



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

EDUARDO MARCHIONI ESCOBAR

**Determinação Simultânea, em linha, da Concentração de Soda
Cáustica e de Alumina em Solução de Aluminato de Sódio do
Processo Bayer de Produção de Óxido de Alumínio.**

Orientadora: Professora Doutora Márcia Miguel Castro Ferreira

CAMPINAS – SÃO PAULO

Agosto - 2004

UNIDADE	IQ
Nº CHAMADA	ITUNI CAMP
	ES18d
V	EX
TOMBO BCI	63778
PROC.	16-P-00086-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	17/05/05
Nº CPD	

Bibid 35603

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

Es18d

Escobar, Eduardo Marchioni.

Determinação simultânea, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio do processo Bayer de produção de óxido de alumínio / Eduardo Marchioni Escobar. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientadora: Márcia Miguel Castro Ferreira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Quimiometria. 2. Processo Bayer. 3. Alumina.
4. Alumínio. I. Ferreira, Márcia Miguel Castro.
II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

Filosofia de vida

Se todos no mundo fossem mais gordinhos,
Todos nós viveríamos mais juntinhos.

Joaquim Gomes Escobar.

Agradecimentos

Estar novamente na área acadêmica vem sendo para mim uma grande satisfação e uma realização pessoal de muita importância. Após muitos anos trabalhando na indústria, onde os objetivos são diferentes dos do ensino e atuando distante da química teórica, muitas foram as minhas dificuldades, porém maior foi minha alegria em retornar ao local onde obtive minha formação e reencontrar grandes mestres e amigos daquele período precioso de minha vida e ter a oportunidade de aprimorar minha formação.

Nesta nova jornada ganhei novos amigos e encontrei pessoas notáveis, grandes profissionais e excelentes seres humanos. Entre elas, gostaria de mencionar minha orientadora professora Márcia M. C. Ferreira, que muito me incentivou e contribuiu significativamente para o meu crescimento intelectual e pessoal.

Grande foi também a participação de minha família, a Carmen, minha esposa, pela sua incansável dedicação à família e paciência com a minha ausência, e meus filhos, André e Eduardo, pelo apoio e incentivo sempre deixando uma palavra de estímulo nas horas mais difíceis.

Agradeço aos amigos, à Universidade Estadual de Campinas e à Companhia Brasileira de Alumínio, pelo apoio e suporte no desenvolvimento dos trabalhos e sempre criando condições para que eu tivesse disponibilidade para realizar este trabalho.

Curriculum Vitae

Eduardo Marchioni Escobar

Formação Acadêmica

- Mestrado em Físico-Química
Laboratório de Quimiometria Teórica e Aplicada
Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas
Título da Dissertação: "Determinação Simultânea, em linha, da Concentração de Soda Cáustica e de Alumina em Solução de Aluminato de Sódio do Processo Bayer de Produção de Óxido de Alumínio". Defendida em agosto/2004.
- Bacharelado e Licenciatura em Química
Instituto de Química do Universidade Estadual de Campinas
Conclusão: Dezembro 1977

Experiência Profissional

- Colégio Técnico Industrial Conselheiro Antonio Prado – COTICAP
Professor de Química Geral e Química Inorgânica
Janeiro de 1978 a Junho de 1979.
- Alcoa Alumínio SA.
Químico Staff I – Julho 1979 a agosto 1982.
Químico Chefe – setembro de 1982 a agosto 1990
Superintendente do C. O. da Extração – setembro 1990 a maio de 1996
- Companhia Brasileira de Alumínio
Assistente de Chefia – janeiro de 1997 a julho de 1998.
Chefe do Laboratório – agosto de 1998 até a presente data.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema automático, em linha, para determinar as concentrações de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio do Processo Bayer utilizando-se sensores e cálculos quimiométricos.

O processo de produção de alumínio metálico inicia-se pelo Processo Bayer de produção de óxido de alumínio a partir do minério chamado bauxita. O Processo Bayer consiste em dissolver o óxido de alumínio hidratado presente na bauxita com solução de soda cáustica quente, produzindo uma solução de aluminato de sódio supersaturada. O controle da concentração de soda cáustica e de alumina nas soluções de aluminato de sódio no Processo Bayer é muito importante para se evitar a autoprecipitação do óxido de alumínio hidratado e otimizar a eficiência de produção.

A determinação da concentração de soda cáustica e de alumina é feita através de análises em laboratório de amostras coletadas em diferentes pontos do processo produtivo em intervalos de tempo específicos não permitindo o controle contínuo e automatizado do processo. Um sistema instalado em linha composto por densímetro, condutivímetro, termômetro e utilizando modelos matemáticos obtidos aplicando-se regressão linear múltipla nestas variáveis fornece as concentrações de soda cáustica e de alumina de forma contínua e informatizada, porém com precisão não adequada para se realizar o controle automático da extração do alumínio da bauxita pelo Processo Bayer.

A metodologia de regressão por componentes principais (PCR) em dados autoescalados de densidade, condutividade, índice de refração e temperatura da solução de aluminato de sódio foi utilizada para a obtenção de modelos matemáticos e em conjunto com o aumento de precisão dos instrumentos e da metodologia analítica possibilitaram a previsão das concentrações de soda cáustica e de alumina com a precisão desejada.

Abstract

The objective of this project is the development of an automatic in line system to measure the alumina and caustic content in the sodium aluminate solution of the Bayer Process by using sensors and chemometrics calculations.

The aluminum process production begins with the Bayer Process to extract the aluminum oxide from the bauxite, the aluminum ore. Then, the aluminum oxide is reduced to metallic aluminum by electrolysis. The Bayer Process consists of dissolving the hydrated aluminum oxide present in the bauxite with hot caustic soda solution, producing a supersaturated sodium aluminate solution. The control of the alumina and caustic concentration in the sodium aluminate solutions of the Bayer Process is very important to prevent the autprecipitation of the hydrated aluminum oxide and to optimize the production efficiency.

The caustic and the alumina concentrations are determined in the laboratory analyzing many samples that are collected in one hour minimum interval, in different points of the productive process making the automated and continuous process control not feasible. An in line system using a densimeter, a conductivity meter, a thermometer and a multiple linear regression mathematical models can be used to predict the caustic and aluminum concentration but the precision is not suitable to allow the automated control of the aluminum extraction step in the Bayer process.

The principal components regression methodology (PCR) applied to autoescaled data of density, conductivity, refractive index and temperature of the sodium aluminate solution used to construct mathematical models plus instruments and the analytical method precision improvement was developed to predict alumina and caustic concentrations with the required precision to automatically control the alumina extraction step of the Bayer Process.

Índice

Lista de Figuras.....	<i>xii</i>
Lista de Tabelas.....	<i>xv</i>
Introdução.....	1
Capítulo 1 – O Alumínio.....	3
1 – Introdução.....	3
1.1 - A História do Alumínio.....	4
1.2 - O Alumínio no Brasil.....	7
1.2.1 - Números da Indústria Brasileira do Alumínio.....	9
1.2.1.1 - Bauxita.....	9
1.2.1.2 - Alumina.....	10
1.2.1.3 - Alumínio Primário.....	11
1.3 - Características do Alumínio.....	11
1.4 - Minério de Alumínio – Bauxita.....	13
1.5 - O Processo de Produção do Alumínio.....	14
1.5.1 - Processo Bayer de produção do óxido de alumínio.....	15
1.5.2 - Processo Hall-Héroult de redução do alumínio.....	17
1.5.2.1 - Cubas eletrolíticas.....	17
1.6 - Transformação do alumínio.....	20
1.6.1 - Laminação.....	20
1.6.2 - Extrusão.....	21
1.7 - Produtos de alumínio.....	22
1.7.1 - Tarugos, lingotes e placas.....	22
1.7.2 - Extrudados.....	23
1.7.3 - Chapas industriais.....	23
1.7.4 - Folhas.....	23
1.7.5 - Cabos e fios.....	24
Capítulo 2 – Quimiometria.....	25
2 - Métodos de Análise Multivariada.....	25
2.1 - Análise Exploratória.....	25

2.1.1 - Tratamento preliminar.....	26
2.1.1.1 - Organização dos dados.....	26
2.1.1.2 - Préprocessamento dos dados.....	27
2.1.1.2.1 - Dados centrados na média.....	27
2.1.1.2.2 - Escalamento pela Variância.....	28
2.1.1.2.3 – Autoescalamento.....	29
2.1.1.2.4 - Escalamento pela amplitude.....	29
2.1.2 – Métodos de Análise Exploratória.....	30
2.1.2.1 - Análise de Componentes Principais.....	30
2.1.2.2 - Análise de Agrupamento Hierárquica (HCA).....	34
2.2 – Métodos de Regressão Multivariada.....	35
2.2.1 – Regressão Linear Múltipla.....	36
2.2.2 – Regressão por Componentes Principais.....	36
2.2.3 – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS).....	38
2.2.4 – Validação dos modelos.....	39
2.2.4.1 – Validação externa.....	39
2.2.4.2 – Validação Cruzada.....	40
Capítulo 3 - Desenvolvimento do sistema para a determinação, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina.....	41
3.1 – Introdução.....	41
3.2 - Digestão da Bauxita.....	41
3.3 - Sistema CCI.....	42
3.4 - Valores de processo.....	44
3.5 - Solução de aluminato de Sódio do Processo Bayer.....	47
3.6 - Valores medidos pelo Sistema CCI original.....	48
3.7 - Desenvolvimento do sistema para a determinação, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina.....	50
3.7.1 - Método de determinação da concentração de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio.....	50
3.7.1.1 - Princípio do método.....	50
3.7.1.2 - Precisão do método.....	52
3.7.1.3 - Desenvolvimentos para reduzir o desvio padrão do método.....	54

3.7.2 - Precisão e descrição dos instrumentos de medição do CCI.....	57
3.7.2.1 – Densímetro.....	57
3.7.2.1.1 - Princípio de funcionamento.....	58
3.7.2.2 - Condutivímetro.....	58
3.7.2.2.1 - Princípio de funcionamento.....	59
3.7.2.3 – Termômetro.....	60
3.7.2.3.1 - Princípio de funcionamento.....	60
3.7.2.4 - Tempo de integração do sinal.....	61
3.7.3 - Inclusão de novas variáveis independentes.....	61
3.7.3.1 - Índice de Refratividade.....	61
3.7.3.1.1 - Princípio de operação.....	62
3.7.4 - Tratamento dos dados.....	63
3.7.4.1 - Regressão por Componentes Principais antes das..... modificações.	63
3.7.4.2 - Regressão por Componentes Principais após as..... modificações.	66
3.7.4.2.1 - Validação dos modelos com o índice de refatividade.....	69
Conclusão.....	73
Referências Bibliográficas.....	74

Lista de Figuras

1 - Bauxita, Alumina e Alumínio (de cima para baixo).....	4
2 - Bauxita.....	13
3 - Esquema do Processo Bayer.....	15
4 - Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica Soderberg.....	19
5 - Esquema do processo de Laminação.....	21
6 - Esquema do processo de Extrusão.....	22
7 - Lingotes, tarugos e placas fundidas para laminação a quente.....	22
8 - Perfil de alumínio e aplicação dos tubos de alumínio.....	23
9 - Aplicações das chapas industriais.....	23
10 - Formas de utilização de folhas de alumínio.....	24
11 - Cabos e fios de alumínio.....	24
12 - Matriz de dados X	26
13 - Representação da amostra x_i nos eixos das variáveis 1, 2 e 3	26
14 - Gráfico dos pesos de um sistema de dados bidimensional.....	31
15 – Gráfico dos escores de um sistema de dados bidimensional.....	32
16 - Gráfico dos pesos versus componentes principais.....	33
17 - Gráfico de escores versus componentes principais	33
18 - Dendograma de uma HCA.....	35
19 – Representação gráfica da equação 14.....	37
20 - Etapa da Digestão do Processo Bayer.....	42
21 - Sistema de controle da Continental Control Inc.....	43

22 - Concentração de soda cáustica na solução de aluminato de sódio..... do Processo Bayer.	45
23 - Concentração de alumina na solução de aluminato de sódio do..... Processo Bayer.	45
24 - Valores típicos de densidade da solução de aluminato de sódio..... do Processo Bayer.	46
25 - Valores típicos de condutividade da solução de aluminato de sódio..... do Processo Bayer.	46
26 - Valores típicos de temperatura da solução de aluminato de sódio..... do Processo Bayer.	47
27 - Diferenças entre Sistema CCI e análise para soda cáustica.....	49
28 - Diferenças entre Sistema CCI e análise para alumina.....	49
29 - Gráfico do pH versus volume de solução de HCl e NaOH.....	52
30 - Carta de CEP para a determinação de TC.....	53
31 - Carta de CEP para a determinação de Alumina.....	54
32 - Carta de CEP para a determinação de TC com duplicata.....	56
33 - Carta de CEP para a determinação de Alumina com duplicata.....	56
34 - Densímetro nuclear equipado com detector de cintilação.....	57
35 - Sensor toroidal Fisher-Rosemount, modelo 222	60
36 - Refratômetro Misco, modelo PA200 Palm Abbe.....	62
37 - Esquema do refratômetro.....	63
38 - Gráfico do valor previsto com PCR versus valor medido para a..... concentração de soda cáustica no processo Bayer na condição inicial.	64
39 - Gráfico do valor previsto com PCR versus valor medido para a..... concentração de alumina no processo Bayer na condição inicial.	65
40 - Gráfico da concentração cáustica prevista com o modelo construído..... com PCR e contendo o índice de refração versus análise.	67

41 - Gráfico concentração de alumina prevista com o modelo construído..... com PCR e contendo o índice de refração versus análise.	68
42 - Diferenças entre as concentrações de soda cáustica previstas pelo..... modelo e as obtidas em laboratório.	69
43 - Diferenças entre as concentrações de alumina previstas pelo..... modelo e as obtidas em laboratório.	70
44 - Diferenças entre a concentração de soda cáustica prevista pelo..... modelo e a obtida em laboratório e a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.	70
45 - Diferenças entre a concentração de alumina prevista pelo modelo..... e a obtida em laboratório e a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.	71
46 - Diferenças entre as concentrações de soda cáustica previstas..... pelo modelo e as obtidas em laboratório e corrigidas para compensar a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.	72
47 - Diferenças entre a concentração de alumina prevista pelo modelo..... e a obtida em laboratório e corrigida para compensar a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.	72

Lista de tabelas

1 - Produção brasileira de bauxita.....	9
2 - Produção brasileira de alumina.....	10
3 - Produção brasileira de alumínio.....	11
4 - Composição química da bauxita gibsítica.....	11
5 - Características do alumínio.....	15
6 - Consumo médio de matérias-primas na redução.....	20
7 - Composição química da solução de aluminato de sódio.....	48
8 - Dados da PCR para soda cáustica.....	65
9 - Dados da PCR para alumina.....	66
10 - Vetor de regressão.....	66
11 - Dados da PCR para soda cáustica com índice de refração.....	67
12 - Vetor de regressão com índice de refração.....	67
13 - Dados da PCR para Alumina com índice de refração.....	68
14 - Vetor de regressão incluindo o índice de refração.....	68

Introdução

Quimiometria pode ser entendida como sendo uma área multidisciplinar do conhecimento, onde são aplicadas ferramentas matemáticas e estatísticas à análise de dados relativos a processos químicos que apresentam natureza multivariada, como, por exemplo, as informações analíticas obtidas nas áreas de cromatografia e espectroscopia.

O termo Quimiometria foi introduzido em 1972 pelo sueco Svante Wold e o americano Bruce R. Kowalski. A fundação da "International Chemometrics Society" em 1974 formou a primeira descrição desta disciplina. Nos anos seguintes, uma série de conferências foi organizada como a "COMPANA (Computer Applications in Analytics)", "COBAC (Computer-based Analytical Chemistry)", e "CAC (Chemometrics in Analytical Chemistry)" e surgiram os jornais "Journal of Chemometrics" (Wiley) e "Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems" (Elsevier). (Mathias, Otto; 1999)

Com o desenvolvimento tecnológico das técnicas analíticas e a utilização de computadores, uma grande quantidade de dados pode então ser obtida e processada. À medida que a quantidade de dados e a correlação entre eles aumentam, torna-se mais difícil e trabalhosa a obtenção das informações desejadas.

As análises quantitativas e qualitativas, utilizando espectrometria da região do infravermelho, expandiram-se a partir do momento em que os dados gerados por um espectrofotômetro FTIR puderam ser digitalizados, habilitando os métodos estatísticos na resolução de problemas de análise química.

Neste trabalho, algumas ferramentas de análise multivariada foram utilizadas no desenvolvimento de modelos matemáticos que permitem a determinação, em linha, das concentrações de soda cáustica e de alumina em soluções de aluminato de sódio do processo Bayer de produção de óxido de alumínio. Estas determinações, em linha, viabilizam o controle automático do

processo de extração do óxido de alumínio da bauxita, tornando-o muito mais fácil de se controlar e eficiente.

No desenvolvimento destes modelos matemáticos foram empregadas as seguintes técnicas de estatística multivariada: análise de componentes principais (PCA), regressão de componentes principais (PCR) e regressão linear múltipla (MLR).

Na primeira parte, serão apresentados dados sobre o alumínio, estatística de produção, processo de produção e transformação do alumínio e algumas de suas aplicações.

Na segunda parte deste trabalho serão apresentadas algumas informações sobre a análise multivariada, com ênfase nos métodos utilizados. Esta introdução não é extensiva e nem minuciosa, pois existem excelentes publicações sobre estes assuntos, algumas delas relacionadas na bibliografia.

Na terceira parte serão apresentados os estudos realizados para o desenvolvimento do sistema de determinação, em linha, das concentrações de soda cáustica e de alumina. Neste estudo, técnicas de estatística multivariada foram aplicadas para se construir modelos de regressão para prever as concentrações. Depois de construídos, a validade dos modelos foi testada para se medir a capacidade preditiva deles.

Capítulo 1 - O ALUMÍNIO

1 - Introdução

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre representando 8,1% da sua composição. É encontrado, normalmente, combinado com silicatos e outros óxidos como em rochas ígneas, feldspatos, micas e em outros minerais. O minério utilizado para a produção de alumínio é a bauxita, onde o alumínio encontra-se na forma de óxidos hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (CRC Handbook, 1968).

Qualidades como leveza, resistência, maleabilidade, condutibilidade térmica e elétrica, versatilidade e viabilidade de reciclagem fazem do alumínio um material moderno e dos mais importantes do século XXI. As inúmeras aplicações em diversos setores da indústria, transportes, construção civil, eletro-eletrônica, petroquímica, metalurgia e a freqüente presença no nosso dia-a-dia, como em eletrodomésticos, brinquedos, utensílios de cozinha, embalagens de alimentos, produtos farmacêuticos, etc., ilustram bem a sua importância econômica no mundo contemporâneo. Jovem, se comparado com outros metais conhecidos e utilizados desde a antiguidade, o alumínio pode substituir outros materiais mais pesados e menos duráveis.

A reciclagem do alumínio torna-se um de seus atributos mais importantes, refletindo-se em aumento da produtividade, economia de energia e matéria-prima nas indústrias, proteção ambiental e redução da sucata, o que possui papel multiplicador na cadeia econômica, por meio da renda gerada na coleta. O Brasil encontra-se em primeiro lugar no ranking de reciclagem de latas de alumínio desde 2001, atingindo o índice de 89% em 2003. O Brasil é o sexto maior produtor mundial de alumínio primário, produzindo 1.380 mil toneladas em 2003 (Anuário Estatístico ABAL, 2003).

O alumínio é um produto que exige tecnologia avançada, capital intensivo e necessidade de grandes investimentos, além do grande volume de insumos consumidos em sua produção.

Os processos mais utilizados e economicamente viáveis para a produção do alumínio são: o Processo Bayer, para obtenção do óxido de alumínio a partir da bauxita, e o Processo Hall-Héroult, para a redução do alumínio presente no óxido de alumínio. A figura 1 mostra os produtos envolvidos nos processos.

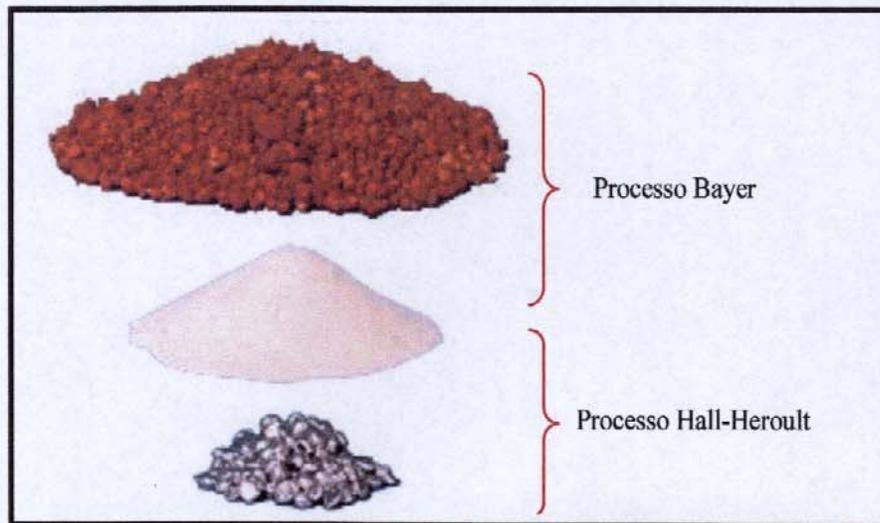


Figura 1: Bauxita, Alumina e Alumínio (de cima para baixo).

(fonte: <http://www.world-aluminium.org>)

1.1 - A História do Alumínio

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta de terra (8,1% em massa). Na natureza, entretanto, existe somente em combinações muito estáveis com outros materiais (particularmente como silicatos e óxidos). Em 1808 o alumínio foi produzido pela primeira vez. Muitos anos de pesquisa foram necessários para se extrair o metal de seu minério e de muitos mais para se elaborar um processo de produção economicamente viável.

Datas importantes (<http://www.world-aluminium.org>):

1808 - Humphry Davy (Grã Bretanha) estabeleceu a existência do alumínio e deu nome ao elemento químico.

1821- P. Berthier (França) descobriu um material duro, avermelhado e argiloso, contendo 52 por cento de óxido de alumínio, perto da Vila de Les Baux, no sul da França e chamou-o de bauxita, sendo este, o minério mais comum do alumínio.

1825 - Hans Christian Oersted (Dinamarca) produziu quantidades mínimas de alumínio metálico usando amálgama diluído de potássio e cloreto do alumínio anidro. Destilando o mercúrio obteve um resíduo do alumínio quase puro.

1827 - Friedrich Wöhler (Alemanha) desenvolveu um processo para produzir o alumínio em pó, reagindo potássio com cloreto de alumínio anidro.

1845 - Wöhler determinou a massa específica do alumínio, sendo esta, uma de suas propriedades originais mais importantes.

1854 - Henri Sainte-Claire Deville (França) melhorou o método de Wöhler para criar o primeiro processo comercialmente viável. O preço de metal, inicialmente mais alto do que o do ouro e da platina, baixou 90% nos 10 anos seguintes. O preço mesmo assim ainda era alto para permitir a sua utilização em larga escala pela indústria.

1855 - Uma barra do alumínio, o novo metal precioso, é exibida em Paris.

1885 - Hamilton Y. Cassner (EUA) melhora no processo de Deville, aumentando a produção anual para 15 toneladas.

1886 - Dois cientistas novos desconhecidos, Paul Louis Toussaint Héroult (França) e Charles Martin Hall (EUA), trabalhando separadamente e desconhecendo o trabalho um do outro, inventaram, simultaneamente, um processo eletrolítico novo, o processo de Hall-Héroult, que é a base para toda a produção do alumínio de hoje. Descobriram que ao dissolver óxido de alumínio

em criolita fundida e passar corrente elétrica intensa através desse banho, o alumínio no estado líquido se depositaria no fundo do banho.

1888 - As primeiras companhias do alumínio foram fundadas na França, Suíça e EUA.

1889 - Karl Josef Bayer (Áustria), filho do fundador da companhia química Bayer, inventou o processo de Bayer para a produção em grande escala de alumina a partir da bauxita.

1900 – Produção anual de 8 mil toneladas.

1913 – Produção anual de 65 mil toneladas.

1920 – Produção anual de 128 mil toneladas.

1938 – Produção anual de 537 mil toneladas.

1946 – Produção anual de 681 mil toneladas.

2003 – Produção anual de 28 milhões de toneladas.

O alumínio vem sendo produzido comercialmente há 150 anos e é ainda um metal muito novo. A humanidade tem usado o cobre, chumbo e estanho por milhares dos anos, no entanto, uma maior quantidade de alumínio é produzido hoje do que todos os outros metais não ferrosos juntos. A produção anual de 2003 foi de, aproximadamente, 28 milhões de toneladas mais uma produção secundária de 7 milhões de toneladas de alumínio reciclado.

1.2 - O Alumínio no Brasil

No Brasil, duas iniciativas concorreram para implantar a produção de alumínio: a da Elquisa - Eletro Química Brasileira S/A, de Ouro Preto (MG), e da CBA - Companhia Brasileira Alumínio, de Mairinque (SP). A Elquisa teve dificuldades de comercialização devido o excesso de produção mundial de alumínio e somente em 1938, com o apoio do governo Vargas, começou em definitivo a produção do metal em Ouro Preto (<http://www.abal.org.br>).

A Elquisa foi adquirida pela Aluminium Limited do Canadá (Alcan) em Junho/1950. A Companhia Brasileira de Alumínio (CBA) foi fundada em 1941 com sua unidade industrial que utilizaria as reservas de bauxita de Poços de Caldas, sendo localizada próxima a Sorocaba, devido à disponibilidade de energia elétrica e de combustível (lenha) mais abundante nessa região.

A Alcan Alumínio do Brasil Ltda foi a primeira empresa multinacional a participar do mercado brasileiro com a aquisição da Elquisa em 1950, produzindo alumínio primário e produtos transformados de alumínio.

A Alcoa - Aluminium Company of America, empresa americana líder mundial do setor, estabeleceu representação no Brasil em 1915 e iniciou operações comerciais somente em 1940. A Alcoa voltou a se interessar pelo mercado brasileiro no início da década de 60 quando adquiriu a Companhia Geral de Minas, detentora de jazidas de bauxita em Poços de Caldas (MG).

A instalação da primeira "redução" da Alcoa, em Minas Gerais, para produzir alumínio no Brasil em quantidade modesta em 1967, coincidiu com a descoberta das grandes reservas comerciais de bauxita da Amazônia, feita pela Alcan.

A quarta empresa produtora de alumínio primário no Brasil foi a Valesul Alumínio S.A. Iniciando suas operações em janeiro de 1982, conforme iniciativa da CVRD - Cia Vale do Rio Doce, empresa estatal de mineração de ferro e da

Billiton Metais S.A., então subsidiária do Grupo Shell, a Valesul viria a amenizar as importações brasileiras de alumínio, em crescimento acentuado naquela época.

Em 1981, a Billiton Metais S.A. se engajou no projeto Alcoa para a construção de uma fábrica de alumínio, transformando-o no Consórcio de Alumínio do Maranhão (Alumar), que iniciou suas operações em 1984.

O Projeto Albras, composto pelo consórcio japonês Nippon Amazon Aluminium Co. Ltd. (NAAC) e pela Companhia Vale do Rio Doce (CVRD), iniciou sua operação em 1985, viabilizada pela construção da hidroelétrica de Tucuruí.

1.2.1 - Números da Indústria Brasileira do Alumínio

1.2.1.1 - Bauxita

Produção Brasileira de Bauxita Unidade: (mil toneladas)

Composição	2001	2002 r	2003
Produção	13.388,1	13.147,9	18.456,8
Alcan Alumínio do Brasil S.A. .Ouro Preto - MG	400,4	398,5	415,8
Alcoa Alumínio S.A. .Poços de Caldas - MG	562,5	738,5	797,8
CBA - Cia. Brasileira de Alumínio	1.217,0	1.539,9	2.142,9
MRN - Mineração Rio do Norte S.A.	10.708,0	9.919,2	14.405,6
Outros	500,2	552,2	694,7
Importações (1)	8,5	8,7	17,7
Suprimento	13.396,6	13.156,6	18.474,5
Exportações (1)	3.426,7	3.368,1	4.705,8
Consumo doméstico	8.880,9	9.846,1	11.713,4
.Usos metálicos	7.780,2	9.112,9	11.033,7
.Outros usos	1.100,7	733,2	679,7

(r) - revisado

Fonte: Informações das empresas do setor.

(1) SISCOMEX - Sistema Integrado de Comércio Exterior - SECEX/MDIC

Tabela 1 - *Produção brasileira de bauxita.*

(<http://www.abal.org.br>)

1.2.1.2 - Alumina

Produção Brasileira de Alumina Unidade: (mil toneladas)

Composição	2001	2002 r	2003
Produção	3.519,7	3.855,4	4.713,8
Alcan Alumínio do Brasil S.A.			
.Ouro Preto - MG	123,9	128,1	131,1
.São Luís - MA	109,9	128,7	134,1
Alcoa Alumínio S.A.			
.Poços de Caldas - MG	229,7	264,4	288,9
.São Luís - MA	593,2	694,9	724,2
Alunorte - Al.do Norte do Brasil S.A.	1.605,3	1.656,2	2,323,4
BHP Billiton Aluminium	395,5	463,3	482,8
CBA - Cia. Brasileira de Alumínio	462,2	519,8	628,6
Importações (1)	6,3	5,0	5,9
Suprimento	3.526,0	3.860,4	4.719,7
Exportações (1)	1.084,7	1.126,0	1.833,3
Consumo doméstico	2.277,1	2.675,2	2.827,1
.Usos metálicos	2.119,7	2.522,0	2.648,8
.Outros usos	157,4	153,2	178,3

(r) - revisado

Fonte: Informações das empresas do setor.

(1) SISCOMEX - Sistema Integrado de Comércio Exterior - SECEX/MDIC

Tabela 2 – *Produção brasileira de alumina.*

(<http://www.abal.org.br>)

1.2.1.3 - Alumínio Primário

Produção Brasileira de Alumínio Primário Unidade: (mil toneladas)

Empresas	2001	2002	2003
ALBRAS (PA)	334,8	416,1	435,9
ALCAN	92,1	102	106,5
ALCOA	243,9	286,9	275,5
ALUVALE (RJ)	43,6	50,6	51,6
BHP BILLITON	187,3	214,0	197,3
CBA (SP)	230,4	248,8	313,8
Total	1132,0	1318,4	1380,6

Fonte: Anuário Estatístico 2003 - ABAL

Tabela 3 – *Produção brasileira de Alumínio*
(<http://www.abal.org.br>)

1.3 - Características do Alumínio

O alumínio apresenta várias características que permitem a sua aplicação em várias áreas e processos. No nosso cotidiano existem inúmeros produtos nos quais o alumínio se faz presente. Suas principais características físicas são mostradas na tabela 4.

Característica	Aplicação
Leveza	Nos transportes representa menor consumo de combustível e menor desgaste, mais eficiência e capacidade de carga. Nas embalagens dá praticidade e portabilidade, por seu peso reduzido em relação a outros materiais.
Condutibilidade	Associada à leveza, a condutividade elétrica é um atributo fundamental para a aplicação do alumínio na transmissão de energia em fios e cabos. Nas embalagens, nenhum outro material é tão bom condutor térmico quanto o alumínio.

Impermeabilidade e opacidade	Especialmente importante no uso de embalagens, pois com estas características o alumínio evita a deterioração dos produtos, não permitindo a passagem de umidade, oxigênio e luz.
Alta relação resistência/peso	Nos transportes, confere desempenho excepcional a qualquer parte de equipamento de transporte que consuma energia para se movimentar. Aos utensílios confere durabilidade, manuseio seguro e de fácil conservação.
Beleza	Aparência agradável e moderna em qualquer aplicação, por ser um material nobre, limpo, que não se deteriora com o passar do tempo, mantendo sempre o aspecto original e permitindo soluções criativas de design.
Resistência à corrosão	Facilita a conservação e a manutenção das obras, em produtos como portas, janelas, forros, telhas e revestimentos usados na construção civil, bem como em equipamentos, partes e estruturas de veículos de qualquer porte. Nas embalagens é fator decisivo quanto à higienização e barreira à contaminação.
Moldabilidade e soldabilidade	Facilidade de conformação, devido à alta maleabilidade e ductilidade, possibilitando formas adequadas aos mais variados projetos.
Resistência e dureza	A robustez do alumínio se traduz em qualidades estruturais, com excelente comportamento mecânico, aprovado em aplicações como aviões e trens.
Possibilidade de muitos acabamentos	Anodização e pintura, assumindo a aparência adequada para aplicações em construção civil, pro exemplo, com acabamentos que reforçam ainda mais a resistência natural do material à corrosão.
Reciclabilidade	Depois de muitos anos de vida útil alumínio pode ser reciclado, com recuperação de parte significativa do investimento e poupança de energia, como já acontece largamente no caso da lata de alumínio. Além disso, o meio ambiente é beneficiado pela redução de resíduos e economia de matérias primas propiciadas pela reciclagem.

Tabela 4 – *Características do alumínio.*

(<http://www.abal.org.br>)

1.4 - Minério de Alumínio - Bauxita

O minério de importância industrial para obtenção do alumínio metálico e de muitos compostos de alumínio é a bauxita, que herdou o nome da região de Les Baux, situada no sul da França, onde foi identificada pela primeira vez por P. Berthier, um químico francês, em 1821.



Figura 2: *Bauxita*.

A bauxita se forma em regiões tropicais e subtropicais por ação do intemperismo sobre aluminossilicatos. Apesar de ser freqüentemente descrita como minério de alumínio, não é uma espécie mineral propriamente dita, mas um material heterogêneo formado de uma mistura de óxidos de alumínio hidratados contendo impurezas. Os principais constituintes deste material são o diaspório ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), a gibsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou hidrargilita e a boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), sendo que as proporções das três formas variam dependendo da localização geográfica do minério. Estes constituintes diferem não só quanto ao número de moléculas de água de hidratação, mas também quanto à estrutura cristalina. As bauxitas mais ricas em boehmita são encontradas em depósitos europeus (França e Grécia), enquanto que aquelas ricas em diaspório, na China, Hungria e Romênia. As bauxitas geologicamente mais novas possuem alto conteúdo de gibsita, ocorrem em grandes depósitos em áreas de clima tropical como Jamaica, Brasil, Austrália, Guiné, Guiana, Suriname e Índia, e é a que apresenta maior interesse comercial (<http://www.abal.org.br>).

As impurezas presentes na bauxita são óxidos de ferro (hematita, magnetita e goetita, entre outros), sílica, óxido de titânio e aluminossilicatos, em quantidades que variam com a região de origem, causando alterações no aspecto físico do minério que pode variar de um sólido marrom-escuro ferruginoso até um sólido de cor creme, duro e cristalino.

Estima-se que a reserva total deva ser suficiente para a demanda de alumínio no século XXI. Cerca de 85 a 90% da produção mundial da bauxita é usada na obtenção da alumina (Al_2O_3) que é, então, destinada à indústria do

alumínio metálico. Os 10 a 15% restantes têm ampla aplicação industrial para a manufatura de materiais refratários, abrasivos, produtos químicos, cimento com alto teor de alumina e outros.

A bauxita é extraída, geralmente, por mineração a céu aberto. O minério é coberto por uma camada rasa de solo e vegetação. Na maioria dos casos, esta camada da superfície é removida e armazenada para recuperação da área minerada.

De toda produção mundial de bauxita, 80% é proveniente de minas de superfície, sendo o restante de escavações subterrâneas. Em alguns depósitos de superfície, não há sobrecarga, enquanto que em outros a bauxita pode ser coberta por 70 metros ou mais de rocha e argila. Os depósitos mais duros podem requerer explosão, a fim de liberar o minério. Uma vez que a bauxita é fragmentada em partes manejáveis, geralmente é carregada em caminhões ou em vagões e transportada às plantas de britagem ou lavagem, ou encaminhada aos locais de estocagem.

1.5 - O Processo de Produção do Alumínio

O processo de produção de alumínio inicia-se na mineração com a lavra do minério. Em seguida, têm-se outras duas etapas distintas. A primeira, conhecida como Processo Bayer, consiste em produzir o óxido de alumínio anidro a partir do minério de alumínio chamado bauxita. A segunda, denominada Redução, consiste em reduzir o alumínio do óxido por eletrólise ígnea, em cela eletrolítica. O alumínio metálico é então transformado em vários produtos como cabos condutores, chapas e folhas laminadas, extrudados e injetados, todos, com vasta aplicação em vários produtos utilizados no nosso cotidiano.

1.5.1 - Processo Bayer de produção do óxido de alumínio.

O processo Bayer começa com a britagem, lavagem e blendagem do minério de bauxita gibsítico, que tem como maior constituinte em sua composição química (tabela 5) o óxido de alumínio tri-hidratado. Esta etapa visa a produção de um minério com qualidade padronizada e adequada para o Processo Bayer (figura 3).

Composição Química da Bauxita Gibsítica (%)	
$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	75
Fe_2O_3	13
SiO_2	10
Outros	2

Tabela 5 - *Composição Química da Bauxita Gibsítica*

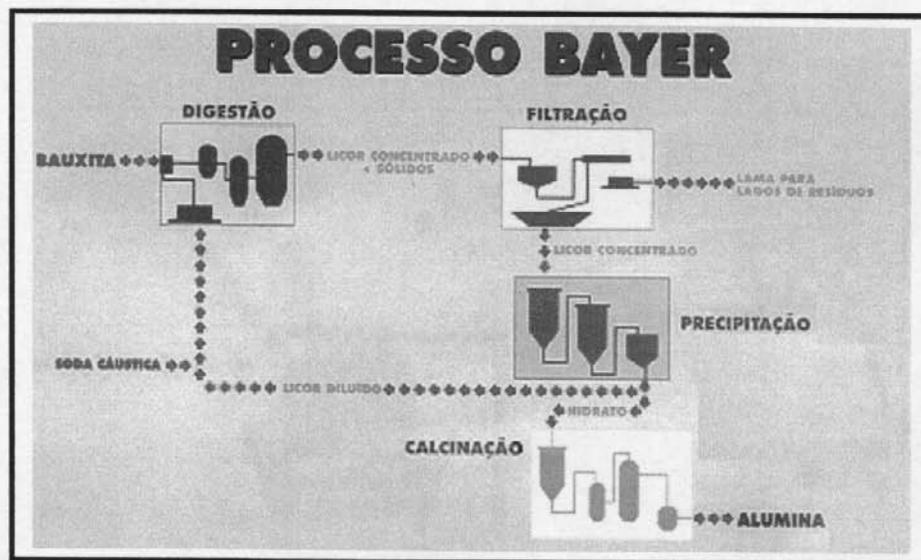
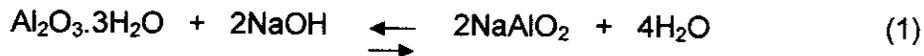


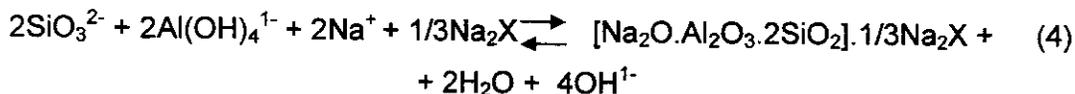
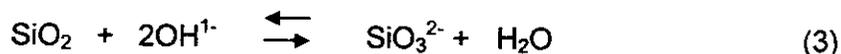
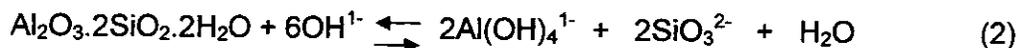
Figura 3 – *Esquema do Processo Bayer (fonte: Alcoa Alumínio SA).*

A próxima etapa do Processo Bayer é a dissolução do óxido de alumínio tri-hidratado, com solução de soda cáustica a 150°C, etapa esta denominada Digestão, para produzir uma solução supersaturada de aluminato de sódio conforme a seguinte reação química 1. Bauxitas com teores significativos dos

óxidos mono e di-hidratado, diaspório e boehmita respectivamente, requerem temperatura maior que 250°C para que a dissolução do óxido de alumínio ocorra.



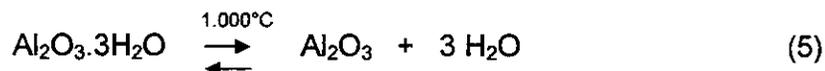
O óxido de silício amorfo presente na bauxita na forma de kaolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), denominada na indústria como sílica reativa, também é dissolvida nas condições da digestão formando silicato de sódio. Após dissolução e supersaturação da solução de processo com o silicato, ele precipita na forma de um óxido triplo de sódio, alumínio e sílica, conhecida na indústria como produto de dessilicação (DSP), conforme as reações 2 a 4 (Duncan, A), onde X^{n-} é, tipicamente, carbonato, sulfato, hidroxila, etc.



A sílica reativa é a responsável por 90% do consumo de soda cáustica no processo de produção do óxido de alumínio. Isto representa uma parte considerável do custo de produção do óxido de alumínio tornando, a sílica reativa, um importante parâmetro de controle de qualidade do minério.

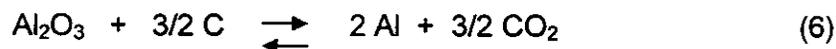
Todos os outros constituintes da bauxita, como óxido de silício (quartzo), óxido de ferro, etc., permanecem na forma sólida ou são muito pouco solúveis. As partículas maiores são retiradas da solução por decantação seguida de filtração para eliminar as partículas menores. Esta etapa do Processo Bayer é denominada Filtração. A solução supersaturada isenta de sólidos é diluída e resfriada. Adiciona-se semente de óxido de alumínio tri-hidratado e deixa-se precipitar por 30 horas sob agitação constante num sistema de precipitação de fluxo contínuo.

Após a precipitação, os sólidos presentes na suspensão são classificados por tamanho e a fração granulométrica mais grossa é filtrada, lavada e calcinada a 1.000°C para a produção do óxido de alumínio anidro como mostra a reação 5. As outras frações granulométricas menores retornam ao início da precipitação como semente e a solução de aluminato de sódio saturada sobrenadante volta para a digestão para receber outra porção de bauxita reiniciando o ciclo do Processo Bayer.



1.5.2 - Processo Hall-Hérout de redução do alumínio.

O óxido de alumínio obtido no Processo Bayer é enviado à redução para produzir o alumínio metálico. Nesta etapa, o óxido de alumínio é dissolvido em banho de criolita fundida (Na_3AlF_6) em cubas eletrolíticas e o alumínio é reduzido pela passagem de corrente elétrica segundo a reação 6. O carbono necessário à reação provém do ânodo que é consumido ao longo do tempo e substituído quando necessário.



A maioria das unidades de redução do alumínio produz um metal com 99.7% de pureza, adequado para a maioria das aplicações. O alumínio de alta pureza (99.99%) é usado para algumas aplicações específicas, principalmente aquelas em que a ductibilidade e a condutibilidade elevadas são requeridas.

1.5.2.1 Cubas eletrolíticas

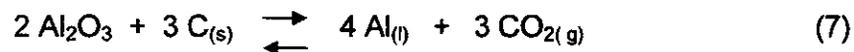
As cubas eletrolíticas são grandes vasos no formato de tanque revestido internamente com refratário e blocos catódicos. Entre os blocos catódicos e a carcaça é feito o isolamento térmico e elétrico com material refratário, também aplicado na lateral e nas cabeceiras. Sobre o isolamento são colocados os blocos

catódicos e o revestimento lateral, formando assim, a cavidade catódica onde se processa a redução do alumínio (Figura 4).

Chumbadas na parte inferior dos blocos catódicos estão as barras de aço que trabalham como coletoras da corrente elétrica. Estas barras coletoras se estendem até as janelas da carcaça, por onde fazem contato com flexíveis (conjunto de lâminas delgadas condutoras) que por sua vez estão conectados aos barramentos condutores de corrente, fazendo assim uma ligação em série entre as cubas.

Existem dois tipos de cubas usadas no processo Hall-Héroult: as com ânodos múltiplos pré-cozidos e as que têm o ânodo único com o cozimento do ânodo sendo feito na própria cela eletroquímica, conhecido como ânodo Soderberg. Eles se encontram suspensos por uma superestrutura ao longo da cavidade da cuba, acoplada a uma barra anódica, podendo-se ajustar sua posição vertical à medida que os ânodos vão sendo consumidos.

Os materiais do eletrólito são adicionados à cavidade da cuba em torno dos ânodos. O eletrólito fundido é constituído principalmente de criolita (Na_3AlF_6) mais calcita (CaF_2), fluorita (AlF_3) e alumina (Al_2O_3). A alumina é dissolvida no banho de criolita numa proporção máxima de 20% e a eletrólise ocorre conforme a reação 7.



A adição de alumina nas cubas é feita por alimentadores distribuídos simetricamente ao longo da superestrutura da célula. Este sistema de alimentação é controlado de tal forma a manter a concentração de alumínio no banho eletrolítico objetivando um máximo de eficiência na redução do alumínio.

ÂNODO SODERBERG DE PINOS VERTICAIS.

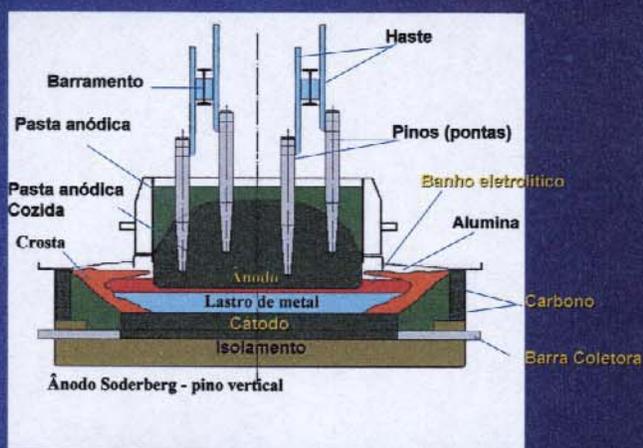


Figura 4 - Desenho esquemático de uma cuba eletrolítica Soderberg.

(fonte: Cia. Brasileira de Alumínio)

Teoricamente, precisa-se de 1,89 kg de alumina para produzir um quilograma de alumínio. Quando a concentração de alumina no banho diminui, ocorre o “efeito anódico”, que é a formação de uma fina película de perfluorocarbonos (CF_4 e C_2F_6) em torno do ânodo impedindo o contato entre o banho e a superfície anódica. Isso provoca um rápido aumento de tensão na célula exigindo adição de alumina à cuba para diminuir a resistência elétrica do banho.

Cada cuba eletrolítica produz, em média, 300 Kg alumínio por dia. Assim, para atingir largas escalas de produção, várias celas são ligadas em série. A voltagem de cada uma varia entre 4 e 6 volts, dos quais apenas 1,6 volt é necessário para a eletrólise propriamente dita. A diferença de voltagem é necessária para vencer resistências do circuito e gerar calor para manter o eletrólito em fusão.

O alumínio líquido é extraído por meio de um cadinho com sifão e levado para os fornos da fundição para a produção de ligas ou lingote de alumínio puro.

O consumo das principais matérias-primas e insumos para a produção de alumínio durante o processo de redução são mostrados na Tabela 6.

Matéria-prima	Consumo
Alumina	1930 kg/t de Al
Energia Elétrica	14 a 16,5 kwh/kg de Al
Criolita	12 kg/t de Al
Fluoreto de Alumínio	20 a 30 kg/t de Al
Coque de Petróleo	0,4 a 0,5 kg/kg de Al
Piche	0,10 a 0,15 kg/kg de Al

Tabela 6 - Consumo médio de matérias-primas na redução. (ABAL)

1.6 – Transformação do alumínio

O alumínio primário obtido na redução é encaminhado à Fundição, onde é feita a preparação das ligas. A seguir, a liga de alumínio é solidificada no formado adequado à sua aplicação. O lingote é destinado para venda direta do alumínio. Placas e barras são utilizadas para a laminação. Tarugos, na forma cilíndrica geralmente, são destinados à extrusão.

1.6.1 – Laminação

É o processo metalúrgico no qual a placa ou barra de alumínio passa entre pares de laminadores - conjunto de cilindros - sob pressão, a quente ou a frio, de forma a reduzir a espessura e aumentar o comprimento e / ou a largura. Atualmente são produzidas folhas de alumínio com espessuras de até 6 microns.

A largura das placas varia entre 950 e 2.000 milímetros e elas podem pesar de 5,7 a 10 toneladas. A figura 5 mostra o esquema do processo de laminação.

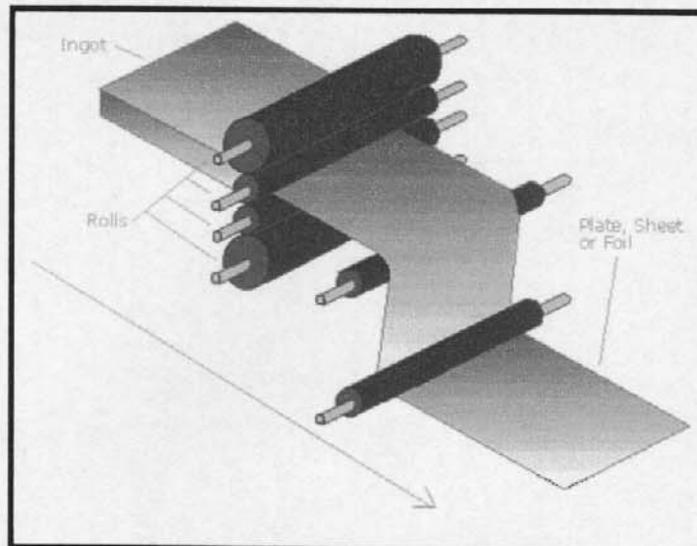


Figura 5 - Esquema do processo de Laminação.

(fonte: <http://www.world-aluminium.org>)

1.6.2 – Extrusão

É o processo metalúrgico que consiste na deformação plástica a quente do tarugo de alumínio fazendo-o passar pela ação de um pistão, através do orifício de uma matriz que apresenta o contorno da seção do produto que se quer obter. Os tarugos pesam aproximadamente 200 - 280 quilos, seu diâmetro pode variar entre 150 - 200 milímetros e o comprimento de até 4,2 metros. Figura 6.

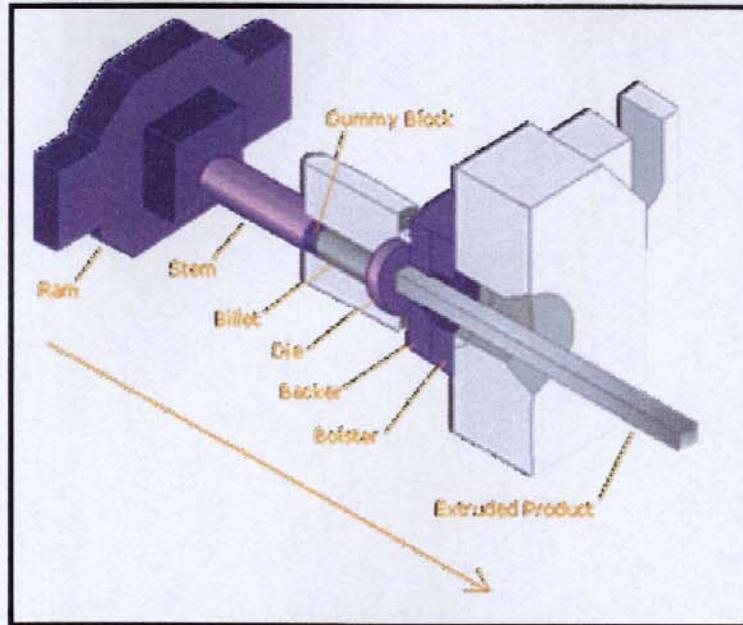


Figura 6 - Esquema do processo de Extrusão.

(fonte: <http://www.world-aluminium.org>)

1.7 – Produtos de alumínio

1.7.1 - Tarugos, lingotes e placas

As placas e lingotes são a matéria-prima para as indústrias de laminação. Os lingotes podem ser transformados em placas ou tarugos com adição de ligas e os tarugos são destinados à fabricação de perfis (figura 7).

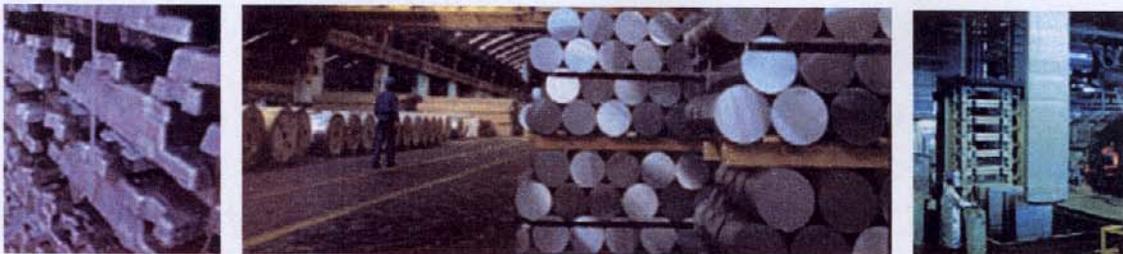


Figura 7 - Lingotes, tarugos e placas fundidas para laminação a quente.

(fonte: <http://www.world-aluminium.org>)

1.7.2 - Extrudados

Os produtos extrudados, entre perfis e tubos, destinam-se principalmente às necessidades das indústrias automobilística, construção civil, bens de consumo, indústria de eletricidade e de máquinas e equipamentos.



Figura 8 - Perfil de alumínio e aplicação dos tubos de alumínio.

(fonte: <http://www.world-aluminium.org>)

1.7.3 - Chapas industriais

As chapas industriais, com ou sem acabamentos, e também bobinas, possuem infindáveis possibilidades de aplicação em mercados como transportes - ônibus, vagões de trem e metrô, tanques, indústria naval, utensílios domésticos, construção civil, entre outros.

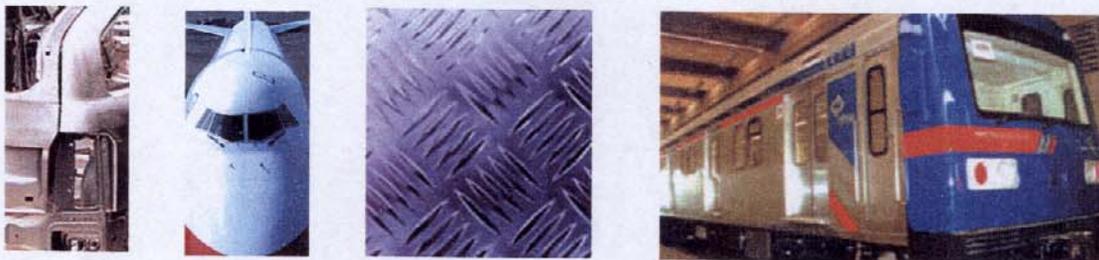


Figura 9 - Aplicações das chapas industriais.

(fonte: <http://www.world-aluminium.org>)

1.7.4 - Folhas

As folhas de alumínio, por possuírem características como não-toxicidade, condutibilidade térmica e elétrica, flexibilidade, insipidez e resistência à

contaminação, além da capacidade de barrar a passagem de luz e oxigênio, estão cada vez mais presentes no cotidiano das pessoas.

Suas aplicações são vastas e abrangem desde embalagens para alimentos e produtos farmacêuticos até utilização pela indústria automobilística e de refrigeração, além do uso como tampas e membranas e componentes eletrônicos.



Figura 10 - Formas de utilização de folhas de alumínio.

(fonte: <http://www.alcan.com.br>)

1.7.5 - Cabos e fios

Os cabos elétricos são fabricados por trefilação e são utilizados principalmente nas redes de alta tensão para a transmissão de energia elétrica e na eletrificação rural e urbana.

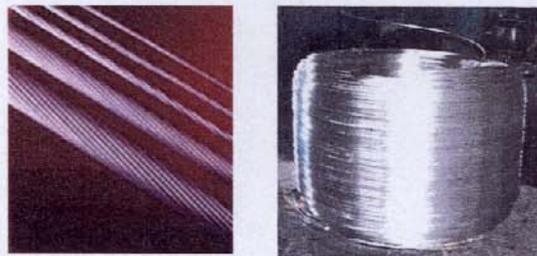


Figura 11 - Cabos e fios de alumínio.

(fonte: <http://www.world-aluminium.org>)

Capítulo 2 - Quimiometria

2 - Métodos de Análise Multivariada

Os métodos de análise multivariada utilizados neste trabalho podem ser classificados em dois tipos principais: os métodos de análise exploratória e os métodos de calibração multivariada. Dependendo da natureza do problema a ser resolvido, pode-se aplicar um ou outro método ou a combinação dos dois.

Antes de se iniciar o tratamento de um conjunto de dados, deve-se organizar os dados e fazer uma avaliação prévia, pois, dependendo do conjunto de dados disponíveis, pode ser necessário um tratamento prévio ou transformação dos dados e escolher o método de análise multivariada mais adequado. Os dois métodos estatísticos mais utilizados são a Análise por Componentes Principais (PCA) e a Análise de Agrupamentos Hierárquica (HCA) (Beebe et al, 1998).

Será tratado mais detalhadamente a PCA, utilizada neste trabalho. A abordagem HCA será abordada mais superficialmente somente para o leitor tomar ciência da sua existência e aplicação.

2.1 - Análise Exploratória

A análise por componentes principais (PCA) é uma ferramenta poderosa de visualização e encontra grande aplicação na análise exploratória de dados. Ela pode representar graficamente as relações entre amostras e entre variáveis e é também, uma ferramenta para reduzir a dimensionalidade dos dados.

A análise por componentes principais (PCA) reduz o número de variáveis originais, gerando uma nova representação destas variáveis através de variáveis latentes (componentes principais) que são ortogonais entre si.

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) agrupa as amostras, numa estrutura hierárquica, com base em suas similaridades. (Ferreira et al; 1999)

2.1.1 - Tratamento preliminar

Antes de se iniciar um tratamento, os dados devem ser organizados e uma avaliação prévia deve ser feita conforme descrito abaixo.

2.1.1.1 - Organização dos dados

Torna-se mais conveniente organizar os dados em uma única tabela que, às vezes, pode requerer o manuseio de muitos dados de diferentes fontes. A vantagem desta forma de disposição dos dados é a de facilitar a visualização e o entendimento dos processos físicos e químicos.

A melhor forma de organizar os dados é colocá-los em uma matriz \mathbf{X} , denominada matriz de dados, onde as linhas representam as n -amostras e as colunas representam as m -variáveis como mostra o esquema da figura 12. Nesta matriz, cada vetor coluna representa uma variável e cada vetor linha representa uma amostra. Cada amostra pode ser representada por um vetor linha e desenhado graficamente como um ponto no espaço de dimensão $m = 3$, mostrado na figura 13.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ x_{21} & x_{22} & \dots & x_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

Figura 12 – Matriz de dados \mathbf{X}

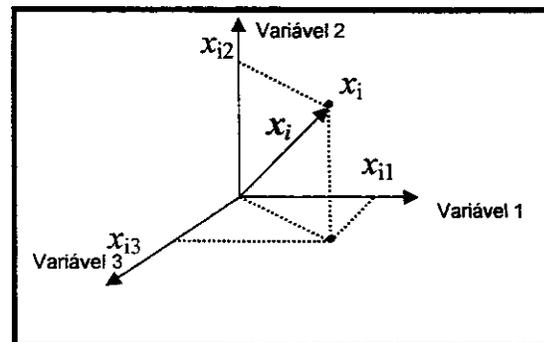


Figura 13 – Representação da amostra x_i nos eixos das variáveis 1, 2 e 3.

2.1.1.2 - Preprocessamento dos dados

Os dados, na maioria das vezes, são expressos em diferentes grandezas e com precisão não equivalentes entre si. Dependendo da informação que se deseja extrair dos dados, torna-se necessário um tratamento prévio dos dados para se ajustar as grandezas em valores equivalentes. Há varias maneiras de se realizar este preprocessamento, sendo as mais comuns centrar os dados na média, escalamento pela variância e o autoescalamento. Todos estes métodos são sensíveis à presença de amostras que apresentem um comportamento muito diferente do conjunto (Beebe, et al; 1998).

2.1.1.2.1 - Dados centrados na média

Neste caso, a média de cada variável é subtraída de cada valor que compõe a média, como mostra a equação 1. Isto faz com que a origem dos eixos que representam as variáveis seja deslocada para uma posição central em relação aos dados obtidos, ou seja, centrada na média.

$$x_{ij(cm)} = x_{ij} - \bar{x}_j \quad (1)$$

Onde:

$x_{ij(cm)}$ = valor centrado na média da variável j para a amostra i ;

x_{ij} = valor da variável j para a amostra i ;

\bar{x}_j = média dos valores da variável j calculada como mostrado na equação 2.

$$\bar{x}_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \quad (2)$$

Onde:

n = número de amostras.

2.1.1.2.2 - Escalamento pela Variância

Este tipo de tratamento dos dados é aplicado quando as variáveis possuem escalas muito diferentes entre si, fazendo com que cada variável tenha o mesmo peso que as outras variáveis, minimizando o risco de se perder informações significativas. Cada valor de variável j é dividido pelo seu desvio padrão como mostrado na equação 3.

$$x_{ij(ev)} = x_{ij} / s_j \quad (3)$$

Onde:

$x_{ij(ev)}$ = valor da variável x_{ij} escalado pela variância da variável j para a amostra i ;

x_{ij} = valor da variável j para a amostra i ;

s_j = desvio padrão dos valores da variável j , calculado a partir da variância s^2 , conforme equação 4.

$$s_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_{ij})^2 \quad (4)$$

Onde:

n = número de amostras;

x_{ij} = valor da variável j para a amostra i ;

\bar{x}_{ij} = média dos valores da variável j ;

s_j^2 = variância da variável j ;

2.1.1.2.3 - Autoescalamento

Este preprocessamento aplica simultaneamente as duas técnicas descritas anteriormente, centrada na média e escalada, permitindo que cada variável j tenha média igual a zero e mesma amplitude que as outras variáveis, independentemente de sua dimensão (equação 5).

$$x_{ij(ae)} = (x_{ij} - \bar{x}_j) / s_j \quad (5)$$

Onde:

$x_{ij(ae)}$ = valor autoescalado da variável j para a amostra i ;

x_{ij} = valor da variável j para a amostra i ;

\bar{x}_j = valor médio da variável j ;

s_j = desvio padrão dos valores da variável j ;

2.1.1.2.4 - Escalamento pela amplitude

Este processamento é normalmente utilizado para colocar os valores das variáveis na mesma amplitude. É normalmente utilizado para facilitar a construção de gráficos distribuindo as amostras por toda a janela do gráfico. O escalamento pela amplitude coloca o valor das variáveis entre 0 a 1 (equação 6).

$$x_{ij(ea)} = (x_{ij} - x_{j \min}) / (x_{j \max} - x_{j \min}) \quad (6)$$

Onde:

$x_{ij(ea)}$ = valor da variável j para a amostra i ;

$x_{j \min}$ = valor mínimo da variável j ;

$x_{j \max}$ = valor máximo da variável j ;

2.1.2 – Métodos de Análise Exploratória

2.1.2.1 - Análise de Componentes Principais

A análise por componentes principais (PCA) consiste num método matemático que reduz o número de variáveis originais, gerando uma nova representação destas variáveis através de variáveis latentes, chamadas componentes principais, que são ortogonais entre si e, normalmente, apresentam uma forma mais simplificada para a visualização dos dados (Beebe et al, 1998).

O método de análise por componentes principais foi um dos primeiros recursos quimiométricos a ser amplamente empregado pelos químicos (Malinowski, 1991). Apesar de nos últimos anos terem sido apresentados na literatura uma grande variedade de novas ferramentas quimiométricas, a PCA continua sendo cada vez mais empregada.

De uma forma geral, as combinações lineares das m -variáveis originais que geram cada componente principal podem ser representadas pela equação 7.

$$PC_i = a_{i1}x_1 + a_{i2}x_2 + \dots + a_{im}x_m \quad (7)$$

Nesta equação, x_j (para $j = 1, 2, \dots, m$), são as variáveis originais e a_{ij} (para $j = 1, 2, \dots, m$) são os coeficientes que medem a importância de cada variável na i -ésima componente principal (PC_i), ou seja, o peso que cada variável tem naquela combinação linear. Estes pesos nada mais são do que o cosseno do ângulo entre o eixo da componente principal e o eixo da variável original, portanto, o seu valor estará sempre entre 1 e -1 , figura 14. Quanto mais próximo de 1 ou -1 , maior será a influência desta determinada variável na descrição desta componente principal. (Beebe et al, 1998; Thomas, 1994).

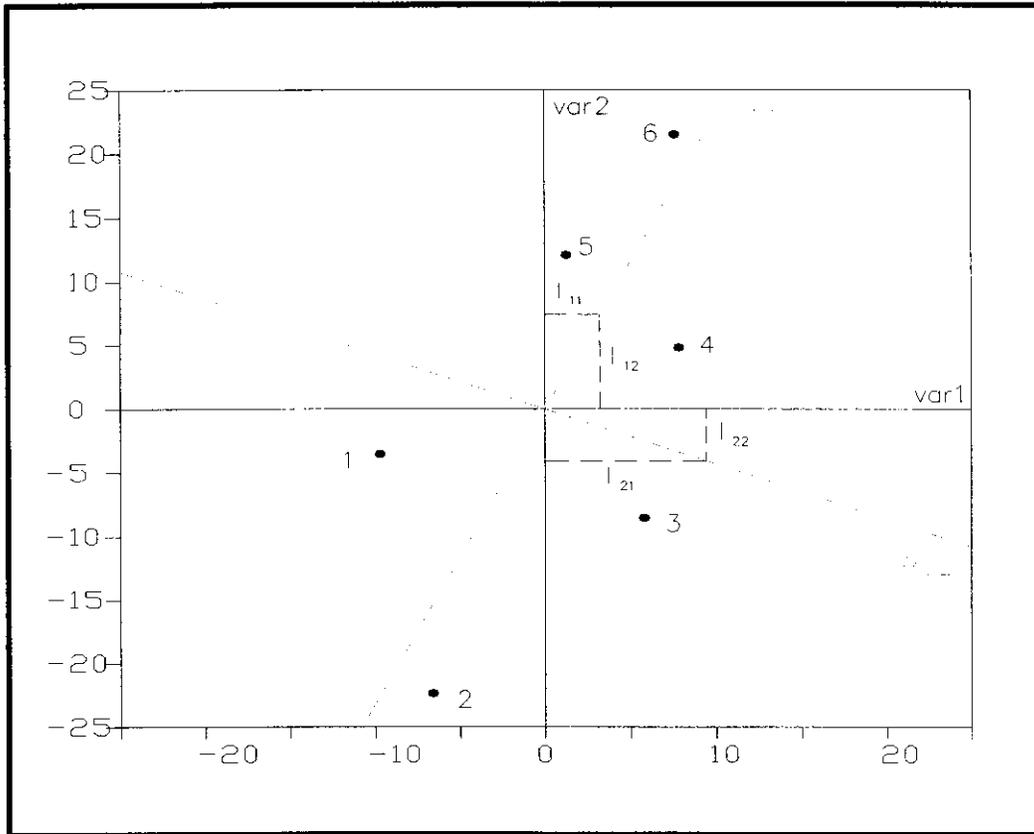


Figura 14 – Gráfico dos pesos de um sistema de dados bidimensional.

Em termos matemáticos, a PCA corresponde à decomposição da matriz de dados \mathbf{X} , de dimensões $n \times m$, no produto de duas outras matrizes: a matriz de *escores* \mathbf{T} e a transposta da matriz dos *pesos* \mathbf{L}^t , como mostra a equação 8.

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} * \mathbf{L}^t \quad (8)$$

Os vetores linha da matriz dos *escores* \mathbf{T} , correspondem às projeções das n -amostras da matriz original \mathbf{X} nos novos eixos formados pelas m -combinações lineares das variáveis originais, figura 15, ou seja, cada vetor coluna da matriz dos *escores* corresponde às coordenadas das amostras em cada componente principal gerada. O número n de linhas da matriz original é igual ao número de linhas da matriz de *escores* e o número de colunas corresponde ao número de componentes geradas (Wold et al, 1987).

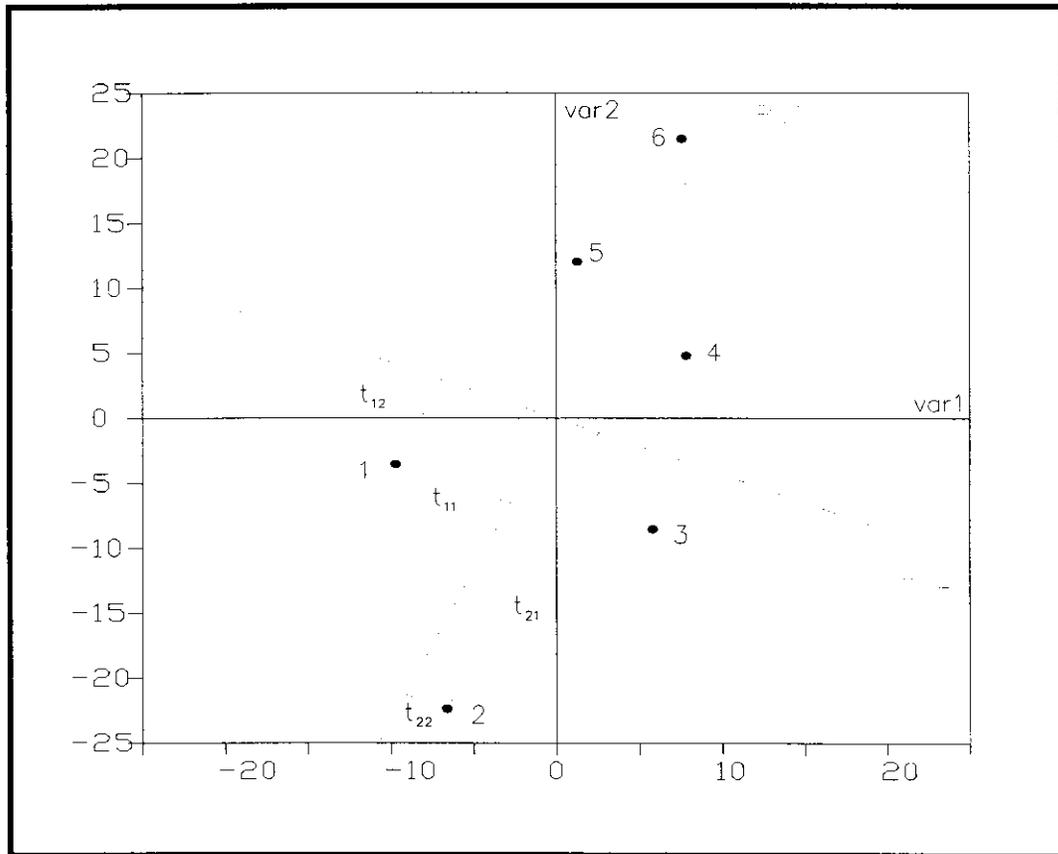


Figura 15 – Gráfico dos escores de um sistema de dados bidimensional.

Cada vetor coluna da matriz de pesos L corresponde aos pesos que cada variável possui na combinação linear das m componentes geradas. Esta matriz contém m linhas (variáveis originais) e a colunas (as componentes geradas) (Wold et al, 1987). Os pesos são capazes de mostrar quais variáveis têm maior importância na combinação linear de cada componente principal.

O gráfico dos pesos versus componentes principais, figura 16, é capaz de mostrar quais variáveis têm maior importância na combinação linear de cada componente principal. Analisando-se o gráfico de escores, figura 17, podem-se identificar mais facilmente as tendências e amostras atípicas do que quando se visualiza o conjunto de dados originais. Quando o objetivo do estudo é a regressão, a existência de vários agrupamentos e amostras isoladas é uma indicação de um modelo fraco.

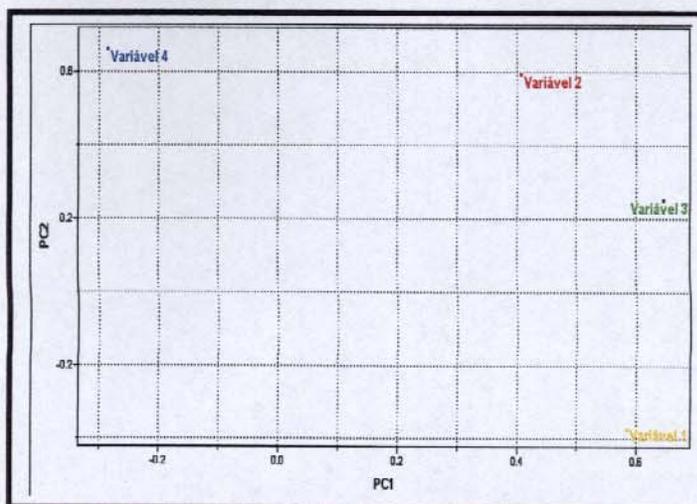


Figura 16 – Gráfico dos pesos versus componentes principais.

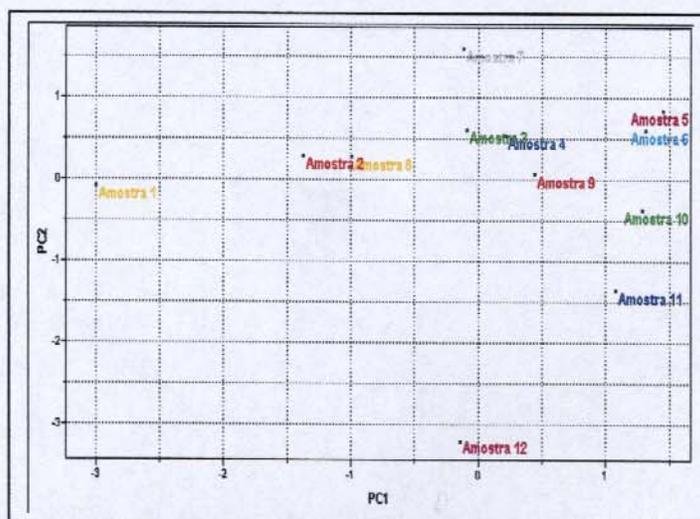


Figura 17 – Gráfico de escores versus componentes principais.

Na PCA, a matriz de dados \mathbf{X} , após preprocessamento como centrar na média ou autoescalar, é decomposta no produto de três matrizes através do algoritmo de decomposição de valor singular, (SVD) (Malinowski, 1981), resultando na equação 9.

$$\mathbf{X} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{V}^t \quad (9)$$

A matriz V é denominada matriz dos pesos (loadings) e as suas colunas correspondem aos autovetores da matriz $X^t.X$. A matriz diagonal S mostra o quanto de variância descreve cada um dos vetores bases correspondentes, definidos na matriz V . As colunas da matriz U contém os autovetores da matriz $X.X^t$. O produto entre as matrizes U e S é a matriz de escores T (scores) e as matrizes U e V são ortogonais ($U^t = U^{-1}$ e $V^t = V^{-1}$). O algoritmo SVD ordena cada uma destas informações de forma a colocar em ordem decrescente de variâncias explicadas, cada uma das componentes principais (Malinowski et al, 1980).

As componentes principais são definidas de maneira a descrever o máximo de variância dos dados e, normalmente, com poucas componentes principais se pode visualizar grande parte das informações do conjunto original dos dados. Normalmente, a escolha da quantidade de componentes principais descreve mais de 90% da variância dos dados e com dimensão bem reduzida.

2.1.2.2 - Análise de Agrupamento Hierárquica (HCA)

Esta técnica de análise exploratória tem o objetivo de identificar a formação de agrupamentos de amostras a partir de suas similaridades, mas numa estrutura hierárquica em que as amostras são colocadas num sistema de grupos e subgrupos de acordo com o seu grau de similaridade. Na HCA, esta estrutura é organizada na forma de um gráfico bidimensional, chamada dendograma, onde é possível observar as correlações e similaridades entre as amostras como mostra a figura 18.

A similaridade entre as amostras é avaliada medindo-se as distâncias entre os pares de amostras e colocando, num mesmo agrupamento, as amostras com menores distâncias entre si. A seguir, a distância entre estes agrupamentos é medida e estabelece-se novos agrupamentos até que todas as amostras tenham sido enquadradas em algum dos agrupamentos, segundo o grau de similaridade.

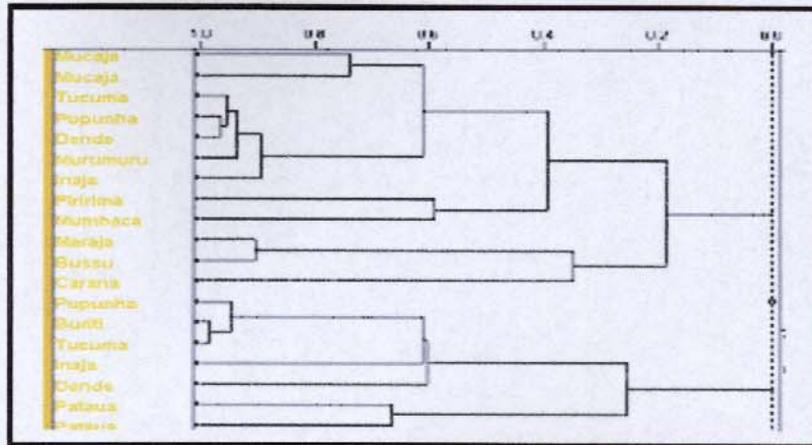


Figura 18 – Dendrograma de uma HCA

A similaridade entre as amostras é colocada numa escala que é construída a partir da equação 10, em que d_{ab} é a distância entre as amostra a e b , e d_{max} é a distância máxima entre todas as amostras consideradas (Moita Neto & Moita, 1998).

$$\text{Similaridade} = 1 - (d_{ab} / d_{max}) \quad (10)$$

Existem vários métodos para se medir a distância entre os pares de amostras e agrupamentos como a *distância Euclidiana* e a *distância de Mahalanobis* (Beebe et al, 1998). Estes agrupamentos podem ser feitos utilizando-se várias técnicas de conexão como: simples, completa, centróide, incremental, mediana, média de grupo ou flexível (Otto, Mathias; 1999).

2.2 – Métodos de Regressão Multivariada

A regressão é uma das mais importantes ferramentas empregadas na análise quantitativa, em particular na análise instrumental. O fundamento destes métodos é o de estabelecer uma relação entre duas matrizes de dados, quando existir uma correlação entre as propriedades que descrevem cada uma delas.

Os principais métodos de regressão multivariada mais frequentemente utilizados são: o método de regressão linear múltipla (MLR), o método de regressão por componentes principais (PCR) e o método por mínimos quadrados parciais (PLS).

2.2.1 – Regressão Linear Múltipla

O método da regressão linear múltipla busca a combinação linear entre as variáveis independentes (medidas instrumentais) e as variáveis dependentes (propriedades), de forma que seja minimizado o erro na estimativa destas propriedades. (Massart et al, 1988).

A relação resultante do planejamento adequado para este tipo de modelagem, resulta na equação 11 que é, normalmente, representada na sua forma mais geral mostrada na equação 12.

$$\mathbf{y} = \mathbf{x}_1.b_1 + \mathbf{x}_2.b_2 + \dots + \mathbf{x}_m.b_m + \mathbf{e} \quad (11)$$

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{X}.\mathbf{b} \quad (12)$$

Onde, $\hat{\mathbf{y}}$ é a estimativa da propriedade de interesse, \mathbf{X} representa a matriz das medidas, \mathbf{b} refere-se ao vetor dos coeficientes de regressão e \mathbf{e} é o vetor de resíduos de modelagem. O vetor dos coeficientes de regressão \mathbf{b} é calculado utilizando-se o critério dos mínimos quadrados conforme equação 13.

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}^t.\mathbf{X})^{-1} . \mathbf{X}^t . \mathbf{y} \quad (13)$$

2.2.2 – Regressão por Componentes Principais

O método de regressão por componentes principais (PCR) é um processo realizado em duas etapas. Primeiramente, as informações (variáveis

independentes) são utilizadas para calcular o conjunto das componentes principais (variáveis latentes) empregando etapas semelhantes à análise por componentes principais (PCA) como mostra a equação 8.

Então, as componentes principais e as variáveis dependentes são relacionadas para gerar o modelo de calibração. O resultado deste processo é a equação linear mostrada nas equações 14 e 15 e figura 19 (Geladi et al, 1985).

$$\mathbf{y} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{b} + \mathbf{e} \quad (14)$$

$$\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{t}_1 \cdot b_1 + \mathbf{t}_2 \cdot b_2 + \dots + \mathbf{t}_a \cdot b_a \quad (15)$$

Onde, "a" é o número de componentes principais selecionadas, **b** é o vetor dos coeficientes de regressão a serem determinados e **e** o vetor de erros.

Representando graficamente, temos:

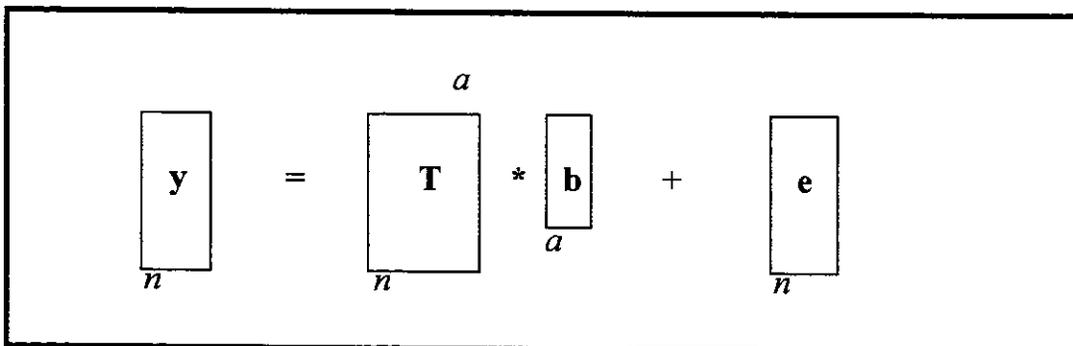


Figura 19 – Representação gráfica da equação 14

Os valores de **B** são obtidos a partir da equação 16.

$$\mathbf{B} = (\mathbf{T}^t \cdot \mathbf{T})^{-1} \cdot \mathbf{T}^t \cdot \mathbf{Y} \quad (16)$$

Os valores referentes aos coeficientes da regressão também podem ser calculados pela modelagem de componentes principais originadas via processo de compressão da matriz **X**, realizado através do algoritmo SVD (Malinowski, et

al, 1980). Neste caso, $\hat{y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{L}^t \cdot \mathbf{b} = \mathbf{T} \cdot \boldsymbol{\beta}$, então $\boldsymbol{\beta} = \mathbf{L}^t \cdot \mathbf{b}$. A vantagem neste caso é que o vetor de coeficientes tem uma forma semelhante ao expresso pela equação 11 acima.

2.2.3 – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

O método dos mínimos quadrados parciais consiste na decomposição da matriz de dados \mathbf{X} , em termos da soma de várias matrizes \mathbf{M} , que apresentam dimensionalidade um e que são acrescidas de uma matriz de resíduos \mathbf{E} , que corresponde à parte não modelada de \mathbf{X} , conforme a equação 17.

$$\mathbf{X} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \dots + \mathbf{M}_a + \mathbf{E} \quad (17)$$

Onde, “a” corresponde ao número de fatores selecionadas para truncar a igualdade, e \mathbf{E} corresponde à matriz de resíduos, relacionada ao número de fatores escolhidos. As matrizes \mathbf{M} constituem as chamadas variáveis latentes e são formadas pelo produto de dois vetores, \mathbf{t} (escores) e \mathbf{l} (pesos), conforme as equações 18 e 19.

$$\mathbf{X} = \mathbf{t}_1 \cdot \mathbf{l}_1^t + \mathbf{t}_2 \cdot \mathbf{l}_2^t + \dots + \mathbf{t}_v \cdot \mathbf{l}_a^t + \mathbf{E} \quad (18)$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{L}^t + \mathbf{E} \quad (19)$$

Na modelagem por mínimos quadrados parciais (PLS), tanto a matriz das variáveis independentes \mathbf{X} , quanto a das variáveis dependentes \mathbf{Y} , são representadas pelos escores e pesos conforme as equações 19 e 20.

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U} \mathbf{Q}^t + \mathbf{F} \quad (20)$$

A relação entre as duas matrizes de dados X e Y pode ser obtida correlacionando-se os escores de cada bloco a fim de se obter uma relação linear descrita nas equações 21 e 22.

$$u_a = b_a \cdot t_a \quad (21)$$

$$U = b \cdot T + e \quad (22)$$

Como as matrizes X e Y são decompostas separadamente, o modelo obtido pode não ser satisfatório, devido a uma relação não adequada (não linear) entre os escores dos dois blocos, devendo-se buscar um modelo onde as matrizes dos resíduos sejam as menores possíveis e a melhor relação linear.

2.2.4 – Validação dos modelos

Normalmente, um grupo de amostras do conjunto de dados originais é separado para compor o conjunto de validação externa. O restante dos dados originais, chamado de conjunto de modelagem, é utilizado para a construção dos modelos. Pode-se fazer a validação utilizando o método de validação interna ou o de validação externa.

2.2.4.1 – Validação Cruzada

Este método consiste em retirar um pequeno conjunto de amostras do conjunto de modelagem, que pode ser uma, duas ou mais dependendo do caso, do conjunto de dados originais, construir o modelo com as amostras restantes e fazer a previsão para elas. A seguir, outras amostras são retiradas do conjunto de dados originais inicial e repete-se o processo anterior até que todas as amostras do conjunto de dados originais tenham sido testadas. (Ferreira et al, 1999).

O erro de previsão é calculado conforme equação 23 e a soma dos quadrados dos erros de previsão (*Press Val*) ou a raiz quadrada dela (*SEV*), mostrado nas equações 24 e 25, indicam a eficiência do modelo, ou seja, indicam se o modelo obtido é capaz de prever as propriedades das amostras desconhecidas satisfatoriamente. Os valores de *PRESS* e *RMSEP* são calculados para 1, 2, 3... *m* componentes principais e o número destas a ser incluído no modelo deve ser aquele de menor *Press Val*.

$$e_i = \hat{y}_i - y_i \quad (23)$$

Onde,

e = erro entre o valor previsto e o valor medido para a amostra *i*;

\hat{y}_i = valor previsto para a amostra *i*;

y_i = valor medido para a amostra *i*.

$$Press\ Val = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (24)$$

$$SEV = \left(\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 / n \right)^{1/2} \quad (25)$$

2.2.4.2 – Validação externa

O erro de previsão é calculado comparando-se as propriedades previstas com as propriedades medidas (equação 26). Se os valores das diferenças entre as propriedades previstas e medidas forem pequenas, os modelos são considerados bons e podem ser utilizados com segurança para prever as propriedades de amostras desconhecidas utilizando-se as propriedades medidas.

$$e_i = \hat{y}_i - y_i \quad (26)$$

Onde,

e = erro entre o valor previsto e o valor medido para a amostra i ;

\hat{y}_i = valor previsto para a amostra i ;

y_i = valor medido para a amostra i .

Capítulo 3 - Desenvolvimento do sistema para a determinação, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina.

3.1 – Introdução

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema automático, em linha, de determinação das concentrações de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio do Processo Bayer utilizando-se sensores e cálculos quimiométricos.

A metodologia de regressão por componentes principais (PCR) em dados autoescalados de densidade, condutividade, índice de refração e temperatura da solução de aluminato de sódio foi utilizada para a obtenção de modelos matemáticos que possibilitam a previsão das concentrações de soda cáustica e de alumina com a precisão adequada para permitir o controle automático da extração do alumínio da bauxita pelo Processo Bayer.

3.2 – Digestão da Bauxita.

A etapa do Processo Bayer, denominada Digestão, requer um controle preciso das concentrações de soda cáustica e de alumina. Este controle mantém a solução de aluminato de sódio supersaturada na concentração máxima limite para suportar as condições do processo de Clarificação, sem causar a autoprecipitação do óxido de alumínio tri-hidratado. A autoprecipitação provoca grandes prejuízos por perda do produto e formação de incrustação nos equipamentos, que força a parada do processo produtivo para a realização da

limpeza. O controle da concentração abaixo do limite máximo restringe a capacidade de produção e aumenta o custo do produto por unidade produzida.

Normalmente, este controle de concentração é realizado através de análise química titulométrica, Watts, et al; 1953; Magrone, et al; 1978; Tam, et al; 1999; Danchik, et al; 1970; Lawton, et al; 1993; Naykky et al; 2000. Amostras da solução saturada de aluminato de sódio que entra na digestão e da solução de aluminato de sódio supersaturada que sai da digestão (figura 20) são analisadas a cada duas horas. Assim que o operador da produção recebe os resultados do laboratório, ele realiza os ajustes dos fluxos de soda cáustica concentrada e de bauxita adicionados ao processo da digestão e aguarda a próxima análise para verificar se o ajuste do processo foi correto.

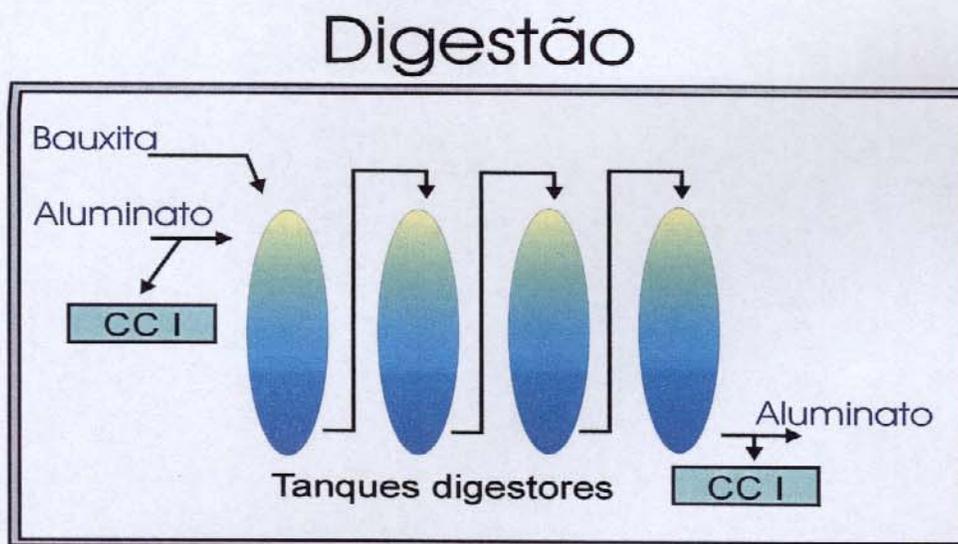


Figura 20 – Etapa da Digestão do Processo Bayer.

3.3 – Sistema CCI.

A empresa Continental Control Inc. produz um sistema, aqui denominado CCI, para controlar automaticamente a etapa da Digestão. Este sistema é composto por um densímetro, um condutivímetro e um termômetro, instalados em linha, para a determinação das concentrações de soda cáustica e de alumina nas soluções de aluminato de sódio, (figura 21). Os sinais destes

equipamentos são processados em um software específico elaborado pela CCI que fornece as concentrações desejadas. Este software é fechado e não permite a identificação de seu funcionamento. O sistema CCI, instalado na Companhia Brasileira de Alumínio, apresenta uma baixa correlação quando comparado com resultados de análise química por titulação potenciométrica, usando ácido clorídrico como titulante.

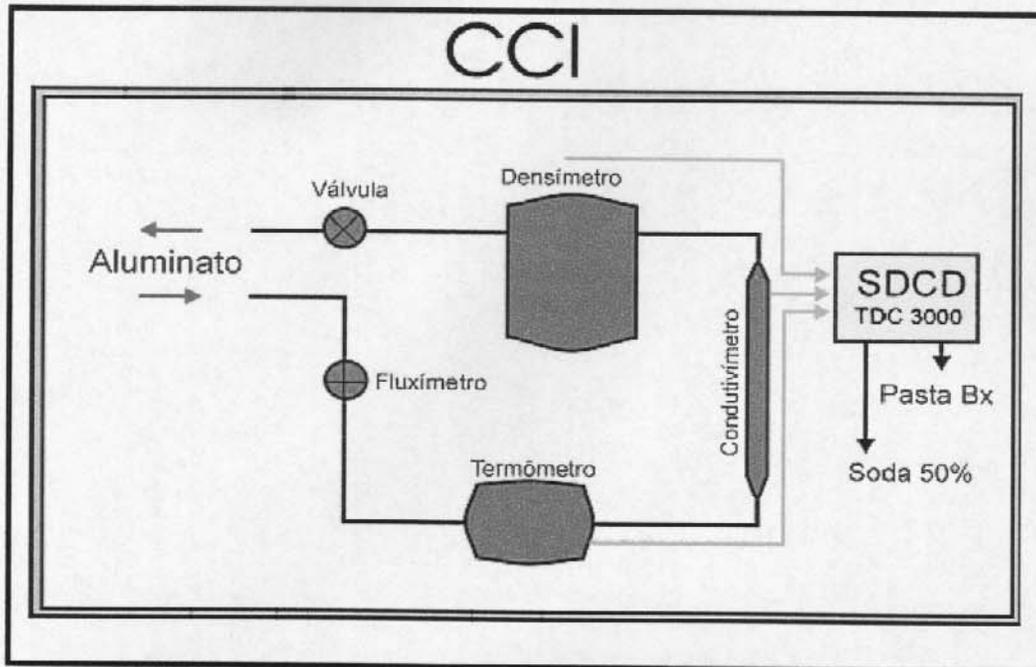


Figura 21 – Sistema de controle da Continental Control Inc.

O controle do processo é feito por um sistema informatizado marca Honeywell, modelo TDC 3000, que comanda a adição automática de soda cáustica concentrada e de bauxita, porém as alterações nos fluxos de adição são realizadas manualmente por falta de precisão nos resultados obtidos pelo sistema CCI. Portanto, o sistema TDC 3000 controla automaticamente somente as vazões que são determinadas manualmente pelo operador do sistema.

O sistema CCI utiliza as equações matemáticas mostradas abaixo (27 e 28) para a determinação das concentrações de soda cáustica e de alumina. Utilizando-se, nas equações 27 e 28, as constantes obtidas pela aplicação de regressão linear múltipla dos dados fornecidos pelos equipamentos, sem tratamento prévio, obtêm-se resultados similares aos emitidos pelo sistema CCI

indicando ser este o provável cálculo utilizado pelo software do sistema (Multivariable Control for the Digestion of Alumina; Continental Controls, Inc., 1991).

$$\text{Cáustica} = a_1 * D + a_2 * C + a_3 * T + a_4 \quad (27)$$

$$\text{Alumina} = b_1 * D + b_2 * C + b_3 * T + b_4 \quad (28)$$

onde,

Cáustica = concentração de soda cáustica;

Alumina = concentração de alumina;

D = densidade;

C = condutividade;

T = temperatura;

a_i = constantes do modelo de regressão para a soda cáustica;

b_i = constantes do modelo de regressão para a alumina.

3.4 – Valores de processo.

O Processo Bayer apresenta grande variação nas concentrações de soda cáustica e de alumina em função dos objetivos de produção, procedimento operacional, rendimento do processo, qualidade da bauxita e condições operacionais (figuras 22 e 23). Conseqüentemente, os valores de densidade, condutividade e temperatura da solução de aluminato de sódio, também variam em função dos fatores acima mencionados (figuras 24 a 26).

Para o controle do processo coleta-se amostras com um intervalo de tempo de 2 horas. Os gráficos mostrados nas figuras 24 a 26 mostram os valores obtidos numa seqüência cronológica, com o intervalo de tempo acima mencionado.

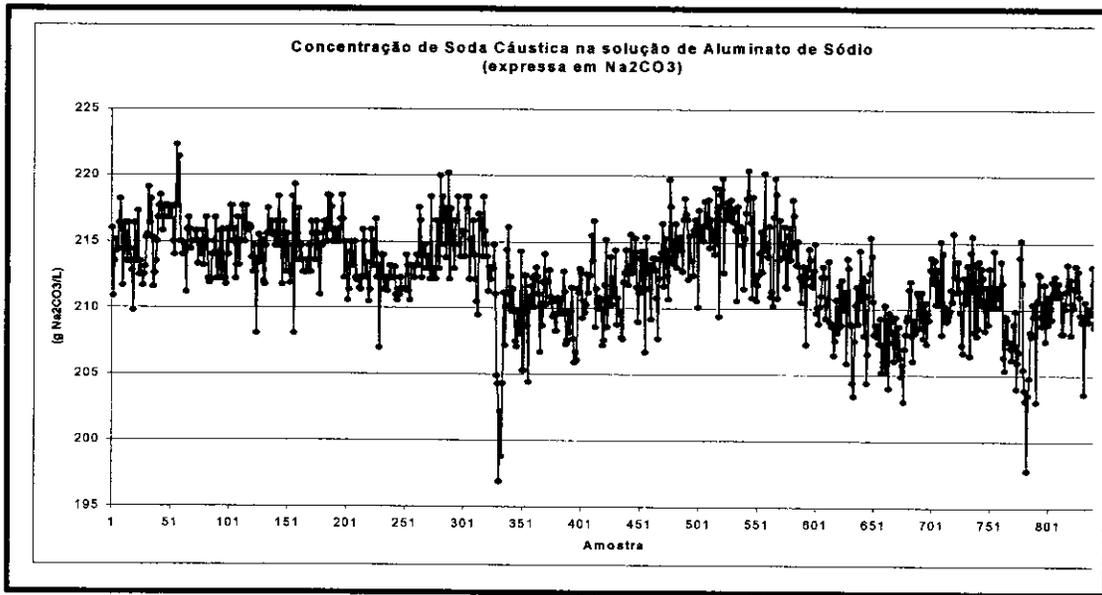


Figura 22 – Concentração de soda cáustica na solução de aluminato de sódio do Processo Bayer.

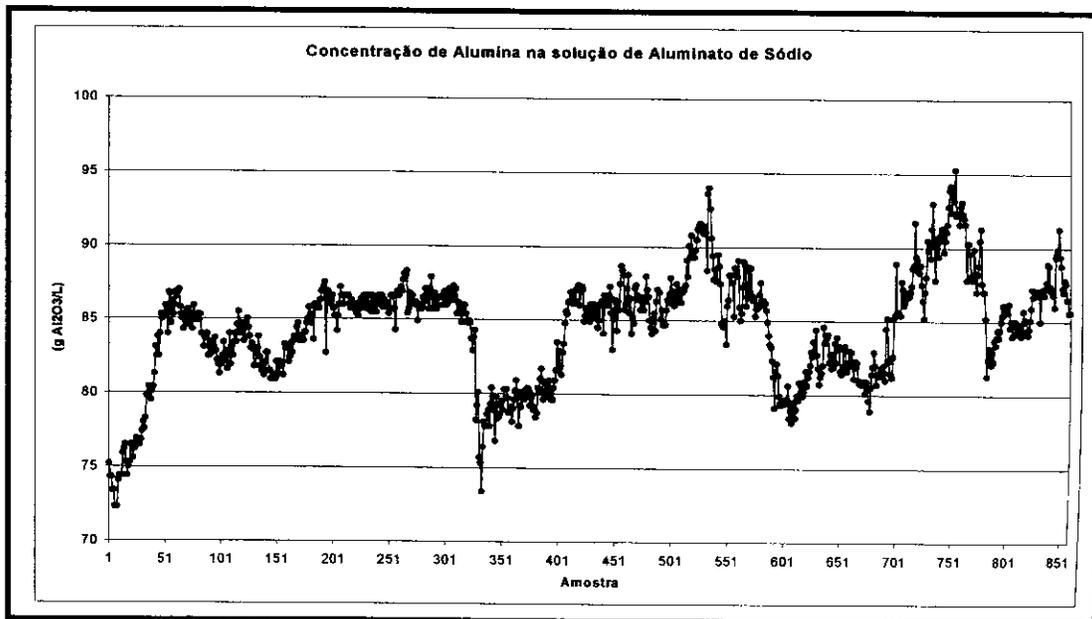


Figura 23 – Concentração de alumina na solução de aluminato de sódio do Processo Bayer.

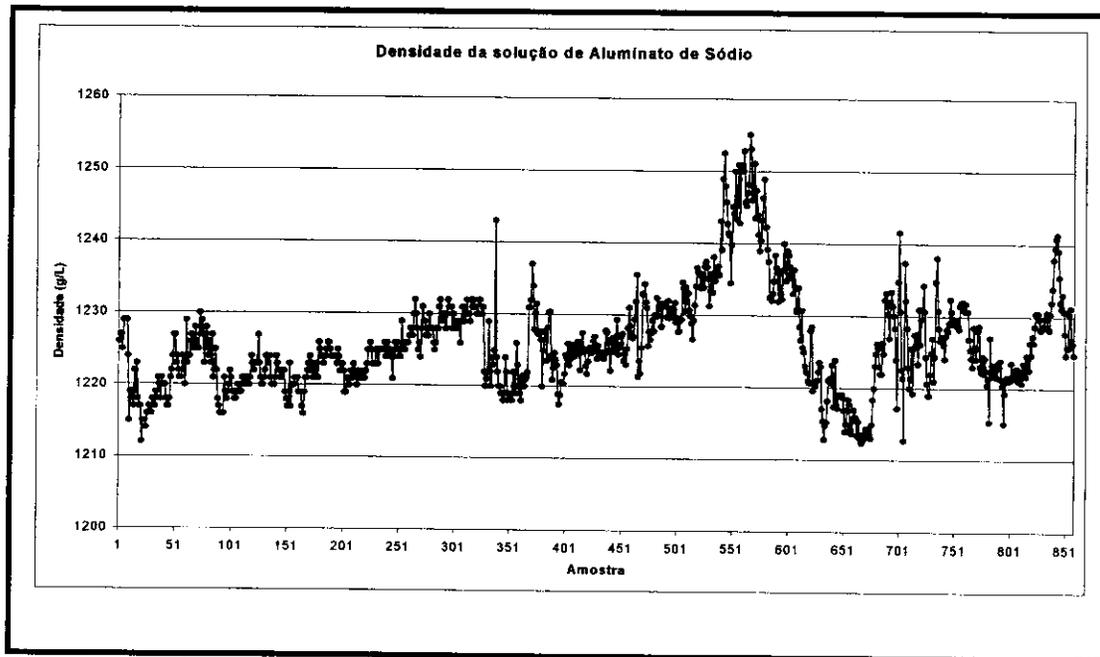


Figura 24 – Valores típicos de densidade da solução de aluminato de sódio do Processo Bayer.

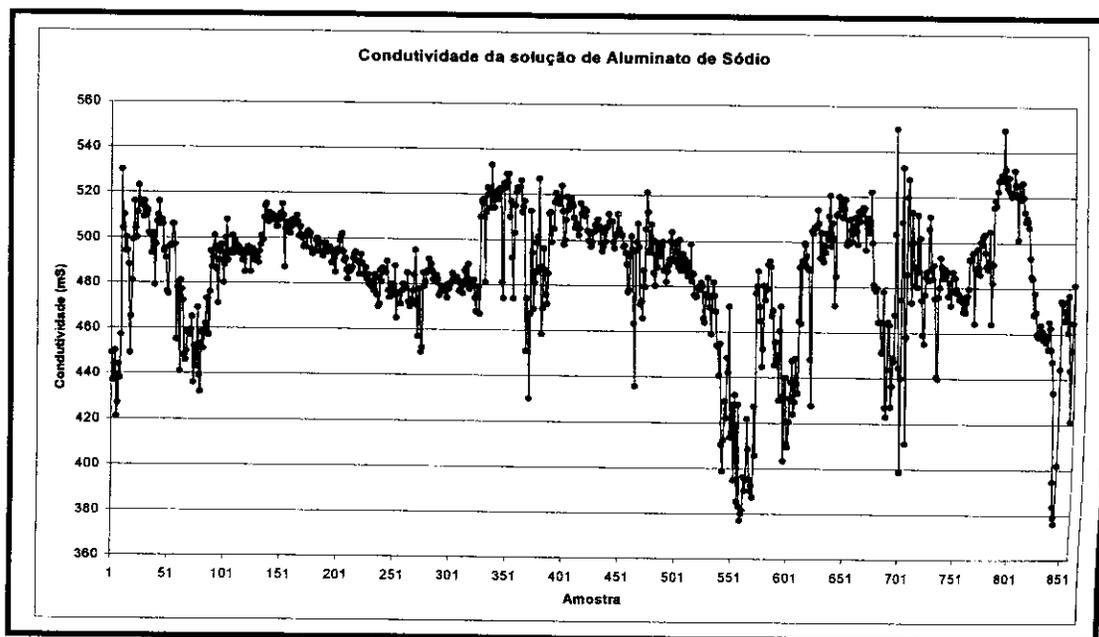


Figura 25 – Valores típicos de condutividade da solução de aluminato de sódio do Processo Bayer.

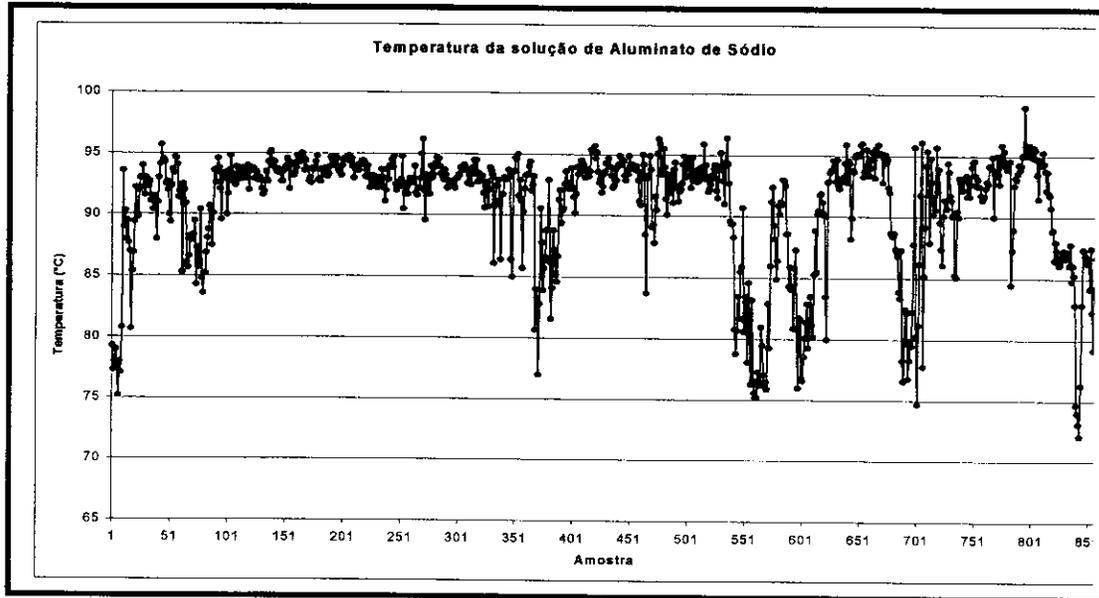


Figura 26 – Valores típicos de temperatura da solução de aluminato de sódio do Processo Bayer.

3.5 – Solução de aluminato de Sódio do Processo Bayer.

Os constituintes da solução de aluminato de sódio em maior concentração são: o hidróxido de sódio, a alumina, o carbonato de sódio e o oxalato de sódio. Compostos orgânicos podem também estar presente numa concentração considerável, dependendo da quantidade de matéria orgânica presente na bauxita processada. A matéria orgânica contida na bauxita na presença de soda cáustica e nas condições de digestão produz uma série de compostos orgânicos com uma larga faixa de pesos moleculares, sendo o oxalato o de maior importância no processo, pois este interfere na granulometria do óxido de alumínio produzido. A composição química da solução de aluminato de sódio do Processo Bayer é apresentada na tabela 7.

Composição Química da Solução de Aluminato de Sódio	
Inorgânicos	
Componente	Concentração (g/L)
NaAlO ₂	155
NaOH	85
Na ₂ CO ₃	30
NaCl	6
NaF	6
Na ₂ SO ₄	2
Orgânicos	
Formiato de Sódio	1
Acetato de Sódio	5
Oxalato de Sódio	6
Succinato de Sódio	2
Peso Molecular Médio (até 500 g)	2
Peso Molecular Alto (500 a 10.000 g)	9
Humatos de Sódio	

Tabela 7 - *Composição química da solução de aluminato de sódio.*

3.6 – Valores medidos pelo Sistema CCI original.

O sistema CCI utiliza os valores de densidade, condutividade e temperatura da solução de aluminato de sódio medidos, em linha, no fluxo da solução de aluminato de sódio e modelos matemáticos determinados pelo fabricante do sistema para determinar a concentração de soda cáustica e de alumina presentes na solução de aluminato de sódio. Estes valores são comparados com resultados de análise feita em laboratório analisando-se amostras da solução numa frequência de 2 horas.

Os valores fornecidos pelo sistema CCI original apresenta diferenças acima do necessário para permitir a sua utilização no controle automático do

processo de digestão da bauxita. As figuras 27 e 28 mostram as diferenças encontradas entre o sistema CCI original e os resultados de análise feita em laboratório.

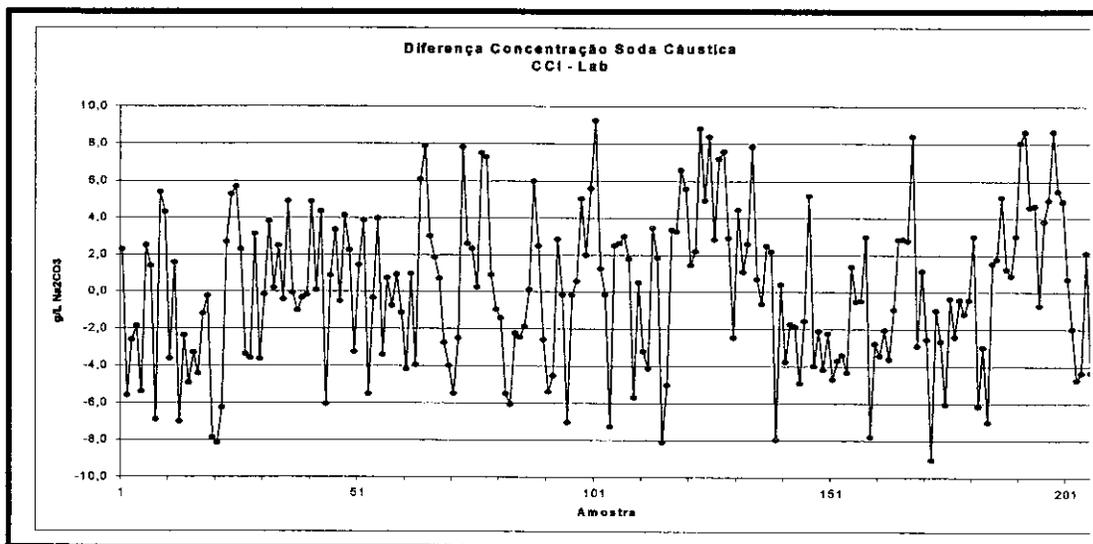


Figura 27 - Diferenças entre Sistema CCI e análise para soda cáustica.

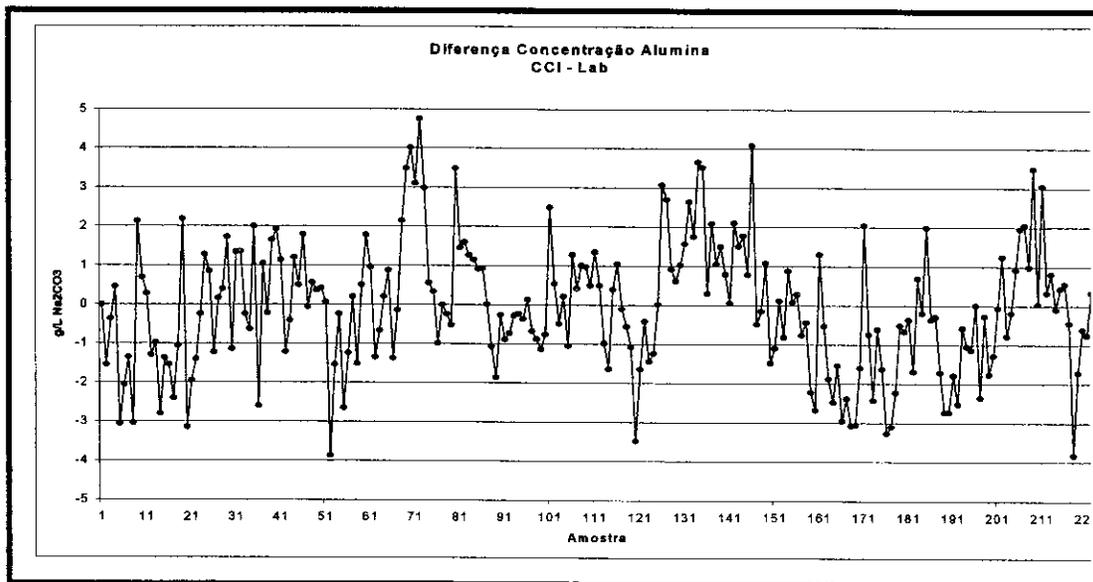


Figura 28 - Diferenças entre Sistema CCI e análise para alumina.

As diferenças observadas para a soda cáustica variam entre +10 e -10 unidades de concentração, enquanto que para a alumina esta variação fica entre +5 e -5, aproximadamente. Estes valores são relativamente altos para permitirem a utilização do sistema CCI no controle automático do processo de digestão da

bauxita. Seria necessário uma variação máxima de mais ou menos 3 unidades de concentração de soda cáustica e de mais ou menos 2 unidade de concentração de alumina para que o sistema fosse considerado adequado.

3.7 – Desenvolvimento do sistema para a determinação, em linha, da concentração de soda cáustica e de alumina.

Os seguintes itens foram desenvolvidos para reduzir as diferenças entre as concentrações previstas pelo sistema CCI e as análises feitas no laboratório:

- Aumentar a precisão do método de análise para a determinação da concentração de soda cáustica e de alumina;
- Aumentar a precisão e sensibilidade dos instrumentos de medição em linha;
- Incluir novas variáveis independentes;
- Utilizar regressão por componentes principais para tratar os dados.

3.7.1 – Método de determinação da concentração de soda cáustica e de alumina em solução de aluminato de sódio.

3.7.1.1 – Princípio do método

As concentrações de soda cáustica, de alumina e de carbonato de sódio são determinadas por titulometria potenciométrica ácido-base (Watts,H et al, 1953), num mesmo procedimento analítico, utilizando-se o titulador automático Metrohm, modelo Titrand 808, equipado com dosadores modelo Dosino 700 e trocador de amostra modelo 730.

Gluconato de sódio é adicionado a uma alíquota da amostra para complexar o alumínio na forma de $Al(OH)_3$ impedindo-o de ser neutralizado na primeira parte da análise (reação 8). O hidróxido de sódio e o carbonato de sódio presentes na amostra são então titulados utilizando-se solução de HCl como titulante. O primeiro ponto de inflexão da curva de pH versus volume de solução

de HCl adicionado (EP1, pH ~ 10,5) indica o ponto de neutralização da hidroxila (hidróxido de sódio) e o segundo ponto de inflexão (EP2, pH ~ 8,3) indica o ponto final de titulação do carbonato transformado em bicarbonato, conforme as reações químicas 9 e 10 respectivamente.



Solução de fluoreto de potássio é então adicionada para quebrar o complexo gluconato-hidróxido de alumínio (reação química 11) liberando as hidroxilas para serem neutralizadas pelo ácido clorídrico adicionado em excesso até pH 6,0 (F1). Este excesso é então titulado com solução de hidróxido de sódio até ponto final (EP3, pH ~ 7,5) conforme mostrado na figura 29.

Todas as titulações para se determinar o ponto final da titulação são feitas de modo dinâmico, pois a amostra possui uma matriz complexa e variada não sendo adequada a adoção de um valor fixo de pH para a identificação do ponto final da titulação.



O volume 1 de titulante (EP1) é utilizado no cálculo da concentração de soda cáustica na amostra, conhecida na indústria como Total Cáustico (TC) e expresso na forma de carbonato de sódio. A soma do volume 1 mais duas vezes o volume 2 (EP2) é utilizada no cálculo da concentração de soda cáustica mais carbonato de sódio presentes na amostra, conhecido como Total Alcalino (TA) e expresso em carbonato de sódio. A diferença entre o TA e o TC é a concentração de carbonato de sódio. A alumina é calculada pela diferença do volume de HCl adicionado em excesso menos o volume de NaOH gasto até ponto final EP3.

pH

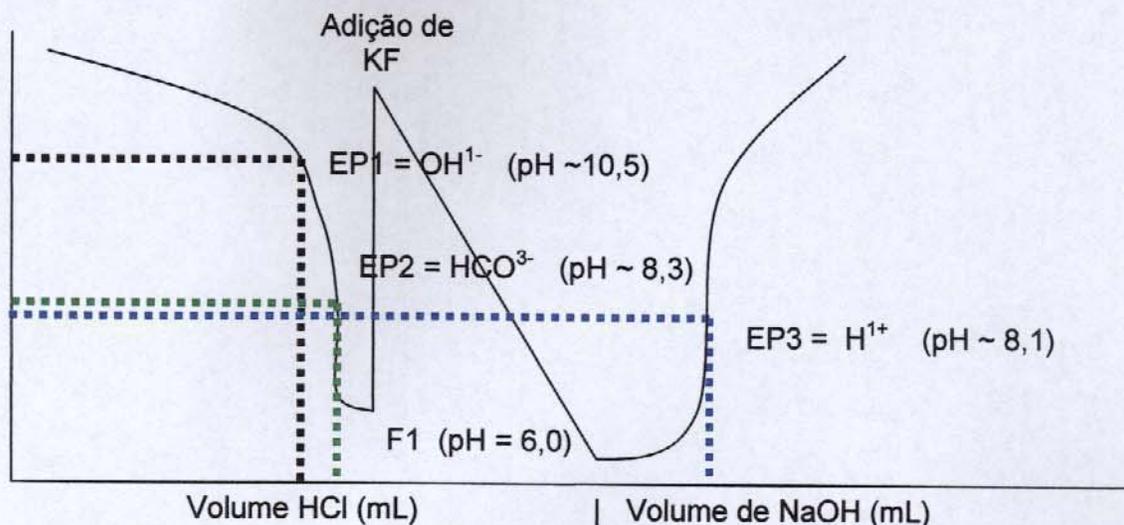


Figura 29 – Gráfico do pH versus volume de solução de HCl e NaOH.

3.7.1.2 – Precisão do método

A determinação do primeiro ponto final da titulação (EP1) é a etapa do método analítico que apresenta a maior imprecisão, pois é pouco pronunciado e de difícil detecção causando variações nos resultados de TC e de carbonato.

O controle estatístico de processo foi a técnica escolhida para se monitorar o aumento da precisão do método. Ela consiste em se analisar uma amostra monitora sempre antes de se iniciar os serviços analíticos no começo da jornada de trabalho. Esta amostra monitora deve ser estável ao longo do tempo e as primeiras 30 análises são utilizadas para se determinar o valor médio de cada determinação e o seu respectivo desvio padrão. Elabora-se então uma carta de controle, figura 28, chamada de CEP, colocando-se o valor médio da determinação e os limites superior e inferior que são determinados somando-se e subtraindo-se uma quantidade de desvios padrão do valor da média. Para processos sob controle utiliza-se normalmente 3 desvios padrão (σ) calculados conforme equação 29. Para processos a serem melhorados restringem-se os limites utilizando-se uma quantidade menor de desvios padrão. Antes de se iniciar as análises das amostras de rotina analisa-se a amostra monitora e lançam-se os resultados no gráfico CEP. Se o valor lançado estiver dentro dos

limites superior e inferior de controle, analisam-se as amostras. Se o valor lançado estiver acima do limite superior ou abaixo do limite inferior, deve-se determinar a causa dos desvios observados e eliminá-lo, não se analisando as amostras antes disto.

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum x^2 - (\sum x)^2}{n(n-1)}} \quad (29)$$

A figura 30 mostra o gráfico do controle estatístico de processo (CEP) utilizado para monitorar a qualidade dos resultados analíticos da determinação do total cáustico (TC) utilizando-se uma amostra monitora de aluminato de sódio. O desvio padrão observado ($\sigma = 1,8 \text{ g Na}_2\text{CO}_3/\text{L}$) é um dos pontos a serem melhorados para viabilizar a utilização do sistema CCI no controle automático do processo.

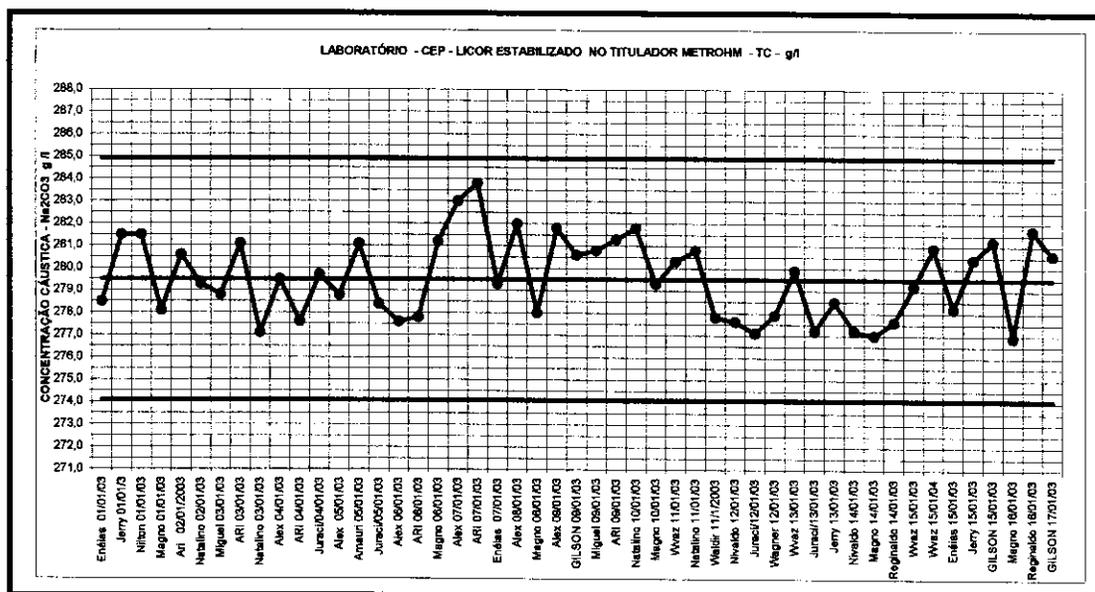


Figura 30 – Carta de CEP para a determinação de TC.

O desvio padrão para a determinação da concentração de alumina obtido de forma similar ao do TC (figura 31) foi considerado satisfatório ($\sigma = 0,52 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{L}$).

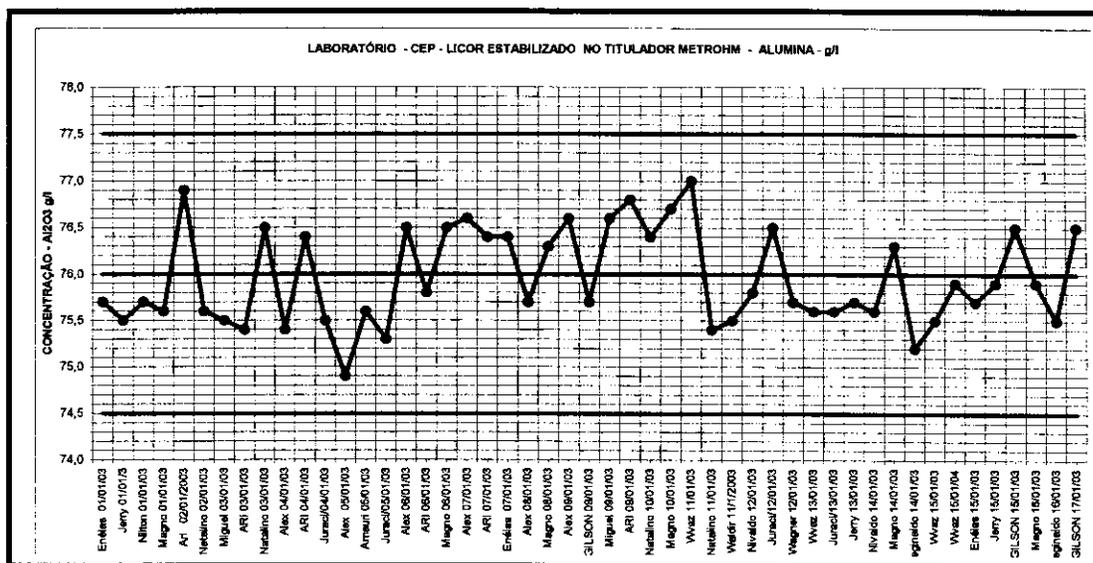


Figura 31 – Carta de CEP para a determinação de Alumina.

3.7.1.3 – Desenvolvimentos para reduzir o desvio padrão do método.

Para aumentar a precisão dos resultados analíticos as amostras foram analisadas em duplicata e adotou-se o seguinte critério para validar os resultados obtidos. A diferença entre os resultados de TC da primeira e da segunda análise deve ser menor ou igual a $3 \text{ gNa}_2\text{CO}_3/\text{L}$. Este valor foi determinado considerando-se 2 desvios padrão calculado para amostras em duplicata pois é esta a determinação que mais necessita ser aprimorada. Para os resultados de concentração de alumina, a diferença entre as duplicatas deve ser inferior a $1 \text{ gAl}_2\text{O}_3/\text{L}$, determinado de modo similar ao TC e considerando-se 3 desvios padrão.

A razão entre o TC e o TA passou a ser controlada também, sendo estabelecido que variações maiores que 0,012 pontos na razão TC/TA são considerados não típicos do método. Este valor foi determinado de forma similar ao do TC e considerando-se 3 desvios padrão. Este parâmetro é o mais sensível para a detecção de resultados de análise onde ocorreu alguma falha pois a

determinação do ponto final 1 da titulação (EP1), etapa da análise que apresenta menor repetibilidade, é utilizada no cálculo do total cáustico (TC).

O controle do desempenho do eletrodo é indispensável para se melhorar a repetibilidade da determinação dos pontos finais de titulação. Quando o “slope”, razão entre a diferença de milivoltagem medida pelo eletrodo entre dois valores de pH, normalmente pH=7 e pH=4, e o valor teórico, estiver abaixo de 0.94, substituir o eletrodo e fazer o acondicionamento do mesmo.

Para recondicionar o eletrodo, colocá-lo numa solução de Tiouréia (solução código 9892 da Mettler Toledo) por 4 horas, para limpeza do diafragma. Em seguida, retirar a solução interna do eletrodo e lavá-lo interna e externamente com muita água destilada. Encher o eletrodo com solução de KCl 3M até 1 cm abaixo do orifício de enchimento. Para preparar o KCl 3M dissolvendo 111.75 gramas de KCl seco 2 horas a 110 °C, para 500 ml de solução. Eliminar as bolhas de ar do eletrodo e imergi-lo em uma solução regeneradora de membrana (solução código 9895 da Mettler Toledo) por 1 minuto. Deixar o eletrodo em repouso em solução de KCl 3M por 12 horas. Verificar o “slope” novamente e se ele for inferior a 0,95, descartar o eletrodo.

Um treinamento específico para a realização desta análise, incluindo a coleta e preparação das amostras, foi elaborado e ministrado a todos os analistas envolvidos para minimizar as diferenças de procedimento analítico entre os analistas, além de modificações nos pontos de amostragem para torná-los mais práticos e seguros para a realização da amostragem.

Após estas modificações obteve-se uma redução significativa nos valores dos desvios padrão (TC = 0,77 gNa₂CO₃/L e A = 0,23 gAl₂O₃/L) das determinações de soda cáustica e de alumina conforme mostrado nas figuras 32 e 33.

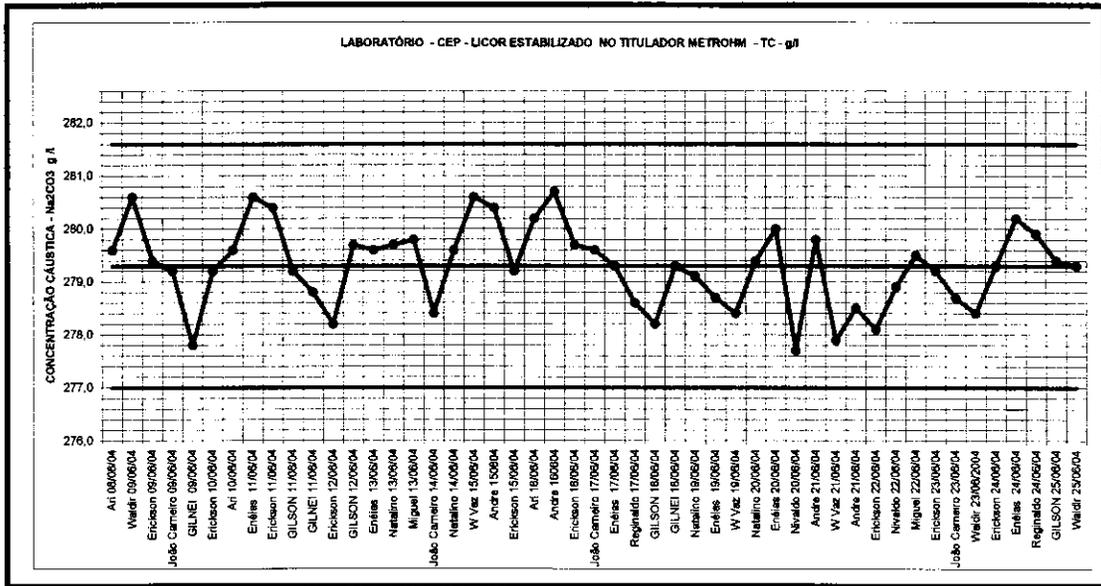


Figura 32 – Carta de CEP para a determinação de TC com duplicata.

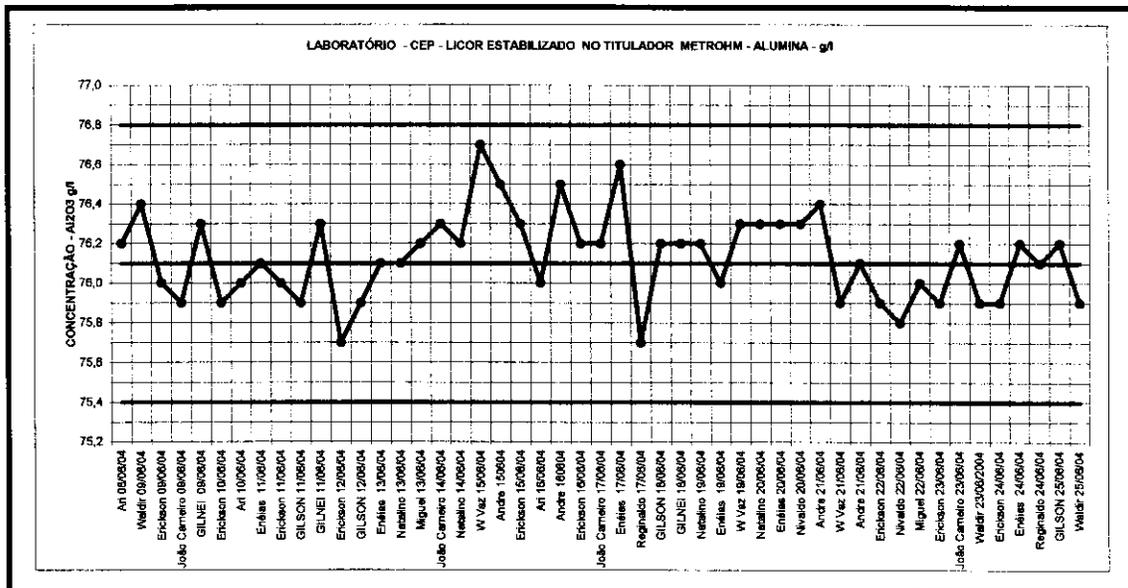


Figura 33 – Carta de CEP para a determinação de Alumina com duplicata.

3.7.2 - Precisão e descrição dos instrumentos do sistema CCI.

O sistema CCI (figuras 20 e 21) é composto pelos seguintes instrumentos: densímetro, condutivímetro, termômetro, fluxímetro e uma válvula automática pilotada pelo fluxímetro. Os dois últimos instrumentos são responsáveis pelo controle de vazão da solução de aluminato de sódio que passa pelo sistema. Esta vazão deve ser adequada para permitir uma velocidade da solução de cerca de 2,0 metros por segundo para minimizar a formação de incrustações no circuito.

3.7 2.1 – Densímetro

Um densímetro nuclear marca OHMART, modelo DSTH, equipado com detector de câmara de ionização, utilizado originalmente no sistema CCI e similar ou mostrado na figura 34, foi substituído por outro da mesma marca equipado com detector de cintilação por ter este maior precisão e menor limite de detecção.

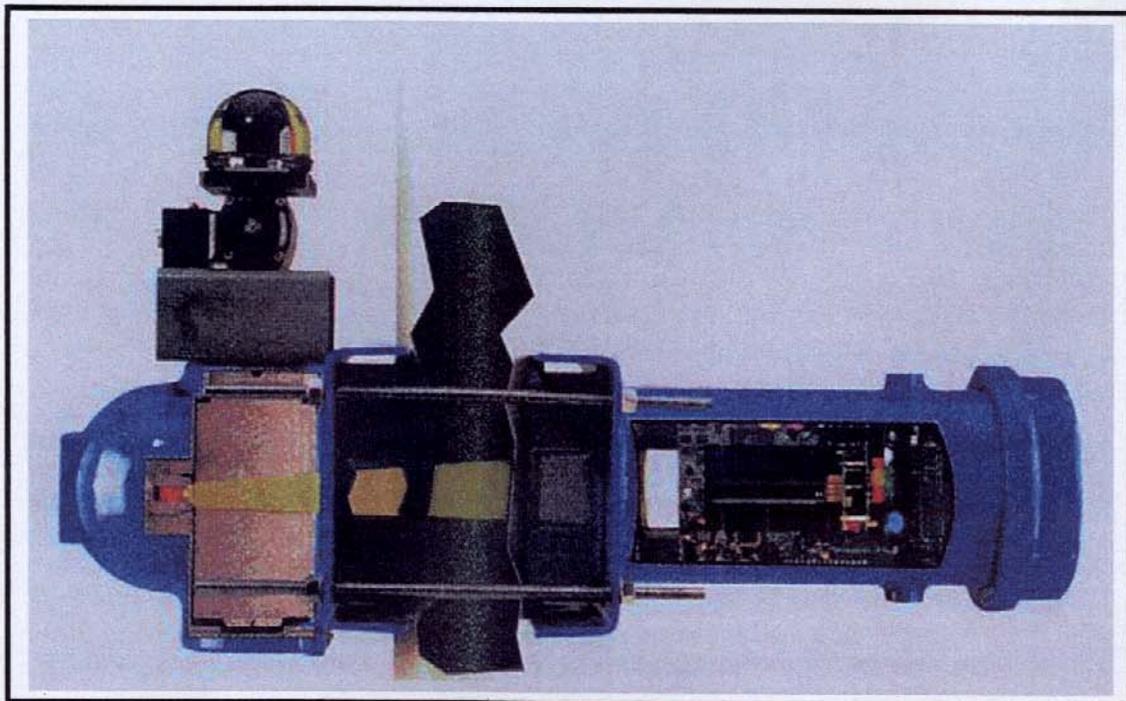


Figura 34 – Densímetro nuclear equipado com detector de cintilação.

(fonte: OHMART DSTH User manual)

3.7.2.1.1 – Princípio de funcionamento.

O densímetro utiliza uma fonte radioativa (césio 137) que emite um feixe estreito de radiação que atravessa a solução do processo em direção a um detector de radiação. O material entre a fonte de radiação e o detector absorve parte da radiação proporcionalmente à sua densidade; quanto maior a densidade do material maior será a absorção da radiação pelo material e, portanto, menor será a intensidade da radiação sentida pelo detector. Sendo constantes todos os outros fatores do densímetro, como distância entre fonte e detector, etc, e variando somente a densidade do material que passa pelo sistema, o sinal emitido pelo detector convertido em corrente elétrica de 4 a 20 mA, é proporcional à densidade do material do processo. A precisão deste densímetro é de 1% da faixa de medição, inicialmente ajustada entre 1.000 e 1.400 g/L. Esta faixa de medição foi então reduzida para 1.220 a 1.270 g/L que é a faixa esperada de trabalho do processo produtivo, para se ter uma maior precisão nas medições da densidade e transmissão do sinal.

A alumina está presente na solução na forma do ânion aluminato que consome soda cáustica para a sua formação conforme equação 1. Quando se aumenta a concentração de alumina na amostra o aumento da densidade e menor do que quando se aumenta a concentração de soda cáustica que não reage com outras substâncias presentes na amostra. Portanto a densidade deve contribuir mais significativamente para o modelo matemático que prediz a concentração de soda cáustica do que para o modelo da alumina.

3.7 2.2 – Condutivímetro

O condutivímetro utilizado no sistema CCI é da marca Fisher-Rosemount equipado com um analisador microprocessador (“Toroidal Conductivity

Microprocessor Analyser”) modelo 1054BT e um sensor (“Toroidal Conductivity Sensor”), modelo 222, conforme mostrado na figura 35.

3.7.2.2.1 – Princípio de funcionamento.

As medidas de condutividade toroidal consistem em um par de bobinas toroidais metálicas totalmente isoladas da solução a ser medida. Uma bobina toroidal atua como um transmissor e a outra como um receptor. Quando a bobina emissora é energizada, uma corrente é induzida na solução do processo a ser medida. A bobina receptora mede a quantidade de corrente gerada que é diretamente proporcional à condutividade da solução medida. A cela do condutivímetro é construída em aço e revestida internamente com teflon. O módulo processador analisador processa o sinal do sensor e emite um sinal de 4 a 20 mA proporcional à condutividade medida. A precisão deste condutivímetro é de 0,5% da faixa de medição, inicialmente ajustada entre 0 e 800 mS. Esta faixa de medição foi reduzida para 300 a 600 mS, que é a faixa esperada de variação do processo, para se aumentar a precisão de medição da condutividade e transmissão do sinal.

A alumina está presente na solução na forma do ânion aluminato que consome soda cáustica para a sua formação conforme equação 1. Tendo o ânion aluminato menor mobilidade iônica que os íons hidroxila, o aumento da concentração de alumina na amostra reduz a condutividade da solução. A variação na concentração da soda cáustica provoca uma pequena variação da condutividade quando comparada com a condutividade da solução, portanto a condutividade deve contribuir mais significativamente para o modelo matemático que prediz a concentração de alumina do que para o modelo da soda cáustica.

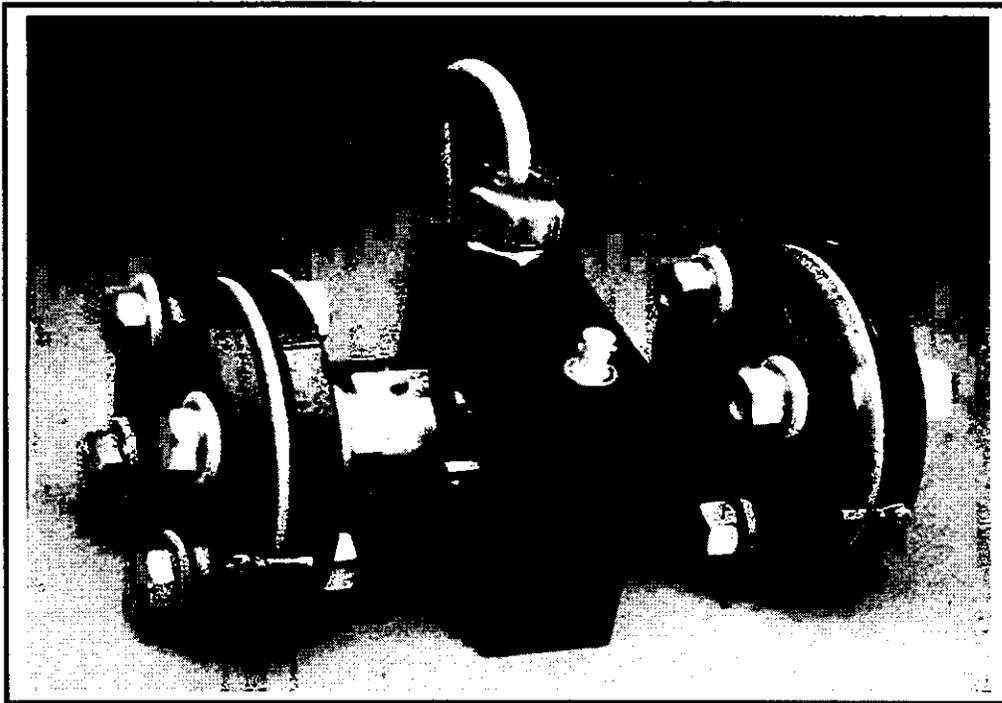


Figura 35 – Sensor toroidal Fisher-Rosemount, modelo 222 .

(fonte: Rosemount Analytical)

3.7.2.3 – Termômetro

Os termômetros de resistência são sensores de temperatura que operam baseados no princípio de variação da resistividade elétrica de um metal, em função da temperatura.

3.7.2.3.1 – Princípio de funcionamento.

A resistência elétrica de um fio de platina, que é proporcional à temperatura, é calculada matematicamente, utilizando-se circuitos microprocessados, quando ele é submetido a dois níveis diferentes de tensão. A resistência medida é convertida em temperatura e este valor é transmitido na

forma de um sinal de 4 a 20 mA. A precisão deste termômetro é de mais ou menos 0,5°C e faixa de medição de 0 a 200°C.

3.7.2.4 – Tempo de integração do sinal.

O valor medido de cada instrumento do sistema CCI é transmitido para o computador de processo, marca Honeywell, modelo TDC3000, na forma de um sinal de 4 a 20 mA. Este sinal é lido a cada segundo e pode ser integrado por um tempo determinado para eliminar oscilações de leitura dos instrumentos ou da transmissão dos sinais. O tempo de integração foi aumentado de 2 para 20 segundos para eliminar variação nas leituras.

3.7.3 – Inclusão de novas variáveis independentes.

Como o sistema estudado apresentou inicialmente precisão abaixo do necessário para permitir a sua utilização no controle do processo Bayer, foram pesquisadas alternativas para adicionar ao sistema uma outra variável que tenha forte correlação com a concentração da soda cáustica e que seja de fácil instalação nas condições de fábrica, com pouca manutenção preventiva ou corretiva e de baixo custo. A viscosidade e o índice de refração estão entre os parâmetros que foram considerados para inclusão no modelo (Li et al; 2000). Optou-se por estudar o índice de refração por ser este o que mais atende às necessidades listadas acima.

3.7.3.1 – Índice de Refratividade.

Um refratômetro de bancada marca Misco, modelo PA200 Palm Abbe (figura 36), foi utilizado para medir o índice de refração nas amostras enviadas ao laboratório. Um outro refratômetro da marca Electron Machine,

modelo MPR E-scan, foi utilizado para obtenção do índice de refração em linha, porém este instrumento não se manteve calibrado com a variação de temperatura, não sendo possível a sua utilização neste trabalho.

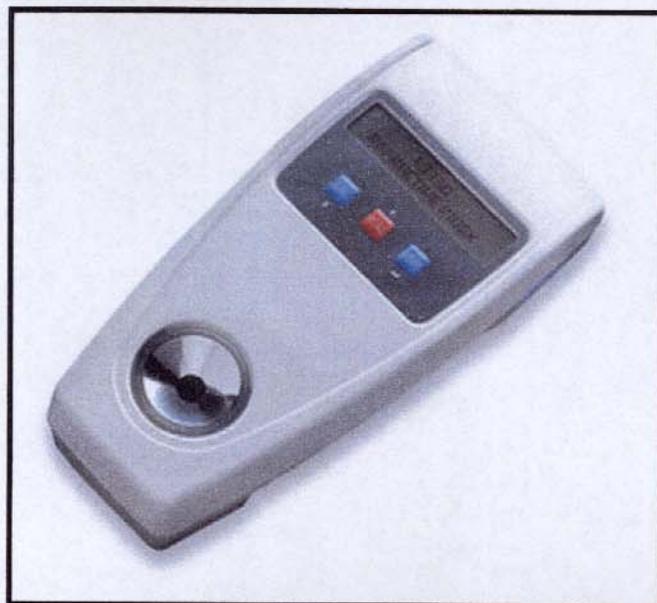


Figura 36 – Refratômetro Misco, modelo PA200 Palm Abbe.

(fonte: <http://www.misco.com>)

3.7.3.1.1 – Princípio de operação.

A energia radiada de uma fonte luminosa tipo “LED” passa através da superfície de um prisma espelhado e refletida para a superfície do prisma que fica em contato com a amostra. A luz incide sobre esta superfície em diferentes ângulos incluindo o ângulo crítico (I_c) para a amostra analisada. A luz incidente na interface entre o prisma e a amostra com ângulo maior que o I_c é refratada para dentro da solução da amostra. A luz incidente com ângulo menor que o I_c é refletida sobre a outra face espelhada do prisma saindo do prisma e incidindo sobre um “CCD” (charge coupled device) de campo linear para ser medida (figura 37). Campos formados por pontos escuros e por pontos iluminados compõem a imagem gerada. Estes campos são medidos eletronicamente e convertidos em índice de refração. À medida que o índice de refração muda, o ângulo crítico também muda e a razão entre os campos formados por pontos iluminados

e por pontos escuros vistos pelo “CCD” calculando-se o valor do índice de refração. A precisão deste instrumento é de mais ou menos 0,0001 unidades de índice de refração.

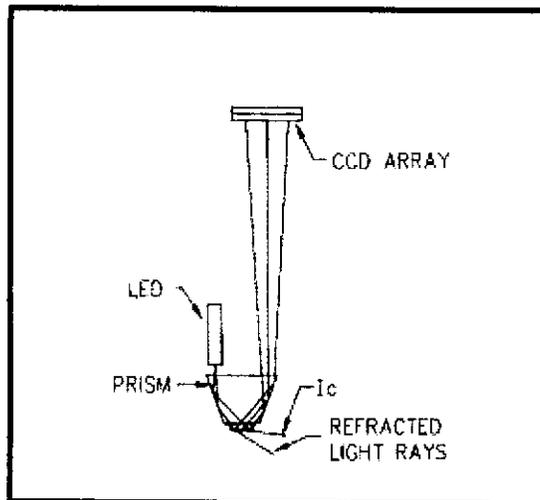


Figura 37 – Esquema do refratômetro.

(fone: <http://www.misco.com>)

3.7.4 – Tratamento dos dados.

3.7.4.1 – Regressão por Componentes Principais antes das modificações.

Optamos, neste trabalho, por utilizar uma nova metodologia de modelagem dos dados do sistema CCI que foi a regressão por componentes principais (PCR) (Ferreira, et al; 1999; Sharaf, et al; 1986; Martens, et al; 1989; Otto, M; 1999; Malinowski, et al; 1980) da densidade, condutividade e temperatura da solução de aluminato de sódio do processo Bayer obtidos nas condições iniciais do processo, ou seja, antes de se fazer qualquer modificação no sistema. Construiu-se dois modelos PCR, um para a concentração de soda cáustica e outro para a concentração de alumina.

As concentrações de soda cáustica e de alumina do conjunto de calibração foram obtidas experimentalmente por titulometria potenciométrica (Watts, et al;

1953) utilizando-se a metodologia mencionada anteriormente e os dados foram autoescalados antes da construção dos modelos.

Para a concentração de soda cáustica foi obtido um modelo, utilizando-se 2 componentes principais, que apresentou diferenças de até 8 g/L do valor obtido em laboratório, desejando-se um máximo de 3 g/L (figura 38).

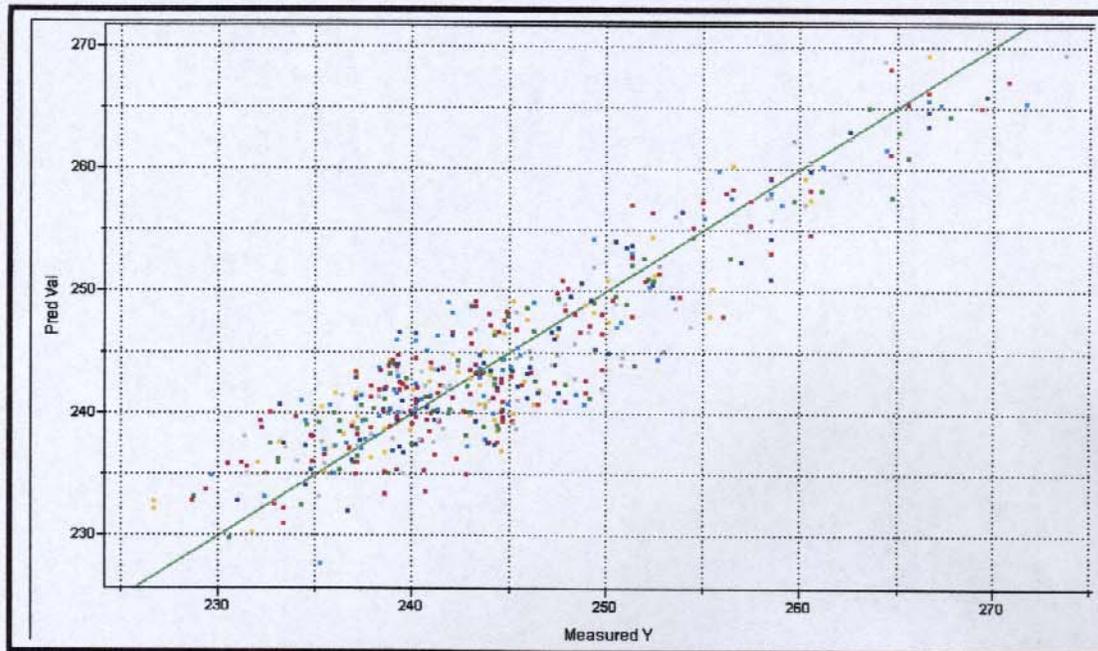


Figura 38 – Gráfico do valor previsto com PCR versus valor medido para a concentração de soda cáustica no processo Bayer na condição inicial.

Para a concentração de alumina, utilizando-se 3 componentes principais, o modelo apresentou valores que não diferiram do resultado de análise em mais de 3 g/L (figura 39), sendo considerados satisfatórios.

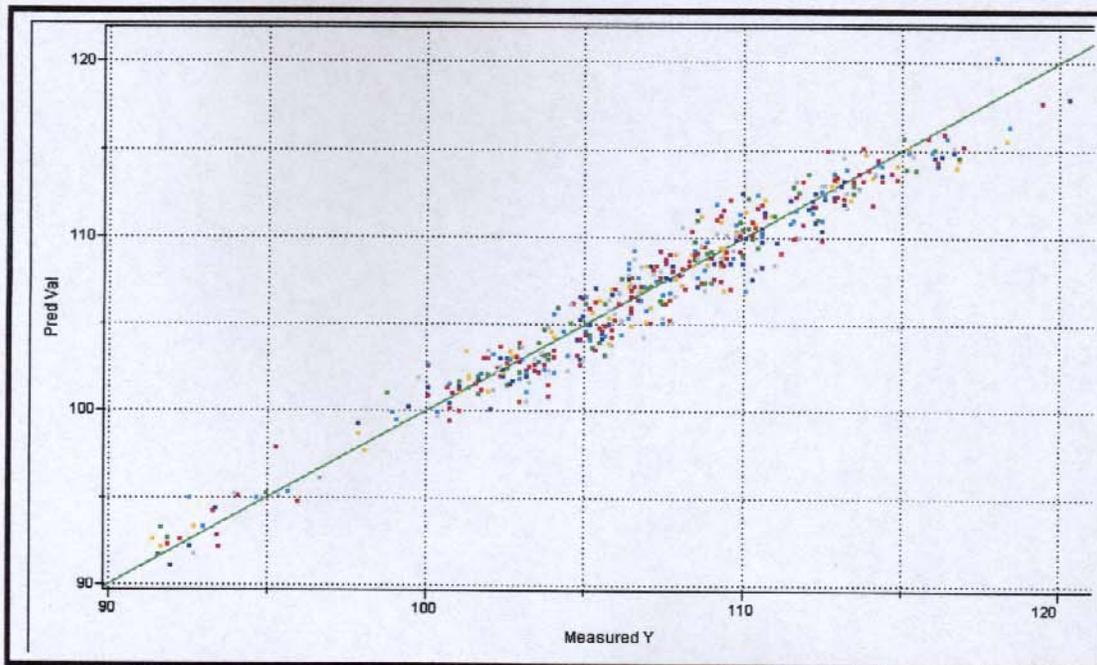


Figura 39 – Gráfico do valor previsto com PCR versus valor medido para a concentração de alumina no processo Bayer na condição inicial.

Verificando-se os parâmetros da regressão de componentes principais (tabelas 8 a 10), observamos que para a soda cáustica, o vetor de regressão mostra que a densidade é o parâmetro que mais contribui para o modelo. A baixa participação da temperatura, que tem alta correlação com a condutividade, reforça esta observação. Para a elaboração de um modelo que forneça resultados com a precisão esperada, é necessário melhorar a precisão dos instrumentos e da análise, além de pesquisar e avaliar a inclusão de outras variáveis que tenham boa correlação com a concentração da soda cáustica. Para a alumina, o modelo obtido apresenta a precisão desejada e observa-se que a condutividade é o parâmetro que mais contribui para o modelo.

Soda Cáustica				
	% Var.	%Var. acum.	SEV	r Val
PC1	66.814	66.814	8.497	0.175
PC2	24.224	91.038	3.539	0.912
PC3	8.961	99.999	3.531	0.913

Tabela 8 – Dados da PCR para soda cáustica.

Alumina				
	% Var.	%Var. acum.	SEV	r Val
PC1	66.814	66.814	4.833	0.4576
PC2	24.224	91.038	4.799	0.4747
PC3	8.961	99.999	1.200	0.9753

Tabela 9 – Dados da PCR para alumina.

Vetor de Regressão (Y)		
Variável	Soda Cáustica	Alumina
Densidade	0.96333	0.57855
Condutividade	0.41708	-1.18700
Temperatura	0.12819	1.04064

Tabela 10 – Vetor de regressão.

3.7.4.2 – Regressão por Componentes Principais após as modificações.

Após implantação das melhorias acima mencionadas, foram coletadas amostras no processo Bayer e analisadas no laboratório para se determinar as concentrações de soda cáustica, alumina e carbonato de sódio por titulometria. O índice de refração e temperatura da amostra também foram medidos utilizando-se o refratômetro da marca Misco. As medidas de densidade, condutividade e temperatura foram obtidas com os instrumentos de processo instalados em linha e registradas no momento de coleta das amostras.

A regressão por componentes principais dos dados autoescalados de densidade, condutividade, temperatura, índice de refração e temperatura da amostra (figuras 40 e 41 e tabelas 11 a 14) e 5 componentes principais mostrou uma melhora significativa nos modelos, principalmente para a soda cáustica, quando comparados com os modelos iniciais.

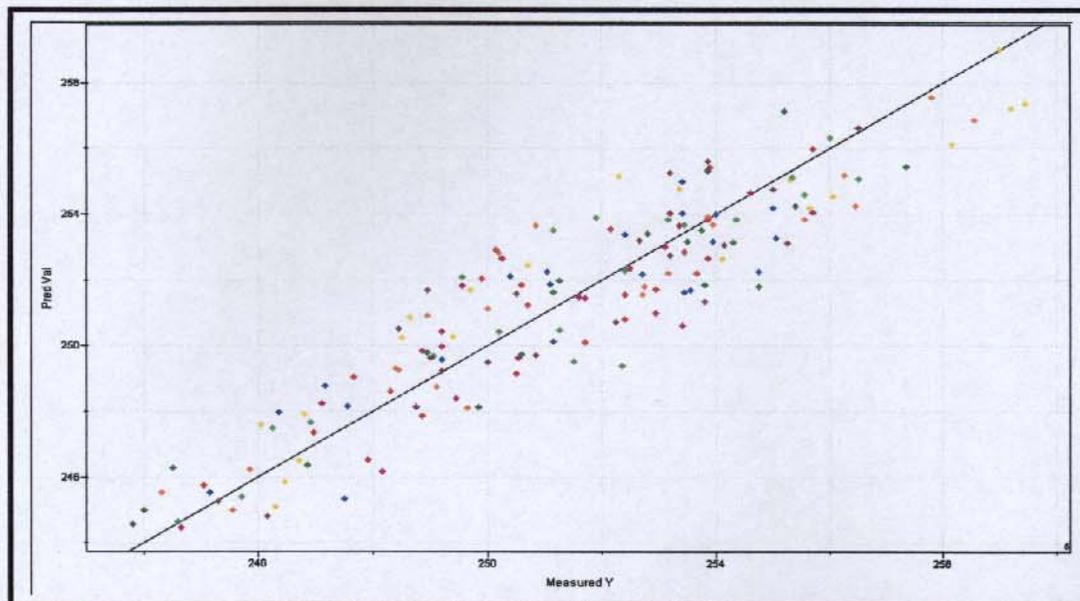


Figura 40 – Gráfico da concentração cáustica prevista com o modelo construído com PCR e contendo o índice de refração versus análise.

	% Var.	%Var. acum.	SEV	Press Val	r Val
PC1	52.61	52.61	3.513	2024.1	0.001
PC2	32.99	85.60	2.446	981.2	0.711
PC3	13.04	98.65	1.659	451.6	0.879
PC4	1.06	99.71	1.589	414.4	0.889
PC5	0.28	100.00	1.387	315.6	0.917

Tabela 11 – Dados da PCR para soda cáustica com índice de refração.

Vetor de Regressão	
Soda Cáustica	
Densidade	1.070
Condutividade	1.639
Temperatura	-0.764
Índice de Refração	0.351
Temperatura da amostra	0.075

Tabela 12 – Vetor de regressão com índice de refração.

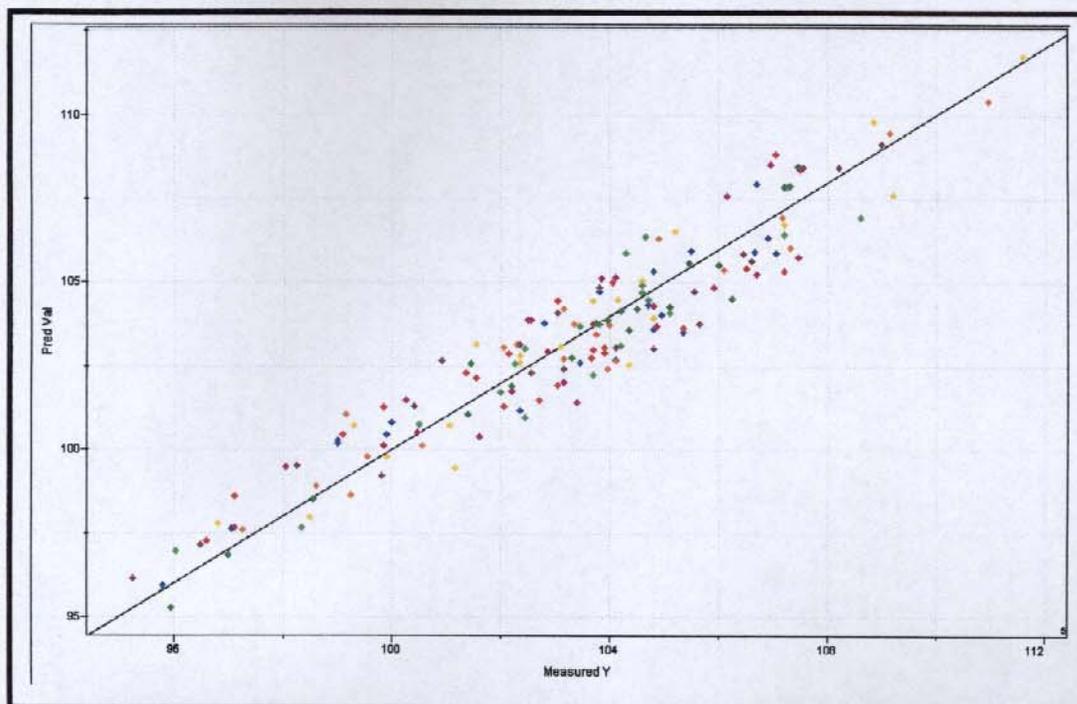


Figura 41 – Gráfico concentração de alumina prevista com o modelo construído com PCR e contendo o índice de refração versus análise.

Alumina					
	% Var.	%Var. acum.	SEV	Press Val	r Val
PC1	52.61	52.61	3.125	1582.44	0.290
PC2	32.99	85.60	1.886	572.85	0.817
PC3	13.04	98.65	1.357	294.93	0.910
PC4	1.06	99.71	1.310	273.25	0.917
PC5	0.28	100.00	0.974	149.91	0.955

Tabela 13 – Dados da PCR para Alumina com índice de refração.

Vetor de Regressão	
Alumina	
Densidade	0.5289
Condutividade	-1.5023
Temperatura	1.8381
Índice de Refratividade	0.2498
Temperatura da amostra	0.0166

Tabela 14 – Vetor de regressão incluindo o índice de refração

3.7.4.2.1 – Validação dos modelos com o índice de refração

Utilizando-se um conjunto de dados com 80 amostras contendo os resultados das análises feitas por titulometria e as medidas de índice de refração, temperatura da amostra, densidade, condutividade e temperatura, mais os modelos obtidos considerando-se o índice de refração, foram previstos os valores de concentração de soda cáustica e de alumina para validação dos modelos obtidos. As diferenças entre as concentrações previstas pelos modelos e as obtidas em laboratório são mostradas nas figuras 42 e 43.

O modelo para a soda cáustica apresenta uma tendência ao longo do tempo de fornecer resultados menores que os obtidos em laboratório e o modelo da alumina uma tendência de fornecer resultados maiores. Estas diferenças são atribuídas à variação da concentração de carbonato de sódio presente na solução de aluminato de sódio conforme mostram as figuras 44 e 45.

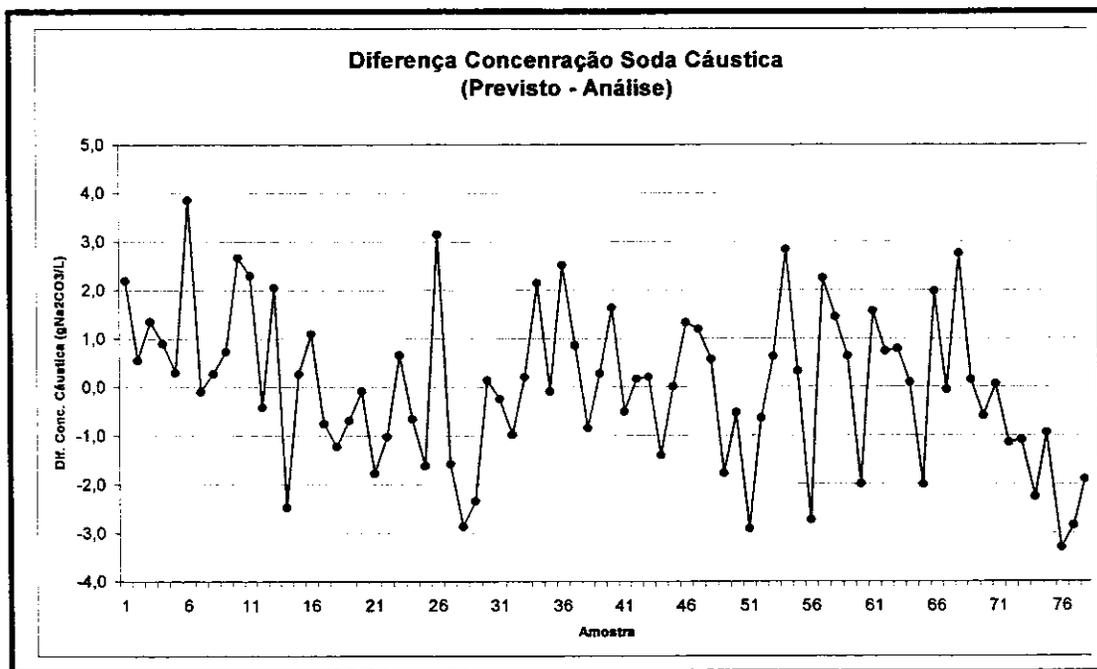


Figura 42 – Diferenças entre as concentrações de soda cáustica previstas pelo modelo e as obtidas em laboratório.

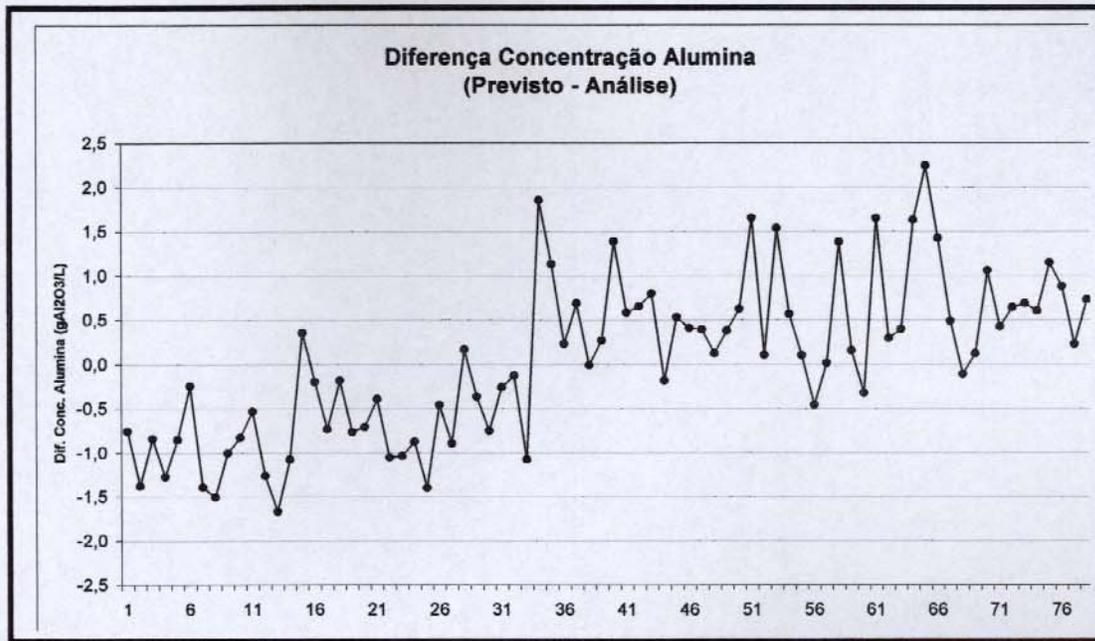


Figura 43 – Diferenças entre as concentrações de alumina previstas pelo modelo e as obtidas em laboratório.

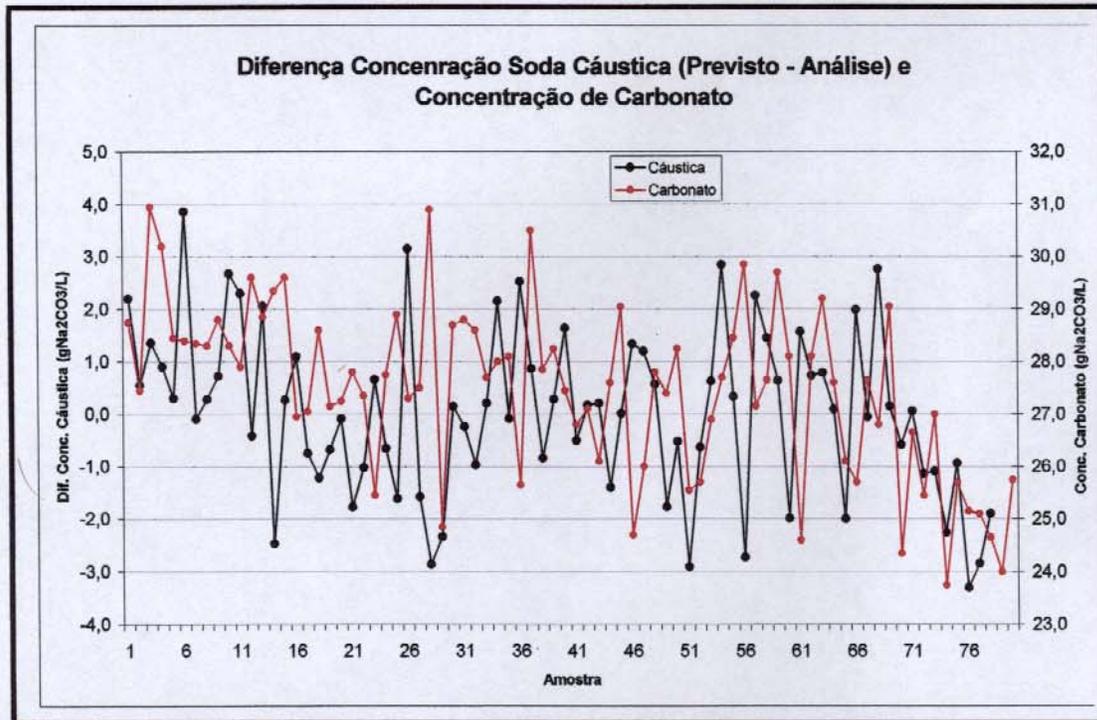


Figura 44 – Diferenças entre a concentração de soda cáustica prevista pelo modelo e a obtida em laboratório e a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.

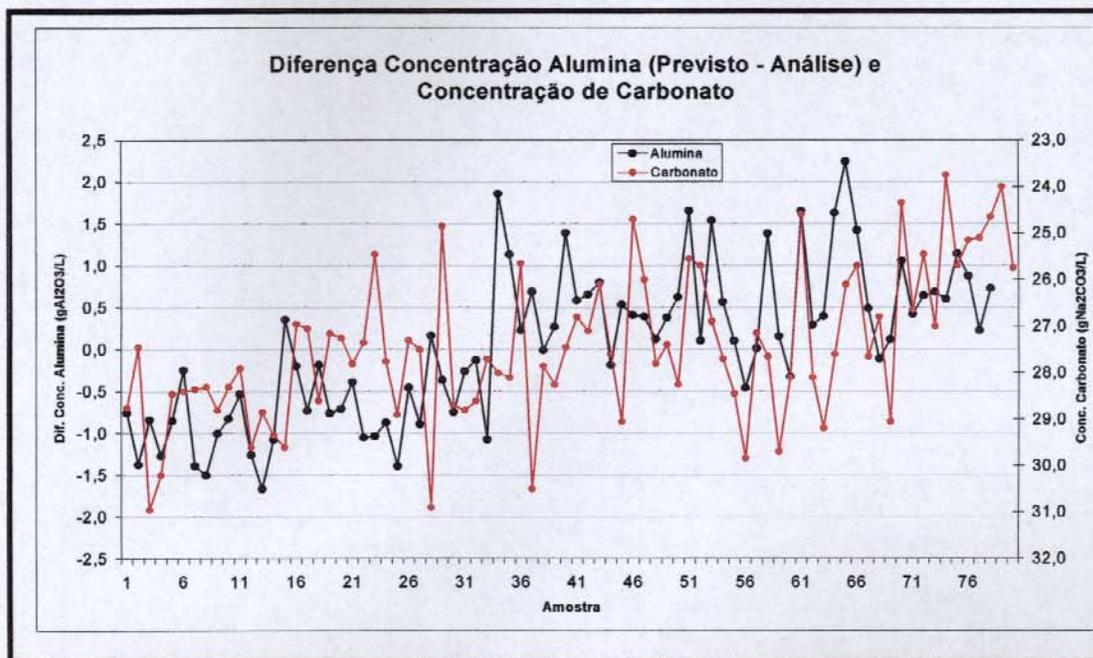


Figura 45 – Diferença entre a concentração de alumina prevista pelo modelo e a obtida em laboratório e a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.

A variação na concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio do processo Bayer ocorre devido à variação na quantidade de cal adicionada ao processo para a eliminação de impurezas como oxalato e fosfato e outros que interferem na qualidade do produto e rendimento do processo.

As variações ao longo do tempo dos valores calculados pelos modelos podem ser explicadas pela interferência da variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio no processo Bayer e corrigidas matematicamente. Um aumento da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio provoca um aumento da condutividade da solução que é percebido pelo sistema de medição como sendo um aumento da concentração de soda cáustica. Este aumento de condutividade é percebido pelo sistema como sendo uma redução da concentração de alumina, pois, a condutividade de uma solução de aluminato de sódio é inversamente proporcional à sua concentração.

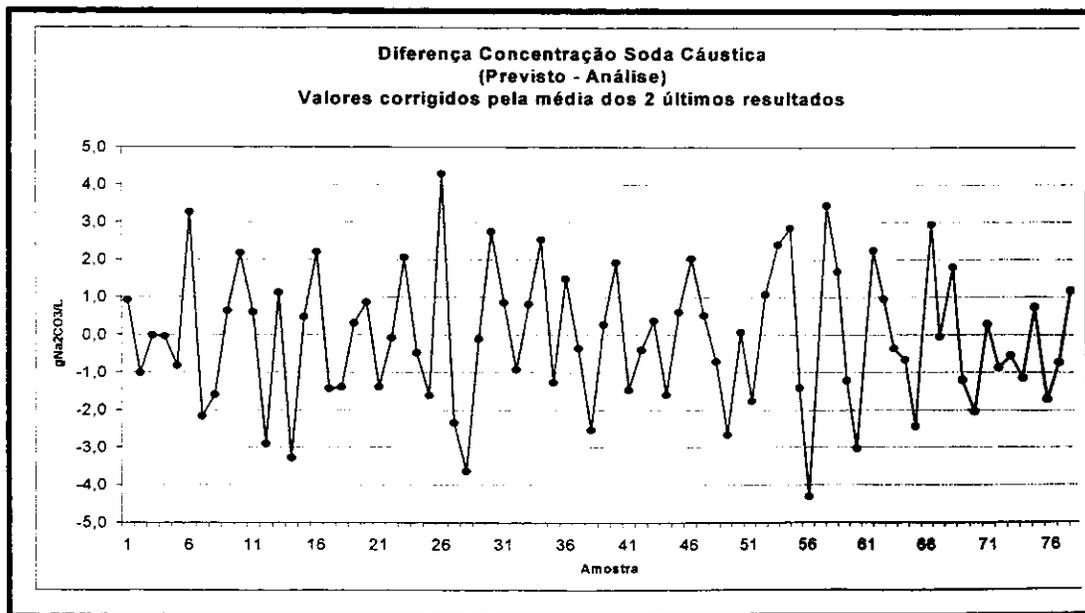


Figura 46 – Diferenças entre as concentrações de soda cáustica previstas pelo modelo e as obtidas em laboratório e corrigidas para compensar a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.

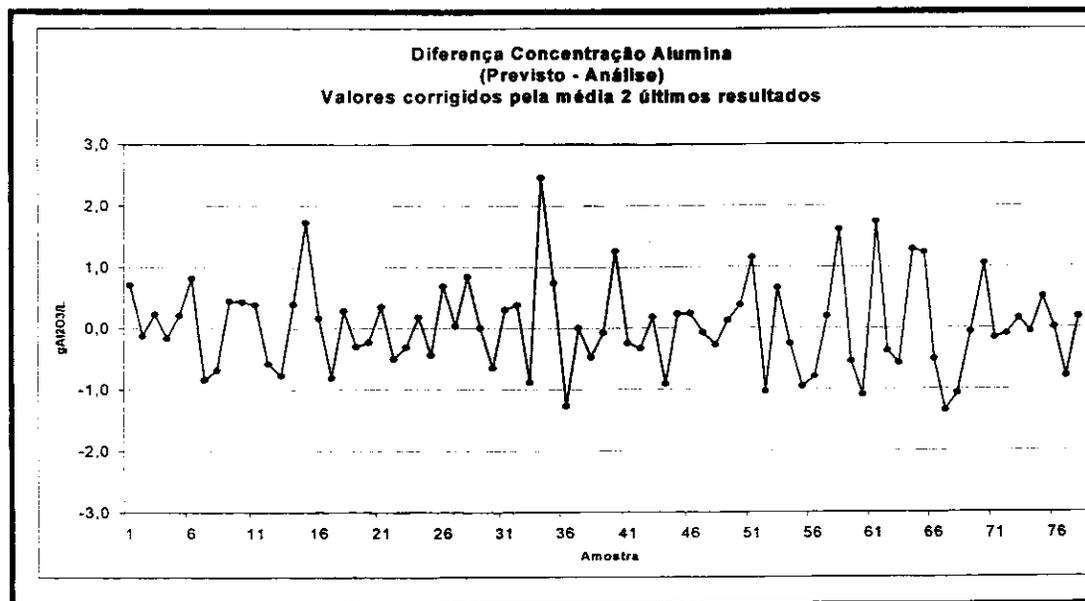


Figura 47 – Diferenças entre a concentração de alumina prevista pelo modelo e a obtida em laboratório e corrigida para compensar a variação da concentração de carbonato de sódio na solução de aluminato de sódio.

Para corrigir a interferência da variação ao longo do tempo da concentração de carbonato de sódio e de outras substâncias presentes na solução de aluminato de sódio, inerentes ao processo Bayer, que podem interferir na determinação da concentração de soda cáustica e de alumina optou-se por subtrair a média das duas últimas diferenças entre o valor previsto pelo modelo e o resultado de análise obtido em laboratório (figuras 46 e 47).

4 - Conclusão

A avaliação da precisão dos resultados obtidos com a utilização do sistema original para a determinação da concentração de soda cáustica e de alumina, em soluções de aluminato de sódio do Processo Bayer de produção de óxido de alumínio, mostrou, ter este sistema, precisão inferior à desejada para a determinação da concentração de soda cáustica. Os resultados obtidos diferem bastante dos resultados das análises chegando a diferenças de até 8 g/L, sendo que o esperado é 3 g/l. Para a concentração de alumina, os resultados foram considerados satisfatórios, diferindo em até 3 g/L.

As modificações feitas nos instrumentos para se aumentar a precisão das medidas de densidade, condutividade e temperatura, mais as efetuadas nos procedimentos de coleta de amostra e análise, a inclusão do índice de refração com uma variável adicional e a utilização de regressão por componentes principais (PCR) com dados autoescalados, permitiu a construção de modelos para a determinação simultânea, em linha, das concentrações de soda cáustica e de alumina em soluções de aluminato de sódio com a precisão adequada para permitir a sua utilização no controle do processo Bayer. As diferenças observadas entre os valores previstos e os obtidos na análise não ultrapassam 4 gNa₂CO₃/L para a soda cáustica e 2 gAl₂O₃/L para a alumina.

Referências Bibliográficas

- 1 - Anuário Estatístico ABAL 2003, Associação Brasileira do Alumínio, 2004.
- 2 - Beebe, K.E.; Kowalski, B.R. – An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis, *Analytical Chemistry*, 59, 1007A-117A, 1987.
- 3 - Beebe, K.R.; Pell, R.J.; Seasholtz, M.B. – *Chemometrics: A Practical Guide* – John Wiley&Sons, 1998.
- 4 - DANCHIK, Richard S.; OLIVER, R. T.; “Semi-automatic spectrophotometric method for determination of hydroxide and aluminum in sodium aluminate solutions”, *Analytical Chemistry*, 42 (7), 1970, 798-801.
- 5 - Duncan, A; Muller-Steinhagen, H; Verity, B; Welch, B; An Investigation of Desilication Kinetics in Spent Bayer Liquor; *Light Metals*, 1995; TMS.
- 6 - FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O.; “Quimiometria 1: Calibração Multivariada, um Tutorial”, *Química Nova*, 22, 1999, 724 –731.
- 7 - Geladi, P.; Kowalski, B.R. – *Partial Least-Square Regression: A Tutorial* – Elsevier – 185, 1986, 1-17.
- 8 - Haaland, D.M.; Thomas, E.V. – *Partial Least-Squares Methods for Spectral Analysis* – *Analytical Chemistry*; 1988, 60, 1193-1202.
- 9 - LAWTON, B. A.; PETHING, R.; “AC conductivity determination of the relative composition of sodium hydroxide solutions containing either carbonate or aluminate as the predominant impurity”, *Meas. Sci. Technol.*, 4, 1993, 226-229.
- 10 - LI, Jun; Prestidge, CLIVE A; ADDAI-MENSAH, Jonas; “Viscosity, Density, and Refractive Index of Aqueous Sodium and Potassium Aluminate Solutions”, *Journal of Chemical Engineering*, 45, 2000, 665-671.
- 11 - MAGRONE, R.; JEAN, R.; SACCONI, P.; “Automatic thermometric analysis for caustic soda and alumina in Bayer liquors”, *Analytica Chimica Acta*, 102, 1978, 233-236.
- 12 - MARTENS, H.; NAES, T.; “*Multivariate Calibration*”, John Wiley & Sons Ltd.; 1989.
- 13 - Malinowski, E.R; Howery, D.G. – *Factor Analysis in Chemistry*, John Wiley & Sons, 1980.

- 14 - Massart, D.L.; Vandeginste, B.G.M.; Deming, S.N.; Michotte, Y.; Kaufman, L.;
- Chemometrics: a textbook; Elsevier – 1990.
- 15 - “Multivariable Control for the Digestion of Alumina”, Continental Controls,
Inc.; project 2184; April 1991
- 16 - NAYKKI, Teemu; RAIMO, Anttila; PAAVO, Peramaki; ANTERO, Kurikka;
PAIVI, Nikula; “Determination of Na₂O from sodium aluminate NaAlO₂”,
Talanta, 52, 2000, 755-760
- 17 - Otto, M. – Chemometrics – Statistics and Computer Application in Analytical
Chemistry; Wiley-VCH – 1999.
- 18 - PIROUETTE Multivariate Data Analysis, Version 2.02, 1990-1996, Infometrix
Inc., Washington.
- 19 - SHARAF, M. A., ILLMAN, D. L., KOWALSKI, B. R., Chemometrics, John
Wiley & Sons, 1986.
- 20 - TAM, Aimin; ZHANG, Lei; XIAO, Cailin; “Simultaneous and automatic
determination of hydroxide and carbonate in aluminate solutions by micro-
titration method”, Analytica Chimica Acta, 388, 1999, 219-223.
- 21 - WATTS, H. L.; UTLEY, D. W.; “Volumetric analysis of sodium aluminate
solutions. Determination of carbonate, hydroxide, and alumina”, Analytical
Chemistry, 25, 1953, 864-867.

Sites pesquisados:

www.abal.org.br

www.alcan.com

www.alcoa.com

www.aluminiocba.com.br

www.world-aluminium.org