ao meio ambiente:

- Respeitar o limite estabelecido pelo órgão ambiental nacional,
- Garantir a saúde e bem estar não só de funcionários, mas também da comunidade circundante, e um meio ambiente seguro e saudável.

Cada unidade é responsável pela implementação de práticas e melhorias no que se diz respeito ao meio ambiente, e sempre buscando superar desafios comuns a todas elas, como melhorar o desempenho operacional, reduzir o consumo de energia, entre outros.

O fluoreto de hidrogênio pode afetar não só os funcionários que lidam diretamente na operação, mas também pessoas que vivem ao redor de fábricas de alumínio. Dentre os danos a saúde humana proveniente da exposição ao fluoreto de hidrogênio, inclui-se:

- irritação na pele, nariz, ouvido e olhos;
- problemas respiratórios (obstrução das vias respiratórias);
- problemas visuais;
- fluorose dentária ou esquelética;
- problemas nos rins, coração e fígado.

Fauna e flora também são diretamente afetadas pelo excesso de exposição ao fluoreto de hidrogênio, podendo ocasionar em (TJAHYONO, 2011):

- morte de vegetação;
- fluorose esquelética e dentária de animais;
- poluição das águas;
- danos no crescimento e na vida da vegetação.

2.8.3 Dióxido de enxofre

O setor industrial concentra grande parte das emissões de dióxido de enxofre (SO_2) do país. Essas são resultantes da queima de óleo combustível residual com alto teor de enxofre para a geração de calor e da queima de combustíveis fósseis em caldeiras e fornos a altas temperaturas (CIMA, 2006).

Durante o processo de cozimento dos anodos, os fatores mais impactantes sobre os teores de gases poluidores, entre eles o dióxido de enxofre são:

- O tipo de forno (aberto ou fechado);
- O tipo de combustível;
- As matérias-primas dos anodos

As emissões são resultantes da perda de 5% de peso dos anodos produzidos durante o cozimento. A queima de combustível gera dióxido de enxofre e o enxofre contido no anodo ao passar pelo processo de cozimento sofre um fenômeno chamado de dessulfurização térmica (MIOTTO, 2007).

O fenômeno da liberação de enxofre durante a calcinação do coque de petróleo e o subsequente impacto na qualidade do anodo tem sido amplamente reportado na literatura (GARBARINO e TONTI, 1993). No entanto, o fato deste mesmo coque de petróleo ser submetido a um novo tratamento térmico durante o cozimento de anodo pode levar a uma perda de enxofre. Embora os anodos sejam submetidos a temperaturas mais baixas durante o cozimento do que durante a calcinação do coque, o tempo de exposição durante o cozimento é muito maior.

Garbarino &Tonti (GARBARINO e TONTI, 1993) descreveram três formas da qual o enxofre pode ser liberado do coque durante a calcinação:

- Enxofre liberado junto com os voláteis;
- Enxofre perdido ou queimado associado com algum elemento que esteja em contato;
- Enxofre liberado apenas pelo efeito da alta temperatura.

Capítulo 3

METODOLOGIA

Para o processo de fabricação de anodos, durante a etapa de cozimento, era necessária a queima de óleo diesel, para aquecimento dos condutos dos fornos. A partir de estudos de viabilidade optou-se pela troca desse combustível por flexgás®, onde era esperada uma redução nos índices de emissões atmosféricas e consequentemente melhorias nos resultados ambientais da empresa.

Os resultados das emissões atmosféricas são obtidos através do monitoramento das chaminés dos fornos realizado por uma empresa externa através de técnicas padronizadas e utilizando um Coletor Isocinético de Poluente Atmosféricos (CIPA) da Energética (ENERGÉTICA, 2014).

O CIPA permite ao usuário monitorar velocidades, temperaturas, pressões e vazões visando manter amostragem isocinética dos gases. Na amostragem, o gás entra pela boquilha a uma velocidade igual a velocidade do gás que se aproxima. Durante a amostragem, parâmetros como velocidade e temperatura dos gases são constantemente monitorados, e a vazão periodicamente ajustada de modo que a velocidade da boquilha se iguale à velocidade dos gases e mistura de partículas na chaminé.

A amostragem isocinética requer um completo entendimento dos primeiros cinco métodos de amostragem apresentados no CFR 40, Parte 60 no seu Apêndice A (CFR 40, 2013). Enquanto o método 5 da US EPA provê um pacote geral para operação do trem de amostragem (Figura 3.1) e coleta de amostras representativas, os métodos 1 a 4 da US EPA prescrevem técnicas subsidiárias para as atividades associadas com o método 5. Juntos, estes métodos esboçam os protocolos básicos para a determinação de concentração de partículas (miligramas por metros cúbico) bem como taxas de emissão (kg/h).

Figura 3.1: Trem de amostragem (ENERGÉTICA, 2014).



Além disso, através de monitoramento visual foram realizadas medições dos níveis de óleo diesel nos tanques e através de equipamentos de controle é monitorado o consumo de flexgás® para controle de inventário.

A qualidade dos anodos foi monitorada através de vários parâmetros, alguns continuamente, outros de forma amostral dependendo da criticidade do mesmo. Neste trabalho foram selecionados alguns desses parâmetros que serão expostos adiante.

Nas análises de diversos problemas das áreas médica, biológica, industrial, química entre outras, é de grande interesse verificar se duas ou mais variáveis estão relacionadas de alguma forma. Para expressar esta relação é muito importante estabelecer um modelo matemático. Os modelos comumente empregados são os de regressão. Eles ajudam a entender como determinadas variáveis influenciam uma variável dependente.

Esta relação pode ser analisada como um processo. Neste processo, os valores de X_1, X_2, \dots, X_n são chamados de variáveis de entrada ou regressoras (inputs) e Y de variável de saída ou resposta (output).

A análise de regressão possibilita encontrar um modelo estatístico com a finalidade de explicar a relação entre as variáveis de entrada e saída. Quando

estamos interessados na relação de apenas uma variável de entrada com a variável resposta temos o caso de Regressão Linear Simples. Neste trabalho, estamos interessados em relacionar uma variável resposta com mais de uma variável regressora. Neste caso utilizamos a Regressão Linear Múltipla.

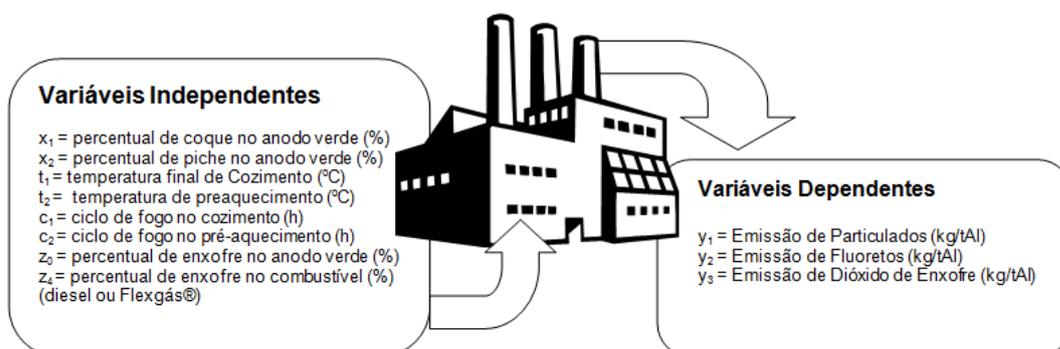
Observar que o aumento ou diminuição das emissões pode estar relacionado com a troca do combustível e outras variáveis do processo. As variáveis em estudo para análise da influencia na qualidade ambiental nas chaminés dos fornos da empresa em questão como emissão de particulados, emissão de fluoretos e emissão de dióxido de enxofre (y_1, y_2, y_3), podem ser controladas por meio das variáveis de processo como a qualidade da matéria prima (x_1, x_2, z_0, z_4), temperaturas (t_1 e t_2) ou tempo de exposição dos anodos ao processo de cozimento (c_1, c_2).

Após a análise prévia do banco de dados fornecidos pela empresa e de acordo com a revisão bibliográfica realizada, selecionamos para este estudo oito variáveis independentes que poderiam influenciar nos resultados de emissões, que serão consideradas como variáveis dependentes (Figura 3.2). Partimos da hipótese de que todas as variáveis escolhidas interferem nos resultados seguindo uma tendência linear positiva (+) ou negativa (-).

O conjunto de dados é constituído de 11 variáveis com uma amostra de tamanho 17 no forno 1, 15 no forno 2, e 19 no forno 3, no período de 2010 a 2013.

A Figura 3.2 apresenta um resumo dessas variáveis.

Figura 3.2: Esquema da nomenclatura das variáveis



Para a análise estatística foi utilizado o software R (R CORE TEAM, 2014). Os criadores do R o chamam de uma linguagem e ambiente para estatística computacional e construção de gráficos. O R também é chamado de "programação orientada a objeto" (object oriented programming) o que significa que utilizar o R envolve basicamente a criação e manipulação de objetos em uma tela branca em que o usuário tem que definir as variáveis para que os resultados sejam gerados. E vem daí uma das vantagens em se usar o R: o usuário tem total controle sobre o que está acontecendo e também deve compreender totalmente o que deseja antes de executar uma análise. Além disso, por ser um software totalmente livre e possuir uma grande quantidade de desenvolvedores em todo mundo, tem sido o principal competidor dos softwares estatísticos pagos. Estas e outras vantagens vêm sendo percebidas por analistas de grandes instituições financeiras e de empresas dos mais variados ramos de negócios. Eles têm empregado o R para tratamento de dados e construção de modelos estatísticos de modo crescente.

3.1 Modelo Estatístico

Supor a construção de um modelo estatístico para relacionar a variável emissão (y_1 , y_2 ou y_3) com as variáveis explicativas, qualidade da matéria prima (x_1 , x_2 , z_0 , z_4), temperaturas (t_1 e t_2) ou tempo de exposição dos anodos (c_1 , c_2) no processo de cozimento é bastante razoável. O modelo para seguir uma regressão linear múltipla é dado por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 z_0 + \beta_4 z_4 + \beta_5 t_1 + \beta_6 t_2 + \beta_7 c_1 + \beta_8 c_2 + \varepsilon \quad (3.1)$$

em que y (kg/tAl) é utilizada para representar uma determinada variável resposta assim definidas:

y_1 = emissão de particulados (kg/tAl);

y_2 = emissão de fluoretos (kg/tAl);

y_3 = emissão de dióxido de enxofre (kg/tAl).

As seguintes variáveis representam as variáveis explicativas:

x_1 = percentual em massa de coque no anodo verde (%);

x_2 = percentual em massa de piche no anodo verde (%);

z_0 = percentual de enxofre no anodo verde (%S);

z_4 = percentual de enxofre no combustível (%S);

t_1 = temperatura final de cozimento ($^{\circ}\text{C}$);

t_2 = temperatura média dos condutos ($^{\circ}\text{C}$);

c_1 = ciclo de fogo no cozimento (h);

c_2 = ciclo de fogo no preaquecimento (h);

ε = erro aleatório.

Note que a equação (3.1) é uma função linear dos parâmetros desconhecidos $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5, \beta_6, \beta_7$ e β_8 , denominados coeficientes da regressão.

- O parâmetro β_0 fornece a resposta média ponto $(x_1, x_2, z_0, z_4, t_1, t_2, c_1, c_2) = (0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0)$. Caso contrário, não é possível interpretar o parâmetro β_0 .
- O parâmetro β_1 indica uma mudança na resposta média a cada unidade de aumento em x_1 , quando as demais variáveis são mantidas fixas.
- De forma semelhante é a interpretação para os demais parâmetros $\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_8$.

De maneira geral, a variável resposta Y pode ser relacionada a um número p de variáveis de entrada. O modelo de regressão linear múltipla (MRLM) com p variáveis explicativas é dado por

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_p x_{ip} + \varepsilon_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (3.2)$$

em que,

- Y_i é o i -ésimo valor da variável resposta y_i .
- x_1, x_2, \dots, x_p são valores das variáveis explicativas, constantes conhecidas;
- $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p$ são parâmetros desconhecidos denominados de coeficientes da regressão;
- $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_p$ são erros aleatórios independentes.

Este modelo descreve um hiperplano p -dimensional referente às variáveis explicativas (PORTAL ACTION, 2014?).

3.1.1 Suposições para o modelo

As suposições necessárias para o Modelo de Regressão Linear Múltipla (MRLM) são:

- a) Os erros têm distribuição normal;
- b) As variáveis regressoras x_1, x_2, \dots, x_p assumem valores fixos.
- c) Os erros são não correlacionados;

Desde que as suposições do MRLM se verifiquem, assumimos a variável Y seguindo uma distribuição normal com variância σ^2 e média

$$E(Y|x) = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_p x_p \quad (3.3)$$

Neste caso, os parâmetros $\beta_j, j = 1, \dots, p$ representam a variação (média) esperada na variável resposta (Y) quando a variável x_j sofre um acréscimo unitário, enquanto todas as outras variáveis $x_j (i \neq j)$ são mantidas constantes. Por esse motivo os β_j são chamados de coeficientes parciais.

Se os valores de x_j incluem os valores $x_j = 0, j = 1, \dots, p$ então β_0 é a média de Y quando $x_j = 0$. Em caso contrário não existe interpretação prática.

3.2 Seleção de Variáveis

Nos modelos de regressão múltipla é necessário determinar um subconjunto de variáveis independentes que melhor explique a variável resposta, isto é, dentre todas as variáveis explicativas disponíveis, devemos encontrar um subconjunto de variáveis importantes para o modelo.

Construir um modelo que inclui apenas um subconjunto de variáveis explicativas envolve dois objetivos conflitantes:

1. Obter o máximo de informação por meio de um modelo com tantas variáveis independentes possíveis;
2. Diminuir a variância da estimativa e o custo da coleta por meio de um modelo com menor número possível de variáveis.

Desta forma, obter um equilíbrio entre esses dois compromissos é de interesse. Para isto, utilizamos uma técnica, denominada de seleção de variáveis. Iremos utilizar o critério de informação de Akaike (AIC) (PORTAL ACTION, 2014?). Este critério é definido como:

$$AIC = -2 \log(L) + 2(p + 1) \quad (3.4)$$

em que, L é a função de máxima verossimilhança do modelo e $(p + 1)$ é o número de parâmetros estimados.

O AIC aumenta conforme soma de quadrados dos resíduos (SQE) aumenta e penaliza modelos com muitas variáveis, sendo o modelo que correspondente ao menor valor de AIC são preferíveis. Como modelos com mais variáveis tendem a produzir menor SQE, mas usam mais parâmetros, a melhor escolha é balancear o ajuste com a quantidade de variáveis.

Como a seleção de todas as regressões possíveis necessita de um considerável esforço computacional, outros métodos foram desenvolvidos para selecionar o melhor subconjunto de variáveis sequencialmente, adicionando ou removendo variáveis em cada passo.

O critério para a adição ou remoção de covariáveis é geralmente baseado na estatística F , comparando modelos com e sem as variáveis em questão. O AIC, assim como outros critérios, também pode ser utilizado na decisão de inserir e remover variáveis. Os procedimentos automáticos de seleção de variáveis geralmente utilizados são os métodos: "forward", "backward" e "stepwise". Neste trabalho utilizamos o método de "backward".

Enquanto o método "forward" começa sem nenhuma variável no modelo e adiciona uma variável a cada passo, o método "backward" faz o caminho oposto; incorpora inicialmente todas as variáveis e depois, por etapas, cada uma pode ser ou não eliminada. A decisão de retirada da variável é tomada baseando-se em testes F parciais, que são calculados para cada variável como se ela fosse a última a entrar no modelo.

3.3 Análise de Resíduos na Regressão Linear Múltipla

Tanto na Regressão Linear Simples quanto na Regressão Linear Múltipla, as suposições do modelo ajustado precisam ser validadas para que os resultados sejam confiáveis. Chamamos de análise dos resíduos um conjunto de técnicas utilizadas para investigar a adequabilidade de um modelo de regressão. O resíduo (ε_i) é dado pela diferença entre a variável resposta observada (Y_i) e a variável resposta estimada (\hat{Y}_i).

A ideia básica da análise dos resíduos é que, se o modelo for apropriado, os resíduos devem refletir as propriedades impostas pelo termo de erro do modelo. Tais suposições são

$$Y = X\beta + \varepsilon, \quad (3.5)$$

em que $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n)'$, com

- a) ε_i e ε_j são independentes ($i \neq j$);
- b) $Var(\varepsilon_i) = \sigma^2$ (constante);
- c) $\varepsilon_i \sim N(0, \sigma^2)$ (normalidade);
- d) O modelo é linear;
- e) Não existe outliers (pontos atípicos).

Na Regressão Linear Múltipla, além das suposições listadas acima, precisamos diagnosticar colinearidade e multicolinearidade entre as variáveis de entrada para que a relação existente entre elas não interfira nos resultados, causando inferências pouco confiáveis.

As técnicas utilizadas para verificar as suposições descritas acima podem ser informais (como gráficos) ou formais (como testes).

Algumas técnicas gráficas para análise dos resíduos são:

- Gráfico dos resíduos versus valores ajustados: verifica a homoscedasticidade do modelo, isto é, σ^2 constante.

- Gráfico dos resíduos versus a ordem de coleta dos dados: avalia a hipótese de independência dos dados.
- Papel de probabilidade normal: verifica a normalidade dos dados.
- Gráfico dos resíduos studentizados versus valores ajustados: verifica se existem outliers em Y .
- Gráfico dos resíduos padronizados versus valores ajustados: verifica se existem outliers em Y .
- Gráfico do "leverage" (Diagonal da Matriz H): verifica se existem outliers em X .

Mais detalhes sobre os modelos de regressão múltipla e os conceitos estatísticos utilizados podem ser encontrados em referências (NETO et al., 2007; MONTGOMERY, 2009; DRAPER e SMITH, 1998).

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A partir de outubro de 2012 foi iniciado o uso de Flexgás® no Forno 3 e em janeiro de 2013 estendido para os outros dois fornos, substituindo desta forma o óleo diesel utilizado como combustível para o processo de cozimento dos anodos. Era esperada uma mudança significativa nos resultados das emissões nos três fornos em virtude da substituição de um combustível líquido (óleo diesel) por um gás (Flexgás®) em virtude da queima do gás ser mais eficiente do que de um líquido durante o processo de combustão.

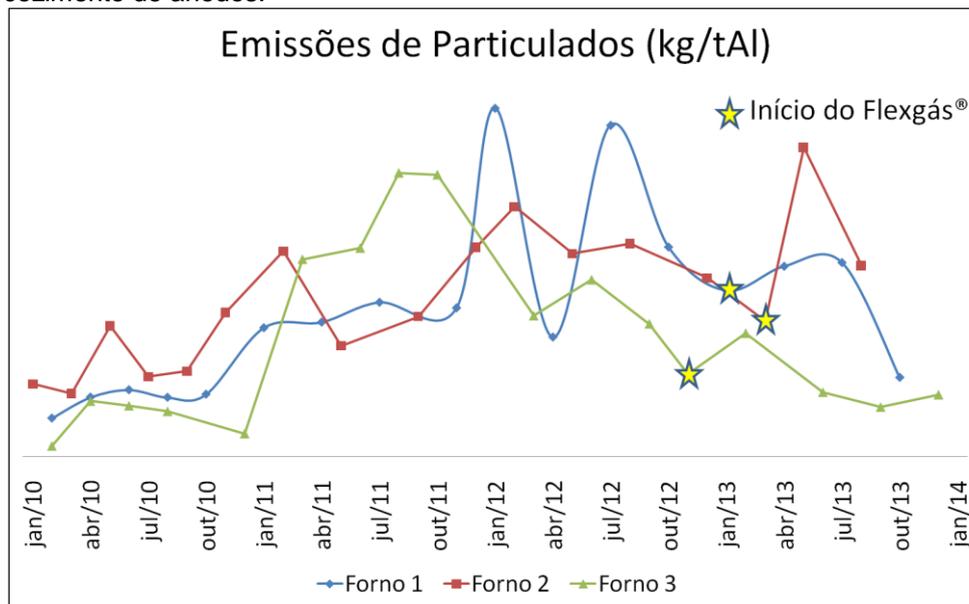
Neste capítulo verificamos se houve interferência nas emissões de particulados, fluoretos totais e dióxido de enxofre tomando como período amostral os anos de 2010 a 2013.

A primeira análise foi feita a partir da comparação das emissões durante esse período para identificação de alguma relação de dependência da troca do combustível (Figuras 4.1 a 4.3).

Os resultados de emissões de particulados apresentados na Figura 4.1 não apontam uma queda significativa nas emissões após a primeira amostragem realizada após a substituição do combustível identificada como uma estrela.

Podemos observar alguns pontos mais altos em 2012 podendo ser associados ao período de transição. Como foram disponíveis 4, 3 e 5 pontos após a substituição do combustível nos fornos 1, forno 2 e forno 3 respectivamente, podemos ainda admitir que a quantidade de amostras pode não ser suficientes para uma análise somente de uma variável, neste caso a substituição do tipo de combustível.

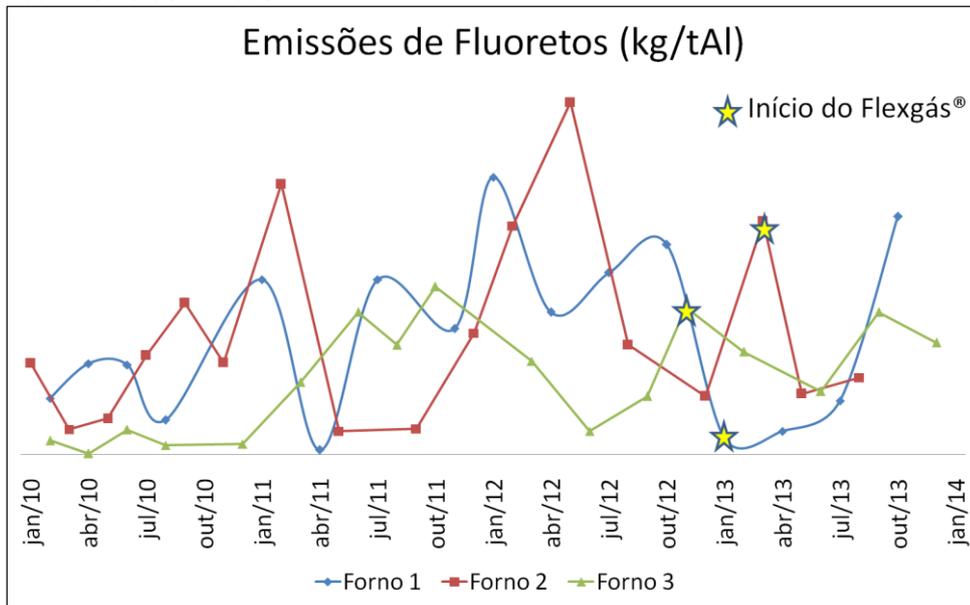
Figura 4.1: Resultados das emissões de particulados totais nos fornos de cozimento de anodos.



As amostras de emissões de fluoretos representadas na Figura 4.2 também não seguiram uma tendência significativa de queda somente com a substituição de combustível, também apontado pelo símbolo de uma estrela na primeira amostragem realizada com a substituição do combustível.

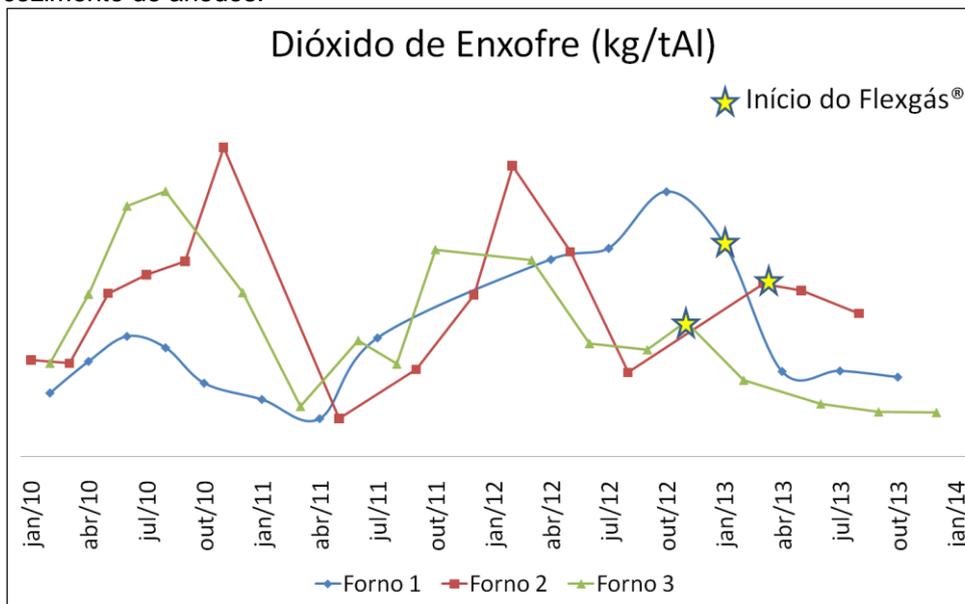
Era esperada uma redução nas emissões de fluoreto devido a estabilidade durante a queima do combustível gasoso com uma melhor distribuição do calor em todo o anodo favorecendo o cozimento principalmente dos gases de combustão.

Figura 4.2: Resultados das emissões de fluoretos totais nos fornos de cozimento de anodos.



Da mesma forma era esperada uma redução nas emissões de dióxido de enxofre devido a estabilidade durante a queima do combustível e pela redução da quantidade de enxofre no combustível utilizado, conforme podemos observar na Figura 4.3 a uma tendência de estabilidade nas emissões de enxofre nos três fornos após a substituição do combustível, mas ainda não há uma quantidade de amostras que seja significativa para afirmar que houve uma mudança real somente com essa substituição.

Figura 4.3: Resultados das emissões de dióxido de enxofre nos fornos de cozimento de anodos.



Ao compararmos graficamente os resultados das emissões dos três fornos não é possível observar uma mudança significativa nos resultados das emissões somente em função da substituição do combustível.

Os resultados das emissões de particulados e dióxido de enxofre do forno 3 são os únicos que apresentam uma tendência de redução nestas emissões, que poderá ou não ser confirmada com o decorrer do tempo. Não foi observada uma semelhança do comportamento das emissões nos três fornos, o que leva a estudá-los separadamente para um melhor entendimento de quais variáveis estão interferindo no comportamento das mesmas.

A partir dessa análise inicial foi realizada uma seleção de variáveis operacionais que poderiam estar interferindo nos resultados e aplicada uma análise de regressão linear múltipla.

Para a análise do combustível foi utilizada a variável z_4 que representa a quantidade de enxofre no combustível, ela muda significativamente após a substituição do flexgás®, ou seja, se houver uma significância nos resultados podemos considerar que já há uma influência devido essa troca.

Nas Figuras 4.4, 4.5, e 4.6 estão representadas os diagramas de dispersão entre todas as variáveis. Cada quadrante representa um diagrama de dispersão entre suas variáveis. Se alguma variável apresenta-se alguma relação de dependência, o quadrante seria representado por alguma função típica, ou seja, uma reta, uma parábola, etc.

Foi observado que as variáveis c_1 e c_2 (quadrante 7x7 e 8x8 nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6) possuem uma relação de dependência, o que poderá prejudicar os ajustes dos modelos quando estas variáveis forem incluídas.

O valor de t_2 (temperatura de pré-aquecimento) se manteve constante durante vários períodos no forno 2, como mostra a Figura 4.5, mais do que nos outros dois fornos, e não houve a mesma tendência para temperatura final de cozimento, e essas temperaturas também não apresentam uma tendência linear.

Para as outras variáveis $y_1, y_2, y_3, x_1, x_2, z_0, z_4$ os comportamento são aleatórios em todos os gráficos.

Figura 4.4: Diagrama de dispersão entre as variáveis para o forno 1.

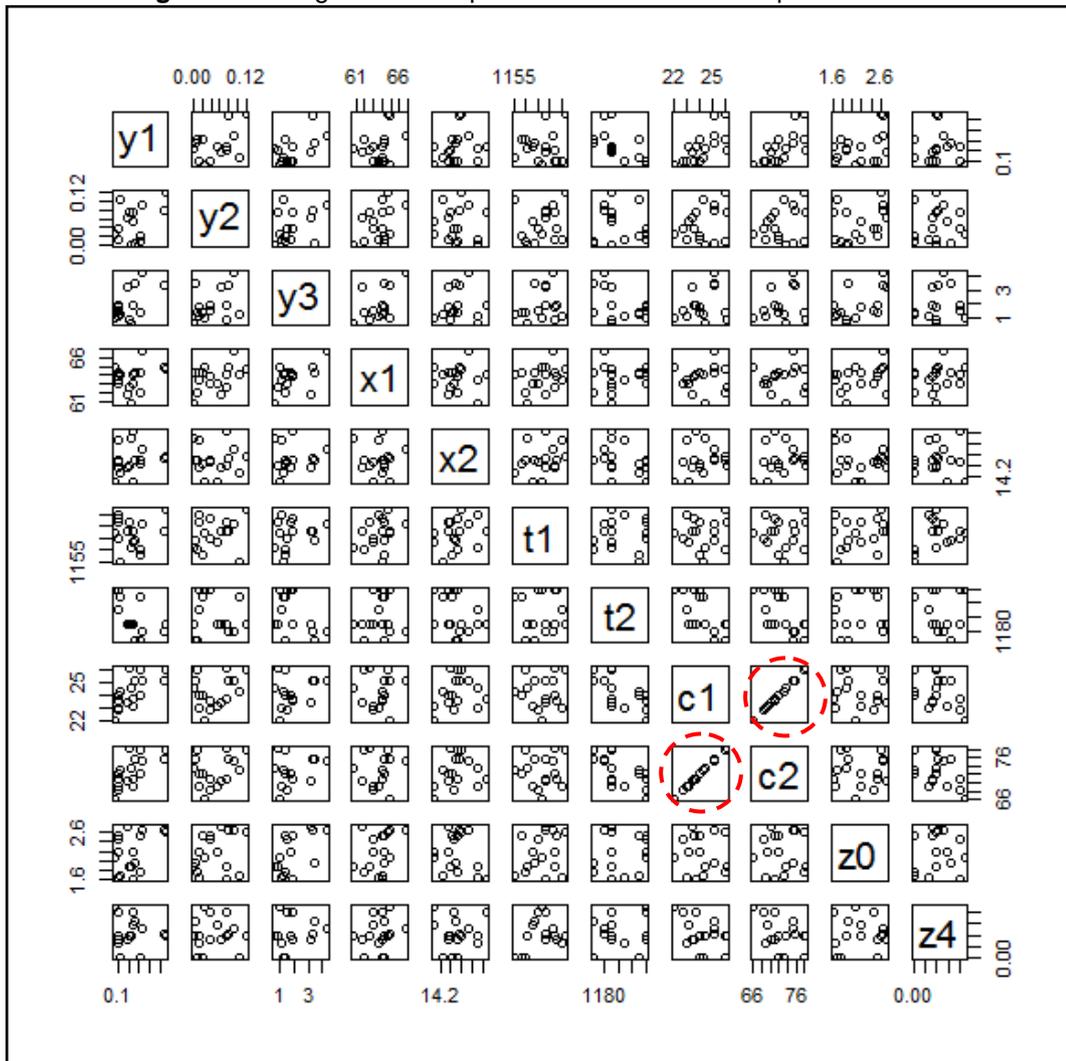


Figura 4.5: Diagrama de dispersão entre as variáveis para o forno 2.

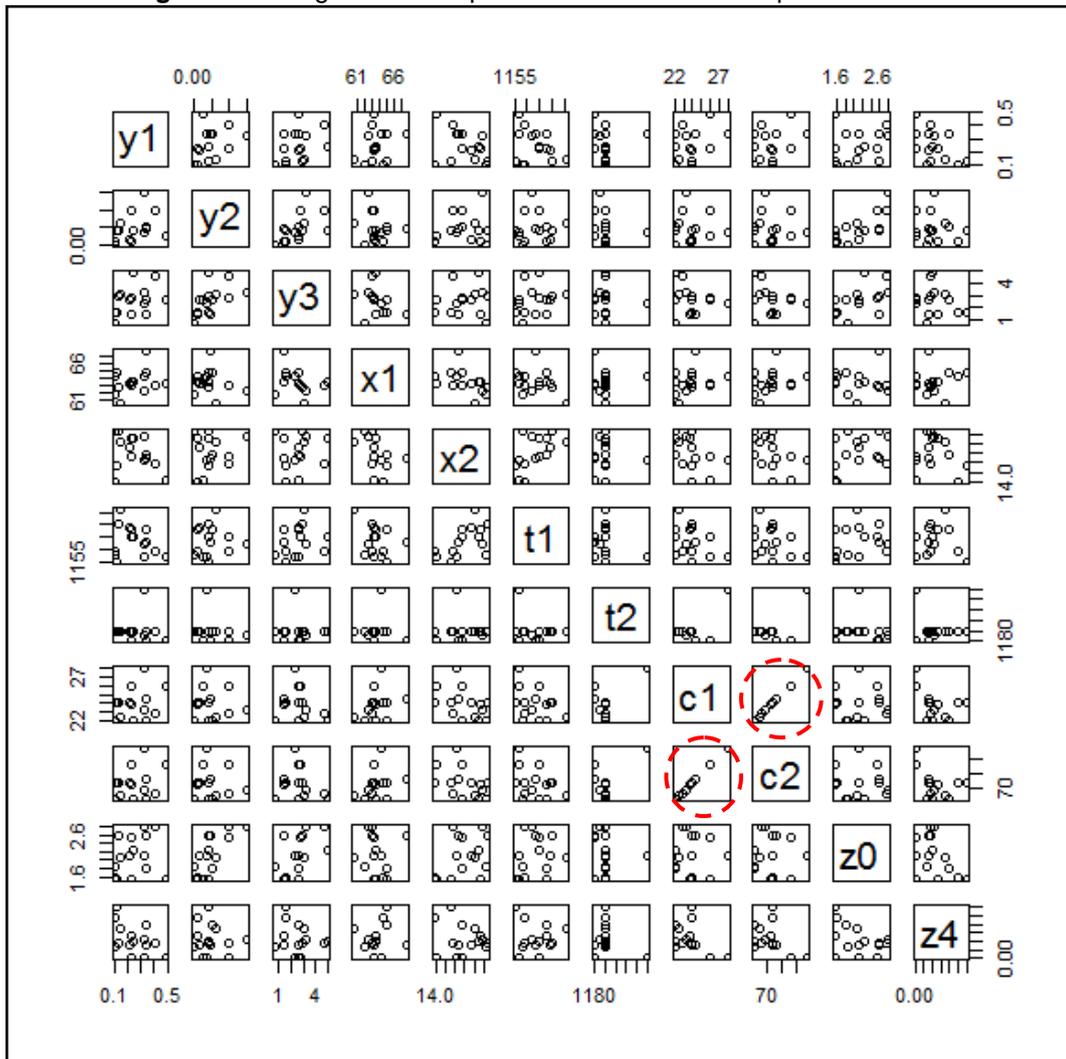
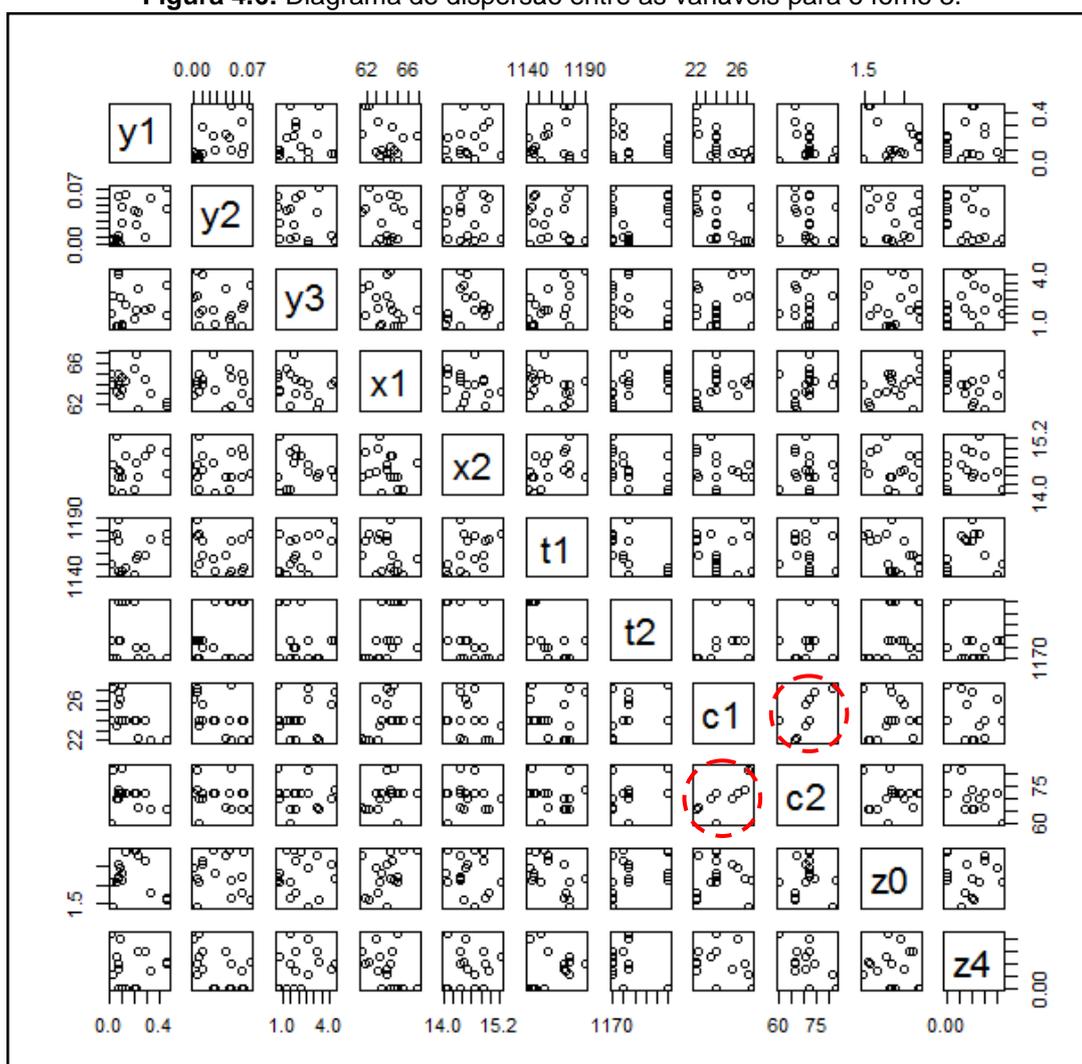


Figura 4.6: Diagrama de dispersão entre as variáveis para o forno 3.



4.1 Emissões de Particulados (y_1) nos Fornos de Cozimento de Anodos

Para ajustar os modelos de regressão linear múltipla utilizamos o software estatístico R (R Core Team, 2014). Os modelos iniciais consideram todas as variáveis explicativas $x_1, x_2, t_1, t_2, c_1, c_2, z_0, z_4$ para uma determinada variável resposta y_1, y_2, y_3 . A escolha do modelo final foi feita pelo critério AIC.

As equações dos modelos ajustados para a variável resposta y_1 (emissão de particulados) e as estatísticas R^2 (coeficiente de determinação) e \hat{R}^2 ajustado são mostradas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Modelos estatísticos testados para a variável y_1 .

Emissão de Particulados – (y_1)			
	Forno 1	Forno 2	Forno 3
Modelo inicial	$y_1 = 0,354362 + 0,013783x_1 + 0,101642x_2 - 0,002235t_1 - 0,001354t_2 + 2,059426c_1 - 0,667499c_2 + 0,195454z_0 - 0,648261z_4$	$y_1 = 0,0575991 + 0,0183032x_1 - 0,2337818x_2 + 0,0018460t_1 + 0,0009417t_2 + 0,6670008c_1 - 0,2332410c_2 + 0,0354395z_0 - 2,6761146z_4$	$y_1 = 4,9232956 - 0,0062894x_1 - 0,0623983x_2 + 0,0001469t_1 - 0,0021535t_2 - 0,0750565c_1 + 0,0116385c_2 - 0,0175407z_0 - 0,4818986z_4$
R^2	0,8318	0,5608	0,6291
\hat{R}^2	0,6636	-0,02484	0,2582
Modelo Ajustado	$y_1 = -3,6933 + 0,1027x_2 + 2,4557c_1 - 0,7907c_2 + 0,1958z_0$	$y_1 = 2,6057 - 0,1557x_2 - 1,9172z_4$	$y_1 = 3,100045 - 0,001631t_2 - 0,075214c_1 + 0,011810c_2$
R^2	0,7889	0,4396	0,6034
\hat{R}^2	0,7186	0,3462	0,5119

Os valores calculados do coeficiente de determinação R^2 para o modelo inicial foram 0,83; 0,56 e 0,63, para o forno 1, forno 2 e forno 3, respectivamente. Enquanto, os valores calculados do R^2 para os modelos finais ajustados foram 0,79, 0,44 e 0,60, para o forno 1, forno 2 e forno 3, respectivamente.

Estamos admitindo que para valores do R^2 maiores que 0,70 o modelo tende a explicar bem a variável resposta. No caso do forno 2, esse coeficiente está abaixo deste valor. Sendo assim estaremos neste primeiro momento esse modelo não será avaliado.

Para comprovação da adequabilidade dos modelos os seguintes gráficos de resíduos foram gerados (Figuras 4.7, 4.8 e 4.9).

Figura 4.7: Gráficos para análise de resíduos do forno 1 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.

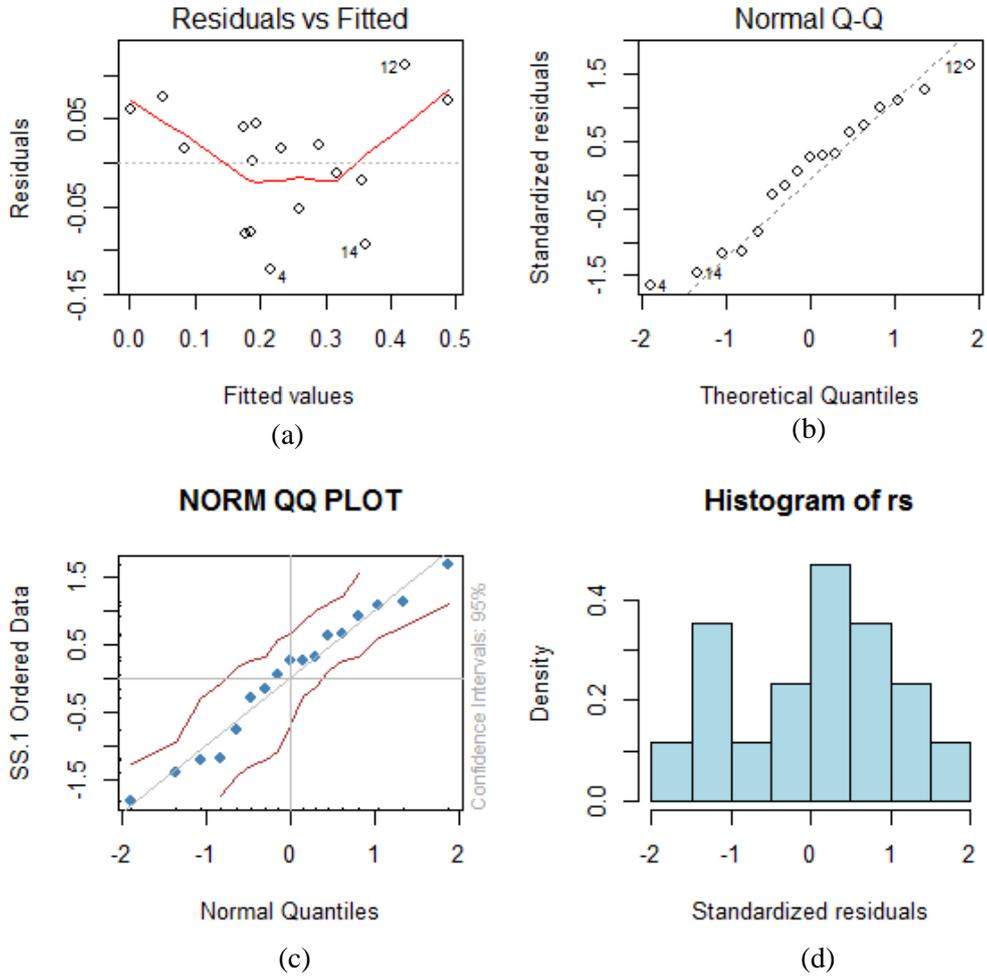


Figura 4.8: Gráficos para análise de resíduos do forno 2 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.

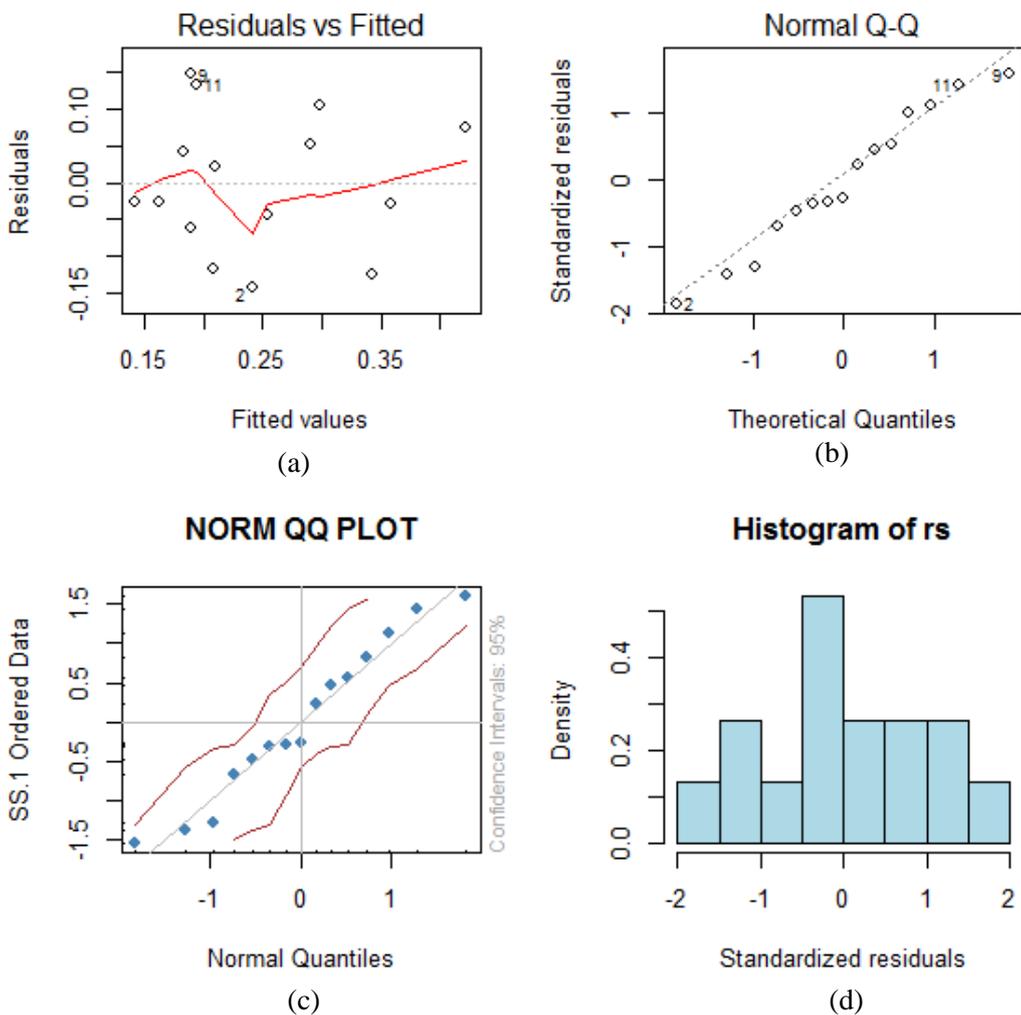
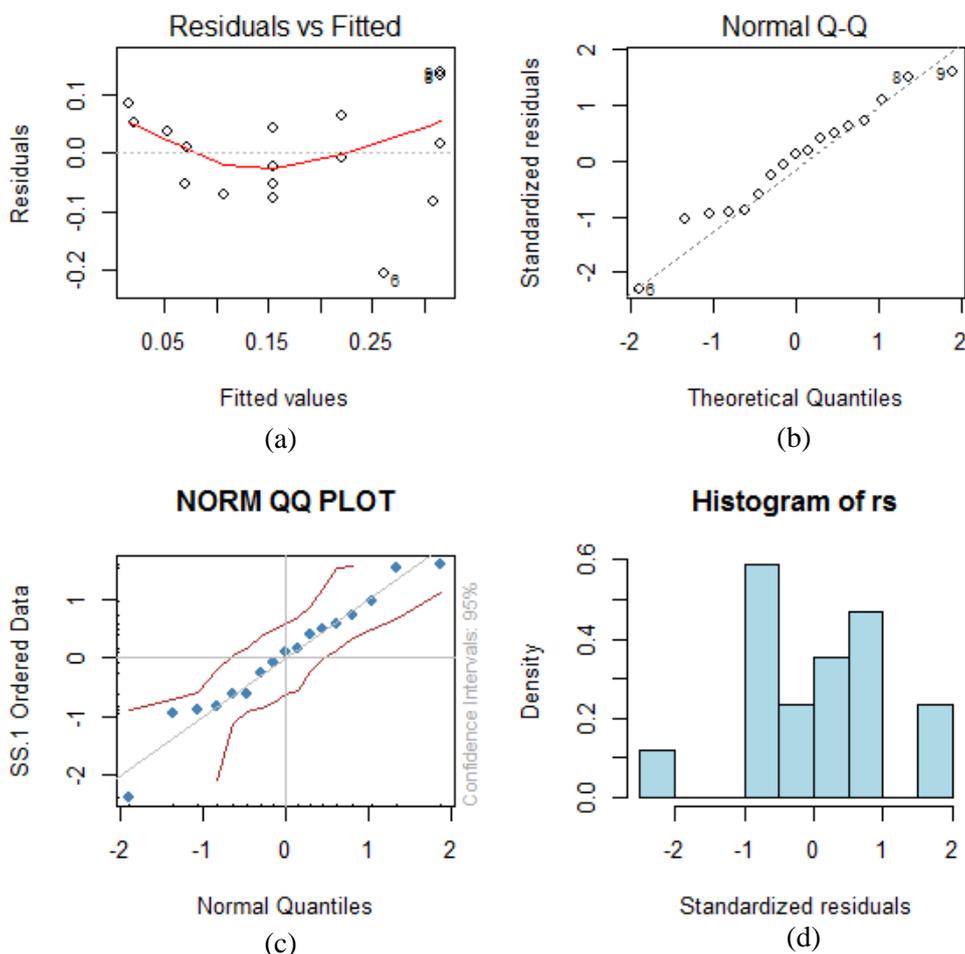


Figura 4.9: Gráficos para análise de resíduos do forno 3 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.



Nas Figuras 4.7 (a), 4.8 (a) e 4.9 (a), estão representados os gráficos dos resíduos versus valores ajustados (valores preditos) para os três fornos, respectivamente. Podemos verificar a existência de homoscedasticidade, que é o termo para designar variância constante dos erros para observações diferentes, pois não foi observada tendência nos pontos. Por exemplo, se os pontos do gráfico formam uma parábola, é indicativo que termos de segundo grau sejam necessários.

Nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 (b) e 4.9 (c) estão representados os gráficos em papel de probabilidade normal quantil-quantil (q-q) dos resíduos. Caso o teste rejeite a normalidade é porque os dados não apresentam a distribuição normal por algum motivo. Se houver desvio do gráfico q-q é possível explicar a fuga de normalidade que pode ser sistemática decorrente de assimetria, presença de outlier, ou dados

serem discretos. Nos gráficos os pontos seguem o comportamento de uma reta, temos então, a indicação de que os erros são normalmente distribuídos.

As Figuras 4.7 (d), 4.8 (d) e 4.9 (d) apresentam os histogramas dos resíduos padronizados para observação das suas dispersões e comparação com uma curva de uma normal padronizados.

A Figura 4.10 mostra os gráficos dos dados observados da variável Y_1 versus valores ajustados (\hat{y}_1) pelos modelos ajustados para os fornos 1, 2 e 3, respectivamente. Além disso, é apresentado os intervalos de confiança (linha contínua) para a média das respostas ($E(Y_1|X = x)$). Podemos observar que o ajuste ficou melhor para os fornos 1 e 3, pois os pares de valores (y_1, \hat{y}_1) estão mais próximos da linha pontilhada de erro zero.

Figura 4.10: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1.

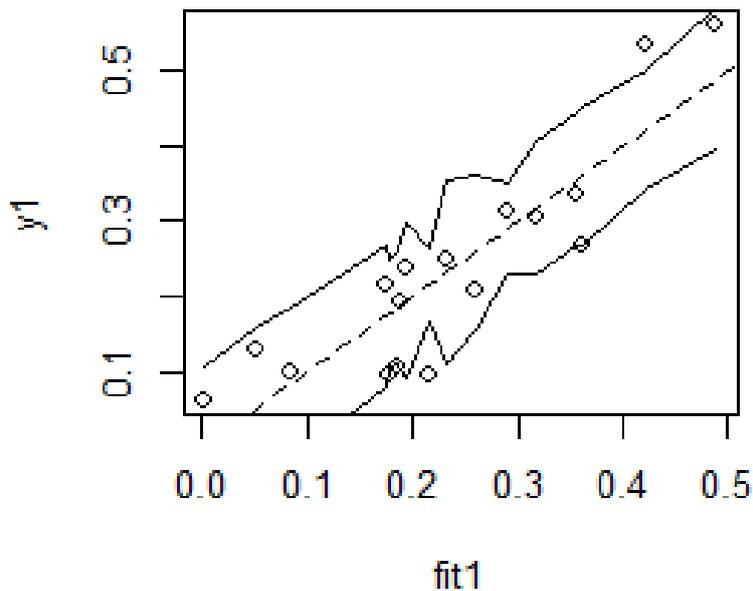


Figura 4.11: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 2.

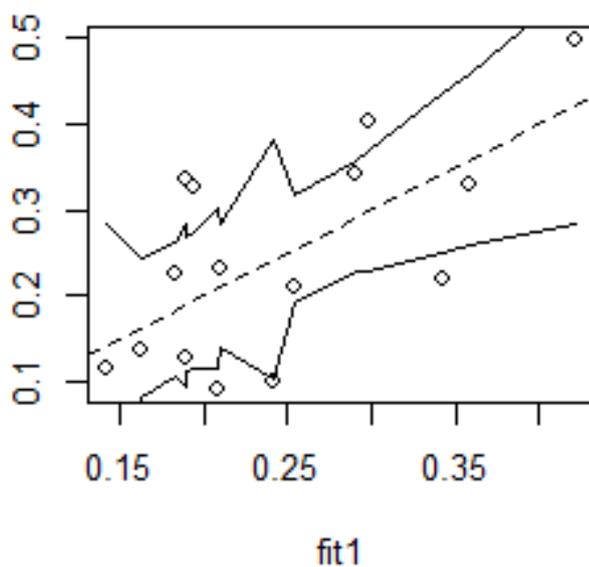
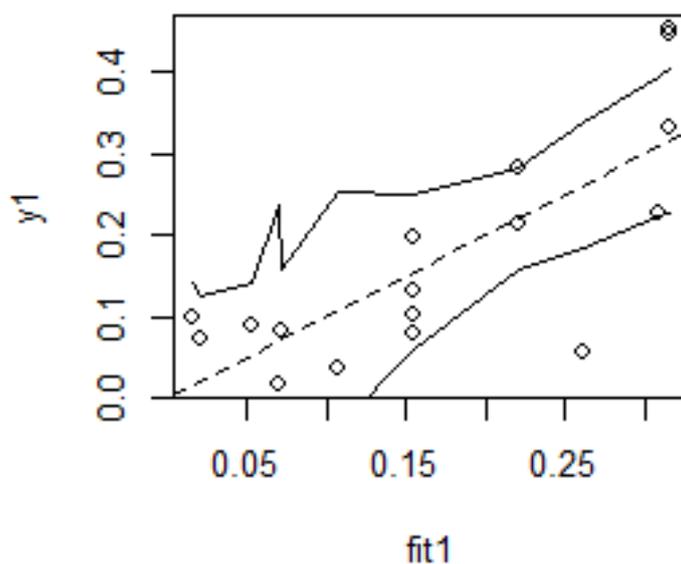


Figura 4.12: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 3.



Após esta análise podemos destacar as principais variáveis que interferiram nos resultados de particulados nos fornos de cozimento:

- O ciclo de fogo no cozimento (c_1) e o percentual de enxofre no anodo verde (z_0) foram, das variáveis estudadas, as que mais interferiram nos resultados de emissões de particulados no forno 1 no período.

- O ciclo de fogo no cozimento (c_1) foi das variáveis estudadas, a que mais interferiu nos resultados de emissões de particulados no forno 3 no período.

4.2 Emissões de Fluoretos (y_2) nos Fornos de Cozimento de Anodos

As equações dos modelos ajustados para a variável resposta y_2 (emissão de fluoretos) e as estatísticas R^2 (coeficiente de determinação) e \hat{R}^2 ajustado estão mostradas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Modelos estatísticos testados para a variável y_2 .

Emissão de Fluoretos			
	Forno 1	Forno 2	Forno 3
Modelo inicial	$y_2 = -0,7128143 + 0,0101353x_1 - 0,0149092x_2 + 0,0003598t_1 - 0,002179t_2 - 0,4241447c_1 + 0,1434806c_2 + 0,0062244z_0 + 0,1332447z_4$	$y_2 = 1,9620515 - 0,0089485x_1 - 0,0168877x_2 - 0,0005678t_1 - 0,0006607t_2 + 0,1970732c_1 - 0,0635922c_2 + 0,0844803z_0 + 0,4778131z_4$	$y_2 = 0,2617285 - 0,0033319x_1 - 0,0012513x_2 - 0,0001354t_1 + 0,0003327t_2 - 0,0088963c_1 + 0,0002528c_2 - 0,0121604z_0 - 0,0586950z_4$
R^2	0,3433	0,7144	0,706
\hat{R}^2	-0,3135	0,3336	0,4119
Modelo Ajustado	$y_2 = -0,811811 + 0,010037x_1 + 0,003036c_2$	$y_2 = -0,08857 + 0,06495z_0$	$y_2 = -0,2077954 + 0,0004300t_2 - 0,0093878c_1 - 0,0149187z_0 + -0,3323284z_4$
R^2	0,2572	0,5382	0,6832
\hat{R}^2	0,1511	0,5027	0,5776

A partir dos modelos ajustados apresentados na Tabela 4.2 observamos que o coeficiente de determinação R^2 , não apresentou nenhum dos valores acima de 0,70, para os três fornos.

Os gráficos de resíduos estão apresentados nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

Foram também observados os gráficos de resíduos para os modelos ajustados, onde os resultados apresentam uma tendência à normalidade. Entretanto, existem indícios de problemas nos ajustes e outros modelos precisam ser testados ou acrescentadas outras variáveis.

Figura 4.13: Gráficos para análise de resíduos do forno 1 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.

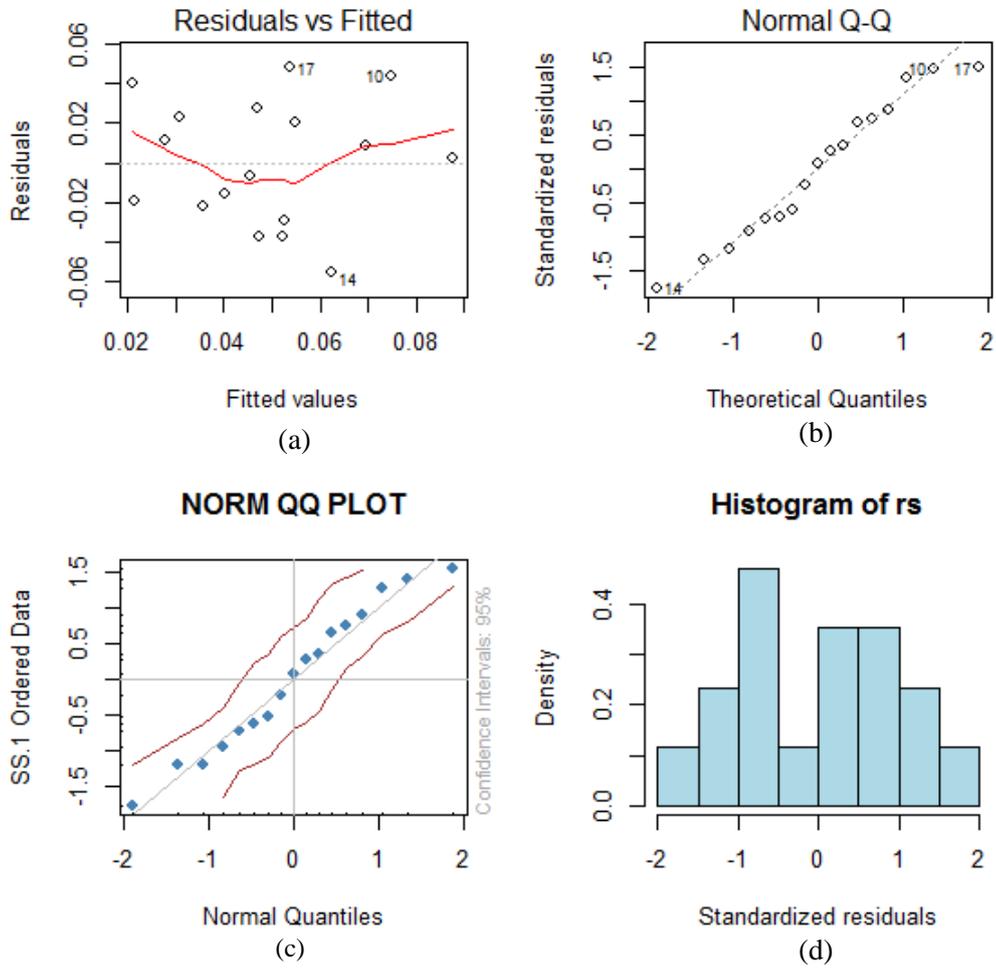


Figura 4.14: Gráficos para análise de resíduos do forno 2 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.

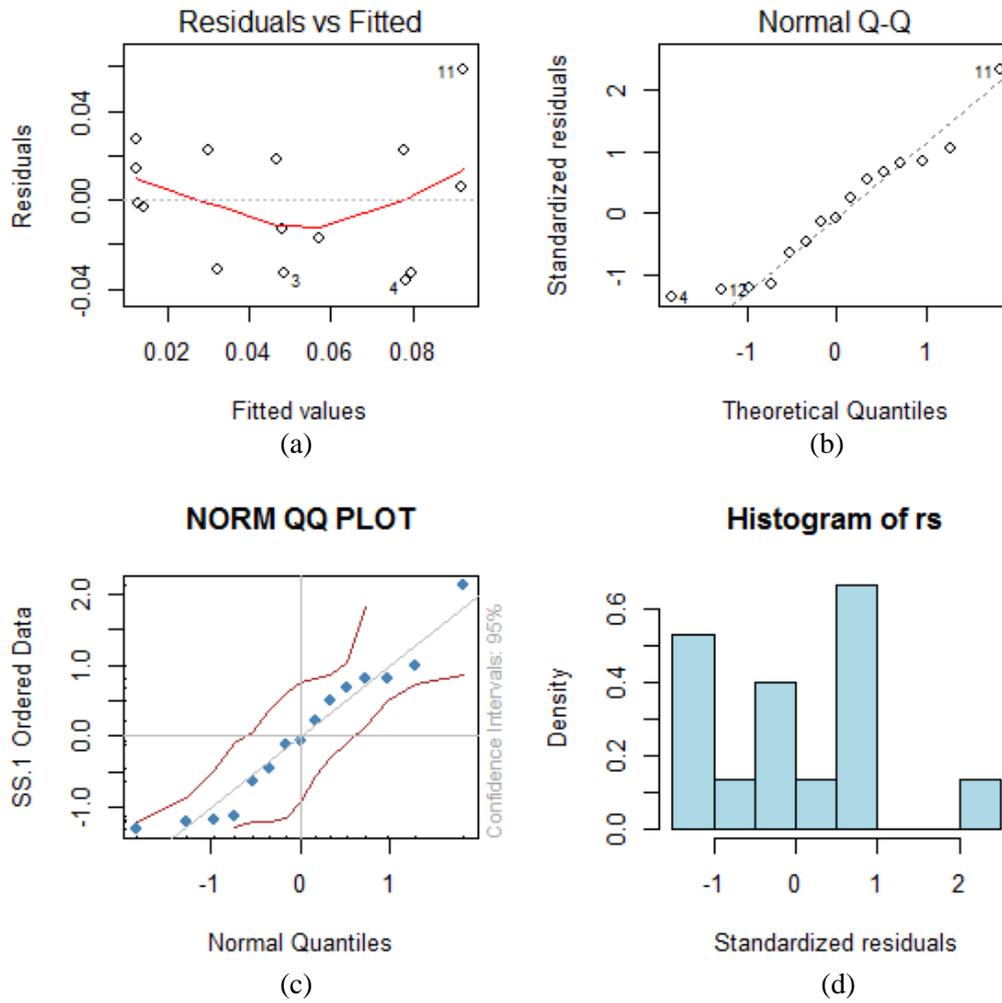
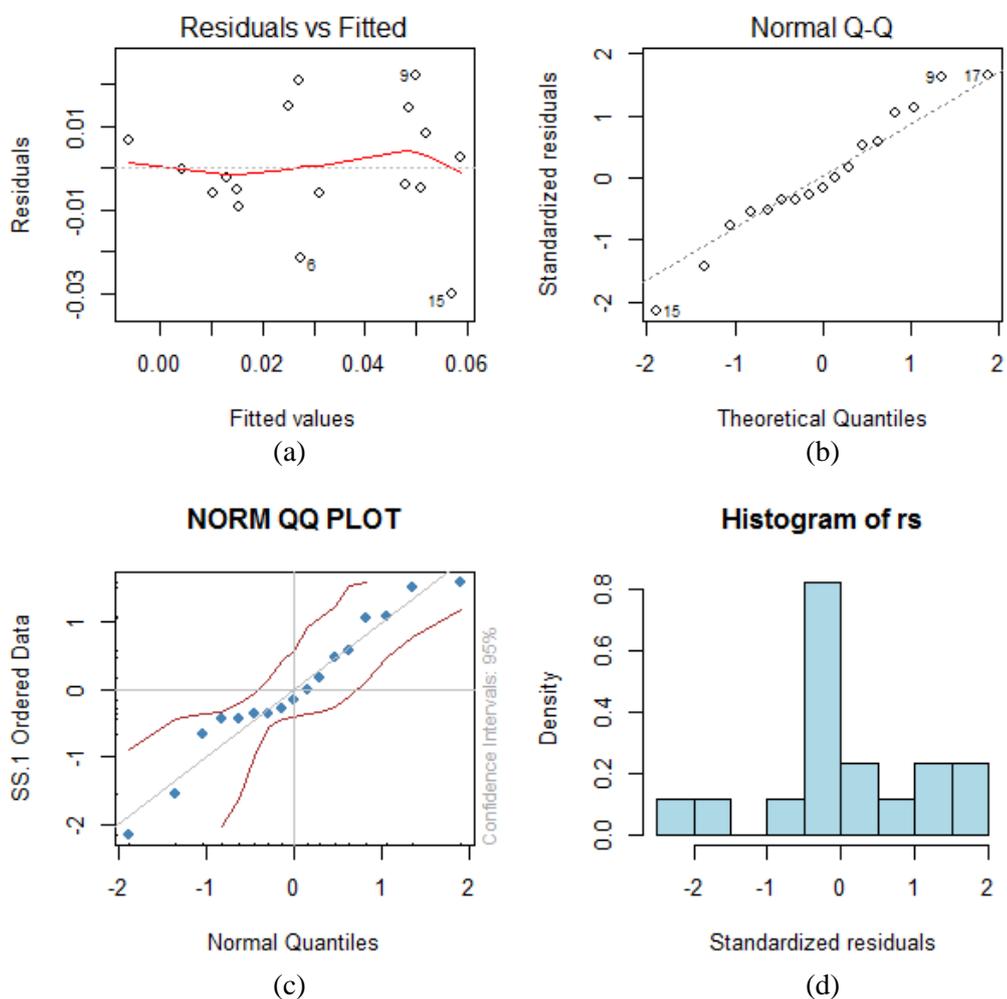


Figura 4.15: Gráficos para análise de resíduos do forno 3 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.



Podemos notar na Figura 4.14 que várias observações encontram-se fora do intervalo representativo do modelo gerado, o que confirma mais uma vez que os modelos para a variável y_2 não podem ser considerados representativos.

Figura 4.16: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1.

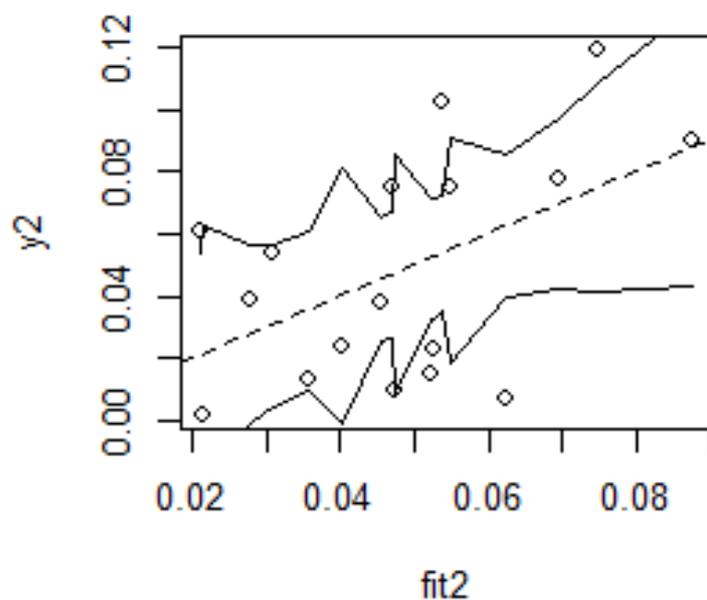


Figura 4.17: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 2.

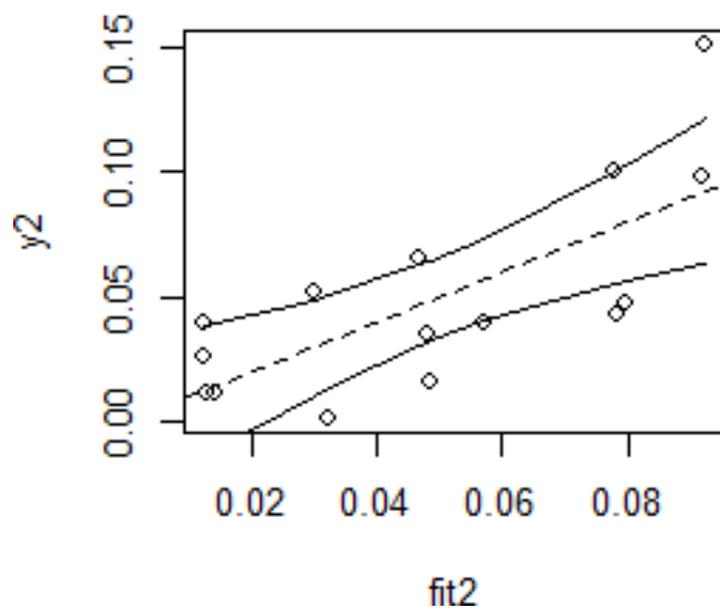
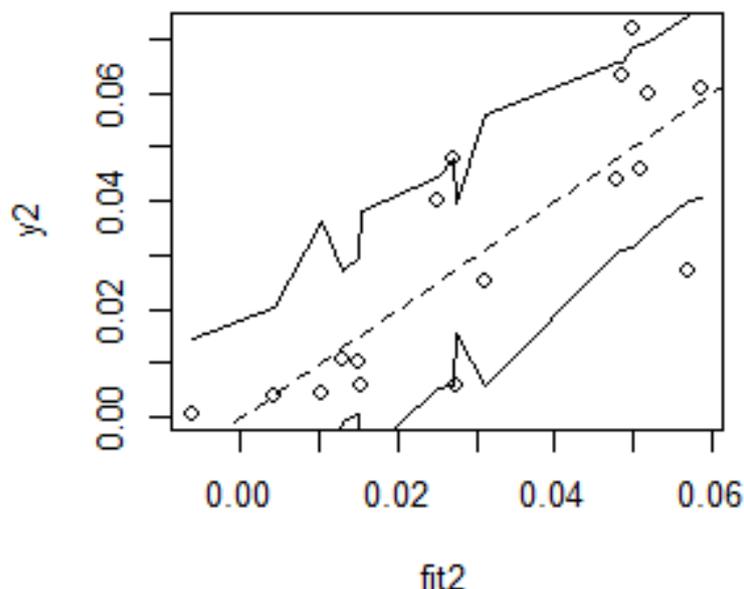


Figura 4.18: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 3.



Nenhum dos modelos lineares ajustou-se adequadamente para a emissão de fluoretos. Sugerimos, por exemplo, que modelos não-lineares ou linearizáveis sejam testados, além do aumento do tamanho da amostra.

4.3 Emissões de Dióxido de Enxofre (y_3) nos Fornos de Cozimento de Anodos

As equações dos modelos ajustados para a variável resposta y_3 (emissão de dióxido de enxofre) e as estatísticas R^2 (coeficiente de determinação) e \hat{R}^2 ajustado estão mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Modelos estatísticos gerados para a variável y_3

Emissão de Dióxido de Enxofre			
	Forno 1	Forno 2	Forno 3
Equação inicial	$y_3 = 11,454464 + 0,338977x_1 - 0,198046x_2 + 0,008433t_1 - 0,029845t_2 + 0,590439c_1 - 0,266368c_2 + 1,399566z_0 - 1,012943z_4$	$y_3 = -81,20371 - 0,17007x_1 - 2,60790x_2 + 0,09099t_1 + 0,02790t_2 + 35,95511c_1 - 12,11895c_2 + 1,75675z_0 - 7,74070z_4$	$y_3 = -60,16 - 0,2274x_1 - 1,070x_2 + 6,916 \times 10^{-2}t_1 + 3,831 \times 10^{-3}t_2 + 0,1655c_1 + 5,4582 \times 10^{-4}c_2 - 1,405z_0 + 9,696z_4$
R^2	0,8471	0,6443	0,6943
\hat{R}^2	0,6433	0,1701	0,4225
Modelo Ajustado	$y_3 = 5,26840 + 0,33776x_1 - 0,02318t_2 + 1,44229z_0$	$y_3 = -77,07747 - 1,74147x_2 + 0,09146t_1 + 44,79620c_1 - 15,00113c_2 + 1,80486z_0$	$y_3 = -52,88301 - 0,21566x_1 - 1,10165x_2 + 6,652 \times 10^{-2}t_1 + 0,16958c_1 + 1,41932z_0 + 8,36840z_4$
R^2	0,8234	0,5292	0,6933
\hat{R}^2	0,7753	0,2677	0,526

A partir dos modelos apresentados na Tabela 4.3 observamos que o coeficiente de determinação R^2 do forno 1 e forno 2 e forno 3 foram 0,82, 0,53 e 0,69, respectivamente

Para verificar a adequação do modelo os seguintes gráficos de resíduos foram gerados (Figura 4.15, 4.16 e 4.17). Os gráficos sugerem normalidade dos resíduos. Entretanto, a Figura 4.16 revela que um modelo parabólico pode ser melhor apropriado para a variável y_3 do forno 2.

A Figura 4.18 indica que os modelos lineares ajustados para a variável y_3 são os mais apropriados.

Figura 4.19: Gráficos para análise de resíduos do forno 1 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.

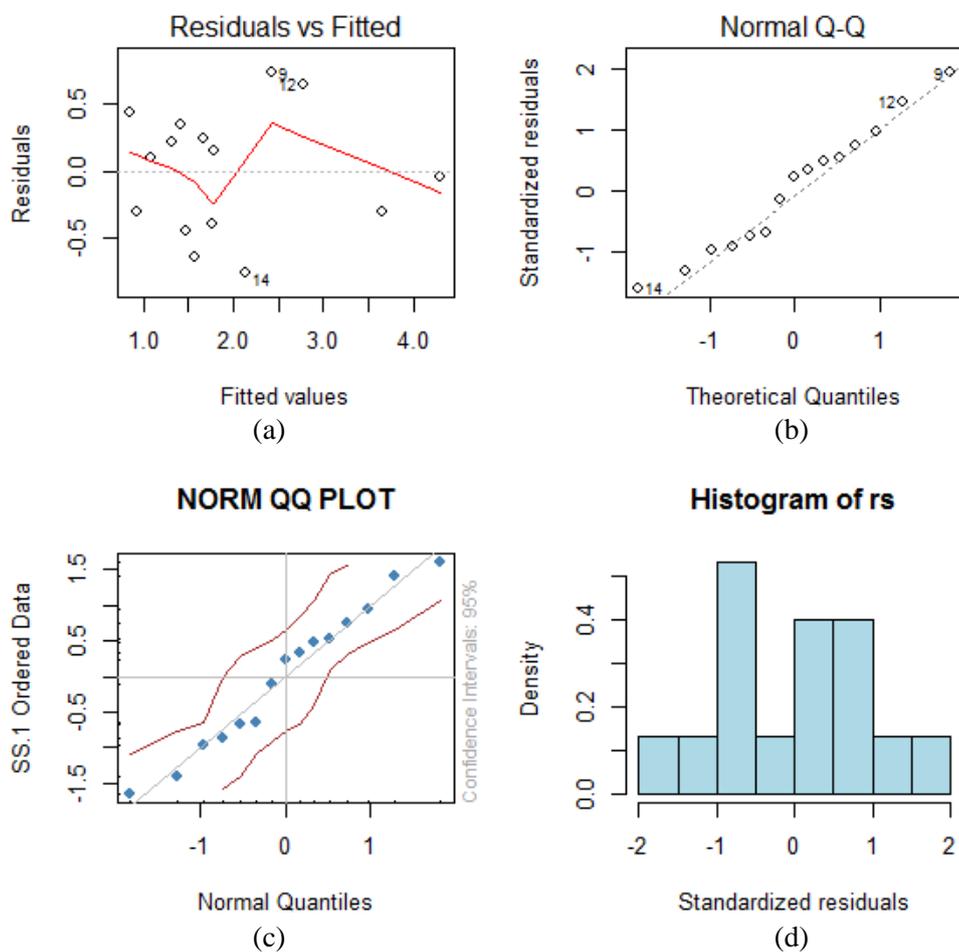


Figura 4.20: Gráficos para análise de resíduos do forno 2 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma.

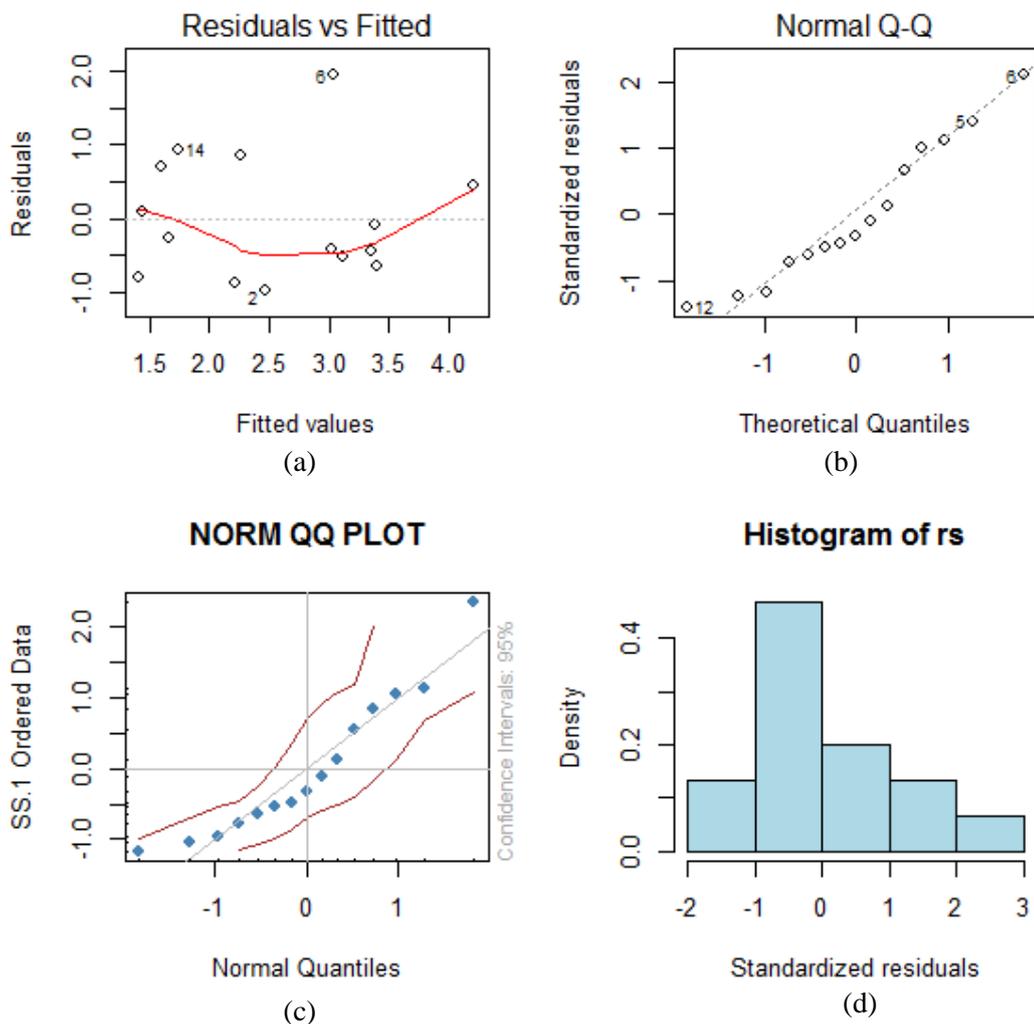


Figura 4.21: Gráficos para análise de resíduos do forno 3 do modelo ajustado. (a) Resíduos versus valores ajustados; (b e c) Quantil-quantil da Normal; (d) Histograma dos resíduos padronizados.

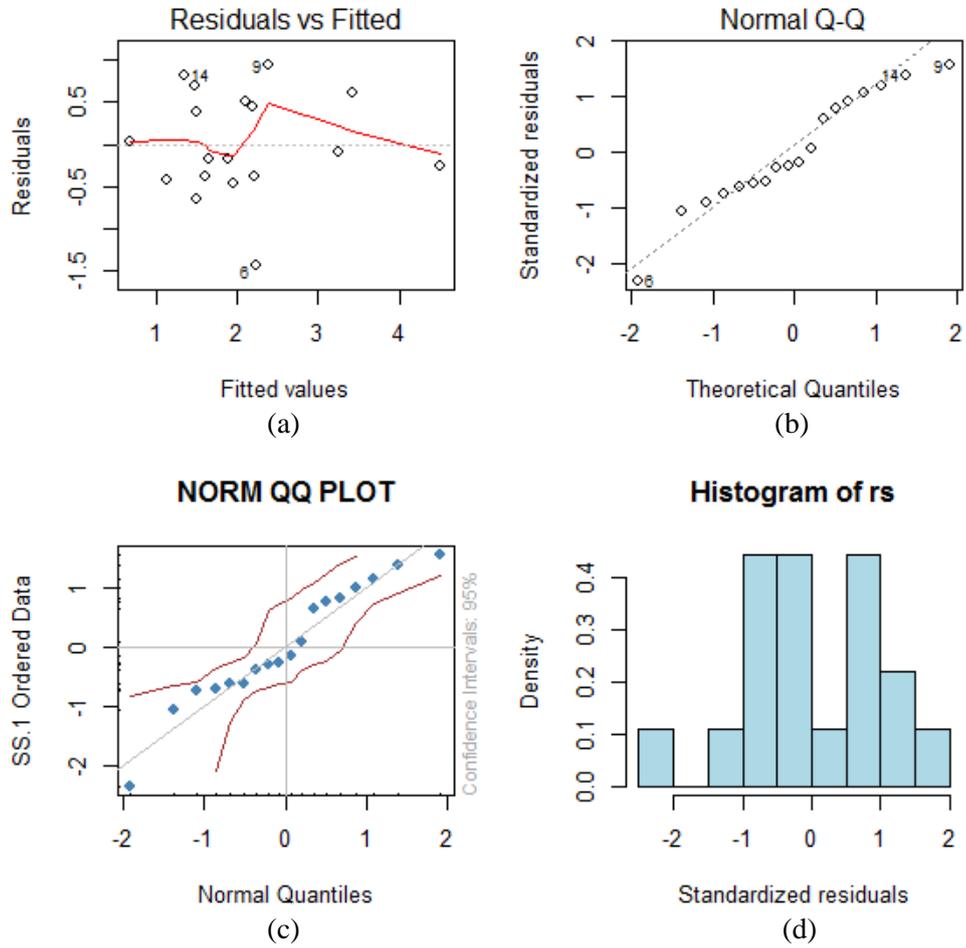


Figura 4.22: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 1.

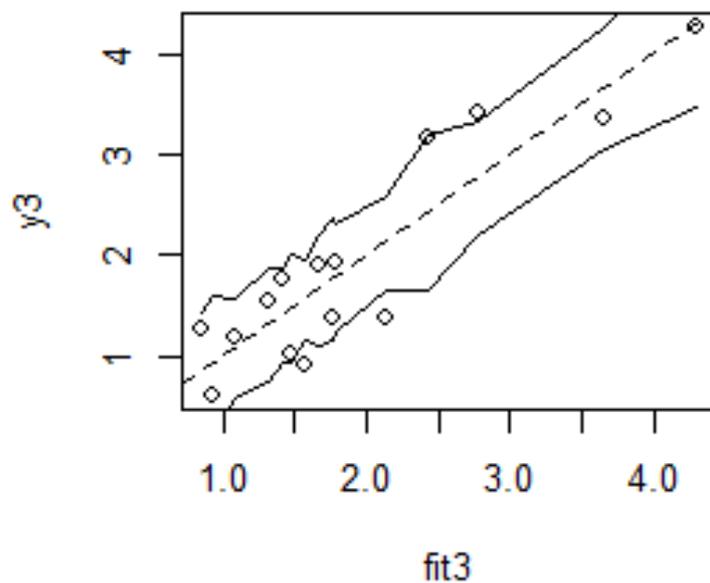


Figura 4.23: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 2.

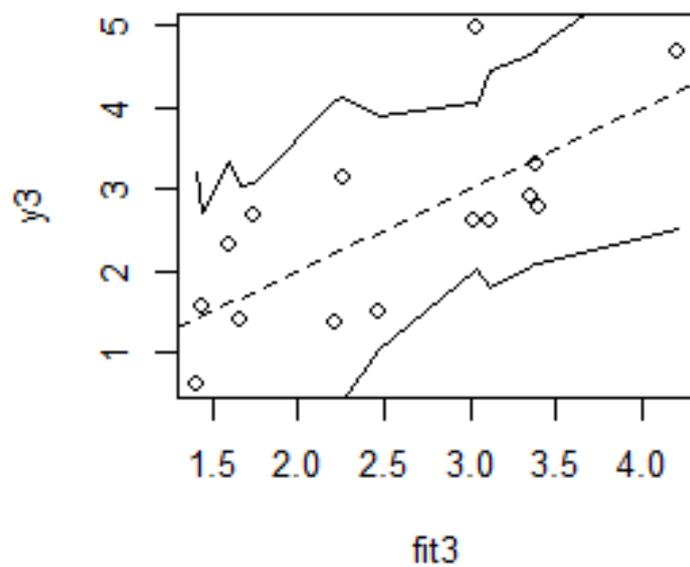
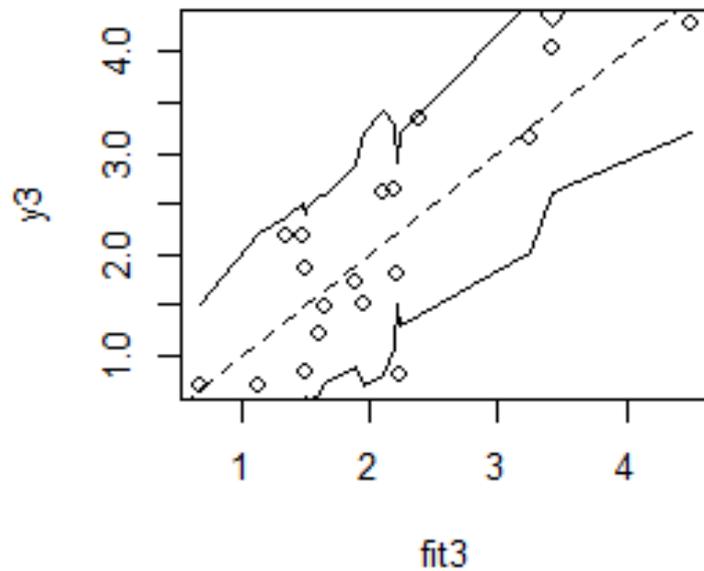


Figura 4.24: Intervalos de confiança para a média das respostas para o Forno 3.



Podemos destacar que as principais variáveis que interferiram nos resultados de dióxido de enxofre nos fornos de cozimento são:

- O percentual de coque no anodo (x_1), a temperatura de final de cozimento (t_2) e o percentual de enxofre no anodo verde (z_0) foram, das variáveis estudadas, as que mais interferiram nos resultados de emissões de dióxido de enxofre no forno 1 no período.
- O percentual de enxofre no anodo verde (z_0) foi, das variáveis estudadas, a que mais interferiu nos resultados de emissões de dióxido de enxofre no forno 2 no período.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento deste trabalho permitiu a aplicação de conceitos teóricos estudados em situações reais ocorridas na empresa, levando a um melhor esclarecimento e organização de idéias no momento de uma análise crítica dos dados de emissões para os fornos de cozimento de anodos.

Era esperada uma redução significativa nos resultados de emissões somente com a troca do combustível utilizado em todos os fornos, porém o que foi observado é que houve períodos em que as emissões mesmo com o uso do óleo diesel apresentavam resultados melhores do que com o início do novo combustível, o que nos leva a algumas considerações como:

- Outras variáveis estão sendo mais impactantes nos resultados de emissões do que o tipo de combustível utilizado durante o período estudado;
- Como o estudo foi realizado ainda no início do uso do novo combustível, o tamanho da amostra pode não ser suficiente para afirmar o real impacto nas emissões;
- Os três fornos, mesmo com os objetivos semelhantes possuem idade, e procedimentos operacionais por vezes distintos não podendo ser agrupados e tomados como idênticos no momento da análise.
- Os modelos teóricos de regressão linear múltipla desenvolvidos podem ser usados como ponto de partida durante a análise de dados futuros. Em alguns casos não obtivemos um bom ajuste e outros tipos de modelos de regressão precisavam ser testados.

Como propostas de trabalhos futuros podem ser formulados outros modelos de regressão lineares generalizados ou não-lineares, que possam melhorar os MLRM empregados no Capítulo 4. Como os melhores resultados de emissões de particulados e dióxido de enxofre encontram-se no início do ano de corte inicial

(2010), futuramente deve ser incluída no estudo a extensão desse período para melhor entendimento desse comportamento, a medida que também se estende a quantidade de dados com o uso do flexgás[®].

Finalmente, enfatizamos que foi possível observar algumas correlações das variáveis respostas com as variáveis de processo, com ênfase nas variáveis (c_1) ciclos de fogo no preaquecimento e temperatura (t_2) de preaquecimento que foram significativas em quase todos os modelos gerados para as emissões de particulados e dióxido de enxofre.

O modelo apresentado servirá de apoio para futuras análises críticas das emissões de particulados e dióxido de enxofre, além de fornecer um algoritmo para inclusão de novas variáveis para estudos de correlações das emissões de fluoretos.

REFERÊNCIAS

ABAL - Associação Brasileira de Alumínio, Relatório de Sustentabilidade 2012, Disponível em: www.abal.org.br, acessado em 12/08/2013.

ANDERSEN, D.H.; ZHANGA, Z.L., “Fracture and physical properties of carbon anodes for the aluminum reduction cell”, *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 78, pp. 2998–3016, 2011.

AZARI, K. et al., “Effects of physical properties of anode raw materials on the paste compaction behavior”, *Light Metals 2011*, pp. 1161–1164, 2011.

AZARI, K. et al., “Influence of mixing parameters on the density and compaction behavior of carbon anodes used in aluminum production”, *Advanced Materials Research 409*, pp. 17–22, 2012.

AZARI, K. et al., “Mixing variables for prebaked anodes used in aluminum production”, *Powder Technology*, Vol.235, pp.341–348, 2013.

AZARI, K. et al., “Compaction properties of carbon materials used for prebaked anodes in aluminum production plants”, *Powder Technology*, Vol.246, pp. 650-657, 2013.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E., Como fazer experimentos. 3ª ed. Campinas: Editora Unicamp, 2007.

BELITSKUS, D., “Effects of mixing variables and mold temperature on prebaked anode Quality”, *TMS Annual Meeting, Minerals, Metals and Materials Society*, pp. 915–924, 1985.

BURKIN, A. R., “Production of Aluminium and Alumina. Critical Reports on Applied Chemistry”. Volume 20. 1ª edição. The Society of Chemical Industry. 1987.

CARNEIRO, M. C., “Controle de exaustão de fornos de cozimento de anodos baseado em lógica fuzzy”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

CIMA, F. M. , “Utilização de indicadores energéticos no planejamento energético integrado”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CLERY, P., “Green paste density as an indicator of mixing efficiency”, *TMS Annual Meeting*, pp. 625–626, 1998.

CODE OF FEDERAL REGULATIONS - CFR 40, Appendix A-4 to part 60 – test methods 6 through 10B, U.S. Government Printing Office, <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/CFR-2013-title40-vol8/pdf/CFR-2013-title40-vol8-part60-appA-id11.pdf>, acessado em 10/10/2014.

CONAMA nº 436, Limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas ou com pedido de licença de instalação anteriores a 02 de janeiro de 2007, 2011.

DRAPER, N. R.; SMITH, H., Applied regression analysis. 3ª Edição. Nova York: Wiley, 1998.

ENERGÉTICA, CIPA-Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos, <http://www.energetica.ind.br/intranet/uploads/66e9298de2b9c925b3cb3df1fa5c7d23.pdf>, acessado em 10/10/2014.

FIGUEIREDO, F.E.O. et al., “Finer Finesin Anode Formulation”, *TMS Annual Meeting, Minerals, Metals and Materials Society*, San Francisco, CA, United States, pp. 665–668, 2005.

GARBARINO, R. M.; TONTI, R. T., “Desulfurization and the effect on calcined coke properties”, *Ligth Metals*, pp. 517-520, 1993.

GOMES, V. A., “Modelagem e Simulação da Dispersão das Emissões de Fluoreto Gasoso de uma Redução Eletrolítica de Alumínio”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H., “Understanding the Hall-Hérout Process for Production of Aluminium”. 1ª edição. Aluminum-Verlag. 1986.

GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H., “Introduction to Aluminium electrolysis. 3 ed. Dusseldorf: Aluminium Verlag, 1993.

GRJOTHEIM, K.; KVANDE, H.; ZHUXIAN, Q. K., “Improvements to Hall-Hérout Since the End of World War II”. *JOM*. Vol. 47. N. 45. 1995.

HINRICHS, R. A.; KLEINBACH, M.; REIS, L. B., “Energia e meio ambiente” / tradução técnica: Lineu Belico dos Reis, Flávio Maron Vichi, Leonardo Freire de Mello. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

HULSE, K. L., “Rheological behavior, Anode manufacture: Raw materials, formulationand processing parameters”, pp.283–334, 2000.

HUME, S., “Influence of Raw Material Properties on Reacting of Carbon Anodes”, 1993.

HURLEN, J.; NATERSTAD, T., “Recent Developments in Carbon Baking Technology”, *Journal of Metals*, Vol. 43, n 11, pp.20-25, 1991.

LU, S.; BLANCO, C.; RAND, B., “Large diameter carbon fibres from mesophase pitch”, *Carbon*, Vol.40, pp.2109-2116, 2002.

MAIWALD, D.; LEISENBERG, W., “The development of anode baking technology from past to future”, *Light Metals*, pp.947-952, 2007.

MARSH, H.; Martinez-Escandell, M.; Rodriguez-Reinoso, F.; "Semicokes from pitch pyrolysis: mechanisms and kinetics", *Carbon*, Vol.37, pp.363–390, 1999.

MEIER, M. W., "Anode Thermal Shock Behaviour". Coporate Study. 1992.

MELO, V. S., "Impacto nos resultados de emissão de SO₂ e PT com a substituição de óleo diesel por flexgás® no processo de cozimento de anodos", Dissertação de Especialização, UFMA, São Luis, 2013.

MIOTTO, P. A., "Estudo da Influência do ciclo de cozimento sobre a distribuição de temperatura em anodos de carbono", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

MONTGOMERY, D. C., Design and Analysis of Experiments. Hoboken, Nova York: Wiley, 2009.

ONDER, H.; BAGDOYAN, E. A., "Everything You Always Wanted to Know About Petroleum Coke", Danville, USA, 1993.

PEREZ, M. et al., "Preventing mesophase growth in petroleum pitches by the addition of coal-tar pitch", *Carbon*, Vol.41,pp. 1851-1864, 2003.

PIFFER, V. et al., "Effect of baking furnace fire pré-heating configuration on environment characteristics", *Light Metals*, pp. 689-692, 2005.

PORTAL ACTION, Análise de Regressão, disponível em: <http://www.portalaction.com.br/content/an%C3%A1lise-de-regress%C3%A3o>, acessado em 18/08/2014.

QUALITCR, Anodo Pré-Cozido e Anodo Söderberg, Disponível em: <http://www.xn--qualitecrepresentaes-11b22a.com/2013/07/anodo-pre-cozido-e-anodo-Söderberg.html>, 03/07/2014.

R Core Team (2014). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.

SCHMIDT-HATTING, W.; PERRUCHOUD, R.; DURGNAT, J. E., "Influence of Vanadium on Anode Quality and Pot Performace", *Ligth Metals 1986*, pp. 623-627,1986.

SMITH, M.A., "An Evaluation of the Binder Matrix in Prebaked Carbon Anodes Usedfor Aluminium Production", University of Auckland, 1991.

SOLOMON, P.; King, H-H.; "Tar evolution from coal and model polymers: theory and experiments", *Fuel*, Vol.63,pp. 1302-1311, 1984.

STOKKA, P., "Green paste porosity as an indicator of mixing efficiency", *TMS Annual Meeting, Minerals, Metals and Materials Society*, Warrendale, PA, USA,pp. 565–568, 1997.

TIBA, P. R. T. et al., “Seleção de refratários para fornos de cozimento de anodo”, *Cerâmica*, Vol. 55, pp. 113-119, 2009.

TJAHYONO, N., *Fluoride Emissions Management Guide (FEMG)*. 4.ed. Nova Jersey, 2011.

VIDVEI, T.; EIDET, T.; SORLIE, M., “Paste Granulometry and Söderberg Anode Properties, *TMS Annual Meeting, Minerals, Metals and Materials Society*, San Diego, CA, United States, pp. 569–574, 2003.

ANEXO

CODE OF FEDERAL REGULATIONS - CFR 40, Appendix A-4 to part 60 – test
methods 6 through 10B