



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE HIDROCICLONAGEM E DE
SECAGEM POR *SPRAY DRYER* EM PROPRIEDADES DE BENTONITA DA
PARAÍBA**

VERÔNICA CAVALCANTI MARQUES

**JOÃO PESSOA – PB
AGOSTO – 2018**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE HIDROCICLONAGEM E DE
SECAGEM POR *SPRAY DRYER* EM PROPRIEDADES DE BENTONITA DA
PARAÍBA**

Verônica Cavalcanti Marques

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador – Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

JOÃO PESSOA – PB

AGOSTO – 2018

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

M357e Marques, Verônica Cavalcanti.

Estudo da Influência das Variáveis de Hidrociclonagem e de Secagem por Spray Dryer em Propriedades de Bentonita da Paraíba / Verônica Cavalcanti Marques. - João Pessoa, 2018.

165 f. : il.

Orientação: Heber Sivini Ferreira.

Tese (Doutorado) - UFPB/Tecnologia.

1. bentonita. 2. hidrociclone. 3. spray dryer. 4. planejamento fatorial. I. Ferreira, Heber Sivini. II. Título.

UFPB/BC

TESE DE DOUTORADO

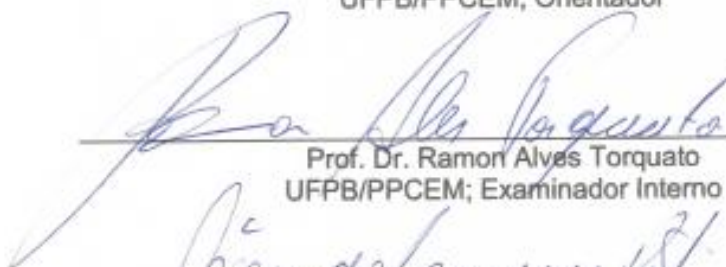
ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE HIDROCICLONAGEM E DE SECAGEM POR *SPRAY DRYER* EM PROPRIEDADES DE BENTONITA DA PARAÍBA

Verônica Cavalcanti Marques

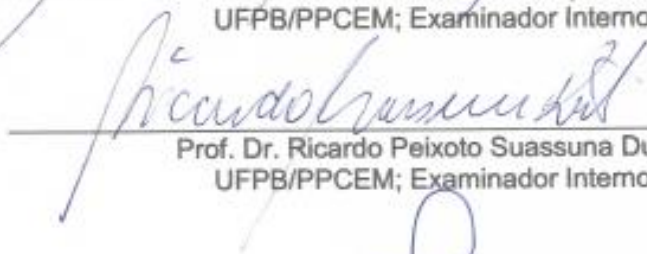
Tese de doutorado submetida à apreciação da banca examinadora, e aprovada em 31 de agosto de 2018, constituída pelos membros:



Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
UFPB/PPCEM; Orientador



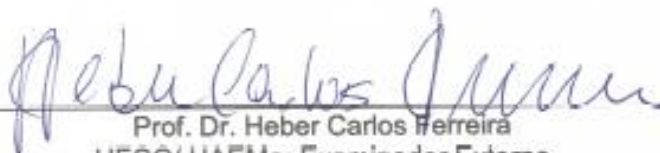
Prof. Dr. Ramon Alves Torquato
UFPB/PPCEM; Examinador Interno



Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
UFPB/PPCEM; Examinador Interno



Prof. Dr. Flavio Luiz Honorato da Silva
UFPB/PPGCTA; Examinador Externo



Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira
UFCG/ UAEMa; Examinador Externo

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me fez forte quando estive fraca, que me permitiu chegar até aqui apesar das dificuldades.

À minha família, meus pais, Josefa e Severino, e meus irmãos, Valdira, Valmira e Vamberto, pelo amor, apoio e carinho ao longo dessa jornada, por mostrarem que o amor que nos une é incondicional.

Ao Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira, pela orientação, ensinamentos e paciência.

Ao amigo André Luiz, pela ajuda em todos os momentos, cuidado, respeito e palavras de apoio.

A Iago Dias, Jefferson Bezerra, Hevair Castro, Ayane Rodrigues e David Domingos, pela ajuda e empenho no desenvolvimento dos trabalhos desde o meu mestrado, e pelos quais tenho imenso carinho, amizade e respeito.

Aos meus amores, primos e afilhados, Maria Eduarda, Maria Vitória, Júlio e Clarisse, por deixarem os dias mais leves e coloridos com suas inocências, carinhos e travessuras.

À todos os professores, pelos ensinamentos transmitidos, em especial aos professores Ricardo Peixoto Suassuna Dutra e Lízandra Fernanda Araújo Campos, tão disponíveis e atenciosos em tudo que precisei.

RESUMO

O estado da Paraíba é um dos maiores produtores de bentonita, que é destinada a diversos usos tecnológicos, dentre os quais, como agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo. No entanto, é sensível à presença de elementos contaminantes, o que dá origem a fluidos que não atendem a especificação EP-1EP-00011-A da Petrobras. Assim, a separação das frações mais grosseiras das frações mais finas por meio de um hidrociclone possibilita a obtenção de um material com melhor comportamento reológico, que pode ser favorecido também pelo tempo e velocidade de agitação das amostras, uma vez que estes parâmetros influem no processo de dispersão, delaminação e hidratação da argila. Assim, a primeira etapa do presente trabalho propõe avaliar, utilizando de um planejamento fatorial 2^3 mais três pontos centrais, a influência dos parâmetros velocidade de agitação, tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem na porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ e nas propriedades reológicas de dispersões preparadas com a argila Verde-Lodo extraída da mina Juá II, Boa Vista, PB, visando otimizar essas propriedades e potencializar a utilização tecnológica dessa argila em fluidos aquosos de perfuração de poços de petróleo. Após essa etapa, escolheu-se a melhor combinação dos fatores para prosseguir a segunda etapa do estudo, que consiste de um planejamento fatorial 2^3 mais três pontos centrais para avaliar a influência dos fatores pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem por *spray dryer* na porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ e nas propriedades reológicas das dispersões. Para as variáveis de resposta das operações de hidrociclonagem e secagem foi realizada análise de variância e Teste Tukey, visando verificar em quais casos ocorrem diferenças entre as médias dos níveis de cada fator. Da operação de hidrociclonagem, observa-se que não foi possível determinar valores para as propriedades reológicas a partir dos modelos matemáticos propostos ao nível de 90,0% de confiança. Assim, essas propriedades foram analisadas ponto por ponto, observando que a melhor combinação experimental das variáveis de entrada é com velocidade de agitação do dispersor de 2000rpm durante 24h e pressão de hidrociclonagem de 2,5bar. Assim, essa combinação foi escolhida para proceder ao estudo da variação dos parâmetros de secagem por *spray dryer*. Deste, observa-se que os dados experimentais não se ajustam aos modelos matemáticos propostos para as variáveis de resposta ao nível de 90,0% de confiança. Portanto, essas respostas foram analisadas ponto por ponto, observando que o melhor valor para as propriedades reológicas das dispersões dos concentrados de argilominerais resultou quando da secagem com pressão de ar comprimido de 4,0bar, vazão do soprador de $2,5\text{m}^3/\text{min}$ e temperatura de secagem de 50°C , uma vez que é a melhor combinação para as viscosidades aparente e plástica, que estiveram em concordância com as exigências normativas, e fornece um valor razoável para o volume de filtrado.

Palavras-chave: bentonita, hidrociclone, *spray dryer*, planejamento fatorial

ABSTRACT

The state of Paraíba is one of the largest producers of bentonite, which is intended to various technological uses, among which, as thixotropic agent of oil well drilling fluids. However, these are sensitive to the presence of contaminants, give origin to fluids that do not meet Petrobras' specification EP-1EP-00011-A. Thus, the separation of coarser fractions of finer fractions by a hydrocyclone enables obtaining a material with improved rheological behavior, which can also be favored by the time and stirring speed of the samples, since these parameters influence the dispersion, delamination and clay hydration process. So, the first stage of this study proposes evaluate, using a factorial design 2^3 plus three central points, the influence of parameters stirring speed, stirring time and hydrocycloning pressure in the percentage of the accumulated mass with average diameter below $2\text{ }\mu\text{m}$ and the rheological properties of dispersions prepared with clay Verde-Lodo extracted from Juá II mine, Boa Vista, PB, aiming to optimize these properties and enhance the technological use of this clay in aqueous fluids of oil well drilling. After this stage, it chose the best combination of factors to proceed with the second stage of the study, which consists of a factorial design 2^3 plus three central points to evaluate the influence of the factors compressed air pressure, blower flow and drying temperature by spray dryer in the percentage of the accumulated mass with average diameter below $2\text{ }\mu\text{m}$ and the rheological properties of dispersions. For the response variables of the hydrocyclone and drying operations, variance analysis and Tukey Test were performed, aiming to verify in which cases occur differences between the means of the levels of each factor. From the hydrocyclone operation, it was observed that it was not possible to determine values for rheological properties from the mathematical models proposed at the 90.0% confidence level. Thus, these properties were analyzed point by point, observing that the best experimental combination of the input variables is with disperser stirring speed of 2000rpm for 24h and hydrocyclone pressure of 2.5bar. Thus, this combination was chosen to proceed to the study of the variation of drying parameters by spray dryer. From this, it is observed that the experimental data do not fit the proposed mathematical models for the response variables at the 90.0% confidence level. Therefore, these responses were analyzed point by point, observing that the best value for the rheological properties of the dispersions of the clay minerals concentrates resulted when drying with compressed air pressure of 4.0bar, blower flow of $2.5\text{m}^3/\text{min}$ and drying temperature of 50°C , since it is the best combination for the apparent and plastic viscosities, which have been in accordance with the regulatory requirements, and provides reasonable value for filtrate volume.

Key-words: bentonite, hydrocyclone, spray dryer, factorial design

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de uma argila esmectítica.....	24
Figura 2. Hidratação da esmectita sódica e cálcica..	25
Figura 3. Broca de perfuração tricônica.	27
Figura 4. Fluxo no interior de um hidrociclone.....	35
Figura 5. Características construtivas de um hidrociclone..	36
Figura 6. Representação das três formas de descarga do <i>underflow</i> de um hidrociclone	38
Figura 7. Instalação de um sistema de secagem a pulverização típico.....	43
Figura 8. Modos de operação em <i>spray dryer</i>	44
Figura 9. Bocal atomizador a dois fluidos.....	45
Figura 10. Bocal de pressão a um só fluido.	46
Figura 11. Discos atomizadores.....	47
Figura 12. Formação de partícula por <i>spray dryer</i> ..	48
Figura 13. Localização de Boa Vista – PB e das Minas Bravo, Laje e Juá.	61
Figura 14. Esquema das etapas desenvolvidas no trabalho..	62
Figura 15. Dispersor de 5kW.....	68
Figura 16. Sistema para operação de hidrociclonagem..	69
Figura 17. <i>Spray dryer</i> LM SD 5.0.....	74
Figura 18. Granulometria da argila Verde-Lodo in natura.	78
Figura 19. Difração de raios X da argila Verde-Lodo in natura.....	81
Figura 20. Análise termogravimétrica e térmica diferencial da argila Verde-Lodo in natura.	82
Figura 21. Viscosidades aparente e plástica (a) e volume de filtrado (b) em função do teor de Na_2CO_3	83
Figura 22. Superfície de resposta para $\%D_{2\mu\text{m}}$ em função da velocidade de agitação do dispersor e da pressão de hidrociclonagem com tempo fixo de 24h.....	89
Figura 23. Granulometria da dispersão agitada a 2000rpm por 24h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	96

Figura 24. Granulometria da dispersão agitada a 2000rpm por 72h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	96
Figura 25. Granulometria da dispersão agitada a 3000rpm por 24h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	97
Figura 26. Granulometria da dispersão agitada a 3000rpm por 72h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	97
Figura 27. Granulometria da dispersão agitada a 2500rpm por 48h e hidrociclizada a 3,0bar. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	98
Figura 28. Difração de raios X da dispersão agitada a 2000rpm por 24h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.	109
Figura 29. Difração de raios X da dispersão agitada a 2000rpm por 72h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.	110
Figura 30. Difração de raios X da dispersão agitada a 3000rpm por 24h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.	111
Figura 31. Difração de raios X da dispersão agitada a 3000rpm por 72h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.	112
Figura 32. Difração de raios X das dispersões agitadas a 2500rpm por 48h e hidrociclizadas a pressão de 3,0bar. (a) Dispersões originais e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersões originais e Rejeitos.....	113
Figura 33. Superfície de resposta para VP em função da pressão de ar comprimido e da temperatura de secagem, para vazão do soprador de 2,5m ³ /min.....	120
Figura 34. Granulometria do Concentrado de argilominerais seco a temperatura de 50°C. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	126
Figura 35. Granulometria do Concentrado de argilominerais seco a temperatura de 60°C. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	126
Figura 36. Granulometria do Concentrado de argilominerais seco a temperatura de 55°C. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.....	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento fatorial $2^3 + 3pc$ em termos dos níveis codificados e reais das variáveis de entrada para a operação de hidrociclonagem.	66
Tabela 2. Dimensões de ápex e vórtex do hidrociclone.	67
Tabela 3. Planejamento fatorial $2^3 + 3pc$ em termos dos níveis codificados e reais das variáveis de entrada para a operação de secagem por <i>spray dryer</i>	72
Tabela 4. Composição química da argila Verde-Lodo in natura.	79
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial $2^3 + 3pc$ em termos dos níveis reais das variáveis de entrada e resultados reológicos e da porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu m$ para a operação de hidrociclonagem.	84
Tabela 6. Modelos matemáticos com coeficientes em termos das variáveis escalonadas para a operação de hidrociclonagem.	86
Tabela 7. Parâmetros estatísticos para as variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem.	87
Tabela 8. Validação do modelo matemático para $\%D_{2\mu m}$	90
Tabela 9. Efeitos estimados com seus respectivos erros para as variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem.	91
Tabela 10. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) de medições das variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem.	93
Tabela 11. D_m , D_{50} e $\%D_{2\mu m}$ das dispersões hidrociclonadas.	95
Tabela 12. Composição química da argila Verde-Lodo in natura e das amostras hidrociclonadas.	100
Tabela 13. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos concentrados de argilominerais (C) em cada velocidade de agitação do dispersor (2000, 2500 e 3000rpm).	102
Tabela 14. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos concentrados de argilominerais (C) em cada tempo de agitação (24, 48 e 72h).	103

Tabela 15. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos concentrados de argilominerais (C) em cada pressão de hidrociclonagem (2,5; 3,0 e 3,5bar).....	104
Tabela 16. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos rejeitos (R) em cada velocidade de agitação do dispersor (2000, 2500 e 3000rpm).	105
Tabela 17. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos rejeitos (R) em cada tempo de agitação (24, 48 e 72h).	106
Tabela 18. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos rejeitos (R) em cada pressão de hidrociclonagem (2,5; 3,0 e 3,5bar).....	107
Tabela 19. Matriz do planejamento fatorial $2^3 + 3pc$ em termos dos níveis reais das variáveis de entrada e resultados reológicos e da porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu m$ para a operação de secagem por <i>spray dryer</i>	115
Tabela 20. Modelos matemáticos com coeficientes em termos das variáveis escalonadas para a operação de secagem por <i>spray dryer</i>	118
Tabela 21. Parâmetros estatísticos para as variáveis de resposta da operação de secagem por <i>spray dryer</i>	119
Tabela 22. Efeitos estimados com seus respectivos erros para as variáveis de resposta da operação de secagem por <i>spray dryer</i>	121
Tabela 23. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) de medições das variáveis de resposta da operação de secagem por <i>spray dryer</i>	124
Tabela 24. D_m , D_{50} e $\%D_{2\mu m}$ das dispersões secas por <i>spray dryer</i>	125

SIMBOLOGIAS E ABREVIATURAS

Símbolo/Abreviatura	Significado
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG	análise granulométrica
API	<i>American Petroleum Institute</i> – Instituto Americano de
Petróleo	
BUN	Bentonit União Nordeste
cv	cavalo-vapor
cP	centipoise
CMC	carboximetilcelulose
CPS	contagens por segundo
CTC	capacidade de troca de cátions
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	difração de raios X
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> – Análise Térmica Diferencial
D_m	diâmetro médio
D_{50}	diâmetro a 50%
EUA	Estados Unidos da América
FRX	fluorescência de raios X
$F_{\text{calculado}}$	teste F calculado
F_{tabelado}	teste F tabelado
gl	graus de liberdade
HA	hidroxiapatita
HPLT	<i>High Pressure Low Temperature</i> – Alta Pressão, Baixa
Temperatura	
H_a	hipótese alternativa no Teste Tukey
H_0	hipótese nula no Teste Tukey

Símbolo/Abreviatura	Significado
k	fatores ou variáveis em um planejamento fatorial
LSR	Laboratório de Solidificação Rápida
LTM	Laboratório de Tecnologia em Materiais
L ₃₀₀	leitura no viscosímetro Fann a 300rpm
L ₆₀₀	leitura no viscosímetro Fann a 600rpm
meq	miliequivalente
MQ	média quadrática
m/m	relação massa-massa
m/v	relação massa-volume
OBM	<i>oil based mud</i> – lama base óleo
p	valor-p da ANOVA
pc	ponto central no planejamento fatorial
pH	potencial hidrogeniônico
P	pressão de hidrociclonagem
PB	Paraíba
PF	perda ao fogo
P _{SD}	pressão de ar comprimido no <i>spray dryer</i>
rpm	rotação por minuto
R ²	coeficiente de múltipla determinação
SQ	soma quadrática
SQ _R	soma quadrática da regressão
SQ _T	soma quadrática total
SVA	sulfetos volatilizáveis por acidificação
T	tempo de agitação das amostras
TAA	tampão alcalino antioxidante
TG	termogravimetria
T _{SD}	temperatura de secagem por <i>spray dryer</i>
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande

Símbolo/Abreviatura	Significado
UFPB	Universidade Federal da Paraíba
V	velocidade de agitação do dispersor
VA	viscosidade aparente
VF	volume de filtrado
VP	viscosidade plástica
V _{SD}	vazão do soprador no <i>spray dryer</i>
WBM	<i>water based mud</i> – lama base água
YAG	<i>Yttrium Aluminum Garnet</i> – granada de ítrio alumínio
2 ^k	planejamento fatorial de k fatores em dois níveis cada
%D _{2μm}	porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2μm

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	viii
SIMBOLOGIAS E ABREVIATURAS	x
Capítulo 1. Introdução	17
1.1. <i>Justificativa</i>	20
1.2. <i>Objetivo Geral</i>	21
1.3. <i>Objetivos Específicos</i>	21
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	23
2.1. <i>Bentonitas</i>	23
2.2. <i>Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo</i>	27
2.3. <i>Hidrociclone</i>	34
2.4. <i>Spray Dryer</i>	42
2.5. <i>Planejamento Experimental</i>	54
Capítulo 3. Materiais e Métodos	61
3.1. <i>Materiais</i>	61
3.2. <i>Métodos</i>	62
3.2.1. <i>Ensaio de Caracterização</i>	63
3.2.1.1. <i>Capacidade de Troca de Cátions (CTC)</i>	63
3.2.1.2. <i>Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)</i>	63
3.2.1.3. <i>Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)</i>	64
3.2.1.4. <i>Difração de Raios X (DRX)</i>	64
3.2.1.5. <i>Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)</i>	65
3.2.2. <i>Planejamento Experimental para Operação de Hidrociclonagem</i>	66
3.2.3. <i>Concentração por Hidrociclonagem</i>	67
3.2.4. <i>Preparo de Dispersões para Ensaio Reológicos</i>	70
3.2.5. <i>Estudo Reológico</i>	71

3.2.6. Secagem das Amostras Hidrociclonadas	71
3.2.7. Planejamento Experimental para Secagem por Spray Dryer	71
3.2.8. Secagem por Spray Dryer	72
3.2.9. Normalização	74
3.2.10. Influência das Variáveis de Operação na VA, VP, VF e %D _{2μm} e na Análise Química por FRX.....	76
Capítulo 4. Resultados e Discussão	77
4.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	77
4.2. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG) da Argila Verde-Lodo.....	78
4.3. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) da Argila Verde-Lodo	79
4.4. Difração de Raios X (DRX) da Argila Verde-Lodo.....	80
4.5. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da Argila Verde-Lodo.....	81
4.6. Estudo Preliminar das Propriedades Reológicas	83
4.7. Planejamento Fatorial para Operação de Hidrociclonagem	83
4.7.1. Análise Pontual das Respostas da Operação de Hidrociclonagem.....	84
4.7.2. Modelos de Regressão.....	86
4.7.3. ANOVA.....	87
4.7.4. Superfície de Resposta para %D _{2μm}	88
4.7.5. Validação do Modelo Matemático para %D _{2μm}	90
4.7.6. Efeitos Estimados para as Respostas da Operação de Hidrociclonagem.....	90
4.8. ANOVA e Teste Tukey para as Respostas da Operação de Hidrociclonagem	91
4.9. Caracterização das Amostras Hidrociclonadas	93
4.9.1. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG) das Amostras Hidrociclonadas	94
4.9.2. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) das Amostras Hidrociclonadas.....	99
4.9.2.1. ANOVA e Teste Tukey da Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) das Amostras Hidrociclonadas	101
4.9.3. Difração de Raios X (DRX) das Amostras Hidrociclonadas	108
4.10. Planejamento Fatorial para Operação de Secagem por Spray Dryer	114

4.10.1. <i>Análise Pontual das Respostas da Operação de Secagem por Spray Dryer</i>	115
4.10.2. <i>Modelos de Regressão</i>	117
4.10.3. <i>ANOVA</i>	118
4.10.4. <i>Superfície de Resposta para VP</i>	119
4.10.5. <i>Efeitos Estimados para as Respostas da Operação de Secagem por Spray Dryer</i>	121
4.11. <i>ANOVA e Teste Tukey para as Respostas da Operação de Secagem por Spray Dryer</i>	122
4.12. <i>Caracterização das Amostras Secas por Spray Dryer</i>	124
4.12.1. <i>Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG) das Amostras Secas por Spray Dryer</i>	125
Capítulo 5. Conclusões	130
Sugestões para Trabalhos Futuros	132
Referências	133
Apêndice	145
Apêndice A – ANOVA para VA das amostras hidrociclonadas	145
Apêndice B – ANOVA para VP das amostras hidrociclonadas	146
Apêndice C – ANOVA para VF das amostras hidrociclonadas	147
Apêndice D – ANOVA para %D _{2µm} das amostras hidrociclonadas	148
Apêndice E – ANOVA, com base na velocidade do dispersor, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos concentrados de argilominerais (C) hidrociclonados	149
Apêndice F – ANOVA, com base no tempo de agitação, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos concentrados de argilominerais (C) hidrociclonados	151
Apêndice G – ANOVA, com base nas pressões de hidrociclonagem, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos concentrados de argilominerais (C) hidrociclonados	153
Apêndice H – ANOVA, com base nas velocidades do dispersor, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos rejeitos (R) hidrociclonados	155

Apêndice I – ANOVA, com base no tempo de agitação, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos rejeitos (R) hidrociclonados.....	157
Apêndice J – ANOVA, com base nas pressões de hidrociclonagem, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos rejeitos (R) hidrociclonados	159
Apêndice K – ANOVA para VA das amostras secas por <i>spray dryer</i>	161
Apêndice L – ANOVA para VP das amostras secas por <i>spray dryer</i>	162
Apêndice M – ANOVA para VF das amostras secas por <i>spray dryer</i>	163
Apêndice N – ANOVA para %D _{2μm} das amostras secas por <i>spray dryer</i>	164

Capítulo 1. Introdução

Bentonita é o nome genérico de argilominerais do grupo das esmectitas, independente da sua origem ou ocorrência (DNPM, 2015), mais precisamente com predominância do argilomineral montmorilonita.

As reservas medidas nacionais de bentonita foram estimadas em 34,9 Mt, com as seguintes participações estaduais: Paraná com 45,6% do total, São Paulo 24,5%, Paraíba 21,8% e Bahia 8,1% (DNPM, 2015).

O estado da Paraíba é um dos maiores produtores de bentonita e, apesar das descobertas de novos depósitos na região de Cubati, Pedra Lavrada, Sossego e Olivedos, a maior concentração de empresas que atuam nessa área está no município de Boa Vista.

As bentonitas de Boa Vista foram descobertas no início da década de 60 e ficaram conhecidas pelas suas cores características (AMORIM et al., 2004a) como rósea, verde, vermelha, creme, amarela, cinza e chocolate (SOUZA SANTOS, 1989). Os primeiros estudos tiveram como objetivo, além da sua caracterização mineralógica, verificar se as argilas, naturalmente policatiônicas, poderiam ser transformadas em sódicas com propriedades reológicas de acordo com as especificações do *American Petroleum Institute* (API) para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo (AMORIM et al., 2005a). Assim, toda bentonita sódica disponível no país ou é importada ou é produzida a partir do beneficiamento da bentonita policatiônica pelo processo de ativação usando carbonato de sódio (Na_2CO_3) (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009).

As bentonitas atuam como viscosificante quando aplicadas a fluidos de perfuração de poços de petróleo, que são fluidos que circulam no poço durante as operações de perfuração de forma a viabilizar tal processo (MARTINS et al., 2007). São classificados com base no componente principal, a fase contínua, que pode ser água, óleo ou gás (LUZ; BALTAR, 2003). Possuem as funções de limpar o fundo do poço dos cascalhos

gerados pelo corte da broca e transportá-los para a superfície, exercer pressão hidrostática sobre as formações evitando o influxo de fluidos indesejáveis para dentro do poço, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca (THOMAS et al., 2001).

Os fluidos podem ser de baixo teor de sólidos e fluidos de alto teor de sólidos. Esses sólidos dispersos em meio aquoso podem ser ativos ou inertes. Os sólidos ativos são materiais argilosos como a bentonita, cuja função é viscosificar o fluido (THOMAS et al., 2001). Esses fluidos constituídos por uma dispersão de água (fase contínua) e argila (fase dispersa) são denominados de fluidos hidroargilosos, os quais são utilizados tanto em perfurações terrestres (*on-shore*) quanto marítimas (*off-shore*) (AMORIM et al., 2005a).

Atualmente, muitas das variedades das argilas de Boa Vista, PB, encontram-se esgotadas ou começando a rarear, a exemplo da argila bentonítica denominada de Chocolate, considerada de boa qualidade (AMORIM et al., 2004b). No entanto, ocorre excesso de variedades menos nobres com presença de elementos contaminantes, o que originam fluidos de perfuração que não atendem a especificação EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011) para fluidos hidroargilosos, uma vez que estes são sensíveis à presença de elementos contaminantes, como sais solúveis e partículas de quartzo, mica, pirita, calcita, dolomita e outros minerais residuais que muitas vezes fazem parte da composição das argilas e podem contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração, sendo a viscosidade plástica a propriedade mais afetada (SOUZA SANTOS, 1989; FERREIRA et al., 2008). Portanto, faz-se necessário a purificação, que é normalmente efetuada para eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis e as partículas argilosas não dispersas, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas mais estáveis e controláveis (Ferreira et al., 2008). Assim, Martins (2009) propôs o uso de um hidrociclone como uma ferramenta eficiente para a purificação de argilas naturais em escala industrial, separando as frações mais grosseiras das frações mais finas, constituídas do argilomineral, o que possibilita a obtenção de um material com melhor comportamento reológico.

Os hidrociclones constituem uma classe de equipamentos destinados à separação de suspensões sólido-líquido ou líquido-líquido (BARBOSA et al., 2003). Consistem de uma parte cônica ligada a uma parte cilíndrica, onde existe uma entrada tangencial para a suspensão de alimentação, sendo esta dividida em duas correntes: uma superior, que apresenta um tubo para saída da suspensão diluída (*overflow*), e uma inferior, saída da suspensão concentrada (*underflow*) (SOCCOL et al., 2005).

Nos casos em que o material precisa ser seco, faz-se necessária a etapa de secagem, que é a transferência de um líquido que está em um sólido molhado para uma fase gasosa não saturada (FOUST et al., 1982). Então, essa secagem pode ser por *spray dryer* ou secador por nebulização, aspersão ou atomização, como também é conhecido. Este promove a secagem rápida de uma carga bombeável (solução, suspensão fina, géis, emulsões, etc.), obtendo um produto seco e pulverulento ou na forma de pequenos aglomerados (FOUST et al., 1982; LANNES; MEDEIROS, 2003).

O processo de secagem por atomização consiste nas etapas de atomização do produto líquido dentro de uma câmara, mistura *spray*-ar e evaporação da umidade devido à corrente de ar quente, separação do produto seco do ar de saída (FILKOVÁ; HUANG; MUJUMDAR, 2007).

Os secadores pulverizadores são usados com uma enorme variedade de produtos, dentre café, leite, detergentes, corantes, pesticidas, polímeros, suspensões cerâmicas, plasma de sangue, enzimas, penicilina, amido, concentrados metálicos, caulim, alumina, lavados de fumos de fornos de aço (FOUST et al., 1982).

Devido à diversidade de variáveis nas operações de hidrociclonação e secagem por *spray dryer* que influem nas características das bentonitas, essas duas operações de beneficiamento da argila serão precedidas por um planejamento experimental, que se baseia em princípios estatísticos e deste pode-se extrair do sistema em estudo o máximo de informações úteis, fazendo um número mínimo de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). O resultado é uma melhoria no rendimento do processo, redução do tempo e do custo operacional (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Dentre o planejamento experimental, o planejamento fatorial é uma técnica bastante utilizada quando se tem duas ou mais variáveis independentes, uma vez que é possível a combinação de todos os fatores em todos os níveis, obtendo-se assim uma análise de uma variável, sujeita a todas as combinações das demais. Assim, é possível medir a influência de uma ou mais variáveis na resposta de um processo (CALADO; MONTGOMERY, 2003). Então, utilizando de um planejamento fatorial do tipo 2^3 com três experimentos no ponto central mais configuração estrela, Amorim et al. (2005b) estudaram a influência do teor de sólidos, velocidade e tempo de agitação, em escala de bancada, nos parâmetros reológicos e de filtração de fluidos de perfuração à base de água e das argilas bentoníticas sódicas industrializadas Brasgel e Brasgel PA. Já o presente trabalho tem por objetivo estudar os parâmetros de agitação, velocidade e tempo de agitação, a pressão de hidrociclonagem e os parâmetros de secagem por *spray dryer*, em escala piloto, de dispersões de argila bentonítica in natura, de modo a otimizar as propriedades reológicas.

1.1. Justificativa

As argilas bentoníticas atualmente disponíveis nas jazidas do município de Boa Vista, PB, oferecem, devido à presença de elementos contaminantes, fluidos de perfuração de poços de petróleo com comportamento reológico fora da especificação EP-1EP-00011-A da Petrobras para fluidos hidroargilosos. Assim, a obtenção de combinações mais eficientes de velocidade de agitação, tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem para concentração dos argilominerais montmoriloníticos, e consequente aumento da porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, e das condições de secagem por *spray dryer* pode prover valor comercial as bentonitas de baixa qualidade por meio da adequação de suas propriedades reológicas a norma, com aumento das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e diminuição do volume de filtrado (VF), possibilitando o aumento da diversidade de argilas a serem utilizadas em fluidos de perfuração de poços de petróleo

e resultante desenvolvimento regional pela ampliação da diversidade de produtos adequados à industrialização.

1.2. Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo o estudo dos parâmetros de agitação, velocidade e tempo de agitação, da pressão de hidrociclonagem e dos parâmetros de secagem por *spray dryer*, pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem, de dispersões de argila bentonítica, visando otimizar as propriedades reológicas, com aumento das viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e diminuição do volume de filtrado (VF), aumentar a porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ ($\%D_{2\mu\text{m}}$), que corresponde a fração argila, e diminuir a fração quartzo, de modo a potencializar a utilização tecnológica dessa argila em fluidos aquosos de perfuração de poços de petróleo.

1.3. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos cumpridos nesse trabalho foram:

- i) caracterizar por capacidade de troca de cátions (CTC), análise granulométrica (AG), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), análise térmica diferencial (DTA) e análise termogravimétrica (TG) a amostra de argila;
- ii) efetuar diferentes combinações de pressão de hidrociclonagem, velocidade e tempo de agitação das amostras através de planejamento experimental e concentrar por hidrociclonagem as diferentes dispersões de argila bentonítica, analisando a influência dos parâmetros estudados na porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ e na composição mineralógica das amostras;
- iii) realizar ensaios reológicos com as amostras hidrociclonadas para verificação do cumprimento às normas da Petrobras para fluidos de perfuração base água, analisando

a influência da pressão de hidrociclonagem, velocidade e tempo de agitação das dispersões nas propriedades reológicas;

iv) secar por *spray dryer* as amostras de argila bentonítica, variando a pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem das dispersões, analisando a influência dos parâmetros estudados na porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$;

v) realizar ensaios reológicos com as amostras secas e analisar a influência da pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem nas propriedades reológicas das dispersões.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Bentonitas

Argila é um material natural, terroso, de granulação fina que adquire certa plasticidade quando umedecida em água. É constituída por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais, sendo esses silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio com estruturas cristalinas em camadas (filossilicatos), contem ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos. As camadas (também chamadas de lamelas) são constituídas por duas folhas de tetraedros de SiO_4 , ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e divalentes (SOUZA SANTOS, 1989; COELHO; SOUZA SANTOS; SOUZA SANTOS, 2007).

Bentonita é um mineral constituído essencialmente por argilominerais do grupo das esmectitas (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita), mais precisamente com predominância do argilomineral montmorilonita, e origina-se mais frequentemente das alterações químicas de cinzas vulcânicas depositados sobre lagos ou rios. Seu nome faz alusão a um depósito de argila esmectítica na região de *Fort Benton, Wyoming* (EUA) (SOUZA SANTOS, 1989; DNPM, 2011). Atualmente, o termo é usado como nome genérico de argilominerais do grupo das esmectitas, independentemente de sua origem ou ocorrência (DNPM, 2015).

Quimicamente, os minerais do grupo esmectita são diferentes. A nontronita, por exemplo, é uma esmectita rica em ferro e a hectorita é rica em lítio (LUZ; OLIVEIRA, 2005). No entanto, possuem uma estrutura similar, sendo constituídas por unidade estrutural em lamelas do tipo 2:1, duas folhas de silicato tetraédricas com uma folha central octaédrica de alumina, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (SOUZA SANTOS, 1989; TONNESEN et al., 2010).

Na Figura 1 está ilustrado o modelo estrutural para argila esmectítica.

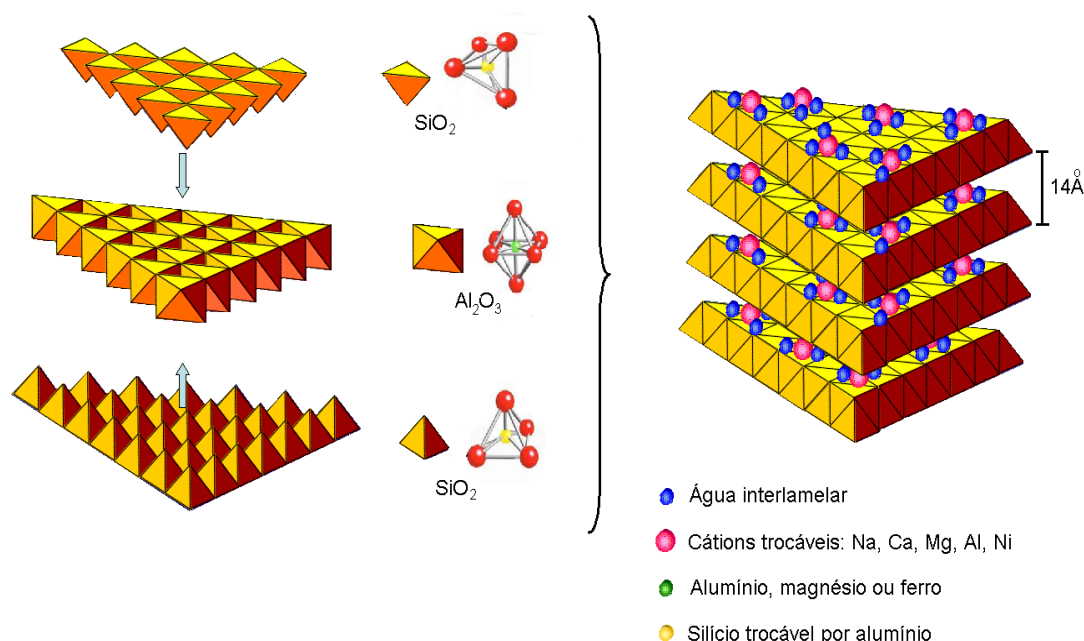


Figura 1. Estrutura de uma argila esmectítica. Fonte: MARTINS, 2009.

A sobreposição de camadas ao longo do eixo c, forma partículas chamadas de tactóides. A distância d_{001} é chamada distância interlamelar ou distância interplanar basal e também é utilizada para classificar as diferentes argilas (NEUMANN et al., 2000).

Substituições isomórficas em nível da folha tetraédrica (em que o Si^{4+} pode ser substituído por Al^{3+} , Fe^{3+}) e no nível de folha octaédrica (em que o Al^{3+} pode ser trocado por cations Fe^{2+} , Mg^{2+}) deixam como resultado uma carga superficial negativa entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária que é compensado por cations, como Na^+ e Ca^{2+} , que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, dando origem às denominações sódica e cálcica das bentonitas (SOUSA, 2010; SOUZA SANTOS, 1989; TONNESEN et al., 2010). No entanto, o íon Na^+ tem maior facilidade de hidratação que o Ca^{2+} , assim, quando as lamelas têm suas cargas compensadas pelo íon sódio, de menor valência,

apresentam-se mais afastadas devido à menor energia de interação, de modo a permitir a penetração de uma maior quantidade de água no espaço entre as lamelas (BALTAR et al., 2003). Neste tipo de estrutura, as folhas de tetraedros de lamelas diferentes encontram-se adjacentes, ficando os átomos de oxigênio em posições opostas, levando a uma fraca ligação entre as camadas (TONNESEN et al., 2010). Estes fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água e tal comportamento está representado na Figura 2.

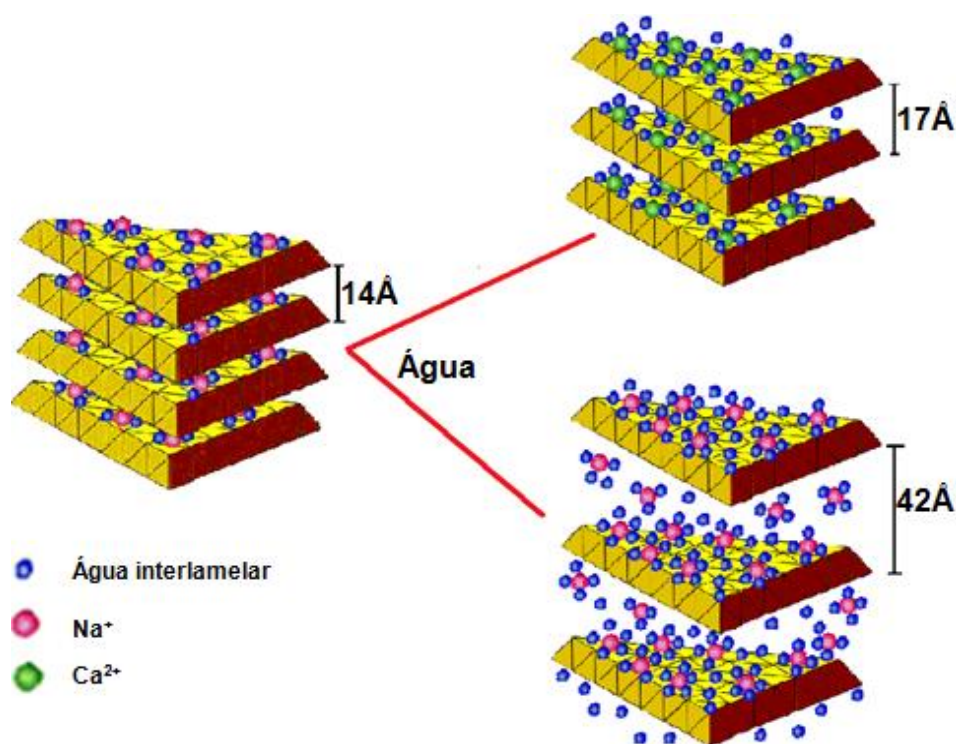


Figura 2. Hidratação da esmectita sódica e cálcica. Fonte: MARTINS, 2009.

As ligações químicas entre os átomos dentro de cada folha que formam as lamelas são fortes, do tipo covalente. Em contraste, as ligações entre as lamelas adjacentes são relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). Assim, uma das formas de caracterizar a bentonita é baseada na sua

capacidade de inchamento quando se adiciona água. As bentonitas tendo o sódio como elemento dominante ou como um íon tipicamente trocável adsorvem água continuamente inchando e aumentando de volume até a completa esfoliação de suas lamelas cristalinas em água, proporcionando à bentonita sódica os seus usos tecnológicos característicos como (LUZ; OLIVEIRA, 2005; TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009) agente tixotrópico de fluidos de perfuração de poços de petróleo e de água; pelletização de minérios de ferro; aglomerante de areias de moldagem usadas em fundição na indústria metalúrgica; carga inorgânica na indústria de borracha; como cobertura e para descoloração de papel reciclado na indústria de papel; descoramento de óleos vegetais, minerais e animais; impermeabilização de bacias; *pet litter*; como cosméticos e fármacos; em tintas e vernizes; fertilizantes de solos (SOUZA SANTOS, 1989; LUZ; SAMPAIO; ARAÚJO NETO, 2002; LUZ; OLIVEIRA, 2005; AMORIM et al., 2006; SILVA; FERREIRA, 2008).

As bentonitas cálcicas não se esfoliam em suspensão aquosa: o inchamento de suas partículas é pequeno e elas precipitam rapidamente (TEIXEIRA-NETO; TEIXEIRA-NETO, 2009). As bentonitas sódicas/cálcicas, denominadas mistas, incham de forma moderada e formam géis de menor volume do que as bentonitas sódicas. Dessa forma, as bentonitas são classificadas como de alto inchamento ou sódica, baixo inchamento ou cálcica e de moderado inchamento ou tipo mista (LUZ; OLIVEIRA, 2005).

Outra forma de classificar as argilas está relacionada ao tipo de cátion presente na camada octaédrica da cela unitária. Se esse cátion for divalente (como por exemplo, Mg^{2+}) todos os sítios octaédricos estarão ocupados e a argila será classificada como do tipo trioctaédrico. Para íons trivalentes (Al^{3+}), onde só 2/3 dos sítios estão ocupados, têm-se argilas do tipo dioctaédrico (SOUZA SANTOS, 1989; NEUMANN et al., 2000).

Os cátions de compensação, adsorvidos na superfície das partículas, podem ser trocados por outros cátions, conferindo a estes argilominerais a propriedade de troca catiônica. O número total de cátions trocáveis que uma argila pode apresentar é chamado de capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC). Quanto maior a CTC da argila, maior o número de cátions que esta pode reter. Para as argilas esmectíticas a

CTC varia de 80meq de azul de metileno/100g de argila a 150meq de azul de metileno/100g de argila (SOUZA SANTOS, 1989).

2.2. Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo

O processo de exploração e produção de petróleo compreende as etapas da pesquisa, perfuração e produção (SCHAFFEL, 2002).

No método de perfuração rotativa uma torre de perfuração fica apoiada sobre uma superestrutura, onde se localiza a chamada mesa rotativa. Esta mesa sustenta e comunica um torque à coluna de perfuração, formada por diversos tubos conectados entre si com uma broca em sua extremidade, que vai perfurando as rochas em direção aos potenciais reservatórios (SCHAFFEL, 2002). Na Figura 3 tem-se um exemplo de broca utilizada na perfuração de poços de petróleo.



Figura 3. Broca de perfuração tricônica. Fonte: HALLIBURTON, 2001 apud SCHAFFEL, 2002.

Os fragmentos de rocha são removidos pela ação de um fluido de perfuração ou lama injetado por bombeamento na coluna de perfuração (THOMAS et al., 2001).

Os fluidos de perfuração são fluidos que circulam no poço durante as operações de perfuração de poços de forma a viabilizar o processo de perfuração (MARTINS et al.,

2007). São sistemas constituídos de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, até de gases (THOMAS et al., 2001). Também sendo chamados de lama de perfuração, é o elemento vital no controle do poço perfurado. Durante todo o processo, um sistema incluindo tanques de armazenamento de fluidos de alta capacidade, bombas de lama de alta vazão, coluna de perfuração e broca, sistemas de limpeza de fluidos entre outros, atuam em um circuito contínuo na intenção de manter a integridade das formações geológicas atravessadas, a segurança do pessoal de perfuração e a integridade do meio ambiente (SANTOS, 2012).

Os fluidos são empregados na indústria de extração de petróleo, tanto em perfurações terrestres (*on-shore*) quanto marítimas (*off-shore*), nas perfurações de poços artesianos, bem como em operações de sondagem (AMORIM et al., 2005b; SANTOS, 2012).

Segundo Corrêa (2003) e Santos (2012), os fluidos de perfuração auxiliam a perfuração dos poços e têm características muito especiais para que atinjam suas finalidades, sendo estas características:

- refrigerar as brocas de perfuração, controlar a corrosão e transmitir energia hidráulica às ferramentas de perfuração;
- ter uma viscosidade suficiente para arrastar os cascalhos formados no fundo do poço para a superfície e ao mesmo tempo contribuindo com informações sobre as formações geológicas perfuradas;
- possuir uma tensão superficial e densidade suficiente para manter em suspensão os cascalhos contidos na lama durante a paralisação da perfuração, enquanto se fazem as conexões dos tubos durante a perfuração;
- ter um peso suficiente para manter a pressão hidrostática da lama equivalente à pressão das formações atravessadas, evitando a ocorrência de erupções (*kicks* ou *blowouts*) durante o avanço da perfuração;
- não alterar as suas características com o aumento da temperatura do fundo do poço à medida que a perfuração prossegue;

- vedar formações permeáveis, não penetrando através de seu filtrado (o líquido que a lama perde entre o poço e as formações) nas formações que estejam sendo perfuradas.

A capacidade do fluido de perfuração em formar uma camada de partículas sólidas úmidas, denominada de reboco, sobre as rochas permeáveis expostas pela broca é de fundamental importância para o sucesso da perfuração e da completação do poço. Para formar o reboco, deve haver o influxo da fase líquida do fluido do poço para a formação. Este processo é conhecido como filtração. É essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Quando existem partículas sólidas com dimensões adequadas, a obstrução dos poros é rápida e somente a fase líquida do fluido, o filtrado, invade a rocha (THOMAS et al., 2001).

Os fluidos de perfuração são classificados segundo a fase contínua como fluido base água, fluido base óleo ou fluido base gás. Nos fluidos base água (WBM – *water based mud*) o meio de dispersão pode ser água doce, dura ou salgada. Nos fluidos base óleo (OBM – *oil based mud*) o meio de dispersão são os derivados do petróleo, como por exemplo, diesel (RABE, 2003; THOMAS et al., 2001).

Os sólidos dispersos no meio aquoso podem ser ativos ou inertes. Os sólidos ativos são materiais argilosos, sendo a bentonita a argila mais usada e em menor escala a atapulgita. As argilas bentoníticas têm fundamental importância na composição destes fluidos, pois agem como viscosificante e agente tixotrópico, sendo propriedades necessárias para que estes desempenhem as funções que lhes são requeridas, como limpeza e estabilidade do poço (THOMAS et al., 2001; AMORIM et al., 2005b). Já os sólidos inertes podem se originar da adição de materiais industrializados ou de detritos finos das rochas perfuradas. O adensante baritina é o sólido inerte mais comum dentre os produtos comercializados. Os sólidos inertes oriundos das rochas perfuradas são areia, silte e calcário fino (THOMAS et al., 2001).

Os fluidos de perfuração à base de óleo são similares em composição aos de base água, exceto pela fase contínua ou dispersante ser constituída por uma fase óleo,

geralmente composta de hidrocarbonetos líquidos (THOMAS et al., 2001; SCHAFFEL, 2002). Apresentam como principal vantagem a redução do fluxo de água e íons para a formação, devido a sua grande pressão capilar na interface fluido-folhelho. Assim, seu uso é limitado a perfurações em cenários de alta temperatura e pressão ou em condições em que as formações são fortemente afetadas pelos fluidos base água (FARIAS; AMORIM; LIRA, 2009; RABE, 2003). Estes fluidos também apresentam elevado grau de inibição em relação às rochas ativas (formações sujeitas a interações físico-químicas), baixíssima taxa de corrosão e grau de lubricidade elevado. Devido a estas características, os fluidos base óleo têm conferido excelentes resultados na perfuração de poços. Porém, devido ao seu alto potencial de poluição, sua utilização tem sofrido severas restrições (FARIAS; AMORIM; LIRA, 2009).

A água está presente na lama à base de óleo sob a forma de uma emulsão, onde as gotas de água ficam suspensas no óleo caracterizando uma emulsão de água em óleo (é necessário adicionar um emulsionante químico para impedir que as gotas d'água coalesçam) (SCHAFFEL, 2002). Então, os fluidos podem ser emulsões água/óleo propriamente dita (teor de água < 10,0%) ou emulsão inversa (teor de água de 10,0% a 45,0%) (THOMAS et al., 2001).

Perfuração a ar ou gás é um termo genérico aplicado quando o ar ou o gás, como todo ou parte, é usado como fluido circulante na perfuração rotativa (THOMAS et al., 2001). Caso o meio de dispersão seja o gás, ele é dividido em: ar, que é a injeção de ar comprimido ou gás natural para dentro do poço. Este tem aplicação limitada a formações que não produzem elevadas quantidades de água, nem contenham hidrocarbonetos. Esta técnica pode ser aplicada em formações duras, estáveis ou fissuradas, onde o objetivo é aumentar a taxa de penetração (RABE, 2003; THOMAS et al., 2001). Além deste, tem-se a perfuração com névoa, uma mistura de água dispersa no ar. É empregada quando são encontradas formações que produzem água em quantidade suficiente para comprometer a perfuração com ar puro. Em geral, a perfuração com névoa é executada em conjunto com a perfuração com ar. Já a espuma é uma dispersão de gás em líquido, onde a fase contínua é constituída por um filme

delgado de uma fase líquida, estabilizada através de um tensoativo específico, denominado espumante. O emprego da espuma como fluido circulante é justificado quando se necessita de uma eficiência elevada de carreamento dos sólidos, uma vez que ela apresenta alta viscosidade (THOMAS et al., 2001).

Os fluidos de perfuração à base de ar ou gás circulam do mesmo modo que uma lama líquida convencional, através de pressão fornecida por compressores que são instalados na superfície junto aos demais equipamentos de perfuração (SCHAFFEL, 2002).

Os fluidos de perfuração aerados executam satisfatoriamente suas funções nas operações de perfuração, exceto em relação ao transporte de cascalho (ainda que apresentem a grande vantagem de não contaminar o cascalho) e ao controle de pressões subterrâneas. Por este motivo, sua aplicação fica limitada a regiões que possuam autorização legal e existência de formações de baixa permeabilidade, como calcários ou formações com rochas muito duras (SCHAFFEL, 2002).

Os fluidos também podem ser classificados com relação ao seu conteúdo em sólidos, como de alto e baixo teor de sólidos. Nos fluidos de baixo teor em sólidos, os insumos minerais são parcialmente substituídos por produtos químicos, a exemplo do carboximetilcelulose (CMC) e do amido que têm substituído a bentonita na função de reduzir a perda do fluido por filtração. Os fluidos com baixo teor em sólidos são indicados nos casos de ameaça de desestabilização do poço (LUZ; BALTAR, 2003).

A maioria dos fluidos de perfuração são tixotrópicos (SANTOS, 2012). A tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente em função do tempo em suspensões submetidas a uma taxa (ou tensão) de cisalhamento constante. Este comportamento é frequentemente observado em suspensões contendo aglomerados fracos de partículas (OLIVEIRA et al., 2000). Essa característica permite ao fluido de perfuração a capacidade de, quando interrompido o bombeio, produzir no fluido um estado semigelatinoso que possibilita aos cascalhos cortados pela broca permanecerem suspensos, impedindo a decantação deles sobre a broca, o que ocasionaria a prisão da coluna de perfuração conhecida como pistoneio mecânico (SANTOS, 2012).

Os fluidos de perfuração sintéticos foram desenvolvidos como uma alternativa às limitações de desempenho dos fluidos à base de água e em resposta às restrições ambientais impostas aos fluidos à base de óleo. Utilizando como fluido base substâncias químicas sintéticas, os fluidos sintéticos são também chamados “pseudo-lamas à base de óleo”, pois na prática as substituem, oferecendo menor toxicidade e produção de menor volume de resíduos de perfuração. Os fluidos sintéticos são mais caros do que os oleosos, não deixando de serem economicamente compensadores, pois o descarte marítimo dos fluidos de perfuração à base de óleo está proibido em diversas partes do mundo implicando em custos e riscos extras a serem assumidos com o transporte dos resíduos para descarte em terra (SCHAFFEL, 2002).

Em fluidos base óleo, as bentonitas naturais, sódicas ou cálcicas, perdem as suas propriedades tixotrópicas (BALTAR et al., 2003). Assim, para que possam ser utilizadas como viscosificantes em fluidos de perfuração base óleo, suas superfícies devem ser hidrofóbicas. Tal efeito foi obtido por meio do processo de obtenção de filossilicatos organofílicos que utiliza tensoativos não-iônicos, catiônicos ou suas misturas como agentes organofilizantes e ajustes de pH da dispersão para uma faixa de 5 a 9, não sendo necessária a etapa de ativação por carbonatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos (PI 0901329-6 A2, 2011). No entanto, essas argilas precisam ser purificadas previamente ao processo de organofilização com a finalidade de produzirem um fluido de qualidade. Assim, Ferreira et al. (2008) analisaram a influência do tratamento de purificação por sedimentação seletiva e dos sais quaternários de amônio no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. Os resultados evidenciam que o tratamento de purificação, que visa reduzir a quantidade de caulinita e quartzo presente na bentonita, conduziu a um estreitamento da distribuição granulométrica e a um aumento na fração de finos. Além disso, a argila purificada apresentou maiores valores de viscosidades aparente e plástica que a argila natural.

Nascimento et al. (2010) desenvolveram fluidos aquosos, com baixo teor de sólidos e propriedades reológicas, de filtração e lubricidade adequadas à perfuração de

poços de petróleo *on-shore*, utilizando em sua composição a bentonita sódica industrializada Bragsel PA, aditivos poliméricos e lubrificantes em diferentes concentrações. O estudo reológico, de filtração e lubricidade mostrou que os fluidos apresentam comportamento pseudoplástico e que os aditivos selecionados desempenham com êxito suas funções de modificadores reológicos, redutores de filtrado e agente lubrificante, sendo esse último, necessário em fluidos aquosos contendo argila bentonítica e polímeros.

Farias et al. (2009) desenvolveram vinte formulações de fluidos aquosos contendo aditivos anti-espumante, viscosificante, redutor de filtrado, controlador de pH, inibidores de argilas expansivas, bactericida, lubrificante e selante, para aplicação em perfuração de poços de petróleo, sendo o seu desempenho avaliado por meio do comportamento reológico (curvas de fluxo, viscosidades aparente e plástica, limite de escoamento e força gel), de filtração API (volume de filtrado e espessura do reboco) e de lubricidade. Os resultados mostraram que todos os fluidos apresentaram comportamento de fluidos pseudoplásticos e oito formulações apresentaram desempenho próximo a um fluido utilizado por uma empresa multinacional definido como fluido padrão.

O trabalho desenvolvido por Nascimento et al. (2009) avaliou a eficiência de inibidores de argila expansiva para uso em fluidos de perfuração de base aquosa. Para tanto, foram estudados três aditivos comerciais, isolados e em conjunto e outro aditivo amplamente utilizado na indústria de petróleo, definido como padrão. Os resultados mostraram que os aditivos comerciais apresentaram melhores resultados de inibição, especialmente quando avaliados em composições binárias e ternárias, e que foram mais eficientes na inibição do inchamento de argilas expansivas do que o inibidor padrão.

Sousa et al. (2011) estudaram o efeito da composição de misturas de argilas bentoníticas organofílicas na reologia de fluidos de perfuração base orgânica. As composições foram obtidas por meio de delineamento de misturas, e as respostas estudadas foram as viscosidades aparente e plástica, limite de escoamento e os testes recomendados pelo Instituto Americano de Petróleo, API (peso específico, estabilidade

elétrica e volume de filtrado). Dentre as composições desenvolvidas, duas apresentaram potencial de utilização em fluidos de perfuração base orgânica, atendendo a maioria das propriedades. Ainda, foram desenvolvidas composições contendo as argilas de qualidade “inferior” (Bofe e Verde-Lodo) em maior quantidade e o mínimo da argila Chocolate UBM, considerada como a melhor argila da região das minas de Boa Vista, PB.

Como o comportamento reológico dos fluidos de perfuração pode sofrer alterações ao longo da perfuração em função do gradiente de temperatura do poço, Melo et al. (2013) estudaram o comportamento reológico da goma xantana, da carboximetilcelulose e da bentonita em função da temperatura. Os resultados reportaram que a carboximetilcelulose se solubiliza rapidamente em água, porém apresenta maior degradação quando exposta a temperatura mais elevada. A goma xantana se mostrou apta para ser utilizada em formulações de fluidos que serão usados em poços com gradiente de temperatura mais elevado. Já a bentonita não apresentou alterações no comportamento reológico em função do gradiente de temperatura estudado.

2.3. Hidrociclone

Os hidrociclones constituem uma classe importante de equipamentos destinados à separação de suspensões sólido-líquido ou líquido-líquido. O princípio de separação é a sedimentação centrífuga, em que as partículas em suspensão são submetidas a um campo centrífugo que provoca sua separação do meio fluido (SOUZA et al., 2000; BARBOSA et al., 2003). Assim, por meio do campo centrífugo e devido à diferença de tamanho e densidade das partículas, têm-se as partículas menores e menos densas no *overflow* e as maiores e mais densas no *underflow*. Consistem de uma parte cônica ligada a uma parte cilíndrica, onde existe uma entrada tangencial para a suspensão afluente (SOCCOL, 2005), e de duas saídas: uma inferior, denominada de ápex, *underflow*, e uma superior, denominada de vórtex, *overflow*. E, segundo Tiller et al.

(2009), opera como um classificador de partículas, com partículas grandes no *underflow* e as pequenas no *overflow*.

O fluxo no interior de um hidrociclone ocorre como esquematizado na Figura 4.

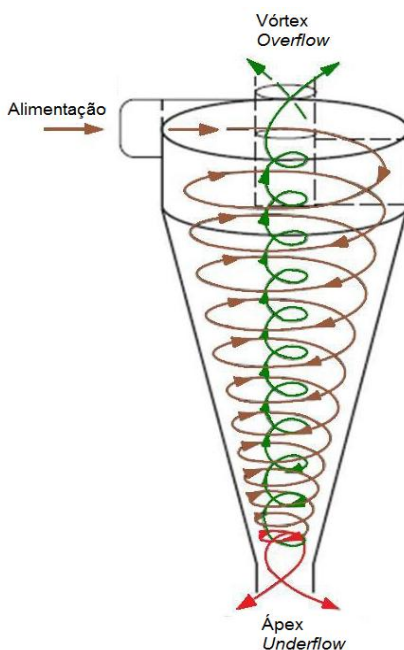


Figura 4. Fluxo no interior de um hidrociclone. Fonte: Adaptado de MARTINS, 2009.

Ao entrar no hidrociclone, a suspensão afluenta, dotada de pressão, passa a ter um movimento rotacional descendente, em direção ao orifício de saída do efluente de fundo. Como esta abertura é relativamente pequena, apenas parte da suspensão pode sair e com o efluente saem as partículas mais grosseiras presentes na suspensão admitida no hidrociclone. O restante da suspensão que não saiu do equipamento é reencaminhado, formando um vórtice ascendente interno possibilitando-se, com isso, sua saída pelo orifício de saída do efluente sobrenadante, que apresenta partículas finas em suspensão (FLINTOFF; PLITT; TURAK, 1987 apud SOCCOL et al., 2005).

O desempenho dos hidrociclones está relacionado a parâmetros agrupados em variáveis dimensionais, operacionais e de carga. Dentre as variáveis dimensionais podemos citar o diâmetro do hidrociclone, diâmetro da entrada, o comprimento do

cilindro, o ângulo do cone, os diâmetros de saída de fundo e topo (RAPOSO, 2008), os quais estão indicados na Figura 5.

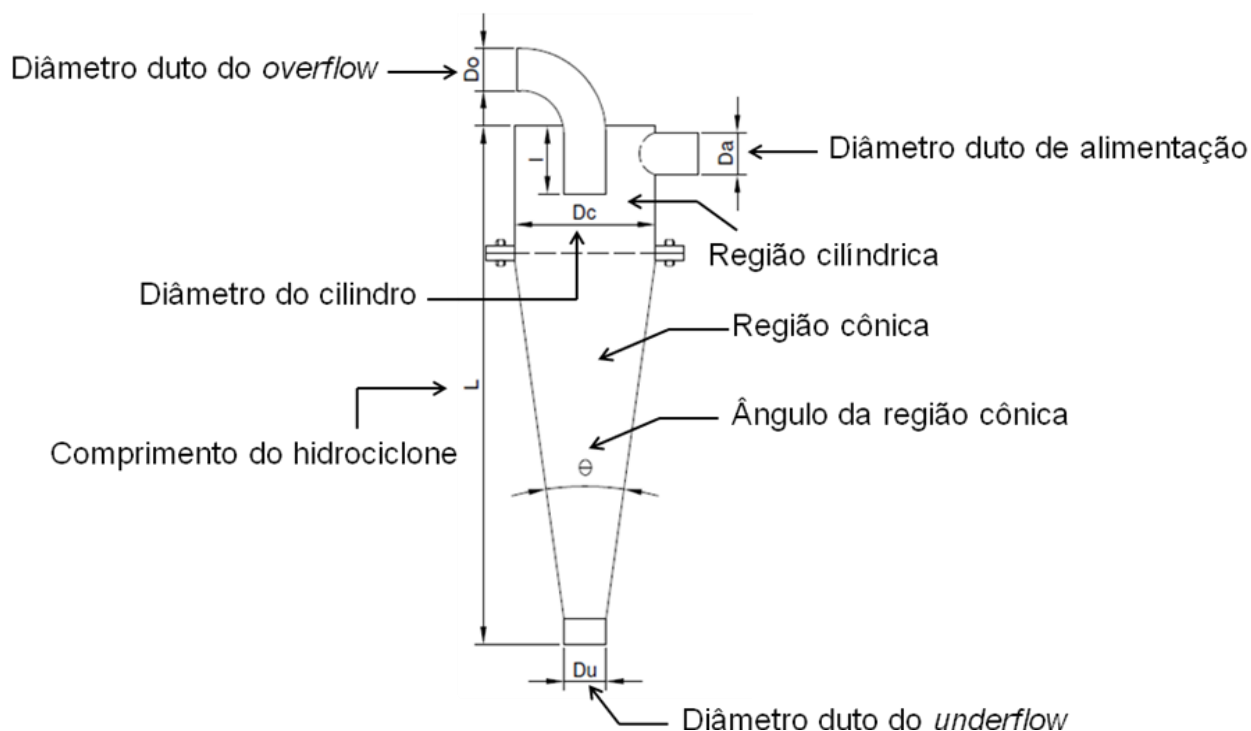


Figura 5. Características construtivas de um hidrociclone. Fonte: Adaptado de CRUZ; ZANINI, 2010.

O diâmetro do hidrociclone exerce influência no diâmetro de corte da classificação, e o diâmetro interno da seção cilíndrica determina a capacidade do equipamento. A classificação em granulometrias finas requer a utilização de hidrociclones com pequenos diâmetros. Assim, quanto maior o diâmetro do hidrociclone, maior será o corte granulométrico da classificação, porque esses equipamentos proporcionam menor aceleração às partículas, isto é, a força de aceleração é inversamente proporcional ao diâmetro do hidrociclone (SAMPAIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007).

Comprimento da seção cilíndrica e ângulo do cone são os parâmetros que afetam o tempo de residência da polpa no hidrociclone. É comum, o uso do comprimento da seção cilíndrica igual ao seu diâmetro. O aumento do comprimento da seção cilíndrica

eleva o tempo de residência, obtém-se assim uma classificação mais fina. Para um hidrociclone com seção cilíndrica de diâmetro fixo, a diminuição do ângulo da seção cônica aumenta o comprimento da seção cilíndrica, induzindo um aumento do tempo de residência. Nesse caso, a classificação também será mais fina (SAMPAIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007).

As dimensões do vórtex exercem uma influência significativa sobre a eficiência da classificação. Assim, para um mesmo hidrociclone, acréscimos no diâmetro do vórtex *finder* provocam também acréscimos no diâmetro de corte da classificação e na percentagem de sólidos no *overflow* (SAMPAIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007).

O aumento do diâmetro do ápex diminui o diâmetro de classificação. A relação inversa é mais limitada, pois as partículas maiores só podem ser descarregadas pelo ápex. Se o diâmetro do ápex for muito pequeno, deverá ocorrer um acúmulo de material grosso no cone, aguardando a sua descarga. Consequentemente, partículas que já foram rejeitadas pelo vórtex podem retornar e serão descarregadas, o que aumentará o diâmetro da classificação granulométrica. Quando a operação resulta na descarga no *underflow*, segundo o formato de cordão, denota uma sobrecarga do ápex com partículas grossas ou, de modo inadvertido, seu estrangulamento. Nesta situação, essas partículas são forçadas a sair pelo *overflow*, prejudicando, de forma expressiva, a eficiência da classificação. Por outro lado, a descarga em forma de guarda-chuva é característica de um ápex muito aberto. Finalmente, o operador percebe a operação eficiente do hidrociclone, quando o *underflow* descarrega na forma de um cone de ângulo pequeno, ou chuveiro, que é a posição adequada à classificação perfeita (SAMPAIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007).

As três formas de descarga do *underflow* estão representadas na Figura 6.

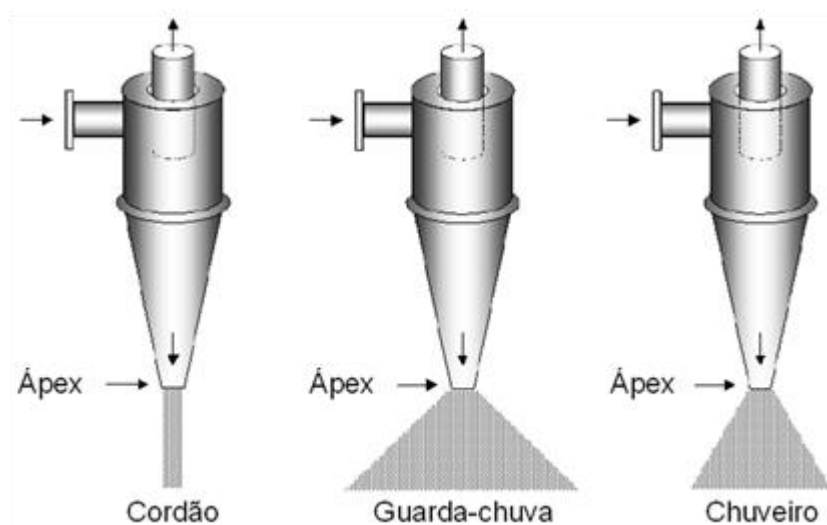


Figura 6. Representação das três formas de descarga do *underflow* de um hidrociclone. Fonte: SAMPAIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007.

Como variáveis operacionais têm-se a pressão disponível na entrada (alimentação) e as diferenças entre esta e as duas saídas de fluidos, ou seja, dois gradientes: a diferença entre a entrada e o rejeito e a diferença entre a entrada e a saída de topo (RAPOSO, 2008).

O aumento da pressão de alimentação provoca um acréscimo na capacidade (kg/h) do hidrociclone, que implicará no aumento da velocidade tangencial e, por consequência, estende o mesmo efeito à velocidade angular. O resultado é um campo centrífugo com maior intensidade. Portanto, prover maior valor à pressão de alimentação significa oferecer maior chance de decantação centrífuga às partículas menores, diminuindo o diâmetro de corte (SAMPALIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007).

As principais variáveis de carga são a viscosidade da fase contínua, a diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua, e a distribuição de tamanho das partículas da fase dispersa (RAPOSO, 2008).

A aplicação de ciclones e hidrociclones na indústria do petróleo se intensifica a cada ano, pois ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo e água, juntamente com impurezas. Como o interesse econômico é somente na produção de hidrocarbonetos, é necessário dotar as unidades de produção de equipamentos para o processamento primário dos fluidos, entenda-se por isto, a melhor separação possível entre as fases óleo, gás, água e sólidos (principalmente areia). Originalmente utilizavam-se separadores gravitacionais, onde são necessários vários minutos de tempo de residência para as fases para promover sua separação. No caso dos ciclones e hidrociclones a separação ocorre em segundos, trazendo ganhos claros quanto à questão da área ocupada e de peso acrescido à unidade de produção (RAPOSO, 2008).

Na área de processamento mineral, os hidrociclones possuem, dentre outras, aplicações nos circuitos fechados de moagem, na deslamagem de minérios para a flotação e na remoção de partículas menores que 10 μ m, operação de desaguamento (SAMPAIO; OLIVEIRA; SILVA, 2007).

Frachon e Cilliers (1999) verificaram que a separação de suspensão de sílica por um hidrociclone de 10mm resulta em diminuição do diâmetro de corte da classificação à medida que a pressão aumenta. Já Pasquier e Cilliers (2000) verificaram que o aumento do diâmetro do vórtex de um hidrociclone de 10mm resulta em aumento do tamanho de corte da classificação de suspensões de sílica. Ainda, a recuperação de sólidos no *underflow* é significativamente aumentada por uma diminuição no diâmetro do vórtex.

Na avaliação da influência das alturas cilíndrica e cônica sobre a separação sólido-líquido de suspensões de quartzo em cinco hidrociclones, Wang et al. (2009), observaram que a separação sólido-líquido ocorre principalmente no segmento cônico e o aumento da altura cônica ou diminuição da altura cilíndrica ajuda a melhorar o grau de eficiência de separação das partículas sólidas.

O hidrociclone de três produtos é um hidrociclone em que há uma terceira abertura de saída na parte cônica. Assim, além da abertura do *overflow*, o hidrociclone

é constituído por uma parte cônica com duas aberturas, a abertura do *underflow* convencional e uma abertura de fluxo mediano. Assim, Ahmed, Ibrahim e Farghaly (2009) projetaram e operaram um hidrociclone de três produtos, produto do *overflow*, do fluxo mediano e do *underflow*, realizando uma série de testes em escala piloto com suspensão aquosa de partículas de quartzo. A partir da distribuição de tamanho de partículas dos três produtos do hidrociclone e da alimentação verificaram que é possível separar a maioria dos finos no produto do *overflow* e partículas grossas com pequenos finos no produto de qualidade média e as partículas mais grosseiras no produto do *underflow*. Ainda, as características dos produtos dependem principalmente das dimensões relativas de cada uma das três aberturas.

O planejamento fatorial Box-Behnken em três níveis para a modelagem e otimização de parâmetros de operação de hidrociclones para produzir concentrados de bentonitas estudado por Özgen et al. (2009) revela que o aumento da pressão de alimentação eleva a capacidade de troca de cátions (CTC) em taxas de sólidos baixas e diminui em taxas elevadas de sólidos (10,0%), sugerindo que ao aumentar a taxa de sólidos e pressão de alimentação o desempenho do hidrociclone diminui. Ainda, observa-se a maximização das propriedades como viscosidade aparente e CTC das bentonitas quando se utiliza mínima taxa de sólidos e diâmetro de vórtex, e máxima pressão de alimentação e diâmetro de ápex.

No estudo experimental sobre o rendimento da separação de uma suspensão de 0,5% em peso de sílica em um hidrociclone elétrico realizado por Nenu et al. (2010), um eletrodo negativo foi introduzido verticalmente dentro da secção cônica e um potencial eletrostático de 100V entre a parede cônica e o eletrodo central foi aplicado. Constatou-se que o desempenho de separação do hidrociclone elétrico aumenta com a diminuição da taxa de fluxo de entrada, o que contrasta com o fenômeno do hidrociclone típico, em que o desempenho de separação aumenta significativamente à medida que a taxa de fluxo aumenta. Já quando do exame do efeito do potencial eletrostático sobre o desempenho da classificação de sílica sub-mícron por hidrociclone elétrico realizado por Nenu et al. (2009), verifica-se que a classificação das partículas ocorreu com

potencial electrostático aplicado maior do que 40V, ocorrendo aumento do desempenho de classificação com o aumento do potencial eletrostático aplicado.

Boylu et al. (2010) submeteram bentonita sódica coletada na região Tokat-Resadiye na Turquia a uma série de testes de hidrociclone de vários estágios para avaliar as eficiências de separação. Verificaram que a utilização de hidrociclone multiestágio com menor diâmetro de vórtex resulta em produtos de tamanhos mais finos em comparação com outros conjuntos de hidrociclone. Ainda, observa-se que as viscosidades aparentes dos concentrados de bentonitas diminuem com o aumento da taxa de deformação e diminuição do diâmetro do ápex.

Vakamalla et al. (2014) estudaram a inclinação de 0 – 60° da posição vertical de um hidrociclone convencional na separação de uma suspensão de sílica. Os resultados revelaram um aumento do tamanho de corte da classificação com a inclinação do ciclone e com diminuição da pressão de entrada.

Neesse et al. (2015) estudaram a separação de partículas de uma suspensão de barita por um hidrociclone de 10mm. Verificaram que elevadas pressões de alimentação resultam em menores tamanhos de corte. Da mesma forma, o aumento da temperatura resulta em diminuição do tamanho de corte, uma vez que corresponde a uma diminuição na viscosidade média.

Gama et al. (2017) estudaram as variáveis de processo pressão, aberturas do vórtex e ápex de um hidrociclone para tratamento de argilas esmectíticas de novos depósitos do estado da Paraíba. Os resultados ótimos comprovam que houve um aumento da fração argila, redução do diâmetro médio equivalente das partículas e redução dos minerais acessórios como mica e sílica livre, sobretudo quando da utilização da configuração do hidrociclone de abertura de ápex de 5mm, abertura de vórtex de 6,0mm e pressão de 3,5bar. Outro fator observado foi que o aumento da pressão e a diminuição nos diâmetros do ápex e vórtex tiveram influência significativa no processo de hidrociclonagem em relação a cada tipo de mineral acessório presente nas argilas, fato que pode contribuir para o uso dessas argilas em aplicações industriais.

2.4. *Spray Dryer*

Secagem por pulverização é uma técnica de processamento de partículas em suspensão, que utiliza atomização de líquido para criar gotículas que são secas a partículas individuais, quando movido em um meio de secagem gasoso quente, geralmente o ar (FILKOVÁ; HUANG; MUJUMDAR, 2007). Dada sua versatilidade e o pequeno tempo de residência dos produtos na câmara de secagem, tornou-se o principal equipamento para a secagem de materiais que apresentam sensibilidade ao calor, como materiais de origem biológica, dentre estes: extratos e produtos oriundos de plantas, corantes, microorganismos, produtos com leveduras, enzimas e proteínas (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006).

Esses secadores denominados de *spray dryer* são amplamente utilizados na secagem de materiais por oferecer um excelente contato entre as partículas e o gás. O estudo da secagem de materiais nestes secadores visa à otimização de processos industriais e a obtenção de produtos com características morfológicas (área superficial, diâmetro médio de partícula, densidade específica) de acordo com as exigências do mercado (ANSELMO et al., 2006).

A atomização é a operação mais importante no processo de secagem por pulverização. O tipo de atomizador não só determina a energia necessária para formar o *spray*, mas também o tamanho e distribuição do tamanho das gotas e a sua trajetória e a velocidade. O tamanho da gota estabelece a superfície de transferência de calor disponível e, portanto, a taxa de secagem (FILKOVÁ; HUANG; MUJUMDAR, 2007).

A Figura 7 mostra uma instalação típica de secador pulverizador. O ar, injetado através de um filtro e de um aquecedor, penetra pelo topo da câmara de secagem, fluindo em corrente paralela com as gotículas a serem secas, que se formam num bocal pulverizador ou num atomizador a disco rotatório. À medida que as gotículas atomizadas caem, a umidade se evapora no gás quente e deixa o material sólido constitutivo da partícula. As maiores caem até o fundo da câmara, as menores, são arrastadas pelo gás até os ciclones separadores. As muito finas passam pelo soprador

e entram num sistema de lavagem a úmido. A suspensão, ou a solução, que se obtém neste depurador do gás pode retornar à carga inicial para ser recirculada. O ar secundário pode entrar na câmara de secagem conforme está no esquema, ou pode ser omitido ou pode ser injetado em diversos pontos (FOUST et al., 1982).

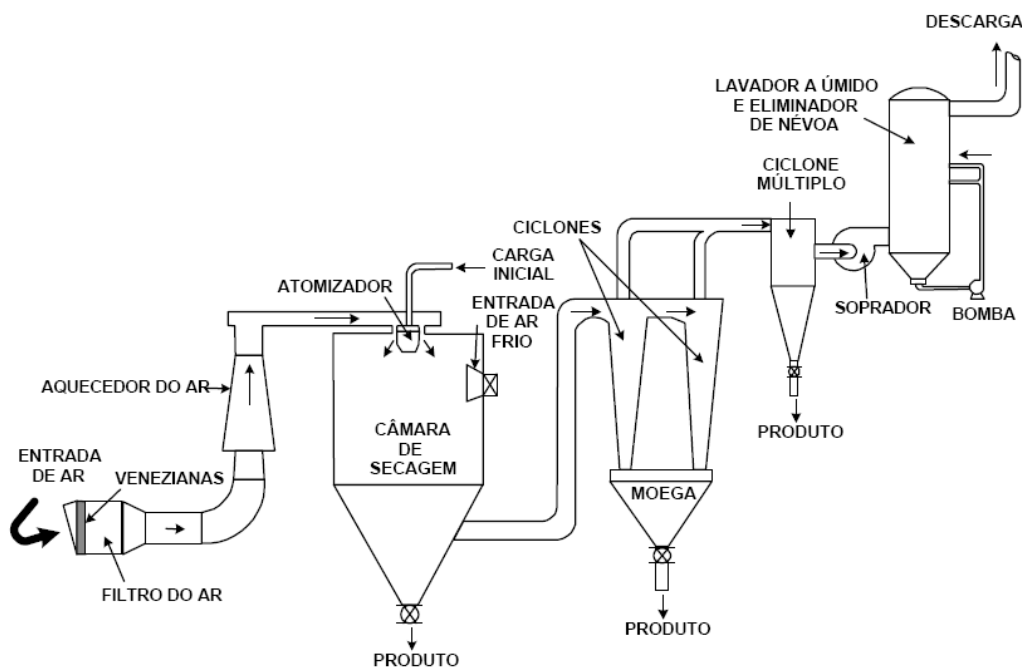


Figura 7. Instalação de um sistema de secagem a pulverização típico. Fonte: FOUST et al., 1982.

Em relação ao sentido de movimentação dos materiais no interior do *spray dryer*, os modos possíveis são o co-corrente, contracorrente e misto (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006). No sentido co-corrente o material líquido pulverizado e o ar de secagem têm o mesmo sentido de corrente dentro do equipamento. Em geral, alimentação e ar entram por cima, de maneira que ambos também saem pela parte de baixo do secador, como na Figura 8 (a) ou Figura 8 (d) (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006).

No sentido de movimentação contracorrente o material líquido e o ar de secagem têm sentidos de escoamento opostos dentro da câmara. Na Figura 8 (b) a alimentação

do líquido é realizada por cima, mas a entrada do ar é feita pela parte inferior do equipamento, enquanto a saída do produto é por baixo e a do ar por cima (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006).

No sentido de movimentação misto, Figura 8 (c), o material é atomizado em direção ascendente, enquanto o ar é alimentado por cima, tendo circulação totalmente descendente dentro da câmara. Isto significa que o material atomizado inicia movimentação ascendente, mas altera seu sentido para descendente sob arraste do ar. Ambos saem do equipamento pela parte inferior (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006).

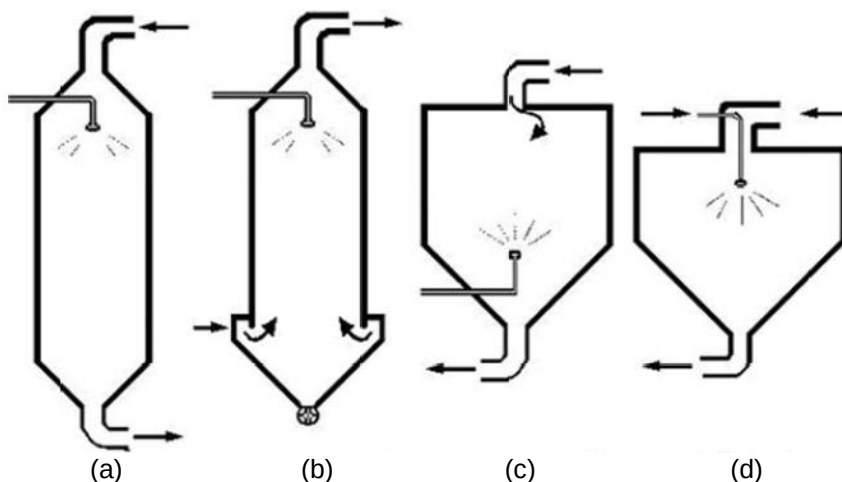


Figura 8. Modos de operação em *spray dryer*. Fonte: ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006.

O conjunto que compõe um equipamento do tipo *spray dryer* padrão é constituído de (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006):

- 1) sistema de atomização do material;
- 2) sistema de aquecimento e controle de temperatura do ar de secagem;
- 3) sistema de bombeamento e controle de vazão do material a ser seco;
- 4) sistema da alimentação de ar para secagem;
- 5) câmara de secagem;
- 6) sistema de separação ar – pó seco.

O constituinte mais importante do sistema de secagem por *spray dryer* é o atomizador de carga. Normalmente usam-se três classes de atomizadores, são eles: bocais injetores a dois fluidos, bocais injetores a um só fluido e alta pressão e atomizadores a disco centrífugo (FOUST et al., 1982).

Os bocais injetores a dois fluidos, Figura 9, são usados na secagem a baixa taxa de produção, especialmente quando se deseja uma dimensão pequena de partícula. O mecanismo da atomização nestes bocais ocorre pela fragmentação da corrente líquida provocada pelo ar injetado. Em baixas pressões de ar, o gás forma bolhas no líquido que, ao serem destruídas, projetam gotículas. Em pressões mais elevadas, o líquido eflui do bocal na forma de filamentos que são subdivididos em gotículas pela corrente do gás. A dimensão média da gotícula diminui à medida que a pressão das duas correntes no bocal aumenta. Os bocais a dois fluidos são usados em secadores pilotos e farmacêuticos, onde o volume da câmara é pequeno, e que visam à obtenção de pequenas gotículas, e também na secagem de cerâmica, etc., em circunstâncias em que a mistura externa de gás e lama impede a erosão do orifício do injetor (FOUST et al., 1982).

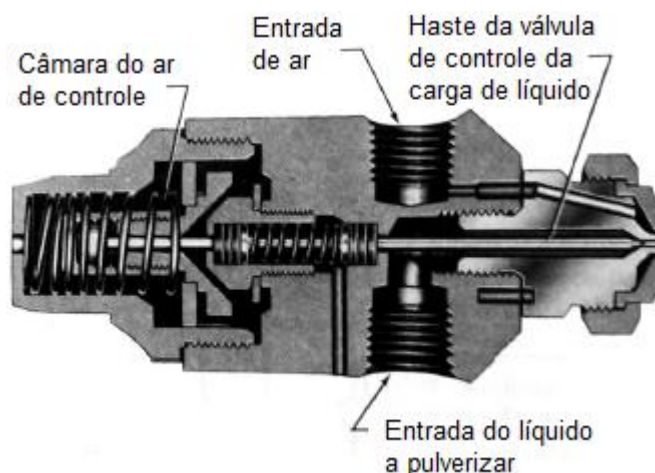


Figura 9. Bocal atomizador a dois fluidos. Fonte: FOUST et al., 1982.

Os bocais injetores a um só fluido e alta pressão, Figura 10, operam com maior taxa de produção e produzem gotículas maiores e mais uniformes do que o bocal a dois fluidos. Por isso são frequentemente adotados nos secadores pulverizadores de porte industrial. O injetor provoca um movimento tangencial muito rápido no líquido que vai ser pulverizado. A força centrífuga causa a rotação do fluido ao longo da circunferência do orifício do bocal, formando um núcleo de ar na região do eixo do orifício. O fluido é então impelido contra uma superfície cônica oca e fragmenta-se em gotículas (FOUST et al., 1982).

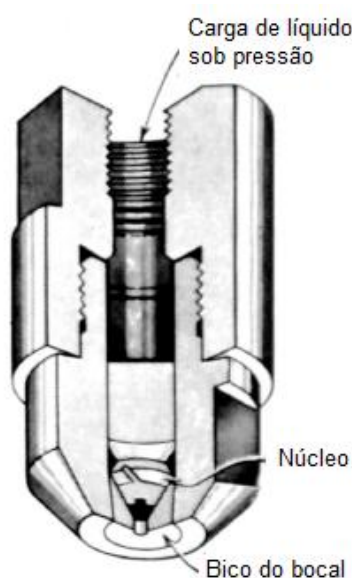


Figura 10. Bocal de pressão a um só fluido. Fonte: FOUST et al., 1982.

Os atomizadores a disco centrífugo podem ser usados para pulverizar líquidos que não se conseguem suficientemente homogêneos para passar através de um bocal. Além do mais, produzem gotículas de dimensões muito uniformes e não precisam de uma carga a alta pressão nem atribuem velocidade axial às gotículas pulverizadas. Os atomizadores são também menos afetados pelas variações nas propriedades da carga, como a percentagem de sólidos ou a viscosidade, e até pelas variações na vazão da carga. Na Figura 11 encontram-se os discos de atomizadores a disco centrífugo. No atomizador, a carga líquida é lançada sobre um disco que gira a 6000rpm – 20000rpm.

O fluido é acelerado até uma velocidade centrífuga alta, sobre o disco, e descarregado. Nos casos usuais, o fluido deixa o disco na forma de uma película líquida que se fragmenta em gotículas ou em filamentos e depois em gotículas. Em alguns atomizadores, o disco tem a borda serrilhada, ou interrompida, para impedir a formação de película e favorecer a imediata formação de filamentos (FOUST et al., 1982).

A Figura 11 (a) é uma roda com chicanas retas, usada em várias aplicações de capacidade média ou baixa. Já a Figura 11 (b) é uma roda de alta capacidade, com bicos resistentes à abrasão, destinada a operar com materiais semelhantes aos concentrados de minérios (FOUST et al., 1982).

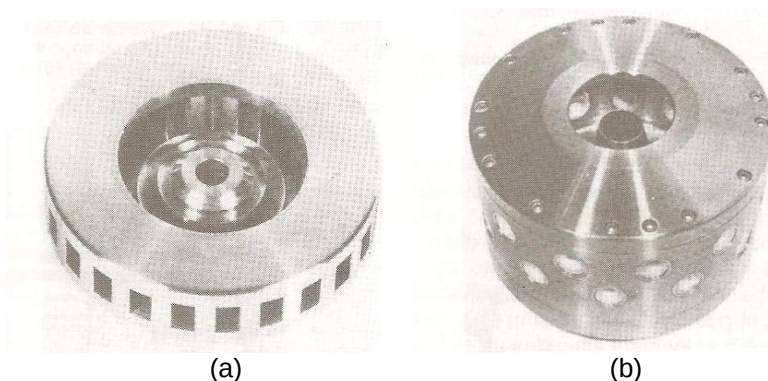


Figura 11. Discos atomizadores. Fonte: FOUST et al., 1982.

A qualidade da atomização, como diâmetro médio das gotículas e uniformidade de tamanhos, está relacionada com aspectos do projeto do bico, condições de sua operação e propriedades físicas do material a ser atomizado. Por exemplo, um aumento da rotação e a redução da vazão de líquido causam uma diminuição do tamanho de gotícula (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2006).

O aquecimento e a transferência de massa durante a secagem ocorrem com filmes de ar e vapor ao redor das gotículas. Esta proteção do vapor mantém a partícula na temperatura de saturação. Como a partícula não se torna seca, a evaporação continua acontecendo e a temperatura dos sólidos não se aproxima da temperatura de

saída da secagem. Devido a isto, produtos sensíveis podem ser secos em temperaturas relativamente altas (LANNES; MEDEIROS, 2003).

Inicialmente, o líquido evapora da superfície da gotícula. A superfície, relativamente seca, pode formar uma carapaça rígida através da qual deve haver a difusão do líquido interno. Esta difusão é um processo muito mais lento que o da transferência de calor através da carapaça para o interior da gotícula e por isto o líquido tem a possibilidade de evaporar-se no próprio interior do sistema. Desta maneira, a gotícula incha, a carapaça fica mais fina e a difusão através dela torna-se mais rápida. Se a carapaça externa for relativamente inelástica e impermeável, a evaporação interna será, em geral, suficientemente intensa para provocar a ruptura da casca, seja fragmentando-a seja formando uma excrescência bulbosa lateral. Então, o produto típico de um secador pulverizador é constituído por esferas ocas partidas e esferas inteiriças (FOUST et al., 1982), Figura 12.

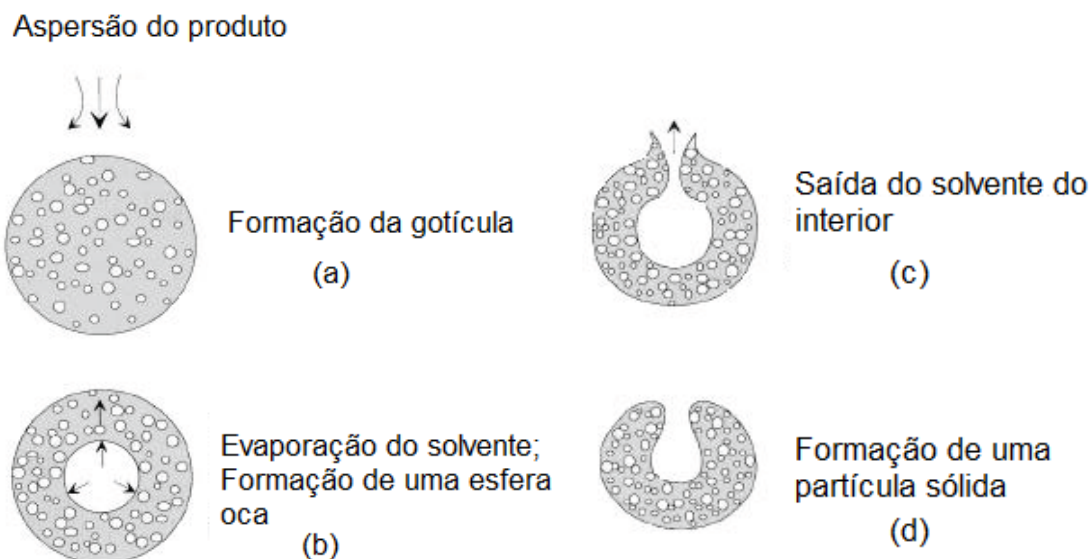


Figura 12. Formação de partícula por *spray dryer*. Fonte: Adaptado de CAO et al., 2000.

O tempo de secagem vai depender da temperatura, da umidade e das condições de escoamento do gás de secagem, das dimensões das gotículas produzidas pelo

atomizador e das propriedades do material que está sendo processado. Além disso, as propriedades do produto acabado dependerão dos mesmos fatores (FOUST et al., 1982).

Exemplos de produtos secos por pulverização em escala industrial incluem os seguintes (FILKOVÁ; HUANG; MUJUMDAR, 2007):

- indústria química – fenol-formaldeído, resinas, catalisadores, aminoácidos, etc.;
- indústria cerâmica – óxido de alumínio, carbonetos, óxido de ferro, caulim, etc.;
- corantes e pigmentos – amarelo de cromo, dióxido de titânio, etc.;
- fertilizantes – nitratos, sais de amônio, fosfatos, etc.;
- detergentes e agentes de superfície – enzimas de detergentes, agentes emulsionantes, etc.;
- indústria alimentícia – leite, proteína de soja, etc.;
- frutas e vegetais – banana, tomate, leite de coco, etc.;
- carboidratos – glicose, açúcares totais, maltodextrina, etc.;
- bebidas – café, chá, etc.;
- produtos farmacêuticos – penicilina, enzimas, vacinas, etc.;
- indústria bioquímica – algas, extratos de levedura, etc.

Luo e Nieh (1995) desenvolveram uma técnica para sintetizar, pela primeira vez, hidroxiapatita (HA) com estrutura nanocristalina usando um método de secagem por pulverização em solução. O método envolveu a preparação inicial de uma solução aquosa usando compostos inorgânicos solúveis em água. Uma mistura de pó precursora foi subsequentemente formada via atomização por secagem por pulverização da solução aquosa a uma taxa de fluxo de ar de $1,0\text{m}^3/\text{min}$, pré-aquecido a 100°C . O pó precursor seco por pulverização foi calcinado para formar HA nanocristalino. Verificou-se que o HA sintetizado é puro e consiste em aglomerados esféricos (com cerca de $2\mu\text{m}$ de diâmetro) que contêm nanopartículas com um tamanho médio de 20nm .

Hotta et al. (2001) estudaram a microestrutura de corpos verdes e a variação da força de corpos sinterizados a partir da mistura de nitreto de silício, alumina e ítrio seca por *spray dryer* para formar grânulos sob três condições de secagem. Os dados da distribuição de tamanho revelam aumento no tamanho dos grânulos com o aumento da taxa de alimentação da mistura.

Iskandar et al. (2001) variaram a temperatura de secagem por atomização e a concentração inicial de precursor na morfologia de pós de sílica derivada de soluções coloidais. Observaram redução na área de superfície do pó seco à temperatura mais elevada, indicando a densificação das partículas primárias com o aumento da temperatura. Ainda, o tamanho dos aglomerados aumentou com a concentração da suspensão inicial, tal como esperado se considerarmos o encolhimento durante a secagem das gotículas.

O objetivo do trabalho desenvolvido por Santos et al. (2003) foi determinar a influência dos parâmetros de nebulização no rendimento, granulometria e morfologia das micropartículas de quitosana como potenciais carreadores de insulina. Quitosana a 1,0% e 2,0% (m/v) foi nebulizada em diferentes condições de fluxo e temperatura de entrada. A concentração de quitosana foi o fator que mais influenciou no rendimento. A forma esférica foi predominante, com distribuição granulométrica compatível para permanência no septo nasal. As soluções poliméricas mais concentradas e a inclusão de insulina levaram a um aumento no diâmetro das partículas e a uma superfície menos rugosa.

Bertrand et al. (2003) verificaram que a formulação de pasta de alumina (por exemplo, nível de dispersante, pH, adição de ligante) juntamente com as condições de secagem por *spray dryer* afeta as características dos grânulos secos. Observaram que a maioria dos grânulos são aproximadamente esféricos, mas alguns são alongados ou retorcidos e que os agregados formados a partir de lamas básicas contêm mais grânulos com cratera do que aqueles feitos a partir de lamas ácidas. Portanto, as condições operacionais do secador por pulverização não influenciaram se os grânulos são ocos ou sólidos. No entanto, controlaram a distribuição de tamanho dos grânulos,

os quais diminuem com o aumento da taxa do ar de atomização e diminuição da taxa de alimentação.

Lind et al. (2003) estudaram a obtenção de materiais porosos ordenados hierarquicamente possuindo meso e macroporos por aglomeração de partículas primárias esféricas de materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-48 usando a técnica de secagem por pulverização em um *spray dryer* Labplant SD 05 a uma temperatura de secagem de 120°C. Por empacotamento adicional dos aglomerados foi obtido um sistema de três modalidades de poros. O primeiro nível de porosidade se origina dos mesoporos dentro das partículas primárias, a porosidade secundária é um resultado dos vazios interparticulares entre as partículas primárias que formam os aglomerados, e o terceiro nível de porosidade se origina dos vazios interespecíficos entre os próprios aglomerados. Por fim, observa-se que o material MCM-41 não estava tão bem ordenado quanto os materiais MCM-41 sintetizados na ausência de etanol, o que se deve à diminuição da energia coesiva do solvente para a síntese realizada na presença de etanol. No entanto, a mesoporosidade estava bem preservada para os materiais MCM-41 e MCM-48 após o processo de secagem por pulverização.

Chegini e Ghobadian (2007) estudaram em um secador *spray* de laboratório modelo Büchi os parâmetros básicos para a secagem do suco de laranja com concentração de 65,0%. Foi realizado um planejamento fatorial completo com os parâmetros agente de secagem (maltodextrina e glicose líquida), taxa de fluxo de alimentação e temperatura do ar de entrada. Os testes foram realizados com e sem agentes e estudaram as diferentes condições de operação da secagem por pulverização e a temperatura do ponto de adesão para o suco de laranja em pó. A glicose líquida foi um agente adequado para a secagem do suco de laranja, uma vez que o rendimento aumentou e o depósito de parede foi consideravelmente reduzido. Os resultados da análise estatística mostraram que a temperatura do ar de entrada e a taxa de fluxo de alimentação tiveram efeito significativo no rendimento e depósito de pó, sendo as condições ótimas obtidas com fluxo de alimentação de 15mL/min, temperatura do ar de entrada de 130°C e temperatura do ar de saída de 85°C. Para o

pó de laranja contendo 2,0% de umidade, a temperatura do ponto de adesão foi de 44°C, sendo possível inferir que para o projeto correto do secador de *spray* industrial de suco de frutas, a temperatura da parede deve ser controlada em uma temperatura abaixo do ponto de adesão.

Lyubenova et al. (2009) sintetizaram titanita (CaTiSiO_5) dopado com cromo por secagem por aspersão num secador de laboratório e pelo método cerâmico tradicional (reação em estado sólido de óxidos) a fim de avaliar seu potencial como pigmento cerâmico. O método de secagem por pulverização mostrou-se adequado para obter titanita quase pura, com características melhoradas para aplicações como pigmento cerâmico em relação à correspondente titanita obtida pelo processo cerâmico convencional. Os pós secos por pulverização são mais reativos, levando a um pigmento mais puro possível a uma temperatura de queima menor. Ainda, consistem em partículas esféricas ocas com tamanho agregado na faixa de 1 a 10µm, desenvolvendo uma coloração marrom, devido a uma combinação de estados de oxidação Cr (III) e Cr (IV). Assim, a técnica de secagem por pulverização é transferível para fabricantes de pigmentos sem impedimentos tecnológicos, devido à sua simplicidade e atual utilização nas indústrias de revestimentos cerâmicos.

Cerâmica transparente YAG é um cristal sintético de granada de ítrio alumínio (*Yttrium Aluminum Garnet*) utilizado em certos lasers.

Serantoni et al. (2012) estudaram a otimização dos parâmetros de secagem por pulverização para a preparação de granulados da mistura estequiométrica de óxidos utilizados na produção de Yb:materiais cerâmicos YAG de grau de laser por sinterização reativa utilizando os materiais Al_2O_3 , Y_2O_3 e Yb_3O_3 . Os autores relatam que uma temperatura excessivamente alta ou um fluxo insuficiente pode causar granulação incompleta. Verifica-se que quando a temperatura de entrada foi excessivamente alta obteve-se um pó mal granulado. Assim, os melhores resultados foram obtidos quando o equilíbrio correto entre a temperatura de entrada e o fluxo do meio de secagem foi atingido. Já a taxa de aspiração determina o tempo de permanência do material granulado dentro da câmara de secagem. Assim, a fim de obter uma amostra bem

seca, a taxa de aspiração deve ser baixa, promovendo a evaporação completa do solvente e a formação de grânulos esféricos. Os testes experimentais mostram que uma taxa de aspiração inferior a 60,0% reduz o rendimento do processo abaixo de 30g/h e causa a obstrução do bocal, ao passo que uma taxa de aspiração maior que 70,0% conduz a um pó não granulado. Ainda, nas amostras testadas observa-se aumento do tamanho dos grânulos quando da utilização de uma baixa velocidade de fluxo do meio de secagem.

Rogers et al. (2012) utilizaram um secador de fluxo único com gotículas monodispersas de amostras de leite desnatado fresco, leite em pó desnatado reconstituído e concentrado de leite desnatado, aspergidas com a temperatura do ar ajustada para 140°C e 180°C, visando a produção de pós uniformes, a formação de partículas e o encolhimento. Mudanças no encolhimento e morfologia foram observadas quando da variação dos teores de sólidos e das temperaturas de secagem. A morfologia geral das partículas uniformes de pó é 'afivelada', independentemente da temperatura de secagem ou do teor inicial de sólidos. A única alteração morfológica das altas temperaturas foi o “enchimento” de uma fração de partículas, formando partículas ocas com diâmetros maiores e cascas finas, causado pela ebulição. Por fim, a secagem de gotículas monodispersas tem sido comprovada como sendo viável com produtos lácteos de alta viscosidade e a técnica se mostra promissora como um meio de validar modelos de secagem e produzir pós de interesse prático e científico.

Oi et al. (2012) apresentam um estudo da secagem de biomassa de banana verde em uma unidade não comercial de *spray dryer* com atomizador rotativo. Como variáveis selecionadas para o procedimento experimental escolheu-se rotação do atomizador, temperatura da alimentação e vazão da alimentação. Estabeleceram como resposta a massa e o teor de água do produto. Dentre as variáveis utilizadas nos ensaios, a rotação do atomizador foi a mais significativa para as respostas massa e teor de água. Assim, a secagem da biomassa de banana verde por *spray dryer* permite a remoção da água e a granulação do material, facilitando o transporte e aumentando a vida de prateleira do produto.

Golman e Julklang (2014) estudaram a eficiência energética e economia de energia para vários valores de taxas de recirculação do gás de exaustão em relação à temperatura de entrada e vazão volumétrica do ar de secagem, taxa de alimentação da lama e concentração da lama na secagem por pulverização de materiais cerâmicos avançados. Como resultado, o estudo comprovou que para melhorar a eficiência energética do processo de secagem por pulverização, a taxa de recirculação do ar de exaustão e a taxa de alimentação da pasta devem ser aumentadas. Por outro lado, a concentração da suspensão, a temperatura do ar de entrada e a taxa de fluxo do ar de secagem devem ser reduzidas. Para garantir a alta economia de energia no processo de secagem por pulverização, deve-se operar o sistema de secagem com baixa taxa de alimentação de polpa, alta concentração de polpa e alta taxa de recirculação do ar de exaustão.

Estudos da secagem de concentrados de argilas bentoníticas por *spray dryer* sob duas condições de injeção de ar comprimido realizados por Marques et al. (2015) revelaram que ocorre diminuição de tamanho dos aglomerados com o aumento da vazão de ar comprimido, fato explicado pela maior nebulização da corrente líquida com o aumento da vazão de ar.

Zhang et al. (2015) estudaram os parâmetros de secagem por pulverização para granular uma mistura estequiométrica de óxidos comerciais para produção de cerâmicas transparentes YAG, Al_2O_3 de alta pureza e Y_2O_3 como matérias-primas. Observaram que o tamanho médio dos grânulos diminui com o aumento da velocidade do atomizador centrífugo, fato explicado pela alteração da força de cisalhamento.

2.5. Planejamento Experimental

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios através do qual se pode determinar as variáveis que exercem maior influência no desempenho de um determinado processo, tendo como resultado a redução da variação do processo e melhor concordância entre os valores nominais obtidos e os valores pretendidos;

redução do tempo do processo e do custo operacional; melhoria no rendimento do processo (CALADO; MONTGOMERY, 2003), ou seja, pode-se extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número mínimo de experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Assim, Amorim et al. (2002) estudaram através de planejamento fatorial do tipo 2^3 a influência do tipo de ferramenta, da velocidade e do tempo de agitação sobre as viscosidades aparente e plástica e o volume de filtrado de dispersões das argilas bentoníticas industrializadas na forma sódica Dolomil, Fungel, Brasgel e Brasgel PA. A regressão dos dados experimentais revelou que as variáveis de entrada não influenciaram estatisticamente, ao nível de 95,0% de confiança, o comportamento reológico das dispersões de argilas bentoníticas e apenas as dispersões preparadas com a argila Brasgel PA apresentaram-se dentro dos padrões especificados pela Petrobras.

Pereira e Kubota (2004) utilizaram planejamento fatorial 2^3 na tentativa de otimizar a preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada sobre a superfície da sílica modificada com óxido de nióbio. Constataram que o fator proporção e a interação proporção/mistura são estatisticamente significativos. Sendo essa interação impossível de ser observada em um estudo univariado, os autores recomendam o procedimento para estudo e otimização de eletrodos quimicamente modificados.

Rodrigues, Silva e Silva (2004) estudaram, através de planejamento fatorial 2^3 , a influência dos parâmetros pH, tratamento e granulometria da argila esmectítica Chocolate na remoção do Pb^{2+} de efluentes sintéticos. O planejamento mostrou que pH, granulometria e tratamento independentes não tiveram efeitos sobre a remoção do chumbo pela argila bentonítica, como também não houve efeitos de interação entre as variáveis duas a duas. No entanto, os melhores resultados obtidos foram: pH 4,5, granulometria entre 300 e 425 μ m e argila sem tratamento químico.

Lopes et al. (2005) pesquisaram a melhor forma de aproveitamento e utilização do fruto da palma forrageira (*Opuntia ficus-indica* Mill) e utilizando-se de um planejamento fatorial 2^2 mais três pontos centrais verificaram os efeitos das variáveis concentração de

açúcares (°Brix) e concentração de leveduras sobre a porcentagem de conversão e a produtividade de obtenção da bebida alcoólica fermentada a partir do fruto. Observaram que os modelos para a porcentagem de conversão e produtividade são estatisticamente significativos. Assim, construíram as superfícies de resposta para análises das faixas ótimas de operação das variáveis de entrada que maximizassem as respostas em estudo e por meio das quais foi possível observar o aumento da porcentagem de conversão da fermentação a partir da diminuição do °Brix e dos valores médios de concentração de leveduras, e o aumento da produtividade do processo a partir do aumento do °Brix e da concentração de leveduras.

Amorim et al. (2005b) estudaram, através de planejamento fatorial do tipo 2^3 com três experimentos no ponto central mais configuração estrela, a influência do teor de sólidos, velocidade e tempo de agitação nos parâmetros reológicos e de filtração de fluidos de perfuração à base de água e das argilas bentoníticas sódicas industrializadas Brasgel e Brasgel PA. Através da regressão dos dados experimentais, verificou-se que o teor de sólidos foi a variável que apresentou maior influência estatisticamente significativa sobre as propriedades reológicas dos fluidos. Já as variáveis velocidade e tempo de agitação não apresentaram influência estatisticamente significativa sobre as propriedades reológicas dos fluidos.

Costa et al. (2006) estudaram, através de planejamento fatorial 2^3 , a digestão de amostras de feijão em forno de microondas com radiação focalizada. Os parâmetros avaliados foram volumes iniciais adicionados de HNO_3 e H_2SO_4 concentrados e temperatura de maior incidência de radiação microondas. O planejamento fatorial indicou uma tendência para obtenção de resultados com melhores percentuais de recuperação de Ca, Fe, Mg, Mn e Zn. Volumes de HNO_3 e H_2SO_4 , a temperatura e a interação entre os volumes iniciais de HNO_3 e H_2SO_4 foram variáveis significativas.

Ishimoto et al. (2007), aproveitando da casca do maracujá amarelo para a produção de biscoitos, realizaram um planejamento fatorial 2^2 mais três pontos centrais com os fatores teor de farinha de resíduo e teor de gordura. Os resultados obtidos com o auxílio de programa estatístico mostraram que não houve diferença significativa entre

as amostras quanto aos testes sensoriais realizados, portanto a formulação adotada foi a que apresentou a menor quantidade de gordura, o que proporciona diminuição da porcentagem de gordura, reduzindo-se, assim, os custos, e maior quantidade de farinha de casca de maracujá, para um maior aproveitamento do resíduo. Adicionalmente, realizou-se teste sensorial para verificação entre duas amostras de biscoito, uma formulada com farinha a partir de casca tratada (macerada) e outra sem tratamento, sendo que os resultados não demonstraram diferença significativa entre elas. No entanto, o biscoito com farinha de casca apresentou 7,5 vezes mais fibras do que um biscoito similar sem farinha de casca de maracujá, o que sugere seu aproveitamento como ingrediente na indústria de panificação para enriquecer a qualidade nutricional (fibras) dos produtos obtidos.

Silva et al. (2008) aplicaram a metodologia de planejamento fatorial 2^3 mais configuração estrela e análise de superfícies de resposta para avaliar a influência da quantidade de nitrogênio, fósforo e °Brix no rendimento e produtividade da fermentação alcoólica. Dentro do intervalo estudado, apenas para o fósforo foi observado um efeito estatisticamente significativo e o modelo matemático e empírico foi validado apenas para a produtividade.

Schnitzler, Grassi e Quinaia (2009) desenvolveram um estudo, empregando um planejamento fatorial de 2^4 experimentos com os fatores temperatura, tempo de extração, solução de tampão alcalino antioxidante (TAA) e vazão de gás N_2 para otimização do protocolo analítico de extração, fixação e determinação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) utilizando $HCl\ 6mol/L^1$ em matrizes de sedimentos provenientes de ambientes aquáticos fluviais de relevância ambiental. Dos resultados, verifica-se que a melhor condição experimental corresponde ao experimento que relaciona ambos os fatores, tempo de extração e vazão de N_2 , devido ao maior valor absoluto do efeito, sendo, portanto, a interação dessas variáveis significativa. Por fim, o protocolo experimental mostrou-se eficiente quanto à extração do SVA.

Diferentes parâmetros de preparação de eletrodos à base de carbono cerâmico influenciam significativamente as propriedades morfológicas e, conseqüentemente, as

suas respostas eletroquímicas. Com base nisso, Skeika et al. (2010) estudaram através de planejamento fatorial 2^3 com replicatas do ponto central os fatores quantidade de catalisador, proporção grafite/precursor e tipo de precursor. A partir da análise do planejamento fatorial constataram maior sensibilidade e reversibilidade para o eletrodo à base de carbono cerâmico preparado com 15 μ L de HCl, proporção 60/40 m/m (grafite/precursor) e metiltrimetoxissilano como precursor. Ainda, o tratamento estatístico evidenciou uma interação de terceira ordem para os valores de correntes de pico indicando que, para a obtenção de melhor sensibilidade de corrente, os três fatores estudados devem ser levados em consideração.

Vicentini et al. (2011) aplicaram planejamento fatorial na otimização dos parâmetros da técnica de voltametria linear de redissolução anódica no desenvolvimento do eletrodo de pasta de nanotubos de carbono funcionalizados para a determinação de íons Ag (I). O eletrodo proposto foi utilizado para a determinação de íons Ag (I) em três amostras de águas de represa e os resultados comparados com aqueles obtidos empregando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama. Os resultados obtidos empregando-se os dois métodos foram concordantes a um nível de confiança de 95,0%, confirmando a exatidão do método proposto que pode ser empregado para a determinação de Ag (I) presente em águas naturais no intervalo de $7,92 \times 10^{-7}$ a $1,07 \times 10^{-5}$ mol/L. Além disso, o procedimento proposto é de baixo custo, simples e não necessita de nenhum tipo de tratamento especial da amostra, podendo ser aplicado em laboratórios de análise de rotina ou mesmo in loco, com o emprego de instrumentação portátil.

Visando o fator econômico de transporte e facilidade do manuseio de produtos secos, Silva et al. (2012) estudaram a cinética de secagem do bagaço de cajá em secador de bandejas com leito fixo utilizando um planejamento fatorial 2^3 com cinco pontos centrais. Os efeitos principais, temperatura de secagem, velocidade do ar de entrada no secador e espessura da torta na bandeja, e as interações foram significativas ao nível de 95,0% de confiança, obtendo-se como melhor condição de secagem a temperatura de 75°C, velocidade 6,0m/s e espessura da torta de 0,8cm.

Silva e Neto, 2013, aplicaram um planejamento fatorial fracionado 2^{6-2} para determinação das condições experimentais que possibilitam o maior rendimento da reação de esterificação para a produção de biodiesel a partir de óleo residual. O tipo do catalisador ácido, a porcentagem do catalisador, a razão óleo:metanol, a temperatura, a velocidade de rotação e o tempo foram as variáveis independentes do processo e a variável dependente foi a porcentagem de esterificação. Por meio do Gráfico de Pareto foi possível verificar que temperatura, velocidade de rotação, tempo e concentração do catalisador contribuem para aumentar a porcentagem de esterificação.

Heiderscheidt, Leiviskä e Kløve (2015) examinaram a resposta do processo de purificação química às variações na qualidade da água usando um planejamento fatorial 2^k para águas de escoamento ricas em substâncias húmicas. Os cálculos de análise de variância e efeito de fatores mostraram que a concentração inicial de carbono orgânico dissolvido em amostras de água bruta e suas interações com a dosagem de coagulante sulfato férrico exerceu a influência mais significativa no processo de purificação química, afetando substancialmente a concentração residual de carbono orgânico dissolvido, sólidos em suspensão e fósforo total. No entanto, a influência da dosagem de coagulante foi apenas significativa para amostras com alta concentração inicial de carbono orgânico dissolvido. As variações aplicadas aos fatores sólidos em suspensão e pH inicial da água apenas afetaram ligeiramente a eficiência de purificação. Assim, concluíram que a otimização e adaptação do método de tratamento químico são necessárias para a sua aplicação bem sucedida na purificação da poluição da fonte não-pontual e que para este tipo de escoamento difuso, a dosagem de coagulante deve ser ajustada de acordo com as variações na concentração de carbono orgânico dissolvido para garantir um processo de purificação eficiente.

Regti et al. (2017), tendo por base que o adsorvente mais utilizado e efetivo na indústria têxtil é o carvão ativado devido à sua alta área superficial, caráter microporoso e a natureza química da superfície, utilizaram um planejamento fatorial 2^4 para examinar os principais efeitos e as interações entre os parâmetros operacionais temperatura, pH, concentração inicial e dosagem de adsorvente no processo de

adsorção de azul de metileno em carvão ativado derivado de espécies de *Persea Americana*. O modelo de regressão obtido apresentou um alto coeficiente de determinação, explicando 99,22% das variações na remoção de corantes. Os resultados da análise estatística provaram a importância do modelo desenvolvido a partir dos dados experimentais para otimizar os parâmetros, sendo a dosagem de adsorvente o parâmetro mais influente na eficiência de remoção, seguida do pH, da concentração e da interação de dosagem de adsorvente e pH. Assim, puderam demonstrar que o carvão ativado derivado de *Persea Americana* estudado apresentou alta capacidade de adsorção.

Foi apresentado nesta revisão bibliográfica um resumo sobre: as características gerais das argilas bentoníticas; classificação, características e funções dos fluidos de perfuração de poços de petróleo; estrutura dos hidrociclones, princípio de funcionamento, variáveis que influenciam no produto obtido por este método de separação, os modos de descarga do *underflow* e aplicação, sendo possível constatar a sua importância para a solução de problemáticas como a contaminação de bentonitas por minerais que afetam suas propriedades de tal modo que inviabiliza sua utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo; *spray dryer* e as etapas em que consiste este método de secagem, os tipos de atomizadores e as aplicações industriais de tal operação, e as vantagens dessa operação de secagem nas características finais dos produtos obtidos;

Quanto à revisão bibliográfica sobre planejamento fatorial, ficou evidenciado em diversos estudos que as respostas de interesse são afetadas por modificações provocadas nos fatores, possibilitando a otimização de configurações básicas de operações e/ou processos ou ainda, como citado por Calado e Montgomery (2003), avaliação de diferentes materiais.

Capítulo 3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Utilizou-se a bentonita policatiônica proveniente da Mina Juá II, Boa Vista, Paraíba, Figura 13, denominada de Verde-Lodo, gentilmente cedida pela Bentonit União Nordeste (BUN). Tal escolha deve-se a estudos realizados por Marques et al. (2014a), os quais evidenciam essa argila como a que apresenta valores para as propriedades reológicas, viscosidade aparente (VA), viscosidade plástica (VP) e volume de filtrado (VF), mais próximos da especificação EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011) dentre cinco argilas provenientes da mesma mina. Utilizou-se também o aditivo primário carbonato de sódio (Na_2CO_3), também cedido pela BUN.



Figura 13. Localização de Boa Vista – PB e das Minas Bravo, Laje e Juá. Fonte: *Softwares Mapas e Adobe Illustrator*.

3.2. Métodos

A preparação e a caracterização física, química e mineralógica da amostra in natura e após as operações de hidrociclonagem e secagem por *spray dryer* foram realizadas pelos métodos descritos a seguir e apresentados no esquema da Figura 14.

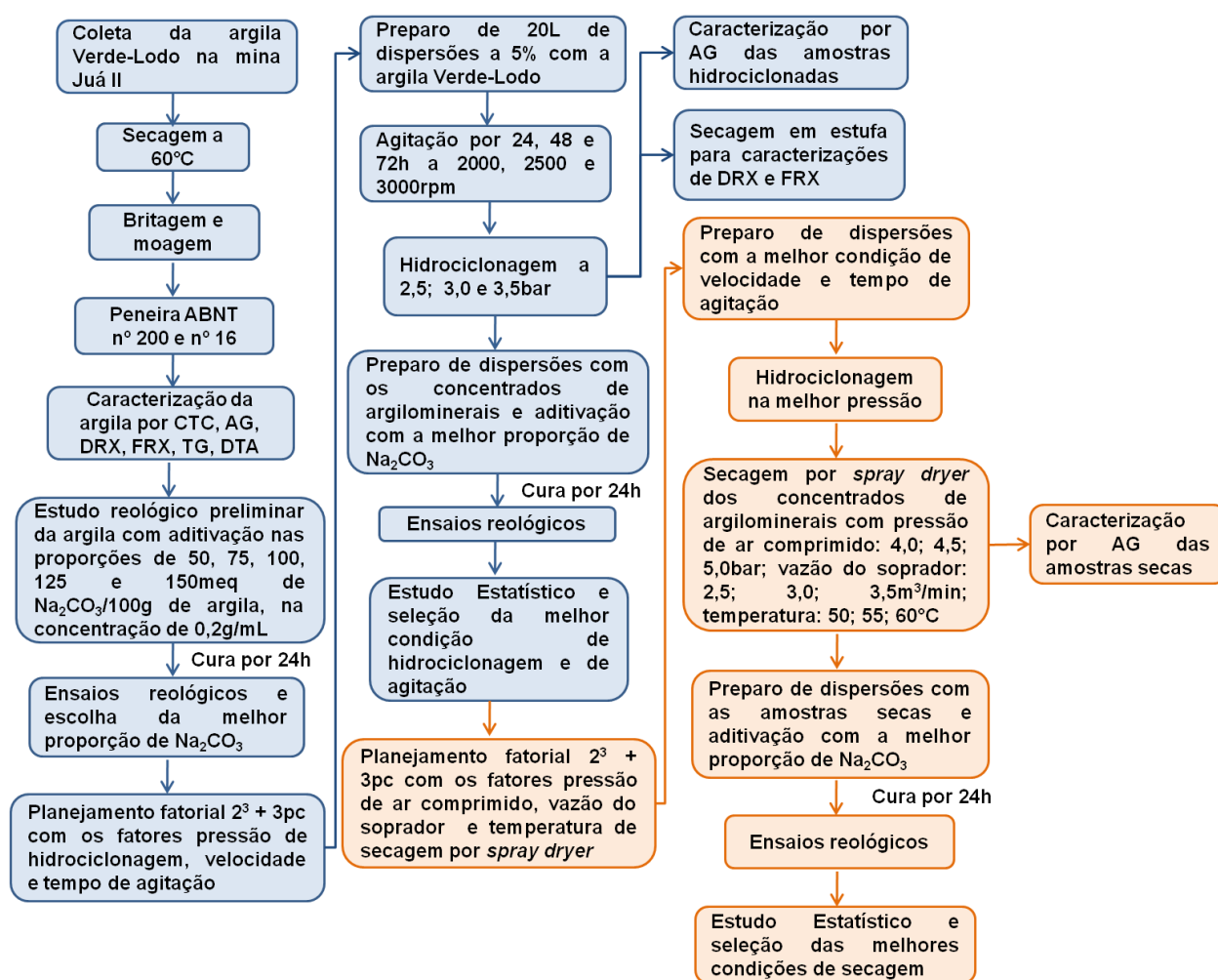


Figura 14. Esquema das etapas desenvolvidas no trabalho. Fonte: Autor.

*Balões nas cores azul e laranja indicam a primeira e segunda etapa do trabalho, respectivamente

3.2.1. Ensaios de Caracterização

Para realização dos ensaios de caracterização, a argila em estudo foi peneirada em peneira ABNT nº 200 (0,075mm) e 100g de argila foram secos em estufa a 66°C durante 24h.

3.2.1.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A CTC da argila Verde-Lodo foi determinada através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Chen et al. (1974), sem a presença de agente defloculante.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB.

3.2.1.2. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG)

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração a laser é um método pelo qual as partículas são dispersas num fluido em movimento causando descontinuidades no fluxo do fluido, que são detectadas por uma luz incidente e correlacionadas com o tamanho de partícula (CHRISTOFOLETTI; MORENO, 2017).

As dispersões foram agitadas em agitador Marconi, modelo MA147 a velocidade de 20000rpm por 5min, sem adição de defloculante. Em seguida, foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1090, em modo úmido até atingir a obscuração de 15,0%.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB.

No presente trabalho, não foi adotada a classificação habitual da análise granulométrica nas frações argila, silte e areia, uma vez que o estudo realizado por Santana (2017), que relaciona os métodos do densímetro e de difração a laser,

constatou uma baixa capacidade de desaglomeração dos grãos pelos métodos e uma baixa representatividade das amostras, podendo induzir a erros na classificação dos solos.

3.2.1.3. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) detecta e quantifica as concentrações químicas dos elementos químicos presentes na amostra analisada, pois a radiação de fluorescência que é emitida proveniente de cada átomo é característica da espécie química, ou seja, não existe similaridade entre as radiações de radiofrequência emitidas por diferentes átomos (LENG, 2008; NASCIMENTO-DIAS; OLIVEIRA; ANJOS, 2017).

Um instrumento FRX consiste em três partes principais: a fonte de raios X, o sistema de detecção e o sistema de coleta e processamento de dados (LENG, 2008).

A análise química por fluorescência de raios X foi realizada em modo quali-quantitativo em espectrômetro modelo FRX 1800 da Shimadzu, onde os raios X são gerados por meio de tubo com alvo de Rh. Já a perda ao fogo (PF) foi realizada em forno tipo mufla MA385/3 da marca Marconi, a 1000°C durante 60min, com velocidade de queima de 5°C/min.

O ensaio foi realizado no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), UFPB.

3.2.1.4. Difração de Raios X (DRX)

Os raios X são radiações eletromagnéticas da mesma natureza que as radiações que compõem a luz branca visível ao olho humano, estando associados à perda de energia de elétrons (SOUZA SANTOS, 1989).

Em um cristal, certa unidade complexa de átomos se acha paralelamente repetida em intervalos equidistantes. Quando uma estrutura cristalina dessa natureza é exposta a um feixe monocromático de raios X, cada célula unitária produz um efeito de difração

desses raios, quando as unidades constituintes da cela unitária estiverem paralelas aos raios incidentes (SOUZA SANTOS, 1989).

A análise por difração de raios X da argila Verde-Lodo foi realizada em difratômetro de raios XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K_{α} do Cu (40kV/30mA), ângulo 2θ variando de 5° a 60° , a velocidade do goniômetro foi de $2^{\circ}/\text{min}$ e passo de $0,02^{\circ}$.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Tecnologia em Materiais (LTM), UFCG.

3.2.1.5. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

Na termogravimetria, a massa da amostra é continuamente registrada como função da temperatura ou tempo. Assim, nas curvas TG os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas (IONASHIRO, 2004).

Nesta técnica, a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência e a da amostra em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear. Assim, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas ou químicas da amostra que produzem efeitos endotérmicos ou exotérmicos (IONASHIRO, 2004).

Na DTA, a amostra e a referência, que pode ser alumina (Al_2O_3) ou a cápsula vazia, são submetidas a uma programação controlada de temperatura, que é monitorada por termopares.

As curvas térmicas foram obtidas simultaneamente através do TA 60H da marca Shimadzu. A varredura iniciou-se na faixa da temperatura ambiente até 1000°C , sendo a taxa de aquecimento de $12,5^\circ\text{C}/\text{min}$ e o padrão o óxido de alumínio ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), UFPB.

3.2.2. Planejamento Experimental para Operação de Hidrociclonagem

Após caracterização, a amostra foi beneficiada por hidrociclonagem, em que os fatores pressão de hidrociclonagem, velocidade e tempo de agitação foram estudados através de planejamento fatorial 2^3 mais 3 pontos centrais (3pc). Então, para um planejamento fatorial completo, deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um dos experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definidos, é um ensaio experimental. Assim, no caso de dois níveis em cada um dos três fatores mais três pontos centrais, são necessários $2^3 + 3\text{pc} = (2 \times 2 \times 2) + 3\text{pc} = 11$ ensaios experimentais diferentes, Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento fatorial $2^3 + 3\text{pc}$ em termos dos níveis codificados e reais das variáveis de entrada para a operação de hidrociclonagem.

Velocidade do dispersor _(cod)	Velocidade do dispersor _(Real)	Tempo de Agitação _(cod)	Tempo de agitação _(Real)	Pressão de hidrociclonagem _(cod)	Pressão de hidrociclonagem _(Real)
-1	2000	-1	24	-1	2,5
1	3000	-1	24	-1	2,5
-1	2000	1	72	-1	2,5
1	3000	1	72	-1	2,5
-1	2000	-1	24	1	3,5
1	3000	-1	24	1	3,5
-1	2000	1	72	1	3,5
1	3000	1	72	1	3,5
0	2500	0	48	0	3,0
0	2500	0	48	0	3,0
0	2500	0	48	0	3,0

Cod – codificado; Velocidade do dispersor_(Real) – rpm; Tempo de agitação_(Real) – h; Pressão de hidrociclonagem_(Real) – bar

O estudo da eficiência dos modelos foi realizado por meio de métodos estatísticos, sendo os cálculos executados com o *software* Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004).

3.2.3. Concentração por Hidrociclonagem

O hidrociclone utilizado é o de modelo RWK 42L da Netzsch AKW. O corpo do hidrociclone apresenta diâmetro externo de 35mm e interno de 20mm, sendo composto de três diâmetros de ápex e dois de vórtex, podendo assumir qualquer uma das seis possíveis combinações: A1 (vórtex de 5mm e ápex de 4mm), A2 (vórtex de 5mm e ápex de 3mm), A3 (vórtex de 5mm e ápex de 5mm), B1 (vórtex de 6mm e ápex de 4mm), B2 (vórtex de 6mm e ápex de 3mm) e B3 (vórtex de 6mm e ápex de 5mm), como indicadas na Tabela 2.

Tabela 2. Dimensões de ápex e vórtex do hidrociclone.

Saídas	Vórtex		Ápex		
Nomenclatura	A	B	1	2	3
Diâmetro interno (mm)	5	6	4	3	5

No entanto, no presente trabalho as hidrociclonagens foram realizadas apenas com a configuração A1. Tal escolha deve-se a resultados obtidos por Marques et al. (2015).

A dispersão para o processo de hidrociclonagem foi preparada a partir de 5,0% em massa de argila seca, que foi peneirada em peneira ABNT nº 16 (1,18mm). Sendo assim, foram adicionados 1000g de argila a 20L de água destilada previamente aquecida a 80°C (FERREIRA et al., 2013), permanecendo em agitação a 2000rpm, 2500rpm e 3000rpm por 24h, 48h e 72h em dispersor de 5kW, Figura 15.



Figura 15. Dispersor de 5kW. Fonte: Autor.

Ao final da agitação se reservou alíquotas da dispersão original para realização do ensaio de granulometria via úmida e secagem em estufa para posterior ensaio de DRX e FRX. Então, com o auxílio de uma bomba centrífuga, o restante da dispersão foi bombeada para o hidrociclone, onde as pressões no duto de alimentação foram de 2,5bar, 3,0bar e 3,5bar. Para cada pressão foram coletadas alíquotas do rejeito e do concentrado de argilominerais para realização do ensaio de granulometria via úmida e secagem em estufa para posterior ensaio de DRX e FRX. Ainda, em cada pressão foi coletada uma alíquota do concentrado de argilominerais para realização de ensaios reológicos.

Na Figura 16 está representado o sistema utilizado para a operação de hidrociclonagem, que é composto por:

1. reservatório de 50L – utilizado para comportar a dispersão original;

2. bomba centrífuga de 1cv de potência – tem como função bombear a dispersão contida no reservatório 1 para o hidrociclone;
3. manômetro – onde muda a pressão de bombeio e encontra-se na linha de alimentação;
4. hidrociclone – tem como função a separação de partículas;
5. reservatório de 50L – utilizado para comportar a dispersão concentrada de argilominerais;
6. reservatório – utilizado para comportar o rejeito da hidrociclonagem.



Figura 16. Sistema para operação de hidrociclonagem. Fonte: Autor.

Ainda, tem-se os registros R1 e R2 através dos quais se controla a circulação da dispersão entre os reservatórios e a bomba. O registro R2 deve estar fechado e o R1 aberto para conduzir o refluxo da dispersão, evitando a sedimentação dos sólidos.

Para condução da hidrociclonagem, direciona-se o fluxo da bomba ao hidrociclone abrindo completamente o registro R2 e fechando gradualmente o registro R1 até a obtenção da pressão estabelecida para realização da operação de hidrociclonagem, verificada através do manômetro instalado na linha de alimentação. O final da operação acontece quando da diminuição abrupta da pressão.

As operações de hidrociclonagens foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB.

3.2.4. Preparo de Dispersões para Ensaios Reológicos

Inicialmente, realizou-se um estudo reológico preliminar de dispersões da argila Verde-Lodo in natura, aditivando-as nas proporções de 50, 75, 100, 125 e 150meq de Na_2CO_3 /100g de argila seca, com o objetivo de determinar a proporção de carbonato de sódio que fornece os melhores valores para as propriedades reológicas dessa argila.

As dispersões com a argila Verde-Lodo in natura para o estudo reológico preliminar e das amostras secas por *spray dryer* foram preparadas seguindo o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), que determina que 24,3g de argila seca deve ser adicionada a 500mL de água destilada, agitada em agitador de haste única por 20min, com velocidade na haste do misturador situando-se na faixa de 16000rpm a 20000rpm no ar. Para tanto, utilizou-se o agitador da marca Marconi, modelo MA147. E a água destilada foi previamente aquecida a 80°C (FERREIRA et al., 2013) de modo a facilitar a troca catiônica. Após os primeiros 5min de agitação, as dispersões foram aditivadas com Na_2CO_3 , sendo a concentração do carbonato de sódio de 0,2g/mL.

Quanto às amostras hidrociclonadas, em cada pressão de hidrociclonagem foi coletada uma alíquota do concentrado de argilominerais para realização de ensaios reológicos. A metodologia para preparação dos fluidos também seguiu o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011). Assim, as alíquotas coletadas tiveram suas concentrações corrigidas de forma a atingirem os 4,86% de sólidos estipulado pela norma, foram aditivadas com Na_2CO_3 , estando o Na_2CO_3 na concentração de 0,2g/mL,

agitadas em agitador de haste única da marca Marconi, modelo MA147, por 20min, com velocidade na haste do misturador situando-se na faixa de 16000rpm a 20000rpm no ar. Ao fim do tempo de agitação, as dispersões permaneceram em recipiente fechado, a temperatura ambiente por apenas 24h, pois, por se tratar de um processo industrial, este tem que ser viável em termos de tempo e custo.

3.2.5. Estudo Reológico

O estudo reológico das dispersões foi realizado segundo o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), sendo determinadas as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) em viscosímetro Fann modelo 35A e o volume de filtrado (VF) em filtro prensa HPLT da marca Fann.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB.

3.2.6. Secagem das Amostras Hidrociclonadas

Para realização dos ensaios de DRX e FRX, as amostras hidrociclonadas foram previamente secas. Para tanto, utilizou-se uma estufa com circulação e renovação de ar da marca Solab, modelo SL102/480, ajustada para uma temperatura de 60°C, uma vez que a secagem acima dessa temperatura acarreta na perda das propriedades tixotrópicas das argilas.

Uma vez secas, as amostras foram maceradas e peneiradas em peneiras ABNT nº 200 (0,075mm).

3.2.7. Planejamento Experimental para Secagem por Spray Dryer

Após verificação dos valores para pressão de hidrociclonagem, velocidade e tempo de agitação das amostras que conduz ao melhor valor para as propriedades

reológicas das dispersões, procedeu-se a etapa de secagem por *spray dryer*, estudando a influência dos fatores pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem através de planejamento fatorial 2^3 mais 3 pontos centrais (3pc) nas propriedades reológicas de dispersões preparadas com o pó seco. Assim, neste caso de dois níveis em cada um dos três fatores mais três pontos centrais, são necessários $2^3 + 3pc = (2 \times 2 \times 2) + 3pc = 11$ ensaios experimentais diferente, os quais estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Planejamento fatorial $2^3 + 3pc$ em termos dos níveis codificados e reais das variáveis de entrada para a operação de secagem por *spray dryer*.

Pressão de ar comprimido _(cod)	Pressão de ar comprimido _(Real)	Vazão do soprador _(cod)	Vazão do soprador _(Real)	Temperatura de secagem _(cod)	Temperatura de secagem _(Real)
-1	4,0	-1	2,5	-1	50
1	5,0	-1	2,5	-1	50
-1	4,0	1	3,5	-1	50
1	5,0	1	3,5	-1	50
-1	4,0	-1	2,5	1	60
1	5,0	-1	2,5	1	60
-1	4,0	1	3,5	1	60
1	5,0	1	3,5	1	60
0	4,5	0	3,0	0	55
0	4,5	0	3,0	0	55
0	4,5	0	3,0	0	55

Cod – codificado; Pressão de ar comprimido_(Real) – bar; Vazão do soprador_(Real) – m³/min; Temperatura de secagem_(Real) – °C.

O estudo da eficiência dos modelos foi realizado por meio de métodos estatísticos, sendo os cálculos executados com o *software* Statistica 7.0 (STATSOFT, 2004).

3.2.8. Secagem por Spray Dryer

A amostra obtida pela operação de hidrociclonagem com melhor valor para as propriedades reológicas foi seca por *spray dryer* LM SD 5.0 da Labmaq do Brasil.

A escolha desse modo de secagem deve-se a estudo realizado por Marques (2014b), que indicou ser a secagem por *spray dryer* a que fornece os maiores valores para VA e VP e menores valores de VF quando comparados com a secagem em estufa.

Para a etapa de secagem, as dispersões foram preparadas novamente, hidrociclonadas e os concentrados de argilominerais foram secos por *spray dryer*. Assim, se estudou a influência dos fatores pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem nas propriedades reológicas das dispersões preparadas com o pó seco.

As pressões de ar comprimido foram de 4,0bar, 4,5bar e 5,0bar, as vazões do soprador foram de 2,5m³/min, 3,0m³/min e 3,5m³/min, sendo as secagens realizadas a 50°C, 55°C e 60°C. A injeção de ar comprimido foi mantida em 50L/min, uma vez que estudos realizados por Marques et al. (2015) revelam que a secagem nessa condição de injeção de ar comprimido resulta em menor diâmetro médio de aglomerados que as amostras secas a 35L/min e, por consequência, em valores mais satisfatórios para as propriedades reológicas.

No *spray dryer* LM SD 5.0 o sistema de atomização é um bico duplo fluido, sendo a alimentação das dispersões à câmara de secagem realizada na parte inferior através de uma bomba peristáltica, onde se controlou a vazão em 5L/h. O material líquido pulverizado e o ar de secagem têm o mesmo sentido de corrente dentro do equipamento.

O conjunto que compõe o *spray dryer* utilizado neste trabalho pode ser observado com seus componentes visíveis na Figura 17 e é constituído de:

1. módulo de comando/controle;
2. câmara de secagem;
3. ciclone ou sistema de separação ar – pó seco;
4. sistema carrossel para acoplamento dos frascos coletores do pó;
5. sistema de bombeamento do material a ser seco;
6. controle da alimentação de ar para secagem.



Figura 17. *Spray dryer* LM SD 5.0. Fonte: Adaptado de Labmaq do Brasil Ltda., 2013.

Posteriormente, verificou-se o comportamento reológico de dispersões preparadas com o pó seco.

As operações de secagem foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB.

3.2.9. Normalização

A norma a ser seguida no presente trabalho é o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), que determina a metodologia de ensaio para a qualificação e aceitação de viscosificantes para fluidos base água usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás.

O viscosificante é a base de bentonita ativada e, segundo a norma, a preparação deve ser feita com adição de 24,3g de argila a 500mL de água destilada, agitado em

agitador de haste única por 20min, com velocidade na haste do misturador situando-se na faixa de 16000rpm a 20000rpm no ar. Logo após, as dispersões devem permanecer em repouso, em recipiente fechado, por 24h, a temperatura ambiente.

Dentre as propriedades da suspensão com argila ativada serão estudados no presente trabalho as viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e o volume de filtrado (VF).

Pela norma, após 24h de repouso, as dispersões devem ser agitadas por mais 5min, com velocidade na haste do misturador situando-se na faixa de 16000rpm a 20000rpm, imediatamente transferidas para o recipiente de um viscosímetro rotativo de leitura direta, em que se verifica a deflexão a 600rpm após 2min. Muda-se para 300rpm, sendo a leitura realizada após 15s. Então, os valores para VA e VP devem ser calculados como sendo:

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (cP \text{ ou } 10^{-3} Pa.s) \quad (A)$$

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (cP \text{ ou } 10^{-3} Pa.s) \quad (B)$$

Onde L_{600} e L_{300} são as leituras no viscosímetro a 600rpm e a 300rpm, respectivamente.

A Petrobras padroniza (EP-1EP-00011-A, 2011) requisitos para os valores dessas propriedades, em que os valores de VA e VP para fluidos hidroargilosos devem ser de no mínimo 15cP (0,015Pa.s) e 4cP (0,004Pa.s), respectivamente.

O ensaio de VF deve ser realizado em filtro prensa, contendo uma folha de papel de filtro Whatman nº 50, sendo o filtrado recolhido durante o período de 30min, após a aplicação de uma pressão de $(690 \pm 35)10^3 Pa$ ($(100 \pm 5)psi$) que deve ser mantida constante, segundo o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras. Este ainda especifica que o VF é determinado por leitura direta, sendo o valor máximo de 18mL.

3.2.10. Influência das Variáveis de Operação na VA, VP, VF e %D_{2μm} e na Análise Química por FRX

Para as respostas VA, VP, VF e %D_{2μm} e para a análise química por FRX das amostras hidrociclonadas foi realizado o teste da Análise de Variância (ANOVA), a um nível de 90,0% de confiança, com o objetivo de verificar se as variáveis de agitação, pressão de hidrociclonagem e as variáveis de secagem por *spray dryer* influenciaram nas respostas em estudo de forma significativa.

Para análise dos dados foram formuladas hipóteses de modo a verificar se há diferença entre os valores das médias dos resultados de cada nível dos fatores:

H₀: se $p > 0,1$ e $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ → as médias de todos os níveis são iguais;

H_a: se $p < 0,1$ e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ → as médias de um ou mais níveis são diferentes;

No caso de ser verificada diferença nas médias dos níveis dos fatores, será realizado o Teste Tukey, a fim de descobrir quais níveis diferem entre si.

Os cálculos foram executados com o *software* OriginPro 8 (OriginPro 8, 2007).

Capítulo 4. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos, sendo os de caracterização da argila in natura: capacidade de troca de cátions (CTC), análise granulométrica (AG), composição química por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA). São apresentados também o estudo reológico preliminar da argila Verde-Lodo aditivada com diversas proporções de carbonato de sódio e análise do planejamento fatorial para a operação de hidrociclonagem.

Após a hidrociclonagem as amostras foram caracterizadas por análise granulométrica (AG), fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX), tendo como objetivo avaliar a variação da pressão de hidrociclonagem, velocidade e tempo de agitação das dispersões nas características das amostras obtidas.

Após a obtenção da melhor condição para pressão de hidrociclonagem, velocidade e tempo de agitação das dispersões em termos das propriedades reológicas, segue-se o planejamento fatorial para a operação de secagem por *spray dryer*, através do qual será estudada a variação da pressão de ar comprimido, vazão do soprador e da temperatura de secagem nas propriedades reológicas das dispersões. As amostras obtidas da secagem foram caracterizadas por análise granulométrica (AG).

4.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

A CTC da argila Verde-Lodo foi de 60meq. de azul de metileno/100g de argila seca. Assim, o resultado obtido está de acordo com dados reportados por Souza Santos (1989) para argilas da Paraíba. Já Besq et al. (2003) reportaram valores de CTC entre 40meq de azul de metileno/100g de argila seca e 85meq de azul de metileno/100g de argila seca em estudo das propriedades físico-químicas e de fluxo de fluidos a base de argila bentonítica.

Através da capacidade de troca de cátions da bentonita verifica-se a possibilidade de reação com aditivos, o que pode levar ao inchamento e influenciar nas propriedades reológicas do fluido hidroargiloso.

4.2. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG) da Argila Verde-Lodo

Na Figura 18 está apresentado o resultado da análise granulométrica por difração a laser da argila Verde-Lodo in natura.

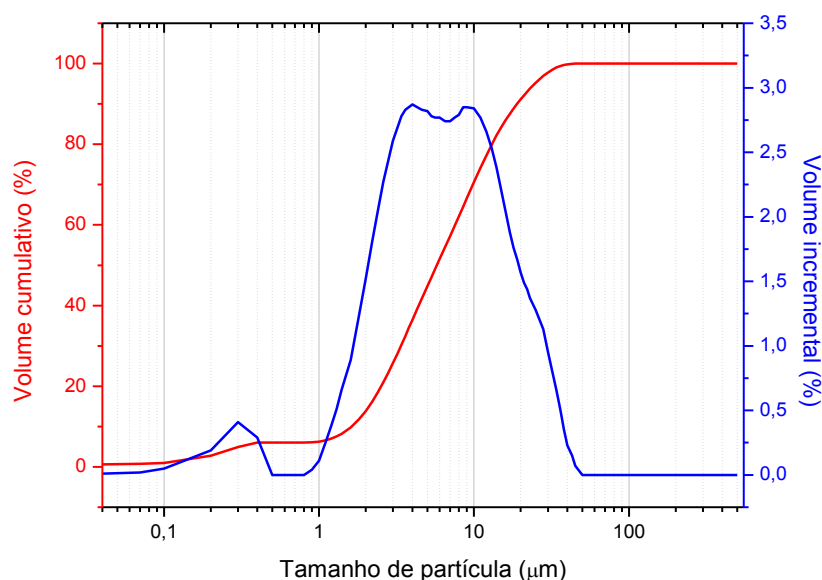


Figura 18. Granulometria da argila Verde-Lodo in natura.

Observa-se que a argila Verde-Lodo apresenta distribuição de partículas multimodal e diâmetro médio (D_m), diâmetro a 50% (D_{50}) e porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu m$ ($\%D_{2\mu m}$), que corresponde à fração argila de, respectivamente, $8,28\mu m$, $5,75\mu m$ e $13,84\%$.

Valores semelhantes de granulometria foram encontrados em estudos da influência do teor de sais quaternários de amônio na organofilização e no comportamento de expansão de argilas bentoníticas (Menezes et al., 2008), da caracterização de argilas bentoníticas de novos depósitos do distrito de Cubati, no estado da Paraíba, visando o desenvolvimento de argilas organofílicas purificadas para utilização em fluidos de perfuração base óleo (Costa et al., 2012) e da caracterização física, química, mineralógica e verificação das propriedades reológicas baseado na norma da Petrobras para uso em fluidos de perfuração base água de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB (Pereira et al. 2014).

4.3. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) da Argila Verde-Lodo

Na Tabela 4, onde é apresentada a composição química da argila Verde-Lodo in natura, observa-se elevado conteúdo de SiO_2 , que é decorrente do óxido de silício presente na folha tetraédrica do argilomineral e da sílica livre, proveniente principalmente de quartzo. Já o teor de Al_2O_3 deve-se a alumina presente nas camadas tetraédrica e octaédrica dos argilominerais.

Tabela 4. Composição química da argila Verde-Lodo in natura.

Compostos	(%)
SiO_2	63,06
Fe_2O_3	9,38
Al_2O_3	8,80
MgO	3,12
TiO_2	1,39
CaO	1,21
Na_2O	0,50
Cl	0,26
K_2O	0,17
outros óxidos	0,14
PF	11,96

Observa-se baixos teores de CaO e MgO, os quais, segundo Souza Santos (1989), podem ser na forma de cátion trocável, principalmente se não existirem minerais como calcita, dolomita e gipsita, dos quais esses óxidos poderiam ser originados. Observa-se também a presença em pequenas frações de Na₂O e K₂O, podendo ser atribuída aos feldspatos e cátions trocáveis.

O teor de Fe₂O₃ é proveniente, de acordo com Souza Santos (1989), do reticulado cristalino da illita e dos argilominerais do grupo da esmectita, em que o ferro faz parte do reticulado cristalino.

A perda ao fogo (PF) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, perda de hidróxidos e matéria orgânica (SOUZA SANTOS, 1989). No presente trabalho, a argila Verde-Lodo apresentou uma PF de 11,96%.

Composição química semelhante foi encontrada por Amorim et al. (2006) e Gama et al. (2017) quando do estudo de argilas bentoníticas dos municípios de Boa Vista e Cubati, PB, respectivamente.

4.4. Difração de Raios X (DRX) da Argila Verde-Lodo

A identificação do difratograma da argila Verde-Lodo, Figura 19, foi feita pelo PANalytical X'Pert HighScore Plus, 2011, através de comparações com padrões contidos no programa computacional PDF 02 (ICDD, 2004).

Através do difratograma observa-se reflexões relativas ao argilomineral esmectítico nas distâncias de 15,03Å ($2\theta = 5,88^\circ$), característico do principal plano cristalográfico da estrutura do argilomineral, o plano (001), 4,41Å ($2\theta = 20,10^\circ$), 3,55Å ($2\theta = 25,04^\circ$), 3,01Å ($2\theta = 29,68^\circ$), 2,55Å ($2\theta = 35,20^\circ$). Ainda, observa-se uma intensa reflexão na distância de 3,33Å ($2\theta = 26,78^\circ$), característica do quartzo, e a 1,67Å ($2\theta = 55,00^\circ$). Também estão presentes nesta argila os contaminantes illita, 4,95Å ($2\theta = 17,89^\circ$), 4,46Å ($2\theta = 19,91^\circ$), caulinita, 7,07Å ($2\theta = 12,52^\circ$), 2,55Å ($2\theta = 35,19^\circ$), e ortoclásio, 2,55Å ($2\theta = 35,19^\circ$), 1,67Å ($2\theta = 55,00^\circ$).

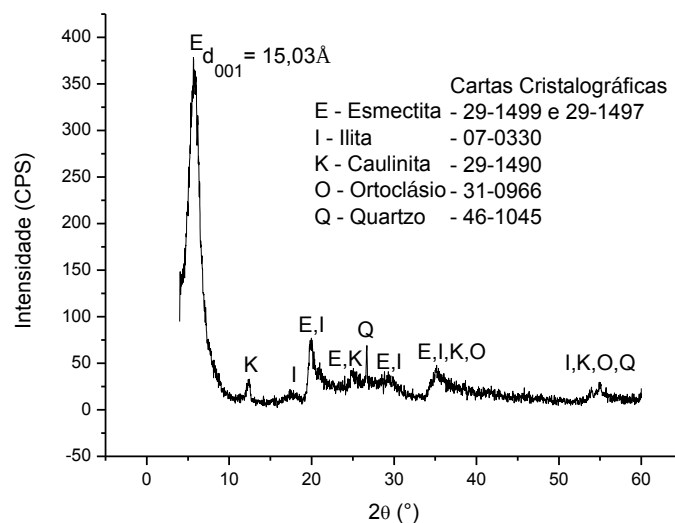


Figura 19. Difração de raios X da argila Verde-Lodo in natura.

Composição mineralógica semelhante foi encontrada em estudos realizados por Tonnesen et al. (2012), quando da caracterização de argilas montmoriloníticas de novos depósitos da Paraíba, e por Figueirêdo et al. (2015) no estudo do beneficiamento por hidrociclonagem de bentonitas do estado.

4.5. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) da Argila Verde-Lodo

Na curva DTA da argila Verde-Lodo, Figura 20, observa-se um pico em 77°C, que se deve a perda de água e picos exotérmicos em 300°C e 550°C correspondentes à perda de matéria orgânica e grafitização, respectivamente, sendo esta a formação de carbono grafite a partir da queima de compostos com carbono e matéria orgânica (Marques et al., 2015).

O pico endotérmico em 480°C corresponde à perda de hidroxilas estruturais. Já os picos em 898°C e em 915°C correspondem à destruição do retículo cristalino do argilomineral e à nucleação de mulita, respectivamente.

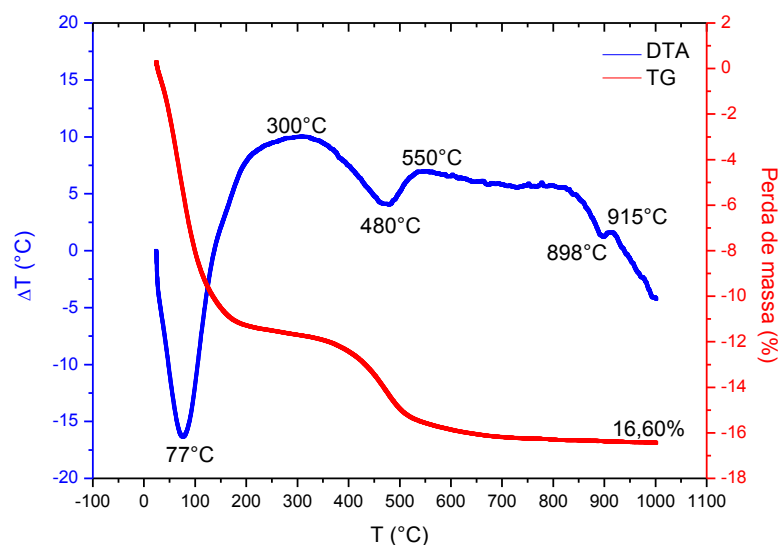


Figura 20. Análise termogravimétrica e térmica diferencial da argila Verde-Lodo in natura.

Quanto à curva TG, observa-se que a perda total de massa foi de 16,60%, que corresponde a dois eventos, onde a primeira inflexão da curva deve-se a perda de água (livre, adsorvida e coordenada) e a segunda corresponde à perda de hidroxila, matéria orgânica.

A diferença dos valores para perda de massa reportada pela PF e pela TG deve-se às particularidades de cada análise, em que na TG a análise da amostra tem início a temperatura ambiente. Já na PF, a amostra deve ser seca a 110°C antes da queima em mufla (Marques et al., 2015).

Resultados semelhantes foram encontrados por Menezes et al. (2009) e Gama et al. (2017) quando do estudo de argilas bentoníticas provenientes do município de Cubati, PB.

4.6. Estudo Preliminar das Propriedades Reológicas

Inicialmente, estudou-se o comportamento reológico de dispersões da argila Verde-Lodo, aditivando-as nas proporções de 50, 75, 100, 125 e 150meq de Na_2CO_3 /100g de argila seca, visando determinar a proporção de carbonato de sódio que fornece o melhor valor para as propriedades reológicas.

Na Figura 21 são apresentados os resultados dos testes para VA, VP e VF. Por meio desta é possível inferir que a dispersão aditivada com 125meq de Na_2CO_3 /100g de argila seca proporciona fluidos com valores de VA, VP e VF mais próximos dos exigidos pela Petrobras para fluidos hidroargilosos, sendo esses valores de 13,25cP (0,01325Pa.s), 5cP (0,005Pa.s) e 26mL, respectivamente. No entanto, os valores para VA e VF não atenderam as exigências normativas.

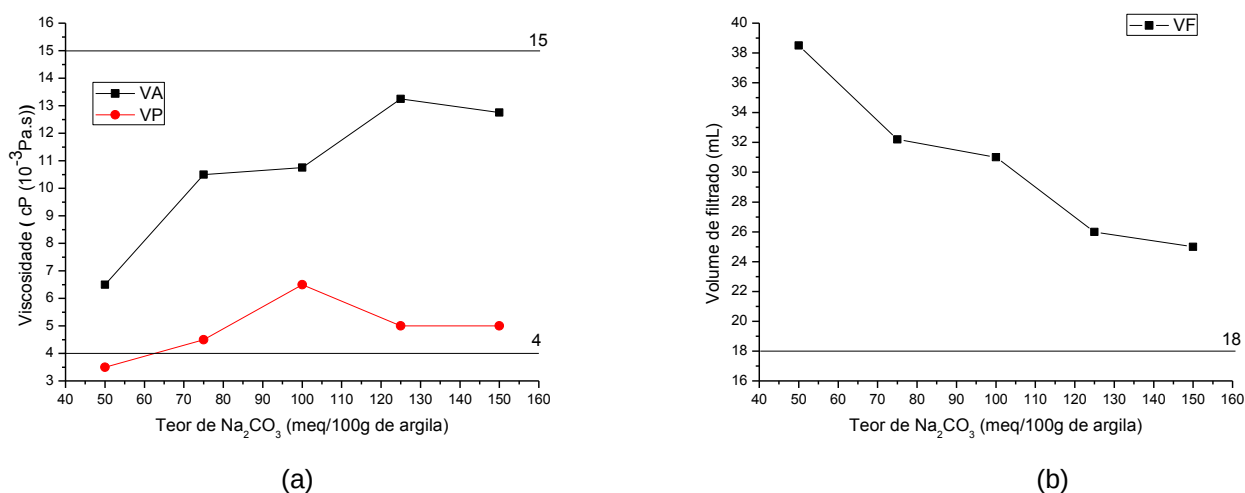


Figura 21. Viscosidades aparente e plástica (a) e volume de filtrado (b) em função do teor de Na_2CO_3 .

4.7. Planejamento Fatorial para Operação de Hidrociclonagem

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através do planejamento fatorial 2^3 mais 3 pontos centrais (3pc) para a operação de hidrociclonagem, estudando a influência dos fatores velocidade de agitação do

dispersor, tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem nas propriedades reológicas das dispersões, VA, VP e VF, e na porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, $\%D_{2\mu\text{m}}$, em um intervalo de confiança de 90,0%.

Para as propriedades reológicas, as dispersões foram aditivadas com 125meq de Na_2CO_3 /100g de argila seca, uma vez que, segundo o estudo reológico preliminar, essa foi a aditivação de carbonato de sódio que proporcionou dispersões da argila Verde-Lodo com valores de VA, VP e VF mais próximos dos exigidos pela Petrobras para fluidos hidroargilosos.

4.7.1. Análise Pontual das Respostas da Operação de Hidrociclonagem

São apresentados na Tabela 5 os resultados reológicos e a $\%D_{2\mu\text{m}}$ dos concentrados de argilominerais obtidos pela operação de hidrociclonagem, com o objetivo de serem analisados ponto a ponto.

Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial $2^3 + 3\text{pc}$ em termos dos níveis reais das variáveis de entrada e resultados reológicos e da porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ para a operação de hidrociclonagem.

Velocidade do dispersor	Tempo de agitação	Pressão de hidrociclonagem	VA (cP; 10^{-3}Pa.s)	VP (cP; 10^{-3}Pa.s)	VF (mL)	$\%D_{2\mu\text{m}}$ (%)
2000	24	2,5	40,75	4,00	20,00	20,42
3000	24	2,5	32,00	1,50	21,50	24,97
2000	72	2,5	29,75	1,00	20,50	20,61
3000	72	2,5	32,50	1,00	20,00	26,93
2000	24	3,5	29,25	0,50	23,00	20,94
3000	24	3,5	25,25	2,00	20,50	30,01
2000	72	3,5	30,75	1,00	21,50	19,87
3000	72	3,5	25,50	1,50	21,50	27,14
2500	48	3,0	34,50	3,00	20,50	23,30
2500	48	3,0	34,50	1,00	22,00	22,84
2500	48	3,0	33,25	1,00	19,00	24,64

Velocidade do dispersor – rpm; Tempo de agitação – h; Pressão de hidrociclonagem – bar

Por meio da tabela é possível inferir que qualquer combinação das variáveis de entrada resulta em dispersões com valores de VA de acordo com o exigido pela norma EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), que é de no mínimo 15cP (0,015Pa.s). No entanto, o melhor valor para VA ocorre com velocidade de agitação do dispersor de 2000rpm, tempo de agitação de 24h e pressão de hidrociclonagem de 2,5bar.

Tal como observado por Amorim et al. (2002) os elevados valores de VA devem-se, provavelmente, a maior hidratação e separação das partículas de argila, que resulta na diminuição da água livre e aumento na viscosidade aparente do sistema.

Quanto à VP das dispersões da argila Verde-Lodo hidrociclonadas é possível inferir que a exigência de 4cP (0,004Pa.s) pela EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011) é satisfeita quando trabalha-se com os menores valores para velocidade de agitação do dispersor, tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem, ou seja, 2000rpm, 24h e 2,5bar, respectivamente. Segundo Olhero e Ferreira (2004), a distribuição de tamanho de partícula influencia diretamente na capacidade de empacotamento dos pós em suspensão. Em baixas taxas de deformação, o líquido é imobilizado em espaços vazios dentro de uma rede de flocos, à medida que se tem partículas grossas, a taxa de deformação aumenta e o líquido que era imobilizado nos espaços anulares formando uma rede de flocos é quebrado formando uma estrutura mais ordenada na direção do fluxo. Assim, o aumento da viscosidade em um sistema com partículas mais grosseiras se deve, provavelmente, a resistência imposta por essas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor (OLIVEIRA et al., 2000). O mesmo efeito, aumento da viscosidade plástica em suspensões com frações mais grosseiras, também é observado por Caetano (2014).

Quanto ao VF das dispersões da argila Verde-Lodo hidrociclonadas é possível inferir que nenhuma combinação experimental das variáveis de entrada, velocidade de agitação do dispersor, tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem, resulta em dispersões que obedecem ao máximo de 18mL exigido pela EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), sendo o valor mais baixo o de 19mL obtido com a combinação de 2500rpm por 48h e pressão de hidrociclonagem de 3,0bar.

Amorim et al. (2005a) também obtiveram baixos valores para a VP da argila Verde-Lodo na forma sódica. A esses resultados foi atribuída a formação do sistema denominado de floculado-gel, que é caracterizado por elevados valores de VA e VF, e baixos valores de VP, o que ocorre no presente estudo, e se deve às partículas de argila permanecerem unidas através de interações elétricas e de massa, com associações do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta, gerando uma estrutura do tipo castelo-de-cartas, onde todo o volume do líquido é ocupado pelas partículas de argila (SOUZA SANTOS, 1989). Amorim et al. (2006) ainda constataram que o estado floculado-gel foi apresentado nas dispersões aditivadas com teores de Na_2CO_3 acima de 75meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$ de argila seca.

4.7.2. Modelos de Regressão

Na Tabela 6 são apresentados os modelos matemáticos para as respostas da operação de hidrociclonagem.

Os modelos matemáticos para as variáveis de resposta que apresentaram um melhor ajuste aos dados foram os obtidos por meio da interação dos 3 fatores, velocidade de agitação do dispersor, tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem. Portanto, modelos obtidos por meio de 3 caminhos de interação.

Tabela 6. Modelos matemáticos com coeficientes em termos das variáveis escalonadas para a operação de hidrociclonagem.

Modelos de Regressão	R^{2*}
$VA = 31,64^{\#} - 1,91V - 1,09T - 3,03P^{\#} + 1,28VT - 0,41VP + 1,53TP - 1,59VTP$	0,87
$VP = 1,59^{\#} - 0,06V - 0,44T - 0,31P + 0,19VT + 0,56VP + 0,44TP - 0,44VTP$	0,75
$VF = 20,91^{\#} - 0,19V - 0,19T + 0,56P + 0,06VT - 0,44VP + 0,06TP + 0,56VTP$	0,58
$\%D_{2\mu m} = 23,79^{\#} + 3,40V^{\#} + 0,68VP^{\#} - 0,76TP^{\#}$	0,93

V – velocidade de agitação do dispersor; T – tempo de agitação; P – pressão de hidrociclonagem

[#] contribuição estatisticamente significativa para o modelo em questão

$$* R^2 = \left(\frac{SQ_R}{SQ_T} \right) \times 100$$

As equações apresentadas na tabela demonstram que VA é influenciada estatisticamente ao nível de confiança de 90,0% apenas pela média e pela pressão de hidrociclonagem. $\%D_{2\mu m}$ é influenciada pela média, pela velocidade de agitação do dispersor e pelas interações da velocidade de agitação com a pressão de hidrociclonagem e do tempo de agitação com a pressão de hidrociclonagem. No entanto, a velocidade de agitação do dispersor, o tempo de agitação e a pressão de hidrociclonagem não interferem de forma estatisticamente significativa, ao nível de 90,0% de confiança, na VP e no VF das dispersões da argila bentonítica estudada.

4.7.3. ANOVA

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros estatísticos para as variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem, VA, VP, VF e $\%D_{2\mu m}$, de modo a examinar a confiabilidade dos modelos testados. Assim, a ANOVA mostra se as variações relacionadas ao modelo são significativas ou não em comparação com as variações dos resultados experimentais (KHATAEE et al., 2012a).

Tabela 7. Parâmetros estatísticos para as variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem.

Respostas	R ²	F _{calculado} *	F _{Tabelado}
VA	0,87	2,76	5,27
VP	0,75	1,31	5,27
VF	0,58	0,60	5,27
$\%D_{2\mu m}$	0,93	33,35	3,07

*F_{calculado} para a regressão

O coeficiente de múltipla determinação, R², mostra que os modelos para VA, VP e $\%D_{2\mu m}$ não apresentam variabilidades consideráveis, uma vez que quanto mais perto da unidade estiver o valor de R² melhor terá sido o ajuste dos modelos aos dados observados, fato que não acontece para VF.

Os modelos matemáticos serão estatisticamente significativos quando $F_{\text{calculado}}$ for maior que F_{tabelado} . Com base nisso, nos testes $F_{\text{calculado}}$ e nos F_{tabelado} contidos na tabela para cada uma das respostas é possível inferir que apenas o modelo para $\%D_{2\mu\text{m}}$ é estatisticamente significativo em um intervalo de confiança de 90,0%. Já o modelo para VA, VP e VF não são estatisticamente significativos, uma vez que seus $F_{\text{calculado}}$ são menores que os F_{tabelado} no intervalo de confiança estipulado. Assim não é possível a construção de superfícies de resposta para as propriedades em questão.

4.7.4. Superfície de Resposta para $\%D_{2\mu\text{m}}$

Como o modelo para $\%D_{2\mu\text{m}}$ é estatisticamente significativo e apresentou um R^2 satisfatório, de 0,93, para um intervalo de confiança de 90,0%, este foi ajustado para representar as respostas sobre uma superfície, apresentada na Figura 22.

Por meio da superfície de resposta pode-se analisar as faixas ótimas de operação das variáveis de entrada que maximizem as respostas em estudo. Assim, por meio da Figura 22 é possível inferir que a porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, aumenta de acordo com o aumento da velocidade de agitação do dispersor e da pressão de hidrociclonagem, condizente com o esperado, uma vez que a desaglomeração tende a ser mais eficiente com o aumento da velocidade de agitação (AMORIM et al., 2002).

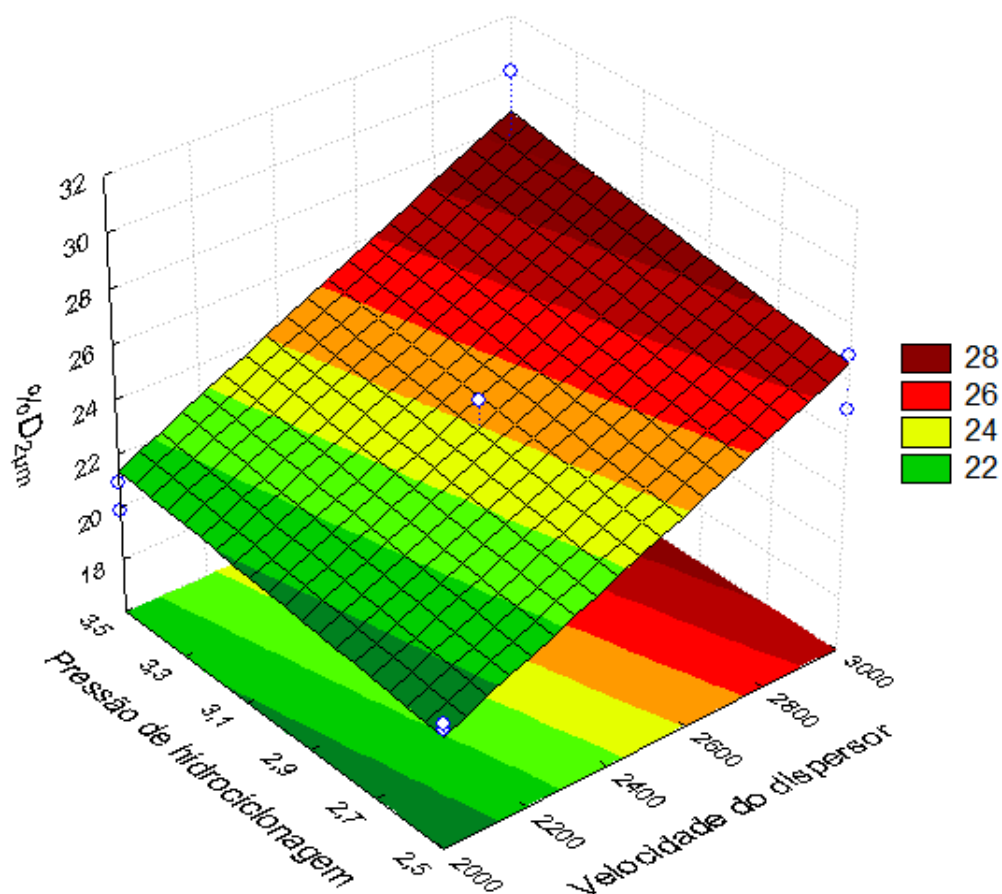


Figura 22. Superfície de resposta para $\%D_{2\mu m}$ em função da velocidade de agitação do dispersor e da pressão de hidrociclonação com tempo fixo de 24h.

Ainda, observa-se que a mais alta porcentagem dessa massa acumulada ocorre com agitação de 3000rpm e pressão de hidrociclonação de 3,5bar, independente do tempo de agitação. Esta independência do tempo de agitação também foi verificada por Amorim et al. (2002) quando do estudo da influência do tipo de ferramenta, da velocidade e do tempo de agitação no volume de filtrado de dispersões de quatro amostras de argilas bentoníticas sódicas industrializadas no estado da Paraíba.

4.7.5. Validação do Modelo Matemático para %D_{2μm}

O modelo matemático para %D_{2μm} foi validado. Os valores para a velocidade de agitação do dispersor, para o tempo de agitação e para a pressão de hidrociclonagem utilizados na validação, bem como os valores previstos e observados, estão apresentados na Tabela 8, onde se observa que o valor obtido experimentalmente está próximo ao valor previsto pelo modelo para o intervalo de confiança de 90,0%.

Tabela 8. Validação do modelo matemático para %D_{2μm}.

Velocidade do dispersor	Tempo de agitação	Pressão de hidrociclonagem	Valor previsto	Valor Observado	Erro
2700rpm	52h	3,2bar	25,40%	26,00%	2,31%

4.7.6. Efeitos Estimados para as Respostas da Operação de Hidrociclonagem

Como os modelos para VA, VP e VF não são estatisticamente significativos, ao nível de confiança de 90,0%, não sendo possível, portanto, a construção de superfícies de respostas para essas propriedades, são apresentados na Tabela 9 os efeitos principais, os efeitos de interação e os erros associados às variáveis. Nesta tabela os efeitos estatisticamente significativos são apresentados em vermelho.

Tabela 9. Efeitos estimados com seus respectivos erros para as variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem.

Fatores	Variáveis		VA		VP		VF		%D _{2μm}	
			Efeito	Erro	Efeito	Erro	Efeito	Erro	Efeito	Erro
Média			31,64	0,88	1,59	0,29	20,91	0,40	23,79	0,24
(1) Velocidade do dispersor			-3,81	2,07	-0,12	0,67	-0,38	0,93	6,80	0,56
(2) Tempo de agitação			-2,19	2,07	-0,88	0,67	-0,38	0,93	-0,45	0,56
(3) Pressão de hidrociclonagem			-6,06	2,07	-0,62	0,67	1,12	0,93	1,26	0,56
1*2			2,56	2,07	0,38	0,67	0,12	0,93	-0,01	0,56
1*3			-0,81	2,07	1,12	0,67	-0,88	0,93	1,37	0,56
2*3			3,06	2,07	0,88	0,67	0,12	0,93	-1,52	0,56
1*2*3			-3,19	2,07	-0,88	0,67	1,12	0,93	-0,89	0,56

Os efeitos estatisticamente significativos a 90,0% de confiança são apresentados em vermelho

Analisando os valores dos erros observa-se que, de modo geral, são maiores que os valores dos efeitos, invalidando assim os modelos matemáticos propostos para as propriedades reológicas no intervalo de confiança estipulado.

4.8. ANOVA e Teste Tukey para as Respostas da Operação de Hidrociclonagem

Com o objetivo de ratificar se as variáveis de agitação e a pressão de hidrociclonagem influenciaram nas respostas em estudo de forma significativa, foi realizado o teste da ANOVA, a um nível de 90,0% de confiança. Os dados estão apresentados nos Apêndices A, B, C e D para VA, VP, VF e %D_{2μm}, respectivamente.

Para análise dos dados foram adotadas as hipóteses mencionadas na seção 3.2.10.

De acordo com o Apêndice A, referente à VA, observa-se que para o fator pressão de hidrociclonagem $p < 0,1$ e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, para F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Assim, pode-se afirmar que há uma diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, entre as médias da VA quando da variação da pressão de hidrociclonagem, logo se rejeita a hipótese nula. Já para os fatores velocidade do dispersor e tempo de agitação, $p > 0,1$ e $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, para F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Assim, aceita-se a hipótese

nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, entre as médias da VA quando da variação da velocidade do dispersor e do tempo de agitação.

De acordo com os Apêndices B e C, referentes à ANOVA para VP e VF das amostras hidrociclonadas, respectivamente, observa-se que para todos os fatores os valores de p foram maiores que α , ou seja $p > 0,1$, e todos os valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, as médias dos níveis de cada fator são iguais para as propriedades reológicas VP e VF dos concentrados de argilominerais obtidos da hidrociclonagem. Assim, para essas propriedades não há diferença em agitar a uma velocidade ou a outra, durante determinado tempo ou a outro, como também não há diferença em hidrociclonar a uma determinada pressão ou a outra.

De acordo com o Apêndice D, referente à porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ ($\%D_{2\mu\text{m}}$), observa-se que, para o fator velocidade do dispersor, $p < 0,1$ e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, para F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Assim, pode-se afirmar que há uma diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, entre as médias da $\%D_{2\mu\text{m}}$ quando da variação da velocidade do dispersor, logo se rejeita a hipótese nula. Já para os fatores tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem, $p > 0,1$ e $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, para F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Assim, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, entre as médias da $\%D_{2\mu\text{m}}$ quando da variação do tempo de agitação e da pressão de hidrociclonagem.

Com os dados obtidos pela ANOVA não é possível verificar em qual (is) pressão (ões) de hidrociclonagem a (s) média (s) da VA difere (m) uma (s) da (s) outra (s), nem tão pouco em qual (is) velocidade (s) de agitação a (s) média (s) da $\%D_{2\mu\text{m}}$ difere (m) uma (s) da (s) outra (s). Então, juntamente com a ANOVA foi executado o Teste Tukey, com o objetivo de verificar em quais casos ocorrem diferenças entre as médias dos níveis de cada fator, caso ocorram.

Na Tabela 10 estão as médias ($\pm$ desvio padrão) das medições das variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem.

Tabela 10. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) de medições das variáveis de resposta da operação de hidrociclonagem.

Variáveis		VA (cP; 10^{-3} Pa.s)	VP (cP; 10^{-3} Pa.s)	VF (mL)	%D _{2μm} (%)
Velocidade do dispersor (rpm)	V=2000	32,62 $\pm$ 5,45 a	1,62 $\pm$ 1,60 a	21,25 $\pm$ 1,32 a	20,46 $\pm$ 0,45 a
	V=2500	34,08 $\pm$ 0,72 a	1,67 $\pm$ 1,15 a	20,50 $\pm$ 1,50 a	23,59 $\pm$ 0,94 b
	V=3000	28,81 $\pm$ 3,98 a	1,50 $\pm$ 0,41 a	20,88 $\pm$ 0,75 a	27,26 $\pm$ 2,08 c
Tempo de agitação (h)	T = 24	31,81 $\pm$ 6,57 a	2,00 $\pm$ 1,47 a	21,25 $\pm$ 1,32 a	24,08 $\pm$ 4,44 a
	T = 48	34,08 $\pm$ 0,72 a	1,67 $\pm$ 1,15 a	20,50 $\pm$ 1,50 a	23,59 $\pm$ 0,94 a
	T = 72	29,62 $\pm$ 2,98 a	1,12 $\pm$ 0,25 a	20,88 $\pm$ 0,75 a	23,64 $\pm$ 3,94 a
Pressão de hidrociclonagem (bar)	P = 2,5	33,75 $\pm$ 4,82 a	1,88 $\pm$ 1,44 a	20,50 $\pm$ 0,71 a	23,23 $\pm$ 3,24 a
	P = 3,0	34,08 $\pm$ 0,72 a	1,67 $\pm$ 1,15 a	20,50 $\pm$ 1,50 a	23,59 $\pm$ 0,94 a
	P = 3,5	27,69 $\pm$ 2,74 b	1,25 $\pm$ 0,65 a	21,62 $\pm$ 1,03 a	24,49 $\pm$ 4,88 a

Letras diferentes nas colunas para cada um dos fatores indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para $p < 0,1$

Por meio da tabela é possível observar alteração na média da VA quando a hidrociclonagem é realizada a pressão de 3,5bar. Já para %D_{2 μ m}, observa-se alteração em sua média qualquer que seja a velocidade de agitação do dispersor, visto que as médias da %D_{2 μ m} em cada velocidade de agitação diferem significativamente entre si ao nível de 90,0% de confiança pelo Teste Tukey.

4.9. Caracterização das Amostras Hidrociclonadas

A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas nas amostras obtidas após a operação de hidrociclonagem.

As amostras estão codificadas segundo o formato: produto do hidrociclone (D – dispersão original; C – concentrado de argilominerais ou produto do *overflow*; R – rejeito ou produto do *underflow*), velocidade de agitação (2000rpm, 2500rpm, 3000rpm), tempo de agitação (24h, 48h, 72h) e pressão de hidrociclonagem (2,5bar, 3,0bar, 3,5bar). Como exemplo tem,

C-2000-24-2,5 – significando que essa amostra é o concentrado de argilominerais obtido da hidrociclonagem de uma dispersão agitada a 2000rpm por 24h e que foi obtido com uma hidrociclonagem realizada a pressão de 2,5bar.

As dispersões originais (D) não passaram pelo processo de hidrociclonagem. Portanto, na codificação dessas amostras não há referência à pressão de hidrociclonagem.

4.9.1. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG) das Amostras Hidrociclonadas

Na Tabela 11 estão os diâmetros médios (D_m), diâmetros a 50% (D_{50}) e as porcentagens das massas acumuladas com diâmetros médios equivalentes abaixo de $2\mu m$ ($\%D_{2\mu m}$), que correspondem à fração argila, das dispersões hidrociclonadas.

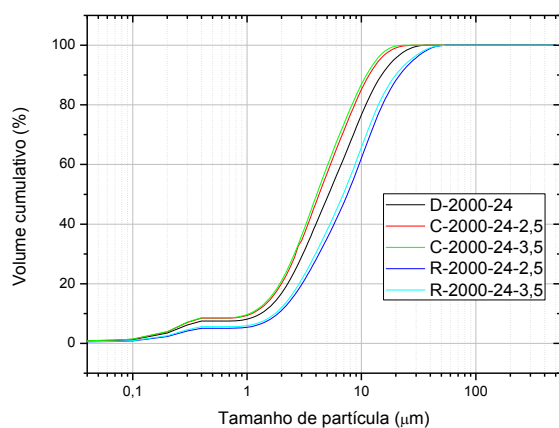
Verifica-se que o processo de concentração por hidrociclonagem resulta em concentrados de argilominerais com menores diâmetros médios e rejeitos com maiores diâmetros médios em relação à dispersão original, evidenciando que tal processo é capaz de promover separação granulométrica com consequente eliminação de partículas grosseiras.

Observa-se também diminuição do diâmetro médio e do diâmetro a 50% e aumento da fração argila em todos os concentrados de argilominerais com o aumento da velocidade de agitação do dispersor, do tempo de agitação e da pressão de hidrociclonagem, condizente com o esperado, uma vez que a desaglomeração tende a ser mais eficiente com o aumento da velocidade e do tempo de agitação, e o aumento do campo centrífugo na hidrociclonagem promove uma maior separação por diferença de tamanho e densidade das partículas.

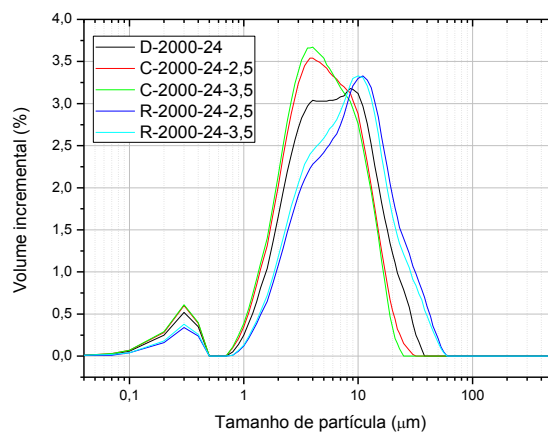
Tabela 11. D_m , D_{50} e $\%D_{2\mu m}$ das dispersões hidrociclonadas.

Amostra	D_m (μm)	D_{50} (μm)	$\%D_{2\mu m}$ (%)
D-200-24	6,91	5,15	16,80
C-2000-24-2,5	5,49	4,26	20,05
C-2000-24-3,5	5,18	4,07	21,00
R-2000-24-2,5	9,95	7,54	11,02
R-2000-24-3,5	9,24	6,93	12,04
D-2000-72	6,80	5,11	17,04
C-2000-72-2,5	5,55	4,31	20,03
C-2000-72-3,5	5,19	4,07	21,28
R-2000-72-2,5	9,14	6,82	12,74
R-2000-72-3,5	8,46	6,56	12,91
D-3000-24	5,58	4,06	21,07
C-3000-24-2,5	4,52	3,51	24,70
C-3000-24-3,5	4,23	3,37	25,87
R-3000-24-2,5	7,69	5,44	15,66
R-3000-24-3,5	7,31	5,19	16,63
D-3000-72	5,47	3,83	23,60
C-3000-72-2,5	4,36	3,32	27,05
C-3000-72-3,5	4,08	3,19	28,31
R-3000-72-2,5	7,15	4,88	18,57
R-3000-72-3,5	7,11	4,93	17,99
D-2500-48 (A)	6,00	4,37	20,03
C-2500-48-3,0 (A)	4,71	3,65	23,96
R-2500-48-3,0 (A)	8,43	6,07	14,10
D-2500-48 (B)	5,90	4,27	20,65
C-2500-48-3,0 (B)	4,39	3,48	24,94
R-2500-48-3,0 (B)	7,52	5,51	15,64
D-2500-48 (C)	5,75	4,13	21,17
C-2500-48-3,0 (C)	4,51	3,48	25,05
R-2500-48-3,0 (C)	7,47	5,35	16,23

Os resultados da análise granulométrica das amostras hidrociclonadas também estão representados nas Figuras 23 a 27, por meio das quais é possível observar uma distribuição de partículas multimodal para todas as amostras.

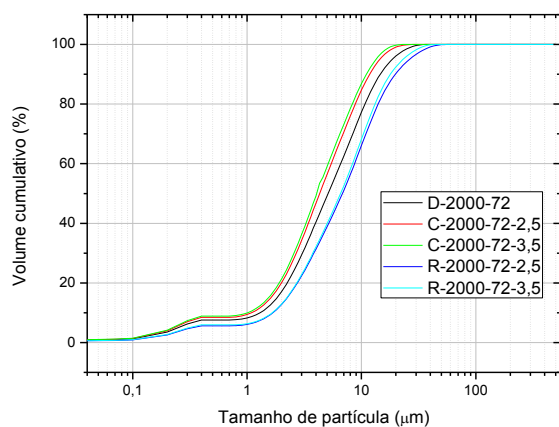


(a)

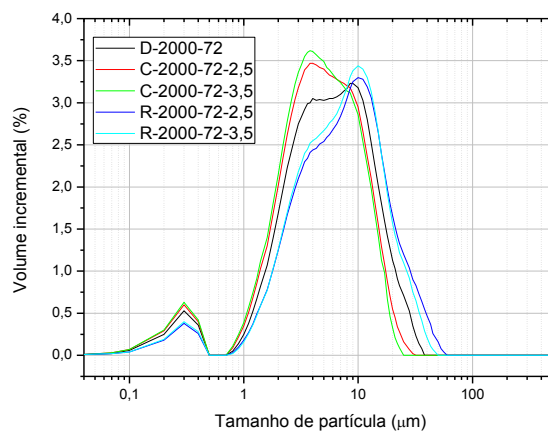


(b)

Figura 23. Granulometria da dispersão agitada a 2000rpm por 24h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.

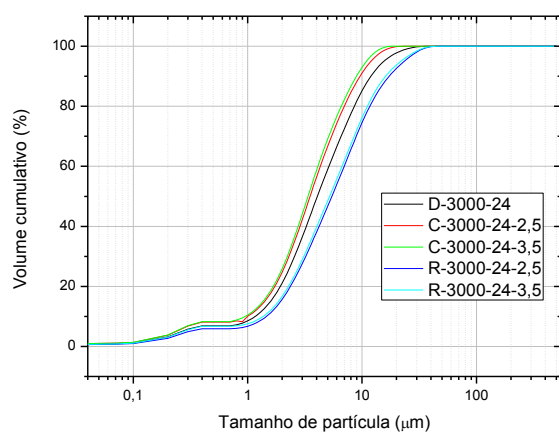


(a)

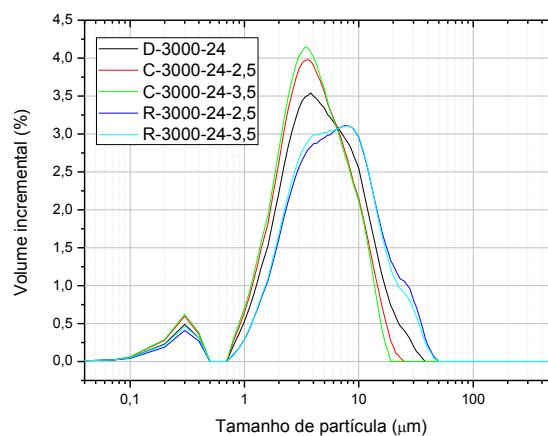


(b)

Figura 24. Granulometria da dispersão agitada a 2000rpm por 72h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.

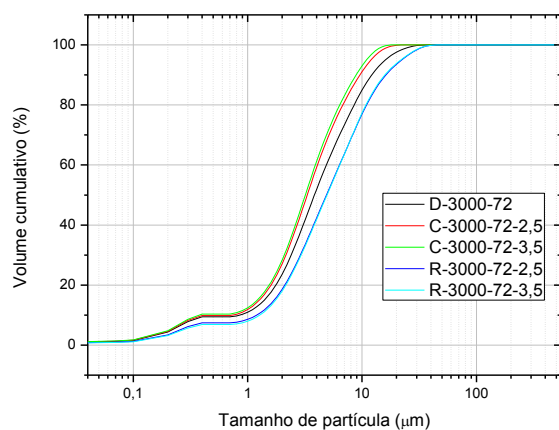


(a)

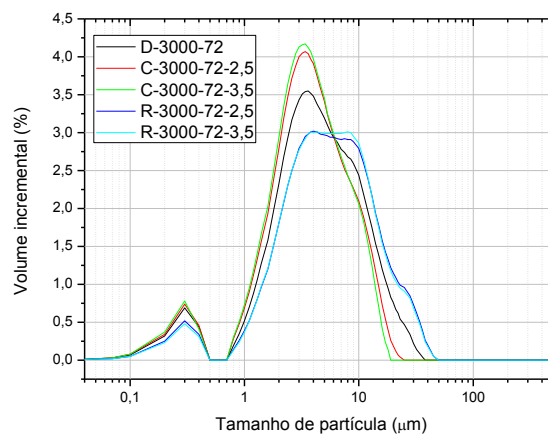


(b)

Figura 25. Granulometria da dispersão agitada a 3000rpm por 24h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.



(a)



(b)

Figura 26. Granulometria da dispersão agitada a 3000rpm por 72h. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.

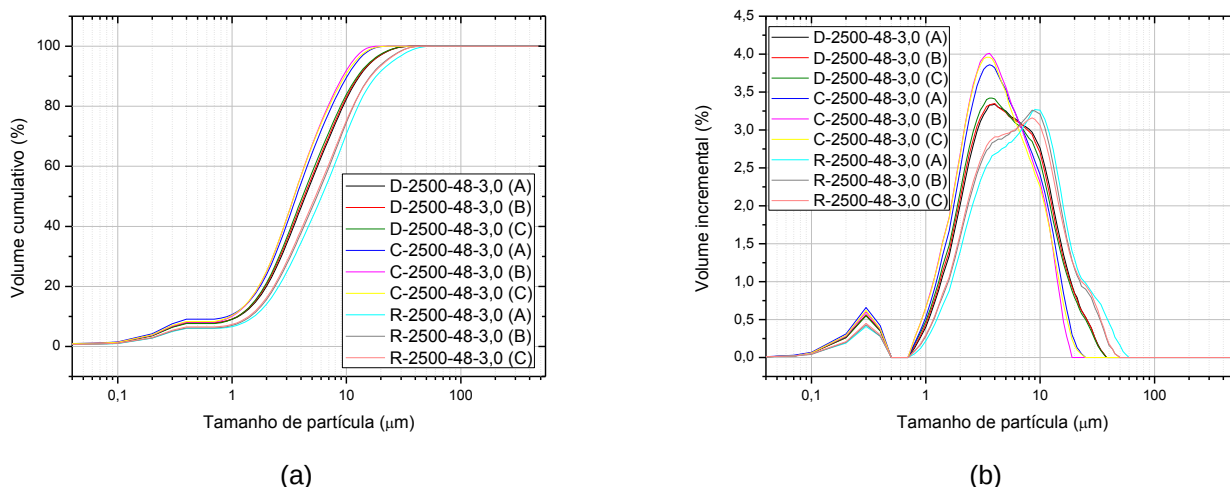


Figura 27. Granulometria da dispersão agitada a 2500rpm por 48h e hidrocliclonada a 3,0bar. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.

Ainda, observa-se que o mais alto valor para porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, ocorre com velocidade de agitação do dispersor de 3000rpm durante 72h e pressão de hidrocliclonagem de 3,5bar. O esperado era que as dispersões com as mais altas porcentagens da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ apresentassem as mais altas viscosidades aparentes, uma vez que essas dispersões teriam suas trocas catiônicas favorecidas, e por consequência, sua viscosidade. No entanto, as viscosidades são maiores em dispersões que possuem partículas com maiores diâmetros médios.

Estudos de Karimi e Salem (2011) revelam que a moagem fina de bentonita melhorou a taxa de troca de cátions devido a mudanças efetivas na área superficial específica durante o processo de ativação. No entanto, a energia de ativação para a troca de cátions de bentonita não variou significativamente com o tamanho da partícula. Assim, é possível inferir que a granulometria não afeta a capacidade de troca de cátions. Porém, partículas mais grosseiras impõem maior resistência ao fluxo do líquido ao seu redor, provocando o aumento da viscosidade do sistema (OLIVEIRA et al.,

2000). Ainda, Olhero e Ferreira (2004) afirmam que a distribuição de tamanho de partícula influencia diretamente na capacidade de empacotamento dos pós em suspensão. Em baixas taxas de deformação, o líquido é imobilizado em espaços vazios dentro de uma rede de flocos, à medida que se tem partículas grossas, a taxa de deformação aumenta e o líquido que era imobilizado nos espaços anulares formando uma rede de flocos é quebrado formando uma estrutura mais ordenada na direção do fluxo.

Comportamento semelhante aos reportados no presente trabalho também foi obtido por Figueirêdo et al. (2015) e Gama et al. (2017) para o beneficiamento por hidrociclonagem de bentonitas do estado da Paraíba.

4.9.2. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) das Amostras Hidrociclonadas

A Tabela 12 contém os valores da composição química da argila Verde-Lodo in natura e das amostras obtidas da operação de hidrociclonagem.

Tanto na amostra in natura quanto nas amostras hidrociclonadas observa-se elevados teores de SiO_2 , decorrente do óxido de silício presente na folha tetraédrica do argilomineral como também dos minerais acessórios sílica livre, mica e feldspato.

O teor de Al_2O_3 deve-se a alumina presente nas camadas tetraédricas provenientes da substituição isomórfica e na camada octaédrica e dos minerais acessórios mica e feldspato. Os baixos teores de CaO e MgO , segundo Souza Santos (1989), podem ser na forma de cátion trocável.

Tabela 12. Composição química da argila Verde-Lodo in natura e das amostras hidrociclonadas.

Amostras	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	Cl	K ₂ O	outros óxidos	PF
Verde-Lodo	63,06	9,38	8,80	3,12	1,39	1,21	0,50	0,26	0,17	0,14	11,96
D-2000-24	64,58	9,54	7,08	3,13	1,41	1,21	0,45	0,41	0,19	0,16	11,86
C-2000-24-2,5	65,06	9,83	6,98	3,16	1,38	1,20	0,50	0,43	0,19	0,10	11,17
C-2000-24-3,5	64,75	10,05	6,57	3,26	1,39	1,22	0,47	0,45	0,19	0,12	11,52
R-2000-24-2,5	64,97	9,73	6,54	3,27	1,44	1,18	0,46	0,30	0,23	0,15	11,74
R-2000-24-3,5	64,55	9,78	6,30	3,03	1,48	1,16	0,33	0,29	0,23	0,11	12,74
D-2000-72	67,08	10,50	4,41	3,28	1,44	1,45	0,44	x	0,56	0,17	10,66
C-2000-72-2,5	65,77	10,52	4,41	3,24	1,53	1,46	0,45	x	0,54	0,11	11,97
C-2000-72-3,5	65,12	10,59	4,24	3,15	1,43	1,49	0,32	x	0,53	0,14	12,99
R-2000-72-2,5	65,78	10,28	4,16	3,25	1,51	1,44	0,40	x	0,62	0,15	12,41
R-2000-72-3,5	65,44	10,23	4,14	3,20	1,51	1,48	0,32	x	0,66	0,20	12,82
D-3000-24	65,70	10,36	4,57	3,28	1,46	1,27	0,47	0,27	0,44	0,14	12,04
C-3000-24-2,5	66,55	10,45	4,75	3,28	1,56	1,29	0,53	0,32	0,42	0,10	10,75
C-3000-24-3,5	65,21	10,13	4,51	3,16	1,47	1,26	0,47	0,36	0,36	0,14	12,94
R-3000-24-2,5	66,89	10,31	4,30	3,17	1,55	1,22	0,50	0,35	0,51	0,14	11,06
R-3000-24-3,5	67,44	10,43	4,60	3,40	1,66	1,22	0,47	0,25	0,52	0,15	9,87
D-3000-72	66,60	11,54	4,52	3,17	1,61	1,40	0,56	0,25	0,47	0,16	9,70
C-3000-72-2,5	67,12	11,09	4,59	3,22	1,51	1,49	x	0,22	0,45	0,16	10,16
C-3000-72-3,5	66,74	10,88	4,78	3,39	1,53	1,43	0,56	0,22	x	0,12	10,35
R-3000-72-2,5	67,46	10,80	4,49	3,33	1,65	1,37	0,43	0,25	0,57	0,15	9,49
R-3000-72-3,5	68,23	10,43	4,34	3,34	1,51	1,30	0,50	0,20	x	0,18	9,95
D-2500-48 (A)	63,00	9,54	9,33	2,88	1,32	1,22	0,48	0,17	0,19	0,10	11,78
C-2500-48-3,0 (A)	61,90	9,33	9,48	2,99	1,39	1,24	0,48	0,19	0,16	0,12	12,72
R-2500-48-3,0 (A)	62,19	9,22	9,82	2,96	1,41	1,13	0,34	0,13	0,20	0,13	12,46
D-2500-48 (B)	62,32	9,41	10,10	2,94	1,35	1,16	0,45	0,16	0,18	0,13	11,82
C-2500-48-3,0 (B)	62,79	9,55	10,20	2,91	1,37	1,19	0,35	0,17	0,16	0,12	11,19
R-2500-48-3,0 (B)	63,59	9,55	9,80	3,02	1,37	1,15	0,34	0,12	0,21	0,17	10,67
D-2500-48 (C)	63,34	9,50	10,82	2,94	1,37	1,21	0,44	0,19	0,18	0,13	9,87
C-2500-48-3,0 (C)	63,79	9,78	9,68	3,04	1,39	1,28	0,39	0,22	0,18	0,10	10,15
R-2500-48-3,0 (C)	64,65	9,60	9,30	3,03	1,41	1,22	0,41	0,16	0,20	0,16	9,86

Já as frações de Na₂O e K₂O podem ser atribuídas aos feldspatos e cátions trocáveis. Segundo Amorim et al. (2006) a presença do potássio pode interferir no comportamento reológico de argilas bentoníticas caso o processo de secagem das amostras seja realizado a temperaturas superiores a 60°C, conduzindo a baixas umidades. Quando isto ocorre, a água interlamelar é expulsa e a argila pode adquirir a

estrutura cristalina próxima à da mica moscovita. Sob esta condição, a penetração de água entre as camadas é dificultada, não sendo possível a dispersão da argila em água. Contudo, a secagem das amostras foi controlada e realizada a temperatura de aproximadamente 60°C, de forma a evitar problemas de re-hidratação.

O teor de Fe_2O_3 é proveniente, de acordo com Souza Santos (1989), do reticulado cristalino da illita e dos argilominerais do grupo da esmectita.

A perda ao fogo (PF) representa a perda de água intercalada, a perda de água de hidroxilas dos argilominerais, perda de hidróxidos e matéria orgânica (SOUZA SANTOS, 1989).

4.9.2.1. ANOVA e Teste Tukey da Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX) das Amostras Hidrociclonadas

Por meio da análise das dispersões antes da hidrociclonagem e das amostras hidrociclonadas não é possível observar como a composição química se modifica com a operação de beneficiamento. Assim, ANOVA e Teste Tukey também foram realizados para verificar a influência, a um nível de 90,0% de confiança, das variáveis de agitação e da pressão de hidrociclonagem na composição química por fluorescência de raios X dos concentrados de argilominerais (C) e das amostras rejeitos (R) que passaram pela operação de hidrociclonagem.

As dispersões originais (D) não passaram por beneficiamento, uma vez que foram apenas agitadas, portanto não apresentam mudanças em suas composições químicas.

As tabelas da ANOVA estão nos Apêndices E a J e para análise dos dados foram adotadas as hipóteses mencionadas na seção 3.2.10.

De acordo com o Apêndice E, ANOVA da composição química por FRX dos concentrados de argilominerais tomando por base as velocidades do dispersor, observa-se que os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO e TiO_2 apresentaram valores de p menores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, há diferença significativa, ao nível

de 90,0% de confiança, dos concentrados de argilominerais obtidos da hidrociclonagem com relação a esses compostos quando da variação da velocidade do dispersor.

Na Tabela 13, Teste Tukey ao nível de 90,0% de confiança, é possível observar em quais velocidades do dispersor as médias dos compostos diferem nos concentrados de argilominerais. Então, observa-se que para os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO a diferença na porcentagem com relação as outras amostras ocorre quando agita a 2500rpm. Já para o TiO_2 a diferença na porcentagem com relação as outras amostras ocorre quando agita a 3000rpm.

Tabela 13. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos concentrados de argilominerais (C) em cada velocidade de agitação do dispersor (2000, 2500 e 3000rpm).

Amostras	C-2000	C-2500	C-3000
Compostos			
SiO_2	65,18 $\pm$ 0,43 a	62,83 $\pm$ 0,95 b	66,40 $\pm$ 0,83 a
Fe_2O_3	10,25 $\pm$ 0,37 a	9,55 $\pm$ 0,22 b	10,64 $\pm$ 0,43 a
Al_2O_3	5,55 $\pm$ 1,43 a	9,79 $\pm$ 0,37 b	4,66 $\pm$ 0,13 a
MgO	3,20 $\pm$ 0,06 a	2,98 $\pm$ 0,07 b	3,26 $\pm$ 0,10 a
TiO_2	1,43 $\pm$ 0,07 a	1,38 $\pm$ 0,01 a	1,52 $\pm$ 0,04 b
CaO	1,34 $\pm$ 0,15 a	1,24 $\pm$ 0,05 a	1,37 $\pm$ 0,11 a
Na_2O	0,44 $\pm$ 0,08 a	0,41 $\pm$ 0,07 a	0,39 $\pm$ 0,26 a
Cl	0,22 $\pm$ 0,25 a	0,19 $\pm$ 0,03 a	0,28 $\pm$ 0,07 a
K_2O	0,36 $\pm$ 0,20 a	0,17 $\pm$ 0,01 a	0,31 $\pm$ 0,21 a
outros óxidos	0,12 $\pm$ 0,02 a	0,11 $\pm$ 0,01 a	0,13 $\pm$ 0,03 a
PF	11,91 $\pm$ 0,79 a	11,35 $\pm$ 1,29 a	11,05 $\pm$ 1,28 a

Letras diferentes nas linhas indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para $p < 0,1$

De acordo com o Apêndice F, ANOVA da composição química por FRX dos concentrados de argilominerais com base no tempo de agitação, observa-se que os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , CaO e Cl apresentaram valores de p menores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, nas amostras dos concentrados de argilominerais com relação a esses compostos quando da variação do tempo de agitação. Já os compostos Na_2O ,

K₂O, outros óxidos e a PF apresentaram valores de p maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, na porcentagem desses compostos nos concentrados de argilominerais quando da variação no tempo de agitação.

Na Tabela 14, Teste Tukey ao nível de 90,0% de confiança, é possível observar em quais tempos de agitação as médias dos compostos diferem. Então, para os compostos SiO₂, Al₂O₃ e MgO observa-se diferença na porcentagem com relação as outras amostras quando agita as dispersões durante 48h. A porcentagem de Fe₂O₃ difere qualquer que seja o tempo de agitação. Já para o TiO₂ a diferença ocorre entre as médias de 48h e 72h. Já para CaO e Cl a diferença ocorre em agitar as amostras durante 72h e 24h, respectivamente.

Tabela 14. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos concentrados de argilominerais (C) em cada tempo de agitação (24, 48 e 72h).

Amostras	C-24	C-48	C-72
Compostos			
SiO ₂	65,39 $\pm$ 0,80 a	62,83 $\pm$ 0,95 b	66,19 $\pm$ 0,91 a
Fe ₂ O ₃	10,12 $\pm$ 0,26 a	9,55 $\pm$ 0,22 b	10,77 $\pm$ 0,26 c
Al ₂ O ₃	5,70 $\pm$ 1,25 a	9,79 $\pm$ 0,37 b	4,50 $\pm$ 0,23 a
MgO	3,22 $\pm$ 0,06 a	2,98 $\pm$ 0,07 b	3,25 $\pm$ 0,10 a
TiO ₂	1,45 $\pm$ 0,08 ab	1,38 $\pm$ 0,01 a	1,50 $\pm$ 0,05 b
CaO	1,24 $\pm$ 0,04 a	1,24 $\pm$ 0,05 a	1,47 $\pm$ 0,03 b
Na ₂ O	0,49 $\pm$ 0,03 a	0,41 $\pm$ 0,07 a	0,33 $\pm$ 0,24 a
Cl	0,39 $\pm$ 0,06 a	0,19 $\pm$ 0,03 b	0,11 $\pm$ 0,13 b
K ₂ O	0,29 $\pm$ 0,12 a	0,17 $\pm$ 0,01 a	0,38 $\pm$ 0,26 a
outros óxidos	0,12 $\pm$ 0,02 a	0,11 $\pm$ 0,01 a	0,13 $\pm$ 0,02 a
PF	11,60 $\pm$ 0,95 a	11,35 $\pm$ 1,29 a	11,37 $\pm$ 1,35 a

Letras diferentes nas linhas indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para $p < 0,1$

De acordo com o Apêndice G, ANOVA da composição química por FRX dos concentrados de argilominerais com base nas pressões de hidrociclonagem, observa-se que os compostos SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ e MgO apresentaram valores de p menores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11.

Portanto, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, nos concentrados de argilominerais obtidos da hidrociclonagem com relação a esses compostos quando da variação da pressão de hidrociclonagem. Para os demais compostos da composição química por FRX dos concentrados de argilominerais os valores de p foram maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, na porcentagem desses compostos nos concentrados de argilominerais quando da variação da pressão de hidrociclonagem.

Na Tabela 15, Teste Tukey ao nível de 90,0% de confiança, é possível observar em quais pressões de hidrociclonagem as médias dos compostos diferem nos concentrados de argilominerais. Então, para os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO presentes nos concentrados de argilominerais observa-se diferença na porcentagem com relação as outras amostras quando hidrociclona a pressão de 3,0bar.

Tabela 15. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos concentrados de argilominerais (C) em cada pressão de hidrociclonagem (2,5; 3,0 e 3,5bar).

Amostras	C-2,5	C-3,0	C-3,5
Compostos			
SiO_2	66,12 $\pm$ 0,90 a	62,83 $\pm$ 0,95 b	65,46 $\pm$ 0,88 a
Fe_2O_3	10,47 $\pm$ 0,52 a	9,55 $\pm$ 0,22 b	10,41 $\pm$ 0,39 a
Al_2O_3	5,18 $\pm$ 1,21 a	9,79 $\pm$ 0,37 b	5,02 $\pm$ 1,05 a
MgO	3,22 $\pm$ 0,05 a	2,98 $\pm$ 0,07 b	3,24 $\pm$ 0,11 a
TiO_2	1,49 $\pm$ 0,08 a	1,38 $\pm$ 0,01 a	1,46 $\pm$ 0,06 a
CaO	1,36 $\pm$ 0,14 a	1,24 $\pm$ 0,05 a	1,35 $\pm$ 0,13 a
Na_2O	0,37 $\pm$ 0,25 a	0,41 $\pm$ 0,07 a	0,46 $\pm$ 0,10 a
Cl	0,24 $\pm$ 0,18 a	0,19 $\pm$ 0,03 a	0,26 $\pm$ 0,20 a
K_2O	0,40 $\pm$ 0,15 a	0,17 $\pm$ 0,01 a	0,27 $\pm$ 0,23 a
outros óxidos	0,12 $\pm$ 0,03 a	0,11 $\pm$ 0,01 a	0,13 $\pm$ 0,01 a
PF	11,01 $\pm$ 0,76 a	11,35 $\pm$ 1,29 a	11,95 $\pm$ 1,27 a

Letras diferentes nas linhas indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para $p < 0,1$

De acordo com o Apêndice H, ANOVA da composição química por FRX dos rejeitos obtidos da hidrociclonagem com base nas velocidades do dispersor, observa-se que os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , Na_2O e a PF apresentaram valores de p menores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, nas amostras rejeito com relação a esses compostos quando da variação da velocidade do dispersor.

Para os demais compostos da composição química por FRX dos rejeitos, CaO , Cl , K_2O e outros óxidos, os valores de p foram maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, na porcentagem desses compostos nos rejeitos quando da variação da velocidade de agitação do dispersor.

Na Tabela 16, Teste Tukey ao nível de 90,0% de confiança, é possível observar em quais velocidades do dispersor as médias dos compostos diferem. Então, a porcentagem dos compostos SiO_2 e Fe_2O_3 diferem qualquer que seja a velocidade de agitação.

Tabela 16. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos rejeitos (R) em cada velocidade de agitação do dispersor (2000, 2500 e 3000rpm).

Amostras	R-2000	R-2500	R-3000
Compostos			
SiO_2	65,18 $\pm$ 0,54 a	63,48 $\pm$ 1,23 b	67,50 $\pm$ 0,55 c
Fe_2O_3	10,00 $\pm$ 0,29 a	9,46 $\pm$ 0,21 b	10,49 $\pm$ 0,21 c
Al_2O_3	5,28 $\pm$ 1,31 a	9,64 $\pm$ 0,29 b	4,43 $\pm$ 0,14 a
MgO	3,19 $\pm$ 0,11 a	3,00 $\pm$ 0,04 b	3,31 $\pm$ 0,10 a
TiO_2	1,48 $\pm$ 0,03 a	1,40 $\pm$ 0,02 a	1,59 $\pm$ 0,07 b
CaO	1,32 $\pm$ 0,17 a	1,17 $\pm$ 0,05 a	1,28 $\pm$ 0,07 a
Na_2O	0,38 $\pm$ 0,07 a	0,36 $\pm$ 0,04 a	0,48 $\pm$ 0,03 b
Cl	0,15 $\pm$ 0,17 a	0,14 $\pm$ 0,02 a	0,26 $\pm$ 0,06 a
K_2O	0,44 $\pm$ 0,24 a	0,20 $\pm$ 0,01 a	0,40 $\pm$ 0,27 a
outros óxidos	0,15 $\pm$ 0,04 a	0,15 $\pm$ 0,02 a	0,16 $\pm$ 0,02 a
PF	12,43 $\pm$ 0,49 a	11,00 $\pm$ 1,33 ab	10,10 $\pm$ 0,68 b

Letras diferentes nas linhas indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para $p < 0,1$

A porcentagem dos compostos Al_2O_3 e MgO diferem com relação as outras amostras quando agita a 2500rpm. Já para TiO_2 e Na_2O a diferença ocorre quando agita a 3000rpm. Para a PF a diferença ocorre entre agitar a 2000 ou a 3000rpm.

De acordo com o Apêndice I, ANOVA da composição química por FRX dos rejeitos com base nos tempos de agitação, observa-se que os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , CaO e Cl apresentaram valores de p menores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, nos rejeitos com relação a esses compostos quando da variação do tempo de agitação. Já para os demais compostos da composição química por FRX dos rejeitos, os valores de p foram maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, na porcentagem desses compostos nos rejeitos obtidos da hidrociclonagem quando da variação do tempo de agitação.

Na Tabela 17, referente ao Teste Tukey ao nível de 90,0% de confiança, é possível observar em quais tempos de agitação as médias dos compostos diferem.

Tabela 17. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos rejeitos (R) em cada tempo de agitação (24, 48 e 72h).

Amostras	R-24	R-48	R-72
Compostos			
SiO_2	65,96 $\pm$ 1,42 a	63,48 $\pm$ 1,23 b	66,73 $\pm$ 1,34 a
Fe_2O_3	10,06 $\pm$ 0,36 a	9,46 $\pm$ 0,21 b	10,44 $\pm$ 0,26 a
Al_2O_3	5,44 $\pm$ 1,15 a	9,64 $\pm$ 0,29 b	4,28 $\pm$ 0,16 a
MgO	3,22 $\pm$ 0,16 a	3,00 $\pm$ 0,04 b	3,28 $\pm$ 0,07 a
TiO_2	1,53 $\pm$ 0,10 a	1,40 $\pm$ 0,02 b	1,54 $\pm$ 0,07 a
CaO	1,20 $\pm$ 0,03 a	1,17 $\pm$ 0,05 a	1,40 $\pm$ 0,08 b
Na_2O	0,44 $\pm$ 0,08 a	0,36 $\pm$ 0,04 a	0,41 $\pm$ 0,07 a
Cl	0,30 $\pm$ 0,04 a	0,14 $\pm$ 0,02 b	0,11 $\pm$ 0,13 b
K_2O	0,37 $\pm$ 0,16 a	0,20 $\pm$ 0,01 a	0,46 $\pm$ 0,31 a
outros óxidos	0,14 $\pm$ 0,02 a	0,15 $\pm$ 0,02 a	0,17 $\pm$ 0,02 a
PF	11,35 $\pm$ 1,21 a	11,00 $\pm$ 1,33 a	11,17 $\pm$ 1,69 a

Letras diferentes nas linhas indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para $p < 0,1$

Então, para os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO e TiO_2 observa-se diferença na porcentagem com relação as outras amostras quando agita durante 48h. Já para CaO e Cl a diferença ocorre em agitar durante 72h e 24h, respectivamente.

De acordo com o Apêndice J, ANOVA da composição química por FRX dos rejeitos com base nas pressões de hidrociclonagem, observa-se que os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO e TiO_2 apresentaram valores de p menores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, rejeita-se a hipótese nula, ou seja, há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, nas amostras rejeito com relação a esses compostos quando da variação da pressão de hidrociclonagem. Já para os demais compostos da composição química por FRX, CaO , Na_2O , Cl , K_2O , outros óxidos e PF, os valores de p foram maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, na porcentagem desses compostos nos rejeitos quando da variação da pressão de hidrociclonagem.

Na Tabela 18, referente ao Teste Tukey ao nível de 90,0% de confiança, é possível observar em quais pressões de hidrociclonagem as médias dos compostos diferem.

Tabela 18. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) da composição química dos rejeitos (R) em cada pressão de hidrociclonagem (2,5; 3,0 e 3,5bar).

Amostras Compostos	R-2,5	R-3,0	R-3,5
SiO_2	66,28 $\pm$ 1,12 a	63,48 $\pm$ 1,23 b	66,42 $\pm$ 1,71 a
Fe_2O_3	10,28 $\pm$ 0,44 a	9,46 $\pm$ 0,21 b	10,22 $\pm$ 0,31 a
Al_2O_3	4,87 $\pm$ 1,12 a	9,64 $\pm$ 0,29 b	4,84 $\pm$ 1,00 a
MgO	3,26 $\pm$ 0,07 a	3,00 $\pm$ 0,04 b	3,24 $\pm$ 0,16 a
TiO_2	1,54 $\pm$ 0,09 a	1,40 $\pm$ 0,02 b	1,54 $\pm$ 0,08 a
CaO	1,30 $\pm$ 0,12 a	1,17 $\pm$ 0,05 a	1,29 $\pm$ 0,14 a
Na_2O	0,45 $\pm$ 0,04 a	0,36 $\pm$ 0,04 a	0,40 $\pm$ 0,09 a
Cl	0,22 $\pm$ 0,16 a	0,14 $\pm$ 0,02 a	0,18 $\pm$ 0,13 a
K_2O	0,48 $\pm$ 0,17 a	0,20 $\pm$ 0,01 a	0,35 $\pm$ 0,30 a
outros óxidos	0,15 $\pm$ 0,01 a	0,15 $\pm$ 0,02 a	0,16 $\pm$ 0,04 a
PF	11,18 $\pm$ 1,25 a	11,00 $\pm$ 1,33 a	11,34 $\pm$ 1,66 a

Letras diferentes nas linhas indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para $p < 0,1$

Então, para os compostos SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO e TiO_2 observa-se diferença na porcentagem com relação as outras amostras quando hidrociclona a pressão de 3,0bar.

A ANOVA para composição química por FRX das amostras hidrocicladas indica que há diferença nas médias de porcentagens dos níveis dos fatores para os principais compostos das amostras, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , TiO_2 e CaO , e o Teste Tukey, em quais níveis essas diferenças ocorrem. Portanto, pode-se afirmar que, de modo geral, a variação da pressão de hidrociclonagem, da velocidade e do tempo de agitação influem na composição química das amostras.

4.9.3. Difração de Raios X (DRX) das Amostras Hidrocicladas

Nas Figuras 28 a 32 são apresentados os resultados de DRX das amostras hidrocicladas e suas respectivas dispersões originais.

Na Figura 28 são apresentados os difratogramas de raios X das dispersões agitadas a 2000rpm durante 24h. Por meio dessa figura é possível observar que ocorre aumento de intensidade da principal reflexão característica da esmectita, a distância interplanar basal de $15,50\text{\AA}$ ($2\theta = 5,70^\circ$), nos concentrados de argilominerais (Figura 28 (a)), sendo o concentrado de argilominerais obtido da hidrociclonagem a pressão de 3,5bar o que apresenta a maior intensidade, indicando aumento no teor de esmectita. Verifica-se também diminuição de intensidade da principal reflexão característica de quartzo, a $3,30\text{\AA}$ ($2\theta = 26,96^\circ$), o que indica diminuição da concentração de quartzo nos concentrados de argilominerais.

Na Figura 28 (b) observa-se aumento de intensidade da principal reflexão característica da esmectita nas amostras rejeito quando comparados com as dispersões originais. No entanto, também é possível observar significativo aumento de intensidade da principal reflexão característica de quartzo, principalmente quando da hidrociclonagem a 3,5bar.

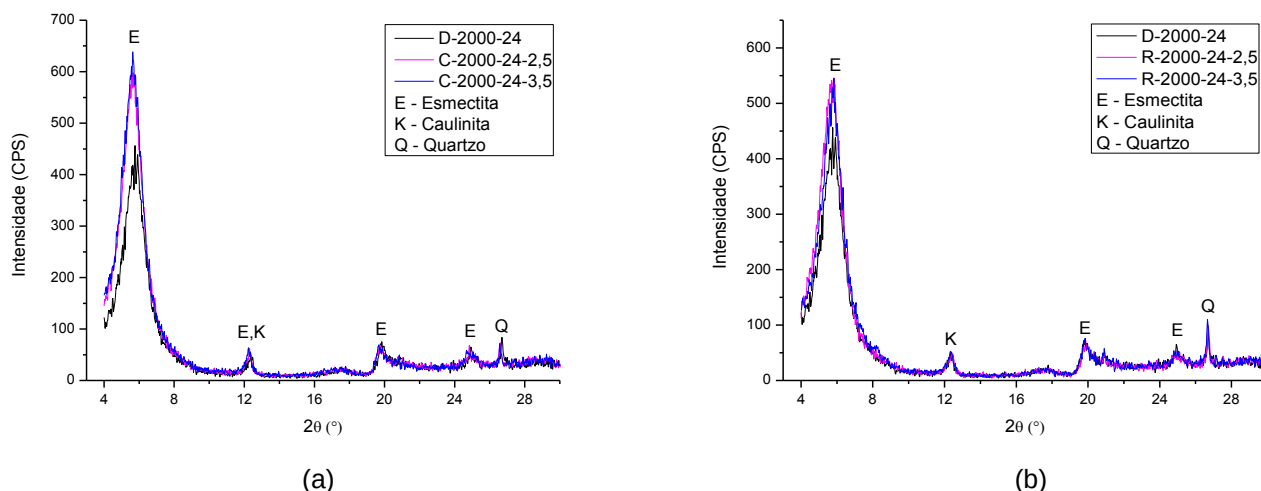


Figura 28. Difração de raios X da dispersão agitada a 2000rpm por 24h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.

Na Figura 29 são apresentados os difratogramas de raios X das dispersões agitadas a 2000rpm durante 72h. Por meio dessa figura é possível observar que ocorre aumento de intensidade da principal reflexão característica da esmectita, que ocorre a distância interplanar basal de 15,03Å ($2\theta = 5,88^\circ$), nos concentrados de argilominerais (Figura 29 (a)), sendo o concentrado de argilominerais obtido da hidrociclonagem a pressão de 3,5bar o que apresenta a maior intensidade. Verifica-se também diminuição de intensidade da principal reflexão característica de quartzo, a 3,34Å ($2\theta = 26,63^\circ$), o que indica diminuição da concentração de quartzo nos concentrados de argilominerais.

Na Figura 29 (b) observa-se que as amostras rejeito apresentam a principal reflexão característica da esmectita, que ocorre a distância interplanar basal de 15,03Å ($2\theta = 5,88^\circ$), em intensidade menor que a intensidade da reflexão na dispersão original. Também é possível observar significativo aumento de intensidade da principal reflexão característica de quartzo, a 3,33Å ($2\theta = 26,78^\circ$), principalmente quando da hidrociclonagem a 3,5bar.

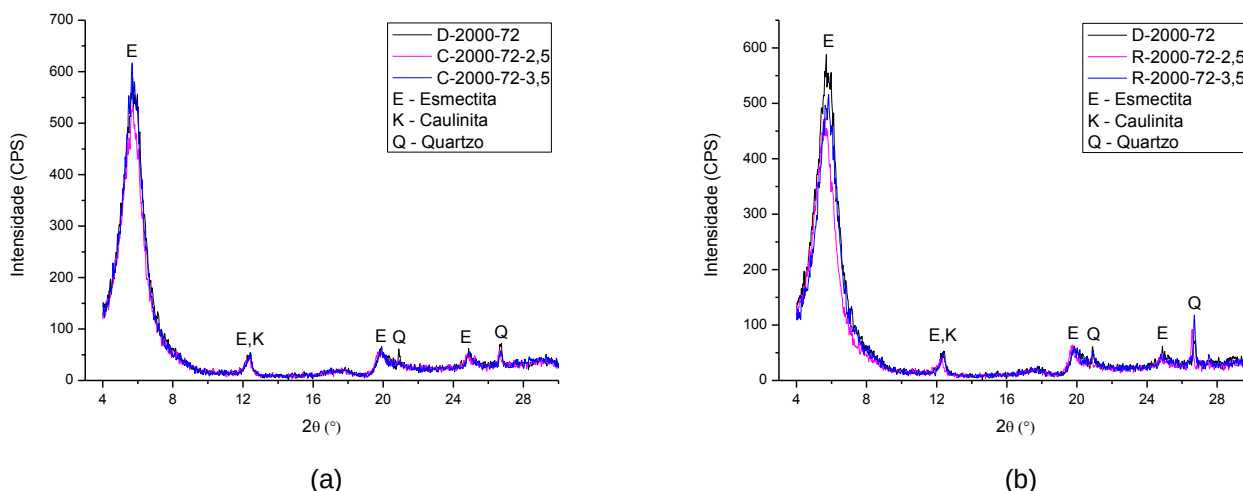


Figura 29. Difração de raios X da dispersão agitada a 2000rpm por 72h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.

Na Figura 30 são apresentados os difratogramas de raios X das dispersões agitadas a 3000rpm durante 24h. Por meio da Figura 30 (a) verifica-se significativa diminuição de intensidade da principal reflexão de quartzo, a $3,34\text{\AA}$ ($2\theta = 26,66^\circ$), nos concentrados de argilominerais quando comparados com as dispersões originais, o que indica diminuição da fração quartzo nos concentrados de argilominerais.

Na Figura 30 (b) observa-se que as amostras rejeito apresentam a principal reflexão característica da esmectita, a distância interplanar basal de $15,11\text{\AA}$ ($2\theta = 5,84^\circ$), em intensidade menor que a intensidade da reflexão na dispersão original, indicando menores quantidades de frações argila no rejeito que na dispersão original. Também é possível observar significativo aumento de intensidade da principal reflexão característica de quartzo, a $3,34\text{\AA}$ ($2\theta = 26,66^\circ$), em ambas as pressões de hidrociclonagem, indicando que ocorreu concentração da fração quartzo no rejeito e sugerindo eficiência da operação de hidrociclonagem.

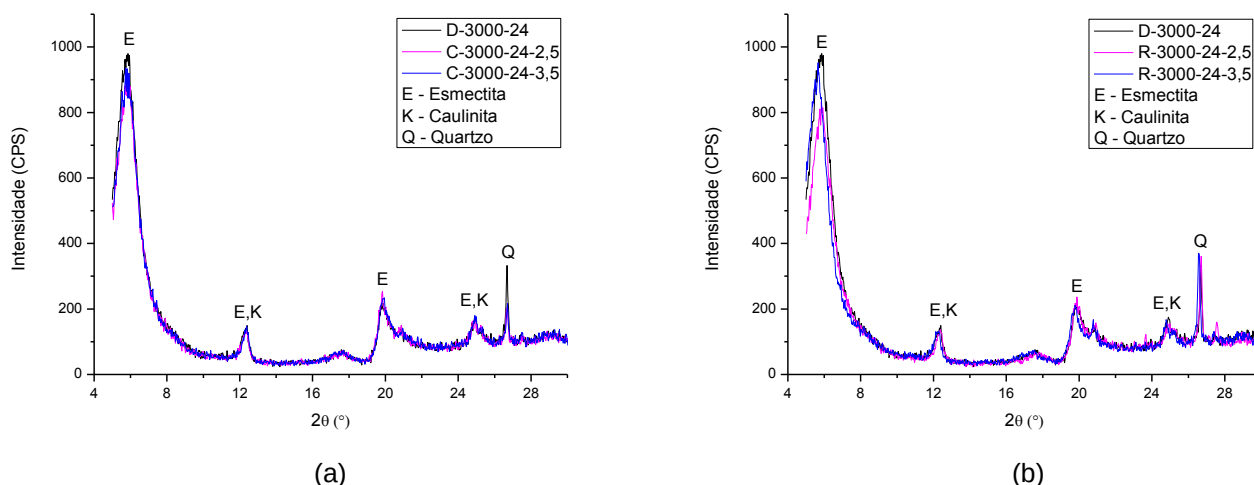


Figura 30. Difração de raios X da dispersão agitada a 3000rpm por 24h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.

Na Figura 31 são apresentados os difratogramas de raios X das dispersões agitadas a 3000rpm durante 72h. Por meio dessa figura é possível observar que ocorre aumento da reflexão característica da esmeclita, a distância interplanar basal de $15,49\text{\AA}$ ($2\theta = 5,70^\circ$) nos concentrados de argilominerais (Figura 31 (a)), sendo um aumento significativo no concentrado de argilominerais obtido da hidrociclonagem a pressão de 2,5bar. Verifica-se também diminuição de intensidade da principal reflexão característica de quartzo, que ocorre a $3,32\text{\AA}$ ($2\theta = 26,80^\circ$), o que indica diminuição da concentração de quartzo nos concentrados de argilominerais.

Na Figura 31 (b) observa-se que a amostra rejeito hidrociclonada a pressão de 2,5bar apresenta a reflexão característica da esmeclita, que ocorre a distância interplanar basal de $15,11\text{\AA}$ ($2\theta = 5,84^\circ$) em intensidade menor que a intensidade da reflexão na dispersão original. Já a amostra rejeito hidrociclonada a pressão de 3,5bar apresenta a reflexão característica da esmeclita, a distância interplanar basal de $15,49\text{\AA}$ ($2\theta = 5,70^\circ$), em intensidade maior que a intensidade da reflexão na dispersão original. Também é possível observar significativo aumento de intensidade da reflexão característica de quartzo, a distância de $3,34\text{\AA}$ ($2\theta = 26,66^\circ$), principalmente quando da

hidrociclonagem a 3,5bar, indicando concentração da fração quartzo no rejeito e sugerindo eficiência da operação de hidrociclonagem.

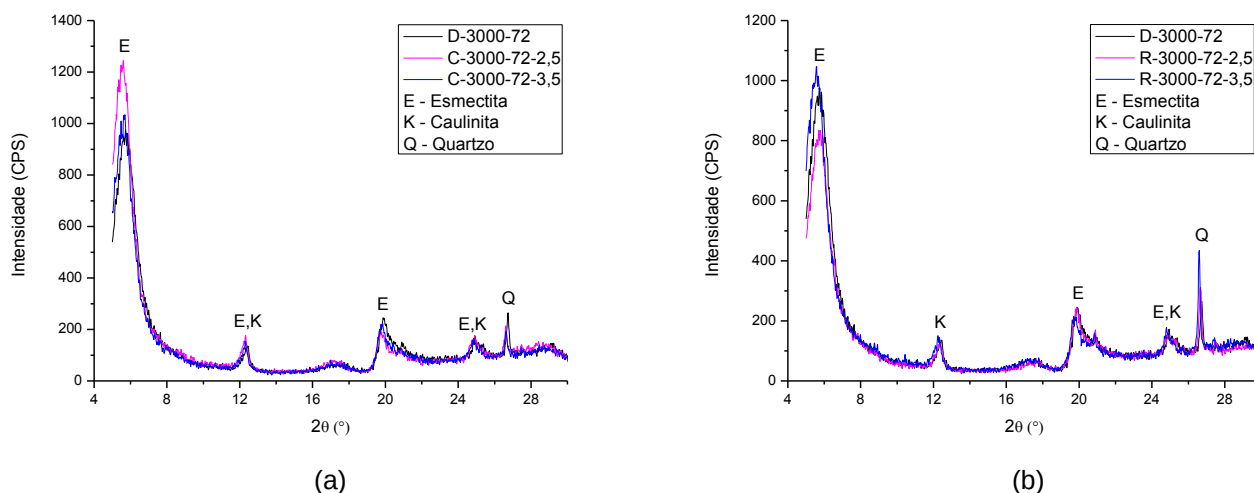


Figura 31. Difração de raios X da dispersão agitada a 3000rpm por 72h. (a) Dispersão original e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersão original e Rejeitos.

Na Figura 32 são apresentados os difratogramas de raios X das dispersões agitadas a 2500rpm durante 48h e hidrociclonadas na pressão de 3,0bar. Por meio da Figura 32 (a) é possível observar que ocorre aumento de intensidade da principal reflexão característica da esmeclita, que ocorre a distância interplanar basal de 15,11Å ($2\theta = 5,84^\circ$), com relação a sua respectiva dispersão original apenas na amostra C-2500-48-3,0 (B). No entanto, verifica-se diminuição de intensidade da principal reflexão característica de quartzo, a 3,34Å ($2\theta = 26,66^\circ$), em todos os concentrados de argilominerais, o que indica diminuição da concentração de quartzo nessas amostras.

Na Figura 32 (b) observa-se que as amostras rejeito apresentam as principais reflexões características da esmeclita, a distância interplanar basal de 15,11Å ($2\theta = 5,84^\circ$), em intensidades menores que as intensidades das reflexões nas suas respectivas dispersões originais. Também é possível observar significativo aumento de intensidade das principais reflexões características de quartzo, a 3,34Å ($2\theta = 26,66^\circ$),

com relação às reflexões nas respectivas dispersões originais, indicando concentração da fração quartzo nos rejeitos e sugerindo eficiência da operação de hidrociclonagem.

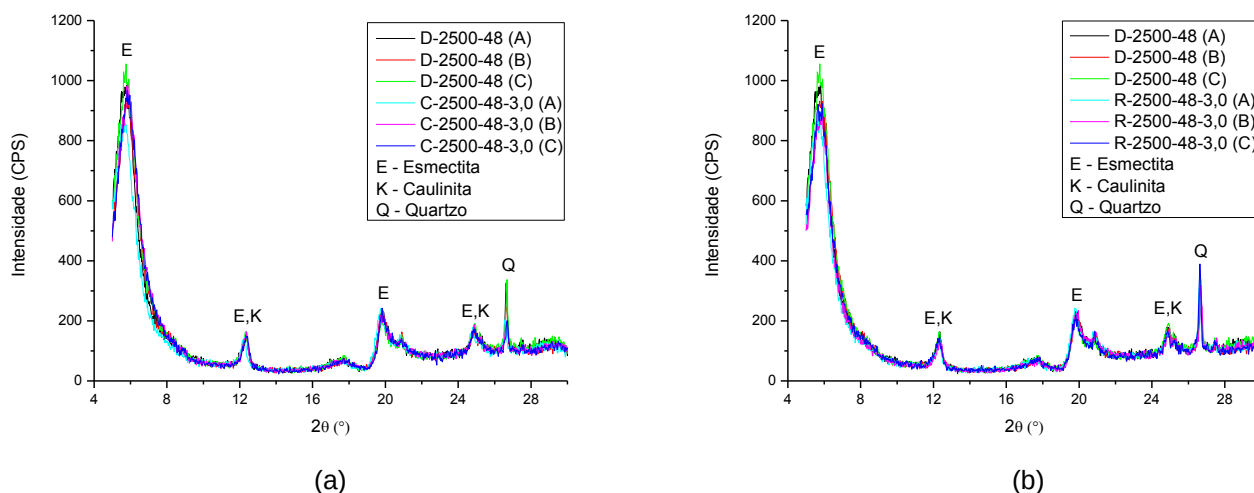


Figura 32. Difração de raios X das dispersões agitadas a 2500rpm por 48h e hidrociclonadas a pressão de 3,0bar. (a) Dispersões originais e Concentrados de argilominerais e (b) Dispersões originais e Rejeitos.

A influência dos parâmetros estudados também pode ser verificada pelas análises por DRX das amostras hidrociclonadas, por meio das quais se observa, de modo geral, diminuição do teor da fração argila, evidenciado pela diminuição da intensidade das reflexões características da esmectita, e aumento da fração de quartzo nos rejeitos; diminuição do teor de quartzo e aumento da fração argila nos concentrados de argilominerais, promovidos pelo aumento da pressão de hidrociclonagem.

Resultados semelhantes foram obtidos por Gama et al. (2017) quando do estudo das variáveis do hidrociclone para tratamento de argilas esmectíticas de um novo depósito do estado da Paraíba.

De modo a finalizar o estudo da etapa de hidrociclonagem, observa-se por meio da análise pontual das propriedades reológicas, foco deste trabalho, que o melhor valor para o VF resultou da agitação a 2500rpm por 48h e pressão de hidrociclonagem de 3,0bar. Já para a VP, o melhor valor resultou da agitação da dispersão a 2000rpm

durante 24h e pressão de hidrociclonagem de 2,5bar, que também fornece o segundo melhor valor para o VF. Então, por se tratar de um processo industrial, que tem que ser viável em termos de tempo e custo, a melhor combinação é aquela em que se obtém o melhor resultado em menor tempo. Assim, escolheu-se para proceder ao estudo da variação dos parâmetros de secagem por *spray dryer* a combinação de 2000rpm durante 24h e pressão de hidrociclonagem de 2,5bar, que é a melhor combinação para VA e VP e fornece um valor razoável para o VF.

4.10. Planejamento Fatorial para Operação de Secagem por Spray Dryer

O concentrado de argilominerais obtido da hidrociclonagem que forneceu os melhores valores para as propriedades reológicas foi seco por *spray dryer*, sendo este o concentrado de argilominerais da dispersão agitada a 2000rpm por 24h e obtido da hidrociclonagem a pressão de 2,5bar. Assim, procedeu-se a etapa de secagem, onde se estudou a influência dos fatores pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem através de planejamento fatorial 2^3 mais 3 pontos centrais (3pc), ao nível de 90,0% de confiança, nas propriedades reológicas de dispersões preparadas com o pó seco e na porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$.

Para as propriedades reológicas, as dispersões foram aditivadas com 125meq de Na_2CO_3 /100g de argila seca, uma vez que, segundo o estudo reológico preliminar, essa foi a aditivação de carbonato de sódio que proporcionou dispersões da argila Verde-Lodo com valores de VA, VP e VF mais próximos dos exigidos pela Petrobras para fluidos hidroargilosos.

4.10.1. Análise Pontual das Respostas da Operação de Secagem por Spray Dryer

São apresentados na Tabela 19 os resultados reológicos e a $\%D_{2\mu m}$ dos concentrados de argilominerais secos por *spray dryer*, com o objetivo de serem analisados ponto a ponto.

Tabela 19. Matriz do planejamento fatorial $2^3 + 3pc$ em termos dos níveis reais das variáveis de entrada e resultados reológicos e da porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu m$ para a operação de secagem por *spray dryer*.

Pressão de ar comprimido	Vazão do soprador	Temperatura de secagem	VA (cP; 10^{-3} Pa.s)	VP (cP; 10^{-3} Pa.s)	VF (mL)	$\%D_{2\mu m}$ (%)
4,0	2,5	50,0	42,75	4,00	19,00	13,68
5,0	2,5	50,0	42,75	1,50	21,00	13,77
4,0	3,5	50,0	40,75	1,00	20,50	13,44
5,0	3,5	50,0	40,50	1,50	22,00	7,25
4,0	2,5	60,0	41,25	2,50	22,50	13,91
5,0	2,5	60,0	41,25	2,00	22,50	7,39
4,0	3,5	60,0	39,75	1,50	21,50	11,16
5,0	3,5	60,0	38,25	2,00	23,50	13,20
4,5	3,0	55,0	38,25	1,50	22,50	9,33
4,5	3,0	55,0	40,75	2,00	23,50	8,05
4,5	3,0	55,0	40,25	2,00	21,50	7,47

Pressão de ar comprimido – bar; Vazão do soprador – m^3/min ; Temperatura de secagem – $^{\circ}C$

Por meio da tabela é possível inferir que qualquer combinação das variáveis de entrada resulta em dispersões com valores de VA de acordo com o exigido pela norma EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), que é de no mínimo 15cP (0,015Pa.s). No entanto, o melhor valor para VA ocorre com pressão de ar comprimido de 4,0bar ou 5,0bar, vazão do soprador de $2,5m^3/min$ e temperatura de secagem de $50^{\circ}C$.

Tal como observado por Amorim et al. (2002) os elevados valores de VA devem-se, provavelmente, a maior hidratação e separação das partículas de argila, que resulta na diminuição da água livre e aumento na viscosidade aparente do sistema.

Quanto à VP dos concentrados de argilominerais secos por *spray dryer* é possível inferir que a exigência de 4cP (0,004Pa.s) pela EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011) é satisfeita quando trabalha-se com os menores valores para pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem, ou seja, 4,0bar, 2,5m³/min e 50°C, respectivamente. A esses valores para as variáveis de entrada pode estar associado um aumento de tamanho dos grânulos, fato que acontece com diminuição da taxa do ar de atomização, diminuição da temperatura, aumento da taxa de alimentação, aumento do teor de sólidos e baixa velocidade de fluxo do meio de secagem (CAO et al., 2000; ISKANDAR et al., 2001; BERTRAND et al., 2003; SERANTONI et al., 2012; MARQUES et al., 2015).

Segundo Olhero e Ferreira (2004), a distribuição de tamanho de partícula influencia diretamente na capacidade de empacotamento dos pós em suspensão. Em baixas taxas de deformação, o líquido é imobilizado em espaços vazios dentro de uma rede de flocos, à medida que se tem partículas grossas, a taxa de deformação aumenta e o líquido que era imobilizado nos espaços anulares formando uma rede de flocos é quebrado formando uma estrutura mais ordenada na direção do fluxo. Assim, o aumento da viscosidade em um sistema com partículas mais grosseiras se deve, provavelmente, a resistência imposta por essas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor (OLIVEIRA et al., 2000). O mesmo efeito, aumento da viscosidade plástica em suspensões com frações mais grosseiras, também é observado por Caetano (2014).

Quanto ao VF das dispersões da argila Verde-Lodo secas por *spray dryer*, é possível inferir que nenhuma combinação experimental das variáveis de entrada, pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem, resulta em dispersões que obedecem ao máximo de 18mL exigido pela EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), sendo o valor mais baixo o de 19mL obtido com a combinação de 4,0bar para a pressão de ar comprimido, 2,5m³/min para a vazão do soprador e 50°C para a temperatura de secagem.

Amorim et al. (2005a) também obtiveram baixos valores para a VP da argila Verde-Lodo na forma sódica. A esses resultados foi atribuído à formação do sistema

denominado de floculado-gel, que é caracterizado por elevados valores de VA e VF, e baixos valores de VP, o que ocorre no presente estudo, e se deve às partículas de argila permanecerem unidas através de interações elétricas e de massa, com associações do tipo face-a-aresta e aresta-a-aresta, gerando uma estrutura do tipo castelo-de-cartas, onde todo o volume do líquido é ocupado pelas partículas de argila (SOUZA SANTOS, 1989). Amorim et al. (2006) ainda constataram que o estado floculado-gel foi apresentado nas dispersões aditivadas com teores de Na_2CO_3 acima de 75meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100\text{g}$ de argila seca.

O estudo dos efeitos de aditivos em fluidos à base de água e argilas bentoníticas de Boa Vista desenvolvido por Pedroso (1991) permitiu concluir que a adição de elevados teores de carbonato de sódio é a provável causa do estado floculado-gel apresentado pelas dispersões e que correções na sua reologia são obtidas com a adição do aditivo carboximetilcelulose (CMC), promovendo assim mecanismos de estabilização eletrostática e de estabilização eletroestérica. O mecanismo de estabilização eletrostática ocorre como consequência da repulsão entre as cadeias do polímero adsorvidas às superfícies das partículas de argila, enquanto que, a estabilização eletroestérica ocorre como consequência do aumento da distância mínima de separação entre as partículas de argila que estão envolvidas pelas cadeias poliméricas e pelas interações de caráter elétrico repulsivo entre as cadeias do polímero. Estes mecanismos evitam o fenômeno de floculação, obtendo-se sistemas com as partículas de argila dispersas no meio líquido (AMORIM et al., 2005a).

4.10.2. Modelos de Regressão

Os modelos matemáticos para as variáveis de resposta da operação de secagem por *spray dryer* que apresentaram um melhor ajuste aos dados foram os obtidos por meio da interação dos 3 fatores, pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem. Portanto, modelos obtidos por meio de 3 caminhos de interação.

Na Tabela 20, os modelos são apresentados em termos dos coeficientes estatisticamente significativos. No entanto, os modelos matemáticos para VA, VF e %D_{2μm} têm apenas a média como único termo estatisticamente significativo ao nível de 90,0% de confiança.

Tabela 20. Modelos matemáticos com coeficientes em termos das variáveis escalonadas para a operação de secagem por *spray dryer*.

Modelos de Regressão	R ^{2*}
VA = 40,59 [#] - 0,22P _{SD} - 1,10V _{SD} - 0,78T _{SD} - 0,22P _{SD} V _{SD} - 0,16P _{SD} T _{SD} - 0,03V _{SD} T _{SD} - 0,16P _{SD} V _{SD} T _{SD}	0,71
VP = 1,95 - 0,25P _{SD} - 0,50V _{SD} + 0,50P _{SD} V _{SD} + 0,25P _{SD} T _{SD} + 0,25V _{SD} T _{SD} - 0,25P _{SD} V _{SD} T _{SD}	0,96
VF = 21,82 [#] + 0,69P _{SD} + 0,31V _{SD} + 0,94T _{SD} + 0,19P _{SD} V _{SD} - 0,19P _{SD} T _{SD} - 0,31V _{SD} T _{SD} + 0,31P _{SD} V _{SD} T _{SD}	0,78
%D _{2μm} = 10,79 [#] - 1,32P _{SD} - 0,46V _{SD} - 0,31T _{SD} + 0,28P _{SD} V _{SD} + 0,20P _{SD} T _{SD} + 1,23V _{SD} T _{SD} + 1,86P _{SD} V _{SD} T _{SD}	0,67

P_{SD} – pressão de ar comprimido no *spray dryer*; V_{SD} – vazão do soprador no *spray dryer*; T_{SD} – temperatura de secagem por *spray dryer*

[#] única contribuição estatisticamente significativa ao nível de 90,0% de confiança para o modelo em questão

$$* R^2 = \left(\frac{SQ_R}{SQ_T} \right) \times 100$$

Já a VP é influenciada significativamente ao nível de 90,0% de confiança pela pressão de ar comprimido, pela vazão do soprador e pelas interações das três variáveis de entrada, pressão de ar comprimido, vazão do soprador e temperatura de secagem por *spray dryer*.

4.10.3. ANOVA

A análise de variância é necessária para testar a significância e adequação do modelo (LIU; CHIOU, 2005; KHATAEE et al., 2012b).

Na Tabela 21 são apresentados os parâmetros estatísticos para as variáveis de resposta da operação de secagem por *spray dryer*, VA, VP, VF e %D_{2μm}, e por meio

desta é possível observar que o modelo de regressão para $\%D_{2\mu m}$ apresenta baixo coeficiente de determinação (R^2) e, portanto, alta variabilidade, uma vez que quanto mais perto da unidade estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste dos modelos aos dados observados. Assim, 71,0% das variações na VA, 96,0% das variações na VP, 78,0% das variações no VF e apenas 67,0% das variações na $\%D_{2\mu m}$ podem ser explicadas pelos modelos.

Tabela 21. Parâmetros estatísticos para as variáveis de resposta da operação de secagem por *spray dryer*.

Respostas	R^2	$F_{\text{calculado}}^*$	F_{Tabelado}
VA	0,71	1,04	5,27
VP	0,96	17,60	4,01
VF	0,78	1,50	5,27
$\%D_{2\mu m}$	0,67	0,88	5,27

* $F_{\text{calculado}}$ para a regressão

Os modelos matemáticos serão estatisticamente significativos quando $F_{\text{calculado}}$ for maior que F_{Tabelado} . Com base nisso, nos testes $F_{\text{calculado}}$ e nos F_{Tabelado} , contidos na Tabela 21, para cada uma das respostas é possível inferir que apenas o modelo para VP é estatisticamente significativo em um intervalo de confiança de 90,0% e, portanto, foi o único para o qual foi possível a construção de uma superfície de resposta.

4.10.4. Superfície de Resposta para VP

Como o modelo para VP é estatisticamente significativo e apresentou um R^2 satisfatório, de 0,96, para um intervalo de confiança de 90,0%, este foi ajustado para representar as respostas sobre uma superfície, apresentada na Figura 33.

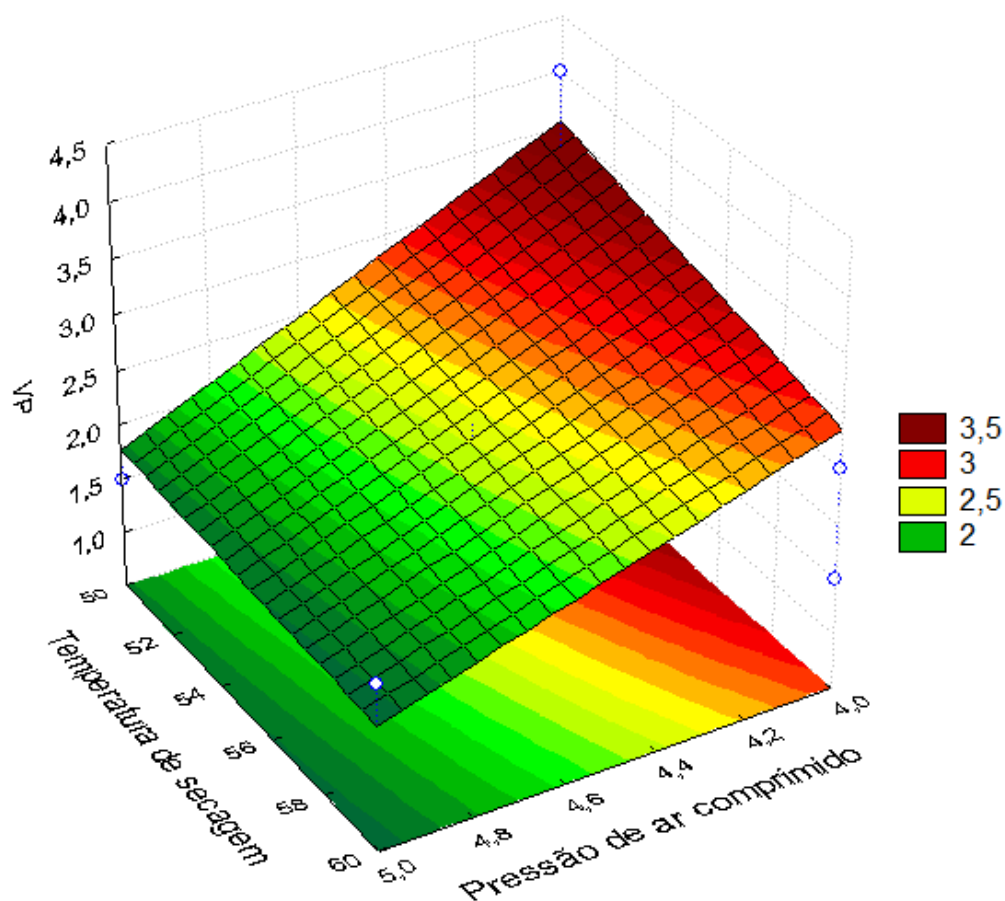


Figura 33. Superfície de resposta para VP em função da pressão de ar comprimido e da temperatura de secagem, para vazão do soprador de $2,5\text{m}^3/\text{min}$.

Por meio da superfície de resposta pode-se analisar as faixas ótimas de operação das variáveis de entrada que maximizem a resposta em estudo. Assim, por meio da figura é possível inferir que a viscosidade plástica aumenta de acordo com a diminuição da pressão de ar comprimido e da temperatura de secagem, o que está associado a um aumento de tamanho dos grânulos. Segundo Olhero e Ferreira (2004), a distribuição de tamanho de partícula influencia diretamente na capacidade de empacotamento dos pós em suspensão. Em baixas taxas de deformação, o líquido é imobilizado em espaços vazios dentro de uma rede de flocos, à medida que se tem partículas grossas, a taxa de deformação aumenta e o líquido que era imobilizado nos espaços anulares formando

uma rede de flocos é quebrado formando uma estrutura mais ordenada na direção do fluxo. Assim, o aumento da viscosidade em um sistema com partículas mais grosseiras se deve, provavelmente, a resistência imposta por essas partículas ao fluxo do líquido ao seu redor (OLIVEIRA et al., 2000). O mesmo efeito, aumento da viscosidade plástica em suspensões com frações mais grosseiras, também é observado por Caetano (2014).

4.10.5. Efeitos Estimados para as Respostas da Operação de Secagem por Spray Dryer

Considerando que os modelos matemáticos para as variáveis de resposta VA, VF e %D_{2μm} da operação de secagem por *spray dryer* não foram significativos ao nível de confiança de 90,0%, não sendo possível a construção de superfícies de respostas para essas propriedades, são apresentados na Tabela 22 os efeitos principais, os efeitos de interação e os erros associados às variáveis. Nesta tabela, os efeitos estatisticamente significativos são apresentados em vermelho.

Tabela 22. Efeitos estimados com seus respectivos erros para as variáveis de resposta da operação de secagem por *spray dryer*.

Fatores	VA		VP		VF		%D _{2μm}	
	Efeito	Erro	Efeito	Erro	Efeito	Erro	Efeito	Erro
Média	40,59	0,44	1,95	0,08	21,82	0,34	10,79	0,92
(1) Pressão de ar comprimido	-0,44	1,03	-0,50	0,19	1,38	0,81	-2,64	2,15
(2) Vazão do soprador	-2,19	1,03	-1,00	0,19	0,62	0,81	-0,92	2,15
(3) Temperatura de secagem	-1,56	1,03	0,00	0,19	1,88	0,81	-0,62	2,15
1*2	-0,44	1,03	1,00	0,19	0,38	0,81	0,57	2,15
1*3	-0,31	1,03	0,50	0,19	-0,38	0,81	0,40	2,15
2*3	-0,06	1,03	0,50	0,19	-0,62	0,81	2,46	2,15
1*2*3	-0,31	1,03	-0,50	0,19	0,62	0,81	3,71	2,15

Os efeitos estatisticamente significativos a 90,0% de confiança são apresentados em vermelho

Analisando os valores dos erros para essas propriedades observa-se que são maiores que os valores dos efeitos, invalidando assim os modelos matemáticos propostos para as propriedades reológicas no intervalo de confiança de 90,0%.

Por fim, observa-se que os melhores valores para as propriedades reológicas das dispersões dos concentrados de argilominerais secos por *spray dryer* resultaram quando da secagem com pressão de ar comprimido de 4,0bar, vazão do soprador de 2,5m³/min e temperatura de secagem de 50°C.

4.11. ANOVA e Teste Tukey para as Respostas da Operação de Secagem por Spray Dryer

ANOVA e Teste Tukey também foram realizados para verificar a influência, a um nível de 90,0% de confiança, das variáveis de secagem por *spray dryer* nas propriedades reológicas e na porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo 2µm das amostras secas por *spray dryer*. Os dados estão apresentados nos Apêndices K, L, M e N para VA, VP, VF e %D_{2µm}, respectivamente.

Para análise dos dados foram adotadas as hipóteses mencionadas na seção 3.2.10.

De acordo com o Apêndice K, ANOVA para VA das amostras secas por *spray dryer*, observa-se que, para os fatores pressão de ar comprimido e temperatura de secagem, os valores de p foram maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, da VA quando da variação da pressão de ar comprimido ou da temperatura de secagem. Já para o fator vazão do soprador, observa-se que $p < 0,1$ e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, para F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Assim, pode-se afirmar que há uma diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, da VA quando da variação da vazão do soprador, logo se rejeita a hipótese nula.

De acordo com o Apêndice L, referente à ANOVA para VP das amostras secas por *spray dryer*, observa-se que para todos os fatores os valores de p foram maiores que 0,1 e todos os valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, aceita a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, dos valores de VP quando da variação da pressão de ar comprimido, da vazão do soprador e da temperatura de secagem por *spray dryer*.

De acordo com o Apêndice M, ANOVA para VF das amostras secas por *spray dryer*, observa-se que, para os fatores pressão de ar comprimido e vazão do soprador, os valores de p foram maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, aceita a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, do VF quando da variação da pressão de ar comprimido ou da vazão do soprador. Já para o fator temperatura de secagem, observa-se que $p < 0,1$ e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, para F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Assim, pode-se afirmar que há uma diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, do VF quando da variação da temperatura de secagem, logo rejeita a hipótese nula.

De acordo com o Apêndice N, ANOVA para $\%D_{2\mu\text{m}}$ das amostras secas por *spray dryer*, observa-se que para os fatores vazão do soprador e temperatura de secagem os valores de p foram maiores que 0,1 e valores de $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$, sendo o valor de F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Portanto, aceita-se a hipótese nula, ou seja, não há diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, da $\%D_{2\mu\text{m}}$ quando da variação da vazão do soprador ou da temperatura de secagem. Já para o fator pressão de ar comprimido, observa-se que $p < 0,1$ e $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$, para F_{tabelado} ($F_{2, 8}$) igual a 3,11. Assim, pode-se afirmar que há uma diferença significativa, ao nível de 90,0% de confiança, da $\%D_{2\mu\text{m}}$ quando da variação da pressão de ar comprimido, logo rejeita a hipótese nula.

Juntamente com a ANOVA foi executado o Teste Tukey, com o objetivo de verificar em quais níveis de cada fator as médias das respostas diferem, caso essa diferença ocorra.

Na Tabela 23 é possível observar as médias ($\pm$ desvio padrão) de medições das variáveis de resposta da operação de secagem por *spray dryer*.

Por meio da tabela é possível observar alteração na média da VA, ao nível de 90,0% de confiança pelo Teste Tukey, quando a secagem é realizada com vazão do soprador em 2,5m³/min. Observa-se também diferença na média do VF quando a temperatura de secagem é alterada de 50°C para 60°C. Já a diferença na média da %D_{2μm} ocorre quando a pressão de ar comprimido é alterada de 4,0bar para 4,5bar.

Tabela 23. Teste Tukey, médias ($\pm$ desvio padrão) de medições das variáveis de resposta da operação de secagem por *spray dryer*.

Variáveis		VA (cP; 10 ⁻³ Pa.s)	VP (cP; 10 ⁻³ Pa.s)	VF (mL)	%D _{2μm} (%)
Pressão de ar comprimido (bar)	P _{SD} = 4,0	41,12 $\pm$ 1,25 a	2,25 $\pm$ 1,32 a	20,88 $\pm$ 1,49 a	13,05 $\pm$ 1,27 a
	P _{SD} = 4,5	39,75 $\pm$ 1,32 a	1,83 $\pm$ 0,29 a	22,50 $\pm$ 1,00 a	8,28 $\pm$ 0,95 b
	P _{SD} = 5,0	40,69 $\pm$ 1,88 a	1,75 $\pm$ 0,29 a	22,25 $\pm$ 1,04 a	10,40 $\pm$ 3,57 ab
Vazão do soprador (m ³ /min)	V _{SD} = 2,5	42,00 $\pm$ 0,87 a	2,50 $\pm$ 1,08 a	21,25 $\pm$ 1,66 a	12,19 $\pm$ 3,20 a
	V _{SD} = 3,0	39,75 $\pm$ 1,32 b	1,83 $\pm$ 0,29 a	22,50 $\pm$ 1,00 a	8,28 $\pm$ 0,95 a
	V _{SD} = 3,5	39,81 $\pm$ 1,12 b	1,50 $\pm$ 0,41 a	21,88 $\pm$ 1,25 a	11,26 $\pm$ 2,86 a
Temperatura de secagem (°C)	T _{SD} = 50	41,69 $\pm$ 1,23 a	2,00 $\pm$ 1,35 a	20,62 $\pm$ 1,25 a	12,04 $\pm$ 3,19 a
	T _{SD} = 55	39,75 $\pm$ 1,32 a	1,83 $\pm$ 0,29 a	22,50 $\pm$ 1,00 ab	8,28 $\pm$ 0,95 a
	T _{SD} = 60	40,12 $\pm$ 1,44 a	2,00 $\pm$ 0,41 a	22,50 $\pm$ 0,82 b	11,42 $\pm$ 2,92 a

Letras diferentes nas colunas para cada um dos fatores indicam médias estatisticamente diferentes de acordo com o Teste Tukey para p < 0,1

4.12. Caracterização das Amostras Secas por Spray Dryer

A seguir serão apresentados os resultados das caracterizações realizadas nos concentrados de argilominerais secos por *spray dryer*. As amostras estão codificadas, nas quais o primeiro termo refere-se à pressão de ar comprimido (4,0bar, 4,5bar ou 5,0bar), o segundo termo refere-se à vazão do soprador (2,5m³/min, 3,0m³/min ou 3,5m³/min) e o terceiro termo, a temperatura de secagem (50°C, 55°C ou 60°C). Como exemplo tem,

4,0-2,5-50,0 – significando que essa amostra é o concentrado de argilominerais seco por *spray dryer* a uma pressão de ar comprimido de 4,0bar, vazão do soprador de 2,5m³/min e temperatura de secagem de 50°C.

4.12.1. Análise Granulométrica por Difração a Laser (AG) das Amostras Secas por Spray Dryer

Na Tabela 24 estão os D_m , D_{50} e $\%D_{2\mu m}$ dos concentrados de argilominerais secos por *spray dryer*.

Por meio da tabela é possível observar que, no geral, quanto maiores a pressão de ar comprimido, a vazão do soprador e a temperatura de secagem menores o D_m e D_{50} e maior $\%D_{2\mu m}$. A este fato está associado a maior fragmentação da corrente líquida, maior tempo de permanência do pó dentro da câmara de secagem e/ou a perda de umidade (FOUST et al., 1982; ISKANDAR et al., 2001; BERTRAND et al., 2003; SERANTONI et al., 2012; MARQUES et al., 2015).

Tabela 24. D_m , D_{50} e $\%D_{2\mu m}$ das dispersões secas por *spray dryer*.

Amostra	D_m (μm)	D_{50} (μm)	$\%D_{2\mu m}$ (%)
4,0-2,5-50,0	6,10	5,46	6,03
5,0-2,5-50,0	5,45	4,76	9,94
4,0-3,5-50,0	5,67	4,80	10,23
5,0-3,5-50,0	5,37	4,70	10,36
4,0-2,5-60,0	5,05	4,27	13,79
5,0-2,5-60,0	5,36	4,65	11,01
4,0-3,5-60,0	5,72	5,01	8,90
5,0-3,5-60,0	5,35	4,64	11,07
4,5-3,0-55,0 (A)	5,12	4,37	13,03
4,5-3,0-55,0 (B)	5,56	4,84	9,46
4,5-3,0-55,0 (C)	5,48	4,83	8,78

Os resultados da AG das amostras secas por *spray dryer* também estão representados nas Figuras 34 a 36, por meio das quais é possível observar uma distribuição de partículas predominantemente monomodal para todas as amostras.

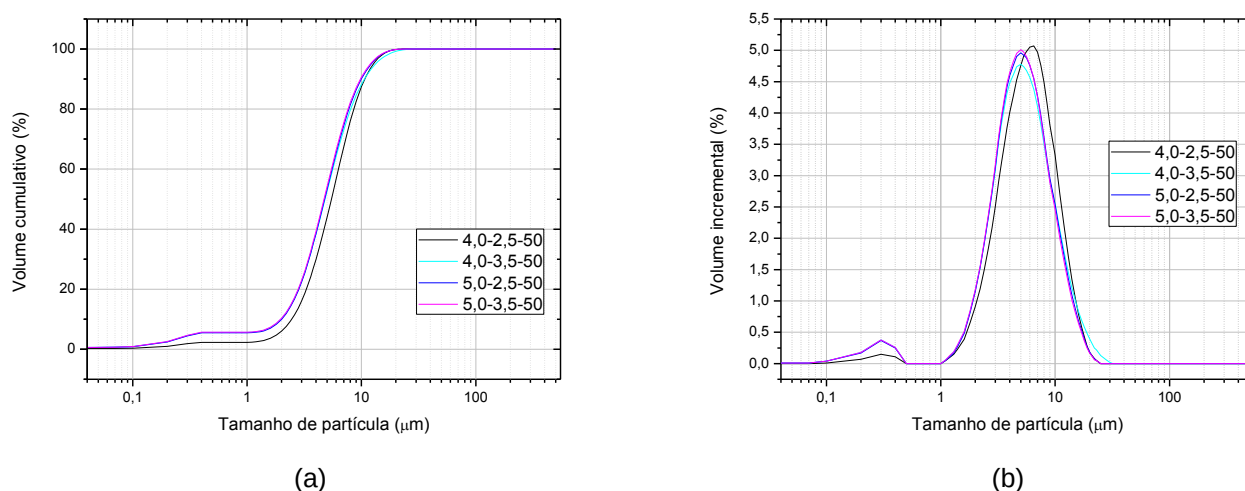


Figura 34. Granulometria do Concentrado de argilominerais seco a temperatura de 50°C. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.

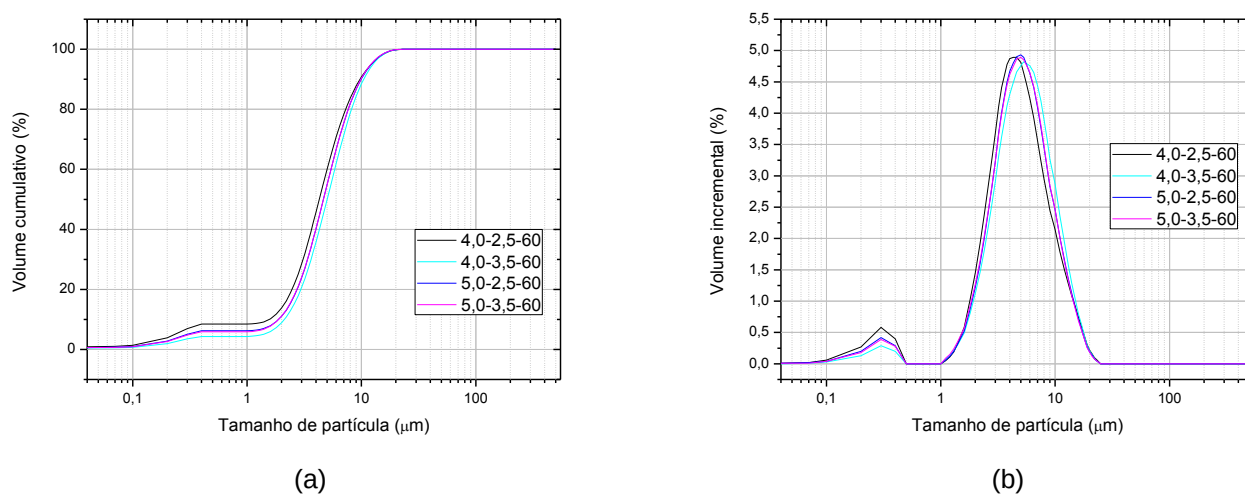


Figura 35. Granulometria do Concentrado de argilominerais seco a temperatura de 60°C. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.

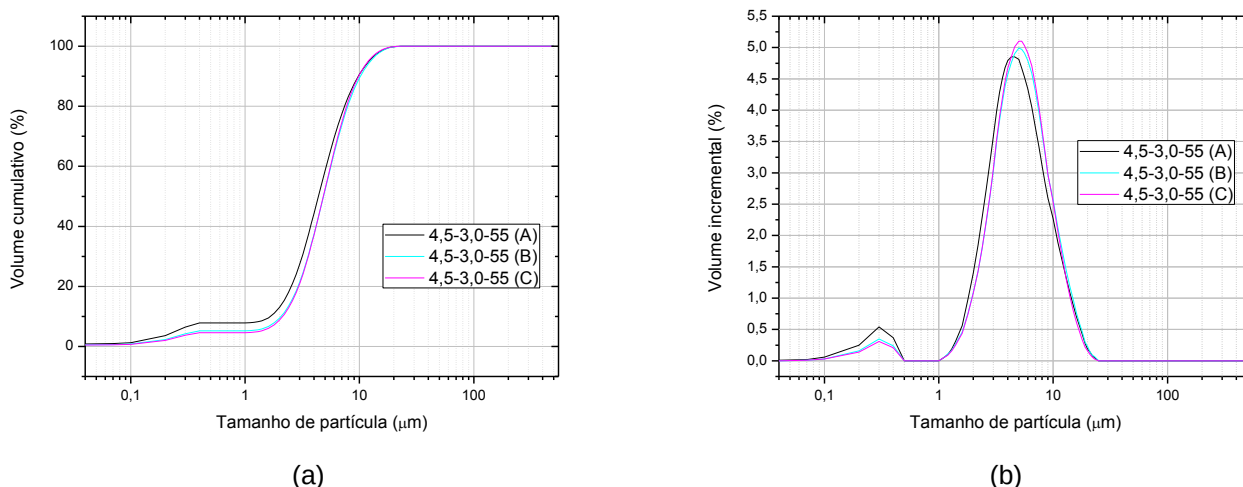


Figura 36. Granulometria do Concentrado de argilominerais seco a temperatura de 55°C. (a) volume acumulado passante e (b) distribuição do tamanho de partículas.

Ainda, observa-se que o mais alto valor para porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, ocorre com pressão de ar comprimido de 4,0bar, vazão do soprador de $2,5\text{m}^3/\text{min}$ e temperatura de secagem de 60°C . O esperado era que as dispersões com as mais altas porcentagens da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ apresentassem as mais altas viscosidades aparentes, uma vez que essas dispersões teriam suas trocas catiônicas favorecidas, e por consequência, sua viscosidade. No entanto, as viscosidades são maiores em dispersões que possuem partículas com maiores diâmetros médios.

Estudos de Karimi e Salem (2011) revelam que a moagem fina de bentonita melhorou a taxa de troca de cátions devido a mudanças efetivas na área superficial específica durante o processo de ativação. No entanto, a energia de ativação para a troca de cátions de bentonita não variou significativamente com o tamanho da partícula. Assim, é possível inferir que a granulometria não afeta a capacidade de troca de cátions. Porém, partículas mais grosseiras impõem maior resistência ao fluxo do líquido ao seu redor, provocando o aumento da viscosidade do sistema (OLIVEIRA et al.,

2000). Ainda, Olhero e Ferreira (2004) afirmam que a distribuição de tamanho de partícula influencia diretamente na capacidade de empacotamento dos pós em suspensão. Em baixas taxas de deformação, o líquido é imobilizado em espaços vazios dentro de uma rede de flocos, à medida que se tem partículas grossas, a taxa de deformação aumenta e o líquido que era imobilizado nos espaços anulares formando uma rede de flocos é quebrado formando uma estrutura mais ordenada na direção do fluxo.

Por meio dos planejamentos fatoriais para as operações de hidrociclonagem e secagem por *spray dryer* foi possível a obtenção de modelos matemáticos para as variáveis de resposta. No entanto, das respostas da hidrociclonagem, apenas o modelo para $\%D_{2\mu m}$ é estatisticamente significativo, ao nível de 90,0% de confiança e, portanto, foi o único para o qual foi possível gerar uma superfície de resposta, onde se observa que $\%D_{2\mu m}$ é máxima quando se aumenta a velocidade de agitação do dispersor e a pressão de hidrociclonagem. O aumento dessa velocidade do dispersor para maximização da $\%D_{2\mu m}$ é ratificado pela ANOVA e Teste Tukey, no qual se observa que qualquer variação da velocidade altera a resposta com relação aos demais níveis do fator. Já das respostas da secagem por *spray dryer*, apenas o modelo para VP é estatisticamente significativo, ao nível de 90,0% de confiança, e esta propriedade aumenta de acordo com a diminuição da pressão de ar comprimido e da temperatura de secagem, o que está associado a um aumento de tamanho dos grânulos.

A influência dos parâmetros estudados também pode ser verificada por meio das caracterizações das amostras obtidas após as operações. Na hidrociclonagem é constatada a separação por diferença de tamanho e densidade de partículas, resultando em concentrados de argilominerais com maiores teores de fração argila e menores teores do contaminante quartzo. Observa-se também diminuição do diâmetro médio e aumento da fração argila em todos os concentrados de argilominerais com o aumento da velocidade de agitação do dispersor, do tempo de agitação e da pressão de hidrociclonagem. Na secagem por *spray dryer*, o aumento da pressão de ar comprimido, da vazão do soprador e da temperatura de secagem também diminui o D_m

e D_{50} e aumenta $\%D_{2\mu m}$, o que está associado a maior fragmentação da corrente líquida, maior tempo de permanência do pó dentro da câmara de secagem e/ou a perda de umidade (FOUST et al., 1982; ISKANDAR et al., 2001; BERTRAND et al., 2003; SERANTONI et al., 2012; MARQUES et al., 2015).

O Teste Tukey para composição química por FRX demonstra que alterações nos níveis dos fatores velocidade de agitação do dispersor, tempo de agitação e pressão de hidrociclonagem altera a porcentagem dos principais compostos das amostras hidrociclonadas, o que sugere eficiência da operação.

Quanto às propriedades reológicas, verifica-se diferença significativa pelo Teste Tukey, ao nível de 90,0% de confiança, para o VF quando se altera a temperatura de secagem por *spray dryer* de 50°C para 60°C. Já para VA essa diferença é observada quando se trabalha com pressão de hidrociclonagem em 3,5bar ou, quando da secagem por *spray dryer*, com vazão do soprador em 2,5m³/min. No entanto, observa-se melhoria significativa para a VA de todas as dispersões hidrociclonadas e secas por *spray dryer* com relação à reologia da argila Verde-Lodo in natura, ultrapassando o mínimo especificado pela EP-1EP-00011-A (2011) da Petrobras. Quanto a VP, os melhores valores, de 4cP (0,004Pa.s), ocorrem com velocidade de agitação do dispersor de 2000rpm durante 24h e 2,5bar para a pressão de hidrociclonagem, pressão de ar comprimido de 4bar, vazão do soprador de 2,5m³/min e temperatura de secagem de 50°C. Portanto, o estudo da variação dos parâmetros de agitação, da pressão de hidrociclonagem e de secagem por *spray dryer* forneceu dispersões com valores de VA e VP de acordo com a norma EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011). Já para o VF, observa-se melhoria em todas as dispersões hidrociclonadas e secas, porém não o suficiente para obedecer a referida especificação.

Capítulo 5. Conclusões

Por meio da caracterização da argila bentonítica Verde-Lodo é possível concluir que esta apresenta capacidade de troca de cátions, composição química e comportamento térmico típicos de argilas bentoníticas. Ainda a argila bentonítica estudada é composta por argilominerais do grupo da esmectita, porém, com a presença de contaminantes como quartzo e caulinita.

Os modelos matemáticos obtidos da regressão dos dados experimentais do planejamento fatorial 2^3 mais 3 pontos centrais para VA, VP e VF das amostras hidrociclonadas e para VA, VF e $\%D_{2\mu m}$ das amostras secas por *spray dryer* não são estatisticamente significativos e/ou apresentaram um R^2 extremamente baixo, o que indica que os dados não se ajustam aos modelos matemáticos propostos ao nível de 90,0% de confiança, ou seja, os modelos de regressão não explicam os resultados e, portanto, as superfícies de resposta não puderam ser geradas. Assim, essas propriedades foram analisadas pontualmente, observando-se que a melhor combinação experimental das variáveis de entrada é com velocidade de agitação do dispersor de 2000rpm durante 24h e pressão de hidrociclonagem de 2,5bar, sendo a combinação escolhida para proceder ao estudo da variação dos parâmetros de secagem por *spray dryer*. Desta se observa que o melhor valor para as propriedades reológicas das dispersões dos concentrados de argilominerais resultou quando da secagem com pressão de ar comprimido de 4,0bar, vazão do soprador de $2,5m^3/min$ e temperatura de secagem de $50^\circ C$, uma vez que é a melhor combinação para VA e VP, que estiveram de acordo com a norma EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), e fornece um valor razoável para o VF, em que se observa melhoria em todas as dispersões hidrociclonadas e secas, porém não o suficiente para obedecer a especificação.

A ANOVA e Teste Tukey, ao nível de 90,0% de confiança, verificou diferença na média da VA quando a hidrociclonagem é realizada a pressão de 3,5bar e na média da $\%D_{2\mu m}$ qualquer que seja a velocidade de agitação do dispersor. Quando da secagem,

o Teste Tukey indicou alteração na média da VA quando a secagem é realizada com vazão do soprador em $2,5\text{m}^3/\text{min}$, na média do VF quando a temperatura de secagem é alterada de 50°C para 60°C e na média da $\%D_{2\mu\text{m}}$ quando a pressão de ar comprimido é alterada de 4,0bar para 4,5bar.

Por meio da análise granulométrica e difração de raios X é possível concluir que a operação de hidrociclonagem é capaz de promover separação por diferença de tamanho e densidade de partículas, resultando em concentrados de argilominerais com maiores teores de fração argila e menores teores do principal contaminante, quartzo. Observa-se também diminuição no D_m e D_{50} e aumento na $\%D_{2\mu\text{m}}$ em todas as amostras com o aumento da velocidade de agitação do dispersor, do tempo de agitação, da pressão de hidrociclonagem, da pressão de ar comprimido, da vazão do soprador e da temperatura de secagem por *spray dryer*.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Para a continuidade da pesquisa desenvolvida no presente trabalho e visando o beneficiamento de argilas bentoníticas aplicadas a fluidos de perfuração base água sugere-se:

- 1 – estudar a reologia das amostras rejeito obtidas da hidrociclonagem;
- 2 – estudar os efeitos obtidos através de variações de parâmetros do *spray dryer* como temperatura de entrada e vazão de bombeio da alimentação nas propriedades reológicas;
- 3 – estudar a morfologia da argila seca em estufa e por *spray dryer*;
- 4 – estudar fatores que possibilite diminuição no volume de filtrado de dispersões de argilas bentoníticas aplicadas a fluidos de perfuração de poços de petróleo base água;
- 5 – estudar as propriedades reológicas de bentonitas com adição de menores teores de carbonato de sódio, de modo a prevenir a formação do sistema floculado-gel.

Referências

AHMED, M. M.; IBRAHIM, G. A.; FARGHALY, M. G. Performance of a three-product hydrocyclone. **Int. J. Miner. Process.** v. 91, p. 34-40, 2009.

AMORIM, L. V.; PEREIRA, E.; GOMES, C. M.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Aditivos poliméricos como fator de proteção e reabilitação de fluidos hidroargilosos. **Águas Subterrâneas**. n 18/Janeiro 2004a.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; LIRA, H. L.; FRANÇA, K. B.; FERREIRA, H. C. Bentonites from Boa Vista, Brazil: Physical, mineralogical and rheological properties. **Materials Research**. v. 7, n. 4, p. 583 – 593, 2004b.

AMORIM, L. V.; FARIAS, K. V.; VIANA, J. D.; BARBOSA, M. I. R.; PEREIRA, E.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Fluidos de perfuração à base de água. Parte I: Efeitos de aditivações poliméricas nas propriedades reológicas. **Cerâmica**. v. 51, p 128-138, 2005a.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Estudo reológico de fluidos de perfuração à base de água: Influência do teor de sólidos, velocidade e tempo de agitação. **Águas Subterrâneas**. v. 19, n.1, p. 75-85, 2005b.

AMORIM, L. V.; GOMES, C. M.; SILVA, F. L. H.; FERREIRA, H. C. Comportamento reológico de dispersões de argilas bentoníticas: Efeitos do tipo de ferramenta, velocidade e tempo de agitação. **Cerâmica**. v. 48, n. 308, 2002.

AMORIM, L. V.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Estudo comparativo entre variedades de argilas bentoníticas de Boa Vista, Paraíba. **Revista Matéria**. v. 11, n. 1, p. 30 – 40, 2006.

ANSELMO, G. C. S.; MATA, M. E. R. M. C.; ARRUDA, P. C. de; SOUSA, M. C. Determinação da higroscopicidade do cajá em pó por meio da secagem por atomização. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. v. 6, n. 2, 2006.

BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H.; ARANHA, I. B. Caracterização, ativação e modificação superficial de bentonitas brasileiras. In: BALTAR, C. A. M.; LUZ, A. B. (Ed.). **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro, CETEM/UFPE, 2003, p. 15-38.

BARBOSA, E. A.; VIEIRA, L. G. M.; ALMEIDA, C. A. K.; DAMASCENO, J. J. R.; BARROZO, M. A. S. Differences of behavior between filtering hydrocyclones with Bradley and Rietema geometries. **Materials Science Forum**. v. 416, p. 317-322, 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2010.

BERTRAND, G.; FILIATRE, C.; MAHDJOUB, H.; FOISSY, A.; CODDET, C. Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 23, p. 263-271, 2003.

BESQ, A.; MALFOY, C.; PANTET A.; MONNETA, P.; RIGHI, D. Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds. **Applied Clay Science**. n. 23, p. 275– 286, 2003.

BOYLU, F.; ÇINKU, K.; ESENLI, F.; ÇELIK, M. S. The separation efficiency of Na-bentonite by hydrocyclone and characterization of hydrocyclone products. **International Journal of Mineral Processing**. n. 94, p. 196-202, 2010.

CAETANO, A. L. A. Influência da variação granulométrica de argilas bentoníticas no comportamento reológico e de filtração de fluidos de perfuração base água. 2014. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. **Planejamento de experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003.

CAO, X. Q.; VASSEN, R.; SCHWARTZ, S.; JUNGEN, W.; TIETZ, F.; STOEVEER, D. Spray-drying of ceramics for plasma-spray coating. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, p. 2433-2439, 2000.

CHEGINI, G. R.; GHOBADIAN, B. Spray dryer parameters for fruit juice drying. **World Journal of Agricultural Sciences**. v. 3, n. 2, p. 230-236, 2007.

CHEN, T. J.; SOUZA SANTOS, P.; FERREIRA, H. C.; CALIL, S. F.; ZANDONADI, A. R.; CAMPOS, L. V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. **Revista Cerâmica**. v. 20, n. 79, p. 305-326, 1974.

CHRISTOFOLETTI, S. R.; MORENO, M. M. T. Granulometria por difração a laser e sua relação com a faciologia das rochas argilosas da Formação Corumbataí-SP. **Cerâmica**. v. 63, p. 303-310, 2017.

COELHO, A. C. V.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**. v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CORRÊA, O. L. S. **Petróleo: Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

COSTA, L. M.; KORN, M. G. A.; CASTRO, J. T.; SANTOS, W. P. C.; CARVALHO, E. V.; NOGUEIRA, A. R. Planejamento fatorial aplicado à digestão de amostras de feijão assistida por radiação microondas. **Química Nova**. v. 29, n. 1, p. 149-152, 2006.

COSTA, J. M. R.; SILVA, C. D.; SILVA, I. A.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purification of bentonite clays from the district of Cubati, PB, for obtainment of organoclays for use in drilling fluids. **Materials Science Forum**. v. 727-728, p. 1444-1450, 2012.

CRUZ, O. C; ZANINI, J. R. Eficiência de um hidrociclone de geometria “Rietema” para pré-filtragem de água para irrigação. **Engenharia Agrícola**. v. 30, n. 4, p. 637-645, jul./ago. 2010.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), **Bentonita**, Sumário Mineral 2011.

Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), **Bentonita**, Sumário Mineral 2015.

FARIAS, K. V.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. Desenvolvimento de fluidos aquosos para aplicação em perfuração de poços de petróleo – Parte I. **REMAP**. v. 4.1, p. 14-25, 2009.

FERREIRA, H. S.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; MARTINS, A. B.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**. v. 54, p. 77-85, 2008.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência das variáveis de processo na obtenção de argilas organofílicas. **Cerâmica**. v. 59, p. 277-284, 2013.

FIGUEIRÊDO, J. M. R.; CARTAXO, J. M.; SILVA, I. A.; SILVA, C. D.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Purification of bentonite clays from Cubati, PB, Brazil, for diversified applications. **Materials Science Forum**. v. 805, p. 486-491, 2015.

FILKOVÁ, I.; HUANG, L. X.; MUJUMDAR, A. S. Industrial spray drying systems. In: MUJUMDAR, A. S. (Ed.). **Handbook of industrial drying**. 3rd edition. CRC Press, 2007, cap. 10.

FLINTOFF, B. C.; PLITT, L. R.; TURAK, A. A. Cyclone modeling: A review of present technology. Canadian Institute of Mining. **Metallurgy and Petroleum Bulletin**, Alberta. v. 80, n. 905, p. 39-50, 1987 apud SOCCOL et al. (2005).

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2^a edição. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

FRACHON, M.; CILLIERS, J. J. A general model for hydrocyclone partition curves. **Chemical Engineering Journal**. v. 73, p. 53-59, 1999.

GAMA, A. J. A.; FIGUEIRÊDO, J. M. R.; CARTAXO, J. M.; GAMA, M. A.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influência das variáveis de processo do hidrociclone para tratamento de argilas esmectíticas. **Cerâmica**. v. 63, p. 336-342, 2017.

GOLMAN, B.; JULKLANG, W. Analysis of heat recovery from a spray dryer by recirculation of exhaust air. **Energy Conversion and Management**. v. 88, p. 641-649, 2014.

HALLIBURTON, 2001, Figuras cedidas pelo Sr. Newton Greco, HALLIBURTON DO BRASIL apud SCHAFFEL, 2002.

HEIDERSCHEIDT, E.; LEIVISKÄ, T.; KLØVE, B. Chemical treatment response to variations in non-point pollution water quality: Results of a factorial design experiment. **Journal of Environmental Management**. v. 150, p. 164-172, 2015.

HOTTA, T.; NAKAHIRA, K.; NAITO, M.; SHINOHARA, N.; OKUMIYA, M.; UEMATSU, K. Origin of the strength change of silicon nitride ceramics with the alteration of spray drying conditions. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 21, p. 603-610, 2001.

IONASHIRO, M.; **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

ISHIMOTO, F. Y.; HARADA, A. I.; BRANCO, I. G.; CONCEIÇÃO, W. A. S.; COUTINHO, M. R. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* var.

flavicarpa Deg.) para produção de biscoitos. **Revista Ciências Exatas e Naturais**. v. 9, n. 2, p. 279-292, jul/dez 2007.

ISKANDAR, F.; LENGGORO, I. W.; XIA, B.; OKUYAMA, K. Functional nanostructured silica powders derived from colloidal suspensions by sol spraying. **Journal of Nanoparticle Research**. v. 3, p. 263-270, 2001.

KARIMI, L.; SALEM, A. The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. n. 17, p. 90-95, 2011.

KHATAEE, A. R.; NASERI, A.; ZAREI, M.; SAFARPOUR, M.; MORADKHANNEJHAD, L. Chemometrics approach for determination and optimization of simultaneous photooxidative decolourization of a mixture of three textile dyes. **Environmental Technology**. v. 33, n. 20, p. 2305–2317, Oct. 2012a.

KHATAEE, A. R.; SAFARPOUR, M.; NASERI, A.; ZAREI, M. Photoelectro-Fenton/nanophotocatalysis decolorization of three textile dyes mixture: Response surface modeling and multivariate calibration procedure for simultaneous determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 672, p. 53–62, 2012b.

Labmaq do Brasil Ltda. (2013). **Manual de operação do spray dryer LM SD 5.0**. Departamento de Engenharia (engenharia@labmaqdobrasil.com.br).

LANNES, S. C. S.; MEDEIROS, M. L. Processamento de achocolatado de cupuaçu por *spray dryer*. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**. v. 39, n. 1, p. 115-123, jan./mar. 2003.

LENG, Y. **Materials characterization: Introduction to microscopic and spectroscopic methods**. Singapore: JohnWiley & Sons, 2008, p. 176.

LIND, A.; HOHENESCHE, C. F.; SMÅTT, J.; LINDÉN, M.; UNGER, K. K. Spherical silica agglomerates possessing hierarchical porosity prepared by spray drying of MCM-41 and MCM-48 nanospheres. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 66, p. 219–227, 2003.

LIU, H.; CHIOU, Y. Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/TiO₂ photocatalytic process coupled with response surface methodology. **Chemical Engineering Journal**. v. 112, p. 173–179, 2005.

LOPES, R. V. V.; ROCHA, A. S.; SILVA, F. L. H.; GOUVEIA, J. P. G. Aplicação do planejamento fatorial para otimização do estudo da produção de fermentado do fruto da

palma forrageira. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**. v. 7, n. 1, p. 25-32, 2005.

LUO, P.; NIEH, T. G. Synthesis of ultrafine hydroxyapatite particles by a spray dry method. **Materials Science and Engineering: C** 3, p. 75-78, 1995.

LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M. A função dos minerais industriais componentes da lama de perfuração de poços. *In*: _____. (Ed.). **Insumos minerais para perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro, CETEM/UFPE, 2003. p. 7-14.

LUZ, A. B.; OLIVEIRA, C. H. Bentonita. *In*: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F (Ed.). **Rochas e minerais industriais: Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 217-230.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ARAÚJO NETO, M. A. **Com. Tec., Usina de Beneficiamento de Minérios do Brasil**. Bentonita, União Brasileira de Mineração, Rio de Janeiro (12/2002), disponível em <<http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2002-188-00.pdf>>. Acesso em 17/10/2014.

LYUBENOVA, T. S.; MATTEUCCI, F.; COSTA, A. L.; DONDI, M.; OCAÑA, M.; CARDA, J. Synthesis of Cr-doped CaTiSiO₅ ceramic pigments by spray drying. **Materials Research Bulletin**. v. 44, p. 918–924, 2009.

MARQUES, V. C.; DIAS, I. B. C.; ALVES, J. B.; CAMPOS, L. F. A.; DUTRA, R. P. S.; FERREIRA, H. S. Improvement of rheological properties of little noble varieties from Boa Vista bentonites. Part I: Experimental design. **Materials Science Forum**. v. 798-799, p. 27-32, 2014a.

MARQUES, V. C. Beneficiamento por hidrociclonagem de misturas de argilas bentoníticas pouco nobres de Boa Vista-PB, visando melhoria de suas propriedades reológicas. 2014. 153 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014b.

MARQUES, V. C.; SILVA, H. C.; RODRIGUES, A. M. T.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S. Influência da hidrociclonagem e da secagem por *spray dryer* nas propriedades reológicas de argilas bentoníticas. **Cerâmica**. v. 61, p. 285-297, 2015.

MARTINS, A. B. **Uso de um hidrociclone para purificação de esmectitas**. 2009. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. Desenvolvimento de argilas bentoníticas organofilizadas para uso em fluidos não aquosos de baixo

conteúdo aromático. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4, 2007, Campinas. **Anais do 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2007.

MELO, K. C.; DANTAS, T. N. C.; BARROS NETO, E. L. Influência da temperatura na reologia de fluidos de perfuração preparados com carboximetilcelulose, goma xantana e bentonita. **Holos**, ano 29, v. 5, 2013.

MENEZES, R. R.; ÁVILA JÚNIOR, M. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Comportamento de expansão de argilas bentoníticas organofílicas do estado da Paraíba. **Cerâmica**. v. 54, p. 152-159, 2008.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; KIMINAMI, R. H. G. A.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. **Cerâmica**. v. 55, p. 163-169, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. NewYork: John Wiley & Sons, INC, 2001.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; AMORIM, L. V.; SANTANA, L. N. L. Desenvolvimento de fluidos aquosos com bentonita para perfuração de poços de petróleo *on-shore*. **Cerâmica**. v. 56, p. 179-187, 2010.

NASCIMENTO, R. C. A. M.; VIEIRA, T. M.; AMORIM, L. V.; LIRA, H. L. Avaliação da eficiência de inibidores de argilas expansivas para uso em fluidos de perfuração. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v. 4.2, p. 12-19, 2009.

NASCIMENTO-DIAS, B L.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 39, n. 4, 2017.

NEESSE, Th.; DUECK, J.; SCHWEMMER, H.; FARGHALY, M. Using a high pressure hydrocyclone for solids classification in the submicron range. **Minerals Engineering**. v. 71, p. 85–88, 2015.

NENU, R. K. T.; YOSHIDA, H.; FUKUI, K.; YAMAMOTO, T. Separation performance of sub-micron silica particles by electrical hydrocyclone. **Powder Technology**. v. 196, p. 147–155, 2009.

NENU, R. K. T.; HAYASE, Y.; YOSHIDA, H.; YAMAMOTO, T. Influence of inlet flow rate, pH, and beads mill operating condition on separation performance of sub-micron particles by electrical hydrocyclone. **Advanced Powder Technology**. v. 21, p. 246-255, 2010.

NEUMANN, M. G.; GESSNER, F.; CIONE, A. P. P.; SARTORI, R. A.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interações entre corantes e argilas em suspensão aquosa. **Química Nova**. v. 23, n. 6, p. 818-824, 2000.

OL, R. K.; TAMBOURGI, E. B.; MORAES Jr., D. Estudo da secagem da biomassa de banana verde em *spray dryer*. **ENGEVISTA**. v. 14, n. 2, p. 165-171, ago 2012.

OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. **Powder Technology**. v. 139, p. 69-75, 2004.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 2ª edição. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

OXITENO S/A INDÚSTRIA E COMÉRCIO (BR/SP), ASSOCIAÇÃO TÉCNICA CIENTÍFICA ERNESTO LUIZ DE OLIVEIRA JUNIOR – ATECEL (BR/PB). Rafael di Falco Cossiello, Gelmires de Araújo Neves, Heber Sivini Ferreira, Danúbia Lisboa da Costa, Heber Carlos Ferreira, Tomás Jeferson Alves de Melo, André Luis Conde da Silva. **Processo de obtenção de filossilicatos organofílicos, filossilicatos organofílicos e usos**. BR PI 0901329-6 A2, 30 abr. 2009, 04 jan. 2011.

ÖZGEN, S.; YILDIZ, A.; ÇALIŞKAN, A.; SABAH, E. Modeling and optimization of hydrocyclone processing of low grade bentonites. **Applied Clay Science**. v. 46, p. 305-313, 2009.

PASQUIER, S.; CILLIERS, J. J. Sub-micron particle dewatering using hydrocyclones. **Chemical Engineering Journal**. v. 80, p. 283-288, 2000.

PEDROSO, M. A. S. **Modificações de propriedades reológicas de dispersões de esmectíticas sódicas**. 1991. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande, 1991.

PEREIRA, A. C.; KUBOTA, L. T. Otimização da preparação de eletrodo de pasta de carbono contendo riboflavina imobilizada em suporte inorgânico. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 725-729, 2004.

PEREIRA, I. D. S.; SILVA, I. A.; CARTAXO, J. M.; MENEZES, R. R.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Estudos de caracterização dos novos depósitos de argilas esmectíticas do município de Sossego, PB. **Cerâmica**. v. 60, p. 223-230, 2014.

PETROBRAS. **Viscosificante para fluidos usados na exploração e produção de poços de petróleo e gás**. Padrão Código: EP-1EP-00011-A, 11/08/2011. 14 p.

RABE, C. **Estudo experimental da interação folhelho-fluido através de ensaios de imersão**. 2003. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro Técnico Científico, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2003.

RAPOSO, G. M. **Simulação numérica do escoamento em hidrociclone destinado a aplicações de alto teor de óleo**. 2008. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.

REGTI, A.; LAAMARI, M. R.; STIRIBA, S.; HADDAD, M. E. Use of response factorial design for process optimization of basic dye adsorption onto activated carbon derived from *Persea* species. **Microchemical Journal**. v. 130, p. 129–136, 2017.

RODRIGUES, M. G. F.; SILVA, M. L. P.; SILVA, M. G. C. Caracterização da argila bentonítica para utilização na remoção de chumbo de efluentes sintéticos. **Cerâmica**. v. 50, p. 190-196, 2004.

ROGERS, S.; WU, W. D.; LIN, S. X. Q.; CHEN, X. D. Particle shrinkage and morphology of milk powder made with a monodisperse spray dryer. **Biochemical Engineering Journal**. v. 62, p. 92–100, 2012.

ROSA, E. D.; TSUKADA, M.; FREITAS, L. A. P. **Secagem por atomização na indústria alimentícia: Fundamentos e aplicações**. 2006. Disponível em: <<http://www.fazu.br/hd2/jornada2006/PALESTRAS/ENGE/palestra2.pdf>>. Acesso em: 21 mar. 2016.

SAMPAIO, J. A.; OLIVEIRA, G. P.; SILVA, A. O. Ensaio de classificação em hidrociclone. In: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C.; BRAGA, P. F. A. (Ed.). **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. p. 139-154.

SANTANA, G. L. **Estudo comparativo através da análise de variância para determinação da distribuição granulométrica pelas técnicas de sedimentação e difração a laser**. 2017. 83 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2017.

SANTOS, M. B. Perfuração de poços de petróleo: fluidos de perfuração. **Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**. v. 2, n. 1, p. 121-127, 2012.

SANTOS, J. V.; MOURA, T. F. A.; RAFFIN, F. N. Otimização dos parâmetros de secagem por aspersão de micropartículas de quitosana como carreadores de insulina. **Lat. Am. J. Pharm.** v. 22, n. 4, p. 327-33, 2003.

SCHAFFEL, S. B. **A Questão ambiental na etapa da perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil**. 2002. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

SCHNITZLER, D. C.; GRASSI, M. T.; QUINAIA, S. P. Aplicação de planejamento fatorial a protocolo de extração e fixação de sulfetos volatilizáveis por acidificação (SVA) em amostras de sedimento. **Química Nova**. v. 32, n. 5, p. 1315-1320, 2009.

SERANTONI, M.; PIANCASTELLI, A.; COSTA, A. L.; ESPOSITO, L. Improvements in the production of Yb:YAG transparent ceramic materials: Spray drying optimization. **Optical Materials**. v. 34, p. 995-1001, 2012.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**. v.3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, J. A.; DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, F. L. H.; MADRUGA, M. S.; SANTANA, D. P. Aplicação da metodologia de planejamento fatorial e análise de superfícies de resposta para otimização da fermentação alcoólica. **Química Nova**. v. 31, n. 5, p. 1073-1077, 2008.

SILVA, A. S.; OLIVEIRA, E. L.; SANTOS, E. S.; OLIVEIRA, J. A. Characterization and drying of caja bagasse (*Spondiasmombin L.*) in a spray dryer using a factorial planning. **Rev. Bras. Frutic**. v. 34, n. 1, p. 239-247, 2012.

SILVA, T. A. R.; NETO, W. B. Estudo da redução da acidez do óleo residual para a produção de biodiesel utilizando planejamento fatorial fracionado. **Revista Virtual de Química**. v. 5, n. 5, p. 828-839, 2013.

SKEIKA, T.; PESSOA, C.; FUJIWARA, S. T.; NAGATA, N. Otimização das condições de preparação de eletrodos à base de carbono cerâmico utilizando-se planejamento fatorial. **Química Nova**. v. 33, n. 3, p. 629-633, 2010.

SOCCOL, O. J.; BOTREL, T. A.; GERVÁSIO, E. S.; ULLMANN, M. N. Avaliação de um hidrociclone de Rietema para remoção de areia da água de irrigação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 9, n. 4, p. 464-468, 2005.

SOUSA, F. K. A. **Estudo de composições de argilas organofílicas para fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas ultraprofundas**. 2010. 124 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

SOUSA, F. K. A.; RAMOS, A. P.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A. Composição de argilas organofílicas obtida com tensoativo não-iônico para fluidos de perfuração base orgânica. **Cerâmica**. v. 57, p. 199-205, 2011.

SOUZA, F. J.; VIEIRA, L. G. M.; DAMASCENO, J. J. R.; BARROZO, M. A. S. Analysis of the influence of the filtering medium on the behaviour of the filtering hydrocyclones. **Powder Technology**. n. 107, p. 259-267, 2000.

SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**. v. 1, 2ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THOMAS, J. E. (Org.). Perfuração. *In*: **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001, p. 55 – 119.

TILLER, F. M.; LI, W.; CHEN, W. Solid/Liquid Separation *In*: **Albright's chemical engineering handbook**. Taylor & Francis Group, LLC, 2009. Cap. 22, p. 1599-1666.

TONNESEN, D. A.; BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; SILVA, F. T.; TIMÓTEO, D. M. O. Caracterização mineralógica e beneficiamento das bentonitas da região de Cubati e Pedra Lavrada – PB. **Holos**. v. 1, p. 2-14, 2012.

TONNESEN, D. A.; LUZ, A. B.; BERTOLINO, L. C.; TIMÓTEO, D. M. O. Caracterização e beneficiamento das bentonitas dos novos depósitos de Cubati – PB. *In*: SIMPÓSIO DE MINERAIS INDUSTRIAIS DO NORDESTE, 2, 2010, Campina Grande – Paraíba. **Anais do II Simpósio de Minerais Industriais do Nordeste**, Rio de Janeiro: CETEM 2010. p. 31-38.

VAKAMALLA, T. R.; KUMBHAR, K. S.; GUJJULA, R.; MANGADODDY, N. Computational and experimental study of the effect of inclination on hydrocyclone performance. **Separation and Purification Technology**. v. 138, p. 104-117, 2014.

VICENTINI, F. C.; FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; SANTIAGO, A.; PEREIRA-FILHO, E. R.; FATIBELLO-FILHO, O. Planejamento fatorial e superfície de resposta: Otimização de um método voltamétrico para a determinação de Ag(I) empregando um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono. **Química Nova**. v. 34, n. 5, p. 825-830, 2011.

WANG, L.; ZHENG, Z.; WU Y.; GUO, J.; ZHANG, J.; TANG, C. Numerical and experimental study on liquid-solid flow in a hydrocyclone. **Journal of Hydrodynamics**. v. 21, n. 3, p. 408-414, 2009.

ZHANG, L.; YANG, H.; QIAO, X.; ZHOU, T.; WANG, Z.; ZHANG, J.; TANG, D.; SHEN, D.; ZHANG, Q. Systematic optimization of spray drying for YAG transparent ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 35, p. 2391-2401, 2015.

Apêndice

Apêndice A – ANOVA para VA das amostras hidrociclonadas

Velocidade do dispersor					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Velocidade do dispersor	53,76941	2	26,88471	1,562485	0,267402
Erro	137,651	8	17,20638		
Total	191,4205	10			
Tempo de agitação					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Tempo de agitação	34,26941	2	17,13471	0,872267	0,454272
Erro	157,151	8	19,64388		
Total	191,4205	10			
Pressão de hidrociclonagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de hidrociclonagem	98,20691	2	49,10346	4,214277	0,056229
Erro	93,21354	8	11,65169		
Total	191,4205	10			

Apêndice B – ANOVA para VP das amostras hidrociclonadas

Velocidade do dispersor					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Velocidade do dispersor	0,054924	2	0,027462	0,020241	0,980013
Erro	10,85417	8	1,356771		
Total	10,90909	10			
Tempo de agitação					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Tempo de agitação	1,554924	2	0,777462	0,664912	0,540588
Erro	9,354167	8	1,169271		
Total	10,90909	10			
Pressão de hidrociclonagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de hidrociclonagem	0,804924	2	0,402462	0,31865	0,735949
Erro	10,10417	8	1,263021		
Total	10,90909	10			

Apêndice C – ANOVA para VF das amostras hidrociclonadas

Velocidade do dispersor					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Velocidade do dispersor	0,971591	2	0,485795	0,339791	0,721713
Erro	11,4375	8	1,429688		
Total	12,40909	10			
Tempo de agitação					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Tempo de agitação	0,971591	2	0,485795	0,339791	0,721713
Erro	11,4375	8	1,429688		
Total	12,40909	10			
Pressão de hidrociclonagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de hidrociclonagem	3,221591	2	1,610795	1,402597	0,30049
Erro	9,1875	8	1,148438		
Total	12,40909	10			

Apêndice D – ANOVA para %D_{2μm} das amostras hidrociclonadas

Velocidade do dispersor					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Velocidade do dispersor	92,70462	2	46,35231	24,26578	0,000401
Erro	15,28154	8	1,910193		
Total	107,9862	10			
Tempo de agitação					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Tempo de agitação	0,557122	2	0,278561	0,020744	0,979522
Erro	107,429	8	13,42863		
Total	107,9862	10			
Pressão de hidrociclonagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de hidrociclonagem	3,319222	2	1,659611	0,126849	0,882604
Erro	104,6669	8	13,08337		
Total	107,9862	10			

Apêndice E – ANOVA, com base na velocidade do dispersor, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos concentrados de argilominerais (C) hidrociclonados

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
SiO ₂	Velocidade do dispersor	22,1851	2	11,09255	20,11585	0,000757
	Erro	4,411467	8	0,551433		
	Total	26,59656	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Fe ₂ O ₃	Velocidade do dispersor	2,029183	2	1,014592	7,639878	0,013946
	Erro	1,062417	8	0,132802		
	Total	3,0916	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Al ₂ O ₃	Velocidade do dispersor	49,43975	2	24,71987	30,76935	0,000175
	Erro	6,427142	8	0,803393		
	Total	55,86689	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
MgO	Velocidade do dispersor	0,146305	2	0,073152	12,51804	0,003439
	Erro	0,04675	8	0,005844		
	Total	0,193055	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
TiO ₂	Velocidade do dispersor	0,032783	2	0,016392	7,043868	0,017209
	Erro	0,018617	8	0,002327		
	Total	0,0514	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
CaO	Velocidade do dispersor	0,031802	2	0,015901	1,141715	0,366276
	Erro	0,111417	8	0,013927		
	Total	0,143218	10			

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Na ₂ O	Velocidade do dispersor	0,004124	2	0,002062	0,07027	0,932711
	Erro	0,234767	8	0,029346		
	Total	0,238891	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Cl	Velocidade do dispersor	0,014206	2	0,007103	0,270248	0,769888
	Erro	0,210267	8	0,026283		
	Total	0,224473	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
K ₂ O	Velocidade do dispersor	0,067874	2	0,033937	1,087656	0,382093
	Erro	0,249617	8	0,031202		
	Total	0,317491	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
outros óxidos	Velocidade do dispersor	0,000549	2	0,000275	0,699301	0,524937
	Erro	0,003142	8	0,000393		
	Total	0,003691	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
PF	Velocidade do dispersor	1,523513	2	0,761756	0,600024	0,571741
	Erro	10,15634	8	1,269543		
	Total	11,67985	10			

Apêndice F – ANOVA, com base no tempo de agitação, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos concentrados de argilominerais (C) hidrociclonados

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
SiO₂	Tempo de agitação	20,42335	2	10,21167	13,23352	0,002902
	Erro	6,173217	8	0,771652		
	Total	26,59656	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Fe₂O₃	Tempo de agitação	2,583033	2	1,291517	20,31618	0,000732
	Erro	0,508567	8	0,063571		
	Total	3,0916	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Al₂O₃	Tempo de agitação	50,71465	2	25,35732	39,37288	7,23E-05
	Erro	5,152242	8	0,64403		
	Total	55,86689	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
MgO	Tempo de agitação	0,141555	2	0,070777	10,99453	0,005064
	Erro	0,0515	8	0,006437		
	Total	0,193055	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
TiO₂	Tempo de agitação	0,023333	2	0,011667	3,325416	0,088902
	Erro	0,028067	8	0,003508		
	Total	0,0514	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
CaO	Tempo de agitação	0,131802	2	0,065901	46,17863	4,04E-05
	Erro	0,011417	8	0,001427		
	Total	0,143218	10			

Na₂O	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,051274	2	0,025637	1,09317	0,380441
	Erro	0,187617	8	0,023452		
	Total	0,238891	10			
Cl	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,163806	2	0,081903	10,8004	0,005335
	Erro	0,060667	8	0,007583		
	Total	0,224473	10			
K₂O	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,078024	2	0,039012	1,3033	0,323635
	Erro	0,239467	8	0,029933		
	Total	0,317491	10			
outros óxidos	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,000849	2	0,000425	1,195415	0,351366
	Erro	0,002842	8	0,000355		
	Total	0,003691	10			
PF	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,139213	2	0,069606	0,048251	0,953169
	Erro	11,54064	8	1,44258		
	Total	11,67985	10			

Apêndice G – ANOVA, com base nas pressões de hidrociclonagem, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos concentrados de argilominerais (C) hidrociclonados

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
SiO ₂	Pressão de hidrociclonagem	20,0571	2	10,02855	12,26834	0,003655
	Erro	6,539467	8	0,817433		
	Total	26,59656	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Fe ₂ O ₃	Pressão de hidrociclonagem	1,732183	2	0,866092	5,096843	0,037383
	Erro	1,359417	8	0,169927		
	Total	3,0916	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Al ₂ O ₃	Pressão de hidrociclonagem	47,89625	2	23,94812	24,03633	0,000414
	Erro	7,970642	8	0,99633		
	Total	55,86689	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
MgO	Pressão de hidrociclonagem	0,139555	2	0,069777	10,43398	0,005898
	Erro	0,0535	8	0,006688		
	Total	0,193055	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
TiO ₂	Pressão de hidrociclonagem	0,021533	2	0,010767	2,883929	0,113997
	Erro	0,029867	8	0,003733		
	Total	0,0514	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
CaO	Pressão de hidrociclonagem	0,030752	2	0,015376	1,093711	0,380279
	Erro	0,112467	8	0,014058		
	Total	0,143218	10			

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Na ₂ O	Pressão de hidrociclonagem	0,014524	2	0,007262	0,258938	0,778099
	Erro	0,224367	8	0,028046		
	Total	0,238891	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Cl	Pressão de hidrociclonagem	0,007456	2	0,003728	0,137428	0,873611
	Erro	0,217017	8	0,027127		
	Total	0,224473	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
K ₂ O	Pressão de hidrociclonagem	0,095624	2	0,047812	1,723995	0,238475
	Erro	0,221867	8	0,027733		
	Total	0,317491	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
outros óxidos	Pressão de hidrociclonagem	0,000549	2	0,000275	0,699301	0,524937
	Erro	0,003142	8	0,000393		
	Total	0,003691	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
PF	Pressão de hidrociclonagem	1,793513	2	0,896756	0,725653	0,513325
	Erro	9,886342	8	1,235793		
	Total	11,67985	10			

Apêndice H – ANOVA, com base nas velocidades do dispersor, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos rejeitos (R) hidrociclados

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
SiO ₂	Velocidade do dispersor	28,71535152	2	14,35768	23,81205	0,000428
	Erro	4,823666667	8	0,602958		
	Total	33,53901818	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Fe ₂ O ₃	Velocidade do dispersor	1,844176515	2	0,922088	15,58102	0,001741
	Erro	0,473441667	8	0,05918		
	Total	2,317618182	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Al ₂ O ₃	Velocidade do dispersor	51,33064318	2	25,66532	37,93156	8,28E-05
	Erro	5,412975	8	0,676622		
	Total	56,74361818	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
MgO	Velocidade do dispersor	0,16142197	2	0,080711	9,559845	0,007572
	Erro	0,067541667	8	0,008443		
	Total	0,228963636	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
TiO ₂	Velocidade do dispersor	0,067158333	2	0,033579	12,88924	0,003146
	Erro	0,020841667	8	0,002605		
	Total	0,088	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
CaO	Velocidade do dispersor	0,039449242	2	0,019725	1,499377	0,279889
	Erro	0,105241667	8	0,013155		
	Total	0,144690909	10			

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Na ₂ O	Velocidade do dispersor	0,027649242	2	0,013825	5,688657	0,029053
	Erro	0,019441667	8	0,00243		
	Total	0,047090909	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Cl	Velocidade do dispersor	0,036637879	2	0,018319	1,468207	0,286326
	Erro	0,099816667	8	0,012477		
	Total	0,136454545	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
K ₂ O	Velocidade do dispersor	0,102524242	2	0,051262	1,066942	0,388379
	Erro	0,384366667	8	0,048046		
	Total	0,486890909	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
outros óxidos	Velocidade do dispersor	1,28788E-05	2	6,44E-06	0,008819	0,99123
	Erro	0,005841667	8	0,00073		
	Total	0,005854545	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
PF	Velocidade do dispersor	11,05574697	2	5,527873	7,84984	0,012983
	Erro	5,633616667	8	0,704202		
	Total	16,68936364	10			

Apêndice I – ANOVA, com base no tempo de agitação, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos rejeitos (R) hidrociclonados

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
SiO ₂	Tempo de agitação	19,121	2	9,560501	5,304752	0,034152
	Erro	14,418	8	1,802252		
	Total	33,539	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Fe ₂ O ₃	Tempo de agitação	1,64638	2	0,823188	9,810932	0,007036
	Erro	0,67124	8	0,083905		
	Total	2,31762	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Al ₂ O ₃	Tempo de agitação	52,5336	2	26,26682	49,9135	3,03E-05
	Erro	4,20998	8	0,526247		
	Total	56,7436	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
MgO	Tempo de agitação	0,13922	2	0,069611	6,205455	0,0236
	Erro	0,08974	8	0,011218		
	Total	0,22896	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
TiO ₂	Tempo de agitação	0,04436	2	0,022179	4,065686	0,060489
	Erro	0,04364	8	0,005455		
	Total	0,088	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
CaO	Tempo de agitação	0,11865	2	0,059325	18,22452	0,001049
	Erro	0,02604	8	0,003255		
	Total	0,14469	10			

Na₂O	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,01015	2	0,005075	1,098948	0,378719
	Erro	0,03694	8	0,004618		
	Total	0,04709	10			
Cl	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,07864	2	0,039319	5,440499	0,03223
	Erro	0,05782	8	0,007227		
	Total	0,13645	10			
K₂O	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,11627	2	0,058137	1,254927	0,335717
	Erro	0,37062	8	0,046327		
	Total	0,48689	10			
outros óxidos	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,00211	2	0,001056	2,258757	0,166835
	Erro	0,00374	8	0,000468		
	Total	0,00585	10			
PF	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F_{calculado}	p
	Tempo de agitação	0,21975	2	0,109873	0,05337	0,948364
	Erro	16,4696	8	2,058702		
	Total	16,6894	10			

Apêndice J – ANOVA, com base nas pressões de hidrociclonagem, para composição química por fluorescência de raios X (FRX) dos rejeitos (R) hidrociclonados

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
SiO ₂	Pressão de hidrociclonagem	17,98975	2	8,994876	4,627807	0,0462
	Erro	15,54927	8	1,943658		
	Total	33,53902	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Fe ₂ O ₃	Pressão de hidrociclonagem	1,376677	2	0,688338	5,852335	0,02717
	Erro	0,940942	8	0,117618		
	Total	2,317618	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Al ₂ O ₃	Pressão de hidrociclonagem	49,87864	2	24,93932	29,06268	0,000214
	Erro	6,864975	8	0,858122		
	Total	56,74362	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
MgO	Pressão de hidrociclonagem	0,131722	2	0,065861	5,418335	0,032534
	Erro	0,097242	8	0,012155		
	Total	0,228964	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
TiO ₂	Pressão de hidrociclonagem	0,044058	2	0,022029	4,01062	0,062169
	Erro	0,043942	8	0,005493		
	Total	0,088	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
CaO	Pressão de hidrociclonagem	0,036949	2	0,018475	1,371772	0,307447
	Erro	0,107742	8	0,013468		
	Total	0,144691	10			

	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Na ₂ O	Pressão de hidrociclonagem	0,012249	2	0,006125	1,406275	0,299673
	Erro	0,034842	8	0,004355		
	Total	0,047091	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Cl	Pressão de hidrociclonagem	0,013388	2	0,006694	0,435142	0,661622
	Erro	0,123067	8	0,015383		
	Total	0,136455	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
K ₂ O	Pressão de hidrociclonagem	0,133874	2	0,066937	1,516917	0,276347
	Erro	0,353017	8	0,044127		
	Total	0,486891	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
outros óxidos	Pressão de hidrociclonagem	0,000313	2	0,000156	0,225837	0,802766
	Erro	0,005542	8	0,000693		
	Total	0,005855	10			
	Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
PF	Pressão de hidrociclonagem	0,209097	2	0,104548	0,050751	0,950819
	Erro	16,48027	8	2,060033		
	Total	16,68936	10			

Apêndice K – ANOVA para VA das amostras secas por *spray dryer*

Pressão de ar comprimido					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de ar comprimido	3,299716	2	1,649858	0,704526	0,52261
Erro	18,73438	8	2,341797		
Total	22,03409	10			
Vazão do soprador					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Vazão do soprador	12,48722	2	6,243608	5,23196	0,03524
Erro	9,546875	8	1,193359		
Total	22,03409	10			
Temperatura de secagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Temperatura de secagem	7,799716	2	3,899858	2,191797	0,17417
Erro	14,23438	8	1,779297		
Total	22,03409	10			

Apêndice L – ANOVA para VP das amostras secas por *spray dryer*

Pressão de ar comprimido					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de ar comprimido	0,560606	2	0,280303	0,395722	0,685676
Erro	5,666667	8	0,708333		
Total	6,227273	10			
Vazão do soprador					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Vazão do soprador	2,060606	2	1,030303	1,978182	0,20043
Erro	4,166667	8	0,520833		
Total	6,227273	10			
Temperatura de secagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Temperatura de secagem	0,060606	2	0,030303	0,039312	0,961635
Erro	6,166667	8	0,770833		
Total	6,227273	10			

Apêndice M – ANOVA para VF das amostras secas por *spray dryer*

Pressão de ar comprimido					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de ar comprimido	5,698864	2	2,849432	1,909567	0,209902
Erro	11,9375	8	1,492188		
Total	17,63636	10			
Vazão do soprador					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Vazão do soprador	2,698864	2	1,349432	0,722708	0,514607
Erro	14,9375	8	1,867188		
Total	17,63636	10			
Temperatura de secagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Temperatura de secagem	8,948864	2	4,474432	4,12034	0,058877
Erro	8,6875	8	1,085938		
Total	17,63636	10			

Apêndice N – ANOVA para %D_{2μm} das amostras secas por *spray dryer*

Pressão de ar comprimido					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Pressão de ar comprimido	39,83584	2	19,91792	3,552678	0,078675
Erro	44,85162	8	5,606452		
Total	84,68745	10			
Vazão do soprador					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Vazão do soprador	27,55504	2	13,77752	1,929205	0,207135
Erro	57,13242	8	7,141552		
Total	84,68745	10			
Temperatura de secagem					
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F _{calculado}	p
Temperatura de secagem	26,61259	2	13,30629	1,832985	0,221145
Erro	58,07487	8	7,259358		
Total	84,68745	10			