

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS DE POÇOS DE CALDAS**

**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais – PPG-CEM**

BEATRIZ FURQUIM VRY

**OTIMIZAÇÃO DA DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DE
AGREGADO SECO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE PASTA
ANÓDICA PARA A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO**

BEATRIZ FURQUIM VRY

**OTIMIZAÇÃO DA DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DE
AGREGADO SECO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE PASTA
ANÓDICA PARA A INDÚSTRIA DO ALUMÍNIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Linha de Pesquisa: Materiais e compósitos cerâmicos.

Orientadora: Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli
Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sampaio Fernandes

Poços de Caldas/MG
2013

BEATRIZ FURQUIM VRY

OTIMIZAÇÃO DA DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO DE AGREGADO SECO
UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE PASTA ANÓDICA PARA A INDÚSTRIA DO
ALUMÍNIO

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Poços de Caldas, 26 de julho de 2013.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli
Orientadora
Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Erika Coaglia Trindade Ramos
Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Claudia Gilbertoni
Centro Cerâmico do Brasil

AGRADECIMENTOS

À Alcoa Alumínio S.A., que me proporcionou a oportunidade de desenvolver um trabalho relacionado à minha área de trabalho.

Ciro Kato pelo incentivo e orientação para realização deste trabalho.

Walter Pomarico Neto que me auxiliou durante todos os desenvolvimentos dos testes mostrando-se proativo no processo de solução de problemas e identificação de oportunidades.

À Professora Doutora Sylma Maestrelli pelo excelente trabalho de orientação tornando a realização deste trabalho possível.

RESUMO

A indústria do alumínio requer, entre outras matérias primas, piche de alcatrão e coque de petróleo para a produção dos anodos que fornecem o carbono para a redução eletrolítica do óxido de alumínio. A produção deste composto exige um processamento específico de modo a lhe conferir características como baixa resistividade elétrica, baixa expansão térmica, alta densidade e alta reatividade residual ao ar e ao gás carbônico, além de um formato adequado para a sua manipulação através de veículos específicos. Nos últimos anos, ambos os insumos passaram por significativa degradação qualitativa e elevação de custo, o que forçou as indústrias a buscarem fornecedores não tradicionais, além de exigir do processo de produção da pasta anódica um incremento significativo na qualidade do produto durante seu processamento. O desenvolvimento de novos produtos a partir de matérias-primas de baixa qualidade ou não tradicionais requer estudos e experimentação, para que assim possam ser utilizadas industrialmente. Dado o exposto anterior, esse projeto envolveu o estudo de otimização de diferentes formulações granulométricas de coque de petróleo na formulação de agregado seco, área ainda pouco dominada no setor produtivo do alumínio, utilizando os modelos de empacotamento teóricos Andreasen e Alfred. As formulações desenvolvidas neste trabalho foram comparadas à formulação originalmente utilizada pela Alcoa – unidade Poços de Caldas, através de medidas de floabilidade e densidade de pasta cozida. Os resultados mostraram-se promissores, indicando que as melhores equações para esta aplicação são a de Alfred e Andreasen, com coeficientes de distribuição de 0,37 e 0,52, respectivamente, resultando produtos significativamente diferentes do ponto de vista de qualidade e aplicáveis industrialmente em larga escala.

Palavras-chave: alumínio, agregado, distribuição granulométrica, coque de petróleo.

ABSTRACT

The aluminum industry requires, among other materials, coal tar pitch and calcined petroleum coke for the production of carbon anodes that provides the electrolytic reduction of aluminum oxide. The production of this composite requires specific processing in order to give characteristics such as low electrical resistivity, high density and higher air and carbon dioxide reactivity residue, as well as a suitable format for its manipulation through specific vehicles. In recent years, both inputs have undergone significant qualitative degradation and increased costs, forcing industries to seek for non-traditional suppliers, and also required from the production process of anodic folder a significant increase in the quality of the product during processing. The development of new products from raw materials of low quality or non-traditional requires study and experimentation, so that they can be used industrially. Thus, this project involved the study and optimization of different particle size formulations of petroleum coke in the dry aggregate, area still slightly dominated in the productive sector of the Aluminum, using the theoretical models of packaging Andreasen and Alfred. The formulations developed in this study were compared to the formulation originally used by an industry through measures flowability and apparent baked density. The results have shown that both the equations of Alfred and Andreasen, for distribution coefficient 0.37 and 0.52 respectively, can be applied to the Aluminum Industry resulting into products significantly different from the point of view of quality.

Key-words: aluminum, dry aggregate, particle size distribution, petroleum coke.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção mundial de alumínio (INTERNATIONAL ALUMINUM INSTITUTE, 2013).....	10
Figura 2 - Cuba Eletrolítica Soderberg (ENERGY SOLUTIONS CENTER INC.).....	12
Figura 3 - Cuba Eletrolítica Prebaked (ENERGY SOLUTIONS CENTER INC.).....	12
Figura 4 - Exemplos de distribuição granulométrica seguindo a abordagem tradicional da Curva S, obtidas na indústria do alumínio.....	16
Figura 5 - Esquema do efeito parede (SILVA, 2004).....	23
Figura 6 - Esquema do efeito de afastamento (SILVA, 2004).	23
Figura 7 - Representação gráfica dos modelos teóricos (SILVA, SEGADÃES, DEVEZAS, 2004).	26
Figura 8 – Classificação dos tipos de dados.	26
Figura 9 – Exemplo de modelo de distribuição de probabilidades normal.	27
Figura 10 - Visualização das três frações de coque de petróleo pré-classificadas. ..	29
Figura 11 - Equipamento RDC Blaine modelo 155 utilizado para análise de Blaine. 30	
Figura 12 - Padrão Primário para calibração do equipamento de Blaine; Tubo Capilar modelo RDC1155.....	30
Figura 13 - Forno elétrico modelo RDC 185 utilizado para reduzir a umidade do coque.	31
Figura 14 – Materiais utilizados no teste. A) Recipiente de homogeneização do material; B) Proveta utilizada na análise do grau de empacotamento.....	33
Figura 15 – Teste de normalidade para os dados de densidade utilizando o software	43
Figura 16 – Teste de normalidade para os dados de grau de empacotamento utilizando o software Minitab 16.1.	44
Figura 17 – Teste de dispersão para os dados de densidade utilizando o software .45	
Figura 18 – Teste de dispersão para os dados de grau de empacotamento utilizando o software Minitab 16.1.	45
Figura 19 - Análise estatística dos dados de densidade utilizando o software.....	46
Figura 20 – Análise estatística dos dados de grau de empacotamento utilizando o software Minitab 16.1.	46
Figura 21 – Análise de erro residual para a variável densidade.....	47
Figura 22 – Análise de erro residual para a variável grau de empacotamento.	47
Figura 23 - Gráfico tipo Boxplot para as análises individuais de densidade.....	48

Figura 24 – Gráfico tipo Boxplot para as análises individuais de grau de empacotamento para cada modelo analisado.....	48
Figura 25 – Teste de normalidade para os dados de floabilidade utilizando o software Minitab 16.1.....	50
Figura 26 – Teste de dispersão para os dados de floabilidade utilizando o Minitab 16.1.	51
Figura 27 – Análise estatística dos dados de floabilidade utilizando o software Minitab 16.1.....	51
Figura 28 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de floabilidade.	52
Figura 29 – Teste de normalidade para os dados de densidade de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.	53
Figura 30 – Teste de normalidade para os dados de permeabilidade ao ar de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.	54
Figura 31 – Teste de normalidade para os dados de resistividade elétrica da pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.	54
Figura 32 – Teste de dispersão para os dados de densidade de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.	55
Figura 33 – Teste de dispersão para os dados de permeabilidade ao ar de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.....	55
Figura 34 – Teste de dispersão para os dados de resistividade elétrica de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.....	56
Figura 35 – Análise estatística dos dados de densidade de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.	57
Figura 36 – Análise estatística dos dados de permeabilidade ao ar de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.	57
Figura 37 – Análise estatística dos dados de resistividade elétrica de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.	58
Figura 38 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de densidade da pasta cozida.....	59
Figura 39 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de permeabilidade ao ar.	59
Figura 40 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de resistividade elétrica.....	60
Figura 41 – Cálculo do fator de consumo de anodo para as diferentes formulações.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do tipo de teste de hipótese com base na combinação dos dados a serem analisados.....	27
Tabela 2 - Distribuição granulométrica das frações de coque de petróleo pré-classificadas.....	28
Tabela 3 - Percentual das frações grossa, média e fina obtida variando-se o coeficiente da distribuição para o Modelo de Empacotamento de Andreasen.	36
Tabela 4 - Percentual das frações grossa, média e fina obtida variando-se o coeficiente da distribuição para o Modelo de Empacotamento de Alfred.	37
Tabela 5 - Modelos de empacotamento escolhidos com seus respectivos fatores de coeficiente da distribuição e finura do fino teórico.....	38
Tabela 6 - Proporção mássica para cada modelo de empacotamento.	39
Tabela 7 - Volume inicial referente a diferentes níveis de coeficiente da distribuição para o modelo de empacotamento Andreasen.....	39
Tabela 8 - Volume final após o teste de empacotamento.	40
Tabela 9 - Grau de empacotamento.....	40
Tabela 10 - Densidade obtida para cada nível de coeficiente da distribuição.....	41
Tabela 11 - Volume inicial referente a diferentes níveis do coeficiente da distribuição para o modelo de empacotamento Alfred.	41
Tabela 12 - Volume final após o teste de empacotamento.	41
Tabela 13 - Grau de empacotamento.....	42
Tabela 14 - Densidade obtida para cada nível do coeficiente da distribuição.....	42
Tabela 15 – Volume inicial, final, densidade e grau de empacotamento.....	42
Tabela 16 – Floabilidade da pasta produzida com os diferentes modelos de empacotamento.....	49
Tabela 17 – Densidade cozida da pasta produzida com os diferentes modelos de empacotamento.....	52

SUMÁRIO

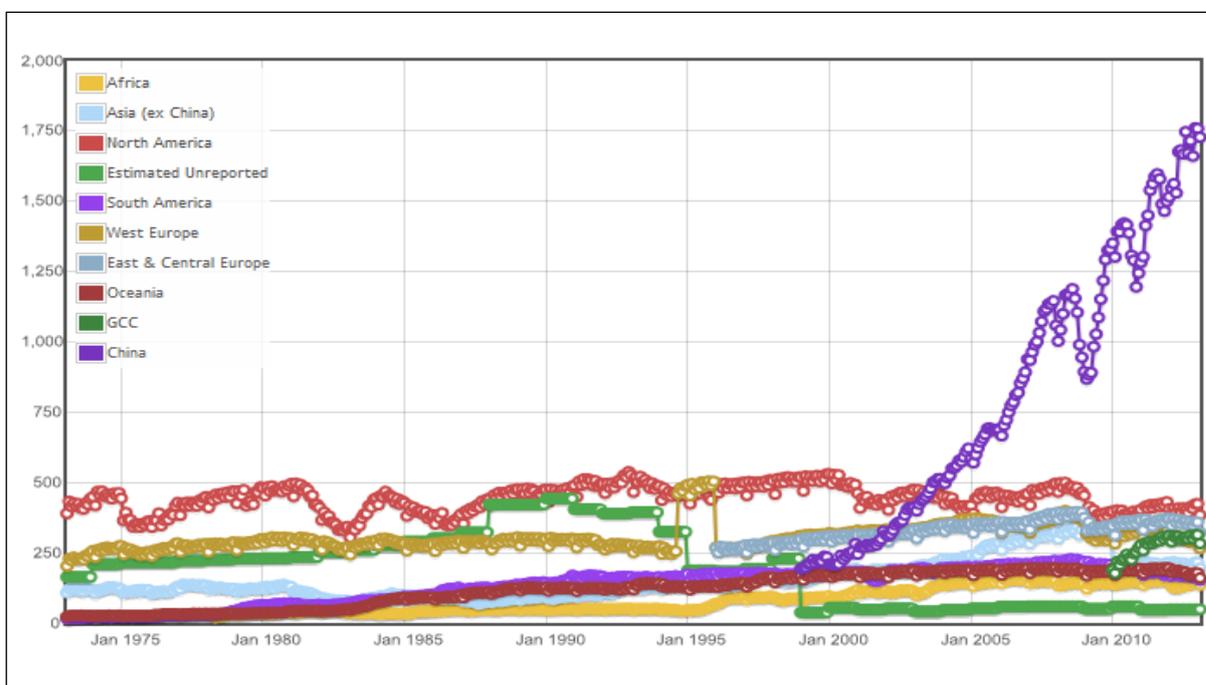
1	INTRODUÇÃO.....	10
2	DESENVOLVIMENTO.....	13
2.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1.1	Produção dos anodos Soderberg (FISHER, 1995).....	13
2.1.2	Gerenciamento de matéria prima (FISHER, 1995).....	14
2.1.3	Preparação do agregado seco (FISHER, 1995)	15
2.1.4	Pré-aquecimento, mistura e extrusão (FISHER, 1995).....	16
2.1.5	Influência da distribuição granulométrica nas propriedades da pasta ...	21
2.1.6	Modelos de empacotamento de partículas	24
2.1.6.1	Modelo de Andreasen.....	24
2.1.6.2	Modelo de Alfred.....	25
2.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS	26
2.2.1	Tipos de dados	26
2.2.2	Combinação de dados para análise estatística	27
3	MATERIAIS	28
4	MÉTODO.....	28
4.1	DESCRIÇÃO DO MÉTODO	31
4.1.1	Etapa 1	31
4.1.2	Etapa 2	32
4.1.3	Etapa 3	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	ETAPA 1	35
5.2	ETAPA 2.....	39
5.2.1	Andreasen	39
5.2.2	Alfred	41
5.2.3	Formulação padrão.....	42
5.3	ETAPA 3.....	49
6	CONCLUSÕES.....	61
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

O Alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, após o oxigênio e silício. Devido à sua reatividade, o alumínio nunca é encontrado na sua forma metálica, sendo comumente encontrado em minerais como os aluminatos e silicatos.

Seu processo de produção foi descoberto em 1886, com uma diferença de semanas por Hall, nos Estados Unidos, e Heróult, na França, e patenteado utilizando o mesmo processo de reduzir a alumina eletroliticamente em um banho de criolita fundido (basicamente Na_3AlF_6). Ao longo dos anos, o consumo deste metal cresceu significativamente, de aproximadamente 6.000 ton em 1900 para 45.207.000 ton em 2012, de acordo com o Instituto Internacional do Alumínio (INTERNATIONAL ALUMINUM INSTITUTE, 2013). Na Figura 1, pode-se observar a evolução da produção de alumínio primário no mundo nos últimos 38 anos divididos por continente.

Figura 1 - Produção mundial de alumínio (INTERNATIONAL ALUMINUM INSTITUTE, 2013).



As principais matérias primas e respectivas proporções destas, necessárias no processo Hall-Hérout para produzir uma tonelada de alumínio são

aproximadamente 5 toneladas de bauxita para produzir 2 toneladas de alumina (Al_2O_3), meia tonelada de anodo e 14 MWh de energia elétrica. Portanto, o processo pode ser dividido nas seguintes etapas (FISHER, 1995):

- Mineração da Bauxita:

Existem grandes reservas de bauxita no mundo suficientes para abastecer, utilizando as taxas atuais de produção, pelo menos mais 200 anos de produção do alumínio. As maiores reservas de bauxita estão localizadas na África, América do Sul e Austrália.

- Produção da Alumina:

Através do processo “Bayer”, o óxido de alumina contido na bauxita é quimicamente separado de outros componentes, tais como óxido de ferro e silicatos, entre outros.

- Redução do Alumínio:

A produção do alumínio é um processo eletroquímico, onde o óxido de alumínio (Al_2O_3) é dissolvido em criolita fundida formada por sais de fluoreto a uma temperatura entre 940 – 960°C. Uma corrente de 100 a 400 kA é aplicada diretamente no anodo para eletrolisar a alumina fundida, reagindo-a com o carbono fornecido pelo anodo, reduzindo a alumina a alumínio e gás carbônico, de acordo com a seguinte equação:



O alumínio líquido é extraído da cuba para grandes cadinhos e transportado para o lingotamento onde é transformado em lingotes ou tarugos, ou vendido como metal líquido. Existem dois tipos de tecnologia de produção de alumínio: Soderberg (Figura 2) e Prebaked (Figura 3).

Em ambos os casos, a “célula eletrolítica” consiste em uma carcaça de aço envolvendo um catodo de carbono com alumínio fundido no fundo da célula, o eletrólito fundido, e a camada de alumina no topo.

Atualmente, as novas reduções estão sendo construídas utilizando a tecnologia Prebaked, isto é, os anodos são cozidos em um forno separado antes de colocá-lo na cuba, por motivos ambientais e financeiros (maior produção com menor consumo de energia).

No caso de Poços de Caldas, a tecnologia é a Soderberg, onde se aproveita o calor da própria cuba para cozer a pasta anódica e formar o anodo.

Figura 2 - Cuba Eletrolítica Soderberg (ENERGY SOLUTIONS CENTER INC.).

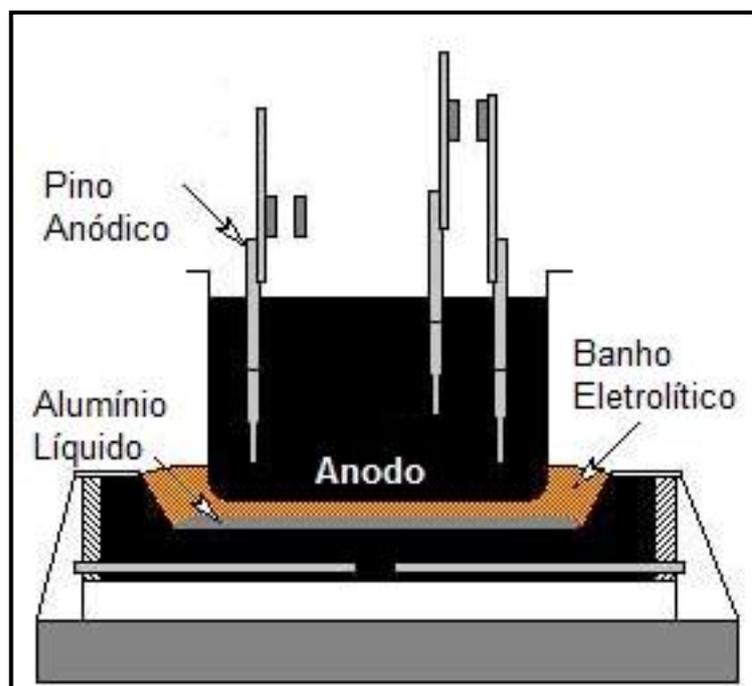
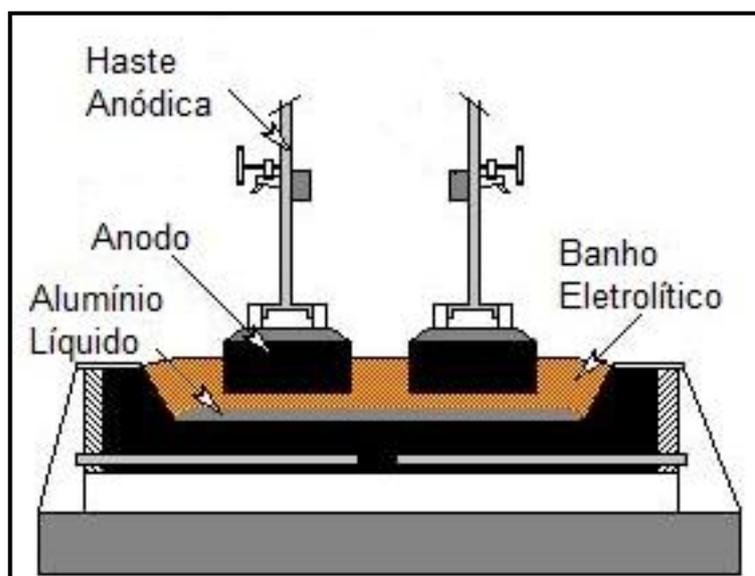


Figura 3 - Cuba Eletrolítica Prebaked (ENERGY SOLUTIONS CENTER INC.).



Independentemente da tecnologia aplicada, os anodos são formulados com materiais semelhantes e submetidos às mesmas situações, salvo pelas particularidades proporcionais de cada tecnologia. Os ingredientes utilizados na

formulação dos anodos são coque de petróleo e piche de alcatrão. Na pirólise, o piche rigidamente cola as partículas de coque formando um bloco denominado anodo.

Conforme mencionado anteriormente, a tecnologia Soderberg utiliza o calor gerado na célula eletrolítica para carbonizar o piche ligado ao composto de coque para formar o anodo.

As duas principais vantagens do anodo Soderberg, quando comparados com o anodo Prebaked, são um investimento de capital substancialmente inferior e o fato de que o fornecimento contínuo de pasta minimiza os distúrbios causados pela troca de anodo. Pesando contra estas vantagens está a qualidade inferior da pasta, que resulta no maior consumo de anodo, e outros aspectos ambientais. A temperatura de pirólise do piche, em torno de 950°C, combinada com uma baixa compactação da pasta decorrente exclusivamente da força exercida pelo próprio peso do anodo, e um cozimento submetido a todos os problemas operacionais e de processo, além da maior concentração de piche na pasta, são os principais pontos que fazem com que a qualidade da pasta seja inferior à Prebaked (FISHER, 1995).

Os principais requisitos de negócio para os anodos de carbono são:

- Alta pureza química;
- Alta condutividade elétrica (baixa resistividade);
- Alta resistência ao choque térmico;
- Elevada homogeneidade e resistência mecânica;
- Baixa reatividade ao dióxido de carbono (CO₂) e ao ar.

Com o consumo do anodo, qualquer impureza presente pode potencialmente contaminar o metal (FISHER, 1995).

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1.1 Produção dos anodos Soderberg (FISHER, 1995)

A produção dos anodos Soderberg pode ser compreendida por meio das seguintes etapas:

- Gerenciamento de matéria prima;
- Preparação do agregado seco;

- Pré-aquecimento e mistura;
- Extrusão e resfriamento da pasta.

O coque de petróleo calcinado é produzido a partir da fração residual do petróleo (ou óleo cru) que passa por um processo de moagem, e em seguida é tratado termicamente num processo chamado calcinação. As condições do processo de calcinação incluindo tempo, temperatura, pressão e taxa de reciclagem, são importantes parâmetros de processo e determinantes para a porosidade final do material; os teores de contaminantes são determinados pela matriz do petróleo, e não são afetadas pelo processo de manufatura do coque calcinado.

O coque recebido e o material reciclado (anodo cozido ou verde) são moídos, classificados em frações pré-determinadas e dosados em conjunto para formar o agregado seco. Este é, então, pré-aquecido para uma temperatura entre 110 e 190°C, e misturado com 25 a 35% de piche a uma temperatura de 160 a 200°C. O resultado desta mistura é a “pasta verde”, que é extrudada para receber o formato de “briquete” e resfriada. O formato de briquete se faz necessário para que seja adicionado ao topo das cubas através de uma rosca transportadora em um veículo especial.

2.1.2 Gerenciamento de matéria prima (FISHER, 1995)

Coque e piche são necessários em larga escala para a produção da pasta verde. O coque de petróleo é tipicamente armazenado em silos com capacidade de pelo menos 2 dias de produção/consumo, dependendo da localização da planta em comparação com a planta de fornecimento e os riscos no transporte envolvido. O coque de petróleo tem tamanho de grão de 0,8 mm até 25 mm dependendo da fonte de material. O produtor de anodo especifica certa quantidade (ou percentual) de material grosso (para formar a fração grossa) visto que o material pode ser moído conforme necessário, para atingir as necessidades granulométricas das outras frações.

Já o piche sólido (importado) é normalmente armazenado em “big bags” (aproximadamente 1 ton) para posteriormente ser derretido e transportado até a planta de produção de anodo, naqueles casos onde o derretimento de piche é realizado externamente. O piche líquido (nacional) é transportado do fornecedor para a planta em caminhões especiais com capacidade de armazenamento médio

de 30 toneladas. O material é mantido fundido em tanques isolados a uma temperatura de 180 a 230°C. Quanto menor o tempo de armazenamento do piche, menor o tratamento térmico fornecido a este material e, conseqüentemente, menor a alteração na sua estrutura/qualidade inicial.

2.1.3 Preparação do agregado seco (FISHER, 1995)

O coque recebido e o material reciclado (anodo verde ou cozido) são dimensionados para tamanhos pré-determinados através da moagem e classificação, onde a moagem é um mecanismo em que se aplica uma força com o objetivo de reduzir o tamanho de uma partícula.

O primeiro estágio do processo de moagem reduz materiais residuais (extremamente grossos; superiores a 13 mm) para tamanhos manejáveis, retornando-os para o ciclo de peneiramento. Tanto o moinho de mandíbula quanto o moinho de martelo pode ser utilizado neste estágio. O segundo estágio ocorre após o peneiramento e armazenamento do material em seus respectivos tanques. O material de transbordo destes tanques pode ser enviado novamente para o início do processo passando novamente pelo primeiro estágio de moagem ou ser enviado para um terceiro estágio que compreende a produção do material fino.

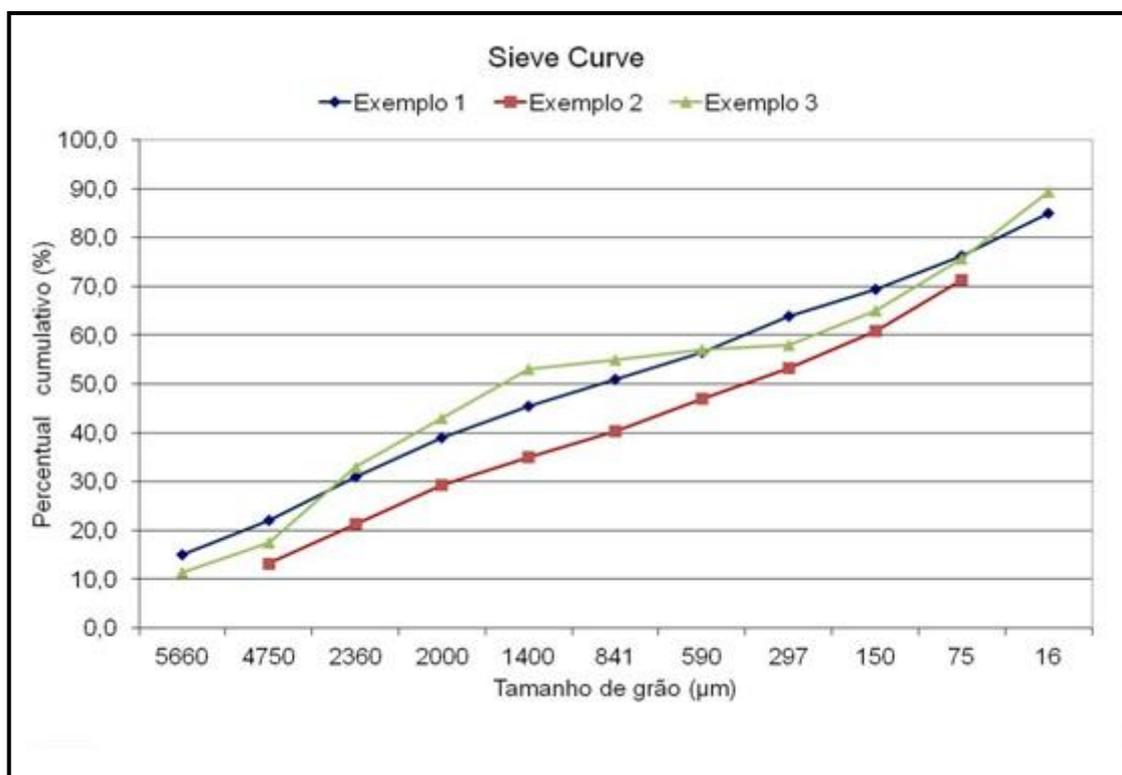
O mix de material carbonáceo é dividido em diferentes frações através das peneiras vibratórias tradicionais ou de métodos de classificação modernos. A fração mais fina (menor que 0,15 mm) é formada com o produto do moinho de bolas e uma pequena adição de pó proveniente do coletor de pó da fábrica (dosagem estabelecida com base na geração, ou seja, quanto maior a geração, maior a dosagem). A alimentação do moinho de bolas provém do material de transbordo dos tanques de material grosso e/ou intermediário. Sendo que é preferível retornar o material grosso para o primeiro estágio da moagem e o material intermediário para o tanque de alimentação do moinho de bolas, devido à diferença de friabilidade destes materiais. O material que irá alimentá-lo deverá ser moído e classificado para um tamanho consistente para evitar variações no produto do moinho. Seu produto recebe a dosagem de material proveniente do coletor de pó, passa por um aeroclassificador onde o material grosso retorna para o moinho, e o material suficientemente fino (passante no aeroclassificador) é chamado de produto de fração fina.

A pesagem ou dosagem pode ser contínua ou descontínua, dependendo do sistema de preparação da pasta.

A abordagem tradicional é obtida quando o agregado seco é preparado para atingir uma linha de distribuição granulométrica pré-determinada (normalmente uma relação linear entre o logaritmo do tamanho de partícula e o percentual cumulativo) usando de 3 a 8 frações, denominada Curva S (Sieve Curve). Para o cálculo da relação entre as frações e a abertura da malha da peneira leva-se em consideração a distribuição granulométrica natural do coque fornecido e a razão entre as frações que resulte em uma curva cumulativa mais linear possível.

A Figura 4 ilustra diferentes distribuições granulométricas adotadas por fábricas de pasta, de acordo com esta abordagem. É possível observar que algumas distribuições apresentam a característica visual de “S”; outras são mais lineares.

Figura 4 - Exemplos de distribuição granulométrica seguindo a abordagem tradicional da Curva S, obtidas na indústria do alumínio.



2.1.4 Pré-aquecimento, mistura e extrusão (FISHER, 1995)

O agregado seco já pesado é pré-aquecido antes de iniciar a mistura. O pré-aquecimento pode ocorrer em um equipamento separado dedicado apenas para

este fim (e também para a pesagem) ou dentro do próprio misturador antes da adição do piche.

Existem essencialmente dois tipos de equipamentos de pré-aquecimento disponíveis no mercado:

- Pré-aquecedores elétricos de batelada que passam corrente alternadas através do agregado;
- Trocador de calor convencional contínuo que aquece o coque pela troca de calor durante o transporte em uma rosca aquecida com óleo térmico.

O pré-aquecimento do coque a temperaturas inferiores à temperatura de amolecimento do piche pode causar uma solidificação parcial de piche na superfície do grão. Partículas maiores requerem um maior tempo de pré-aquecimento do que as menores partículas quando aquecidas através da troca do calor em um meio aquecido com óleo térmico.

Existem dois tipos de misturadores:

- Batelada
- Contínuo

Normalmente a temperatura de mistura é de 50 a 80°C acima da temperatura de amolecimento do piche para garantir que o piche irá cobrir e impregnar as partículas de coque. O objetivo de misturar a pasta é obter uma mistura homogênea do coque com o piche. O tempo de mistura deve ser suficiente para atingir a uniformidade da pasta e é dependente do processo e do equipamento. A mistura inadequada reduz a qualidade do anodo devido à distribuição desigual do piche através do agregado seco deixando algumas regiões deficientes de piche e outras com excesso deste.

a) Misturador Contínuo (*kneader*)

Este sistema mistura a pasta através do movimento relativo do eixo que a empurra, e requer um pré-aquecedor contínuo, para que seja possível fornecer esta matéria-prima continuamente, de acordo com sua produtividade.

Vantagens: mistura mais eficiente e efetiva; baixo tempo de residência da pasta resultando numa alta produtividade; processo de mistura flexível; para a indústria com tecnologia Prebaked, há o fornecimento contínuo de pasta para a etapa de formação dos blocos anódicos.

Desvantagens: alto consumo de energia; alta demanda de manutenção (especialmente pelo desgaste devido ao forte atrito com a pasta).

b) Misturador Batelada

Existem dois modelos disponíveis de misturador tipo batelada: misturador *sigma blade* e o misturador intensivo. Eles se diferenciam pelo desenho do rotor e pelo mecanismo de trabalho. Em alguns sistemas de mistura em batelada, o pré-aquecimento ocorre dentro do misturador, antes da mistura do agregado seco com o piche. O tempo total do ciclo de pré-aquecimento e mistura pode levar mais de uma hora dependendo do equipamento.

Vantagens: manutenção barata e simples; várias unidades de mistura permitem a continuidade operacional mesmo quando uma das unidades encontra-se parada para manutenção.

Desvantagens: requer várias unidades de produção devido ao longo tempo de mistura; elevado tempo de residência da pasta; limitações em flexibilidade, especialmente relacionado aos níveis de temperatura.

Após a produção da pasta, esta é descarregada dentro de uma caixa que, através de uma rosca transportadora sem fim, irá pressionar a pasta a passar por alguns orifícios de tamanho pré-determinado (extrusão). Após a passagem por este orifício a pasta é acomodada em uma correia transportadora, na forma de um vergalhão, o qual é cortado com um rolo cortador, que gira na mesma velocidade da correia, e resfriado em um banho de água. Este processo faz-se necessário para permitir a adição da pasta na forma de briquetes utilizando veículos adaptados para esta atividade.

O ciclo de adição dos briquetes na Sala de Cubas é de 48 horas e deve ser realizado entre 32 e 12 horas antes da sacagem para permitir que o briquete encontre-se derretido (plástico) no momento desta atividade.

As formulações são testadas e comparadas entre si de acordo com os seguintes critérios:

- Floabilidade:

A floabilidade da pasta é considerada uma medida indireta da capacidade da pasta de fluir no topo da cuba eletrolítica; ou seja, deformar-se quando submetida a uma dada temperatura. Este teste é realizado com o objetivo de comparar os resultados entre as formulações testadas, pois aquelas que apresentarem resultados de floabilidade superiores à pasta padrão, poderão ser produzidas com teores

inferiores de piche, de forma a apresentar os mesmos resultados de floabilidade. A redução do teor de piche é interessante do ponto de vista de propriedade, pois este contribui negativamente para a qualidade final da pasta, devido ao elevado teor de materiais voláteis quando comparado ao coque de petróleo (o piche de alcatrão apresenta material volátil superior a 50%, enquanto o coque de petróleo apresenta teor inferior à 1%). Após o cozimento da pasta, o material volátil é despreendido da pasta deixando espaços vazios, que impactarão os resultados de densidade da pasta cozida (BAD) e permeabilidade ao ar (AP). Estas propriedades são descritas nos itens seguintes.

O resultado da floabilidade é obtido expondo um tarugo com diâmetro e altura definidos, retirado durante a extrusão da pasta, no forno de floabilidade a 170°C por 30 min. A razão do diâmetro final pelo inicial multiplicado por 100, é o valor de floabilidade, conforme a equação abaixo.

$$Floabilidade (\%) = \frac{Diâmetro Final (cm)}{Diâmetro Inicial (cm)} * 100 \quad (2)$$

- Densidade Aparente da Pasta Cozida (*Baked Apparent Density* - BAD):

A densidade aparente da pasta cozida afeta diretamente o consumo de anodo necessário para produzir o alumínio, ou seja, é uma das principais variáveis de controle de uma fábrica de pasta, pois seu impacto financeiro é relevante. O impacto no fator de consumo de anodo acontece através do impacto desta variável na permeabilidade ao ar; ou seja, uma densidade mais alta tende a reduzir a permeabilidade ao ar do anodo, pois possui um volume menor de espaços vazios em sua totalidade. Além disso, demonstram indiretamente que a pasta produzida possui uma concentração maior de carbono para a redução da alumina em alumínio. Esta propriedade é influenciada por (SADLER, 1989):

- Seleção de matéria prima
- Distribuição granulométrica do agregado seco
- Otimização de concentração de piche na pasta
- Condições de processamento e mistura da pasta

A relevância destas variáveis no consumo de anodo pode ser estimada a partir da equação (FISCHER, KELLER E PERRUCHOU, 1991):

$$NCC = C + \frac{334}{EC} + 1,2 * (T - 960) - 1,7 * RCO2 + 9,3 * PA + 8 * CT - 1,5 * RAr \quad (3)$$

Onde:

NCC: Consumo de Anodo - Net Carbon Consumption (kg/kg Alumínio)

C: Fator C, constante para cada fábrica de produção de alumínio determinada com base em dados históricos, através de correlações matemáticas.

EC: Eficiência de corrente, parâmetro de controle do processo de produção do alumínio calculado através da razão da produção real da cuba eletrolítica pela produção teórica (%).

T: Temperatura do banho eletrolítico, meio onde ocorre a eletrólise (°C);

RCO2: Reatividade residual ao gás carbônico (%)

PA: Permeabilidade ao Ar (nPm)

CT: Condutividade térmica (W/mK)

RAr: Reatividade residual ao Ar (%)

A densidade aparente de pasta cozida é obtida a partir da razão entre a massa de uma amostra de pasta cozida pelo seu volume, seguindo o método ASTM D5502 – 00 (2010). A amostra é cozida em um forno específico (modelo RDC-165 *Soderberg Baking Furnace* BF12S), seguindo uma rampa de aquecimento e resfriamento de amostra padronizada especificada pelo fornecedor do equipamento.

As amostras cozidas são enviadas ao laboratório da Alcoa em Deschambault/Canadá para análise de resistividade elétrica, permeabilidade ao ar, reatividade ao gás carbônico, reatividade ao ar, entre outras propriedades de pasta cozida.

- Resistividade Elétrica da Pasta:

A resistividade elétrica específica de anodos de carbono é medida com o objetivo de caracterizar o comportamento do anodo durante o processo eletrolítico e dar um indicativo da condição do arranjo estrutural dos átomos de carbono. Idealmente deve ser a mais baixa possível devido à perda de energia térmica associada ao aquecimento gerado pela resistência à passagem da corrente elétrica (SADLER, 1989). A resistividade é altamente influenciada pela estrutura básica do coque de petróleo, densidade do anodo, distribuição de poros e qualidade do

cozimento da pasta. Trincas invisíveis, defeitos e outras falhas podem ser resultantes de problemas de mistura, excesso de umidade na pasta ou choque térmico durante o cozimento da pasta na cuba eletrolítica (HULSE, 2000).

A medição da resistividade elétrica da pasta é feita seguindo o método ASTM D6120 – 97 (2012), com o equipamento modelo RDC 150 – *Specific Electrical Resistance*.

- Permeabilidade ao Ar:

Permeabilidade ao ar é um indicador da facilidade com que um determinado fluido penetra nos poros de um sólido. A permeabilidade de um anodo deve ser minimizada para restringir o transporte de gases oxidantes da superfície reativa para dentro da estrutura do anodo. Poros abertos que geram a permeabilidade estão frequentemente associados à interface entre os grandes grãos do agregado e a matriz do ligante (piche de alcatrão). O aumento da densidade do anodo geralmente reduz a permeabilidade ao ar. A alteração da composição da matriz “ligante-finos” também pode alterar a permeabilidade (SADLER, 1989). Formulações mais finas (particularmente a fração de pó) geralmente resultam em uma menor permeabilidade ao ar.

Conforme detalhado anteriormente, a medição da permeabilidade ao ar é importante para a simulação do consumo de anodo que será realizado ao longo da eletrólise do alumínio.

A medição da permeabilidade ao ar da pasta é feita seguindo o método ASTM C1570 – 03 (2009), com o equipamento modelo RDC 145 – *Air Permeability*.

Os dados de reatividade ao gás carbônico e ao ar foram medidos, porém não serão utilizados na análise desta dissertação por não apresentarem correlação com as mudanças causadas pela formulação do agregado seco. Estes fatores são afetados basicamente pela concentração de contaminantes que dependem da fonte de matéria prima, que neste caso, serão as mesmas para ambos os testes.

2.1.5 Influência da distribuição granulométrica nas propriedades da pasta

O tamanho das partículas que compõem o agregado seco é como a espinha dorsal do anodo, pois influencia seu arranjo estrutural principalmente através da porosidade, resistividade elétrica e resistência mecânica.

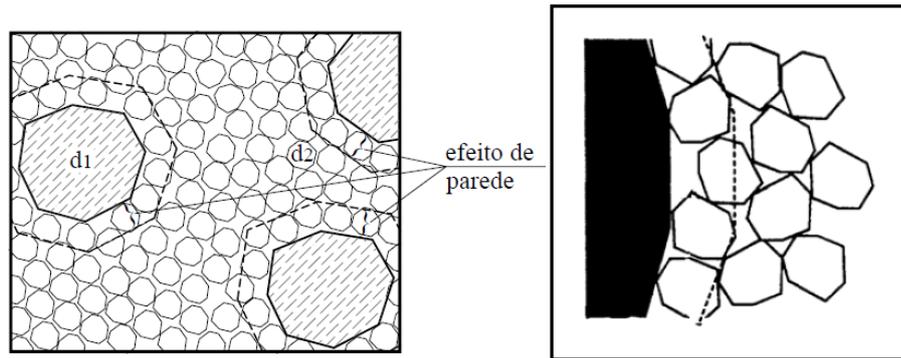
O empacotamento de partículas visa selecionar a proporção e os tamanhos mais adequados das partículas a fim de obter materiais compactos com a densidade controlada, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos pelas partículas menores, cujos vazios sejam novamente por partículas ainda menores e assim sucessivamente.

Quando todas as partículas apresentam o mesmo tamanho (mono tamanho), o volume intersticial mínimo é de 26% do volume total, independente do tamanho das partículas. Para se atingir um empacotamento ótimo, idealmente, devem ter razões entre tamanhos de 100:1; na prática, procura-se trabalhar com razão entre tamanhos de 20:1 e 10:1 (SILVA, SEGADÃES E DEVEZAS, 2004).

Dentre os fatores que influenciam no empacotamento, destacam-se:

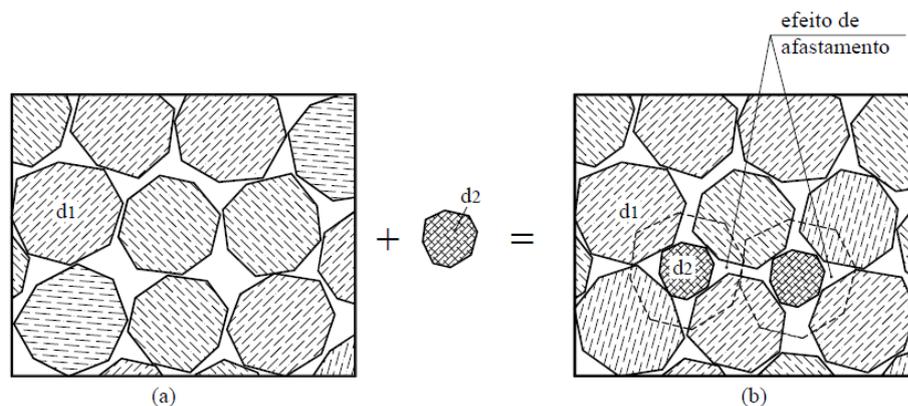
- a) Distribuição granulométrica: Determina o aumento ou não da densidade de empacotamento, através da quantidade de cada classe granulométrica;
- b) Morfologia: Quanto menos esféricas são as partículas, menor será a densidade de empacotamento. A literatura não apresenta regras que definem, quantitativamente, o efeito da morfologia;
- c) Porosidade: As partículas podem possuir porosidade interna fechada (totalmente densas) ou porosidade aberta, para se obter empacotamento com máxima densidade, é necessário utilizar partículas com a menor porosidade possível;
- d) Densidade das partículas: Se na distribuição granulométrica houver grande diferença de densidade entre seus componentes, o processo de compactação deve ser cauteloso para evitar segregações e diferenças de desempenho quanto às propriedades dos materiais;
- e) Efeito Parede (Figura 5): O empacotamento das partículas pequenas nas superfícies das maiores, onde a relação entre os diâmetros efetivos seja tal que permita uma partícula pequena considerar como lisa a superfície de contato da partícula grossa. Para minimizar a perturbação das partículas finas próximas à superfície das grossas, o quociente entre seus diâmetros deve ser de, pelo menos, dez vezes.

Figura 5 - Esquema do efeito parede (SILVA, 2004).



- f) Técnica de Compactação: Mesmo que as partículas estejam distribuídas com o máximo de empacotamento, a técnica de compactação tem que fazer com que as partículas menores ocupem os interstícios entre as maiores, assim o empacotamento será otimizado e a porosidade minimizada.
- g) Efeito de Afastamento (Figura 6): Se um grão menor é inserido em um empacotamento de grãos maiores, mas ele não é tão pequeno que caiba nos interstícios desse empacotamento, ele causa um afastamento entre os grãos maiores.

Figura 6 - Esquema do efeito de afastamento (SILVA, 2004).



Em um estudo sobre a influência da distribuição granulométrica e o empacotamento das partículas em materiais cerâmicos confeccionados com o auxílio de suspensões de sílica, verificou-se que o empacotamento de partículas é favorecido quando a suspensão possui baixa viscosidade. A homogeneidade no empacotamento das partículas é um fator decisivo para as propriedades finais do material cerâmico (NASCIMENTO, 2008).

2.1.6 Modelos de empacotamento de partículas

Dentre os diversos modelos de empacotamento disponíveis em literatura, foram escolhidos os modelos de Andreasen e Alfred, devido à extensa bibliografia disponível comprovando sua aplicação em áreas semelhantes como a indústria asfáltica e refratários (SILVA, SEGADÃES, DEVEZAS, 2004).

2.1.6.1 Modelo de Andreasen

Duas partículas específicas com tamanhos muito diferentes, apresentam condição de similaridade; isto é, a “imagem de granulação” de ambos os ambientes deve ser a mesma, como se fotografias das vizinhanças de cada uma das partículas, quando ampliadas, fossem as mesmas (OLIVEIRA et alli, 2000).

Andreasen achava que a condição de semelhança deveria ser traduzida por uma lei de potências (SILVA, SEGADÃES, DEVEZAS, 2004), de acordo com a equação abaixo:

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D_P}{D_L} \right)^q \quad (4)$$

Onde:

CPFT: Porcentagem acumulada de partículas menores que DP.

DP: Diâmetro da partícula

DL: Diâmetro da maior partícula

q: módulo ou coeficiente da distribuição ou coeficiente de dispersão

Coeficientes próximos de q=0,2 propiciam a maior fluidez para uma determinada distribuição granulométrica (0,1 a 4750 µm) e coeficientes inferiores a 0,2 diminuem a fluidez em concretos (OLIVEIRA et alli, 2000).

Para que o empacotamento seja máximo (0,33<q<0,50), o valor de coeficiente que proporciona melhor densidade de empacotamento é de 0,37 (FUNK E DINGER, 1992). No caso dessa distribuição, o valor máximo de empacotamento ocorre quando o diâmetro da menor partícula é igual a zero, o que, na prática, é inviável; logo, para se maximizar o empacotamento, deve-se minimizar D_S (diâmetro da menor partícula).

A distribuição de Andreasen gera uma linha reta, quando representada graficamente em uma escala log-log, indicando também uma progressão geométrica. Esse modelo não contempla um tamanho mínimo de partícula finito (SILVA, SEGADÃES E DEVEZAS, 2004).

2.1.6.2 Modelo de Alfred

Os modelos de Furnas e Andreasen podem ser considerados duas diferentes formas para expressar uma mesma coisa. O modelo de Alfred combina essas duas expressões, de modo a abordar o conceito do tamanho mínimo de partícula, não abordado pelo modelo de Andreasen.

$$\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{D_P^q - D_S^q}{D_L^q - D_S^q} \right) \quad (5)$$

Onde:

CPFT: Porcentagem acumulada de partículas menores que DP.

Dp: Diâmetro da partícula

Ds: Diâmetro da menor partícula

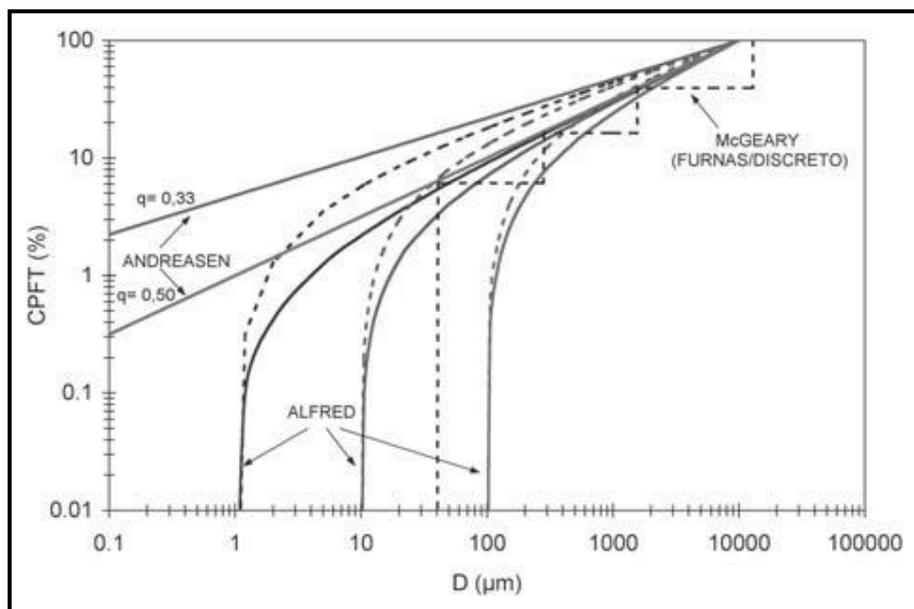
DL: Diâmetro da maior partícula

q: módulo ou coeficiente da distribuição ou coeficiente de dispersão

Comparando-se as densidades obtidas experimentalmente a partir desses modelos, a eficiência de empacotamento resultante das diversas distribuições de máxima densidade é maior para Alfred, seguida pela equação de Andreasen (OLIVEIRA et alli, 2000).

Embora o modelo de Alfred seja conceitualmente mais realístico, não pode ser considerado como um modelo definitivo de empacotamento de partículas. A escolha do modelo de empacotamento mais adequado deve levar em consideração cada processo (ORTEGA et alli, 1997). A equação de Andreasen é um caso particular da equação de Alfred (FUNK E DINGER, 1992), quando o diâmetro mínimo de partícula é igual à zero (Figura 7).

Figura 7 - Representação gráfica dos modelos teóricos (SILVA, SEGADÃES, DEVEZAS, 2004).



2.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

Para correta análise dos dados obtidos ao longo dos testes laboratoriais, fez-se necessário, primeiramente, classificá-lo de acordo com alguns critérios, pois existem diferentes ferramentas estatísticas para cada combinação de dados.

2.2.1 Tipos de dados

As variáveis podem ser qualitativas, aquela que não se consegue medir diretamente, ou quantitativas, aquela que se pode quantificar através de uma medida. As quantitativas ainda podem se subdividir em Discretas, que só podem assumir valores inteiros, ou contínuas que num intervalo qualquer, podem assumir infinitos valores (Figura 8).

Figura 8 – Classificação dos tipos de dados.



2.2.2 Combinação de dados para análise estatística

Existem diferentes ferramentas estatísticas para cada combinação de dados (Tabela 1).

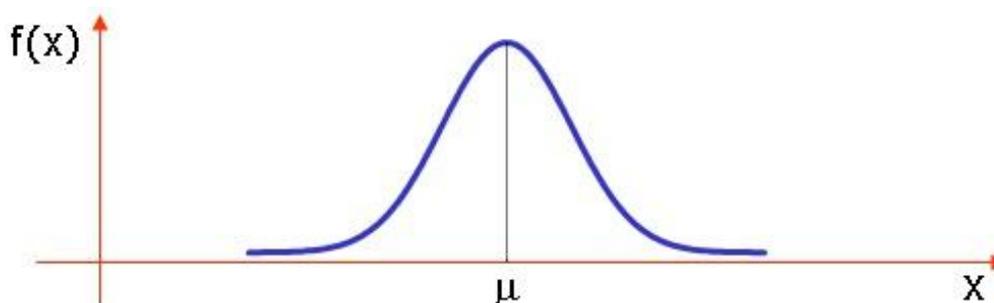
Tabela 1 – Classificação do tipo de teste de hipótese com base na combinação dos dados a serem analisados.

Classificação da Análise Estatística		Dado "Y"	
		Discreta	Contínua
Dado "X"	Discreta	Chi-Quadrada	Regressão Logística
	Contínua	ANOVA Média/Medianas	Regressão Correlação

Os dados a serem analisados são classificados como dados quantitativos contínuos, ou seja, são expressos numericamente e podem ser fracionados. Por combinarem dados discretos (tipo do modelo e respectivo coeficiente de distribuição) a dados contínuos (resultados de densidade e grau de compactação), utilizou-se o modelo de teste de hipótese chamado ANOVA.

O primeiro teste de hipótese realizado foi o teste de normalidade para os dados densidade e grau de empacotamento, com o objetivo de provar que estes dados assumem o modelo de distribuição normal (Figura 9).

Figura 9 – Exemplo de modelo de distribuição de probabilidades normal.



No modelo de distribuição normal representado na Figura 9, a média é representada por μ e, definido um intervalo, a área abaixo do gráfico por ele delimitado equivale à frequência observada dos dados. Essas observações (ou

medidas) possuem a tendência de se concentrarem em torno da média (tendência central) e a se distribuir simetricamente e decrescentemente para os extremos (KIEMELE, SCHMIDT E BERDINE, 1997).

3 MATERIAIS

No desenvolvimento das formulações de agregado seco foi utilizado coque de petróleo calcinado pré-classificado, já armazenado nos tanques de produção da fábrica de Pasta da Alcoa de Poços de Caldas, com o objetivo de tornar o estudo aplicável à realidade operacional da planta.

A distribuição granulométrica do material utilizado no teste encontra-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Distribuição granulométrica das frações de coque de petróleo pré-classificadas.

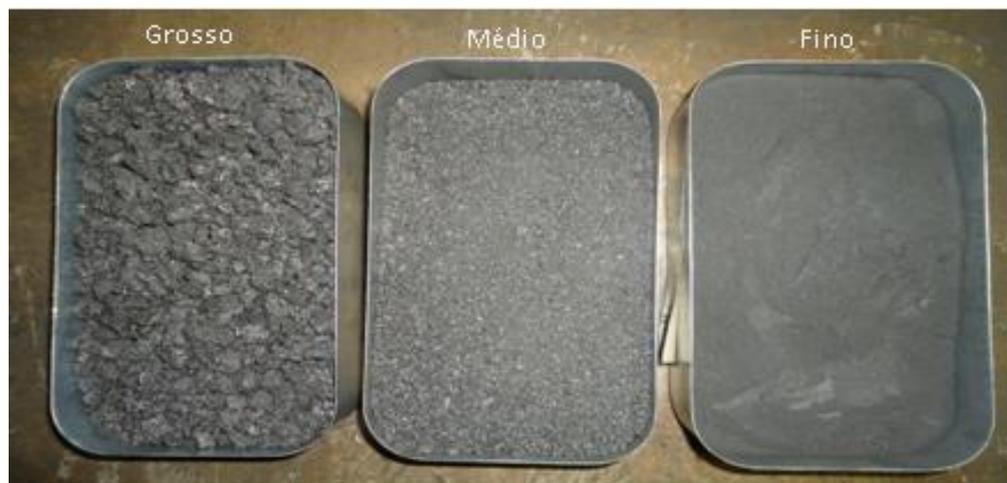
Tyler Equivalente (mesh)	Abertura (mm)	Frações Granulométricas		
		Grosso (%)	Intermediário (%)	Fino (%)
½#	12,67	0,00		
3,5#	5,660	48,76		
4#	4,750	29,64	0,48	
8#	2,360	16,96	18,69	
14#	1,400		33,12	
28#	0,590		18,33	
48#	0,297		16,77	0,26
100#	0,150		8,56	3,16
200#	0,075		3,27	20,66
325#	0,044			22,84
725#	0,016			
Fundo		2,40	0,77	53,09

4 MÉTODO

Com base na distribuição granulométrica destas frações, calculou-se a proporção de cada uma das três frações para os diferentes modelos de empacotamento apresentados anteriormente. Foram preparadas três formulações para cada equação escolhida, e analisadas em duplicata para permitir maior confiabilidade dos resultados obtidos.

A Figura 10 demonstra visualmente a diferença entre as frações granulométricas utilizadas no teste.

Figura 10 - Visualização das três frações de coque de petróleo pré-classificadas.



Para os cálculos das frações foi utilizado o menor tamanho de partícula igual a 0,016 mm. Neste patamar de finura de pó não há classificação por peneira vibratória devido ao efeito torta sob a malha da peneira. Assume-se, então, a correlação do teor de material com 0,016 mm com o valor Blaine.

A unidade Blaine é obtida através do tempo necessário para uma determinada quantidade de ar atravessar uma coluna de material com massa conhecida; ou seja, uma correlação direta com a área superficial da partícula. Esta medida é obtida em um equipamento específico, RDC Blaine, modelo 155 (Figura 11), calibrada através dos padrões primários que possuem finura conhecida confeccionados a partir de coque de petróleo ou o padrão tubo capilar (Figura 12), utilizando o método padrão ASTM C204 - 11.

O padrão de calibração tipo Tubo Capilar consiste em um tubo de vidro com orifício padronizado para passagem de ar sustentado em um cilindro de altura padrão, onde quanto menor o diâmetro do orifício, maior a dificuldade para a passagem do ar e, conseqüentemente, maior o resultado padrão do Blaine.

A determinação da viabilidade da produção de pasta anódica a partir dos modelos de empacotamento foi dividida em três etapas, para maior compreensão:

Etapa 1: baseia-se na classificação, cálculo e avaliação da coerência dos resultados apresentados pelos modelos ao grau de finura de trabalho da fração fina.

Etapa 2: foi determinado o grau de compactação destas frações e a seleção das que seguirão para a terceira etapa.

Etapa 3: consiste na reprodução, em larga escala, das formulações que apresentaram graus de empacotamento mais elevados. A pasta produzida foi analisada e submetida aos testes padrões para validação de sua qualidade e viabilidade de aplicação.

Figura 11 - Equipamento RDC Blaine modelo 155 utilizado para análise de Blaine.



Figura 12 - Padrão Primário para calibração do equipamento de Blaine; Tubo Capilar modelo RDC1155.



Várias normas da ABNT foram adquiridas com o objetivo de seguir uma norma pré-validada; no entanto, não existe atualmente nenhuma que se encaixe a

esse projeto. Sendo assim, criou-se um método padrão para análise laboratorial, o qual é descrito a seguir.

4.1 DESCRIÇÃO DO MÉTODO

4.1.1 Etapa 1

Materiais

- Recipiente para armazenamento do material amostrado
- Balança analítica de precisão modelo Marte UX4200H (máx.: 4200kg, min.: 0,5g, e=0,1g, d=0,01g)
- Quarteador de amostras tipo Jones
- Conjunto de peneiras com as aberturas ½#; 3,5#; 4#; 8#; 14#; 28#; 48#; 100#; 200# e panela, fornecedor Bronzinox
- Vibrador Rotape
- Forno elétrico modelo RDC 185 (Figura 13)

Figura 13 - Forno elétrico modelo RDC 185 utilizado para reduzir a umidade do coque.



Método

A amostra para realização do ensaio é constituída de uma mistura de três diferentes frações de coque de petróleo calcinado, coletadas separadamente na fábrica em seus respectivos tanques através de um amostrador automático. Para o

ensaio em laboratório, coletou-se 10 kg de cada uma das frações para garantir que todos os testes fossem realizados a partir da mesma matriz de coque.

Inicialmente, o material foi mantido no forno a 170°C por 20 min., sendo resfriado à temperatura ambiente antes da pesagem, com a finalidade de eliminar o excesso de óleo e umidade que pudessem afetar o resultado final desta análise. O material foi então submetido a peneiramento (classificação granulométrica) utilizando-se um Vibrador Rotape, com temporizador ajustado para 30 minutos e o reostato em 46,5 mm/s. Após a finalização do peneiramento, obteve-se o percentual mássico retido em cada peneira individual e o percentual cumulativo.

Os resultados referentes aos cálculos para todos os valores de q encontram-se disponíveis nas Tabelas 3 e 4 do item Resultados e o detalhamento dos cálculos descritos no Apêndice 1.

Com base nas formulações obtidas utilizando-se diferentes valores de q , foram selecionadas aquelas que mais se adequaram à realidade da planta, e para posterior comparação, os valores máximo e mínimo de q , respectivamente 0,30 e 0,50 (baseado nas teorias de empacotamento), além do valor estabelecido por Funk e Dinger (1992) de 0,37, considerado pelos autores como o ideal (Tabela 5 do item dos Resultados).

4.1.2 Etapa 2

Materiais

- Recipiente para armazenamento do material amostrado
- Balança analítica de precisão modelo Marte UX4200H (máx.: 4200 kg, min.: 0,5 g, $e = 0,1$ g, $d = 0,01$ g)
- Recipiente para homogeneização do material com tampa (Figura 14a)
- Funil
- Proveta marca Nalgon, TC/TD, 20 °C, capacidade de 1000 ml, indicada na Figura 14b.

Figura 14 – Materiais utilizados no teste. A) Recipiente de homogeneização do material; B) Proveta utilizada na análise do grau de empacotamento.



Métodos

Para cada um dos testes foram utilizadas 600g de amostra, previamente pesada em balança analítica sendo, a seguir, despejados com o auxílio do funil, no recipiente para homogeneização. As proporções utilizadas de cada material constituinte da amostra estão descritas na Tabela 6 do item Resultados.

Após homogeneização, o produto foi despejado lentamente, com o auxílio do funil na proveta, para minimizar a pulverização das partículas mais finas. O volume inicial foi registrado.

Para que o material sofresse compactação natural, sem que as frações se separassem pela diferença de densidade entre elas, fez-se o batimento da proveta através de quedas a uma altura fixa de 20 cm até que o volume final fosse constante, registrando-se o volume final. Após a compactação, material foi colocado novamente no recipiente de homogeneização, repetindo-se novamente as duas etapas anteriores para obter resultados em triplicata.

O cálculo para determinação do grau de compactação e a densidade da formulação seguiram as equações descritas abaixo.

$$\text{Grau de Compactação (\%)} = \frac{\text{Volume Final (ml)}}{\text{Volume Inicial (ml)}} * 100 \quad (6)$$

$$\text{Densidade da Formulação} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) = \frac{\text{Massa total (g)}}{\text{Volume Final (ml)}} \quad (7)$$

4.1.3 Etapa 3

Materiais

- Estrutura física da fábrica de pasta de Poços de Caldas, incluindo:
 - Peneira vibratória
 - Moinho de Martelo
 - Moinho de Bolas
 - Pré-aquecedores elétricos com célula de carga para pesagem do agregado seco
 - Balança de Piche
 - Misturadores tipo batelada com duplo sigma blade
 - Extrusores
- Pá
- Moldes para análise de floabilidade e densidade de pasta verde
- Pote de aço inox para cozimento de amostra
- Prensa hidráulica
- Forno de cozimento de amostra, modelo RDC-165 Soderberg Baking Furnace BF12S

Métodos

As formulações com maior grau de empacotamento (Etapa 2) foram testadas em larga escala para verificação da coerência das informações teóricas com as empíricas.

O número de bateladas produzidas para cada modelo de empacotamento adotado foi de 4 misturas, sendo que a primeira será descartada para que não exista contaminação entre as diferentes formulações. A massa por batelada padrão da fábrica é de 3,6 ton.

Na realização de um teste em escala industrial, é impossível eliminar todas as fontes de variação inerentes ao processo. Desta forma, alguns itens operacionais são fixos como premissas para realização do mesmo, com o objetivo de reduzir as interferências externas que possam interferir no processo de tomada de decisão durante a análise dos dados. Estas premissas encontram-se descritas a seguir.

Premissas:

- Misturador Fixo; ou seja, os testes serão realizados em um único misturador
- Mesmo fornecedor de coque e piche para todas as formulações
- Todos os parâmetros de produção serão mantidos com exceção da formulação do agregado seco. Sendo eles:
 - Blaine (finura do agregado fino)
 - Tempo de pré-aquecimento do coque
 - Temperatura do óleo térmico
 - Tempo de início de exaustão do misturador
 - Tempo total de mistura
 - Concentração de piche
 - Tamanho da batelada
 - Tempo de limpeza, redução e corte na pesagem das frações através de suas respectivas roscas

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ETAPA 1

Nas Tabela 3 e 4 encontram-se os resultados dos cálculos para valores de coeficiente da distribuição, “q”, que oscilam de 0,2 a 0,6. Os valores referentes ao Blaine não podem ser divulgados por ser obtido através de uma equação patente Alcoa mantida em sigilo.

Nestas tabelas são adotados alguns símbolos para identificação das colunas, como pode ser visto a seguir:

G: Concentração da Fração Grossa

I: Concentração da Fração Intermediária

F': Concentração da Fração Fina até 325 mesh

F'': Concentração da Fração Fina de 325 a 725 mesh

F: Concentração da Fração Fina total

Tabela 3 - Percentual das frações grossa, média e fina obtida variando-se o coeficiente da distribuição para o Modelo de Empacotamento de Andreasen.

q	Grosso (%)		Intermediário (%)		Fino (%)			
	CPFT	G	CPFT	I	CPFT	F'	F''	F
0,20	85,12	14,88	64,46	20,66	35,75	28,71	35,75	64,46
0,21	84,43	15,57	63,06	21,37	33,96	29,10	33,96	63,06
0,22	83,75	16,25	61,69	22,06	32,26	29,43	32,26	61,69
0,23	83,08	16,92	60,35	22,73	30,64	29,71	30,64	60,35
0,24	82,42	17,58	59,04	23,38	29,10	29,94	29,10	59,04
0,25	81,75	18,25	57,76	24,00	27,64	30,11	27,64	57,76
0,26	81,10	18,90	56,50	24,59	26,26	30,24	26,26	56,50
0,27	80,45	19,55	55,28	25,17	24,94	30,33	24,94	55,28
0,28	79,80	20,20	54,08	25,73	23,69	30,38	23,69	54,08
0,29	79,16	20,84	52,90	26,26	22,50	30,40	22,50	52,90
0,30	78,53	21,47	51,75	26,77	21,38	30,38	21,38	51,75
0,31	77,90	22,10	50,63	27,27	20,30	30,32	20,30	50,63
0,32	77,27	22,73	49,53	27,74	19,29	30,24	19,29	49,53
0,33	76,65	23,35	48,45	28,20	18,32	30,13	18,32	48,45
0,34	76,03	23,97	47,40	28,63	17,40	30,00	17,40	47,40
0,35	75,42	24,58	46,37	29,05	16,53	29,84	16,53	46,37
0,36	74,82	25,18	45,36	29,45	15,70	29,66	15,70	45,36
0,37	74,22	25,78	44,38	29,84	14,91	29,47	14,91	44,38
0,38	73,62	26,38	43,42	30,21	14,17	29,25	14,17	43,42
0,39	73,03	26,97	42,47	30,56	13,46	29,02	13,46	42,47
0,40	72,45	27,55	41,55	30,90	12,78	28,77	12,78	41,55
0,41	71,86	28,14	40,65	31,22	12,14	28,51	12,14	40,65
0,42	71,29	28,71	39,77	31,52	11,53	28,23	11,53	39,77
0,43	70,72	29,28	38,90	31,81	10,95	27,95	10,95	38,90
0,44	70,15	29,85	38,06	32,09	10,40	27,65	10,40	38,06
0,45	69,59	30,41	37,23	32,35	9,88	27,35	9,88	37,23
0,46	69,03	30,97	36,42	32,60	9,39	27,03	9,39	36,42
0,47	68,47	31,53	35,63	32,84	8,92	26,71	8,92	35,63
0,48	67,92	32,08	34,86	33,07	8,47	26,39	8,47	34,86
0,49	67,38	32,62	34,10	33,28	8,05	26,05	8,05	34,10
0,50	66,84	33,16	33,36	33,48	7,64	25,72	7,64	33,36
0,51	66,30	33,70	32,64	33,67	7,26	25,38	7,26	32,64
0,52	65,77	34,23	31,93	33,84	6,90	25,03	6,90	31,93
0,53	65,24	34,76	31,23	34,01	6,55	24,68	6,55	31,23
0,54	64,72	35,28	30,55	34,16	6,22	24,33	6,22	30,55
0,55	64,20	35,80	29,89	34,31	5,91	23,98	5,91	29,89
0,56	63,68	36,32	29,24	34,44	5,61	23,63	5,61	29,24
0,57	63,17	36,83	28,61	34,56	5,33	23,28	5,33	28,61
0,58	62,66	37,34	27,99	34,68	5,06	22,92	5,06	27,99
0,59	62,16	37,84	27,38	34,78	4,81	22,57	4,81	27,38
0,60	61,66	38,34	26,78	34,88	4,57	22,21	4,57	26,78

Tabela 4 - Percentual das frações grossa, média e fina obtida variando-se o coeficiente da distribuição para o Modelo de Empacotamento de Alfred.

q	Grosso (%)		Intermediário (%)		Fino (%)			
	CPFT	G	CPFT	I	CPFT	F'	F''	F
0,20	78,04	21,96	47,56	30,47	5,21	42,36	5,21	47,56
0,21	77,62	22,38	46,89	30,73	5,05	41,84	5,05	46,89
0,22	77,19	22,81	46,22	30,98	4,89	41,32	4,89	46,22
0,23	76,77	23,23	45,55	31,22	4,74	40,80	4,74	45,55
0,24	76,34	23,66	44,88	31,46	4,59	40,29	4,59	44,88
0,25	75,90	24,10	44,22	31,69	4,45	39,77	4,45	44,22
0,26	75,47	24,53	43,56	31,92	4,31	39,25	4,31	43,56
0,27	75,04	24,96	42,90	32,14	4,17	38,73	4,17	42,90
0,28	74,60	25,40	42,25	32,35	4,04	38,21	4,04	42,25
0,29	74,16	25,84	41,60	32,56	3,91	37,69	3,91	41,60
0,30	73,72	26,28	40,95	32,77	3,78	37,18	3,78	40,95
0,31	73,28	26,72	40,31	32,96	3,65	36,66	3,65	40,31
0,32	72,83	27,17	39,68	33,16	3,53	36,15	3,53	39,68
0,33	72,39	27,61	39,05	33,34	3,42	35,63	3,42	39,05
0,34	71,94	28,06	38,42	33,52	3,30	35,12	3,30	38,42
0,35	71,50	28,50	37,80	33,70	3,19	34,61	3,19	37,80
0,36	71,05	28,95	37,19	33,86	3,08	34,10	3,08	37,19
0,37	70,60	29,40	36,58	34,03	2,98	33,60	2,98	36,58
0,38	70,15	29,85	35,97	34,18	2,87	33,10	2,87	35,97
0,39	69,70	30,30	35,37	34,33	2,77	32,60	2,77	35,37
0,40	69,25	30,75	34,78	34,47	2,68	32,10	2,68	34,78
0,41	68,80	31,20	34,19	34,61	2,58	31,61	2,58	34,19
0,42	68,35	31,65	33,61	34,74	2,49	31,12	2,49	33,61
0,43	67,90	32,10	33,04	34,87	2,41	30,63	2,41	33,04
0,44	67,45	32,55	32,47	34,99	2,32	30,15	2,32	32,47
0,45	67,00	33,00	31,90	35,10	2,24	29,67	2,24	31,90
0,46	66,55	33,45	31,35	35,21	2,16	29,19	2,16	31,35
0,47	66,11	33,89	30,80	35,31	2,08	28,72	2,08	30,80
0,48	65,66	34,34	30,25	35,40	2,00	28,25	2,00	30,25
0,49	65,21	34,79	29,72	35,49	1,93	27,79	1,93	29,72
0,50	64,76	35,24	29,19	35,57	1,86	27,33	1,86	29,19
0,51	64,31	35,69	28,66	35,65	1,79	26,87	1,79	28,66
0,52	63,87	36,13	28,15	35,72	1,72	26,42	1,72	28,15
0,53	63,42	36,58	27,63	35,79	1,66	25,97	1,66	27,63
0,54	62,98	37,02	27,13	35,85	1,60	25,53	1,60	27,13
0,55	62,53	37,47	26,63	35,90	1,54	25,10	1,54	26,63
0,56	62,09	37,91	26,14	35,95	1,48	24,66	1,48	26,14
0,57	61,65	38,35	25,66	35,99	1,42	24,24	1,42	25,66
0,58	61,21	38,79	25,18	36,03	1,37	23,81	1,37	25,18
0,59	60,77	39,23	24,71	36,06	1,32	23,40	1,32	24,71
0,60	60,34	39,66	24,25	36,09	1,27	22,98	1,27	24,25

Levando em consideração a coerência entre os valores de Blaine teóricos e os praticados na planta, e o objetivo da dissertação em avaliar a aplicabilidade destes modelos à indústria do alumínio, algumas formulações foram escolhidas (Tabela 5); ou seja, foram submetidas à segunda etapa valores intermediários e extremos da constante de coeficiente da distribuição “q” para ambos os modelos de empacotamento e duas formulações que atingiram níveis semelhantes de finura de fino. Para que fosse possível compará-los à formulação atualmente utilizada na planta, a formulação padrão também foi submetida à todos os testes.

Tabela 5 - Modelos de empacotamento escolhidos com seus respectivos fatores de coeficiente da distribuição e finura do fino teórico.

Modelo de Empacotamento	Constante “q”	Fração Grossa (%)	Fração Média (%)	Fração Fina (%)
Andreasen	0,52	34,23	33,84	31,93
	0,53	34,76	34,01	31,23
	0,30	21,47	26,77	51,75
	0,37	25,78	29,84	44,38
	0,50	33,16	33,48	33,36
Alfred	0,30	26,28	32,77	40,95
	0,37	29,40	34,03	36,58
	0,50	35,24	35,57	29,19
Padrão	-	G1	M1	F1

A Tabela 6 indica os valores mássicos para os testes laboratoriais.

Tabela 6 - Proporção mássica para cada modelo de empacotamento.

Modelo de Empacotamento	Constante "q"	Fração Grossa (g)	Fração Média (g)	Fração Fina (g)
Andreasen	0,52	205,38	203,04	191,58
	0,53	208,56	204,06	187,38
	0,30	128,82	160,62	310,50
	0,37	154,68	179,04	266,28
	0,50	198,96	200,88	200,16
Alfred	0,30	157,68	196,62	245,70
	0,37	176,40	204,18	219,48
	0,50	211,44	213,42	175,14
Padrão	-	G1	M1	F1

5.2 ETAPA 2

Os dados referentes aos resultados obtidos para as análises laboratoriais estão apresentados separadamente para cada modelo em análise.

5.2.1 Andreasen

Nas Tabelas 7 a 10, encontram-se os volumes iniciais, finais, grau de empacotamento e densidade do pó, respectivamente, obtidos nos ensaios de empacotamento realizados no laboratório de carbono na planta da fábrica de pasta de Poços de Caldas.

Tabela 7 - Volume inicial referente a diferentes níveis de coeficiente da distribuição para o modelo de empacotamento Andreasen.

Volume (ml)	Constante "q"									
	0,52		0,53		0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Análise 1	635	655	645	630	665	630	610	615	635	605
Análise 2	670	650	650	635	670	640	605	580	650	645
Análise 3	665	650	640	640	660	640	630	615	635	620

Para cada valor de q , foram realizadas 3 análises (Análise 1, Análise 2 e Análise 3) em duplicata; R1 refere-se à repetição 1 e R2 à repetição 2. Raciocínio análogo pode ser aplicado aos dados indicados na Tabela 8. Cabe salientar que, apesar das diferenças nos valores de volume inicial utilizando-se um mesmo coeficiente de distribuição “ q ”, a análise do grau de empacotamento (Tabela 9) é feita pela razão entre volume inicial e final.

Tabela 8 - Volume final após o teste de empacotamento.

Volume (ml)	Constante “ q ”									
	0,52		0,53		0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Análise 1	500	525	505	510	540	510	525	515	525	520
Análise 2	520	525	525	510	535	530	520	515	535	525
Análise 3	520	525	520	520	555	530	535	520	535	525

Tabela 9 - Grau de empacotamento.

Grau de Empacotamento (%)	Constante “ q ”									
	0,52		0,53		0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Análise 1	79	80	78	81	81	81	86	84	83	86
Análise 2	78	81	81	80	80	83	86	89	82	81
Análise 3	78	81	81	81	84	83	85	85	84	85

Ao longo das análises laboratoriais, observou-se que algumas formulações que apresentaram menor grau de empacotamento resultaram em densidade do pó elevadas quando comparadas àquelas de maior grau de empacotamento. Sendo assim, além do grau de empacotamento, para uma correta seleção dos resultados mais promissores, foram analisados também os resultados oriundos do cálculo de densidade do pó (Tabela 10).

Tabela 10 - Densidade obtida para cada nível de coeficiente da distribuição.

Densidade (g/cm ³)	Constante "q"									
	0,52		0,53		0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
Análise 1	1,20	1,14	1,19	1,18	1,11	1,18	1,14	1,17	1,14	1,15
Análise 2	1,15	1,14	1,14	1,18	1,12	1,13	1,15	1,17	1,12	1,14
Análise 3	1,15	1,14	1,15	1,15	1,08	1,13	1,12	1,15	1,12	1,14

Cabe salientar ainda que foi adotado procedimento análogo para comparação dos resultados para Andreasen, Alfred e formulação Padrão.

5.2.2 Alfred

As Tabelas 11 a 14 indicam os volumes iniciais, finais, grau de empacotamento e densidade do pó obtido nos ensaios de empacotamento, respectivamente.

Tabela 11 - Volume inicial referente a diferentes níveis do coeficiente da distribuição para o modelo de empacotamento Alfred.

Volume (ml)	Constante "q"					
	0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R1	R2	R1
Análise 1	640	630	650	640	630	650
Análise 2	640	630	635	640	630	635
Análise 3	650	620	640	650	620	640

Tabela 12 - Volume final após o teste de empacotamento.

Volume (ml)	Constante "q"					
	0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R1	R2	R1
Análise 1	500	495	535	530	540	515
Análise 2	510	505	525	515	535	540
Análise 3	505	490	515	520	525	550

Tabela 13 - Grau de empacotamento.

Grau de Empacotamento (%)	Constante "q"					
	0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R1	R2	R1
Análise 1	78	79	82	80	83	82
Análise 2	80	80	83	82	84	82
Análise 3	78	79	81	81	82	84

Tabela 14 - Densidade obtida para cada nível do coeficiente da distribuição.

Densidade (g/cm ³)	Constante "q"					
	0,30		0,37		0,50	
	R1	R2	R1	R1	R2	R1
Análise 1	1,20	1,21	1,12	1,13	1,11	1,17
Análise 2	1,18	1,19	1,14	1,17	1,12	1,11
Análise 3	1,19	1,23	1,17	1,15	1,14	1,09

5.2.3 Formulação padrão

Na Tabela 15 encontram-se os dados de volume inicial, final, densidade e grau de empacotamento para a formulação atualmente utilizada na planta de Poços de Caldas, denominada formulação padrão.

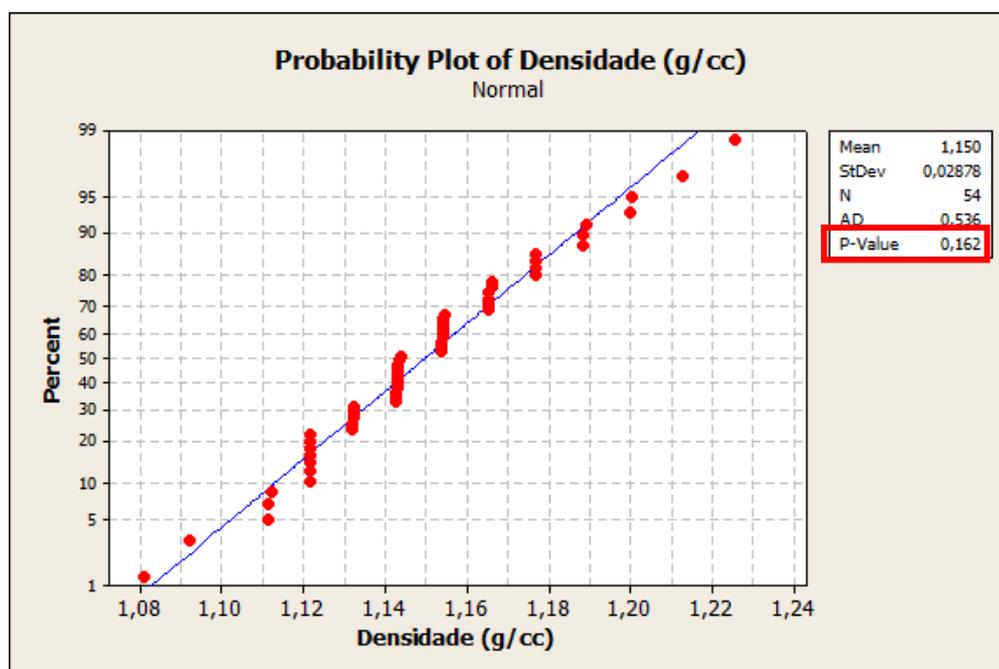
Tabela 15 – Volume inicial, final, densidade e grau de empacotamento.

Análise	Volume Inicial (ml)		Volume Final (ml)		Densidade (g/cm ³)		Grau de Empacotamento (%)	
	R1	R2	R1	R1	R1	R2	R1	R2
Análise 1	630	650	530	525	1,13	1,14	84	81
Análise 2	650	660	530	535	1,13	1,12	82	81
Análise 3	630	620	515	520	1,17	1,15	82	84

As análises dos dados contidos nas tabelas apresentadas anteriormente, bem como a comparação entre os modelos de empacotamento e a formulação, encontram-se a seguir.

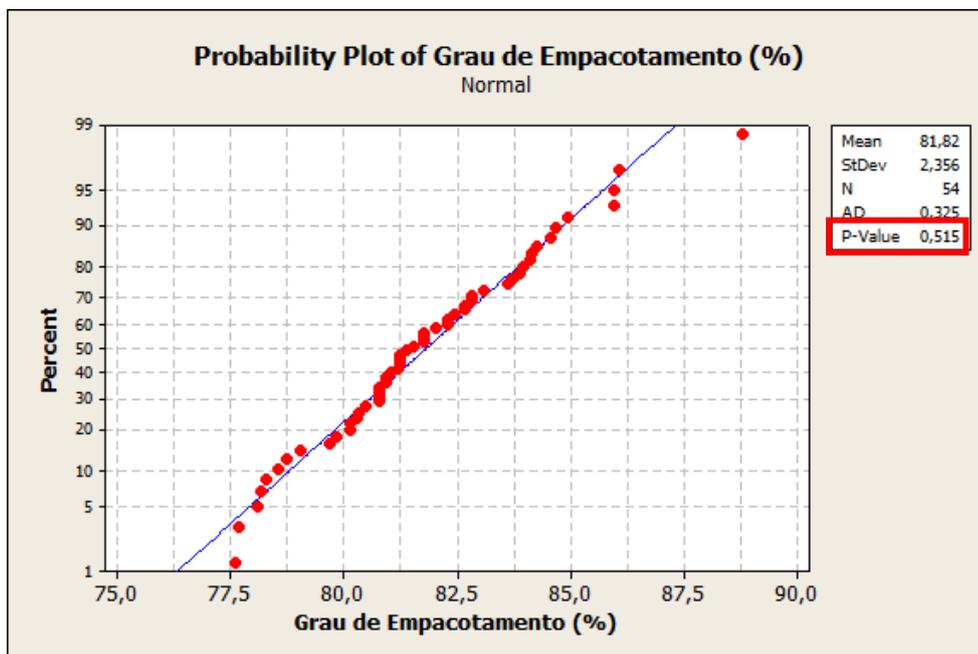
Primeiramente faz-se necessário classificar o tipo de dado que será analisado, conforme descrito no item “análise estatística dos dados”. Desta forma, através da análise estatística ficou evidenciado que, com 5% de significância, os dados apresentam comportamento normal ($p\text{-Value} > 0,05$), como indicado nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 – Teste de normalidade para os dados de densidade utilizando o software Minitab 16.1.



Uma vez comprovado através das Figuras 15 e 16 o comportamento normal dos dados obtidos, deu-se seqüência à análise estatística através do teste de variância de Bartlett para verificar existência de diferença significativa entre as variâncias dos dados dos diferentes modelos de empacotamento. O teste de média ANOVA supõe que, embora diferentes amostras possam ser provenientes de populações com médias diferentes, elas possuem a mesma variância. Desta forma, o teste ANOVA só pode ser conduzido se for comprovado que os dados possuem variâncias estatisticamente iguais (KIEMELE, SCHMIDT E BERDINE, 1997).

Figura 16 – Teste de normalidade para os dados de grau de empacotamento utilizando o software Minitab 16.1.



Após a análise dos dados, pode-se concluir que, com 5% de significância, não há diferença significativa entre as variâncias ($p\text{-Value} > 0,05$) sendo, portanto permitido dar sequência à análise dos dados através do teste de hipótese ANOVA (Figuras 17 e 18).

Figura 17 – Teste de dispersão para os dados de densidade utilizando o software Minitab 16.1.

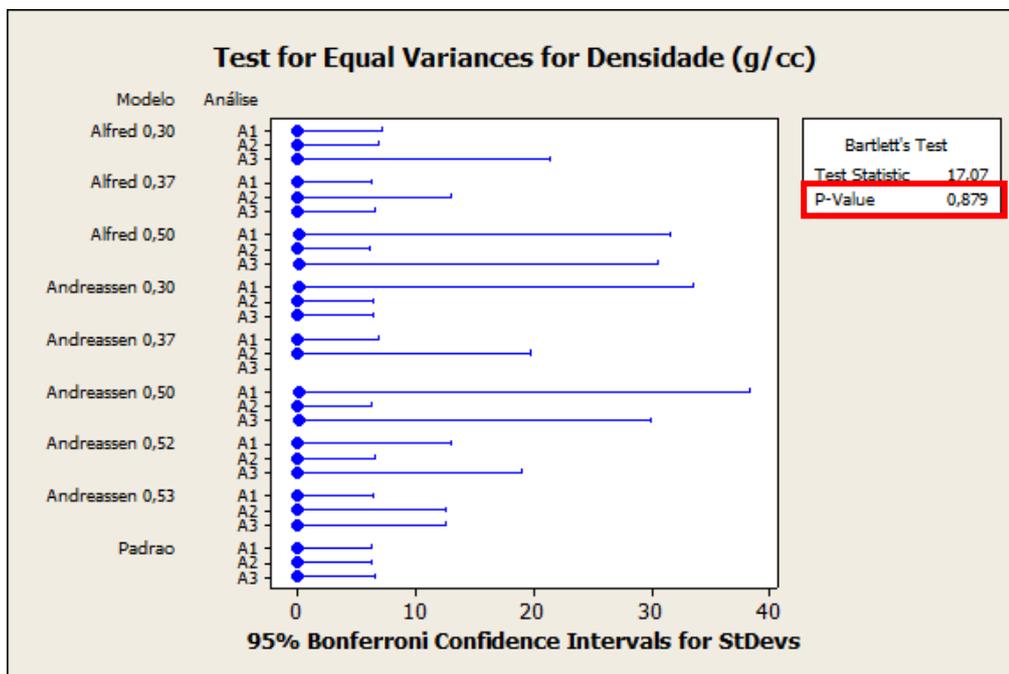
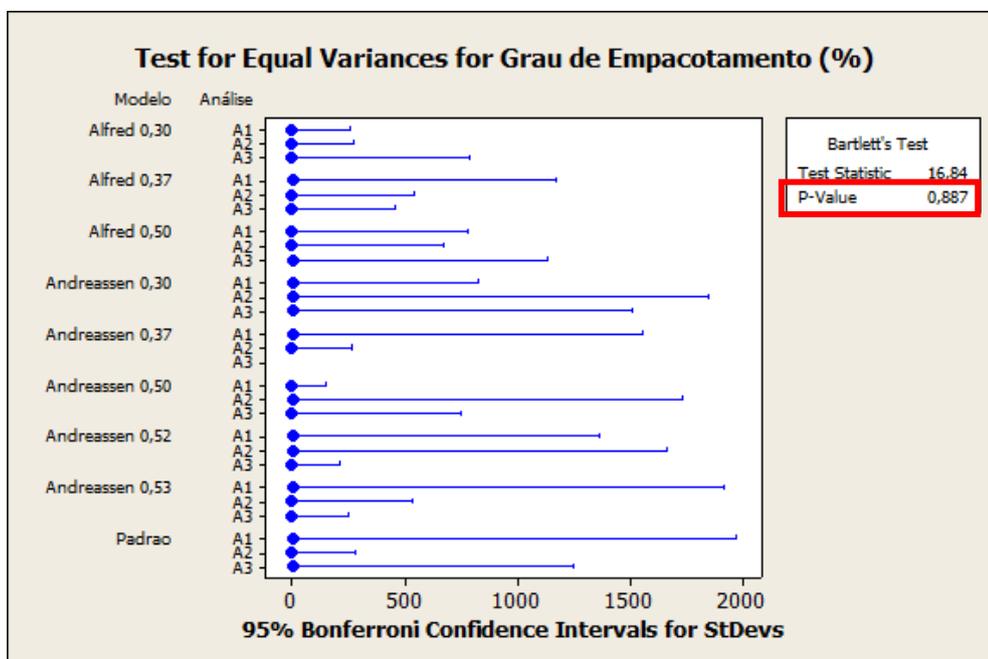


Figura 18 – Teste de dispersão para os dados de grau de empacotamento utilizando o software Minitab 16.1.



A diferença estatística entre os modelos de empacotamento foi avaliada através do teste de hipóteses ANOVA two-way (Figuras 19 e 20) uma vez que os

dados apresentam dois ou mais conjuntos de amostras independentes a serem comparados.

Figura 19 - Análise estatística dos dados de densidade utilizando o software Minitab 16.1.

Two-way ANOVA: Densidade (g/cc) versus Modelo; Análise					
Source	DF	SS	MS	F	P
Modelo	8	0,0247208	0,0030901	7,29	0,000
Análise	2	0,0013737	0,0006869	1,62	0,216
Interaction	16	0,0063693	0,0003981	0,94	0,540
Error	27	0,0114409	0,0004237		
Total	53	0,0439047			

S = 0,02058 R-Sq = 73,94% R-Sq(adj) = 48,85%

Figura 20 – Análise estatística dos dados de grau de empacotamento utilizando o software Minitab 16.1.

Two-way ANOVA: Grau de Empacotamento (%) versus Modelo; Análise					
Source	DF	SS	MS	F	P
Modelo	8	213,109	26,6386	15,59	0,000
Análise	2	2,341	1,1706	0,69	0,513
Interaction	16	32,676	2,0422	1,20	0,331
Error	27	46,132	1,7086		
Total	53	294,258			

S = 1,307 R-Sq = 84,32% R-Sq(adj) = 69,23%

Através do resultado da análise obtida pela ANOVA two-way, com um nível de significância de 5%, pode-se observar que há diferença significativa entre os modelos testados ($p\text{-Value} < 0,05$). Já para as análises 1, 2 e 3, referente a cada modelo, não houve diferença significativa ($p\text{-Value} > 0,05$), o que comprova a uniformidade e confiabilidade dos dados.

Além disso, analisou-se o comportamento da variável para que fosse possível identificar a existência de algum padrão de erro e, assim, garantir a confiabilidade dos mesmos.

É possível comprovar através das Figuras 21 e 22 que o erro não apresenta nenhum tipo de comportamento de dispersão padronizado; ou seja, os dados apresentam comportamento aleatório e são confiáveis.

Figura 21 – Análise de erro residual para a variável densidade.

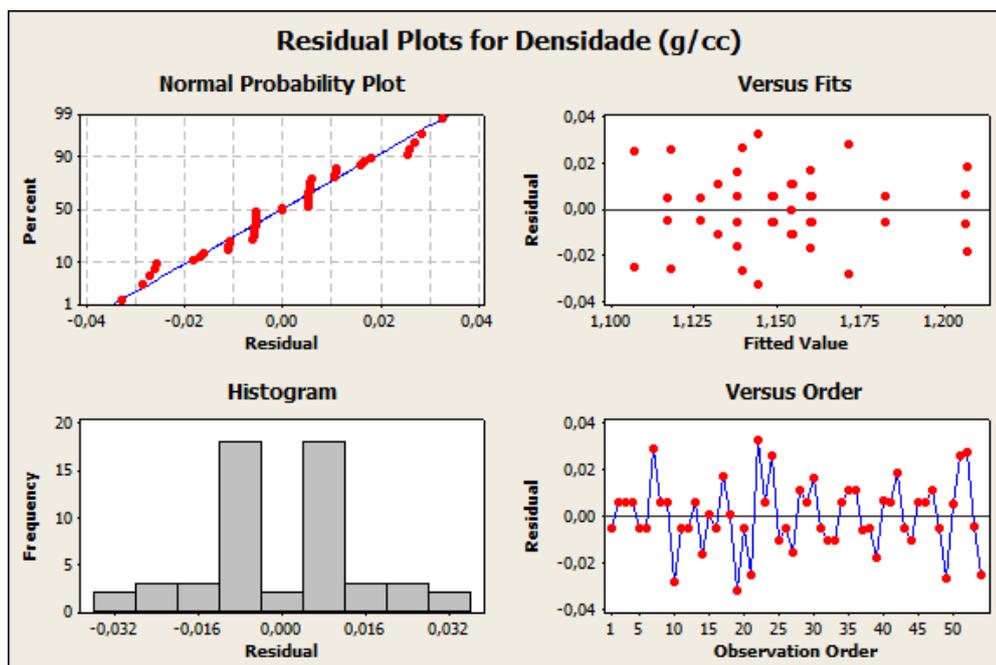
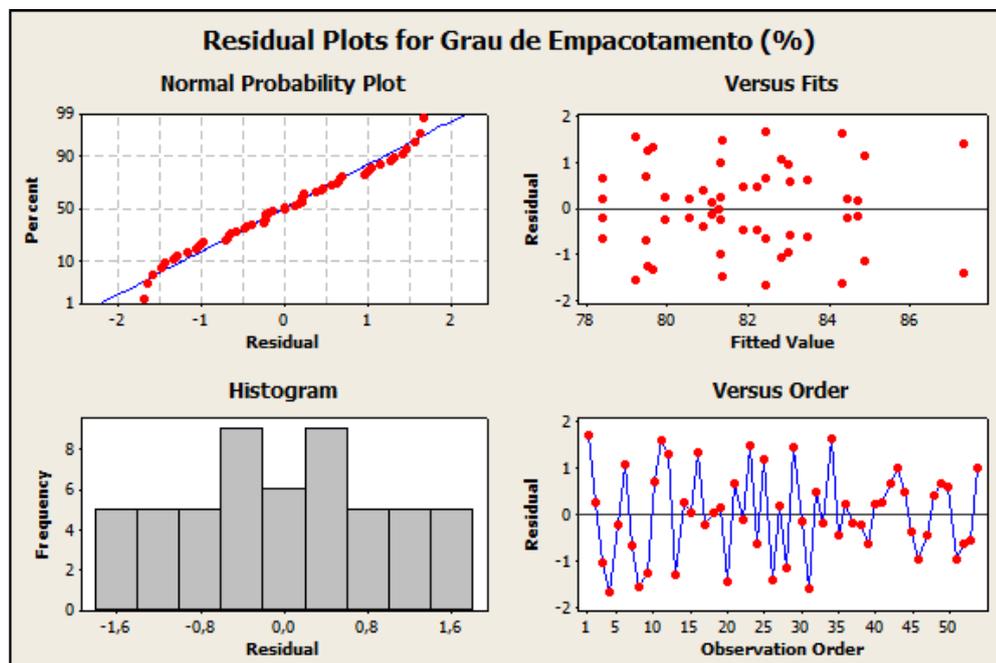


Figura 22 – Análise de erro residual para a variável grau de empacotamento.



É possível visualizar o comportamento apresentado pelos modelos através de um gráfico tipo Boxplot nas Figuras 23 e 24.

Figura 23 - Gráfico tipo Boxplot para as análises individuais de densidade.

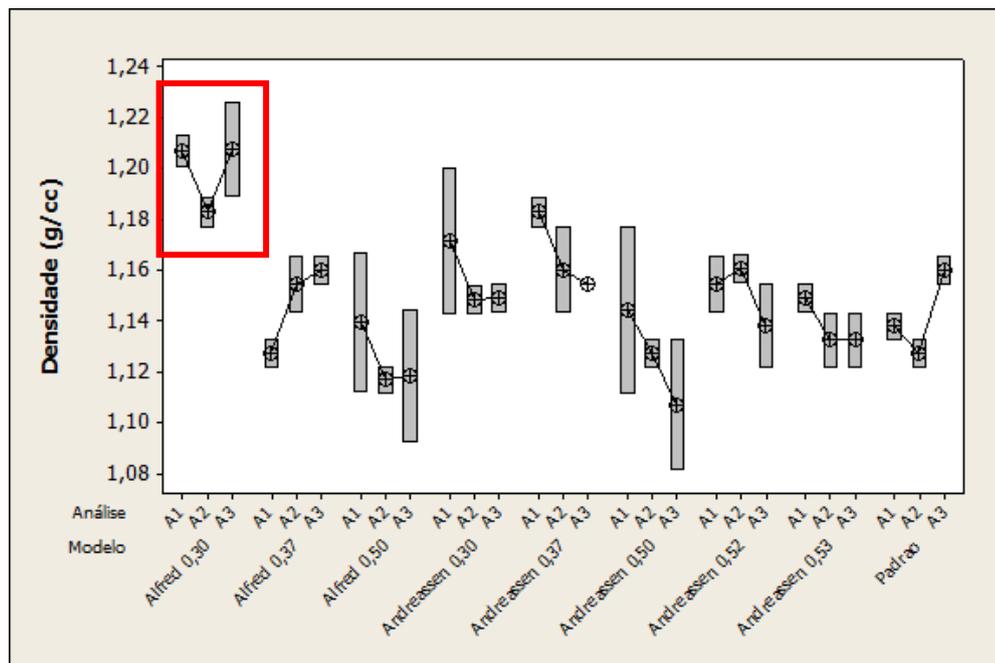
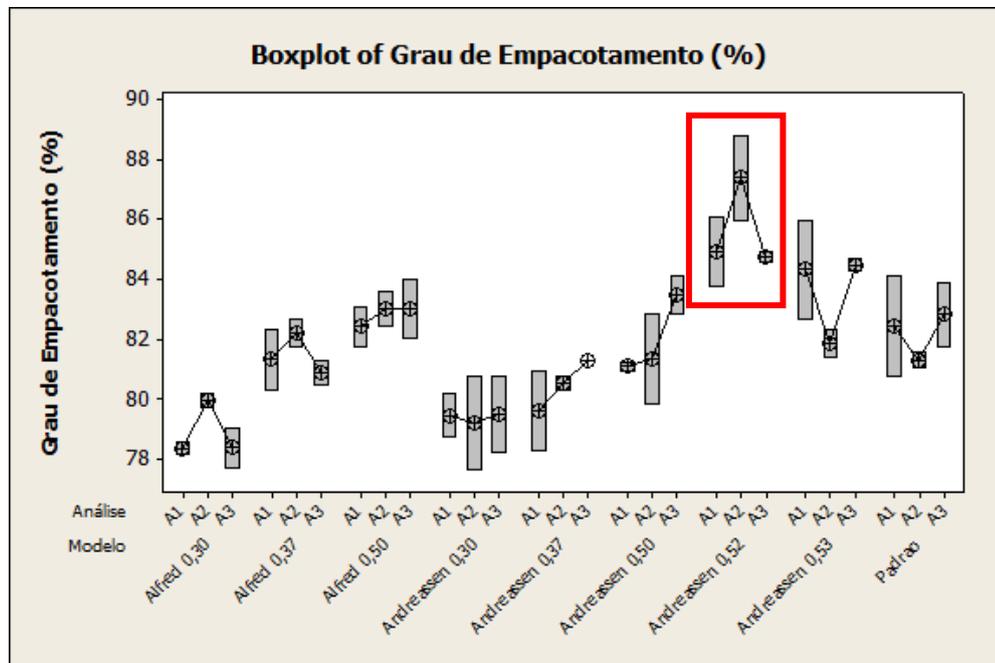


Figura 24 – Gráfico tipo Boxplot para as análises individuais de grau de empacotamento para cada modelo analisado.



As análises realizadas evidenciaram a diferença existente entre os modelos de empacotamento e os coeficientes da distribuição, os quais podem afetar as propriedades de qualidade da pasta em diferentes graus; ou seja, são esperadas diferentes densidades, resistividades elétricas, permeabilidades ao ar, entre outros,

que contribuem significativamente na qualidade do anodo que será formado para a eletrólise do alumínio.

5.3 ETAPA 3

Para a terceira etapa do desenvolvimento desta pesquisa foram utilizados os seguintes modelos: Alfred 0,30, Andreasen 0,37, e Andreasen 0,52. A escolha levou em consideração os resultados apresentados nas Figuras 23 e 24, onde Alfred 0,30 e Andreasen 0,52 apresentaram a maior densidade e grau de empacotamento, respectivamente. Já Andreasen 0,37 foi escolhido por apresentar a melhor densidade quando comparado a Alfred 0,37, levando em consideração que, segundo Funk e Dinger (1992), este é o valor de coeficiente que proporciona melhor densidade de empacotamento.

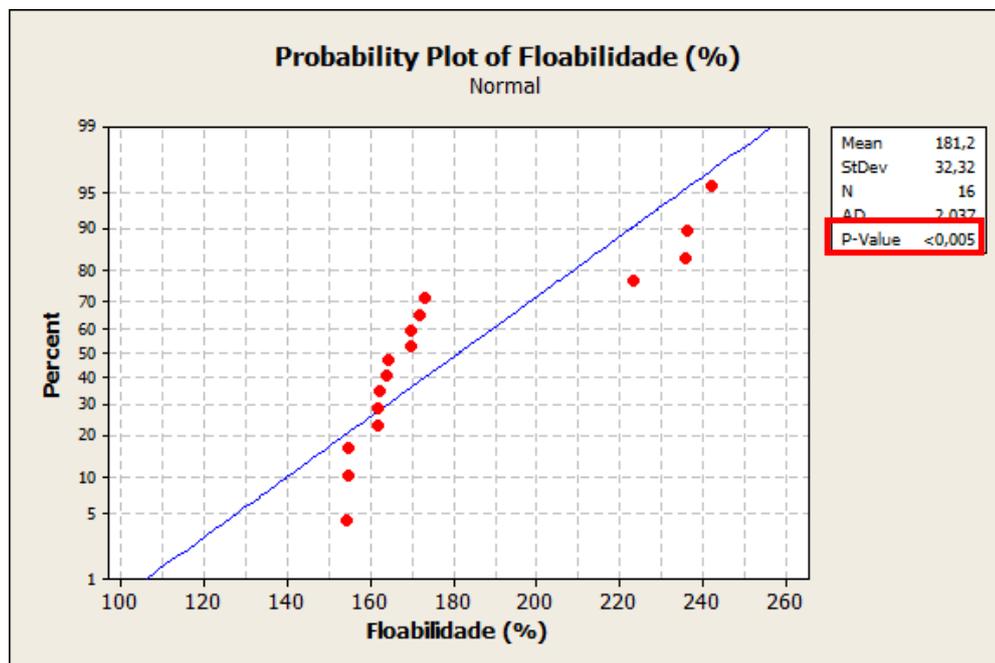
Os dados coletados de floabilidade ao longo do teste em larga escala realizado na fábrica de Pasta, encontram-se apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Floabilidade da pasta produzida com os diferentes modelos de empacotamento.

Modelo de Empacotamento	Média Floabilidade (%)	Desvio Padrão Floabilidade (%)
Alfred 0,30	156,43	3,66
Andreasen 0,37	163,05	1,28
Andreasen 0,52	240,58	5,95
Padrão	171,10	1,67

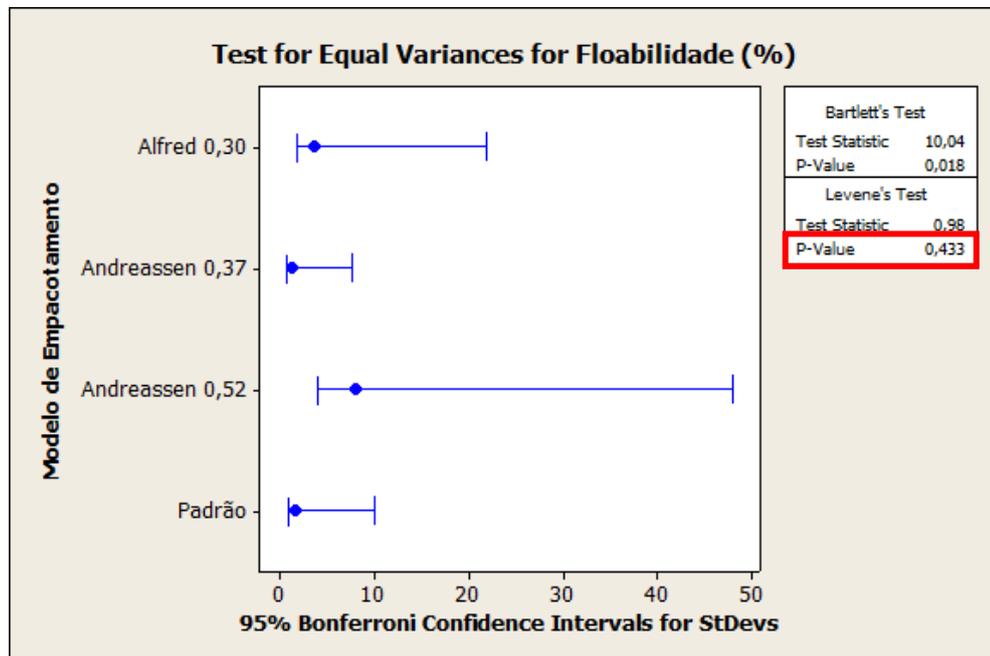
A primeira etapa da análise estatística dos dados de floabilidade consiste em classificá-lo, analogamente ao que foi realizado anteriormente para grau de empacotamento e densidade. Através da análise estatística apresentada na Figura 25 ficou evidenciado que, com 5% de significância, os dados não apresentam comportamento normal ($p\text{-Value} > 0,05$).

Figura 25 – Teste de normalidade para os dados de floabilidade utilizando o software Minitab 16.1.



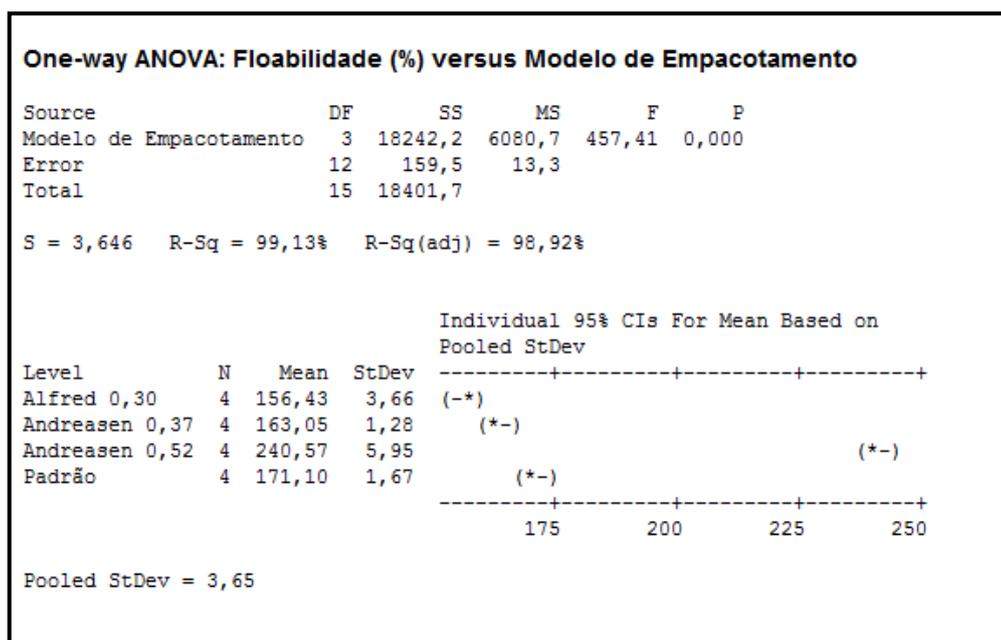
Uma vez comprovado o comportamento não normal dos dados obtidos para a variável floabilidade, deu-se sequência à análise estatística através do teste de variância de Levene para verificar existência de diferença significativa entre as variâncias dos dados dos diferentes modelos de empacotamento (Figuras 26 e 27).

Figura 26 – Teste de dispersão para os dados de floabilidade utilizando o Minitab 16.1.



Após a análise dos dados, pode-se concluir que, com 5% de significância, não há diferença significativa entre as variâncias ($p\text{-Value} > 0,05$) sendo, portanto permitido dar sequência à análise dos dados através do teste de hipótese ANOVA.

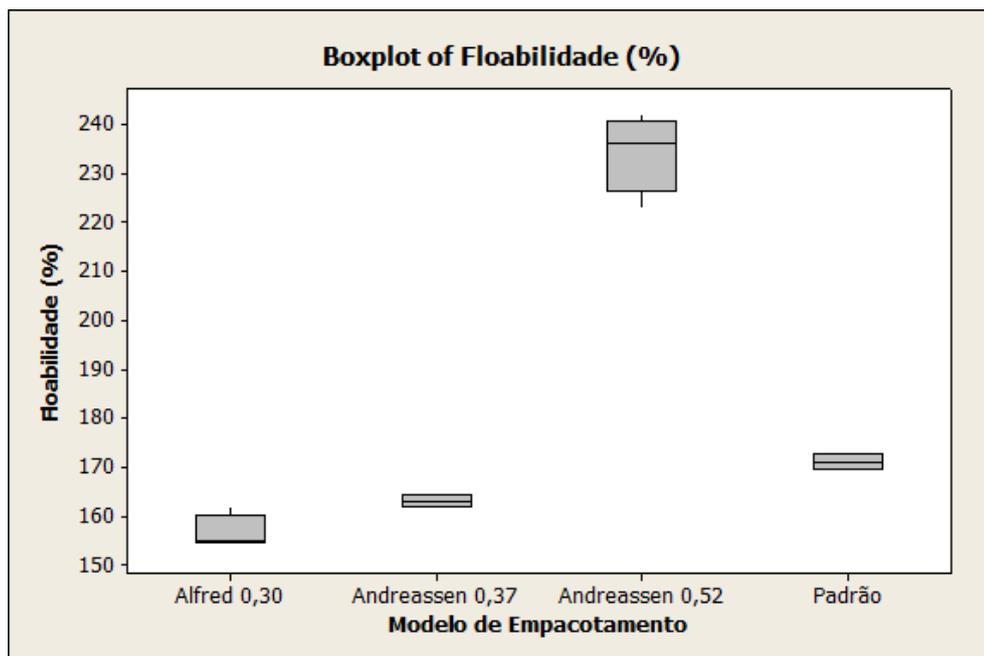
Figura 27 – Análise estatística dos dados de floabilidade utilizando o software Minitab 16.1.



Através do resultado da análise obtida pelo teste de hipótese ANOVA one-way, com um nível de significância de 5%, pode-se observar que há diferença significativa entre os modelos testados ($p\text{-Value} < 0,05$) para floabilidade.

O modelo de empacotamento de Andreasen 0,52 apresentou floabilidade superior para um mesmo teor de piche (Figura 28).

Figura 28 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de floabilidade.



A Tabela 17 indica os resultados de densidade de pasta cozida (BAD) produzida a partir de diferentes modelos de empacotamento.

Tabela 17 – Densidade cozida da pasta produzida com os diferentes modelos de empacotamento.

Modelo de Empacotamento	Média BAD (g/cc)	Desvio Padrão BAD (g/cc)
Alfred 0,30	1,460	0,010
Andreasen 0,37	1,448	0,011
Andreasen 0,52	1,458	0,005
Padrão	1,459	0,003

Através da análise estatística apresentada nas Figuras 29 a 31 ficou evidenciado que, com 5% de significância, os dados de BAD apresentam comportamento normal ($p\text{-Value} > 0,05$), e os dados de permeabilidade ao ar e resistividade elétrica apresentam comportamento não normal ($p\text{-Value} < 0,05$).

Figura 29 – Teste de normalidade para os dados de densidade de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.

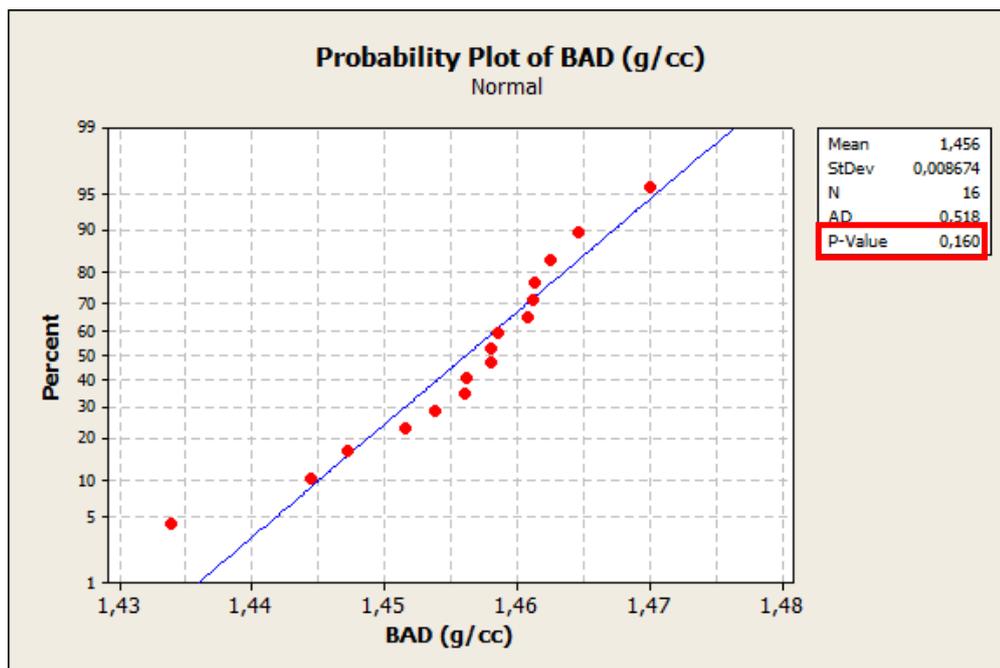


Figura 30 – Teste de normalidade para os dados de permeabilidade ao ar de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.

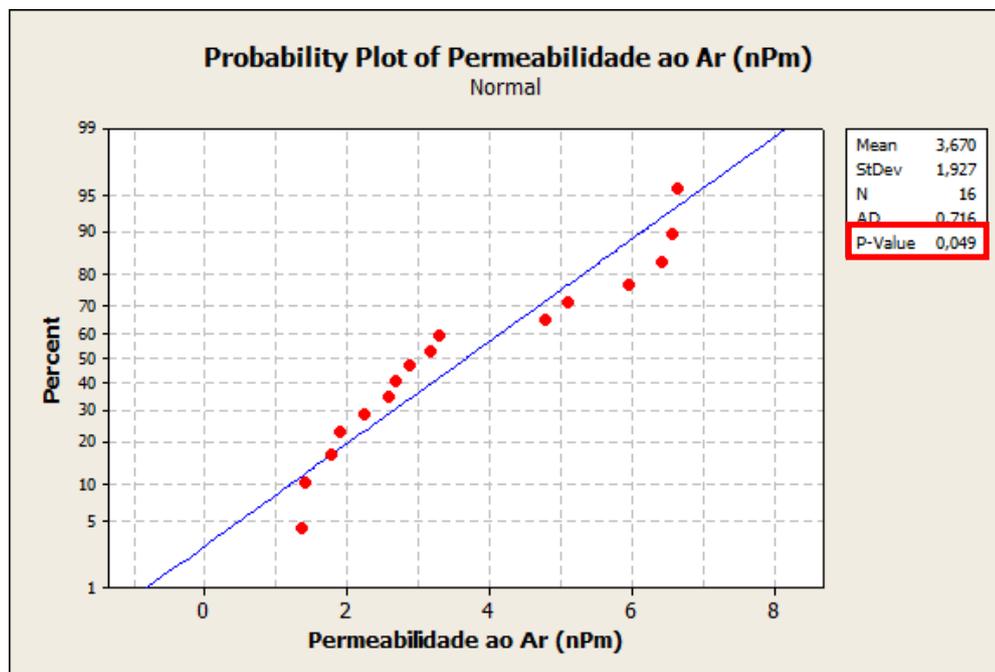
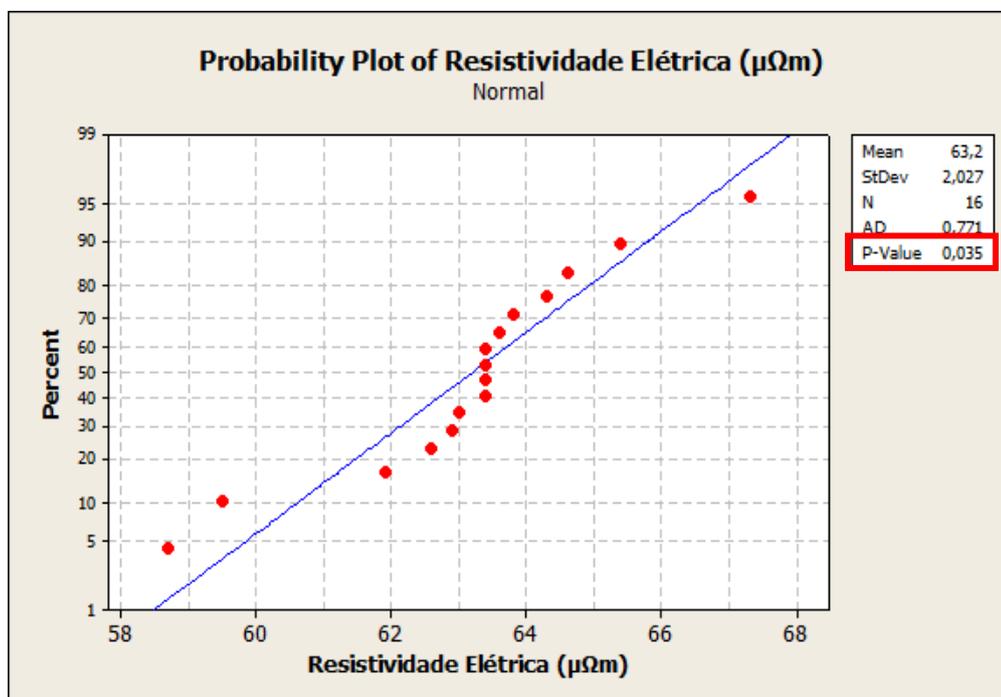


Figura 31 – Teste de normalidade para os dados de resistividade elétrica da pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.



Uma vez comprovado através das figuras 29 a 31 o tipo de comportamento dos dados, deu-se sequência à análise estatística através do teste de variância de

Bartlett ou Levene para verificar existência de diferença significativa entre as variâncias da densidade cozida da pasta para os diferentes modelos de empacotamento (Figuras 32 a 34).

Figura 32 – Teste de dispersão para os dados de densidade de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.

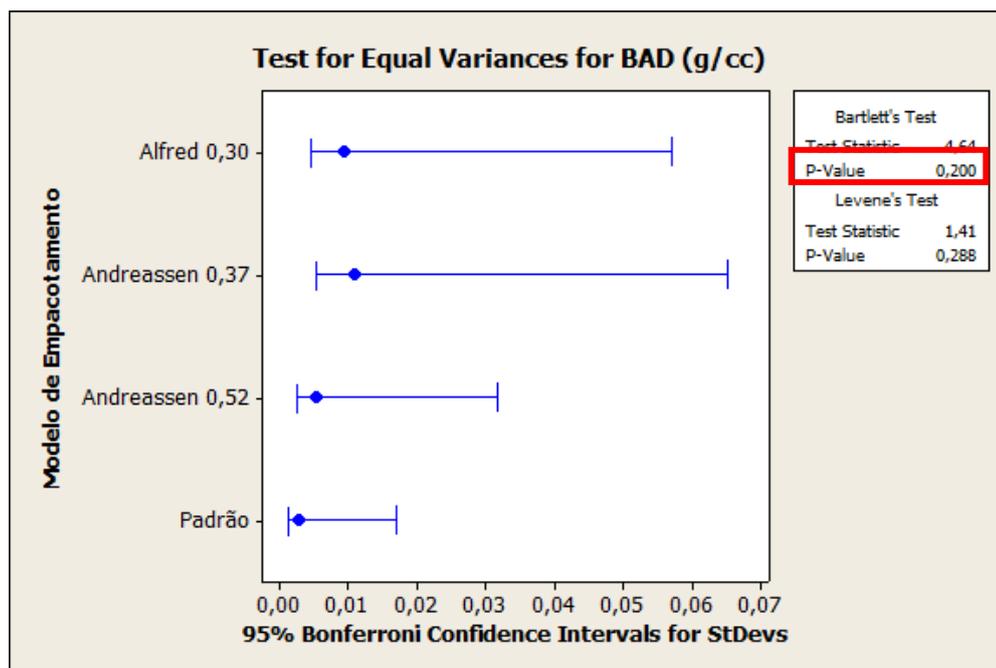


Figura 33 – Teste de dispersão para os dados de permeabilidade ao ar de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.

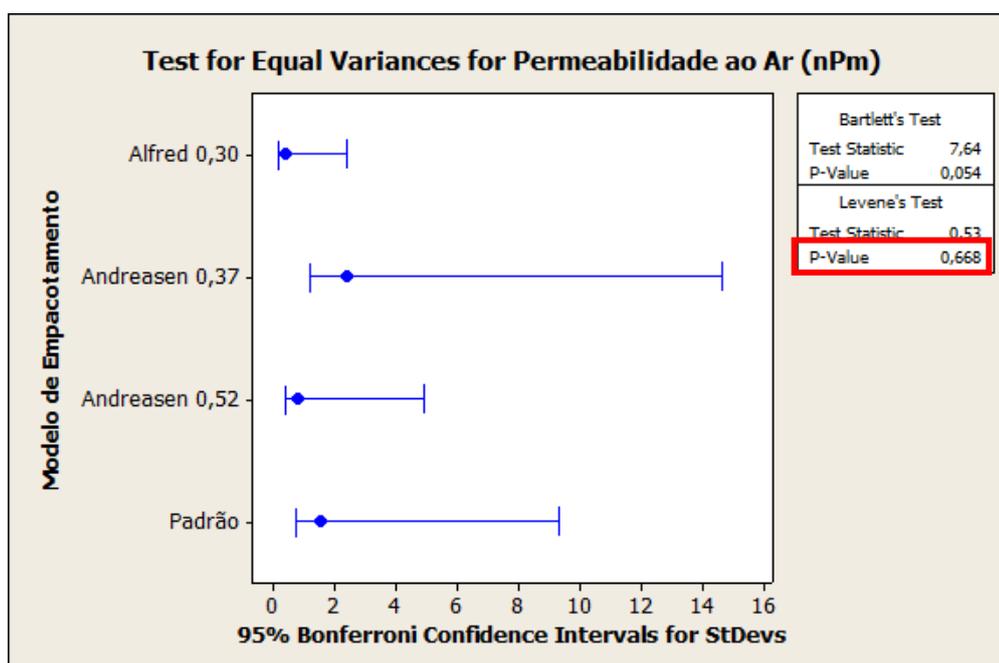
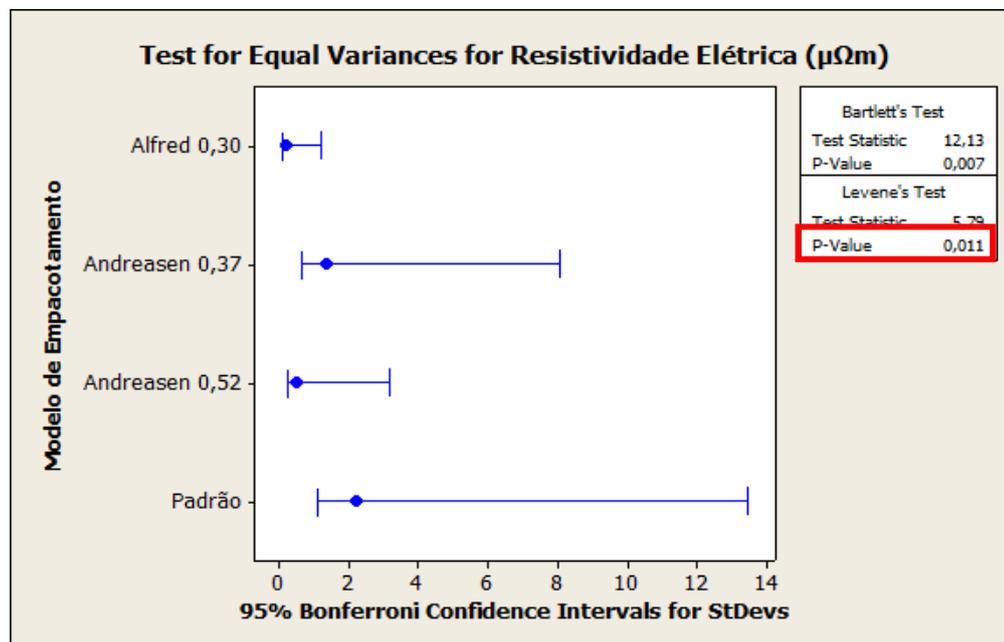


Figura 34 – Teste de dispersão para os dados de resistividade elétrica de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.



Após a análise dos dados, pode-se concluir que, com 5% de significância, não há diferença significativa entre as variâncias ($p\text{-Value} > 0,05$) sendo, portanto permitido dar sequência à análise dos dados através do teste de hipótese ANOVA para densidade de pasta cozida (Figura 35), permeabilidade ao ar (Figura 36) e resistividade elétrica da pasta (Figura 37).

Figura 35 – Análise estatística dos dados de densidade de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.

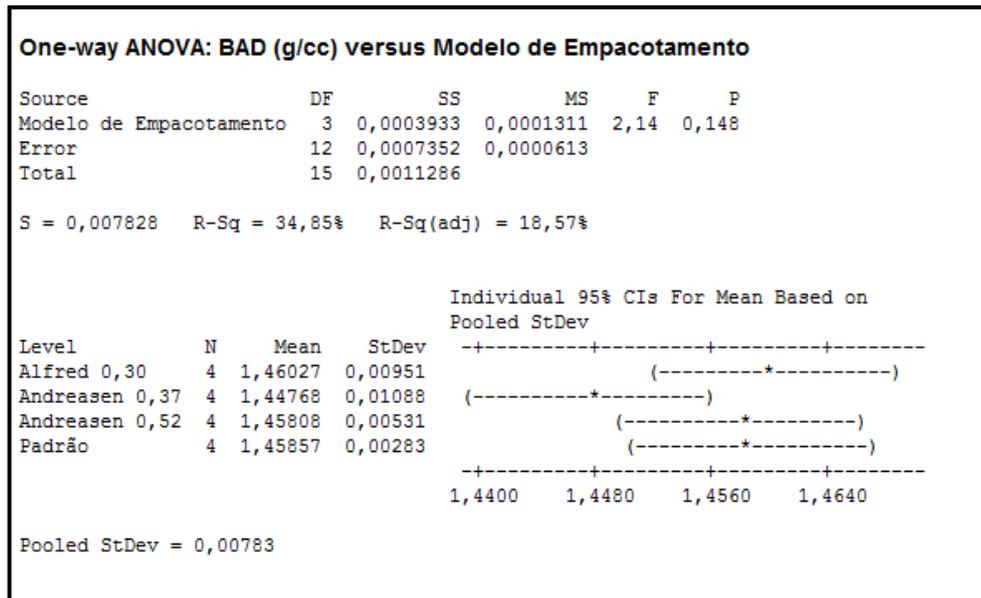


Figura 36 – Análise estatística dos dados de permeabilidade ao ar de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.

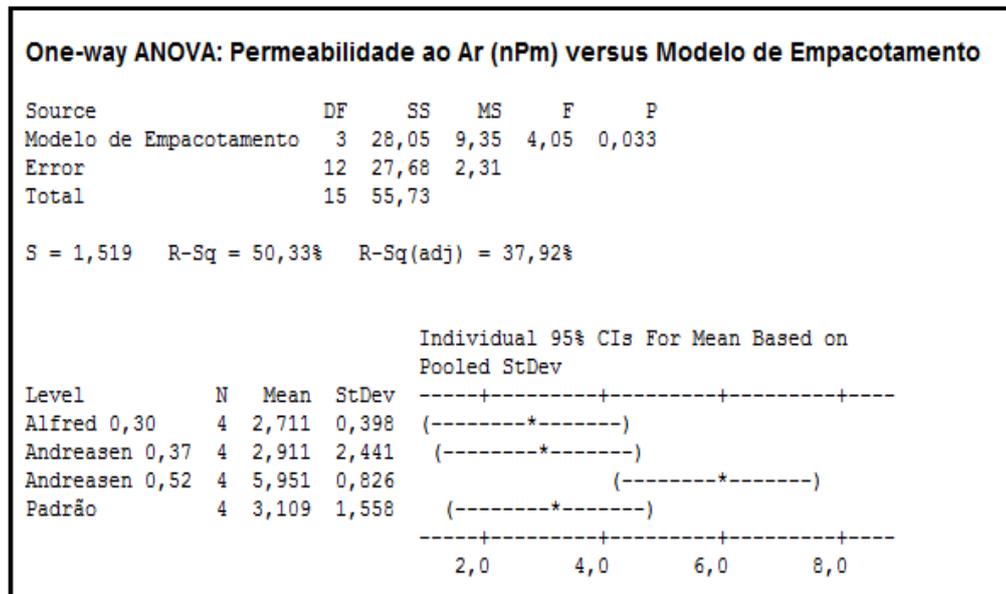
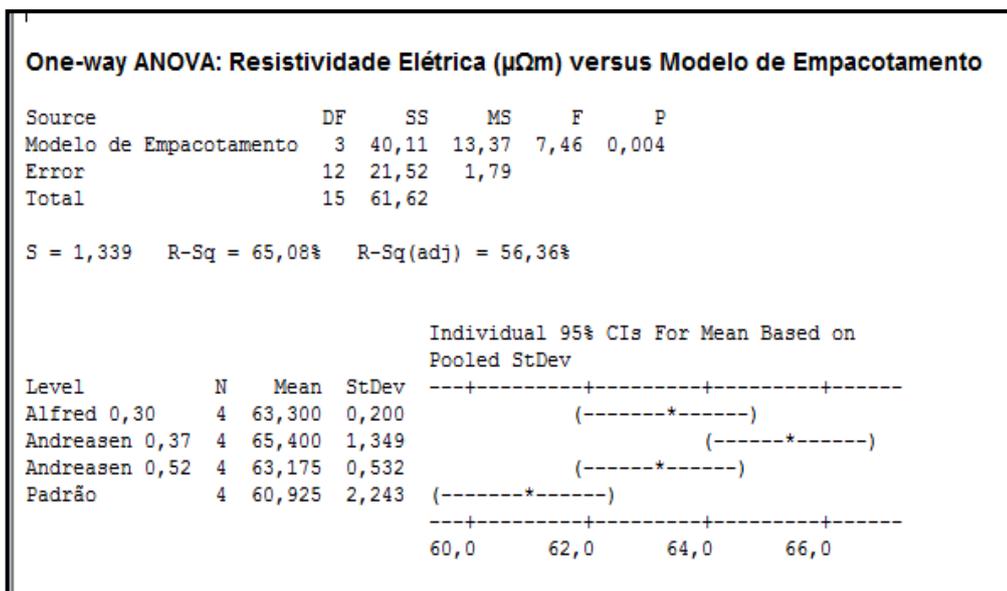


Figura 37 – Análise estatística dos dados de resistividade elétrica de pasta cozida utilizando o software Minitab 16.1.



Através do resultado da análise obtida pelo teste de hipótese ANOVA one-way, com um nível de significância de 5%, pode-se observar que não há diferença significativa entre os modelos testados ($p\text{-Value} > 0,05$) para densidade de pasta cozida (Figura 38) e permeabilidade ao ar (Figura 39), e há diferença significativa para resistividade elétrica ($p\text{-value} < 0,05$). O comportamento mais destoante ocorreu para Andreasen 0,37; os demais mostraram-se muito semelhantes levando em consideração o desvio padrão associado às medidas (Figura 40).

Figura 38 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de densidade da pasta cozida.

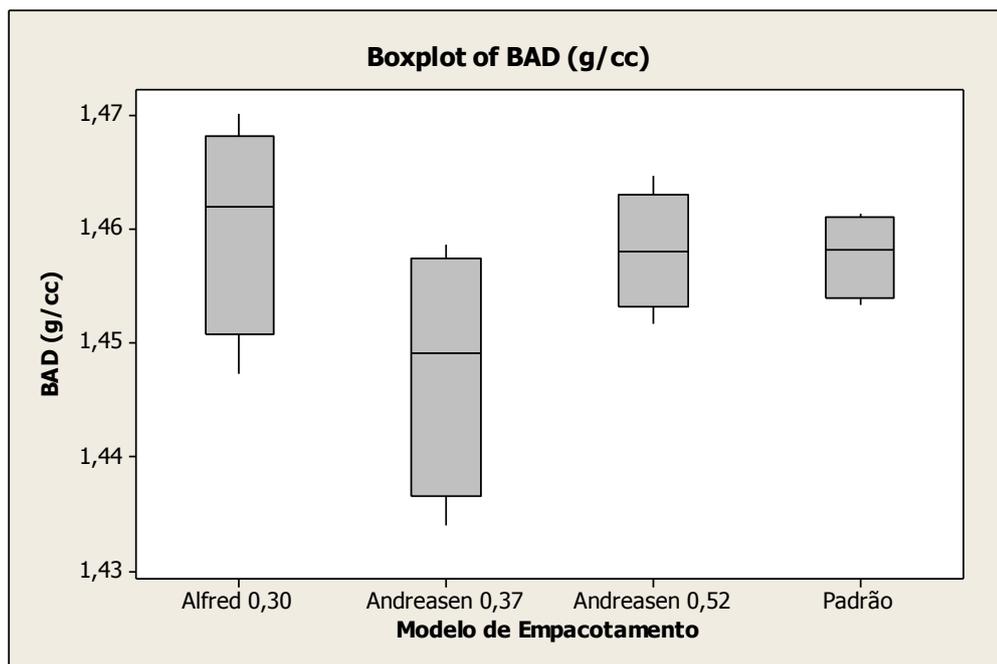


Figura 39 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de permeabilidade ao ar.

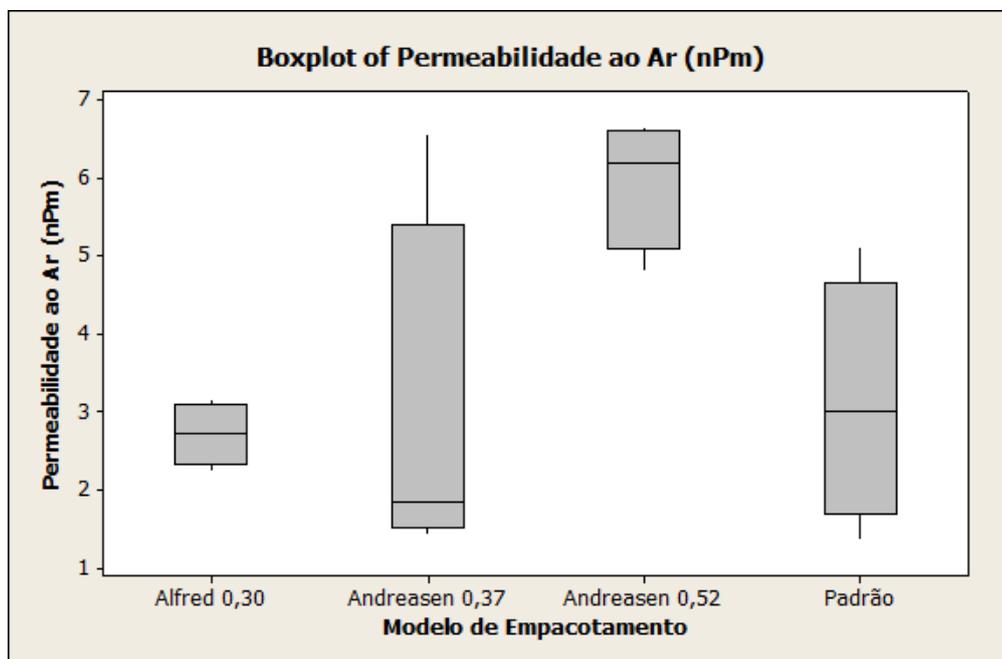
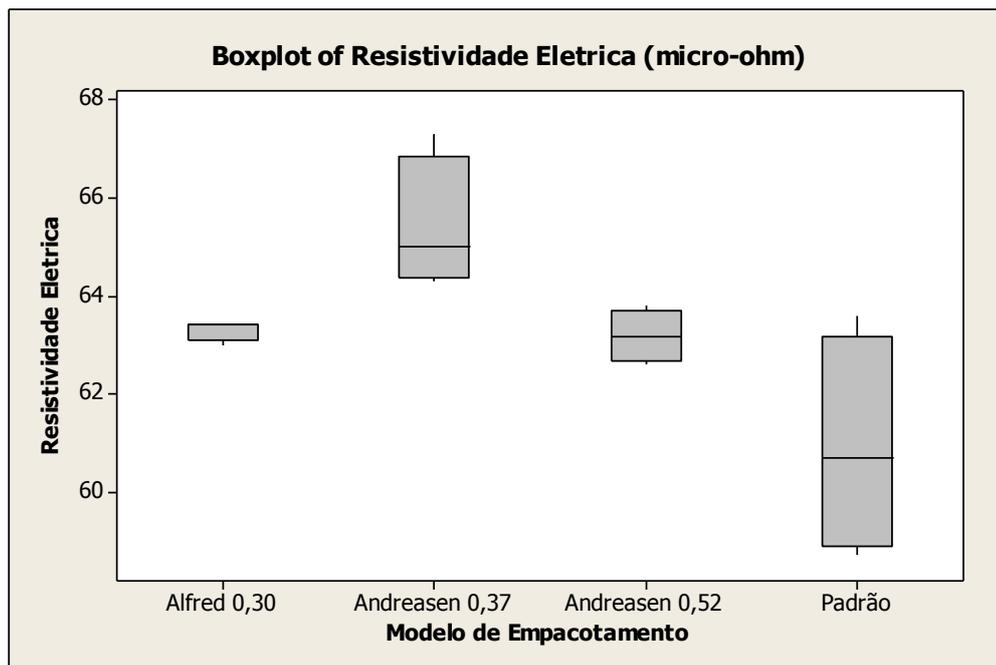


Figura 40 – Gráfico tipo Boxplot para as análises de resistividade elétrica.



Aplicando os resultados obtidos à Equação 3 apresentada anteriormente, pode-se observar que o modelo de empacotamento de Alfred com coeficiente de distribuição de 0,30 mostra-se o mais promissor por apresentar uma previsão de redução do fator de consumo de anodo (Figura 41). Este resultado deve-se à melhor permeabilidade ao ar quando comparado às demais formulações, e apresenta coerência com os dados de densidade indicados na Figura 23, Etapa 2.

Já os dados referentes a Andreasen com coeficiente de distribuição de 0,52 apresentaram permeabilidade ao ar superior aos demais, como consequência da floabilidade superior obtida (excesso de piche na pasta), resultante do seu grau de empacotamento mais elevado. Este comportamento é explicado, pois ao cozer a pasta produzida com excesso de piche, este se volatiliza deixando espaços vazios. Conseqüentemente, esta formulação apresentará permeabilidade ao ar superior e terá seu resultado de densidade impactado negativamente.

Figura 41 – Cálculo do fator de consumo de anodo para as diferentes formulações.

Indicadores	Pzdrão	Alfred 0,30	Andreasen 0,37	Andreasen 0,52
Amp	125,0	125,0	125,0	125,0
C	300	300	300	300
TB	955	955	955	955
EC	90,50%	90,50%	90,50%	90,50%
CRR	92,70	92,70	92,70	92,70
AP	3,11	2,71	2,91	5,95
TC	4	4	4	4
ARR	72,2	72,2	72,2	72,2
NCC calculado	458	454	456	485
ΔNCC		(3,70)	(1,83)	26,43

6 CONCLUSÕES

A aplicação de diferentes equações de empacotamento para produção de pasta anódica para a indústria do alumínio permitiu a obtenção de produtos aplicáveis a esta finalidade e com potencial de redução do custo de produção da pasta para o modelo de empacotamento de Alfred com o coeficiente de distribuição de 0,30. Uma vez que a floabilidade mostrou-se significativamente superior para o modelo de empacotamento de Andreasen com coeficiente de distribuição de 0,52, apesar dos dados apontarem um impacto negativo no consumo de anodo, há a expectativa de que com o ajuste do teor de piche para atingir a floabilidade padrão da pasta, haverá ganho neste indicador como resultado da redução da permeabilidade ao ar e elevação da densidade da pasta. Desta forma, com base nos resultados, pode-se assumir que as melhores equações para esta aplicação são a de Alfred e Andreasen, com coeficientes de distribuição de 0,37 e 0,52, respectivamente.

Uma vez que o objetivo principal do trabalho foi mostrar a aplicabilidade de tais modelos teóricos à realidade da indústria, o desafio foi alcançado e mostram-se promissores para aplicação em larga escala.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), **Standard Test Method for Apparent Density by Physical Measurements of Manufactured Anode and Cathode Carbon Used by the Aluminum Industry**. D5502 – 00, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), **Standard Test Method for Electrical Resistivity of Anode and Cathode Carbon Material at Room Temperature**. D6120 – 97 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), **Standard Test Method for Wind Resistance of Concrete and Clay Roof Tiles (Air Permeability Method)**. C1570 – 03, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), **Standard Test Methods for Fineness of Hydraulic Cement by Air-Permeability Apparatus**. C204 – 11, 2011.

ENERGY SOLUTIONS INC. **The Heat Treat Consortium**. Disponível em: <http://www.heattreatconsortium.com/Index.htm>. Acesso em: 03 Ago 2013.

FISHER, W. K. **Anodes for the Aluminum Industry**. R&D Carbon Ltd, 1a Edição, p. 197 – 202, 1995.

FISCHER, W. K.; KELLER, F.; PERRUCHOUD, R. C. **Interdependence between anode net consumption and pot design, pot operating parameters and anode properties**. Light Metals, p. 681 – 686, 1991.

FUNK, J. E.; DINGER, D. R.; **Particle packing, part I - Fundamentals of particle packing monodisperse spheres**. Interceram, v. 41, p. 10 – 14, 1992.

HULSE, K. L. **Raw materials formulation and processing parameters**. R&D Carbon Ltd. 1a edição, p. 1 – 19, 2000.

INTERNATIONAL ALUMINIUM INSTITUTE **Dados Estatísticos do Alumínio**. Disponível em: https://stats.world-aluminium.org/iai/stats_new/index.asp

KIEMELE, M. J.; SCHMIDT, S. R.; BERDINE, R. J. **Basic statistics - Tools for continuous improvement**. Air Academy Press LLC, 4a edição, Cap. 6, p. 1 – 39, 1997.

NASCIMENTO, C. R. **Reologia e Reometria Aplicadas ao Estudo de Polpas Minerais**. CETEM / MCT, 2008.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e Empacotamento de Partículas: Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**. Fazendo Arte Editorial, São Paulo, 2000.

ORTEGA, F. S.; PILEGGI, R. G.; SEPÚLVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. **Influência dos modelos de Alfred e Andreasen sobre a microestrutura e densidade a verde de compostos cerâmicos obtidos por colagem ou prensagem**. *Cerâmica* 43, 1997.

SADLER, B. A. **An investigation into reducing the consumption of carbonaceous anodes during aluminum electrolysis**. Tese PhD, Universidade de Queensland, Austrália, 1989.

SILVA, A. P.; SEGADÃES, A. M.; DEVEZAS, T. C. **Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuição de pós de alumina**. *Cerâmica* 50, p. 345 – 354, 2004.

SILVA, A. S. M. **Dosagem de concreto pelos métodos de empacotamento compressível e Aitcin – Faury Modificado**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

APENDICE 1

Exemplo do procedimento adotado no cálculo para o Modelo de Empacotamento de Andreasen

- Definir o valor de coeficiente da distribuição a ser adotado no cálculo ($q = 0,33$);
- Iniciar o cálculo pela fração mais grossa definindo com base na distribuição granulométrica o maior tamanho de grão ($D_L = 12,67$ mm) e o diâmetro médio de partícula ($D_P = 5,66$ mm);
- Aplicar à equação de Andreasen;

$$CPFT = \left(\frac{5,66}{12,67} \right)^{0,33} * 100 = 76,65 \% \quad (1)$$

$$CPFT_{\frac{1}{2}\# - 4\#} = 100 - 76,65 = 23,34\% \quad (2)$$

Logo, a fração grossa referente à $q = 0,33$, é igual a 23,34%.

- Calcular a fração intermediária, mantendo D_L e considerando o diâmetro médio da fração intermediária ($D_P = 1,41$ mm):

$$CPFT = \left(\frac{1,41}{12,67} \right)^{0,33} * 100 \quad (3)$$

$$CPFT_{4\# - 48\#} = 76,65 - 48,45 = 28,20\% \quad (4)$$

- Calcular a fração fina (F'), mantendo D_L e considerando o diâmetro médio da fração intermediária ($D_P = 0,074$ mm):

$$CPFT = \left(\frac{0,074}{12,67} \right)^{0,33} * 100 \quad (5)$$

$$CPFT_{48\# - 325\#} = 76,65 - 28,20 - 18,32 = 30,10\% \quad (6)$$

- Obter a fração mais fina (F'') através da soma de todas as frações calculadas anteriormente reduzindo de 100%, ou seja:

$$CPFT_{325\#-} = 100 - 23,34 - 28,20 - 30,10 = 18,36\% \quad (7)$$

A fração fina real utilizada na formulação do agregado é resultado da soma das frações $CPFT_{48\#-325\#}$ e $CPFT_{325\#-}$, ou seja:

$$F = F' + F'' = CPFT_{48\#-325\#} + CPFT_{325\#-} \quad (8)$$

$$F = 30,10 + 18,36 = 48,46\% \quad (9)$$

Os resultados referentes aos cálculos para todos os valores de q encontram-se na Tabela 3 do item Resultados.

Exemplo do procedimento adotado no cálculo para o Modelo de Empacotamento de Alfred

- Definir o valor de coeficiente da distribuição a ser adotado no cálculo ($q = 0,33$);
- Iniciar o cálculo pela fração mais grossa definindo com base na distribuição granulométrica o maior tamanho de grão ($D_L = 12,67$ mm) e o diâmetro médio de partícula ($D_P = 5,66$ mm);
- Aplicar à equação de Alfred;

$$CPFT = \left(\frac{5,66^{0,33} - 0,044^{0,33}}{12,67^{0,33} - 0,44^{0,33}} \right) * 100 = 72,39\% \quad (10)$$

$$CPFT_{\frac{1}{2}\#-4\#} = 100 - 72,39 = 27,61\% \quad (11)$$

Logo, a fração grossa referente à $q = 0,33$, é igual a 27,61%.

- Calcular a fração intermediária, mantendo D_L e D_S , e considerando o diâmetro médio da fração intermediária ($D_P = 1,41$ mm):

$$CPFT = \left(\frac{1,41^{0,33} - 0,044^{0,33}}{12,67^{0,33} - 0,44^{0,33}} \right) * 100 = 39,05 \% \quad (12)$$

$$CPFT_{4\#-48\#} = 72,39 - 39,05 = 33,34\% \quad (13)$$

- Calcular a fração fina (F'), mantendo D_L e D_S , e considerando o diâmetro médio da fração intermediária ($D_P = 0,074$ mm):

$$CPFT = \left(\frac{0,074^{0,33} - 0,044^{0,33}}{12,67^{0,33} - 0,44^{0,33}} \right) * 100 = 3,42 \% \quad (14)$$

$$CPFT_{48\#-325\#} = 72,39 - 33,34 - 3,42 = 35,63\% \quad (15)$$

- Obter a fração mais fina (F'') através da soma de todas as frações calculadas anteriormente reduzindo de 100%, ou seja:

$$CPFT_{325\#-} = 100 - 27,61 - 33,34 - 35,63 = 3,42\% \quad (16)$$

A fração fina real utilizada na formulação do agregado é resultado da soma das frações $CPFT_{48\#-325\#}$ e $CPFT_{325\#-}$, ou seja:

$$F = F' + F'' = CPFT_{48\#-325\#} + CPFT_{325\#-} \quad (17)$$

$$F = 35,63 + 3,42 = 39,05\% \quad (18)$$