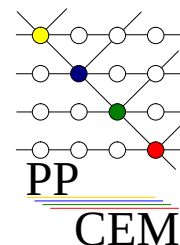




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS



**BENEFICIAMENTO POR HIDROCICLONAGEM DE MISTURAS DE ARGILAS
BENTONÍICAS POUCO NOBRES DE BOA VISTA – PB, VISANDO MELHORIA DE
SUAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

VERÔNICA CAVALCANTI MARQUES

JOÃO PESSOA – PB
FEVEREIRO 2014

**BENEFICIAMENTO POR HIDROCICLONAGEM DE MISTURAS DE ARGILAS
BENTONÍICAS POUCO NOBRES DE BOA VISTA – PB, VISANDO MELHORIA DE
SUAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

Verônica Cavalcanti Marques

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre.

Orientador – Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

JOÃO PESSOA – PB
FEVEREIRO 2014

M357b Marques, Verônica Cavalcanti.

Beneficiamento por hidrociclonagem de misturas de argilas bentoníticas pouco nobres de Boa Vista-PB, visando melhoria de suas propriedades reológicas / Verônica Cavalcanti Marques.-- João Pessoa, 2014.

153f. : il.

Orientador: Heber Sivini Ferreira

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT

1. Engenharia de materiais. 2. Bentonita. 3. Delineamento - misturas. 4. Hidrociclonagem. 5. Secagem.

UFPB/BC

CDU: 620.1(043)

**BENEFICIAMENTO POR HIDROCICLONAGEM DE MISTURAS DE ARGILAS
BENTONÍICAS POUCO NOBRES DE BOA VISTA – PB, VISANDO MELHORIA DE
SUAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS**

Verônica Cavalcanti Marques

Dissertação, defendida e aprovada em 25 de fevereiro de 2014 pela banca
examinadora constituída dos membros:

Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira
Orientador
UFPB

Prof. Dr. Ricardo Peixoto Suassuna Dutra
Examinador Interno
UFPB

Profa. Dra. Juliana de Melo Cartaxo
Examinador Externo
UFCG/CCT/UAEMa

Prof. Dr. Ulisses Targino Bezerra
Examinador Externo
IFPB

Agradecimentos

À Deus.

Ao meu noivo, Elias, pelo apoio, compreensão, ajuda e carinho em todos os momentos.

Aos meus pais, pelo amor e apoio ao longo dessa jornada.

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

À Profa. Dra Lizabeth Fernanda Araújo Campos, pelos ensinamentos e ajuda no planejamento experimental deste trabalho.

Aos alunos Iago Dias, Jefferson Bezerra, Hevair Castro e David Domingos, pela ajuda e empenho no desenvolvimento dos trabalhos.

Aos amigos André Luiz e Daniella Iris, pelo apoio e ajuda em todos os momentos.

À todos os professores, pelos ensinamentos transmitidos.

À Bentonit União Nordeste (BUN) pelo fornecimento das amostras de argila bentonítica.

Aos funcionários do Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), UFPB, em especial à Joelma, pelo desenvolvimento das análises, ajuda e amizade.

À equipe do Laboratório de Tecnologia em Materiais (LTM), UFCG, em especial à Juliana e João, pela ajuda no desenvolvimento das análises.

À Capes, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Atualmente, nos depósitos brasileiros de argilas bentoníticas, encontram-se argilas com elevado percentual de frações grosseiras, as quais influem negativamente nas propriedades reológicas das dispersões preparadas com essas argilas, impossibilitando seu uso em fluidos aquosos de perfuração de poços de petróleo. A utilização de um *blending* com as amostras disponíveis tem sido utilizada industrialmente com sucesso. Assim, o presente trabalho teve por objetivo, e utilizando a metodologia de modelagem de misturas com planejamento em rede simplex centróide com posterior purificação por hidrociclonagem e secagem em estufa e por *spray dryer*, otimizar as propriedades reológicas de dispersões preparadas a partir de misturas de argilas bentoníticas pouco nobres, provenientes do município de Boa Vista – PB, de modo a obter-se fluidos de perfuração que atendam as exigências da norma EP-1EP-00011-A da Petrobras. Através do delineamento de misturas observou-se que a presença da argila denominada de Verde-Lodo elevou os valores de viscosidades aparente e plástica. Tal fato contribuiu para que esta argila estivesse presente em todas as misturas purificadas por hidrociclonagem. A presença da argila Bofe diminuiu os valores de volume de filtrado. Através da intersecção das superfícies de resposta do delineamento de misturas obtiveram-se oito composições nas quais as propriedades reológicas estavam mais próximas do especificado pela norma e que, portanto, tinham mais chances de se adequarem às exigências após o processo de purificação por hidrociclonagem, o qual se mostrou eficiente em promover separação granulométrica, com consequente eliminação das frações grosseiras de elementos contaminantes, especialmente quartzo. Ainda, observou-se que os purificados secos em estufa, os quais foram moídos em moinho de discos, apresentaram diâmetros médios menores que os purificados secos por *spray dryer*. No entanto, apresentaram um comportamento reológico inferior aos purificados secos por *spray dryer*, os quais apresentaram, de forma geral, valores de viscosidades aparente e plástica acima das exigências normativas. Portanto, foi possível a otimização das propriedades reológicas de um fluido obtido a partir de argilas bentoníticas pouco nobres, possibilitando a utilização dessas argilas de baixa qualidade em fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Palavras-chave: bentonita, delineamento de misturas, hidrociclonagem, secagem.

ABSTRACT

Currently in Brazilian deposits of bentonite clays there are clays with a high percentage of coarse fractions, which have a negative influence on the rheological properties of dispersions prepared with these clays, precluding its use in aqueous drilling fluids of oil wells. The use of a blending with available samples has been industrially used successfully. Therefore, the present study aimed, and using the methodology of modeling blends with simplex centroid network planning with subsequent purification by hydrocycloning and drying in kiln and by spray dryer, optimize the rheological properties of dispersions prepared from mixtures of little noble bentonite clays, from the city of Boa Vista – PB, in order to obtain drilling fluids that answer the requirements of the standard EP-1EP-00011-A Petrobras. Through the mixture design was observed that the presence of clay called Verde-Lodo increased values of apparent and plastic viscosities. This fact contributed to this clay was present in all mixtures purified by hydrocycloning. The presence of clay Bofe decreased values of volume of filtrate. Through the intersection of the response surfaces of the mixtures design were obtained eight compositions in which the rheological properties were closer to that specified by the standard and that, therefore, they were more likely to adapt the requirements after the process of purification by hydrocycloning, which showed efficient in promote size separation, with consequent elimination of the coarse fractions of contaminants, especially quartz. Still, it was observed that the purified dried in kiln, which was ground in the mill disks, showed average diameters lower than the purified dried by spray dryer. However, showed a lower rheological behavior to the purified dried by spray dryer, which showed, generally, values of apparent and plastic viscosities above the regulatory requirements. Therefore, it was possible to optimize the rheological properties of a fluid obtained from little noble bentonite clays, enabling the use those low quality clays in drilling fluids for oil wells.

Key-words: bentonite, design of mixture, hydrocycloning, drying.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura de uma argila esmectítica.	22
Figura 2. Hidratação da esmectítica sódica e cálcica.	23
Figura 3. Hidrociclone.	27
Figura 4. Características construtivas de um hidrociclone.	28
Figura 5. Representação das três formas de descarga do <i>underflow</i> de um hidrociclone	30
Figura 6. Instalação de um sistema de secagem a pulverização típico.	35
Figura 7. Modos de operação em <i>spray dryer</i>	36
Figura 8. Bocal atomizador a dois fluidos.	37
Figura 9. Bocal de pressão a um só fluido	38
Figura 10. Discos atomizadores.	39
Figura 11. Espaço experimental para mistura com (a) $q = 2$ componentes e (b) $q = 3$ componentes.	49
Figura 12. (a) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (b) Curvas de nível dessa superfície de resposta.	50
Figura 13. (a) Arranjo simplex para três componentes, (b) Arranjo simplex para três componentes com ponto no centróide	51
Figura 14. Localização de Boa Vista – PB	54
Figura 15. Esquema das etapas desenvolvidas no trabalho.	55
Figura 16. Dispersor de 5 kW	64
Figura 17. Sistema para purificação das misturas através do processo de hidrociclonagem	65
Figura 18. <i>Spray dryer</i> LM SD 5.0	67
Figura 19. Granulometria das argilas	69
Figura 20. Difração de raios X da argila Bofe	72
Figura 21. Difração de raios X da argila Chocolate	73
Figura 22. Difração de raios X da argila Verde-Lodo	74
Figura 23. Difração de raios X da argila Chocobofe	74
Figura 24. Difração de raios X da argila Sortida.	75

Figura 25. Curvas TG e DTA da argila Bofe.....	76
Figura 26. Curvas TG e DTA da argila Chocolate	77
Figura 27. Curvas TG e DTA da argila Verde-Lodo	78
Figura 28. Curvas TG e DTA da argila Chocobofe.....	78
Figura 29. Curvas TG e DTA da argila Sortida.....	79
Figura 30. Viscosidades aparente (a) e plástica (b) em função do teor de Na_2CO_3	81
Figura 31. Volume de filtrado em função do teor de Na_2CO_3	81
Figura 32. Superfícies de resposta para VA, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo quadrático quando a aditivação é com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.....	87
Figura 33. Superfícies de resposta para VP, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo cúbico especial quando a aditivação é com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca	89
Figura 34. Superfícies de resposta para VF, para as diversas combinações, calculado a partir do modelo quadrático quando a aditivação é com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.....	91
Figura 35. Superfícies de resposta para VA, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo quadrático quando a aditivação é com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.....	93
Figura 36. Superfícies de resposta para VP, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo quadrático quando a aditivação é com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.....	95
Figura 37. Superfícies de resposta para VF, para as diversas combinações, calculado a partir do modelo quadrático quando a aditivação é com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.....	97
Figura 38. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 4 quando aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	99
Figura 39. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 7 quando aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	99

Figura 40. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 10 quando aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	100
Figura 41. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 1 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	100
Figura 42. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 4 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	101
Figura 43. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 5 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	101
Figura 44. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 8 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	102
Figura 45. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 10 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)	102
Figura 46. Granulometria das misturas M1 e M2 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	106
Figura 47. Granulometria das misturas M3 e M4 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	107
Figura 48. Granulometria das misturas M5 e M6 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	107
Figura 49. Granulometria das misturas M7 e M8 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	108
Figura 50. Granulometria das misturas M1 e M2 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	109
Figura 51. Granulometria das misturas M3 e M4 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	110

Figura 52. Granulometria das misturas M5 e M6 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	110
Figura 53. Granulometria das misturas M7 e M8 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma	111
Figura 54. (a) Difração de raios X da mistura M1 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	112
Figura 55. (a) Difração de raios X da mistura M2 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	113
Figura 56. (a) Difração de raios X da mistura M3 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	114
Figura 57. (a) Difração de raios X da mistura M4 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	115
Figura 58. (a) Difração de raios X da mistura M5 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	115
Figura 59. (a) Difração de raios X da mistura M6 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	116
Figura 60. (a) Difração de raios X da mistura M7 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	117
Figura 61. (a) Difração de raios X da mistura M8 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	117
Figura 62. (a) Difração de raios X da mistura M1 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	118
Figura 63. (a) Difração de raios X da mistura M2 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	119
Figura 64. (a) Difração de raios X da mistura M3 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma.	120
Figura 65. (a) Difração de raios X da mistura M4 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	121
Figura 66. (a) Difração de raios X da mistura M5 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	121

Figura 67. (a) Difração de raios X da mistura M6 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	122
Figura 68. (a) Difração de raios X da mistura M7 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	123
Figura 69. (a) Difração de raios X da mistura M8 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma	123
Figura 70. Granulometria dos purificados das misturas M1 e M2 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	125
Figura 71. Granulometria dos purificados das misturas M3 e M4 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	126
Figura 72. Granulometria dos purificados das misturas M5 e M6 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	127
Figura 73. Granulometria dos purificados das misturas M7 e M8 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	127
Figura 74. Granulometria dos purificados das misturas M1 e M2 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	129
Figura 75. Granulometria dos purificados das misturas M3 e M4 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	129
Figura 76. Granulometria dos purificados das misturas M5 e M6 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	130
Figura 77. Granulometria dos purificados das misturas M7 e M8 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.....	131
Figura 78. VA e VP para os purificados obtidos pela configuração A1 do hidrociclone	132
Figura 79. VA e VP para os purificados obtidos pela configuração A3 do hidrociclone	133
Figura 80. VF para os purificados obtidos pela configuração A1 do hidrociclone	134
Figura 81. VF para os purificados obtidos pela configuração A3 do hidrociclone	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composições do planejamento em rede simplex centróide, aumentado.....	62
Tabela 2. Dimensões de ápex e vórtex do hidrociclone	63
Tabela 3. CTC das bentonitas estudadas	69
Tabela 4. Composição química das argilas bentoníticas	71
Tabela 5. Modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das argilas Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida quando aditivadas com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.....	83
Tabela 6. Modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das argilas Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida quando aditivadas com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.....	84
Tabela 7. Composições utilizadas para validação dos modelos matemáticos com seus valores previstos e observados para cada uma das propriedades estudadas	103
Tabela 8. Parâmetros estatísticos para os modelos matemáticos	104
Tabela 9. Propriedades reológicas das misturas sem purificação e purificadas por hidrociclonagem com secagem por <i>spray dryer</i> a 35 L/min de ar comprimido.....	150
Tabela 10. Propriedades reológicas das misturas sem purificação e purificadas por hidrociclonagem com secagem por <i>spray dryer</i> a 50 L/min de ar comprimido.....	151
Tabela 11. Propriedades reológicas das misturas sem purificação e purificadas por hidrociclonagem com secagem em estufa	152

SIMBOLOGIAS E ABREVIATURAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AG – análise granulométrica

AI – área do injetor

β – coeficiente de uma equação de regressão

BUN – Bentonit União Nordeste

CMC – carboximetilcelulose

cP – centipoise

cv – cavalo-vapor

CTC – capacidade de troca de cátions

D – diâmetro de um hidrociclone

DRX – difração de raios X

DTA – *differential thermal analysis* - análise térmica diferencial

ε – erro experimental

EUA – Estados Unidos da América

$F_{\text{calc}}/F_{\text{tab}}$ – razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado

FRX – fluorescência de raios X

i, j, k – constantes

L_{300} – leitura no viscosímetro Fann a 300 rpm

L_{600} – leitura no viscosímetro Fann a 600 rpm

LSR – Laboratório de Solidificação Rápida

LTM - Laboratório de Tecnologia em Materiais

m – parâmetro de espaçamento no arranjo simplex

m/v – relação massa-volume

OBM – *oil based mud* – lama base óleo

p – parâmetro estatístico

PB – Paraíba

PF – perda ao fogo

pH – potencial hidrogeniônico

q – quantidade de componentes na composição

R^2 – coeficiente de múltipla determinação

Rh – ródio

rpm – rotação por minuto

RSM – *response surface methodology* – metodologia de superfície de resposta

Ta – temperatura da amostra

Teste F – parâmetro estatístico

TG – termogravimetria

Tr – temperatura da referência

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UFPB – Universidade Federal da Paraíba

VA – viscosidade aparente

VF – volume de filtrado

VP – viscosidade plástica

WBM – *water based mud* – lama base água

WM-Guifa – White Martins-Guifa

x – proporção dos componentes em uma mistura

y – estimativa da resposta em uma mistura

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xi
SIMBOLOGIAS E ABREVIATURAS	xii
Capítulo 1. Introdução	17
1.1. Justificativa	20
1.2. Objetivo Geral.....	20
1.3. Objetivos Específicos	20
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	22
2.1. Bentonitas	22
2.2. Hidrociclone	25
2.3. Spray Dryer	33
2.4. Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo	42
2.5. Planejamento Experimental.....	48
2.5.1. Delineamento de Misturas.....	48
2.5.2. Metodologia de Superfície de Resposta.....	51
2.5.3. Modelos de Regressão	52
2.5.4. Vantagens da Utilização de Planejamento Experimental	52
Capítulo 3. Materiais e Métodos.....	54
3.1. Materiais	54
3.2. Métodos.....	55
3.2.1. Tratamento e Preparação das Argilas para Ensaios de Laboratório	56
3.2.2. Ensaios de caracterização	56
3.2.2.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	56
3.2.2.2. Análise Granulométrica por Difração à Laser	56
3.2.2.3. Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)	57
3.2.2.4. Difração de Raios X (DRX)	58
3.2.2.5. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)	58

3.2.3. Preparo das Dispersões.....	59
3.2.4. Estudo Reológico	60
3.2.5. Delineamento de Misturas.....	61
3.2.6. Purificação por Hidrociclonagem.....	63
3.2.7. Secagem em Estufa	66
3.2.8. Secagem por Spray Dryer	66
Capítulo 4. Resultados e Discussão.....	68
4.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)	68
4.2. Análise Granulométrica por Difração à Laser	69
4.3. Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX).....	70
4.4. Difração de Raios X (DRX).....	72
4.5. Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).....	75
4.6. Estudo Preliminar – Propriedades Reológicas	80
4.7. Delineamento de Misturas	81
4.7.1. Modelos de Regressão	81
4.7.2. Superfícies de Resposta	85
4.7.3. Intersecções das Superfícies de Resposta	98
4.7.4. Validação dos Modelos Matemáticos e Estudo Estatístico	103
4.8. Caracterização das Amostras Hidrociclonadas	105
4.8.1. Análise Granulométrica por Difração à Laser das Amostras Hidrociclonadas	105
4.8.2. Difração de Raios X (DRX) das Amostras Hidrociclonadas	112
4.9. Caracterização de Análise Granulométrica por Difração à Laser dos Purificados Obtidos por Hidrociclonagem e Secos	124
4.10. Estudo Reológico com as Amostras Purificadas	132
Capítulo 5. Conclusões	138
5.1. Caracterização Física e Mineralógica das Argilas	138
5.2. Delineamento de Misturas e Estudo Estatístico	138
5.3. Purificação por Hidrociclonagem das Misturas.....	139
5.4. Secagem em Estufa e Moagem e Secagem por Spray Dryer dos Purificados.....	139
5.5. Ensaios Reológicos dos Purificados	140

<i>5.6. Influência dos Modos de Secagem nas Propriedades Reológicas dos Purificados</i>	
.....	140
<i>5.7. Conclusão Geral</i>	140
Sugestões	142
Referências	143
Apêndice	150

Capítulo 1. Introdução

A argila é um material natural, terroso, de granulação fina que adquire certa plasticidade quando umedecida em água. Quimicamente são formadas por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, contendo ainda certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (SOUZA SANTOS, 1989).

Sendo utilizada para uma série de aplicações industriais como metalurgia, borracha, papel e na indústria do petróleo (MARTINS, 2009; SOUZA SANTOS, 1989), funciona como viscosificante quando adicionada a fluidos de perfuração de poços de petróleo (RABE, 2003).

Os fluidos de perfuração 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). E, segundo Thomas e colaboradores (2001), consistem de uma mistura complexa de sólidos, líquidos, produtos químicos e, por vezes, gases. Ainda, segundo esses autores, os fluidos 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, estabilizar as paredes do poço, resfriar e lubrificar a coluna de perfuração e a broca. No entanto, são sensíveis à presença de elementos contaminantes, como matéria orgânica, sais solúveis e partículas de quartzo, mica, pirita, calcita, dolomita e outros minerais residuais que muitas vezes fazem parte da composição das argilas (SINGH *et al.*, 1992 *apud* MARTINS *et al.*, 2007; SOUZA SANTOS, 1989).

A exploração desordenada ao longo dos anos das argilas bentoníticas do município de Boa Vista – PB teve como consequência o esgotamento das variedades nobres. Assim, o que existe atualmente são argilas com comportamento reológico que não atendem as especificações da Petrobras devido à presença de elementos contaminantes, principalmente quartzo. Portanto, busca-se por um meio eficiente de

purificá-las. Segundo Singh e colaboradores (1992 *apud* MARTINS *et al.*, 2007), a purificação visa a eliminação das frações não argilosas de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis. Para tanto, Martins (2009) propôs o uso de um hidrociclone como uma ferramenta eficiente e de custo acessível 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 importante de equipamentos destinados a 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 fluido (BARBOSA *et al.*, 2003; SOUZA *et al.*, 2000). Consistem de uma parte cônica ligada a uma parte cilíndrica, na qual existe uma entrada tangencial para a suspensão de alimentação. O fluxo de entrada é dividido em duas correntes: uma superior, que leva ao *overflow* do classificador e transporta as partículas mais leves e uma inferior, que leva ao *underflow* do classificador, transportando as partículas mais pesadas (SANTOS, 2011; SOCCOL, 2003).

Fatores relacionados à geometria do hidrociclone, às condições operacionais e às características do material a ser classificado determinam a eficiência de classificação (SANTOS, 2011). Ainda, segundo Souza e colaboradores (2000) hidrociclones não apresentam partes móveis, requerem baixo investimento em instalação e manutenção e são simples de operar, sendo amplamente utilizados em química, mineral, têxteis, petroquímico e metalúrgico.

Nos casos em que o material hidrociclonado precisa voltar à forma de pó, faz-se necessária a etapa de secagem, a qual, segundo Kajiyama e Park (2008), é uma operação unitária de retirada de água de um produto por evaporação ou sublimação, mediante aplicação de calor sob condições controladas.

O *spray dryer* ou secador por nebulização, aspensão ou atomização, como também é conhecido, promove a secagem rápida de uma carga bombeável (solução,

suspensão fina, geles, emulsões, etc.), obtendo um produto seco e pulverulento ou na forma de pequenas contas, com taxas variando desde unidades do porte piloto até unidades industriais com produção de 25 ton/h de sólidos (FOUST *et al.*, 1982; LANNES; MEDEIROS, 2003).

O produto a ser seco passa por bicos, de tamanhos que podem variar, influenciando no tamanho das partículas obtidas e a parte líquida é transformada em um *spray* atomizado. O pó é carregado em uma corrente de ar, que o transporta em contato com o *spray* (LANNES; MEDEIROS, 2003). Esses bicos atomizadores podem ser do tipo bocal injetor a dois fluidos, bocal injetor a um só fluido e alta pressão e atomizador a disco centrífugo (FOUST *et al.*, 1982). Assim, 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 desenho da câmara, também é influenciado pela escolha do atomizador. O tamanho da gota estabelece a superfície de transferência de calor disponível e, portanto, a taxa de secagem (FILKOVÁ *et al.*, 2007).

Em virtude da ampla faixa de utilização e da forma conveniente do produto, os secadores pulverizadores são usados com uma enorme variedade de produtos. Uma lista parcial inclui: 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).

Dentre diversas técnicas de análises de composições e planejamentos experimentais, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente. Isso porque muitos materiais são formados pela mistura de vários componentes e as propriedades do produto manufaturado dependem das proporções dos componentes na formulação (CAMPOS, 2007). Assim, combinam-se as propriedades de matérias-primas com características diferentes para a obtenção de um fluido que atenda às exigências normativas.

1.1. Justificativa

O presente trabalho tem por justificativa o fato das argilas bentoníticas atualmente disponíveis nas jazidas do município de Boa Vista – PB oferecerem, devido à presença de elementos contaminantes, fluidos de perfuração de poços de petróleo com comportamento reológico fora das especificações da Petrobras para fluidos hidroargilosos. Assim, a melhoria do comportamento reológico de forma a atender as especificações pode prover valor comercial a bentonitas de baixa qualidade com aumento da diversidade de argilas a serem utilizadas em fluidos de perfuração, com consequente desenvolvimento regional pela ampliação da diversidade de produtos adequados à industrialização.

1.2. Objetivo Geral

Este trabalho teve por objetivo o estudo de composições de argilas bentoníticas de baixa qualidade através do delineamento de misturas com posterior beneficiamento por hidrociclonagem e secagem em estufa e por *spray dryer*, visando otimizar as propriedades reológicas e potencializar a utilização tecnológica dessas argilas em fluidos aquosos de perfuração de poços de petróleo.

1.3. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos cumpridos nesse trabalho foram:

- 1) Caracterização física e mineralógica das amostras de argilas, priorizando as amostras de baixa qualidade para uso industrial;
- 2) Formular composições com as argilas bentoníticas através do delineamento de misturas;
- 3) Purificar por hidrociclonagem as amostras de argilas bentoníticas;

- 4) Secar as amostras por *spray dryer* e em estufa e avaliar a eficiência desses processos de secagem;
- 5) Realizar ensaios reológicos para verificação do cumprimento às normas da Petrobras para fluidos de perfuração base água;
- 6) Verificar a influência da secagem em estufa e por *spray dryer* nas propriedades reológicas das amostras purificadas por hidrociclonagem;
- 7) Prover valor comercial a bentonitas de baixa qualidade com aumento da diversidade de bentonitas a serem utilizadas em fluidos de perfuração;
- 8) Promover o desenvolvimento regional pela ampliação da diversidade de produtos adequados à industrialização.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Bentonitas

Segundo Bertolino e colaboradores (2010), bentonita é uma argila plástica originada frequentemente da alteração química de cinzas vulcânicas depositadas sobre lagos ou rios de baixa turbulência. Tal denominação foi utilizada pela primeira vez para identificar a argila localizada em Fort Benton no Estado de Wyoming, EUA. Devido às suas características reológicas especiais, começaram a utilizar essa argila como lama de sondagem na indústria do petróleo (MEIRA, 2001). Atualmente, o termo é atribuído a esmectita com predominância do argilomineral montmorilonita.

Conforme representado na Figura 1, os argilominerais do grupo da esmectita são constituídos 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).

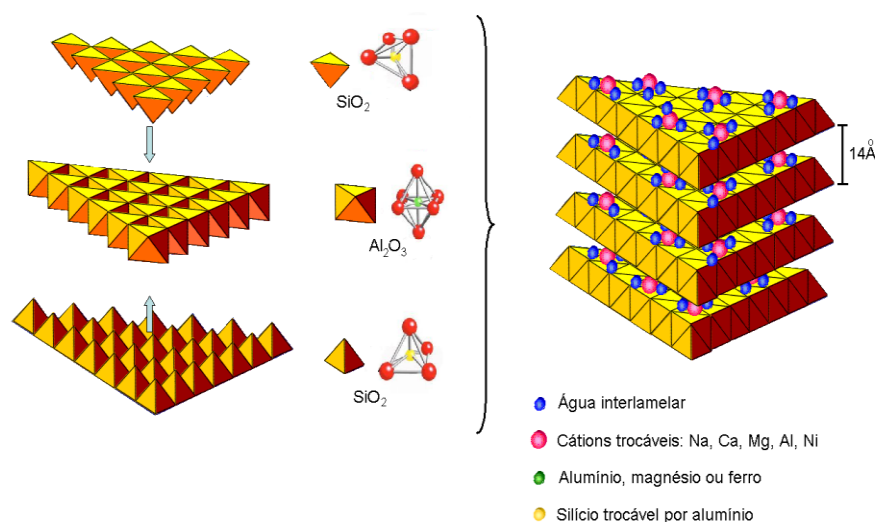


Figura 1. Estrutura de uma argila esmectítica. Fonte: Martins, 2009.

Possuem carga superficial negativa entre 0,2 e 0,6 por fórmula unitária e apresentam inchamento (afastamento das lamelas) quando em presença de água. 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).

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 cátions Fe^{2+} , Mg^{2+}) deixam como resultado um desbalanceamento elétrico que é compensado por cátions, como Na^+ e Ca^{2+} , que se posicionam entre as lamelas e são intercambiáveis, dando origem às denominações sódica e cálcica das bentonitas. Estes dois fatores contribuem para o aumento da distância entre as camadas quando em presença de água (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). Esse comportamento está representado na Figura 2.

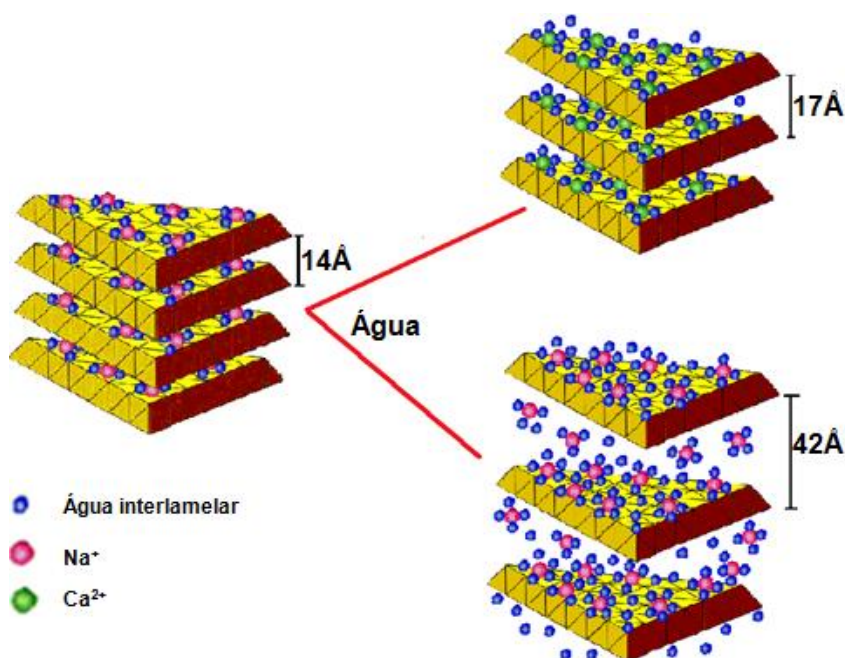


Figura 2. Hidratação da esmectítica sódica e cálcica. Fonte: Martins, 2009.

A quantidade de cátions trocáveis que uma argila pode apresentar é chamada de capacidade de troca (adsorção) de cátions (CTC), sendo esta proveniente do desequilíbrio de cargas resultantes das substituições isomórficas. Os cátions trocáveis estão fixos eletrostaticamente ao longo das faces e entre as camadas estruturais devido ao desbalanceamento estrutural pelas substituições isomórficas e por ligações químicas partidas ao longo das arestas das partículas (MENEZES *et al.*, 2010; SOUZA SANTOS, 1989).

Nas esmectitas, a capacidade de troca de cátions varia de 80 meq/100 g de argila a 150 meq/100 g de argila (SOUZA SANTOS, 1989).

As bentonitas podem ser homocatiônicas ou policatiônicas. Segundo Sousa (2010), as bentonitas de Boa Vista – PB são policatiônicas. No entanto, merecem destaque as de composição sódica, que formam géis tixotrópicos e têm maior aproveitamento industrial, e as cálcicas, as quais com adição de 2,5 % a 3,0 % em peso de carbonato de sódio (barrilha) podem adquirir propriedades similares à sódica (COELHO; CABRAL JUNIOR, 2010).

Podem ser classificadas como expansivas e não expansivas, diferindo devido esta última apresentar interestratificados illita-montmorilonita. A bentonita expansiva apresenta grande tixotropia quando imersa em água, podendo aumentar até vinte vezes o volume da argila seca (MEIRA, 2001).

A perfuração de poços de petróleo é o segmento que usa a maior quantidade de minerais industriais, destacando-se seis funções básicas: modificador de densidade, promotor de viscosidade (*viscosifier*), agente anti-espessante (*thinner*), material contra perda de circulação, estabilizadores e lubrificantes (LUZ; BALTAR, 2003).

As propriedades reológicas importantes da bentonita estão relacionadas à viscosidade e tixotropia. A bentonita pode ser usada como agente controlador de viscosidade do fluido de modo a permitir uma maior eficiência no transporte dos detritos para a superfície e reduzir consideravelmente o atrito entre o fluido e as paredes dos tubos de perfuração (BALTAR *et al.*, 2003; BARRETO SANTOS, 2012). Já 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). Através desse fenômeno a suspensão assume uma estrutura gelatinosa quando em repouso. Isso é importante nos fluidos de perfuração porque impede o retorno dos fragmentos de rochas ao fundo do poço em casos de paralisação do bombeamento (BALTAR *et al.*, 2003).

Além de atuarem como viscosificantes minerais nos fluidos de perfuração, as bentonitas também podem ser utilizadas como aglomerantes de areia de moldagem usadas em fundição, pelotização de minério de ferro, absorvente sanitário para animais de estimação, descoramento de óleos, dentre outras funções (BERTOLINO *et al.*, 2010).

2.2. Hidrociclone

Amorim (2003) relata que muitas das variedades das argilas de Boa Vista – PB encontram-se esgotadas ou começando a rarear, a exemplo da argila denominada de Chocolate, considerada de boa qualidade. No entanto, ocorre excesso de variedades menos nobres com presença de elementos contaminantes, o que originam fluidos de perfuração que não atendem as especificações da Petrobras, 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 (SINGH *et al.*, 1992 *apud* MARTINS *et al.*, 2007; SOUZA SANTOS, 1989). Ainda, matéria orgânica presente forma coloide protetor sobre as partículas das argilas dificultando a troca de cátions (FERREIRA, 2005). Portanto, faz-se necessário a purificação, eliminando as frações não argilosas de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis (SINGH *et al.*, 1992 *apud* MARTINS *et al.*, 2007). Assim, Martins (2009) propôs o uso de um hidrociclone para a purificação de argilas naturais em escala industrial como alternativa eficiente e de custo acessível, por meio do qual se separa as frações mais grosseiras das frações mais finas, constituídas do argilomineral.

Um hidrociclone é constituído de duas saídas: uma inferior, denominada de ápex, *underflow*, e uma superior, denominada de vórtex, *overflow*. E, segundo Tiller e colaboradores (2009), opera como um classificador de partículas, com partículas grandes no *underflow* e as pequenas no *overflow*.

Nos separadores ciclônicos se a fase contínua é um gás ou vapor, o dispositivo é denominado ciclone, se a fase contínua for um líquido o mesmo é denominado hidrociclone, entretanto, o princípio de funcionamento e as principais características de ambos são muito semelhantes (RAPOSO, 2008).

A separação ciclônica se baseia na geração de força centrífuga. Atua semelhante a separadores gravitacionais. No entanto, a intensidade é dezenas de vezes maior, promovendo a separação de fluidos ou fluidos/sólidos imiscíveis e de diferentes densidades. Não possuem quaisquer partes móveis e o campo centrífugo é formado pelas condições impostas ao escoamento do fluido que passa pelo equipamento (RAPOSO, 2008).

Svarovsky (2000 *apud* CRUZ, 2008) relata que o hidrociclone compõe-se de uma parte cônica ligada a uma cilíndrica, na qual existe uma entrada tangencial para a suspensão de alimentação (duto de alimentação). Como representado na Figura 3, a parte superior do hidrociclone apresenta um tubo para saída da suspensão diluída (duto do *overflow*) e na parte inferior há um orifício de saída da suspensão concentrada (duto do *underflow*).

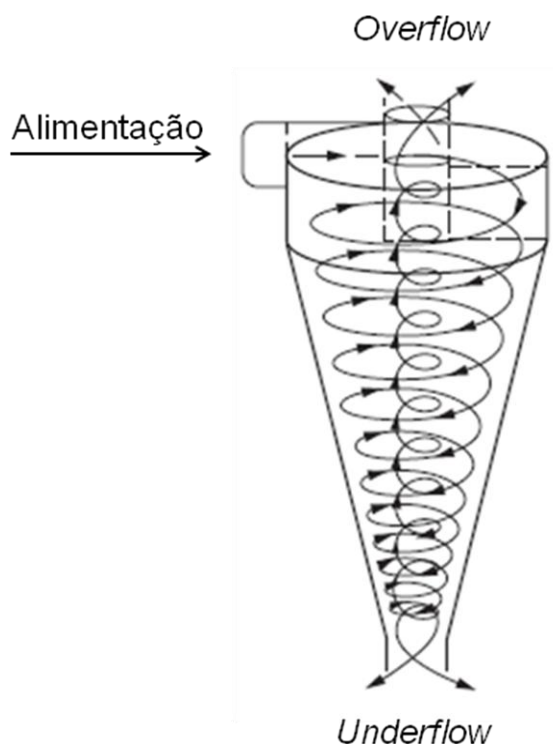


Figura 3. Hidrociclone. Fonte: Adaptado de Tiller *et al.*, 2009.

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, o qual apresenta partículas finas em suspensão (FLINTOFF *et al.*, 1987 *apud* SOCCOL *et al.*, 2005).

O desempenho dos hidrociclones está relacionado a pelo menos quatorze 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, etc. (RAPOSO, 2008), os quais estão indicados na Figura 4.

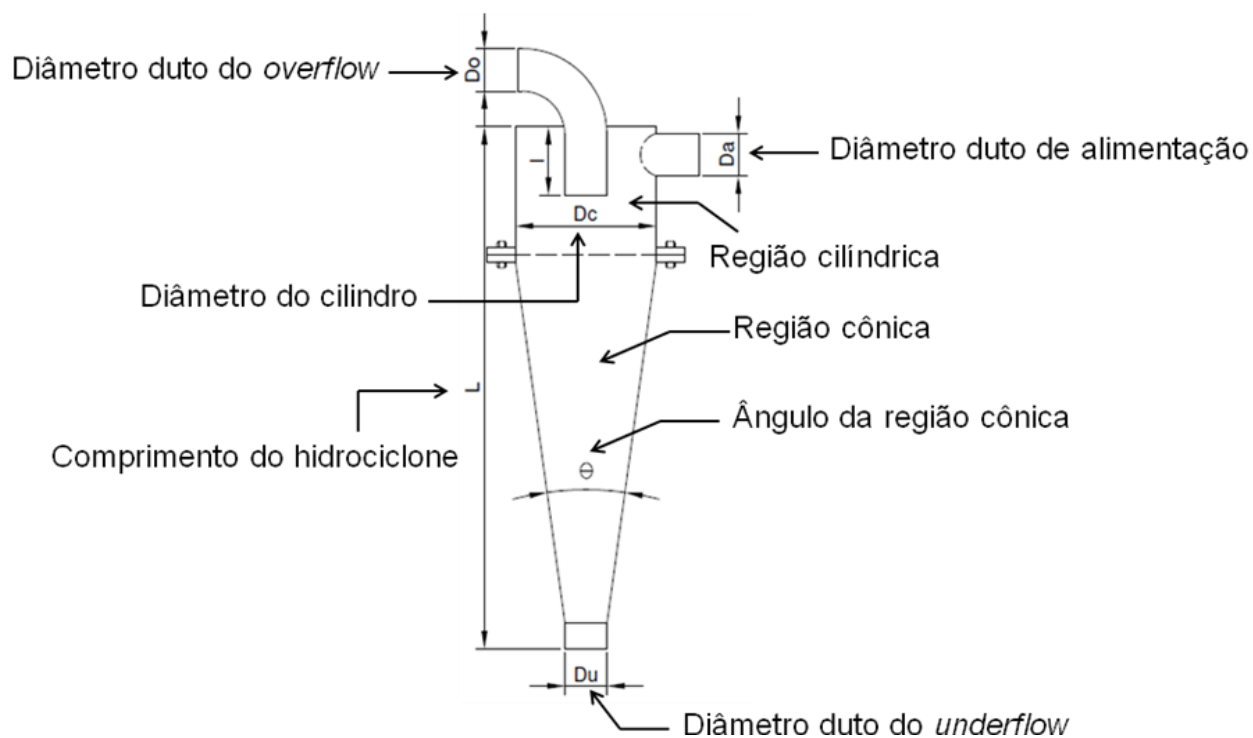


Figura 4. Características construtivas de um hidrociclone. Fonte: Adaptado de Cruz, 2008.

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. Já a área do injetor (AI) determina a velocidade de entrada e, conseqüentemente, a velocidade tangencial, que também varia com o raio da seção cilíndrica. No dimensionamento do hidrociclone é comum usar, para cálculo da área do injetor de um hidrociclone com diâmetro D , a expressão (1) (SAMPAIO *et al.*, 2007):

$$AI = 0,05D^2 \quad (1)$$

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 *et al.*, 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 *et al.*, 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 *et al.*, 2007). As três formas de descarga do *underflow* estão representadas na Figura 5.

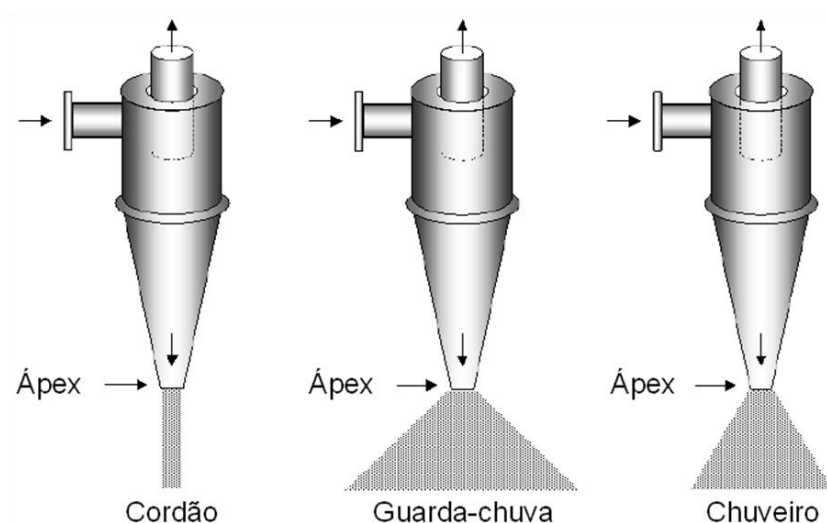


Figura 5. Representação das três formas de descarga do *underflow* de um hidrociclone. Fonte: Sampaio *et al.*, 2007.

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 (SAMPAIO *et al.*, 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). Enquanto a eficiência total do hidrociclone é dada pela razão entre a massa total de sólidos coletados no concentrado (*underflow*) e a massa total de sólidos coletados na alimentação, a eficiência total reduzida admite apenas aquelas coletadas no *underflow* pelo efeito do campo centrífugo (SVAROVSKY, 2000 *apud* CRUZ, 2008).

A razão de líquido relaciona a vazão volumétrica do fluido que sai na corrente do *underflow* e a que entra na corrente de alimentação (CRUZ, 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).

Um dos problemas fundamentais para a purificação do óleo produzido, utilizando hidrociclones, é a remoção de partículas de água nele dispersas, uma vez que ocorre a ruptura das gotículas de água, prejudicando a separação, pois gotículas menores apresentam menores velocidades de migração no campo centrífugo. Essa ruptura é decorrente das elevadas tensões cisalhantes presentes na corrente da fase contínua (óleo), a qual está relacionada à viscosidade que é maior no óleo do que na água nele dispersa. Para separação de sólidos não há qualquer preocupação com a eventual ruptura das partículas, pois mesmo as altas tensões cisalhantes no escoamento altamente turbulento não são capazes de provocar este fenômeno (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 μm , operação de desaguamento (SAMPAIO *et al.*, 2007).

O trabalho apresentado por Soccol e colaboradores (2005) teve por objetivo avaliar a capacidade de um hidrociclone tipo Rietema, com 50 mm de diâmetro, em reter areia suspensa na água de irrigação.

Em Carvalho e Medronho (2005), hidrociclones foram utilizados para separar a barita do fluido de perfuração de modo a gerar duas correntes com densidades médias diferentes: a primeira com maior teor de barita e, portanto, mais densa, para injeção na coluna de perfuração e a segunda, menos densa, para injeção na base do *riser*. Sendo este um tubo geralmente construído de aço, onde a coluna de perfuração passa em seu interior, de modo que o retorno do fluido de perfuração ocorre no espaço anular existente entre o *riser* e a coluna de perfuração (TSUKADA *et al.*, 2007).

No trabalho desenvolvido por Cruz (2008) buscou-se determinar a perda de carga e avaliar o desempenho de um hidrociclone de geometria “Rietema” como pré-filtro de partículas sólidas em sistemas de irrigação, o qual se mostrou eficiente para remoção de partículas de areia, assim prevenindo entupimentos por partículas sólidas.

Mailapalli e colaboradores (2007) avaliaram o desempenho de um filtro hidrociclone de 20 cm pelo estudo da variação de vazão, queda de pressão, concentração na alimentação e eficiência de filtração com o tempo de operação do filtro. O filtro foi testado com água limpa para determinar a queda de pressão e depois foi testado com quatro concentrações de suspensão do solo, apresentando-se ineficiente para filtrar pequenas partículas, como argila. A eficiência inicial de remoção para altas concentrações foi maior quando comparada às obtidas para baixas concentrações, mas as eficiências finais são independentes da concentração da suspensão de sólidos.

A utilização de areia nova nas indústrias de fundição tem custos elevados. Assim, busca-se por novos processos de reciclagem dessa areia. Para tanto, a White Martins-Guifa (WM-GUIFA, 2004) em parceria com a fundição Sideral desenvolveram a tecnologia WM-Guifa que utiliza um hidrociclone mais peneira para a recuperação de areias provenientes do processo CO₂ silicato de sódio e outros processos alcalinos, propondo obter uma drástica redução no consumo de areias novas e nos descartes realizados. Devido à alta eficiência do equipamento de lavagem obtiveram-se reduções de até 85 % no teor de sódio residual da areia, o qual não poderia ser eliminado através de queima por ser inorgânico, nem pelo processo mecânico.

2.3. *Spray Dryer*

O termo secagem aplica-se à transferência de um líquido que está em um sólido molhado para uma fase gasosa não saturada (FOUST *et al.*, 1982).

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 *et al.*, 2007).

Esse tipo de secagem teve seus primeiros passos na metade do século 18, quando foi patenteada a primeira operação de secagem de ovos (1865). Porém, o início de sua utilização como processamento a nível industrial data da década de 20. Os primeiros produtos a que se tem notícia como obtidos em larga escala com a secagem por nebulização foram o leite e o sabão em pó. Tendo como grande diferencial a possibilidade de obtenção dos produtos diretamente na forma de pó, elimina as etapas posteriores de moagem que são típicas de outros equipamentos de secagem (ROSA *et al.*, 2006).

A partir de então, seu uso disseminou-se pela indústria de processos em geral, sendo hoje, especialmente aplicado para a secagem em larga escala de produtos das linhas alimentícia e farmacêutica. Sua versatilidade operacional permite desde escalas micro-laboratorial da ordem de mililitros por hora até dezenas de toneladas por hora. Além disto, 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 *et al.*, 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).

O processo de secagem por atomização consiste em três etapas:

- Atomização do produto líquido dentro de uma câmara;
- Mistura *spray*-ar e evaporação da umidade devido a corrente de ar quente;
- Separação do produto seco do ar de saída (FILKOVÁ *et al.*, 2007).

Cada etapa é realizada de acordo com o desenho e operação do secador e, em conjunto com as propriedades físicas e químicas da alimentação, determinam as características do produto final (FILKOVÁ *et al.*, 2007).

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 de tamanho das gotas e a sua trajetória e a velocidade. O desenho da câmara, também é influenciado pela escolha do atomizador. O tamanho da gota estabelece a superfície de transferência de calor disponível e, portanto, a taxa de secagem (FILKOVÁ *et al.*, 2007).

A Figura 6 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 secadas, 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. A câmara de secagem pode operar em contracorrente com o fluxo de ar e o fluxo do produto ou ter uma configuração complicada de fluxos. 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).

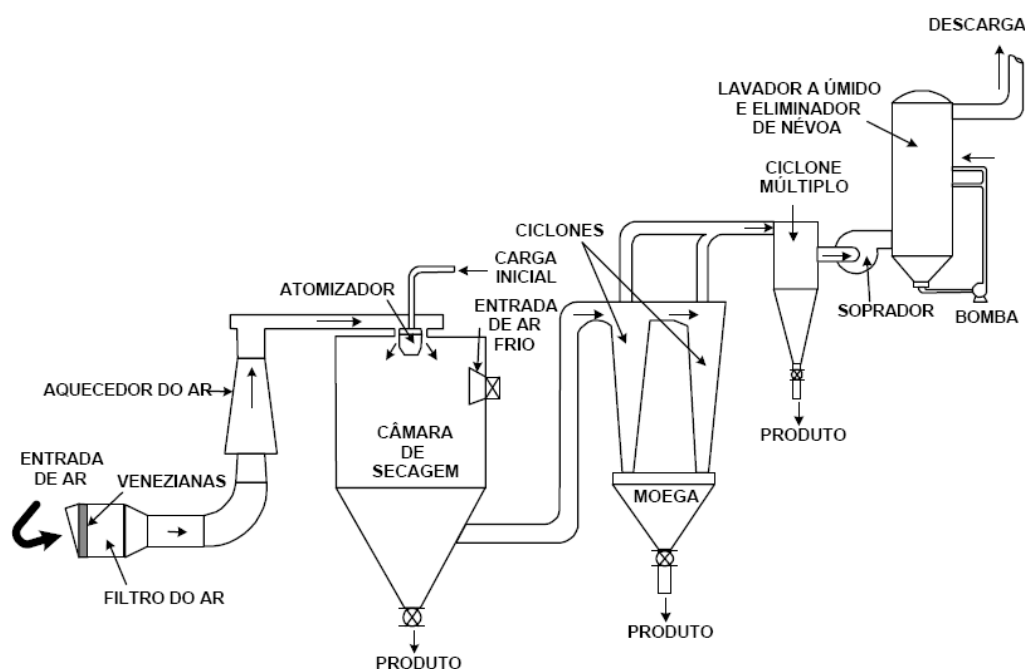


Figura 6. Instalação de um sistema de secagem a pulverização típico. Fonte: Foust *et al.*, 1982.

Em relação ao sentido de movimentação dos materiais no interior do *spray dryer*, os modos possíveis são o co-corrente, contracorrente e misto (ROSA *et al.*, 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 7(a) ou Figura 7(d) (ROSA *et al.*, 2006).

No sentido de movimentação contracorrente o material líquido e o ar de secagem têm sentidos de escoamento opostos dentro da câmara. Na Figura 7(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 *et al.*, 2006).

No sentido de movimentação misto, Figura 7(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 *et al.*, 2006).

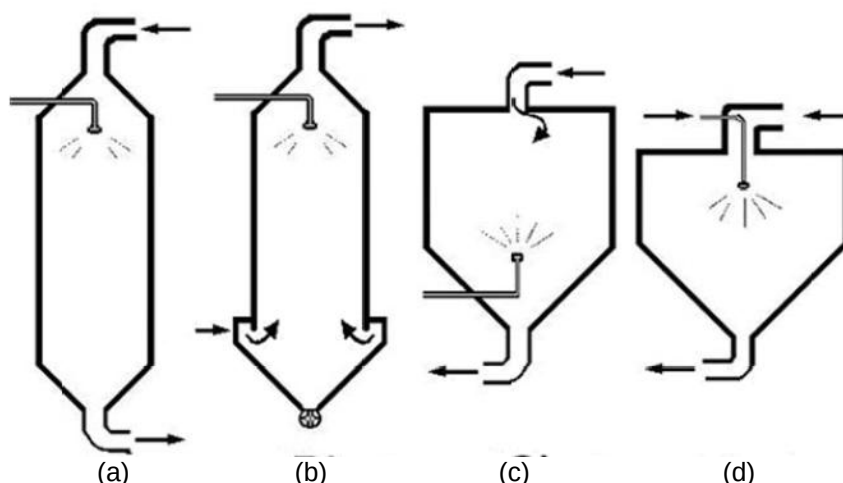


Figura 7. Modos de operação em *spray dryer*. Fonte: Rosa *et al.*, 2006.

O conjunto que compõe um equipamento do tipo *spray dryer* padrão é constituído de (ROSA *et al.*, 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 8, 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).

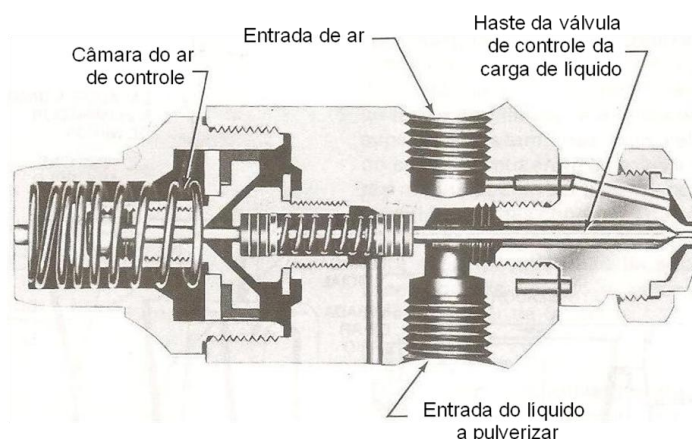


Figura 8. Bocal atomizador a dois fluidos. Fonte: Foust *et al.*, 1982.

Os bocais injetores a um só fluido e alta pressão, Figura 9, 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).

Não só os bocais pneumáticos, mas também os que operam a pressão exigem que o fluido a ser pulverizado passe através de passagens estreitas. Por isso, quaisquer partículas, cristais ou outros sólidos, suspensas no fluido entupirão o bocal. Além do mais, qualquer material duro, mesmo muito fino, provocará a erosão do bico do bocal, concorrendo com isto para atomização menos eficiente e mais desigual. Estas

são as razões que exigem seja completamente homogêneo o material injetado nos bocais. Quando a carga é formada pela mistura de diversos componentes, a filtração deve ser suficiente para eliminar quaisquer partículas. Para garantia, instalam-se usualmente telas muito finas na linha de carga, antes do bocal pulverizador, e até no próprio bocal (FOUST *et al.*, 1982).

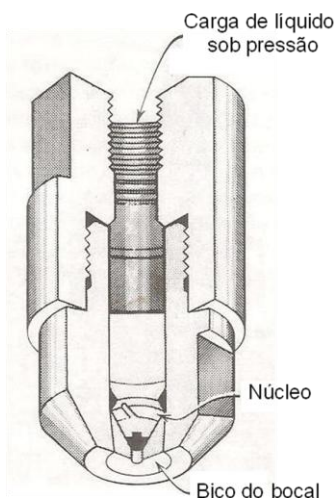


Figura 9. Bocal de pressão a um só fluido. Fonte: Foust *et al.*, 1982.

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 10 encontra-se os discos de atomizadores a disco centrífugo. No atomizador, a carga líquida é lançada sobre um disco que gira a 6.000 rpm – 20.000 rpm. 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 10(a) é uma roda com chicanas retas, usada em várias aplicações de capacidades médias ou baixas. Já a Figura 10(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).

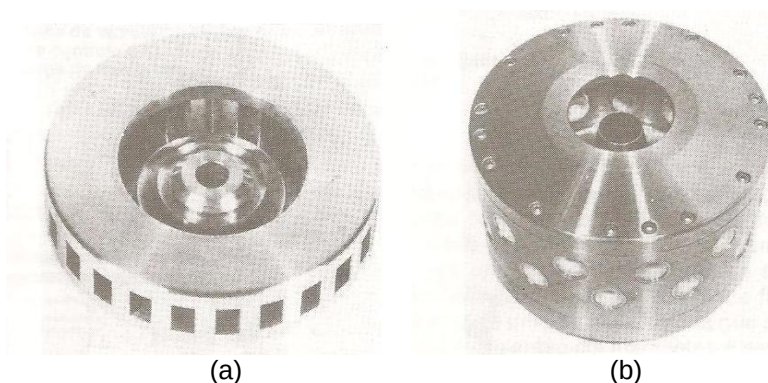


Figura 10. Discos atomizadores. Fonte: Foust *et al.*, 1982.

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 *et al.*, 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 da 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).

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).

Segundo Rosa e colaboradores (2006), o secador por nebulização é um equipamento consagrado na secagem de alimentos devido a baixa degradação/alteração de nutrientes, aroma, sabor, cor e etc., alta produtividade e capacidade, efetivo controle das variáveis, alta eficiência energética, produção de materiais diretamente na forma de pó, com forma, tamanho e densidades controlados pelas condições de processo. Foust e colaboradores (1982) também relatam como vantagem a curta exposição dos produtos aos gases quentes, ao mesmo tempo em que a evaporação do líquido das gotículas mantém a temperatura do produto baixa, até em presença de gases muito quentes. No entanto, também sofrem algumas limitações, tais como os elevados custos de instalação (FILKOVÁ *et al.*, 2007).

Exemplos de produtos secos por pulverização em escala industrial incluem os seguintes (FILKOVÁ *et al.*, 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.

Anselmo e colaboradores (2006) relatam que para a produção de frutas em pó, torna-se necessário o uso de formulações que contenham material de parede que evitem a caramelização dos açúcares que existem nas polpas das frutas. Assim, durante o processo de secagem por atomização o material de parede envolve as partículas sólidas formando uma microcápsula. Mediante este processo, se consegue secar os sólidos e sólidos solúveis, com qualidade e com a preservação das características essenciais.

O trabalho desenvolvido por Anselmo e colaboradores (2006) teve por objetivo determinar a higroscopicidade do cajá em pó microencapsulado com 10 % de maltodextrina e 5 % de amido modificado, obtido por meio de secagem por atomização, utilizando um mini *spray dryer* modelo MSD 1.0 da Labmaq do Brasil.

Lannes e Medeiros (2003) formularam produtos tipo achocolatado, com substituição do cacau em pó pelo cupuaçu, normal com e sem adição de cálcio e dietético, processando-os por *spray dryer* para promover instantaneização. Assim, obtiveram rendimentos de processo acima de 20 % e instantaneização completa do produto.

Oi (2012) apresenta 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-se como resposta a massa e o teor de água do produto. Essas variáveis tiveram dois níveis de variação,

correspondendo à realização de oito ensaios. 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.

Esteves (2006) realizou testes de secagem de extrato de café por *spray dryer* com atomização por disco rotativo e fluxo co-corrente variando-se a temperatura do ar de entrada (140 °C – 170 °C) e rotação do disco atomizador (27.000 rpm – 33.000 rpm). A análise de tamanho de partícula mostrou tendência de partículas maiores (26 µm – 36 µm) quanto menor a temperatura de secagem. Notou-se a influência tanto da temperatura quanto da rotação do disco atomizador na análise da atividade da água.

O objetivo do trabalho desenvolvido por Santos e colaboradores (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 % e 2 % (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.

2.4. Fluidos de Perfuração de Poços de Petróleo

A perfuração de um poço de petróleo, em terra ou no mar (*offshore*), é um trabalho contínuo e que só se conclui ao ser atingida a profundidade final programada pelos estudos geológicos. A perfuração é feita utilizando-se uma estrutura metálica, torre ou mastro, de 30 a 40 metros de altura, bem como de seus equipamentos auxiliares, tais como: bombas de lama; colunas de tubos e comandos; tanques de lama, de diesel, de cimento, etc. (CORRÊA, 2003).

A fim de evitar a entrada de fluidos das formações, desmoronamentos e para trazer o material perfurado (cascalho) do fundo do poço para a superfície, são utilizados fluidos especiais, chamados, vulgarmente, de lama de perfuração (CORRÊA, 2003).

Segundo Corrêa (2003), os fluidos de perfuração são aqueles utilizados para auxiliar a perfuração dos poços e precisam ter características muito especiais para que atinjam suas finalidades, sendo estas características:

- Refrigerar as brocas de perfuração;
- Ter uma viscosidade suficiente para arrastar os cascalhos formados no fundo do poço para a superfície;
- 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 em que a perfuração prossegue;
- Não penetrar através de seu filtrado (o líquido que a lama perde entre o poço e as formações) nas formações que estejam sendo perfuradas.

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).

A definição de um fluido à base água considera principalmente a natureza da água e os aditivos químicos empregados no preparo dos fluidos. A proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provoca sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Consequentemente, a concentração é o

principal fator a considerar no controle das suas propriedades. No entanto, propriedades físicas importantes como a densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis, os parâmetros de filtração e o teor de sólidos são frequentemente medidas nas sondas. Já as propriedades químicas determinadas com maior frequência nos laboratórios das sondas são o pH, os teores de cloretos e de bentonita e a alcalinidade (THOMAS *et al.*, 2001).

Os sólidos dispersos no meio aquoso podem ser ativos ou inertes. Os sólidos ativos são materiais argilosos, cuja função principal é viscosificar o fluido. A argila mais usada é a bentonita e em menor escala a atapulgita. 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. Outros adensantes comercializados são a calcita e a hematita. Os sólidos inertes oriundos das rochas perfuradas são areia, silte e calcário fino (THOMAS *et al.*, 2001).

Dentre os fluidos base água destacam-se os constituídos por uma dispersão de água (fase contínua) e argila (fase dispersa) que são denominados de fluidos hidroargilosos. Sendo utilizados tanto em perfurações terrestres (*onshore*) quanto marítimas (*offshore*) (AMORIM, 2003).

Além da bentonita que funciona como viscosificante, o fluido base água pode ser composto por (RABE, 2003; THOMAS *et al.*, 2001):

- Polímeros, para gerar elevadas viscosidades, desflocular ou reduzir filtrado;
- Soda cáustica, a qual funciona como um alcalinizante, controlador de pH e floculante de argilominerais presentes no fluido;
- Amido, que em função do tamanho de suas partículas, minimiza a penetração do fluido na formação;
- Cloretos e hidróxidos à base de sódio, cálcio e potássio, utilizados como inibidores químicos e floculantes;
- Barita e hematita, por possuírem elevada densidade dos grãos, são utilizadas como densificantes;

- Surfactantes para emulsificar e reduzir a tensão superficial;
- Removedores de cálcio e magnésio, como carbonato e bicarbonato de sódio;
- Bactericidas, como paraformaldeído, compostos organoclorados, soda cáustica e cal.

Os fluidos de perfuração são à base de óleo quando a fase contínua ou dispersante é constituída por uma fase óleo, geralmente composta de hidrocarbonetos líquidos (THOMAS *et al.*, 2001). 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 *et al.*, 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 *et al.*, 2009).

Nos fluidos base óleo, pequenas gotículas de água ou de solução aquosa constituem a fase descontínua. Alguns sólidos coloidais, de natureza inorgânica e/ou orgânica, podem compor a fase dispersa. Os fluidos podem ser emulsões água/óleo propriamente dita (teor de água < 10 %) ou emulsão inversa (teor de água de 10 % a 45 %) (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, na qual 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 carregamento dos sólidos, uma vez que ela apresenta alta viscosidade (THOMAS *et al.*, 2001).

Em resumo, o uso de gás como fluido de perfuração é limitado a áreas onde as formações são praticamente impermeáveis como o basalto ou o diabásio e as misturas gás/líquido, utilizadas em formações capazes de produzir água em taxas elevadas (RABE, 2003; THOMAS *et al.*, 2001).

Assim, os principais fatores que determinam a escolha do fluido de perfuração são (RABE, 2003):

- 1 - os tipos de formações a serem perfuradas;
- 2 - a faixa de temperatura, resistência, permeabilidade e poro-pressão da formação;
- 3 - tipo de avaliação das formações;
- 4 - qualidade da água;
- 5 - considerações ecológicas e ambientais.

Os fluidos também podem ser classificados com relação ao seu conteúdo em sólidos, como de alto e baixo teor em 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 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).

O comportamento do fluxo de um fluido é definido pelos parâmetros reológicos. Para isto considera-se que o fluido segue um modelo reológico, cujos parâmetros vão influir diretamente no cálculo de perdas de carga na tubulação e velocidade de transportes dos cascalhos (THOMAS *et al.*, 2001).

Tendo em vista que alguns tipos de argilas dos depósitos da Paraíba não se enquadram nos parâmetros de viscosidade e volume de filtrado exigidos pela Petrobras, Amorim e colaboradores (2008) desenvolveram compostos bentonita/polímeros para uso em fluidos de perfuração à base de água. Obteve-se assim, uma mistura com melhores propriedades reológicas.

Campos (2007) estudou composições das argilas bentoníticas disponíveis nos jazimentos de Boa Vista – PB visando potencializar a utilização das argilas de qualidade inferior em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Estudou as propriedades de viscosidades aparente (VA) e plástica (VP) e o volume de filtrado (VF) das dispersões preparadas com composições das argilas Bofe, Chocolate e Verde-Lodo. Os resultados possibilitaram, através do delineamento de misturas, uma gama de composições que tornam viáveis a obtenção de fluidos com propriedades satisfatórias.

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 (2005) desenvolveu uma sistemática de estudo para a purificação das argilas bentoníticas através de sedimentação seletiva com posterior organofilização a fim de obter argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo.

Sousa (2010) estudou a organofilização de três argilas, sendo suas composições introduzidas em formulações de fluidos base parafina, éster e óleo diesel, objetivando-se a avaliação do desempenho desses fluidos quanto as diversas propriedades reológicas.

2.5. Planejamento Experimental

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos e tem por objetivos determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados, atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados, atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados, atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontroláveis (BUTTON, 2005).

Um planejamento adequado permite o aprimoramento de processos, a redução da variabilidade de resultados e a redução de tempos de análise e dos custos envolvidos (BUTTON, 2005).

2.5.1. Delineamento de Misturas

Em experimentos com misturas, os fatores são componentes ou ingredientes de uma mistura, e conseqüentemente, seus níveis não são independentes como acontece com os planejamentos fatoriais (MONTGOMERY, 2001). Por exemplo, se $x_1, x_2, \dots, x_q$ denota a proporção dos q componentes de uma mistura, então

$$0 \leq x_i \leq 1 \quad i = 1, 2, \dots, q \text{ e } x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (2)$$

Essas restrições são ilustradas graficamente na Figura 11 para (a) $q = 2$ e (b) $q = 3$ componentes. Para dois componentes, o fator do espaço inclui todos os valores dos dois componentes que se encontram sobre o segmento de linha $x_1 + x_2 = 1$, com cada componente sendo delimitado por 0 e 1 (MONTGOMERY, 2001). No caso de misturas de três componentes a Equação 2 torna-se $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Geometricamente, corresponde a um triângulo equilátero inscrito no cubo, Figura 11(b). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo, onde os vértices correspondem aos componentes puros, os lados às misturas binárias e os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes (CAMPOS, 2007).

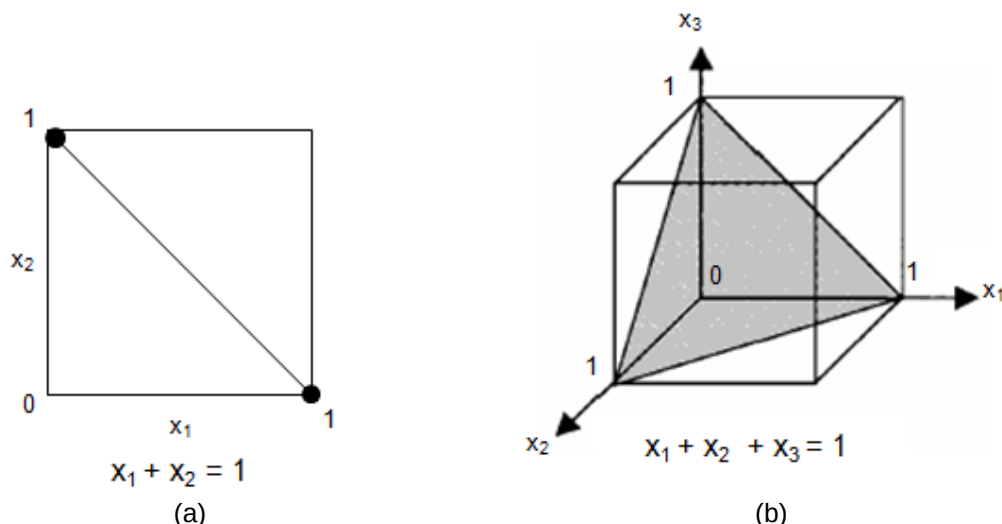


Figura 11. Espaço experimental para mistura com (a) $q = 2$ componentes e (b) $q = 3$ componentes.
Fonte: Adaptado de Montgomery, 2001.

A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada por uma superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como se observa na Figura 12(a). Representando essa superfície por suas curvas de nível seria obtido o diagrama triangular da Figura 12(b) (CAMPOS, 2007).

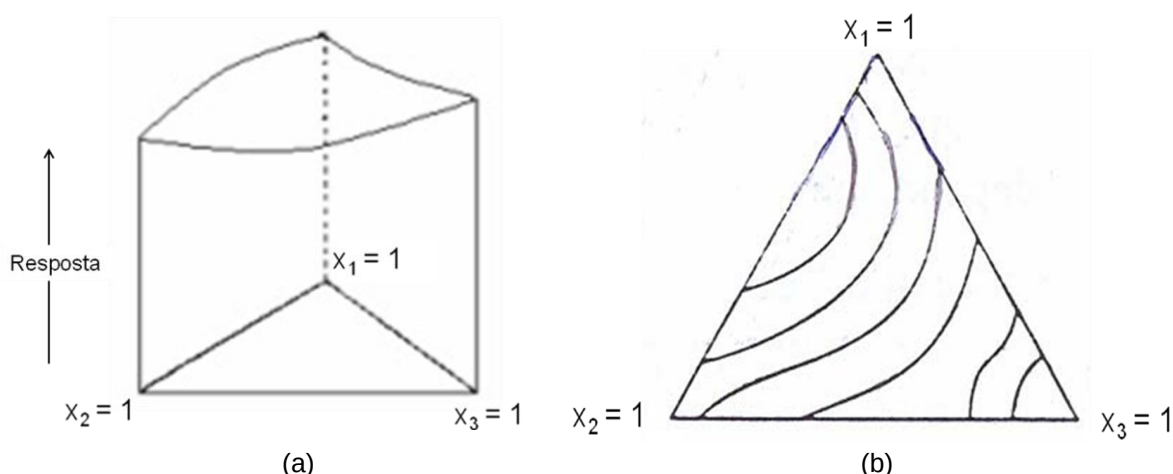


Figura 12. (a) Superfície de resposta para todas as possíveis misturas dos componentes 1, 2 e 3. (b) Curvas de nível dessa superfície de resposta. Fonte: Montgomery, 1997 *apud* Campos, 2007.

Foi demonstrado que, se o número de componentes na mistura é q , o espaço de fator disponível torna-se uma figura simples com $(q - 1)$ dimensões (por exemplo, um triângulo para $q = 3$, um tetraedro para $q = 4$) (MONTGOMERY, 1997 *apud* CAMPOS, 2007).

O número e a localização das composições selecionadas no espaço em que se representam as composições são definidos por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecido como arranjo simplex $\{q, m\}$, onde, q é o número de componentes e m é o parâmetro de espaçamento no arranjo (CAMPOS, 2007).

Um planejamento simplex $\{q, m\}$ consiste de pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, em que as proporções de cada componente são tomadas a $m + 1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad \text{onde } i = 1, 2, \dots, q \quad (3)$$

e todas as possíveis combinações (misturas) são formadas usando as proporções dos componentes da Equação (3) (MONTGOMERY, 2001). Como exemplo, tome $q = 3$ e

$m = 2$. Então, $x_i = 0, \frac{1}{2}, 1$ $i = 1, 2, 3$ e o simplex consiste de seis pontos:

$(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (MONTGOMERY, 2001), os quais estão representados na Figura 13(a).

Uma alternativa da rede simplex é o simplex com pontos no centróide Figura 13(b). Nesse, existirão além de $2^q - 1$ pontos, os pontos do centróide $\left(\frac{1}{q}\right)$ (MONTGOMERY, 2001).

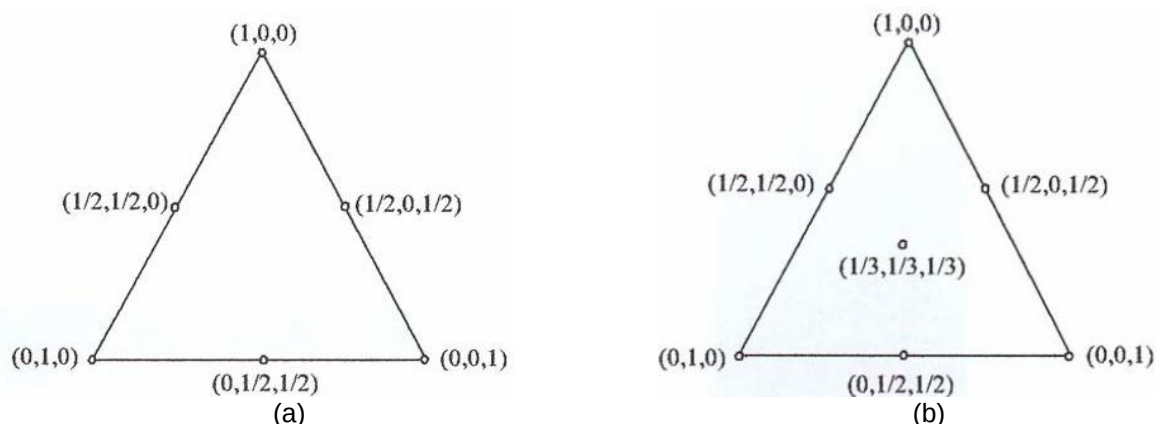


Figura 13. (a) Arranjo simplex para três componentes, (b) Arranjo simplex para três componentes com ponto no centróide. Fonte: Cornell, 1990 *apud* Campos, 2007.

2.5.2. Metodologia de Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta (ou RSM, *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais (BARROS NETO *et al.*, 2010). É uma coleção de técnicas matemáticas e estatísticas para modelagem e análise de problemas nos quais a resposta de interesse é influenciada por diversas variáveis e o objetivo é otimizar essa resposta (MONTGOMERY, 2001). Tem duas etapas distintas:

Modelagem – ajustam-se modelos simples (lineares ou quadráticos) as respostas obtidas.

Deslocamento – se dá ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada. Essas

etapas são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada (BARROS NETO *et al.*, 2010).

2.5.3. Modelos de Regressão

Na maioria dos problemas de RSM, a forma da relação entre a resposta e as variáveis independentes é desconhecida. Assim, a primeira etapa na RSM é encontrar uma aproximação adequada para a relação verdadeira entre resposta e as variáveis independentes. Geralmente, emprega-se um polinômio de baixo grau em alguma região das variáveis independentes. Se a resposta for bem modelada por uma função linear dessas variáveis, então a função de aproximação será o modelo de primeira ordem (MONTGOMERY, 2001), Equação (4):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (4)$$

De maneira análoga, têm-se os modelos de segunda, Equação (5), e terceira ordens, Equação (6):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i < j < k}^k \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \varepsilon \quad (6)$$

Após a coleta de n observações, os parâmetros desconhecidos são estimados pelo método dos mínimos quadrados (MONTGOMERY, 2001).

2.5.4. Vantagens da Utilização de Planejamento Experimental

Dentre os benefícios da utilização das técnicas estatísticas de planejamento experimental pode-se citar:

- Redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação;

- Estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos;
- Determinação da confiabilidade dos resultados;
- Realização da pesquisa em etapas, em um processo iterativo de acréscimo de novos ensaios;
- Seleção das variáveis que influem em um processo com número reduzido de ensaios;
- Representação do processo estudado através de expressões matemáticas;
- Elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos (BUTTON, 2005).

Uma desvantagem do arranjo simplex $\{q, m\}$ acontece quando q é grande e $m > 2$, pois o número de pontos experimentais pode se tornar excessivo (CAMPOS, 2007).

Foi apresentado nesta revisão bibliográfica um resumo sobre: as argilas bentoníticas, suas características gerais e utilização; hidrociclone, seu modo de funcionamento, variáveis que influenciam no produto obtido por este método de separação, os modos de descarga do *underflow* e aplicação; *spray dryer*, as etapas em que consiste o processo de secagem, os tipos de atomizadores e as aplicações industriais de tal processo; fluidos de perfuração de poços de petróleo, sua classificação, características e funções; planejamento experimental, com considerações especificamente sobre delineamento de misturas, superfícies de respostas e modelos de regressão.

Capítulo 3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

Utilizaram-se cinco amostras de bentonitas policatiônicas provenientes da Mina Juá II, Boa Vista – Paraíba, Figura 14, denominadas de Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida, gentilmente cedidas pela Bentonit União Nordeste (BUN). Utilizou-se também o aditivo primário carbonato de sódio (Na_2CO_3), cedido pela BUN.

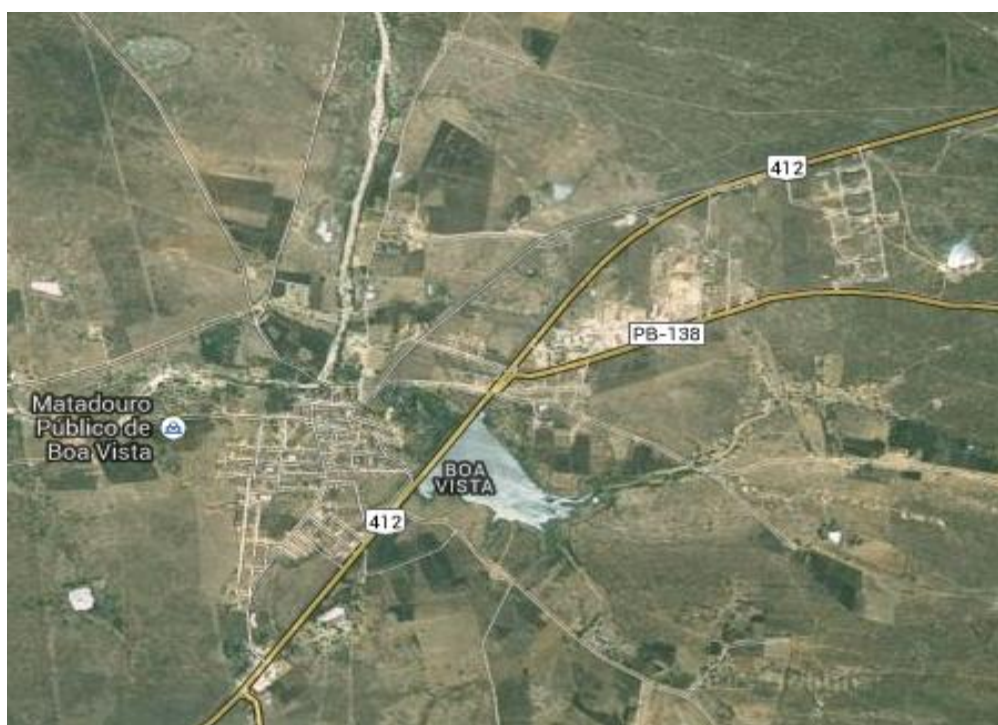


Figura 14. Localização de Boa Vista – PB. Fonte: <<https://maps.google.com.br/>>. Acesso em 06/01/2014.

As argilas estão codificadas, sendo: B = Bofe; C = Chocolate; V = Verde-Lodo; H = Chocobofe; S = Sortida.

3.2. Métodos

A metodologia utilizada no presente trabalho consistiu nas etapas descritas a seguir e apresentadas no esquema da Figura 15.

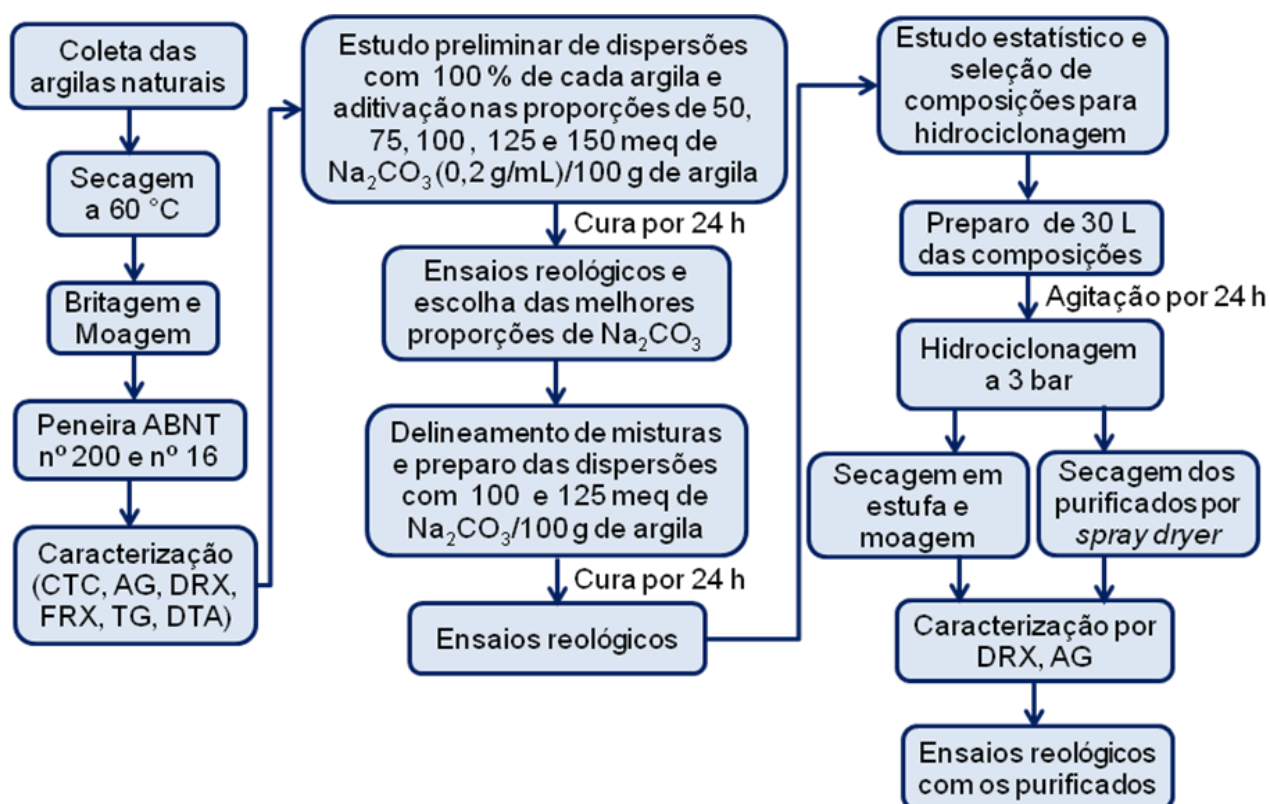


Figura 15. Esquema das etapas desenvolvidas no trabalho.

3.2.1. Tratamento e Preparação das Argilas para Ensaios de Laboratório

As amostras foram secas em estufa a 60 °C por cerca de 3 dias. Em seguida foram trituradas em britador de mandíbulas e moídas em moinho de discos da marca Marconi, modelo MA 700.

O peneiramento foi realizado em peneiras ABNT nº 200 (0,075 mm) e nº 16 (1,18 mm) de forma a obter amostras para as análises de caracterização, para um estudo reológico preliminar e para o processo de hidrociclonagem, respectivamente.

3.2.2. Ensaios de caracterização

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

3.2.2.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

As CTC's das amostras foram determinadas através do método de adsorção de azul de metileno, descrito em Chen e colaboradores (1974).

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

3.2.2.2. Análise Granulométrica por Difração à Laser

A análise granulométrica por difração à laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de

difração à laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas (FERREIRA, 2005).

É uma técnica de fácil operação, apresenta rapidez de análise e ampla faixa de tamanhos, constituindo-se em uma técnica popular para caracterizar distribuições de tamanho de partículas, dispersas tanto em meio líquido quanto em forma de pó seco. (INSTRUTÉCNICA, 2009).

As dispersões foram agitadas em agitador Marconi, modelo MA147 a velocidade de 20.000 rpm por 5 min. Em seguida, foram colocadas em um equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido até atingir a concentração de 180 unidades de difração/área de incidência.

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

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

A fluorescência de raios X é uma técnica analítica multielementar usada para obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar das amostras. Esta metodologia está baseada na produção e detecção de raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, raios X ou gama com energias apropriadas (CUNHA; SILVA, 2002).

A análise química por fluorescência de raios X foi realizada em modo quali-quantitativo em espectrômetro modelo FRX 1800 da Shimadzu, no qual os raios X são gerados por meio de tubo com alvo de Rh.

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

3.2.2.4. 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).

As análises por difração de raios X das amostras de argilas bentoníticas foram realizadas em difratômetro de raios XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi $K\alpha$ do Cu, 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.

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

Na termogravimetria, a massa da amostra (m), é continuamente registrada como função da temperatura (T) ou tempo (t). 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 registra-se a diferença entre a temperatura da referência (T_r) e a da amostra (T_a), ou seja $T_r - T_a = \Delta T$, em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ($dT/dt = \text{cte}$) (IONASHIRO, 2004). Assim, indicam-se as temperaturas em que ocorrem transformações endo e exotérmicas (FERREIRA, 2005).

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, a qual 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 a temperatura de 1000 °C, sendo a taxa de aquecimento de 12,5 °C/min e o padrão o óxido de alumínio (Al_2O_3).

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

3.2.3. Preparo das Dispersões

A metodologia para preparo dos fluidos seguiu o padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011), segundo o qual 24,3 g de argila seca deve ser adicionada a 500 mL de água destilada, agitadas por 20 minutos a 20.000 rpm. Para tanto utilizou-se o agitador da marca Marconi, modelo MA147.

A água destilada foi previamente aquecida a 80 °C (FERREIRA *et al.*, 2013) para facilitar a troca catiônica.

Após os primeiros 5 minutos de agitação, as dispersões foram aditivadas em diversas proporções de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, sendo a concentração do carbonato de sódio de 0,2 g/mL.

As dispersões permaneceram em recipiente fechado, a temperatura ambiente por apenas 24 horas, pois, por se tratar de um processo industrial, este tem que ser viável em termos de tempo e custo.

3.2.4. Estudo Reológico

O estudo reológico das dispersões das argilas e de suas misturas 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 da marca Fann.

Pela norma, após 24 horas de repouso, as dispersões foram agitadas por mais 5 minutos a 20.000 rpm. Imediatamente transferidas para o recipiente do viscosímetro, em que foi verificada a deflexão a 600 rpm após 2 minutos. Mudou-se para 300 rpm, sendo a leitura realizada após 15 segundos. Assim, os valores para VA e VP foram calculados como sendo:

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (cP) \quad (7)$$

$$VP = (L_{600} - L_{300}) \quad (cP) \quad (8)$$

Sendo L_{600} e L_{300} as leituras no viscosímetro a 600 rpm e a 300 rpm, 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 15 cP e 4 cP, respectivamente.

O ensaio de VF foi realizado em filtro prensa, contendo uma folha de papel de filtro Whatman nº 50. O filtrado foi recolhido durante o período de 30 minutos, após a aplicação de uma pressão de 690 ± 35 kPa (100 ± 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 18 mL.

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

3.2.5. Delineamento de Misturas

A mistura de argilas tem por finalidade combinar suas propriedades de modo a obter-se um fluido que atenda às exigências da Petrobras para fluidos de perfuração de poços de petróleo. Assim, as combinações foram formuladas com as argilas Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida, empregando-se a metodologia de modelagem de misturas com planejamento em rede simplex centróide, aumentado com pontos interiores, totalizando trinta e seis pontos ou composições.

As combinações encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Composições do planejamento em rede simplex centróide, aumentado

Proporções das argilas (%)				
Bofe	Chocolate	Verde-Lodo	Chocobofo	Sortida
100,0	0,0	0,0	0,0	0,0
0,0	100,0	0,0	0,0	0,0
0,0	0,0	100,0	0,0	0,0
0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
0,0	0,0	0,0	0,0	100,0
50,0	50,0	0,0	0,0	0,0
50,0	0,0	50,0	0,0	0,0
50,0	0,0	0,0	50,0	0,0
50,0	0,0	0,0	0,0	50,0
0,0	50,0	50,0	0,0	0,0
0,0	50,0	0,0	50,0	0,0
0,0	50,0	0,0	0,0	50,0
0,0	0,0	50,0	50,0	0,0
0,0	0,0	50,0	0,0	50,0
0,0	0,0	0,0	50,0	50,0
33,3	33,3	33,3	0,0	0,0
33,3	33,3	0,0	33,3	0,0
33,3	33,3	0,0	0,0	33,3
33,3	0,0	33,3	33,3	0,0
33,3	0,0	33,3	0,0	33,3
33,3	0,0	0,0	33,3	33,3
0,0	33,3	33,3	33,3	0,0
0,0	33,3	33,3	0,0	33,3
0,0	33,3	0,0	33,3	33,3
0,0	0,0	33,3	33,3	33,3
25,0	25,0	25,0	25,0	0,0
25,0	25,0	25,0	0,0	25,0
25,0	25,0	0,0	25,0	25,0
25,0	0,0	25,0	25,0	25,0
0,0	25,0	25,0	25,0	25,0
20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
60,0	10,0	10,0	10,0	10,0
10,0	60,0	10,0	10,0	10,0
10,0	10,0	60,0	10,0	10,0
10,0	10,0	10,0	60,0	10,0
10,0	10,0	10,0	10,0	60,0

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).

3.2.6. Purificação por Hidrociclonagem

O hidrociclone utilizado é o de modelo RWK 42L da Netzsch AKW. O corpo do hidrociclone apresenta diâmetro externo de 35 mm e interno de 20 mm, sendo composto de três diâmetros de ápex e dois de vórtex com as dimensões 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

Assim, pode assumir qualquer uma das seis possíveis combinações. Quais sejam:

A1 – vórtex de 5 mm e ápex de 4 mm.

A2 – vórtex de 5 mm e ápex de 3 mm.

A3 – vórtex de 5 mm e ápex de 5 mm.

B1 – vórtex de 6 mm e ápex de 4 mm.

B2 – vórtex de 6 mm e ápex de 3 mm.

B3 – vórtex de 6 mm e ápex de 5 mm.

No entanto, no presente trabalho as hidrociclonagens foram realizadas apenas com as configurações A1 e A3. Tais escolhas devem-se a resultados obtidos por Martins (2009) e Figueirêdo (2013).

A dispersão para o processo de hidrociclonagem foi preparada a partir de 4 % em massa de argila seca. Sendo assim, foram adicionados 1200 g de argila a 30 L de água destilada previamente aquecida a 80 °C (FERREIRA *et al.*, 2013).

A dispersão permaneceu em agitação a 2000 rpm por 24 horas em dispersor de 5 kW, Figura 16.



Figura 16. Dispersor de 5 kW. Fonte: Autor.

Ao final da agitação reservou-se 1,3 L da dispersão original, dos quais 0,3 L foi destinado a realizar ensaio de granulometria via úmida e 1 L foi seco em estufa. Então o restante passou para a hidrociclonagem, a qual ocorreu em apenas um ciclo e a uma pressão de 3 bar.

Após o processo de hidrociclonagem, reservou-se 0,3 L do purificado e do rejeito para realização do ensaio de granulometria via úmida. 1 L do rejeito e 3 L do purificado foi seco em estufa. O restante do purificado foi seco por *spray dryer*.

Na Figura 17 está representado o sistema utilizado para a purificação por hidrociclonagem, o qual é composto por:

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

2. Bomba centrífuga de 1 cv de potência – tem como função bombear a dispersão contida no reservatório 1 para o hidrociclone;
3. Manômetro – através do qual ajusta-se a pressão de bombeio e encontra-se na linha de alimentação;
4. Hidrociclone – tem como função a separação de partículas;
5. Reservatório de 50 L – utilizado para comportar a dispersão purificada;
6. Reservatório – utilizado para comportar o rejeito da hidrociclonagem.



Figura 17. Sistema para purificação das misturas através do processo de hidrociclonagem. Fonte: Autor.

Ainda, tem-se os registros R_1 e R_2 através dos quais controla-se a circulação da dispersão entre os reservatórios e a bomba. O registro R_2 deve estar fechado e o R_1 aberto para conduzir o refluxo da dispersão, evitando a sedimentação dos sólidos.

Para condução do processo de hidrociclonagem, direciona-se o fluxo da bomba ao hidrociclone abrindo completamente o registro R_2 e, logo após, fechando gradualmente o registro R_1 até a obtenção da pressão estabelecida para realização do processo de purificação, verificada através do manômetro instalado na linha de alimentação.

O final do processo acontece quando da diminuição abrupta da pressão.

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

3.2.7. Secagem em Estufa

Para a secagem em estufa 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 moídas em moinho de discos da marca Marconi, modelo MA700, com máxima aproximação dos discos, esperando que tal procedimento fosse suficiente para desagregação do material. Em seguida, realizou-se novos estudos reológicos com as amostras purificadas.

3.2.8. Secagem por Spray Dryer

Uma parcela dos purificados obtidos pelo processo de hidrociclonagem foi seca por *spray dryer* LM SD 5.0 da Labmaq do Brasil, submetida a duas condições de injeção de ar comprimido, a primeira de 35 L/min e a segunda condição de 50 L/min de ar comprimido. Controlou-se também a temperatura de saída em 60 °C e a vazão do soprador em 2,9 m³/min.

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, na qual controlou-se a vazão em 5 L/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 18 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 18. *Spray dryer* LM SD 5.0. Fonte: Adaptado de Labmaq, 2013.

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

Os processos de secagem em estufa e por *spray dryer* foram realizados no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB.

Capítulo 4. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos, sendo estes: resultados dos ensaios da capacidade de troca de cátions (CTC), análise granulométrica (AG), composição química por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica e térmica diferencial (TG e DTA) de cada uma das argilas em estudo, estudo dos parâmetros reológicos de dispersões de cada uma das argilas e das formulações obtidas pelo delineamento de misturas, análise das superfícies de resposta e otimização gráfica (intersecção das superfícies de resposta) para obtenção de fluidos com propriedades reológicas próximas das especificações e estudo estatístico.

Da intersecção das superfícies de resposta obtiveram-se as composições das misturas para a etapa de purificação por hidrociclonagem. As amostras obtidas nessa etapa foram caracterizadas por AG e DRX com o objetivo de avaliar a eficiência do processo de purificação.

Os purificados obtidos por hidrociclonagem foram secos em estufa e por *spray dryer*. Em seguida, caracterizados por AG. Destes também se avaliou as propriedades reológicas.

4.1. Capacidade de Troca de Cátions (CTC)

Na Tabela 3 são apresentados os resultados dos ensaios da CTC para as argilas em estudo. Através desta, observou-se que os valores obtidos variaram de 44 meq/100 g de argila seca, para a argila Bofe, a 60 meq/100 g de argila seca, para a argila Verde-Lodo. Assim, pode-se inferir que os resultados obtidos estão de acordo com dados reportados por Souza Santos (1989) para argilas da Paraíba. Estudo das propriedades físico-químicas e de fluxo de fluidos a base de argila bentonítica

realizados por Besq e colaboradores (2003) forneceu valores de CTC entre 40 meq/100 g de argila seca e 85 meq/100 g de argila seca.

Tabela 3. CTC das bentonitas estudadas	
Amostra	CTC (meq/100 g de argila)
Bofe	44
Chocolate	52
Verde-Lodo	60
Chocobofo	48
Sortida	56

Através da capacidade de troca de cátions verifica-se a capacidade de separação das lamelas do argilomineral, inchamento, o que influencia nas propriedades reológicas do fluido hidroargiloso. Assim, quanto maior a CTC, maior a capacidade de separação das lamelas, conseqüentemente, melhores os valores para as propriedades reológicas.

4.2. Análise Granulométrica por Difração à Laser

Nas Figuras 19(a) e 19(b) são apresentados os resultados das análises granulométricas por difração à laser de cada uma das argilas em estudo.

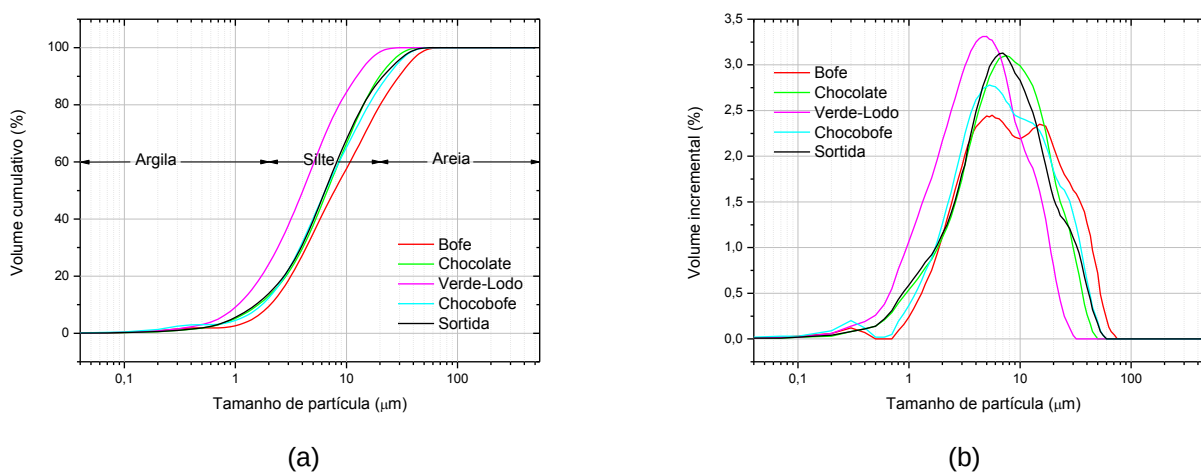


Figura 19. Granulometria das argilas

Através das figuras é possível observar uma distribuição de partículas multimodal para as argilas Bofe e Chocobofe. As demais argilas apresentaram distribuição monomodal. Ainda, é possível observar que para a argila Bofe o diâmetro médio é de 12,24 μm , diâmetro a 50 % de 7,82 μm e que 9,43 % da massa acumulada apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila.

A argila Chocolate apresenta diâmetro médio de 9,04 μm , diâmetro a 50 % de 6,74 μm e 13,12 % da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila.

A argila Verde-Lodo apresenta diâmetro médio de 5,50 μm , diâmetro a 50 % de 4,05 μm e 24,20 % da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila.

A Chocobofe apresenta diâmetro médio de 9,82 μm , diâmetro a 50 % de 6,48 μm e 12,38 % da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila.

Através das curvas da argila Sortida é possível observar um diâmetro médio de 9,26 μm , diâmetro a 50 % de 6,45 μm e que 13,95 % da massa acumulada tem diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila.

A presença de frações com tamanhos superiores a 2 μm , referentes às frações silte e areia, podem ser aglomerados de argila presentes mesmo após a dispersão da amostra.

Valores semelhantes de granulometria foram encontrados em estudos realizados por Figueirêdo (2013) e Martins (2009).

4.3. Composição Química por Fluorescência de Raios X (FRX)

Na Tabela 4, onde são apresentadas as composições químicas das amostras de argilas bentoníticas em estudo, observa-se elevado conteúdo de SiO_2 , o qual é devido a silicatos, como os argilominerais, e a sílica livre, proveniente principalmente de quartzo.

O teor de Al_2O_3 variou de 12,45 % para a argila Bofe a 19,20 % para a argila Chocolate. De acordo com Souza Santos (1989), o alumínio presente está em sua maior parte combinado formando os argilominerais.

Observa-se também 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 Na_2O e K_2O em todas as amostras, podendo ser atribuída aos feldspatos e cátions trocáveis.

O teor de Fe_2O_3 variou de 4,29 % para a argila Bofe à 8,96 % para a Chocobofe. De acordo com Souza Santos (1989), estes teores são provenientes 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 Chocolate apresentou a maior PF, 11,58 %.

Tabela 4. Composição química das argilas bentoníticas

Compostos	Bofe	Chocolate	Verde-Lodo	Chocobofe	Sortida
SiO_2 (%)	71,23	55,61	55,82	62,72	63,57
Al_2O_3 (%)	12,45	19,20	18,82	13,81	15,55
Fe_2O_3 (%)	4,29	8,55	8,25	8,96	6,72
MgO (%)	1,18	1,82	2,56	1,57	2,05
CaO (%)	0,83	1,14	1,07	0,78	1,22
TiO_2 (%)	0,68	1,02	1,22	0,93	0,85
K_2O (%)	0,25	0,41	1,25	0,50	0,28
SO_3 (%)	0,16	0,29	0,04	0,84	0,05
Na_2O (%)	0,11	0,16	0,37	0,37	0,24
Outros Óxidos (%)	0,18	0,22	0,30	0,27	0,26
PF (%)	8,63	11,58	10,30	9,24	9,20

Os resultados evidenciaram que as argilas em estudo possuem composição química típica das argilas bentoníticas (SOUZA SANTOS, 1989) e valores similares foram observados em estudos feitos por Boylu e colaboradores (2010) e Figueirêdo (2013).

4.4. Difração de Raios X (DRX)

Nas figuras a seguir são apresentados os difratogramas das argilas Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida. A identificação foi feita pelo X'Pert HighScore, 2001, através de comparações com padrões contidos no programa computacional PDF 02 (ICDD, 2003).

Além de esmectita com o pico mais intenso na distância interplanar de 14,35 Å, a argila Bofe, Figura 20, contém os minerais cristobalita, caulinita e quartzo, o principal contaminante, o qual apresenta a distância interplanar de 3,33 Å. Também está presente o oxalato de cálcio hidratado, whewellite.

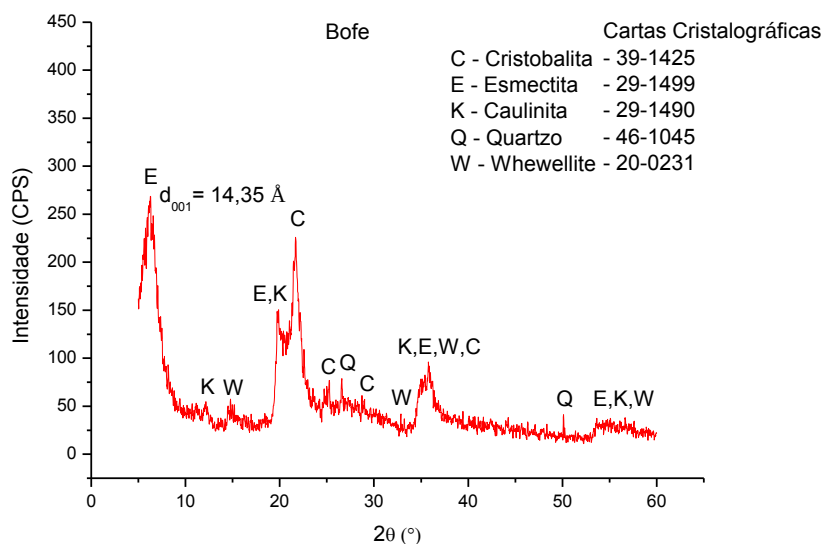


Figura 20. Difração de raios X da argila Bofe

Na Figura 21 está apresentado o difratograma da argila Chocolate. Através do difratograma é possível observar que na argila Chocolate o argilomineral esmectítico apresentou picos nas distâncias de 14,44 Å, 7,25 Å, 4,48 Å, 3,56 Å, 3,05 Å, 2,57 Å e 1,70 Å, sendo o pico a 14,44 Å relativo ao principal plano cristalográfico da estrutura do argilomineral, o plano (001). Ainda é possível observar a presença de minerais contaminantes como hematita, caulinita, ortoclásio e quartzo.

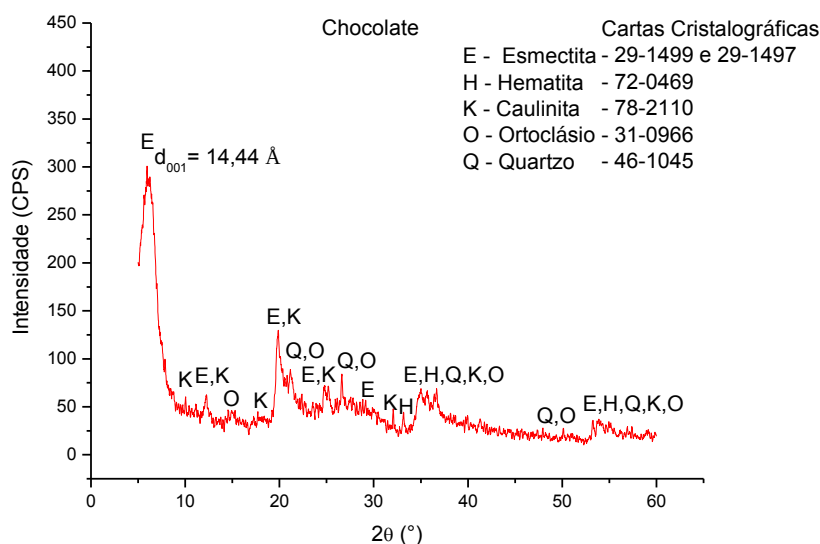


Figura 21. Difração de raios X da argila Chocolate

Através do difratograma da argila Verde-Lodo, Figura 22, observa-se picos relativos ao argilomineral esmectítico nas distâncias de 14,71 Å, 4,49 Å, 3,57 Å, 3,05 Å, 2,57 Å e 1,68 Å. Ainda, observa-se um intenso pico a 3,35 Å, característico do quartzo. Também estão presentes nesta argila os contaminantes ilita, caulinita e ortoclásio.

No difratograma da argila Chocobofe, Figura 23, observa-se o pico intenso a 14,22 Å característico do principal plano cristalográfico da estrutura do argilomineral esmectítico, o plano (001). É possível observar picos a 4,10 Å relativo à cristobalita e picos a 4,05 Å, 3,37 Å e 3,19 Å referentes ao feldspato cálcico, anortita. Também estão presentes os minerais albita, caulinita e o oxalato de cálcio hidratado, whewellite.

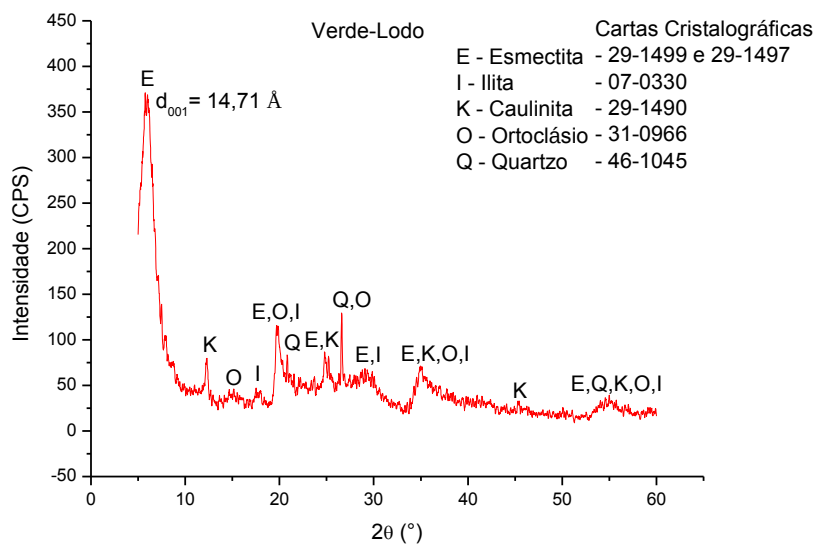


Figura 22. Difração de raios X da argila Verde-Lodo

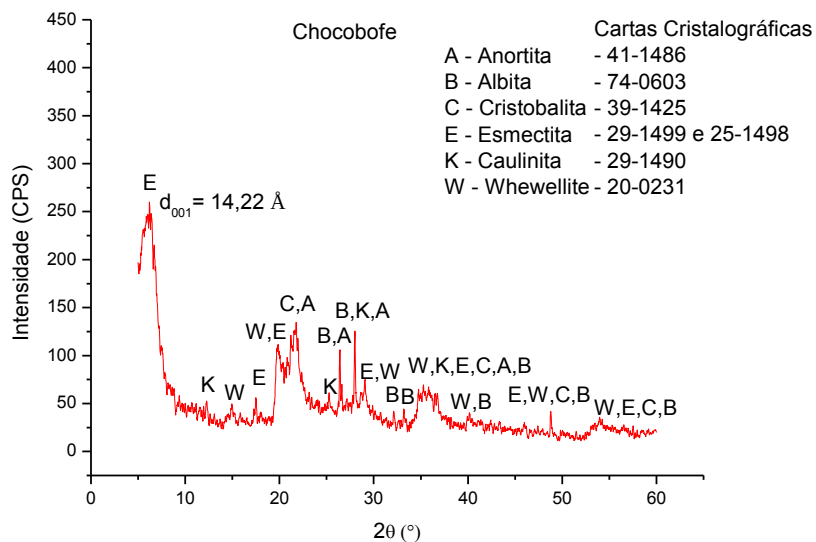


Figura 23. Difração de raios X da argila Chocobofe

Através do difratograma da Figura 24 é possível observar que a argila Sortida é composta apenas por argilomineral do grupo esmectita, com picos a 14,35 Å, 4,48 Å e 2,56 Å, e por quartzo, com picos intensos a 4,26 Å e 3,35 Å.

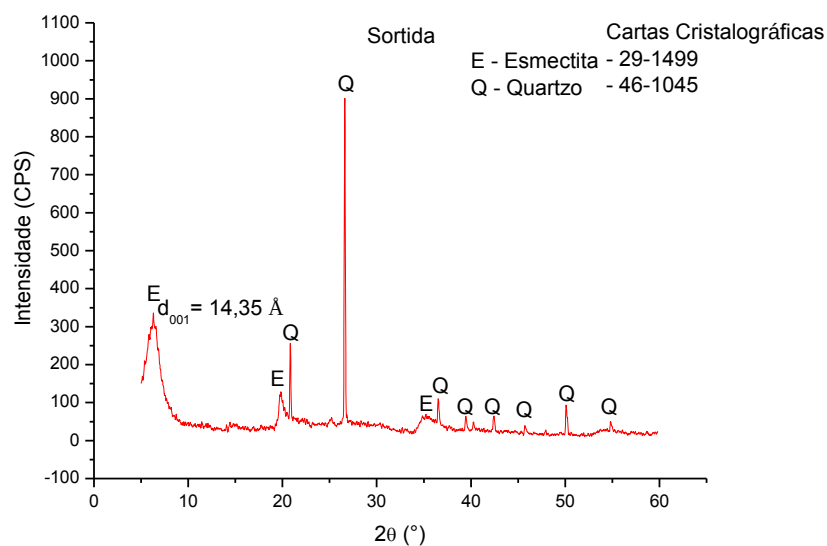


Figura 24. Difração de raios X da argila Sortida

Em suma, os difratogramas revelam que as argilas estudadas são predominantemente compostas por argilominerais do grupo da esmectita, apesar de apresentarem minerais acessórios como quartzo, caulinita e feldspatos. Composição mineralógica semelhante foi encontrada nos estudos realizados por Besq e colaboradores (2003).

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

Nas figuras a seguir estão representadas as curvas de DTA e TG das argilas Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida.

Para a DTA da argila Bofe, Figura 25, observa-se um pico endotérmico em 72 °C, o qual se deve a perda de água. Os picos em 250 °C e 330 °C devem-se a perda de hidróxidos e matéria orgânica, respectivamente. Já o pico exotérmico em 530 °C

corresponde à grafitação. Sendo esta a formação de carbono grafite a partir da queima de compostos com carbono e matéria orgânica.

O pico endotérmico em 470 °C é característico à perda de hidroxilas estruturais. Já o pico endotérmico em 910 °C é relativo à destruição do retículo cristalino do argilomineral e o pico exotérmico em 926 °C corresponde à nucleação de mulita a partir da alumina, originada da destruição do retículo cristalino, e do quartzo livre presente na argila.

Quanto à curva TG verifica-se que a perda total de massa foi de 14,08 %. Essa perda de massa corresponde a dois eventos, no qual o primeiro deve-se a perda de água e o segundo de hidroxila.

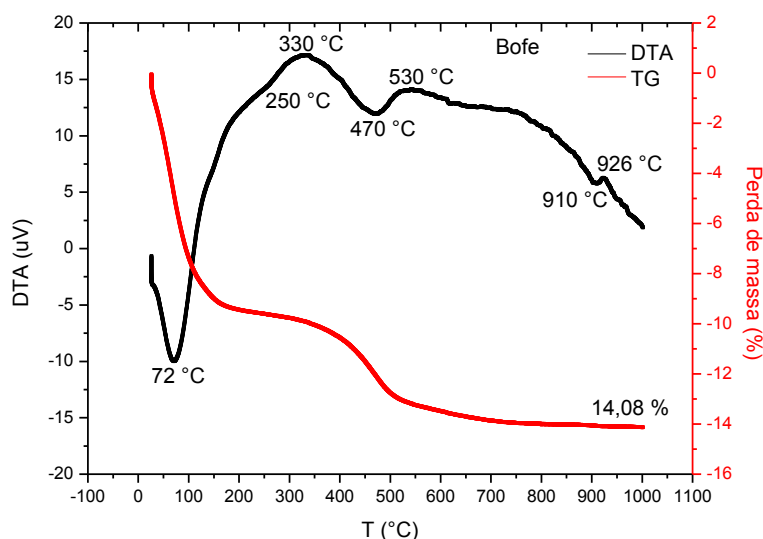


Figura 25. Curvas TG e DTA da argila Bofe

Na curva DTA da argila Chocolate, Figura 26, observa-se um pico endotérmico em 80 °C, o qual se deve à perda de água. Os picos em 265 °C e 330 °C correspondem à perda de hidróxidos e matéria orgânica, respectivamente. Já o pico exotérmico a 540 °C corresponde à grafitação.

O pico endotérmico em 468 °C é característico à perda de hidroxilas estruturais. Já o pico endotérmico em 900 °C é relativo à destruição do retículo cristalino do

argilomineral e o pico exotérmico em 922 °C corresponde à nucleação de mulita a partir da alumina, originada da destruição do retículo cristalino, e do quartzo livre presente na argila.

Quanto à curva TG da argila Chocolate, verifica-se que a perda total de massa foi de 19,89 %. Essa perda de massa corresponde a dois eventos, no qual o primeiro deve-se a perda de água e o segundo de hidroxila.

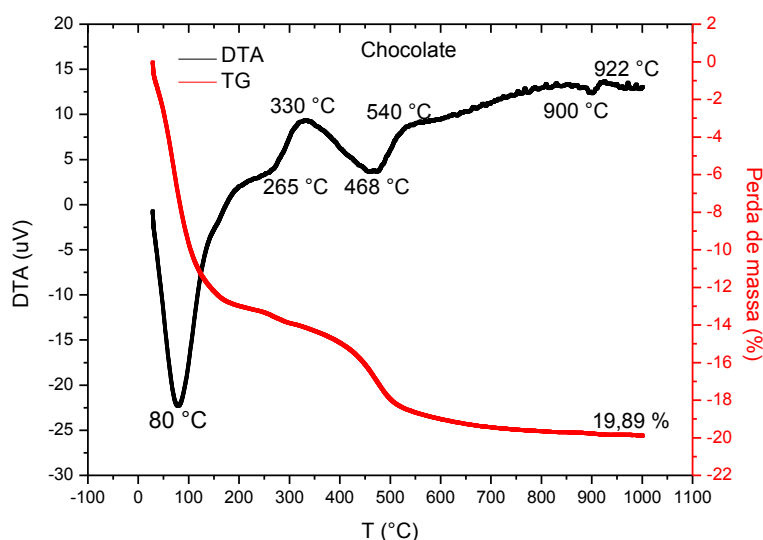


Figura 26. Curvas TG e DTA da argila Chocolate

Na curva DTA da argila Verde-Lodo, Figura 27, observa-se um pico endotérmico em 77 °C, o qual se deve a perda de água. Os picos exotérmicos em 300 °C e 550 °C correspondem à perda de matéria orgânica e grafitização, respectivamente.

O pico endotérmico em 480 °C é característico à perda de hidroxilas estruturais. Já o pico endotérmico em 898 °C e o exotérmico em 915 °C corresponde à destruição do retículo cristalino do argilomineral e à nucleação de mulita, respectivamente.

Quanto à curva TG, observa-se que a perda total de massa foi de 16,60 %. Essa perda de massa corresponde a dois eventos, onde a primeira inflexão da curva deve-se a perda de água e a segunda corresponde à perda de hidroxila.

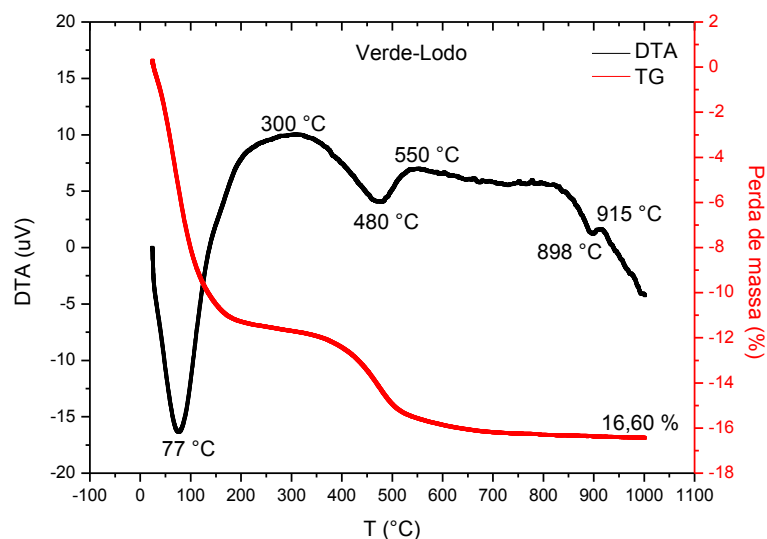


Figura 27. Curvas TG e DTA da argila Verde-Lodo

Na curva DTA da argila Chocobofe, Figura 28, observa-se um pico endotérmico em 76 °C correspondente à perda de água. Os picos a 260 °C e 336 °C correspondem à perda de hidróxidos e matéria orgânica, respectivamente. Já o pico exotérmico a 540 °C corresponde à grafitização.

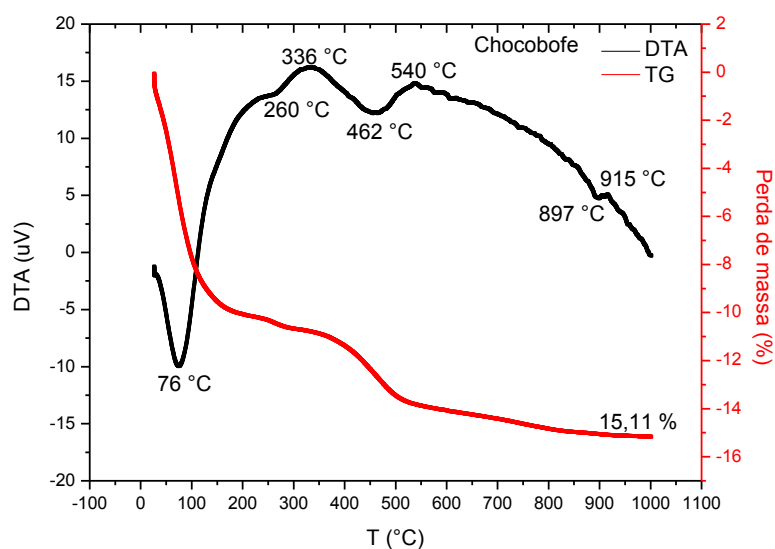
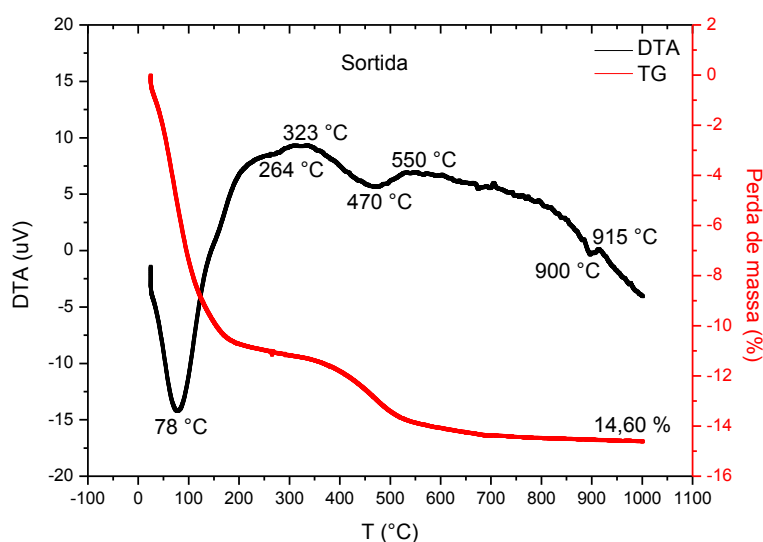


Figura 28. Curvas TG e DTA da argila Chocobofe

O pico endotérmico em 462 °C é característico à perda de hidroxilas estruturais. Já o pico endotérmico em 897 °C é relativo à destruição do retículo cristalino do argilomineral e o pico exotérmico em 915 °C corresponde à nucleação de mulita a partir da estrutura amorfa criada.

Quanto à curva TG verifica-se que a perda total de massa foi de 15,11 %, onde a primeira inflexão corresponde a perda de água e a segunda deve-se a perda de hidroxila.

Na curva DTA da argila Sortida, Figura 29, observa-se um pico endotérmico em 78 °C correspondente à perda de água. O pico endotérmico a 264 °C e exotérmico a 323 °C correspondem à perda de hidróxidos e matéria orgânica, respectivamente. Já o pico exotérmico a 550 °C corresponde à grafitização.



O pico endotérmico em 470 °C é característico à perda de hidroxilas estruturais. Já o pico endotérmico em 900 °C é relativo à destruição do retículo cristalino do argilomineral e o pico exotérmico em 915 °C corresponde à nucleação de mulita a partir da estrutura amorfa criada.

Quanto à curva TG verifica-se que a perda total de massa foi de 14,60 %. Nesta curva, a primeira inflexão corresponde à perda de água e a segunda deve-se a perda de hidroxila.

Através dos resultados de TG e DTA verificou-se que as argilas em estudo têm comportamento térmico semelhante. Ainda, os resultados de PF na análise química podem ser ratificados pelas perdas totais de massa na TG. Em ambas as análises a argila Chocolate apresenta as maiores perdas de massa.

A diferença dos valores reportados 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.

Resultados similares foram encontrados por Besq e colaboradores (2003) em estudo físico-químico e de fluxo de dispersões bentoníticas.

Os resultados de caracterização física e mineralógica têm importância relevante, uma vez que comprovam que as argilas em estudo são argilas do grupo da esmectita.

4.6. Estudo Preliminar – Propriedades Reológicas

Inicialmente, estudou-se o comportamento reológico das dispersões de cada uma das argilas, aditivando-as nas proporções de 50, 75, 100, 125 e 150 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.

Nas Figuras 30(a) e 30(b) são apresentados os resultados dos testes para VA e VP, respectivamente, e na Figura 31, os resultados dos testes para VF. Através dessas figuras observa-se que, considerando as três propriedades ao mesmo tempo, a argila Verde-Lodo apresenta os melhores resultados para esses parâmetros. Ainda, é possível inferir que apenas as dispersões aditivadas com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca proporcionam fluidos com valores de VA, VP e VF próximos dos exigidos pela Petrobras para fluidos hidroargilosos. Nessas proporções de carbonato de sódio, os melhores resultados de VA e VP foram

apresentados pela argila Verde-Lodo. Já para o VF os melhores resultados foram apresentados pela argila Bofe.

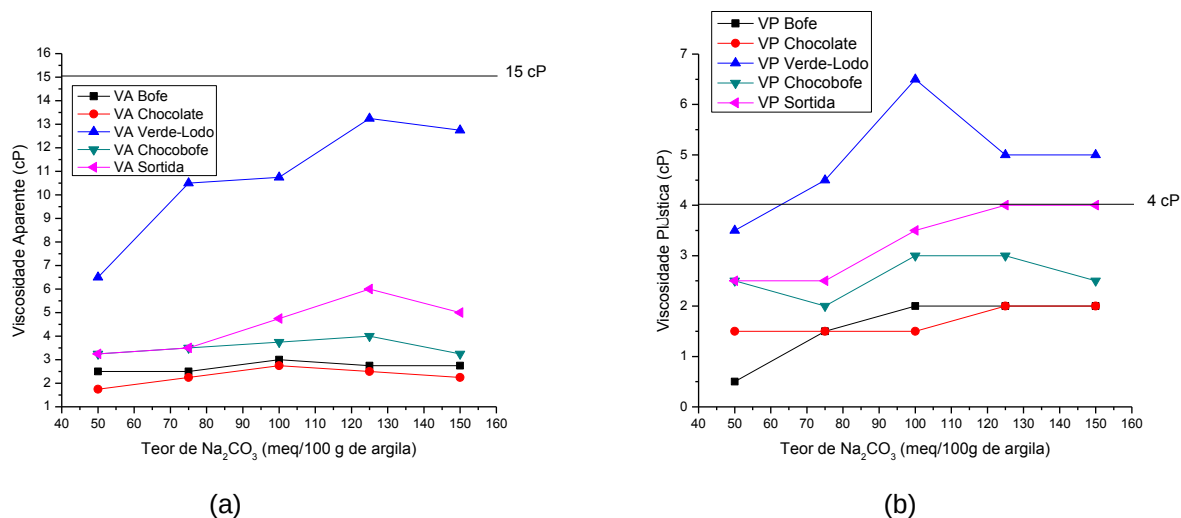


Figura 30. Viscosidades aparente (a) e plástica (b) em função do teor de Na_2CO_3

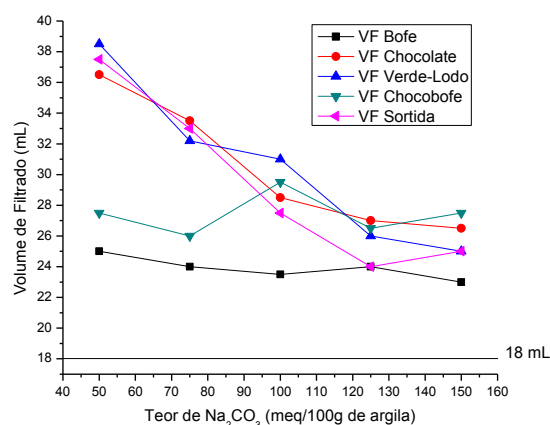


Figura 31. Volume de filtrado em função do teor de Na_2CO_3

4.7. Delineamento de Misturas

4.7.1. Modelos de Regressão

Devido ao observado no estudo preliminar, as misturas foram formuladas com as cinco argilas, mas com aditivação apenas nas proporções de 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca.

Com os resultados obtidos no estudo reológico das misturas, procurou-se por uma relação adequada entre resposta (VA, VP e VF) e variáveis independentes (proporções das argilas presentes nas dispersões), estimando-se os parâmetros desconhecidos ou coeficientes das equações de regressão pelo método dos mínimos quadrados. Assim, nas Tabelas 5 e 6 são apresentados os modelos matemáticos correlacionando as propriedades com as proporções de cada uma das argilas.

Os componentes da mistura apresentam um efeito sinérgico quando os coeficientes das interações são positivos, ou seja, contribuem para aumentar os valores das propriedades. Caso o coeficiente das interações dos componentes contribua para diminuir os valores das propriedades, diz-se que a interação é antagônica (BARROS NETO *et al.*, 2010). Assim, para a condição de aditivação de 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, Tabela 5, é possível inferir que as argilas Bofe e Verde-Lodo interagem sinergicamente, contribuindo para aumentar VA nas composições 1, 4 e 5. As argilas Chocolate e Verde-Lodo interagem antagonisticamente, diminuindo VA nas composições 1, 7 e 8. Já a interação entre as argilas Chocolate e Chocobofe ocorre diminuindo a VA nas composições 2, 7 e 9. Também diminui o valor de VA a interação entre as argilas Chocolate e Sortida nas composições 3, 8 e 9.

A interação entre as argilas Bofe e Chocobofe é antagônica, diminuindo VF nas composições 2, 4 e 6. Já a interação entre as argilas Verde-Lodo e Chocobofe diminui VF das composições 4, 7 e 10. Também diminui o valor de VF a interação entre as argilas Chocobofe e Sortida nas composições 6, 9 e 10.

As argilas Bofe, Verde-Lodo e Chocobofe interagem antagonisticamente, diminuindo VP da composição 4. Já a interação das argilas Chocolate, Verde-Lodo e Sortida diminui VP da composição 8.

Das misturas aditivadas com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, Tabela 6, é possível inferir que as argilas Chocolate e Verde-Lodo interagem antagonisticamente, contribuindo para diminuir VA nas composições 1, 7 e 8. Também diminui o valor de VA a interação entre as argilas Chocolate e Sortida nas composições 3, 8 e 9 e a interação entre as argilas Verde-Lodo e Chocobofe nas composições 4, 7 e 10. Já as argilas Verde-Lodo e Sortida interagem de forma a diminuir VA nas composições 5, 8 e 10.

As argilas Chocolate e Chocobofe interagem antagonisticamente, diminuindo VP e VF das composições 2, 7 e 9. No entanto, para o VF, esta é uma interação não significativa.

Tabela 5. Modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das argilas Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida quando aditivadas com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca

Aditivação	Composição	Modelos de Regressão
100 (meq de Na_2CO_3 /100 g de argila)	1	$VA = 2,75B + 2,60C + 11,28V + 3,58BV - 10,56CV$
		$VP = 2,29B + 1,31C + 6,04V$
		$VF = 23,12B + 28,08C + 31,38V$
	2	$VA = 2,75B + 2,60C + 3,94H - 3,27CH$
		$VP = 2,29B + 1,31C + 2,85H$
		$VF = 23,12B + 28,08C + 28,93H - 11,61BH$
	3	$VA = 2,75B + 2,60C + 4,97S - 5,32CS$
		$VP = 2,29B + 1,31C + 3,31S$
		$VF = 23,12B + 28,08C + 27,01S$
	4	$VA = 2,75B + 11,28V + 3,94H + 3,58BV$
		$VP = 2,29B + 6,04V + 2,85H - 17,28BVH$
		$VF = 23,12B + 31,38V + 28,93H - 11,61BH - 17,56VH$
	5	$VA = 2,75B + 11,28V + 4,97S + 3,58BV$
		$VP = 2,29B + 6,04V + 3,31S$
		$VF = 23,12B + 31,38V + 27,01S$
	6	$VA = 2,75B + 3,94H + 4,97S$
		$VP = 2,29B + 2,85H + 3,31S$
		$VF = 23,12B + 28,93H + 27,01S - 11,61BH - 11,35HS$
	7	$VA = 2,60C + 11,28V + 3,94H - 10,56CV - 3,27CH$
		$VP = 1,31C + 6,04V + 2,85H$
		$VF = 28,08C + 31,38V + 28,93H - 17,56VH$
	8	$VA = 2,60C + 11,28V + 4,97S - 10,56CV - 5,32CS$
		$VP = 1,31C + 6,04V + 3,31S - 27,25CVS$
		$VF = 28,08C + 31,38V + 27,01S$
	9	$VA = 2,60C + 3,94H + 4,97S - 3,27CH - 5,32CS$
		$VP = 1,31C + 2,85H + 3,31S$
		$VF = 28,08C + 28,93H + 27,01S - 11,35HS$
	10	$VA = 11,28V + 3,94H + 4,97S$
		$VP = 6,04V + 2,85H + 3,31S$
		$VF = 31,38V + 28,93H + 27,01S - 17,56VH - 11,35HS$

B = Bofe; C = Chocolate; V = Verde-Lodo; H = Chocobofe; S = Sortida

Tabela 6. Modelos matemáticos correlacionando os valores de VA, VP e VF com as proporções das argilas Bofe, Chocolate, Verde-Lodo, Chocobofe e Sortida quando aditivadas com 125 meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila seca

Aditivção	Composição	Modelos de Regressão
125 (meq de $\text{Na}_2\text{CO}_3/100$ g de argila)	1	$\text{VA} = 2,51\text{B} + 2,23\text{C} + 13,31\text{V} - 12,82\text{CV}$
		$\text{VP} = 2,26\text{B} + 1,60\text{C} + 5,34\text{V}$
		$\text{VF} = 22,58\text{B} + 26,77\text{C} + 26,11\text{V}$
	2	$\text{VA} = 2,51\text{B} + 2,23\text{C} + 3,55\text{H}$
		$\text{VP} = 2,26\text{B} + 1,60\text{C} + 3,04\text{H} - 2,91\text{CH}$
		$\text{VF} = 22,58\text{B} + 26,77\text{C} + 25,83\text{H} - 5,53(\text{CH})^\#$
	3	$\text{VA} = 2,51\text{B} + 2,23\text{C} + 5,82\text{S} - 4,86\text{CS}$
		$\text{VP} = 2,26\text{B} + 1,60\text{C} + 3,55\text{S}$
		$\text{VF} = 22,58\text{B} + 26,77\text{C} + 23,26\text{S}$
	4	$\text{VA} = 2,51\text{B} + 13,31\text{V} + 3,55\text{H} - 3,36\text{VH}$
		$\text{VP} = 2,26\text{B} + 5,34\text{V} + 3,04\text{H}$
		$\text{VF} = 22,58\text{B} + 26,11\text{V} + 25,83\text{H}$
	5	$\text{VA} = 2,51\text{B} + 13,31\text{V} + 5,82\text{S} - 6,55\text{VS}$
		$\text{VP} = 2,26\text{B} + 5,34\text{V} + 3,55\text{S}$
		$\text{VF} = 22,58\text{B} + 26,11\text{V} + 23,26\text{S}$
	6	$\text{VA} = 2,51\text{B} + 3,55\text{H} + 5,82\text{S}$
		$\text{VP} = 2,26\text{B} + 3,04\text{H} + 3,55\text{S}$
		$\text{VF} = 22,58\text{B} + 25,83\text{H} + 23,26\text{S}$
	7	$\text{VA} = 2,23\text{C} + 13,31\text{V} + 3,55\text{H} - 12,82\text{CV} - 3,36\text{VH}$
		$\text{VP} = 1,60\text{C} + 5,34\text{V} + 3,04\text{H} - 2,91\text{CH}$
		$\text{VF} = 26,77\text{C} + 26,11\text{V} + 25,83\text{H} - 5,53(\text{CH})^\#$
	8	$\text{VA} = 2,23\text{C} + 13,31\text{V} + 5,82\text{S} - 2,82\text{CV} - 4,86\text{CS} - 6,55\text{VS}$
		$\text{VP} = 1,60\text{C} + 5,34\text{V} + 3,55\text{S}$
		$\text{VF} = 26,77\text{C} + 26,11\text{V} + 23,26\text{S}$
	9	$\text{VA} = 2,23\text{C} + 3,55\text{H} + 5,82\text{S} - 4,86\text{CS}$
		$\text{VP} = 1,60\text{C} + 3,04\text{H} + 3,55\text{S} - 2,91\text{CH}$
		$\text{VF} = 26,77\text{C} + 25,83\text{H} + 23,26\text{S} - 5,53(\text{CH})^\#$
	10	$\text{VA} = 13,31\text{V} + 3,55\text{H} + 5,82\text{S} - 3,36\text{VH} - 6,55\text{VS}$
		$\text{VP} = 5,34\text{V} + 3,04\text{H} + 3,55\text{S}$
		$\text{VF} = 26,11\text{V} + 25,83\text{H} + 23,26\text{S}$

B = Bofe; C = Chocolate; V = Verde-Lodo; H = Chocobofe; S = Sortida

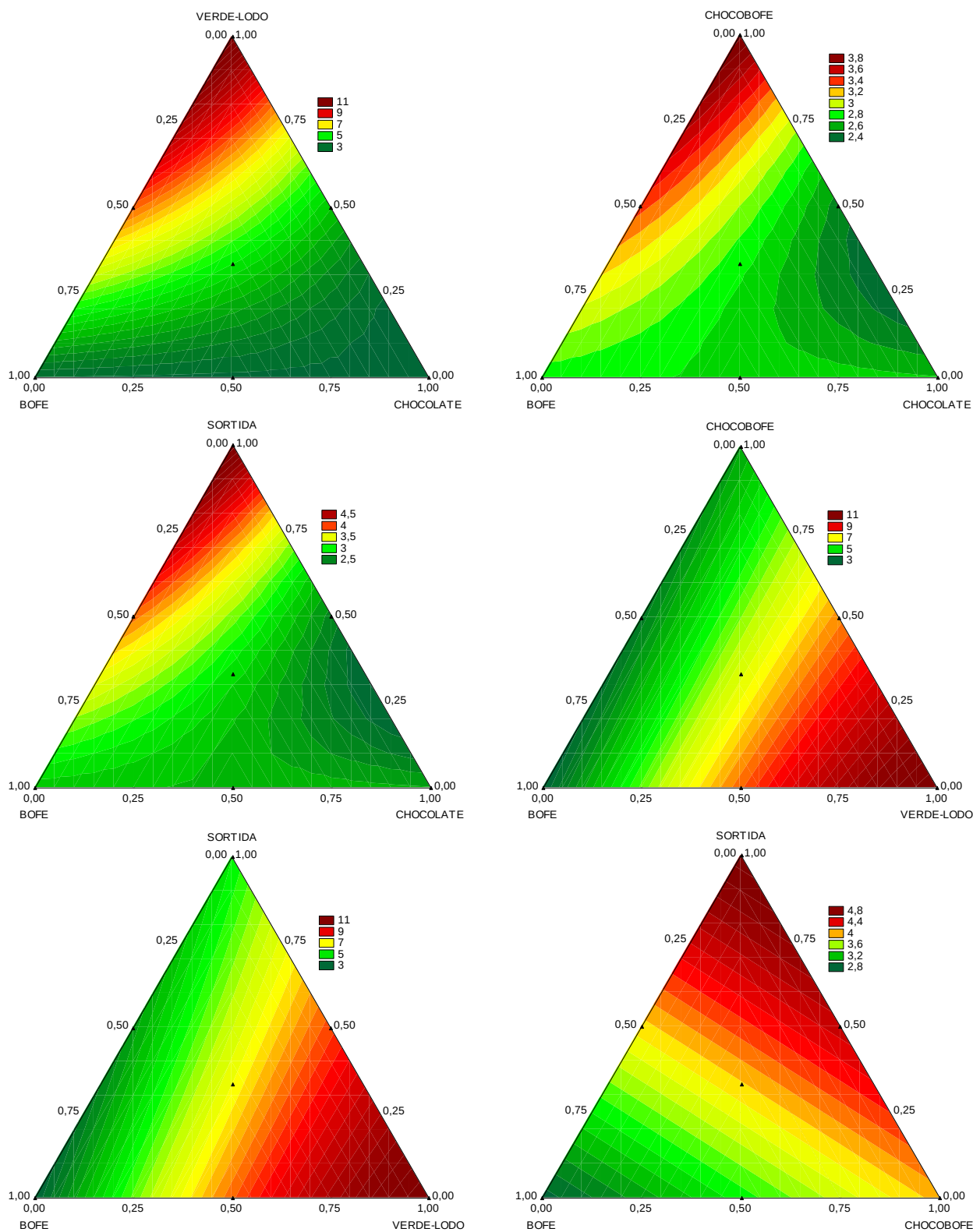
[#] Termo não significativo, mas que não pode ser ignorado

4.7.2. Superfícies de Resposta

Os modelos matemáticos foram ajustados para representar as respostas sobre superfícies, através das quais é possível visualizar a influência de cada argila e das misturas sobre as propriedades em estudo. Nas figuras a seguir são apresentadas essas superfícies de resposta para VA, VP e VF nas duas condições de aditivação.

Nas Figuras a seguir (32 e 35, 33 e 36) são apresentadas as superfícies de resposta para VA e VP para 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, respectivamente. Através destas, observa-se que os maiores valores de VA e VP foram encontrados para as composições localizadas próximo ao vértice da argila Verde-Lodo.

Nas Figuras 34 e 37 são apresentadas as superfícies de resposta para VF para 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, respectivamente. Através destas, é possível inferir que os menores valores para o VF estão localizados próximos ao vértice da argila denominada de Bofe.



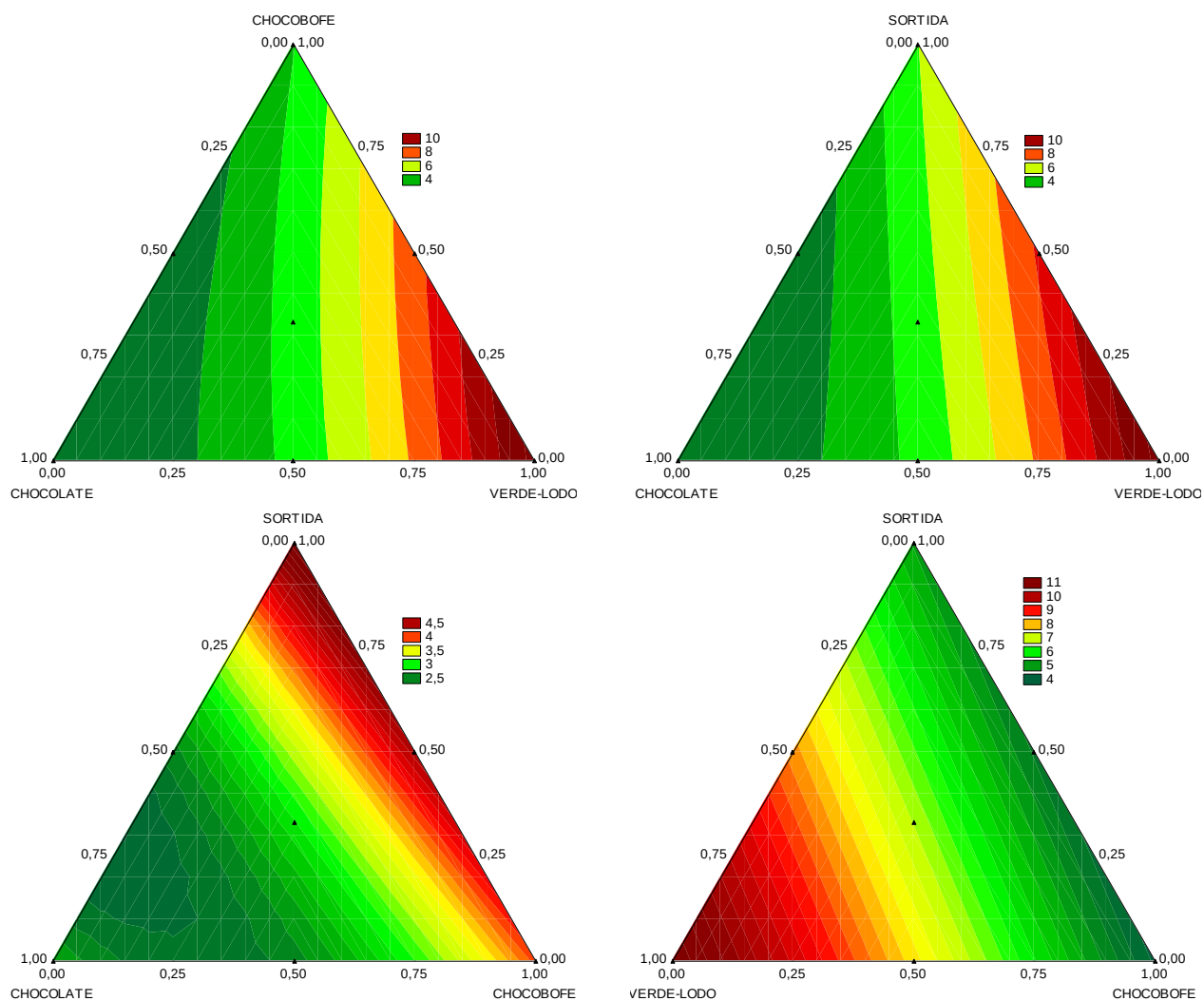
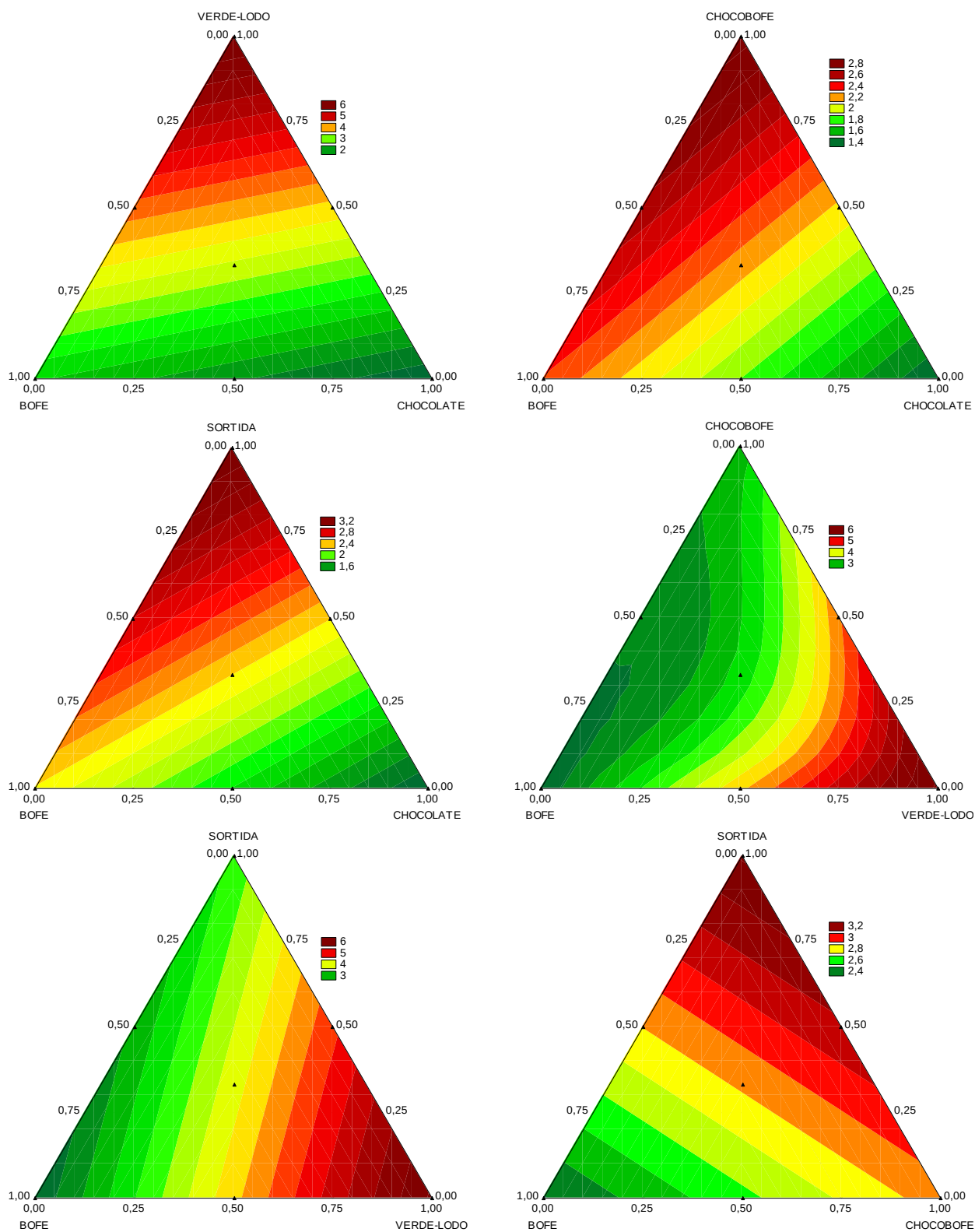


Figura 32. Superfícies de resposta para VA, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo quadrático quando a aditivção é com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca



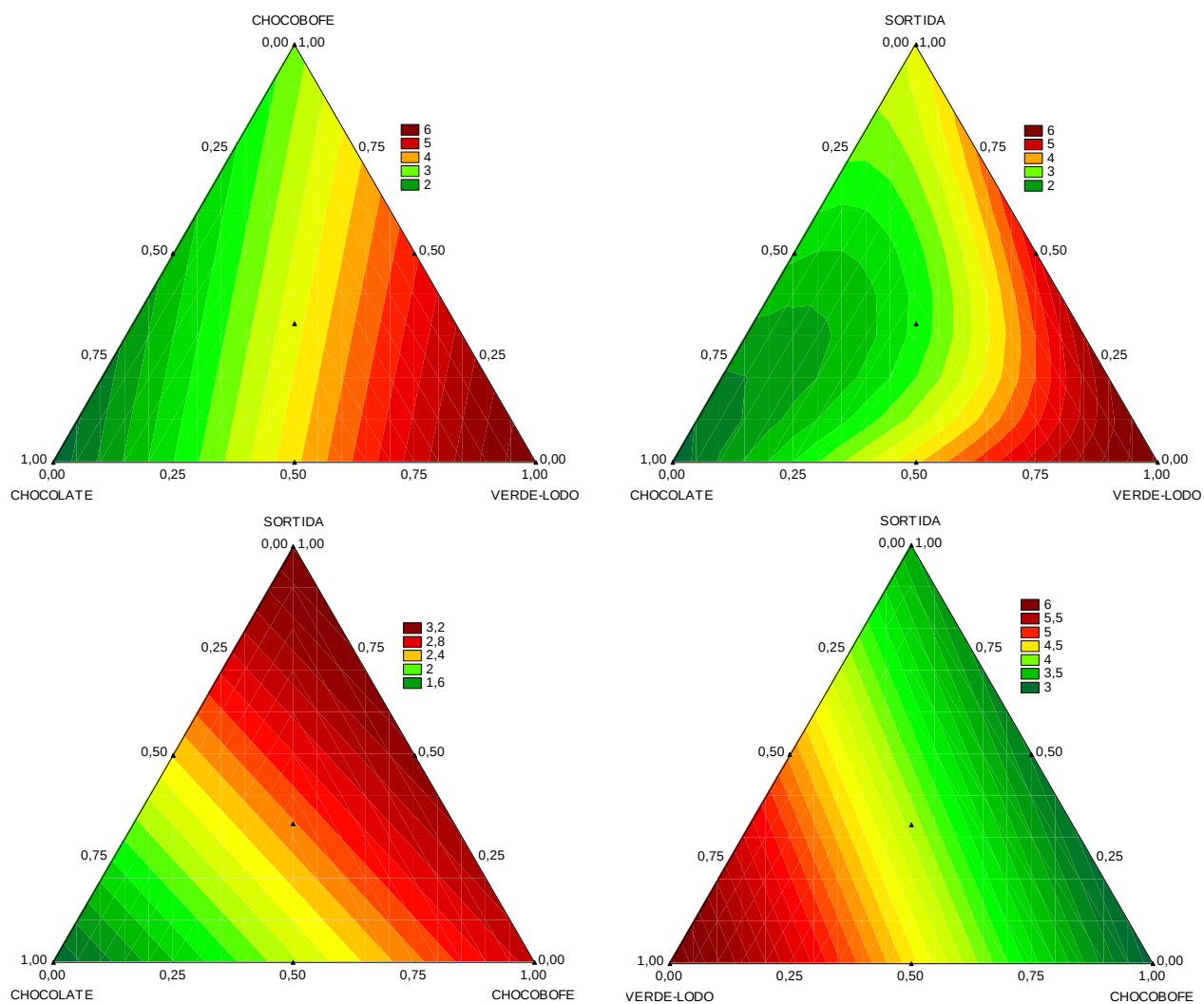
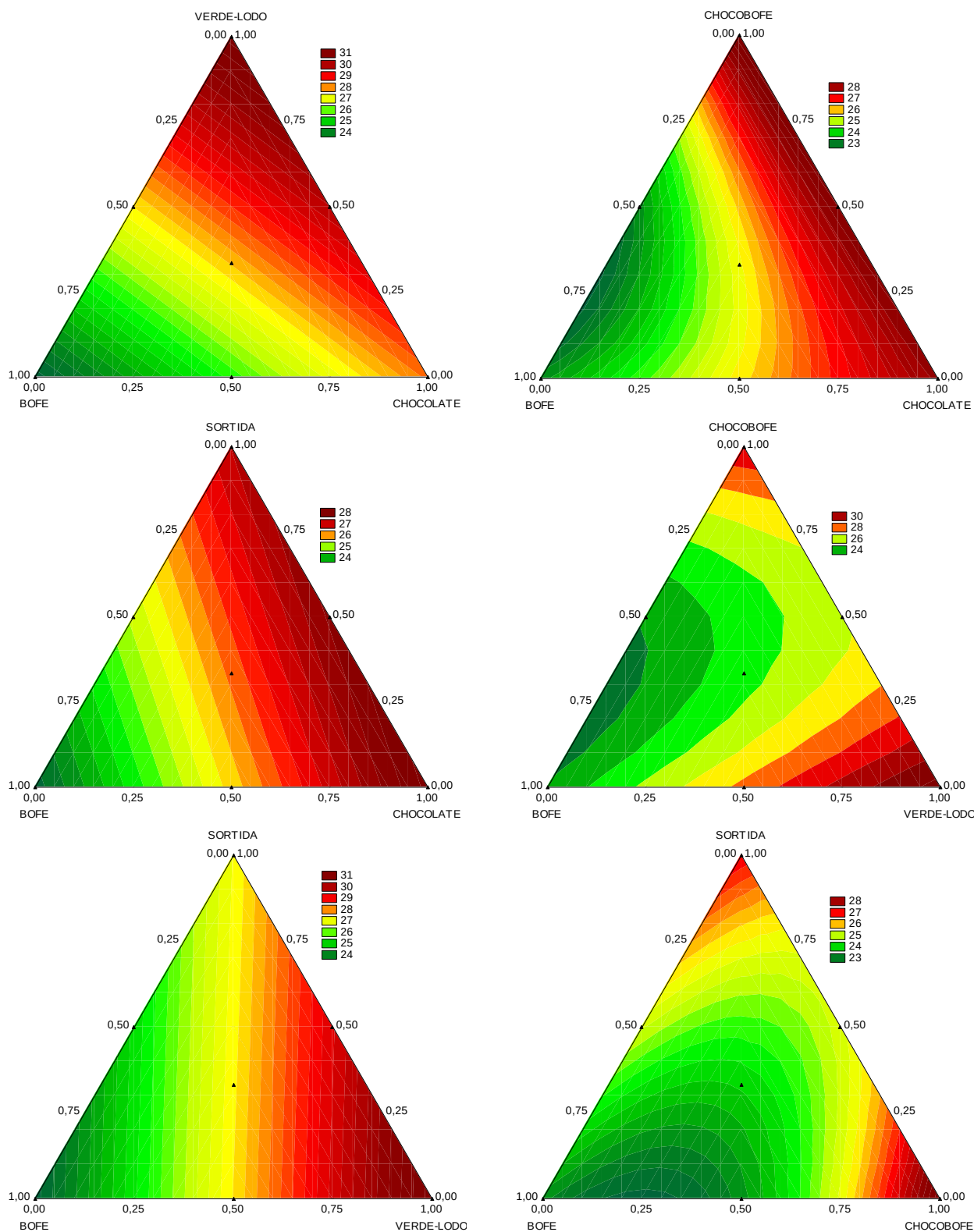


Figura 33. Superfícies de resposta para VP, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo cúbico especial quando a aditivação é com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca



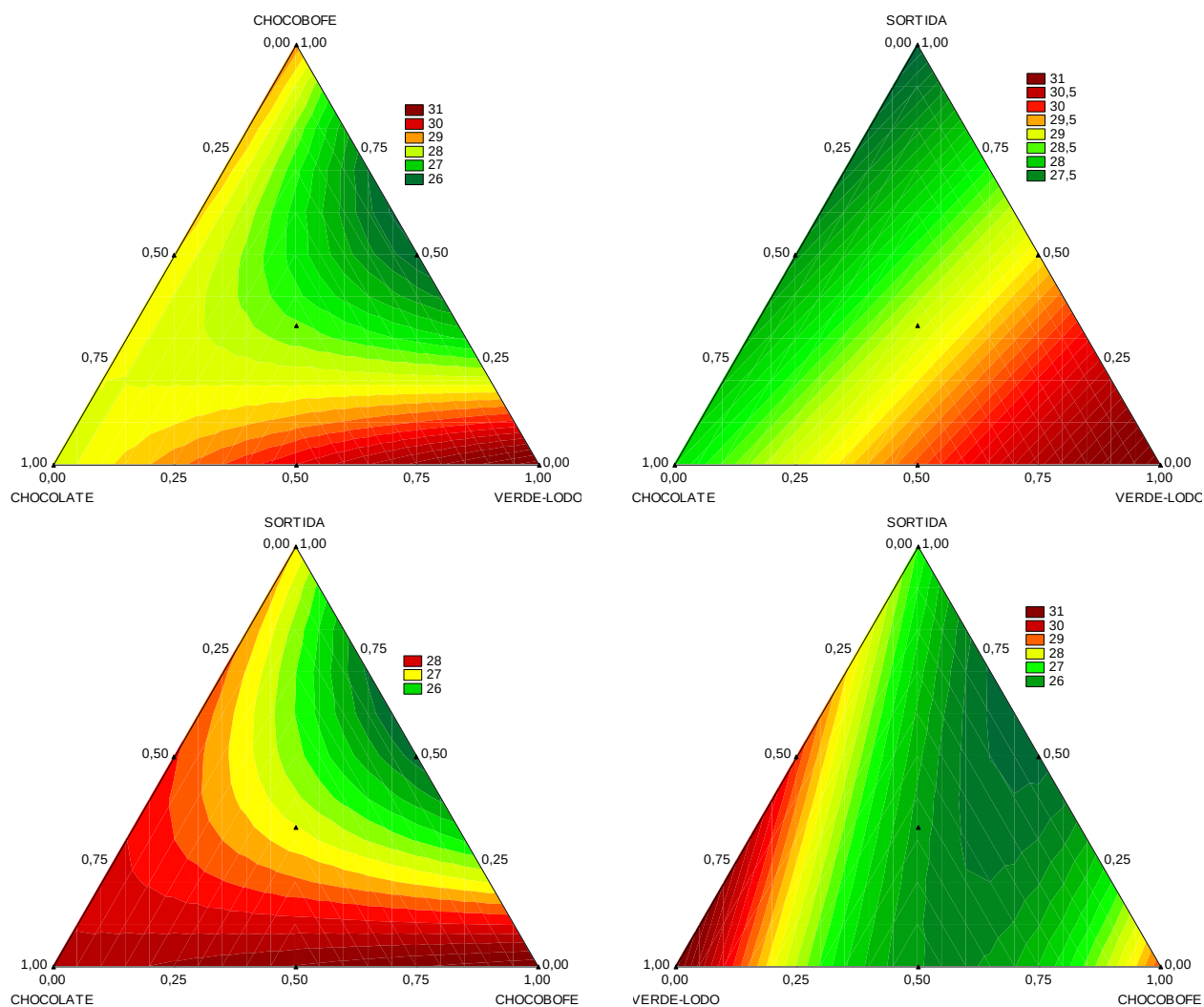
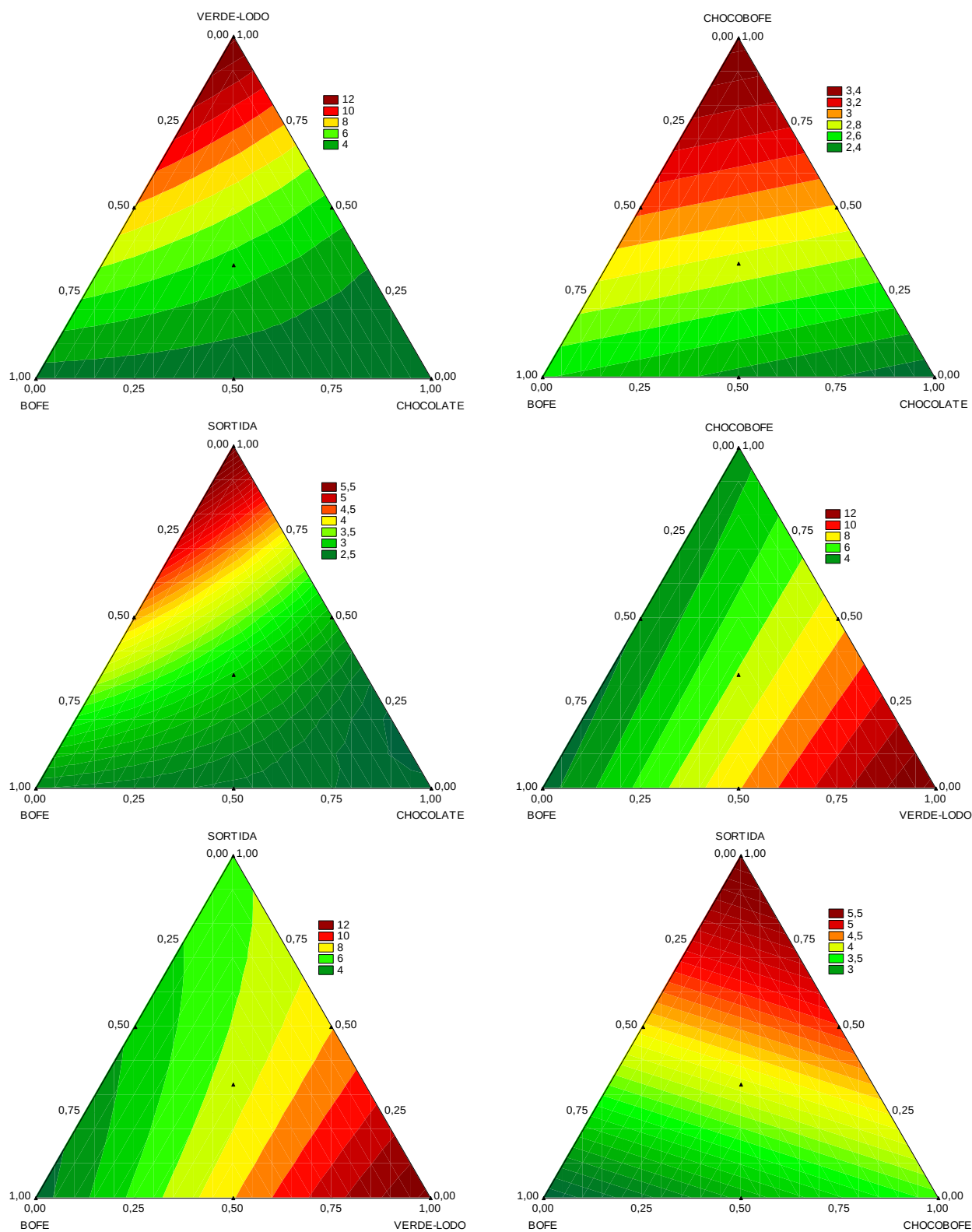


Figura 34. Superfícies de resposta para VF, para as diversas combinações, calculado a partir do modelo quadrático quando a aditivção é com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca



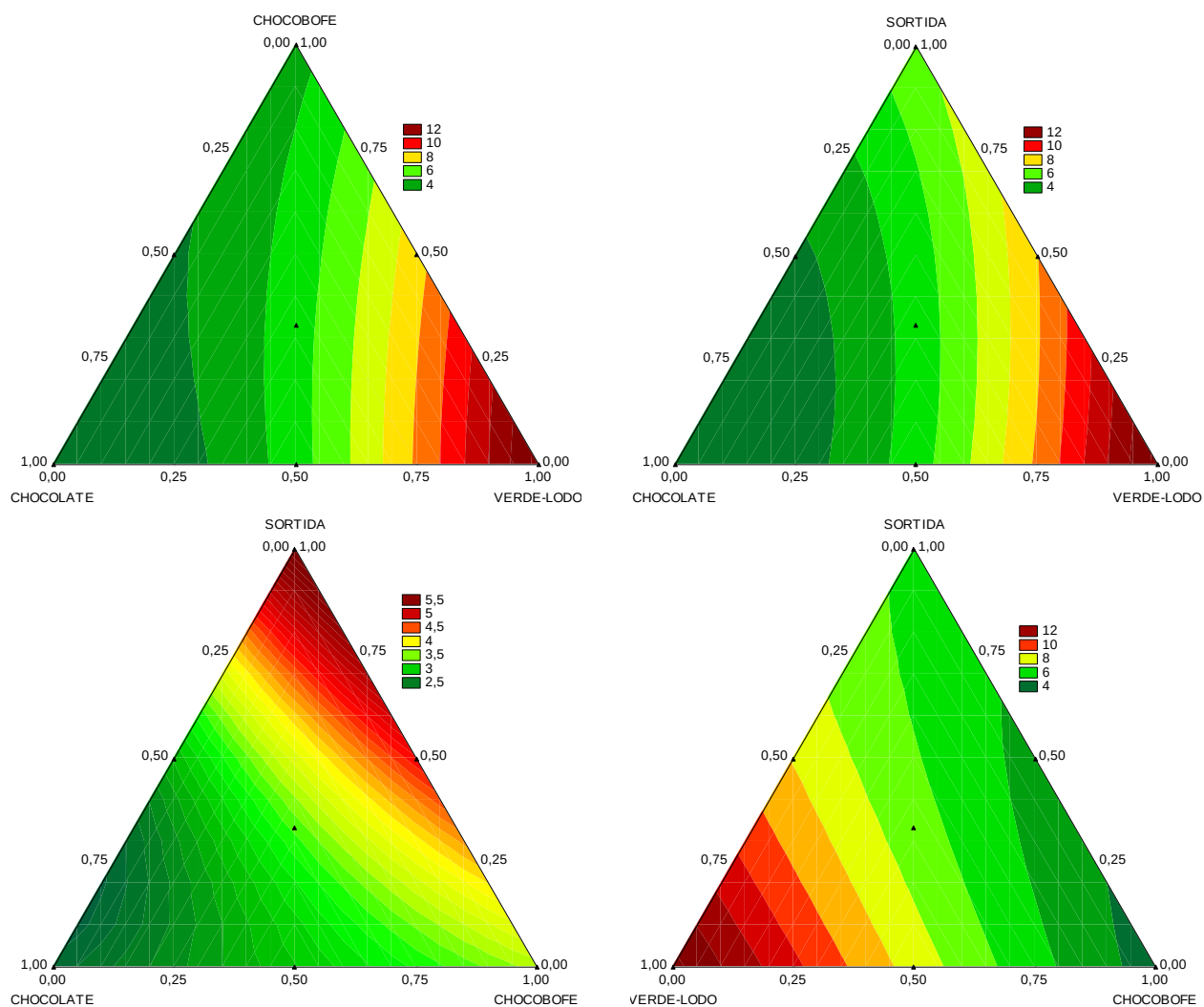
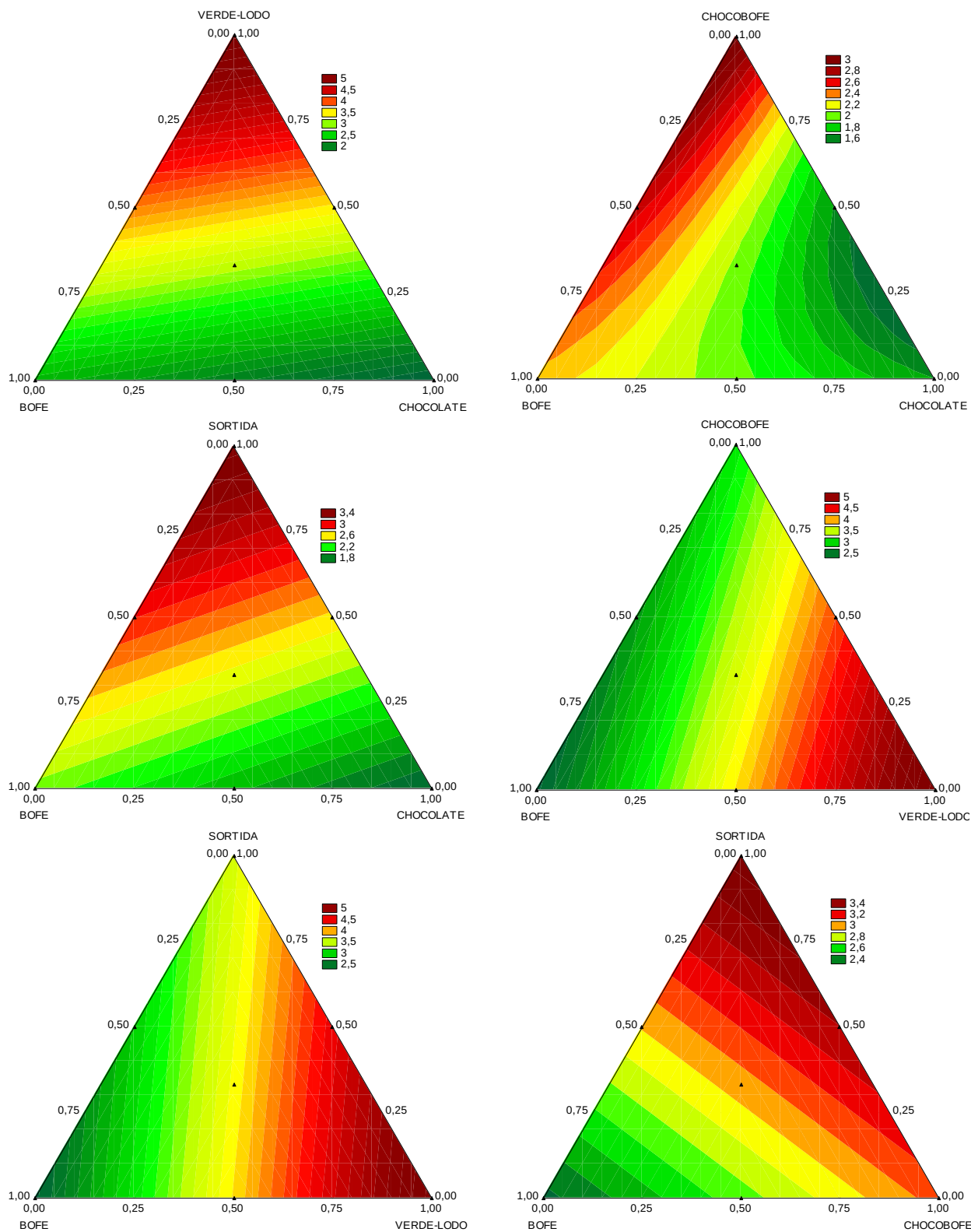


Figura 35. Superfícies de resposta para VA, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo quadrático quando a aditivção é com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca



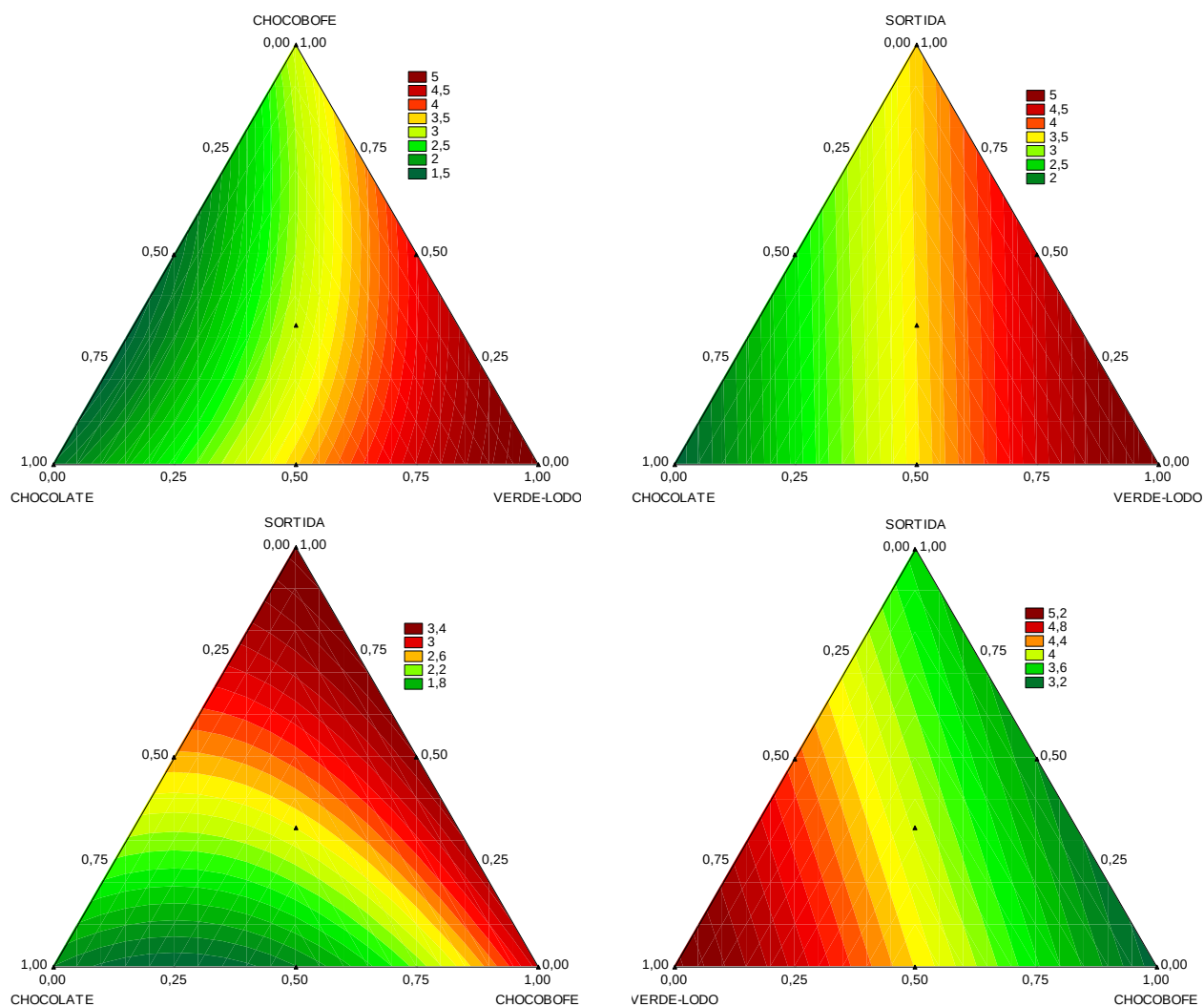
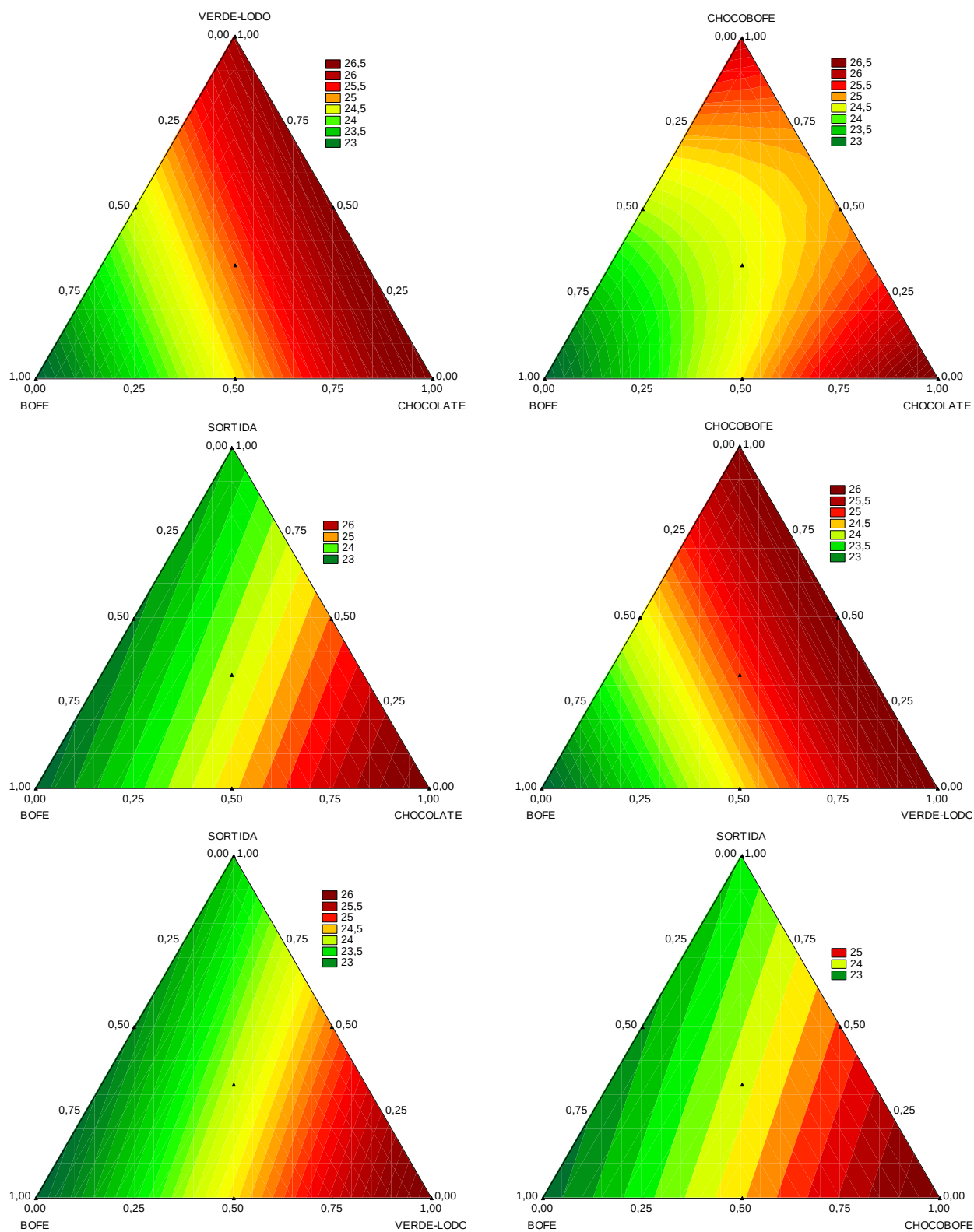


Figura 36. Superfícies de resposta para VP, para as diversas combinações, calculada a partir do modelo quadrático quando a aditivção é com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca



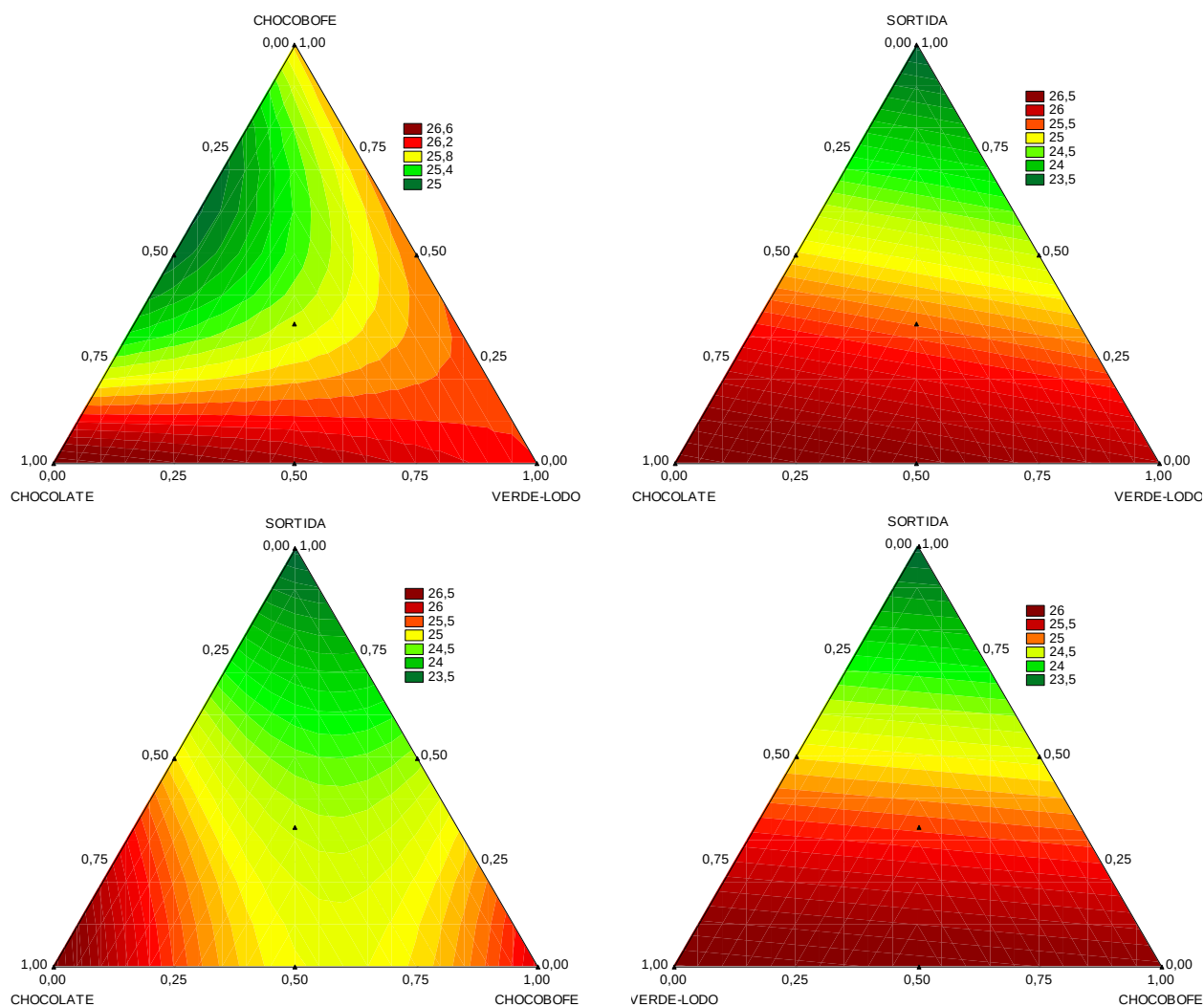


Figura 37. Superfícies de resposta para VF, para as diversas combinações, calculado a partir do modelo quadrático quando a aditivação é com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca

Através das superfícies de resposta é possível inferir que todas as composições nas quais a argila Verde-Lodo está presente atingem o mínimo especificado pelo Padrão EP-1EP-00011-A da Petrobras (2011) para a VP, a qual deve ser de pelo menos 4cP. No entanto, nas superfícies de resposta para VA e VF observa-se que nenhuma composição se enquadra nas especificações para fluidos hidroargilosos, a qual exige um mínimo de 15 cP para VA e um máximo de 18 mL para o VF. Para VA, os maiores valores obtidos foram 11cP e 12 cP para as condições de aditivação de 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca,

respectivamente. Para VP, os melhores resultados foram 6 cP e 5,2 cP para as condições de aditivação de 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca e 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, respectivamente. Já para VF, o menor valor obtido foi de 23 mL em ambas as condições de aditivação.

4.7.3. Intersecções das Superfícies de Resposta

A intersecção das superfícies de resposta corresponde a solucionar o sistema de inequações formado pelas equações de regressão presentes nas Tabelas 5 e 6 e pelas restrições estabelecidas pela especificação da Petrobras.

Nas Figuras 38 a 45 são apresentadas as intersecções das superfícies de resposta para cada propriedade, VA, VP e VF. Através dessas figuras é possível observar que nenhuma região de composições satisfazem as especificações da Petrobras para uso em fluidos de perfuração de poços de petróleo. Assim, observou-se o comportamento geral das intersecções das superfícies de respostas e estipulou-se que VA deveria obedecer a um mínimo de 8 cP, VP a um mínimo de 3 cP e VF deveria obedecer a um máximo de 26 mL. Disso, obteve-se 3 composições quando a aditivação é com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (Figuras 38, 39 e 40) e 5 composições quando a aditivação é com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca (Figuras 41-45).

As composições que obedecem as restrições estão marcadas por pontos (em azul) nas Figuras 38 a 45.

A restrição dessas propriedades teve como objetivo a obtenção de formulações que originassem fluidos com propriedades reológicas mais próximas das especificações e que, portanto, teriam mais chances de se adequarem as exigências normativas após a etapa de purificação por hidrociclonagem. No entanto, observa-se que para satisfazer às restrições impostas, as quantidades da argila Verde-Lodo, a argila que apresentou os melhores resultados para as propriedades reológicas, não puderam ser minimizadas.

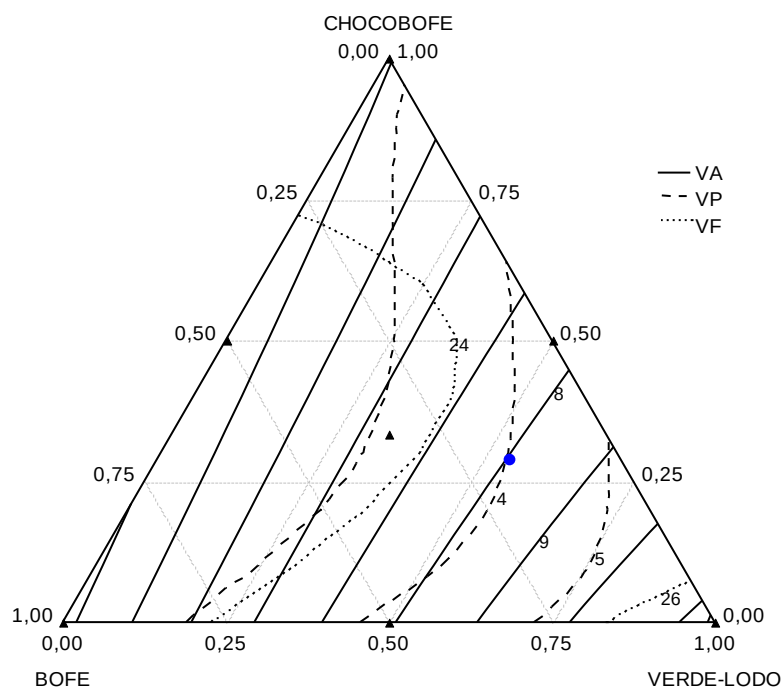


Figura 38. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 4 quando aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

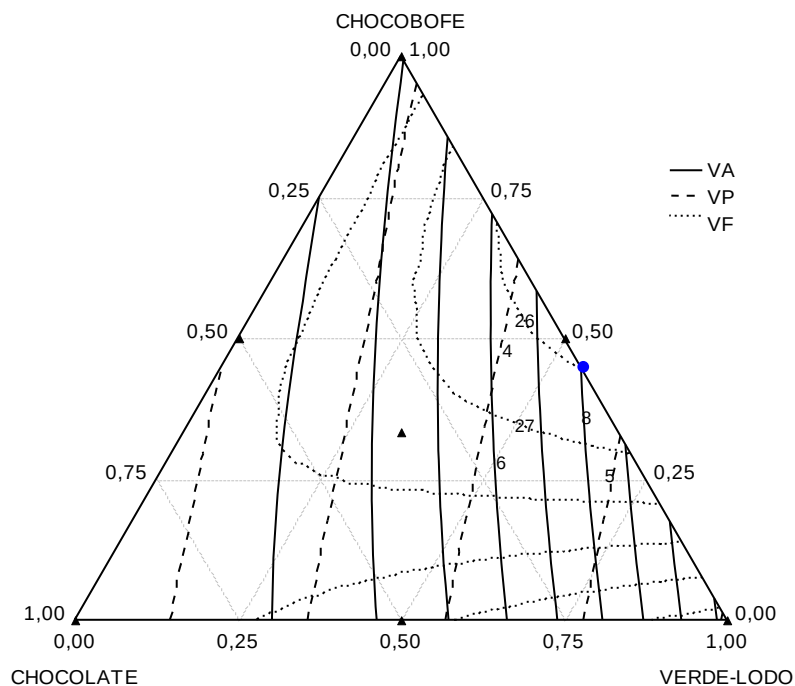


Figura 39. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 7 quando aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

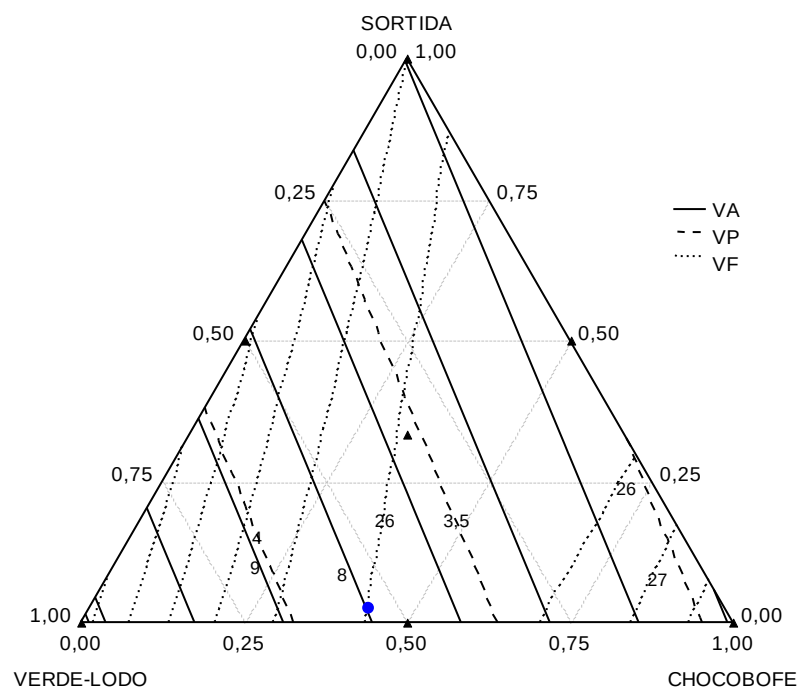


Figura 40. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 10 quando aditivada com 100 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

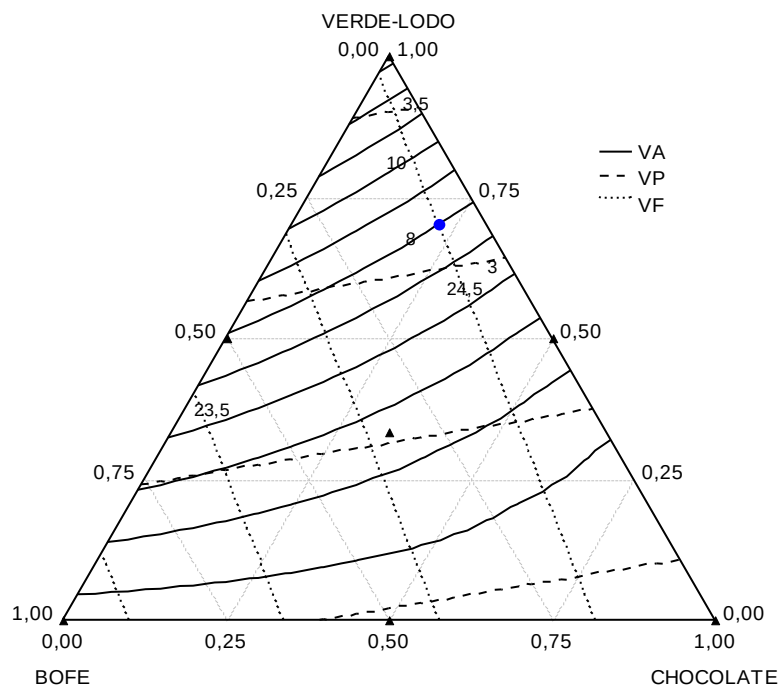


Figura 41. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 1 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

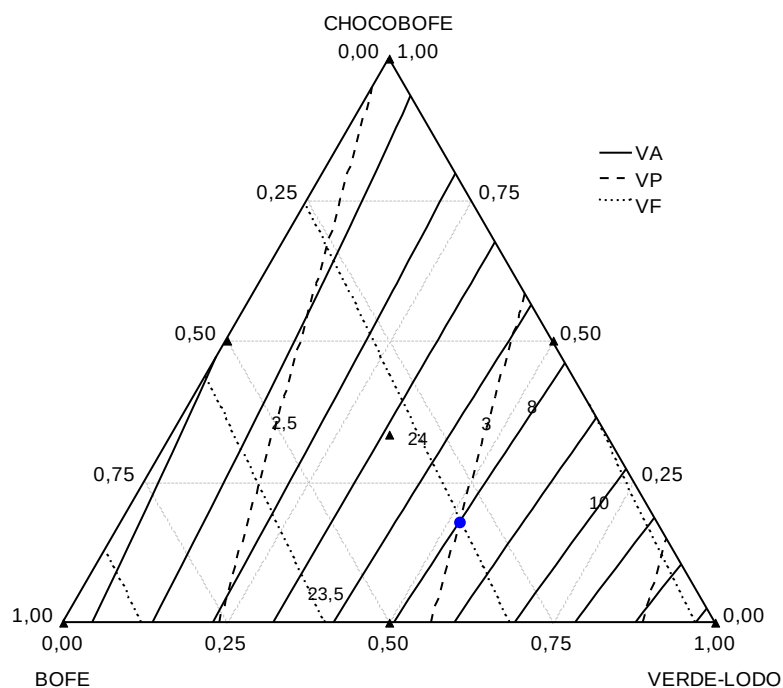


Figura 42. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 4 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

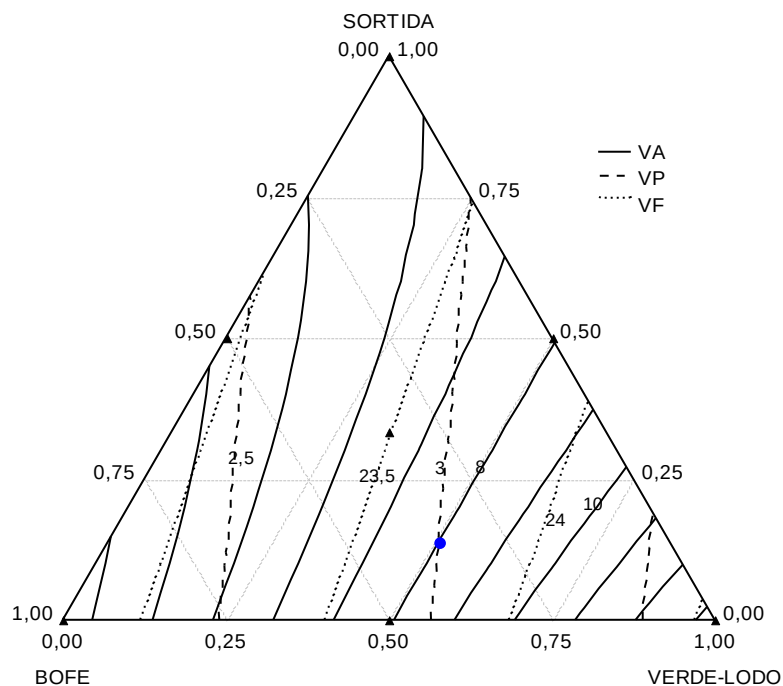


Figura 43. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 5 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

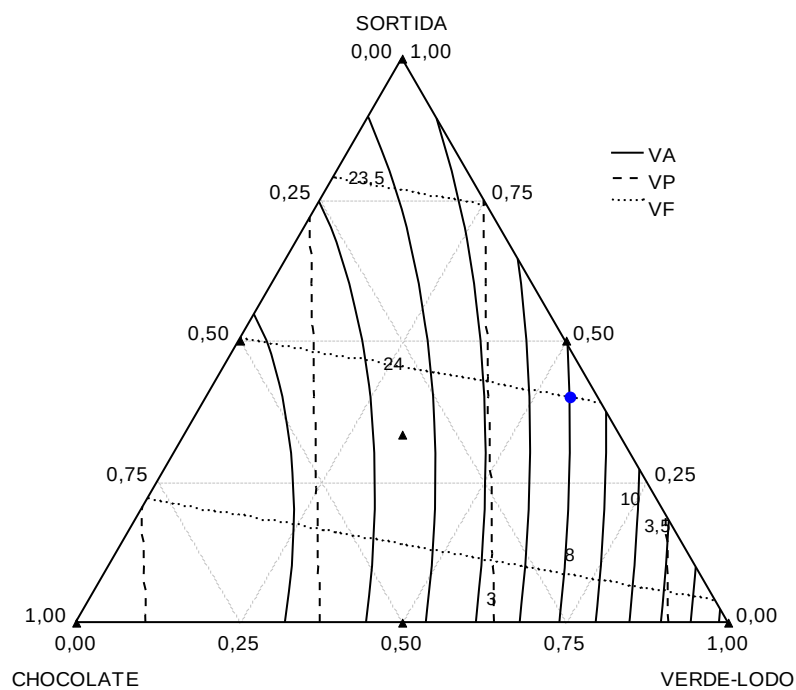


Figura 44. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 8 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

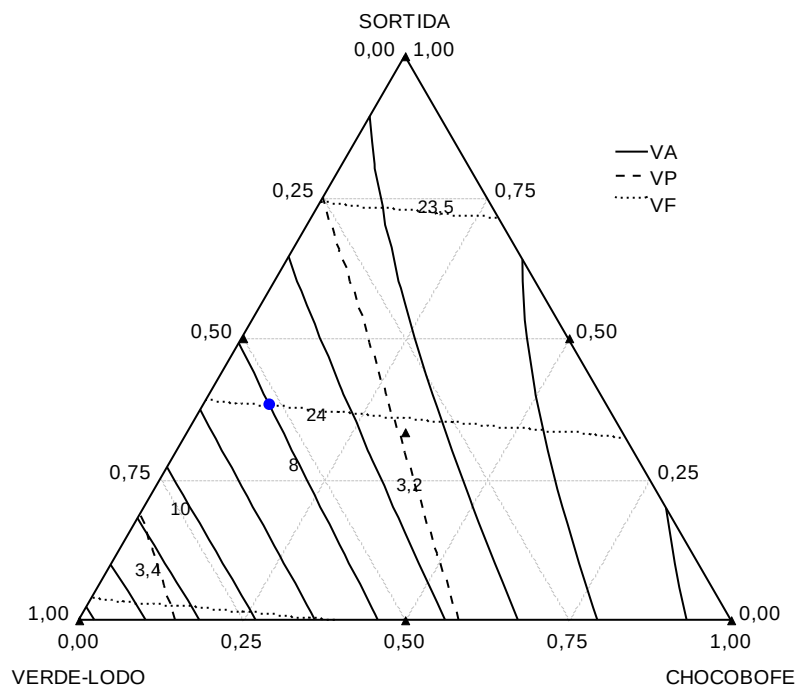


Figura 45. Intersecção das superfícies de resposta de VA, VP e VF da composição 10 quando aditivada com 125 meq de Na_2CO_3 /100 g de argila seca, mostrando a composição que obedece às restrições (ponto em azul)

4.7.4. Validação dos Modelos Matemáticos e Estudo Estatístico

As formulações obtidas pela restrição das propriedades foram utilizadas para validação dos modelos matemáticos, passaram pelo processo de hidrociclonagem e estão apresentadas na Tabela 7. Através desta observa-se que apenas os valores de VA e VP obtidos experimentalmente encontraram-se próximos dos valores previstos pelos modelos.

Tabela 7. Composições utilizadas para validação dos modelos matemáticos com seus valores previstos e observados para cada uma das propriedades estudadas

Mistura	Aditivação (meq de Na_2CO_3 /100 g de argila)	Argilas	Proporções (%)	Valores Observados			Valores Previstos		
				VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
M1	100	Bofe	18,00	8,5	3,5	28,0	8,0	4,0	25,9
		Verde	53,30						
		Chocobofe	28,70						
M2	100	Verde	55,46	8,5	4,0	29,0	8,0	4,6	26,0
		Chocobofe	44,54						
M3	100	Verde	55,00	9,0	4,0	28,5	8,0	4,6	26,0
		Chocobofe	42,87						
		Sortida	2,13						
M4	125	Bofe	8,40	8,0	4,0	27,0	7,9	4,2	26,0
		Chocolate	22,50						
		Verde	69,10						
M5	125	Bofe	30,30	8,5	4,0	27,2	8,0	4,0	25,0
		Verde	51,70						
		Chocobofe	18,00						
M6	125	Bofe	36,00	8,5	5,0	27,0	7,9	4,0	24,4
		Verde	50,30						
		Sortida	13,70						
M7	125	Chocolate	4,75	8,2	4,5	27,2	7,9	4,4	25,0
		Verde	55,25						
		Sortida	40,00						
M8	125	Verde	52,30	8,0	3,5	28,0	8,0	4,4	25,0
		Chocobofe	9,70						
		Sortida	38,00						

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros estatísticos para os modelos matemáticos. Analisando os principais parâmetros, observa-se que os modelos são estatisticamente significativos ao nível estipulado, ou seja, o valor $p \leq$ nível de significância, em um intervalo de confiança de 95 %. O coeficiente de múltipla determinação, R^2 , mostra que os modelos para VA e VP não apresentam variabilidades consideráveis, uma vez que quanto mais perto da unidade estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste dos modelos aos dados observados.

Tabela 8. Parâmetros estatísticos para os modelos matemáticos

Aditivção	Variáveis	Modelo	Teste F_{calc}	Valor p	R^2	F_{calc}/F_{tab}
100 (meq de $Na_2CO_3/100$ g de argila)	VA	Quadrático	115,4681	0,0000	0,9716	28,0262
	VP	Cúbico especial	86,1548	0,0000	0,9469	20,9114
	VF	Quadrático	14,7550	0,0000	0,7867	3,5813
125 (meq de $Na_2CO_3/100$ g de argila)	VA	Quadrático	221,4837	0,0000	0,9850	53,7582
	VP	Quadrático	44,9427	0,0000	0,8822	10,9084
	VF	Quadrático	4,5665	0,0009	0,7527	1,1084

R^2 – coeficiente de múltipla determinação, F_{calc}/F_{tab} – Razão entre o teste F calculado e o teste F tabelado a 95 % de confiança.

Para que uma regressão seja útil para realizar previsões, o valor da razão entre o F calculado e o F tabelado deve ser no mínimo quatro vezes o valor do F tabelado (BOX; WETZ, 1973 *apud* BARROS NETO *et al.*, 2010). Com um $F_{1,35} = 4,12$, essa condição, de previsão pelos modelos matemáticos, é satisfeita para os modelos encontrados, exceto para VF de ambas as condições de aditivção e VP da condição de aditivção de 125 meq de $Na_2CO_3/100$ g de argila seca. Assim, o baixo valor da razão entre o F calculado e o F tabelado para essas propriedades demonstra que não se pode determinar seus valores através dos modelos matemáticos propostos ao nível de 95 % de confiança.

4.8. Caracterização das Amostras Hidrociclonadas

A seguir serão apresentados os resultados de AG e DRX realizadas nas amostras obtidas após o processo de purificação por hidrociclonagem.

As amostras estão codificadas segundo o formato: mistura, a qual tem a composição indicada na Tabela 7, configuração do hidrociclone, indicada na Tabela 2, e se a amostra trata-se da dispersão original (D), do purificado (P), *overflow*, ou do rejeito (R), *underflow*. Como exemplo tem,

M1_A1_D: significando que essa amostra é a dispersão original (D) da mistura 1 (M1), a qual passou pela configuração A1 do hidrociclone para originar as amostras M1_A1_P (a amostra purificada) e M1_A1_R (a amostra rejeito).

As dispersões originais que foram caracterizadas por AG e DRX não passaram pelo processo de hidrociclonagem. No entanto, na codificação dessas amostras aparece a configuração do hidrociclone como forma de identificar dispersões originais que passaram por diferentes configurações do hidrociclone, originando diferentes purificados e rejeitos.

4.8.1. Análise Granulométrica por Difração à Laser das Amostras Hidrociclonadas

A seguir serão apresentados os resultados de AG das 8 misturas purificadas nas configurações A1 e A3 do hidrociclone.

Através das Figuras 46(a) e 46(b) é possível observar uma distribuição de partículas monomodal para todas as amostras, diâmetros médio e a 50 % de, respectivamente, 5,85 μm e 4,43 μm para M1_A1_D, 7,72 μm e 6,19 μm para M1_A1_R, 3,56 μm e 3,05 μm para M1_A1_P, 5,77 μm e 4,35 μm para M2_A1_D, 7,90 μm e 6,15 μm para M2_A1_R, e 3,67 μm e 3,10 μm para M2_A1_P. Já a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que

corresponde à fração argila, é de 22,52 % para M1_A1_D, 15,06 % para M1_A1_R, 32,57 % para M1_A1_P, 23,72 % para M2_A1_D, 16,08 % para M2_A1_R e 32,37 % para M2_A1_P.

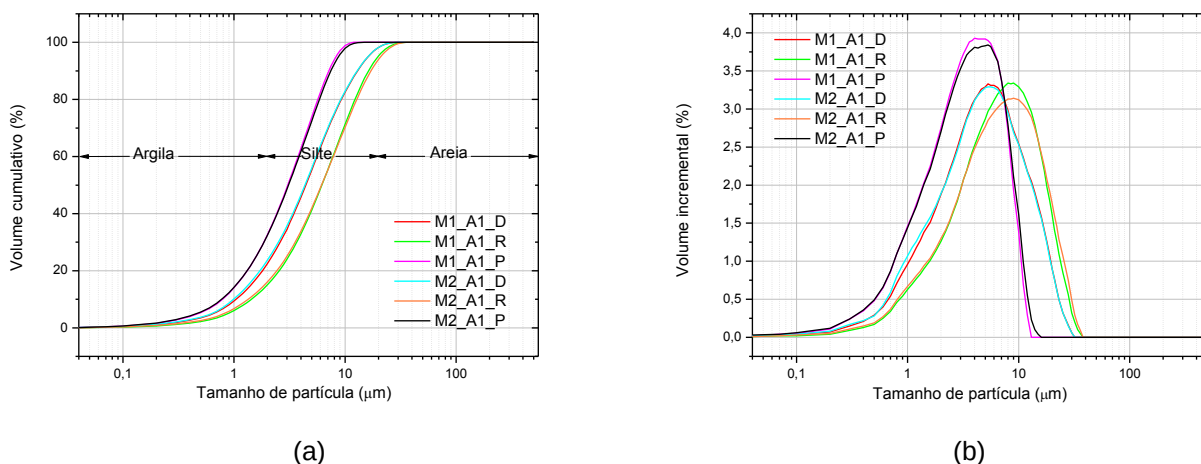


Figura 46. Granulometria das misturas M1 e M2 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Observando-se as Figuras 47(a) e 47(b) é possível inferir que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, exceto a amostra M3_A1_P, na qual, porém, ocorre a predominância da distribuição monomodal. Os diâmetros médios e a 50 % são, respectivamente, 5,62 μm e 4,23 μm para M3_A1_D, 7,80 μm e 6,11 μm para M3_A1_R, 3,49 μm e 2,97 μm para M3_A1_P, 5,63 μm e 4,27 μm para M4_A1_D, 7,38 μm e 5,79 μm para M4_A1_R, 3,49 μm e 2,95 μm para M4_A1_P. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 24,30 % para M3_A1_D, 16,34 % para M3_A1_R, 33,51 % para M3_A1_P, 24,40 % para M4_A1_D, 17,05 % para M4_A1_R e 33,98 % para M4_A1_P.

Observando-se as Figuras 48(a) e 48(b) é possível inferir que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, exceto a amostra M6_A1_P, na qual, porém, ocorre a predominância da distribuição monomodal. As amostras apresentam diâmetros médio e a 50 % de, respectivamente, 5,64 μm e 4,29 μm para M5_A1_D, 7,40 μm e 5,82 μm para M5_A1_R, 3,60 μm e 3,02 μm para M5_A1_P,

5,75 μm e 4,33 μm para M6_A1_D, 7,63 μm e 5,99 μm para M6_A1_R, 3,52 μm e 3,01 μm para M6_A1_P. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 23,29 % para M5_A1_D, 15,97 % para M5_A1_R, 32,89 % para M5_A1_P, 23,23 % para M6_A1_D, 15,90 % para M6_A1_R e 32,27 % para M6_A1_P.

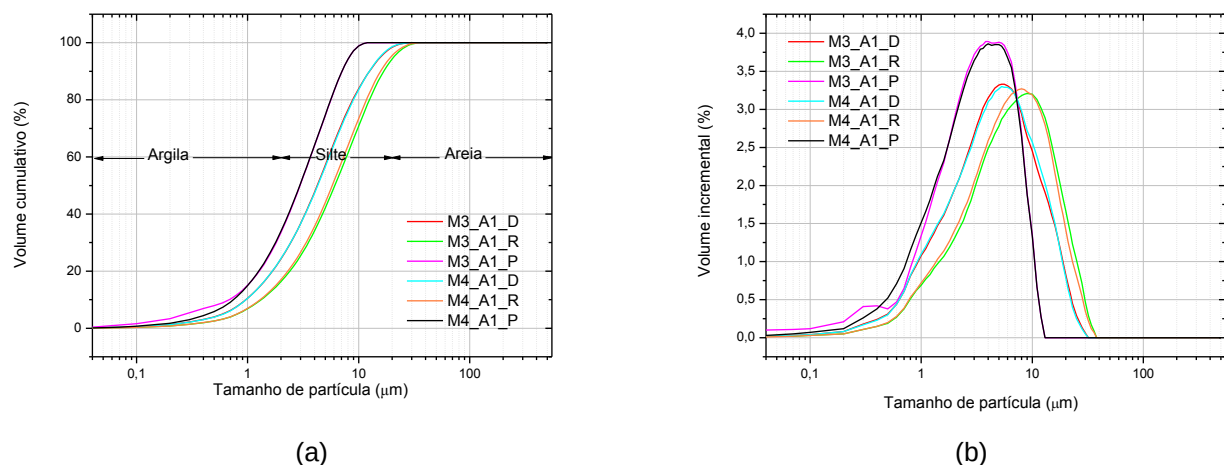


Figura 47. Granulometria das misturas M3 e M4 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

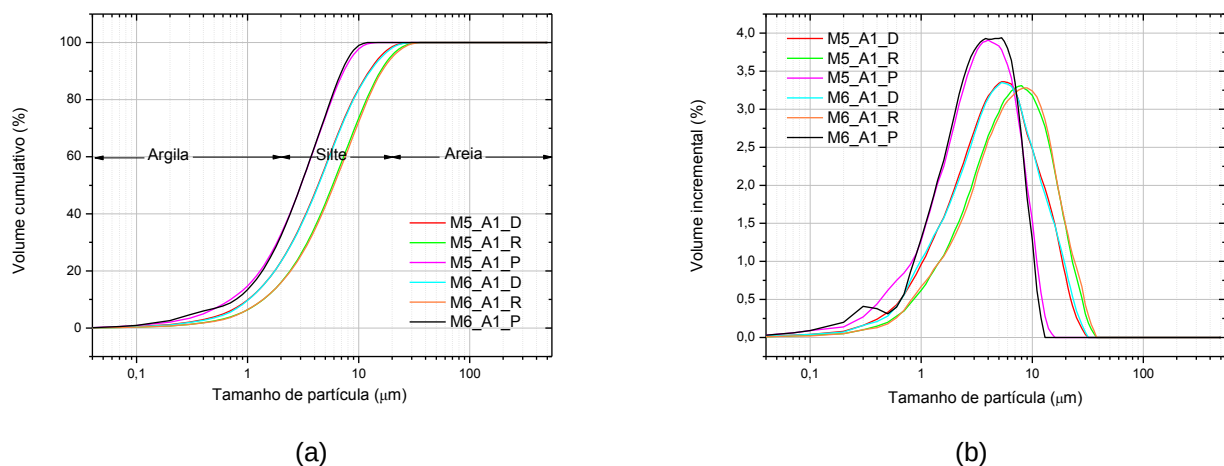


Figura 48. Granulometria das misturas M5 e M6 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Observando-se as Figuras 49(a) e 49(b) é possível inferir que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal. Essas amostras apresentam

ainda diâmetros médio e a 50 % de, respectivamente, 6,09 μm e 4,34 μm para M7_A1_D, 8,33 μm e 6,12 μm para M7_A1_R, 3,54 μm e 2,93 μm para M7_A1_P, 5,91 μm e 4,39 μm para M8_A1_D, 8,25 μm e 6,06 μm para M8_A1_R, 3,73 μm e 3,09 μm para M8_A1_P. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 24,70 % para M7_A1_D, 17,25 % para M7_A1_R, 34,77 % para M7_A1_P, 24,25 % para M8_A1_D, 17,62 % para M8_A1_R e 33,32 % para M8_A1_P.

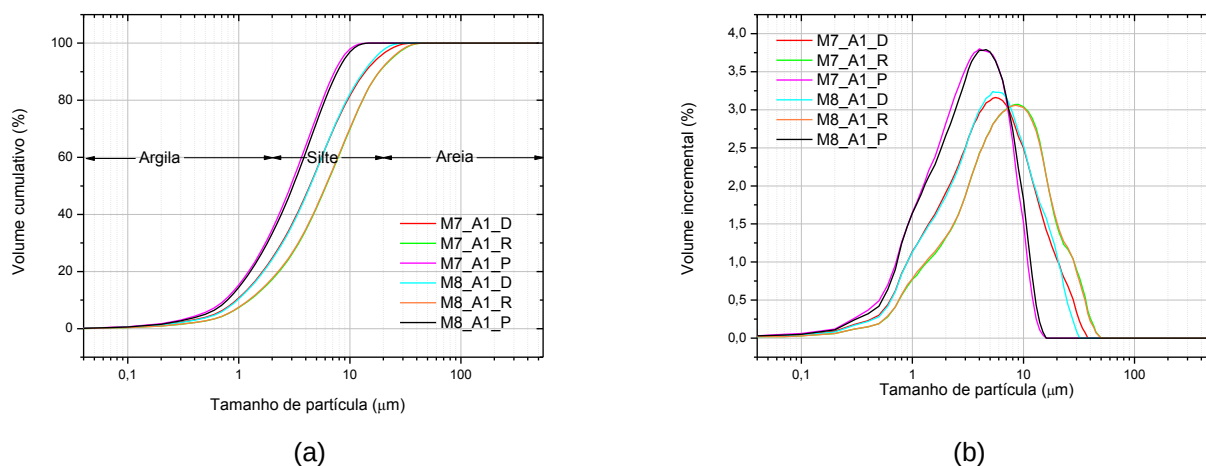


Figura 49. Granulometria das misturas M7 e M8 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Assim, verifica-se através da análise granulométrica que o processo de purificação por hidrociclonagem resulta em purificados 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 e consequente eliminação de contaminantes. Ainda, observa-se um significativo aumento de fração argila em todos os purificados com relação às dispersões antes da purificação, o que nos leva a concluir que o processo é eficiente no que propõe, quando dotado da sua configuração A1.

Através da Figura 50 é possível inferir que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, diâmetros médio e a 50 % de, respectivamente, 5,89 μm e 4,44 μm para M1_A3_D, 7,71 μm e 5,99 μm para M1_A3_R, 3,72 μm e 3,12 μm para M1_A3_P, 6,10 μm e 4,55 μm para M2_A3_D, 8,77 μm e 6,64 μm para

M2_A3_R, 3,84 μm e 3,24 μm para M2_A3_P. Já a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 22,87 % para M1_A3_D, 16,34 % para M1_A3_R, 32,10 % para M1_A3_P, 21,98 % para M2_A3_D, 14,62 % para M2_A3_R e 30,26 % para M2_A3_P.

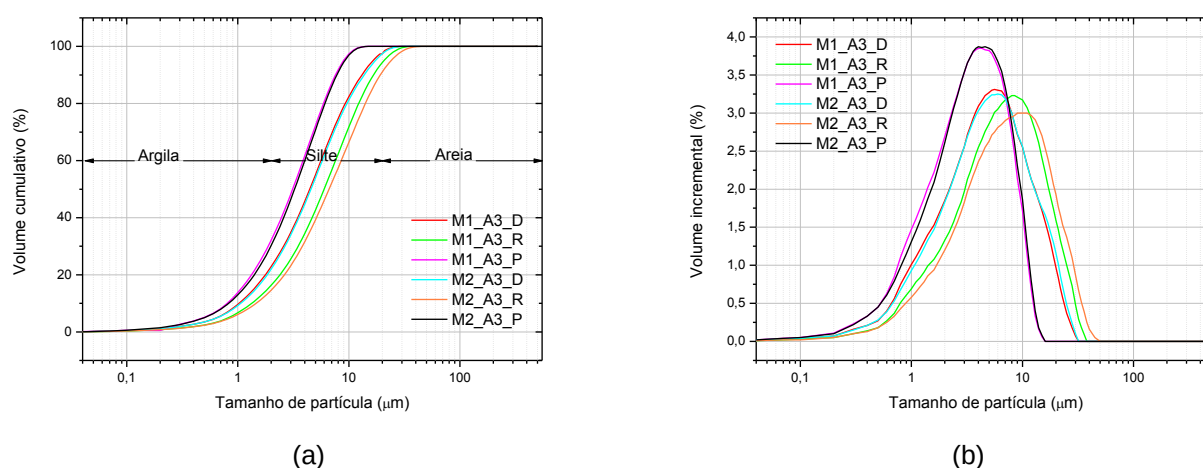


Figura 50. Granulometria das misturas M1 e M2 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Observando-se a Figura 51 é possível inferir que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, diâmetros médio e a 50 % de, respectivamente, 5,97 μm e 4,46 μm para M3_A3_D, 7,59 μm e 5,86 μm para M3_A3_R, 3,66 μm e 3,04 μm para M3_A3_P, 5,42 μm e 4,10 μm para M4_A3_D, 7,05 μm e 5,45 μm para M4_A3_R, 3,56 μm e 3,00 μm para M4_A3_P. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 22,99 % para M3_A3_D, 16,60 % para M3_A3_R, 33,00 % para M3_A3_P, 25,93 % para M4_A3_D, 19,07 % para M4_A3_R e 33,48 % para M4_A3_P.

Observando-se a Figura 52 é possível inferir que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, diâmetros médio e a 50 % de, respectivamente, 5,72 μm e 4,35 μm para M5_A3_D, 7,44 μm e 5,83 μm para M5_A3_R, 3,80 μm e 3,18 μm para M5_A3_P, 5,90 μm e 4,43 μm para M6_A3_D, 7,54 μm e 5,91 μm para M6_A3_R, 3,48 μm e 2,97 μm para M6_A3_P. Ainda é possível observar

que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de $2\ \mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, é de 22,98 % para M5_A3_D, 15,83 % para M5_A3_R, 30,81 % para M5_A3_P, 22,60 % para M6_A3_D, 16,15 % para M6_A3_R e 33,41 % para M6_A3_P.

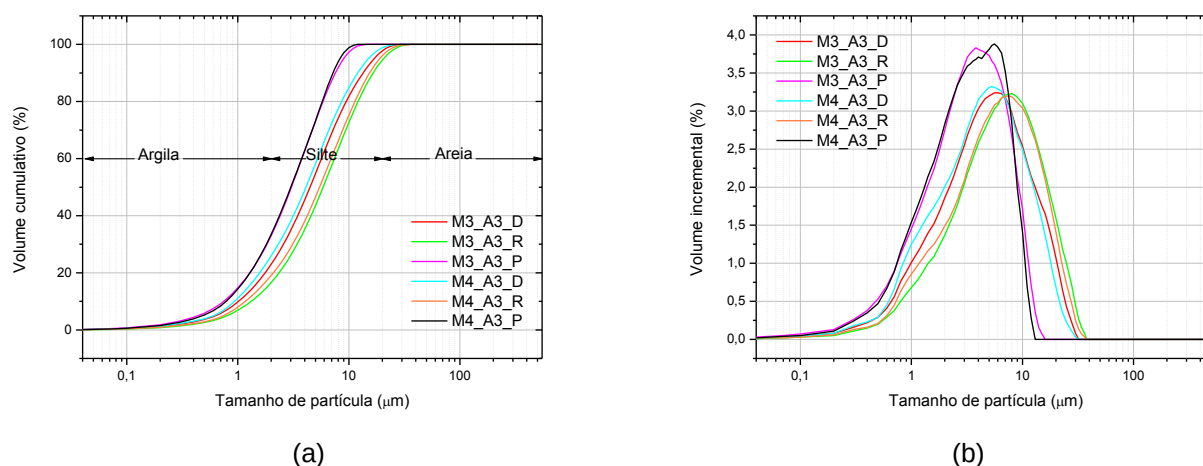


Figura 51. Granulometria das misturas M3 e M4 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

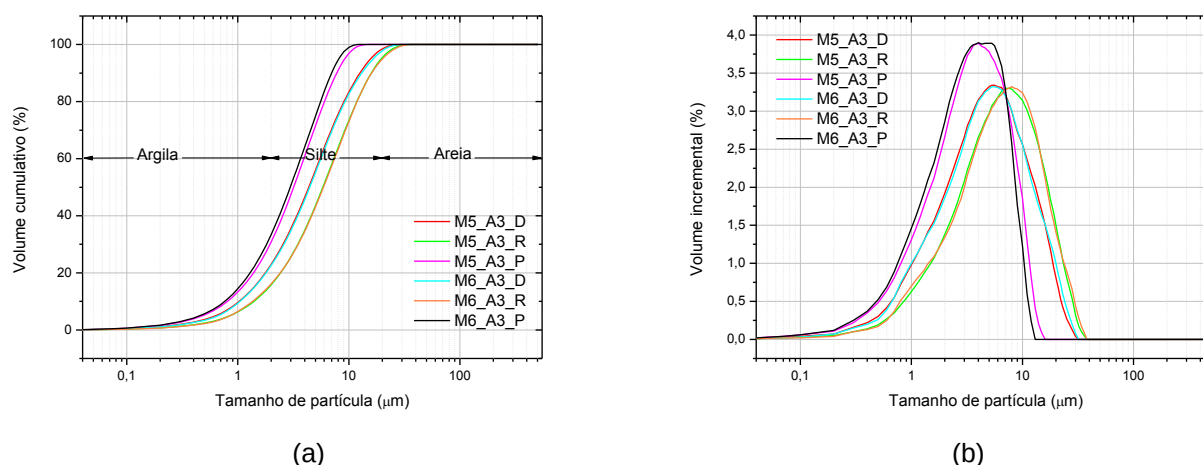


Figura 52. Granulometria das misturas M5 e M6 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Através da Figura 53 é possível inferir que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, diâmetros médio e a 50 % de, respectivamente, 6,04 μm e 4,42 μm para M7_A3_D, 8,29 μm e 6,09 μm para M7_A3_R, 3,74 μm e

3,13 μm para M7_A3_P, 6,01 μm e 4,33 μm para M8_A3_D, 8,03 μm e 5,92 μm para M8_A3_R, 3,48 μm e 2,93 μm para M8_A3_P. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 24,33 % para M7_A3_D, 17,86 % para M7_A3_R, 32,81 % para M7_A3_P, 24,86 % para M8_A3_D, 18,28 % para M8_A3_R e 34,90 % para M8_A3_P.

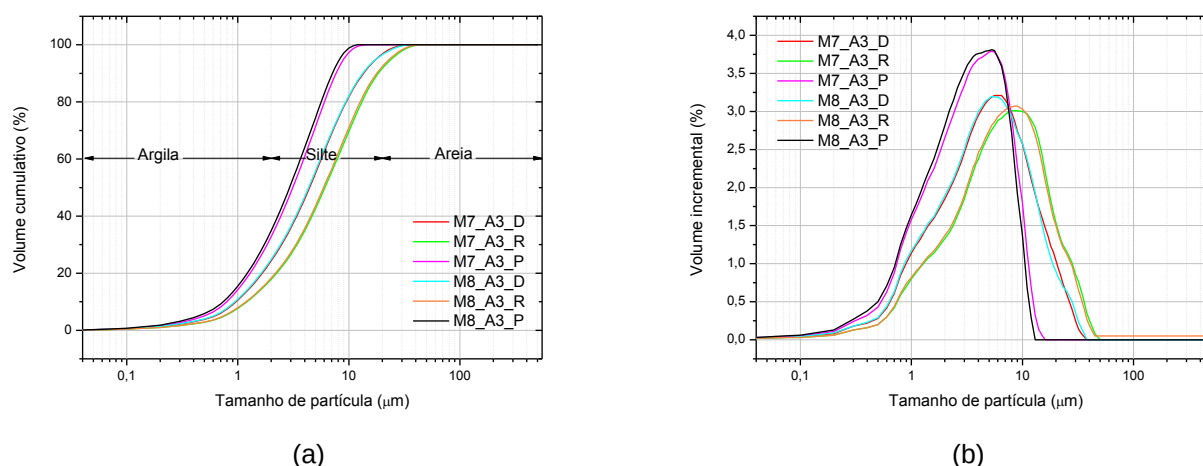


Figura 53. Granulometria das misturas M7 e M8 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Verifica-se que o processo de purificação por hidrociclonagem resulta em purificados 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, contaminantes. Ainda, observa-se um significativo aumento de fração argila em todos os purificados com relação às dispersões antes da purificação, o que nos leva a concluir a eficiência da purificação com o hidrociclone dotado da sua configuração A3.

Dos resultados apresentados, observa-se que as configurações A1 e A3 são capazes de promover separação granulométrica das partículas, não ocorrendo diferenças significativas quando da utilização das configurações A1 ou A3.

4.8.2. Difração de Raios X (DRX) das Amostras Hidrociclonadas

Nas Figuras a seguir são apresentados os resultados de DRX das amostras hidrociclonadas nas configurações A1 e A3 do hidrociclone e suas respectivas dispersões originais.

Na Figura 54 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M1 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone. Através dessa figura é possível observar que o purificado apresenta o pico característico da esmectita (15,24 Å) na mesma intensidade do pico da dispersão original e aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,46 Å, 2,57 Å), indicando aumento no teor de esmectita. Verifica-se diminuição da intensidade do pico característico do quartzo (3,33 Å), indicando diminuição da concentração de quartzo na amostra purificada.

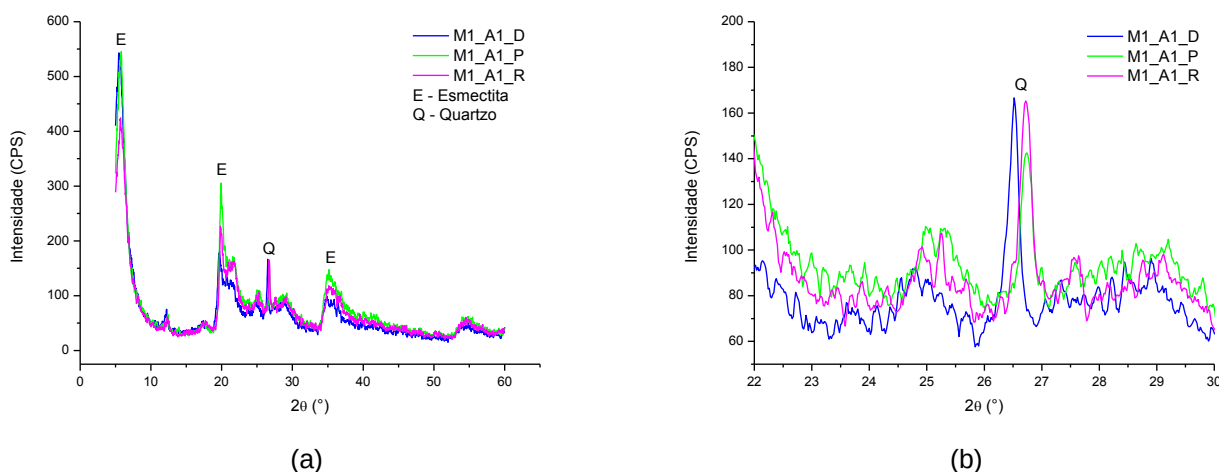


Figura 54. (a) Difração de raios X da mistura M1 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 55 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M2 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone.

Verifica-se que o purificado apresenta o pico característico da esmectita (15,12 Å) em intensidade menor que a intensidade do pico da dispersão original e aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,48 Å, 2,55 Å). Verifica-se também diminuição da intensidade do pico característico do quartzo (3,33 Å), indicando diminuição da concentração de quartzo na amostra purificada. Observa-se que ocorre aumento da fração de quartzo no rejeito e diminuição do teor da fração argila, evidenciado pela diminuição da intensidade dos picos característicos da esmectita nessa amostra.

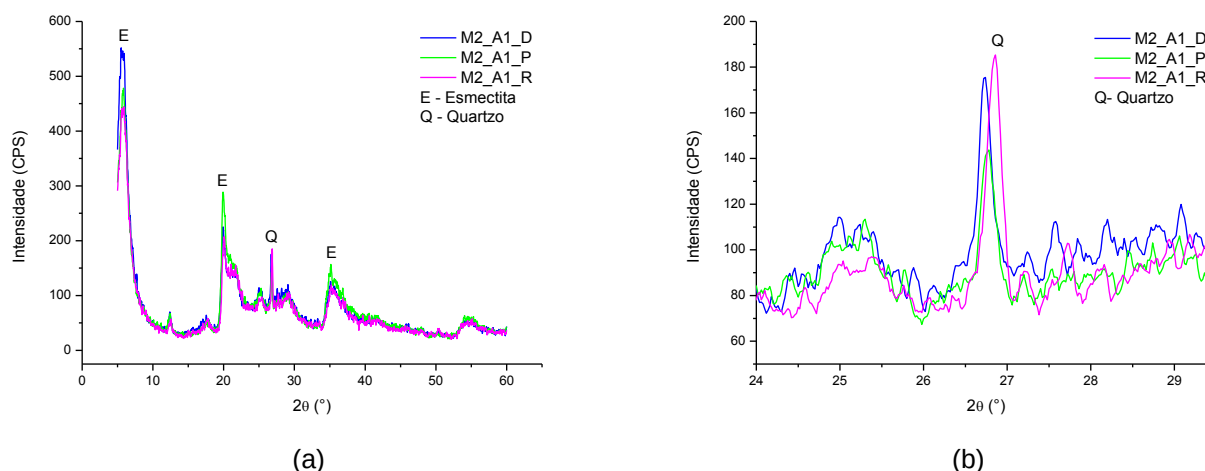


Figura 55. (a) Difração de raios X da mistura M2 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 56 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M3 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone e através da qual se observa que o purificado apresenta o pico característico da esmectita (15,71 Å) na mesma intensidade do pico da dispersão original e aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,48 Å, 2,56 Å), indicando aumento no teor de esmectita. Verifica-se também diminuição da intensidade do pico característico do quartzo (3,34 Å) no purificado e significativo aumento no rejeito, indicando que ocorreu concentração das frações de quartzo no rejeito.

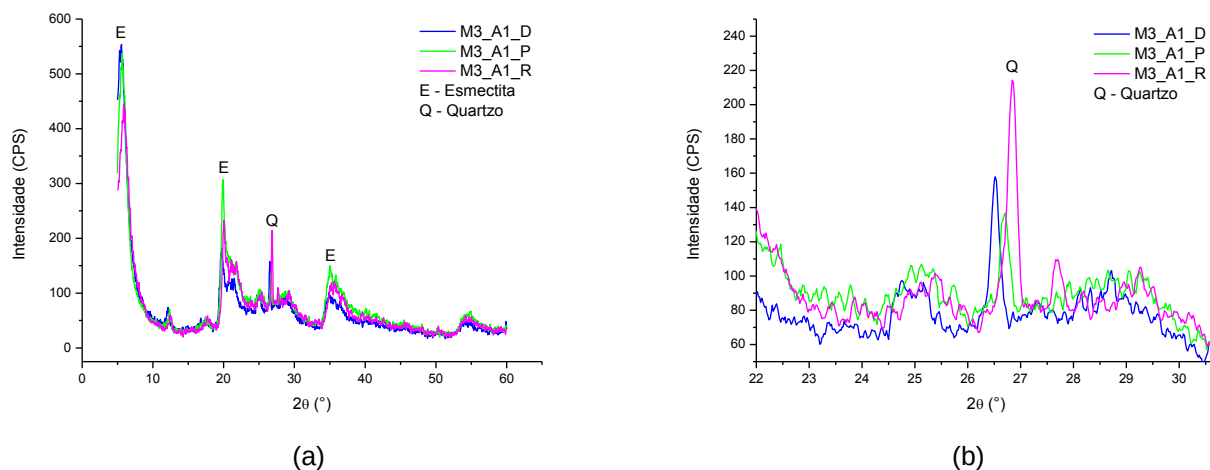


Figura 56. (a) Difração de raios X da mistura M3 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 57 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M4 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone. Através dessa figura é possível observar que o rejeito apresenta o pico característico da esmectita (15,18 Å) em intensidade significativamente maior que da dispersão original e do purificado, indicando perdas de frações argila no rejeito. Verifica-se também aumento da intensidade do pico característico do quartzo (3,35 Å) no rejeito, indicando aumento da concentração de quartzo nessa amostra.

Na Figura 58 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M5 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone e por meio da qual se observa que o purificado apresenta o pico característico da esmectita (15,31 Å) na mesma intensidade do pico da dispersão original e aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,49 Å, 2,56 Å), indicando aumento no teor de esmectita. Verifica-se também que no rejeito ocorre aumento da intensidade do pico característico do quartzo (3,34 Å), indicando aumento da concentração de quartzo, e diminuição da concentração da fração argila, evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita nessa amostra.

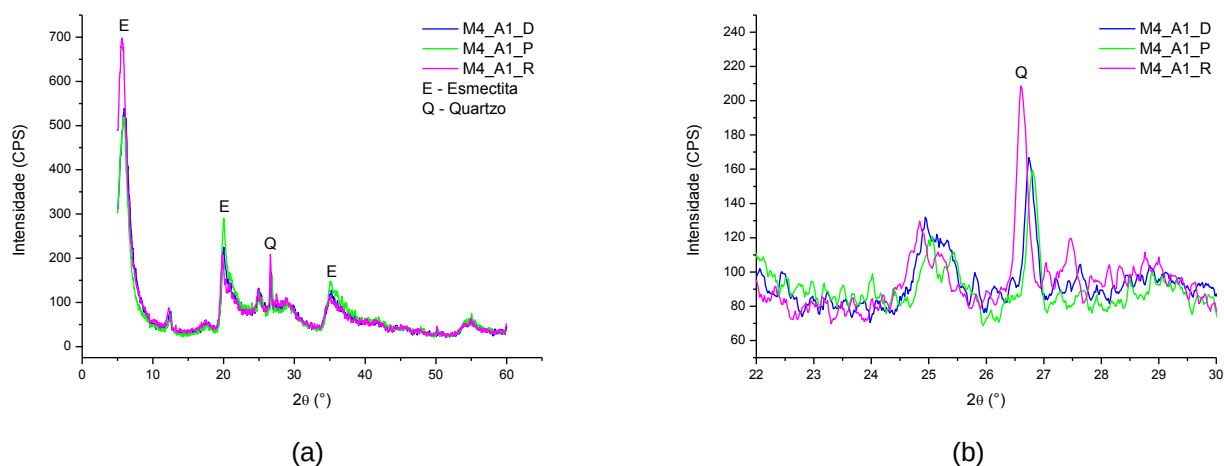


Figura 57. (a) Difração de raios X da mistura M4 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

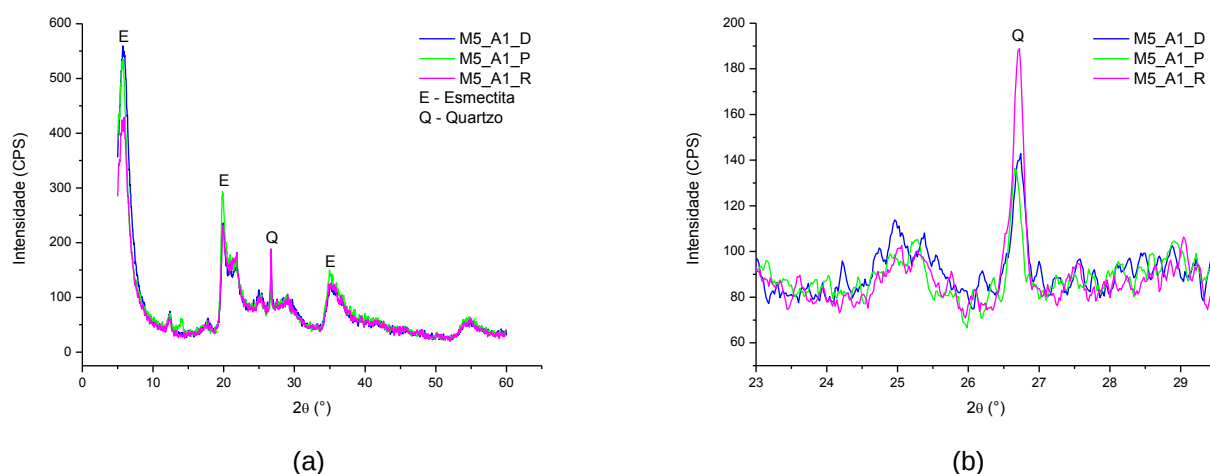


Figura 58. (a) Difração de raios X da mistura M5 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 59 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M6 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone. Verifica-se que o rejeito apresenta o pico característico da esmectita ($15,81 \text{ \AA}$) em intensidade maior que da dispersão original e do purificado, indicando perdas de frações argila no rejeito. No entanto, observa-se significativo aumento da intensidade do pico característico do quartzo ($3,34 \text{ \AA}$) no rejeito, indicando

aumento da concentração de quartzo nessa amostra, o que sugere eficiência do processo de purificação.

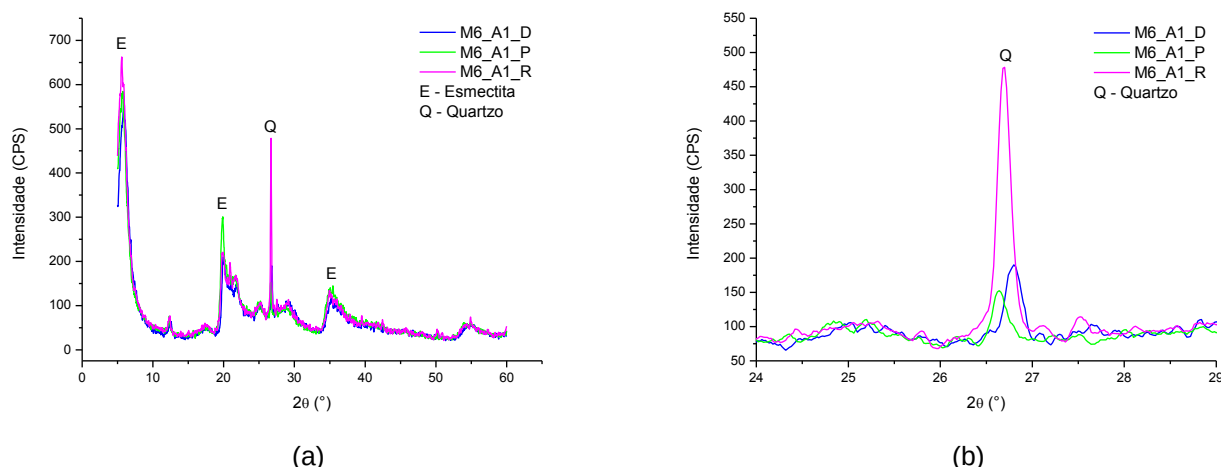


Figura 59. (a) Difração de raios X da mistura M6 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 60 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M7 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone. Através dessa figura é possível observar que o purificado apresenta o pico característico da esmectita (14,94 Å) na mesma intensidade do pico da dispersão original e aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,48 Å, 2,55 Å), indicando aumento no teor de esmectita. Verifica-se também que no rejeito ocorre aumento da intensidade do pico característico do quartzo (3,34 Å), indicando aumento da concentração de quartzo nessa amostra, evidenciando a eficiência do processo de purificação.

Na Figura 61 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M8 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A1 do hidrociclone. Observa-se que o purificado apresenta o pico característico da esmectita (14,99 Å) em intensidade menor que da dispersão original e do rejeito, indicando perdas de frações argila no rejeito. No entanto, no purificado ocorre aumento dos demais picos (4,46 Å, 2,56 Å) característicos do argilomineral, indicando

aumento do teor de esmectita nessa amostra. Verifica-se também significativo aumento da intensidade do pico característico do quartzo (3,33 Å) no rejeito e diminuição no purificado, evidenciando a eficiência do processo de purificação.

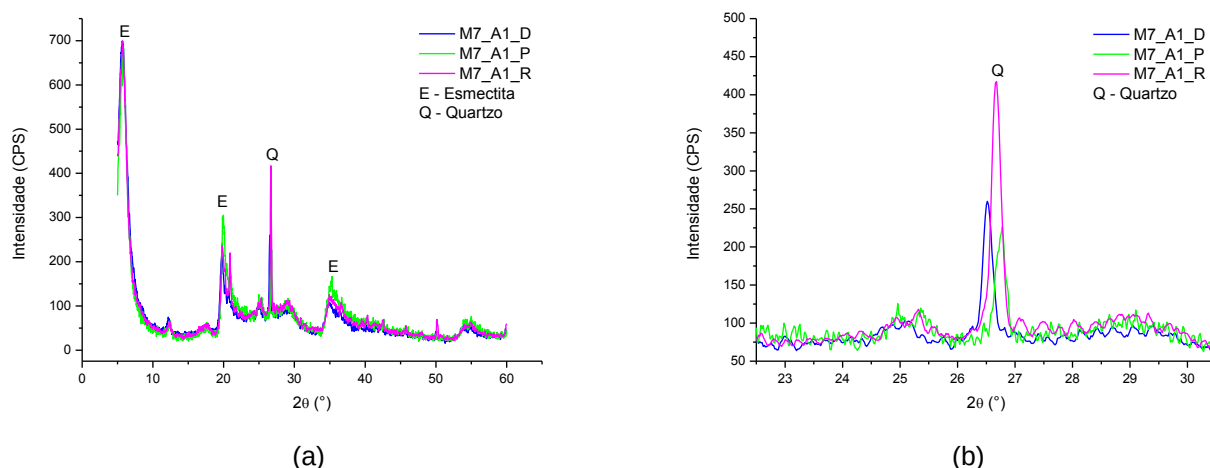


Figura 60. (a) Difração de raios X da mistura M7 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

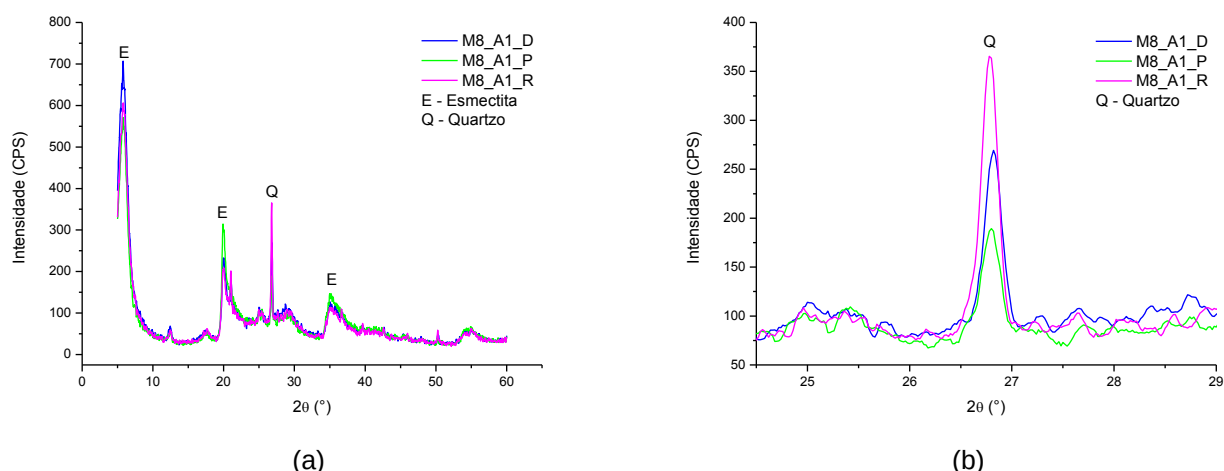


Figura 61. (a) Difração de raios X da mistura M8 na configuração A1 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

De modo geral, verifica-se que quando da utilização da configuração A1 do hidrociclone ocorre aumento de fração argila e diminuição do teor de quartzo nos purificados. Apesar das amostras M4_A1_R e M6_A1_R apresentarem aumento da

fração argila, ocorre aumento da fração de quartzo em todas as amostras de rejeito, evidenciando a eficiência do processo de purificação por hidrociclonação com consequente separação granulométrica, o que confirma os resultados de análise granulométrica apresentados anteriormente.

Na Figura 62 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M1 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone. Através dessa figura verifica-se que o purificado apresenta o pico característico da esmectita ($15,76 \text{ \AA}$) na mesma intensidade do pico da dispersão original e aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral ($4,47 \text{ \AA}$, $2,57 \text{ \AA}$), indicando aumento no teor de esmectita. Verifica-se também que na amostra do rejeito ocorre aumento da intensidade do pico característico do quartzo ($3,36 \text{ \AA}$) e diminuição dos picos característicos da esmectita, indicando aumento da concentração de quartzo no rejeito.

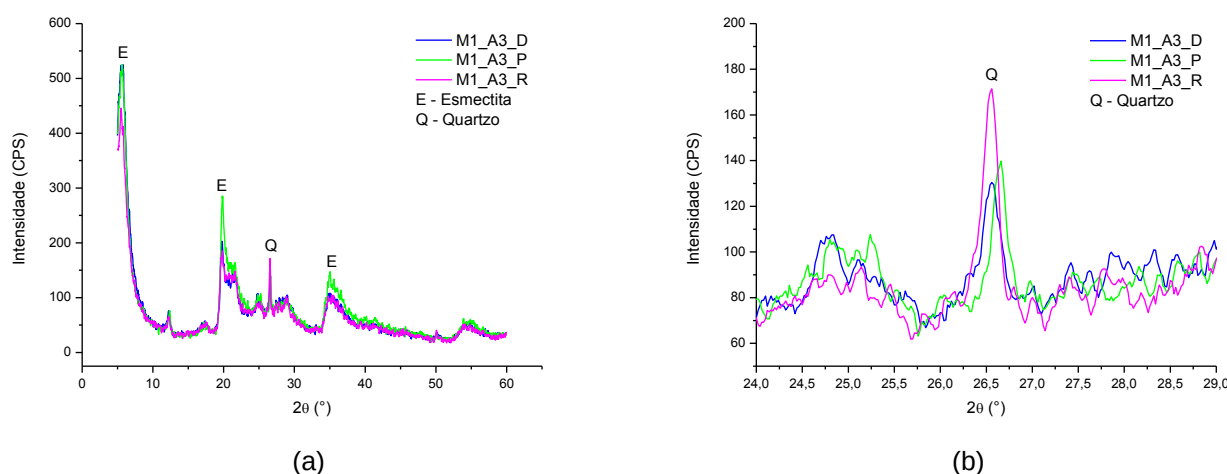


Figura 62. (a) Difração de raios X da mistura M1 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 63 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M2 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone. Observa-se que purificado e rejeito apresentam o pico característico da esmectita ($15,53 \text{ \AA}$ e $15,44 \text{ \AA}$, respectivamente) na mesma intensidade

do pico da dispersão original. Porém, no purificado ocorre aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,48 Å, 2,56 Å), indicando aumento do teor de esmectita nessa amostra. Verifica-se também que na amostra do rejeito ocorre aumento da intensidade do pico característico do quartzo (3,35 Å), indicando aumento da concentração de quartzo no rejeito.

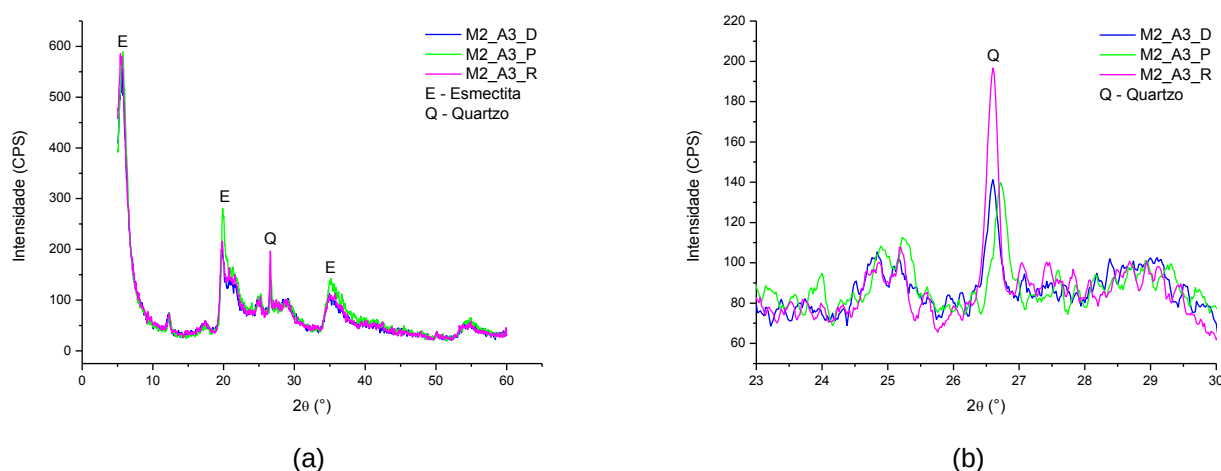


Figura 63. (a) Difração de raios X da mistura M2 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 64 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M3 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone e através da qual se verifica que purificado e rejeito apresentam o pico característico da esmectita (14,87 Å e 15,79 Å, respectivamente) com mesma intensidade, porém menores que o pico da dispersão original. Também se observa aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,46 Å, 2,56 Å) no purificado, indicando aumento do teor de esmectita nessa amostra. Já o pico característico do quartzo apresenta-se em maior intensidade no rejeito que no purificado, indicando maior teor de quartzo no rejeito, porém em menor concentração que a dispersão original.

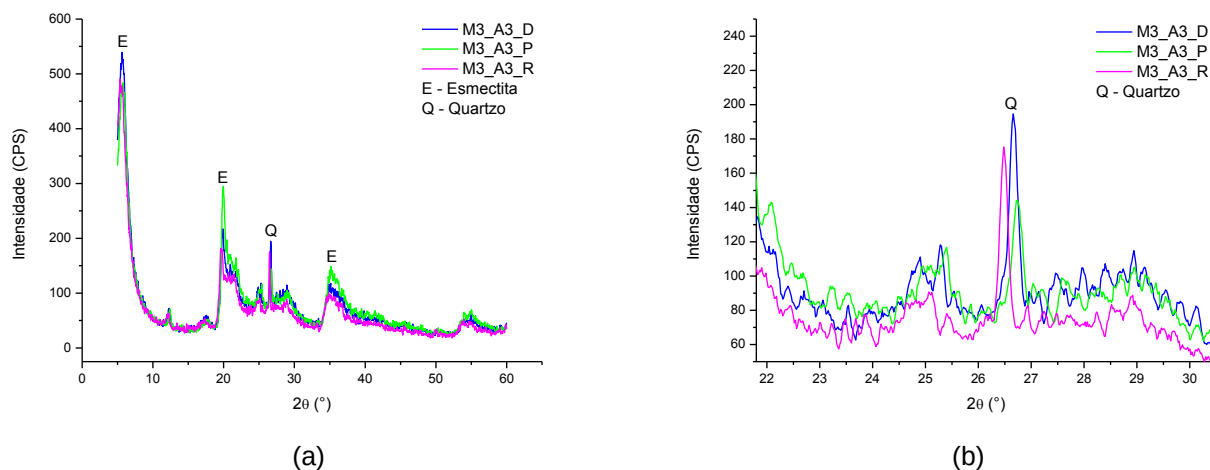


Figura 64. (a) Difração de raios X da mistura M3 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma.

Na Figura 65 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M4 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone. É possível observar que o rejeito apresenta o pico característico da esmectita (15,95 Å) em intensidade maior que da dispersão original e do purificado, indicando perdas de frações argila no rejeito. No entanto, no purificado ocorre aumento dos picos a 4,53 Å e 2,58 Å característicos do argilomineral, indicando aumento do teor de esmectita nessa amostra. Verifica-se também significativo aumento da intensidade do pico característico do quartzo no rejeito e diminuição no purificado, indicando aumento da concentração de quartzo no rejeito e evidenciando a purificação da amostra.

Na Figura 66 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M5 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone. Observa-se que o purificado apresenta o pico característico da esmectita (14,93 Å) na mesma intensidade do pico da dispersão original e aumento da intensidade do pico característico do argilomineral a 4,49 Å no purificado, indicando aumento do teor de esmectita nessa amostra. Verifica-se também aumento da intensidade do pico característico do quartzo a 3,34 Å no rejeito e diminuição no purificado, indicando aumento do teor de quartzo no rejeito.

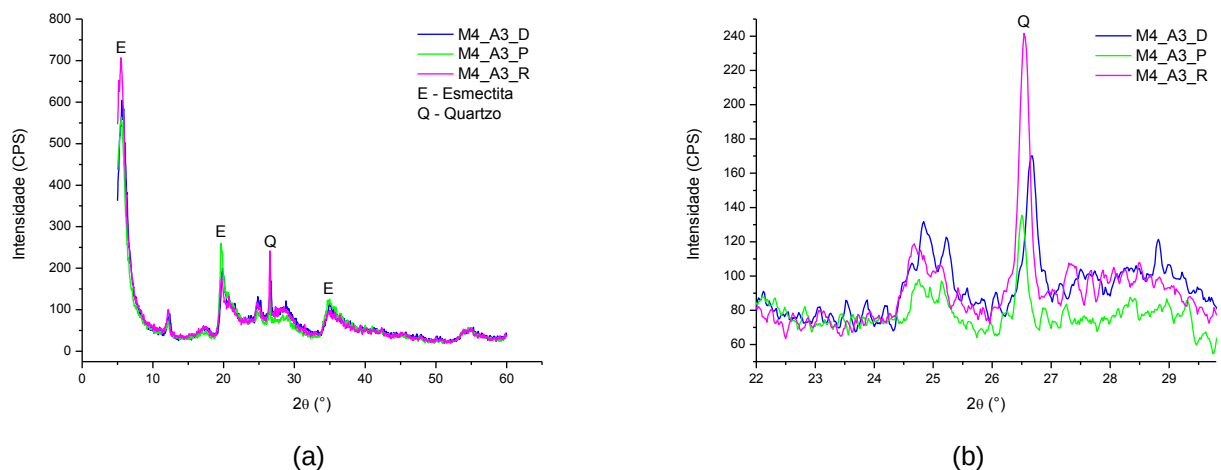


Figura 65. (a) Difração de raios X da mistura M4 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

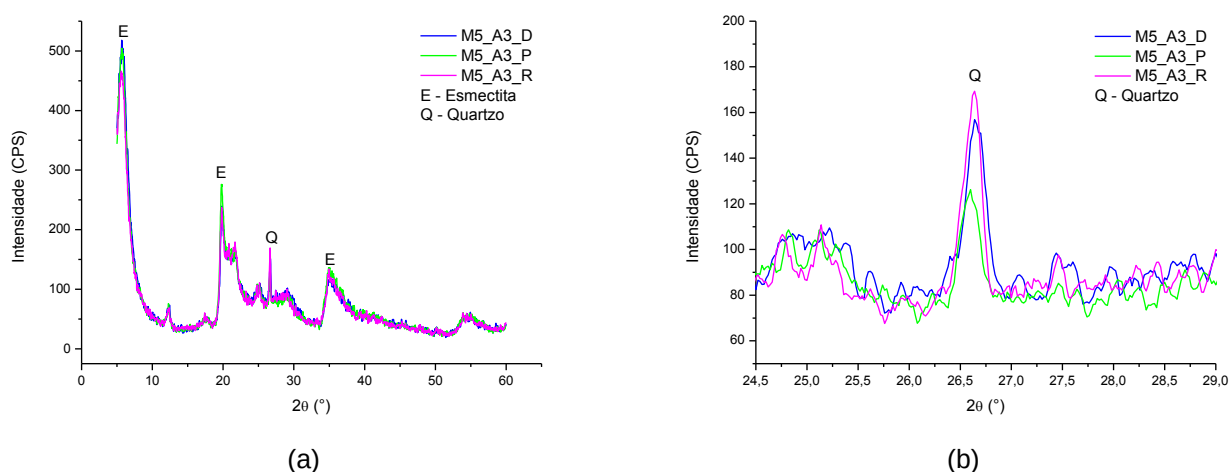


Figura 66. (a) Difração de raios X da mistura M5 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 67 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M6 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone. Através da figura é possível observar que purificado e rejeito apresentam o pico característico da esmectita (14,99 Å e 15,21 Å, respectivamente) na mesma intensidade do pico da dispersão original. No entanto, ocorre aumento da intensidade dos demais picos característicos do argilomineral (4,48 Å, 2,57 Å) no purificado, indicando aumento do teor de esmectita nessa amostra.

Verifica-se também aumento da intensidade do pico característico do quartzo a $3,34 \text{ \AA}$ no rejeito e diminuição no purificado, evidenciando aumento do teor de quartzo no rejeito.

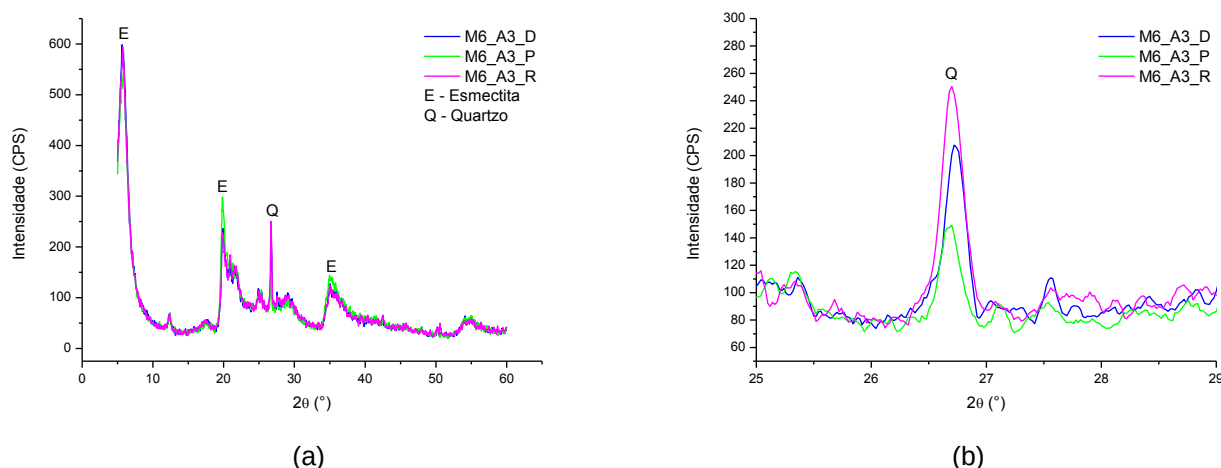


Figura 67. (a) Difração de raios X da mistura M6 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Na Figura 68 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M7 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone. Observa-se que no purificado ocorre aumento da intensidade dos picos a $15,43 \text{ \AA}$, $4,48 \text{ \AA}$ e $2,57 \text{ \AA}$ característicos de argilomineral esmetítico, indicando aumento do teor de esmetita nessa amostra. Verifica-se também diminuição da intensidade do pico característico do quartzo ($3,34 \text{ \AA}$) no purificado e significativo aumento no rejeito, evidenciando aumento da fração de quartzo no rejeito.

Na Figura 69 são apresentados os difratogramas de raios X da mistura M8 sem passar pelo processo de purificação, do respectivo purificado e rejeito obtidos pela configuração A3 do hidrociclone. Através da figura verifica-se que o rejeito apresenta o pico característico da esmetita ($15,07 \text{ \AA}$) em intensidade maior que das demais amostras, indicando perdas de frações argila no rejeito. No entanto, no purificado observa-se aumento dos picos a $4,48 \text{ \AA}$ e $2,56 \text{ \AA}$ característicos do argilomineral, indicando aumento do teor de esmetita no purificado. Verifica-se também significativo

aumento da intensidade do pico característico do quartzo no rejeito e diminuição no purificado, indicando aumento da concentração de quartzo no rejeito e evidenciando a purificação.

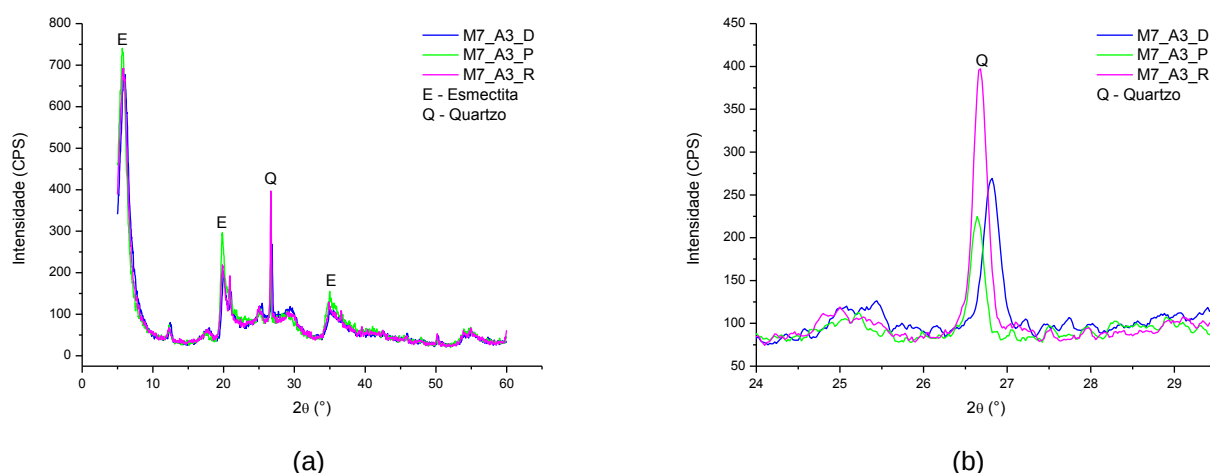


Figura 68. (a) Difração de raios X da mistura M7 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

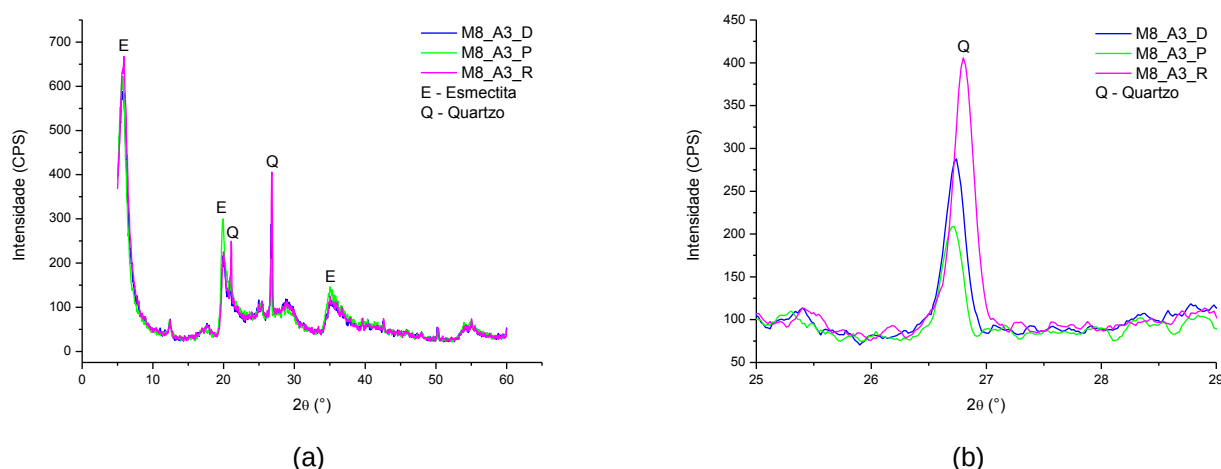


Figura 69. (a) Difração de raios X da mistura M8 na configuração A3 do hidrociclone, (b) Visualização ampliada do pico do quartzo presente no difratograma

Verifica-se que quando da utilização da configuração A3 do hidrociclone ocorre aumento de fração argila e diminuição do teor de quartzo nos purificados. Apesar das amostras M4_A3_R e M8_A3_R apresentarem aumento do teor de fração argila, ocorre

aumento da concentração da fração de quartzo em todas as amostras de rejeito, evidenciando a eficiência do processo de purificação por hidrociclonagem com consequente separação granulométrica, o que confirma os resultados de análise granulométrica apresentados anteriormente.

Através da análise dos resultados de DRX é possível observar que em 75 % das misturas hidrociclonadas na configuração A3 do hidrociclone o processo de purificação é eficiente, ou seja, ocorre aumento da intensidade dos picos de quartzo no rejeito e diminuição no purificado. Para a configuração A1, a porcentagem de misturas nas quais a purificação mostra-se eficiente é de 62,5 %.

4.9. Caracterização de Análise Granulométrica por Difração à Laser dos Purificados Obtidos por Hidrociclonagem e Secos

A seguir serão apresentados os resultados de AG realizadas nos purificados obtidos por hidrociclonagem e secos em estufa e por *spray dryer*.

As amostras estão codificadas segundo o formato: mistura, a qual tem a composição indicada na Tabela 7, configuração do hidrociclone, indicada na Tabela 2, que a amostra trata-se do purificado (P) e se este foi seco por *spray dryer*, a 35 L/min (35) de ar comprimido ou 50 L/min (50) de ar comprimido, ou seco em estufa (Estufa). Como exemplo tem,

M1_A1_P_35: a amostra é o purificado (P) da mistura 1 (M1), a qual passou pela configuração A1 do hidrociclone e foi seco por *spray dryer* a 35 L/min (35) de ar comprimido.

Através da Figura 70 é possível inferir que as amostras M1_A1_P_35, M1_A1_P_Estufa e M2_A1_P_Estufa apresentam curva de distribuição de partículas monomodal. No entanto, nas demais amostras ocorre a predominância da distribuição de partículas monomodal. Os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 4,80 μm e 4,75 μm para M1_A1_P_35, 3,73 μm e 3,56 μm para M2_A1_P_35, 5,41 μm e 4,94 μm para M1_A1_P_50, 5,14 μm e 4,90 μm para M2_A1_P_50, 3,80 μm e 3,28 μm

para M1_A1_P_Estufa, 4,08 μm e 3,46 μm para M2_A1_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 11,20 % para M1_A1_P_35, 19,90 % para M2_A1_P_35, 8,61 % para M1_A1_P_50, 9,27 % para M2_A1_P_50, 27,73 % para M1_A1_P_Estufa e 27,12 % para M2_A1_P_Estufa.

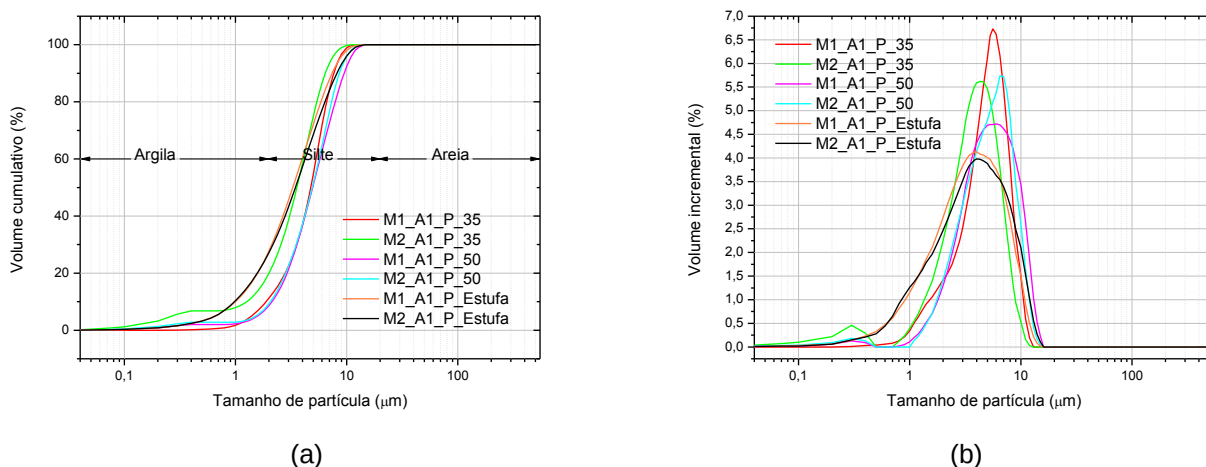


Figura 70. Granulometria dos purificados das misturas M1 e M2 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Através da Figura 71 observa-se que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, exceto a amostra M4_A1_P_50, na qual, porém, ocorre a predominância da distribuição monomodal. Ainda é possível inferir que os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 4,09 μm e 4,07 μm para M3_A1_P_35, 6,01 μm e 5,23 μm para M4_A1_P_35, 5,37 μm e 4,96 μm para M3_A1_P_50, 4,99 μm e 4,69 μm para M4_A1_P_50, 3,58 μm e 3,08 μm para M3_A1_P_Estufa, 4,16 μm e 3,51 μm para M4_A1_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 17,05 % para M3_A1_P_35, 8,59 % para M4_A1_P_35, 8,22 % para M3_A1_P_50, 10,00 % para M4_A1_P_50, 30,89 % para M3_A1_P_Estufa e 26,57 % para M4_A1_P_Estufa.

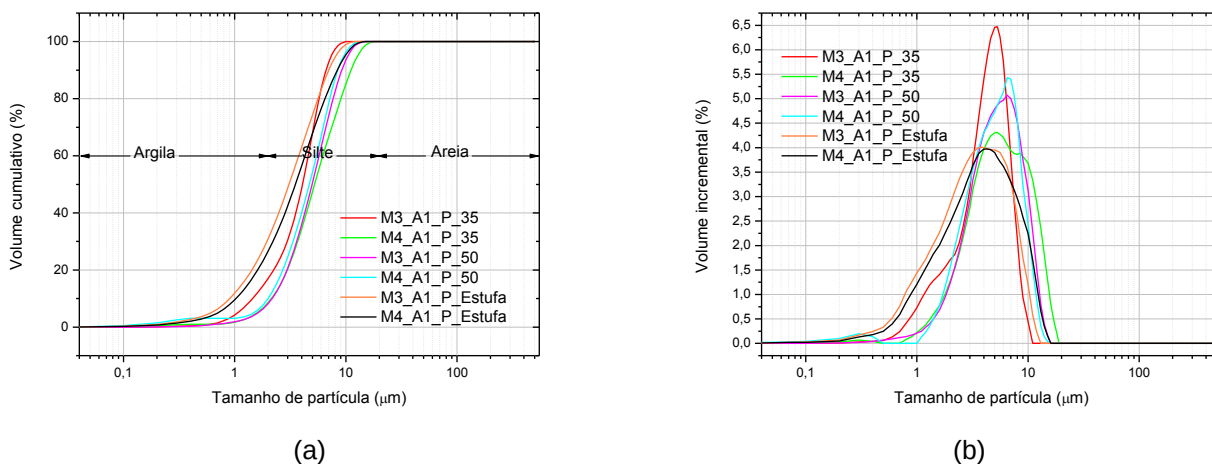


Figura 71. Granulometria dos purificados das misturas M3 e M4 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma.

Através da Figura 72 observa-se que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, exceto as amostras M6_A1_P_35 e M6_A1_P_50, nas quais, porém, ocorre a predominância da distribuição monomodal. Ainda é possível inferir que os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 5,98 μm e 5,37 μm para M5_A1_P_35, 5,59 μm e 5,28 μm para M6_A1_P_35, 5,38 μm e 4,78 μm para M5_A1_P_50, 5,24 μm e 4,87 μm para M6_A1_P_50, 3,58 μm e 3,08 μm para M5_A1_P_Estufa, 4,05 μm e 3,42 μm para M6_A1_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm, que corresponde à fração argila, é de 8,60 % para M5_A1_P_35, 9,27 % para M6_A1_P_35, 8,86 % para M5_A1_P_50, 8,75 % para M6_A1_P_50, 30,20 % para M5_A1_P_Estufa e 26,97 % para M6_A1_P_Estufa.

Através da Figura 73 observa-se que as amostras M7_A1_P_35, M7_A1_P_Estufa e M8_A1_P_Estufa apresentam curva de distribuição de partículas monomodal. No entanto, nas demais amostras ocorre a predominância da distribuição de partículas monomodal. Ainda, é possível inferir que os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 5,60 μm e 5,18 μm para M7_A1_P_35, 5,64 μm e 5,45 μm para M8_A1_P_35, 5,25 μm e 4,76 μm para M7_A1_P_50, 5,18 μm e 4,82 μm para M8_A1_P_50, 3,53 μm e 3,04 μm para M7_A1_P_Estufa, 4,30 μm e 3,62 μm para

M8_A1_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de $2\ \mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, é de 8,42 % para M7_A1_P_35, 9,73 % para M8_A1_P_35, 8,99 % para M7_A1_P_50, 9,30 % para M8_A1_P_50, 31,03 % para M7_A1_P_Estufa e 25,52 % para M8_A1_P_Estufa.

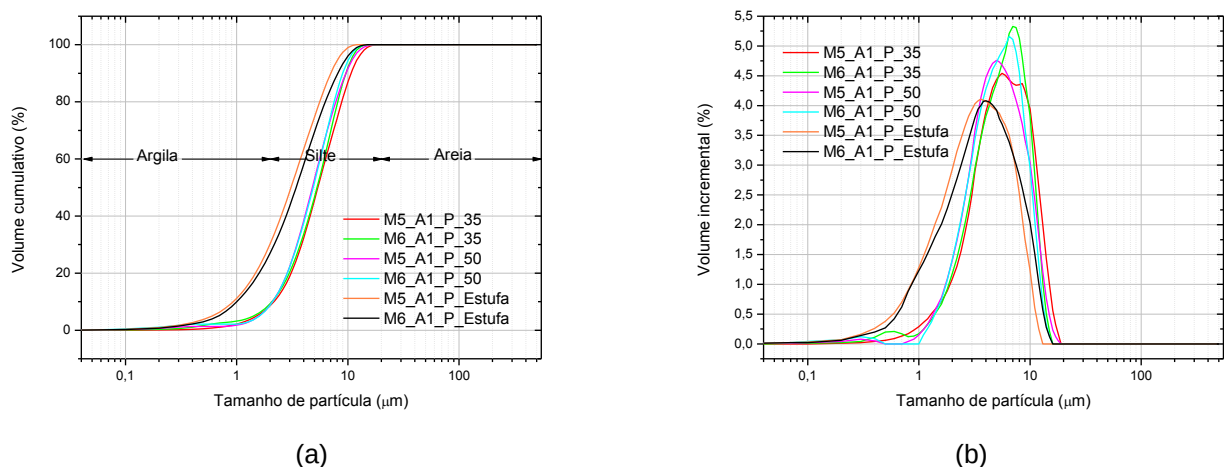


Figura 72. Granulometria dos purificados das misturas M5 e M6 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

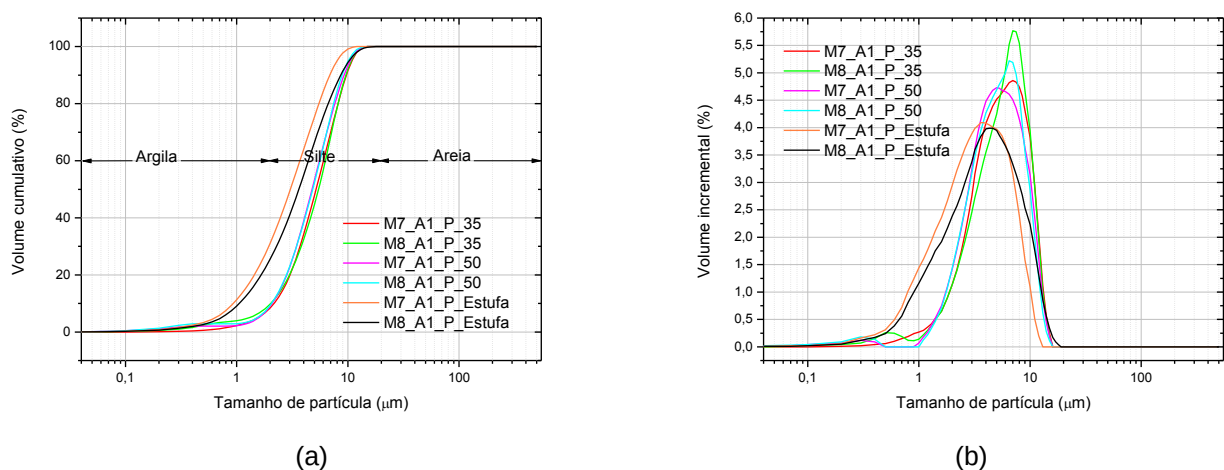


Figura 73. Granulometria dos purificados das misturas M7 e M8 na configuração A1 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Através dos resultados é possível inferir que a moagem realizada em moinho de discos com máxima aproximação dos discos nas amostras secas em estufa, proporcionou partículas com menor granulometria que as demais.

A secagem por *spray dryer* proporciona partículas de menor granulometria de acordo com o aumento da vazão de ar comprimido, ou seja, as amostras secas a 35 L/min de ar comprimido tem maior tamanho de partículas que as amostras secas a 50 L/min. Segundo Foust e colaboradores (1982), tal fato deve-se a maior fragmentação da corrente líquida em gotículas provocada pelo aumento da vazão de ar, ou seja, maior nebulização com o aumento da vazão de ar.

Nas misturas M1, M2 e M3 hidrociclonadas na configuração A1 é verificada uma inversão na magnitude do tamanho de partículas de acordo com a forma de secagem. Tal fato pode ser atribuído, provavelmente, a fatores operacionais quando da moagem das amostras secas em estufa, já que os discos de moagem não possuem distâncias fixas de operação.

Através da Figura 74 observa-se que as amostras M1_A3_P_35, M1_A3_P_Estufa e M2_A3_P_Estufa apresentam curva de distribuição de partículas monomodal. Nas demais amostras, porém, ocorre a predominância da distribuição de partículas monomodal. Ainda é possível inferir que os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 5,97 μm e 5,53 μm para M1_A3_P_35, 5,42 μm e 5,21 μm para M2_A3_P_35, 5,25 μm e 4,91 μm para M1_A3_P_50, 5,18 μm e 4,81 μm para M2_A3_P_50, 3,90 μm e 3,31 μm para M1_A3_P_Estufa, 3,73 μm e 3,17 μm para M2_A3_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 8,16 % para M1_A3_P_35, 9,71 % para M2_A3_P_35, 8,89 % para M1_A3_P_50, 9,03 % para M2_A3_P_50, 27,82 % para M1_A3_P_Estufa e 29,33 % para M2_A3_P_Estufa.

Através da Figura 75 observa-se que as amostras M3_A3_P_35, M3_A3_P_Estufa e M4_A3_P_Estufa apresentam curva de distribuição de partículas monomodal. Nas demais amostras, porém, ocorre a predominância da distribuição de partículas monomodal. Ainda é possível inferir que os diâmetros médio e a 50 % são,

respectivamente, 5,69 μm e 5,13 μm para M3_A3_P_35, 5,44 μm e 5,16 μm para M4_A3_P_35, 5,03 μm e 4,84 μm para M3_A3_P_50, 5,15 μm e 4,77 μm para M4_A3_P_50, 3,45 μm e 2,96 μm para M3_A3_P_Estufa, 4,08 μm e 3,43 μm para M4_A3_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 8,34 % para M3_A3_P_35, 8,90 % para M4_A3_P_35, 9,42 % para M3_A3_P_50, 8,82 % para M4_A3_P_50, 31,95 % para M3_A3_P_Estufa e 27,70 % para M4_A3_P_Estufa.

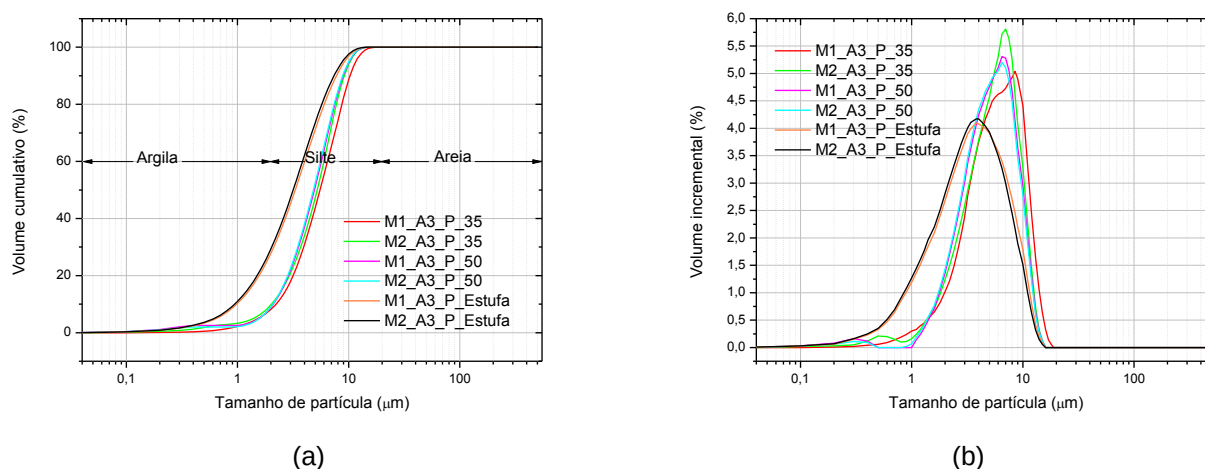


Figura 74. Granulometria dos purificados das misturas M1 e M2 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

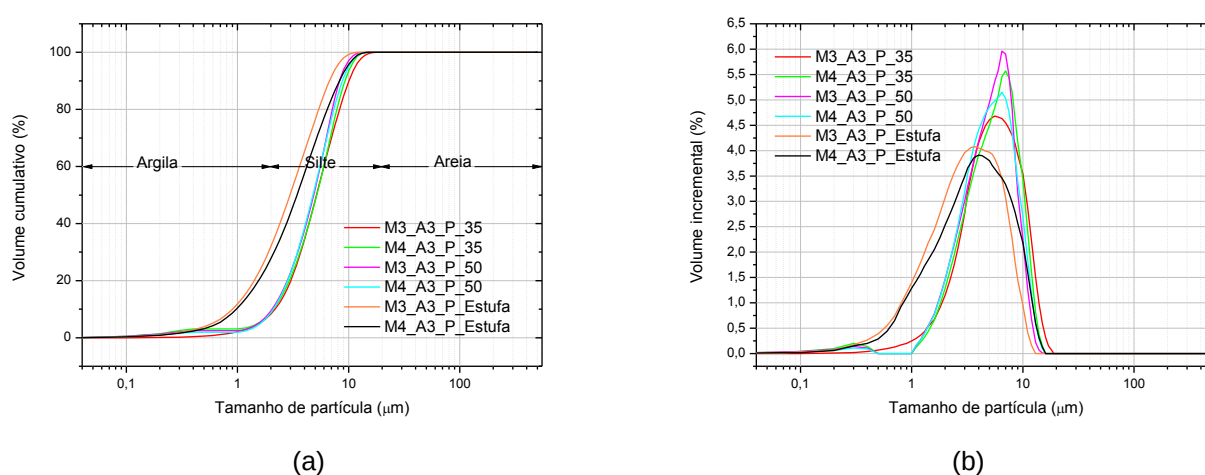


Figura 75. Granulometria dos purificados das misturas M3 e M4 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Através da Figura 76 observa-se que todas as amostras apresentam curva de distribuição de partículas monomodal, exceto as amostras M5_A3_P_50 e M6_A3_P_50, nas quais, porém, ocorre a predominância da distribuição monomodal. Ainda é possível inferir que os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 5,86 μm e 5,27 μm para M5_A3_P_35, 5,62 μm e 5,27 μm para M6_A3_P_35, 4,99 μm e 4,72 μm para M5_A3_P_50, 5,16 μm e 4,71 μm para M6_A3_P_50, 3,83 μm e 3,29 μm para M5_A3_P_Estufa, 3,79 μm e 3,27 μm para M6_A3_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de 2 μm , que corresponde à fração argila, é de 8,67 % para M5_A3_P_35, 8,13 % para M6_A3_P_35, 9,60 % para M5_A3_P_50, 9,10 % para M6_A3_P_50, 27,93 % para M5_A3_P_Estufa e 28,12 % para M6_A3_P_Estufa.

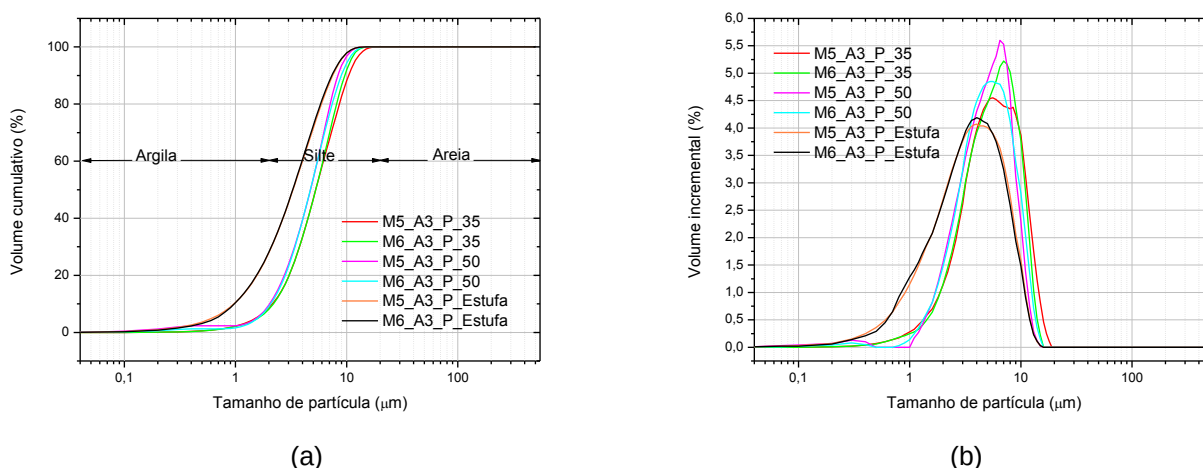


Figura 76. Granulometria dos purificados das misturas M5 e M6 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Através da Figura 77 observa-se que as amostras M7_A3_P_Estufa e M8_A3_P_Estufa apresentam curva de distribuição de partículas monomodal. Nas demais amostras, porém, ocorre a predominância da distribuição de partículas monomodal. Ainda é possível inferir que os diâmetros médio e a 50 % são, respectivamente, 5,58 μm e 4,92 μm para M7_A3_P_35, 5,36 μm e 4,88 μm para M8_A3_P_35, 5,05 μm e 4,82 μm para M7_A3_P_50, 5,22 μm e 4,75 μm para M8_A3_P_50, 3,59 μm e 3,11 μm para M7_A3_P_Estufa, 3,84 μm e 3,28 μm para

M8_A3_P_Estufa. Ainda é possível observar que a porcentagem da massa acumulada que apresenta diâmetro médio equivalente abaixo de $2\ \mu\text{m}$, que corresponde à fração argila, é de 8,38 % para M7_A3_P_35, 9,07 % para M8_A3_P_35, 9,16 % para M7_A3_P_50, 9,21 % para M8_A3_P_50, 30,35 % para M7_A3_P_Estufa e 28,81 % para M8_A3_P_Estufa.

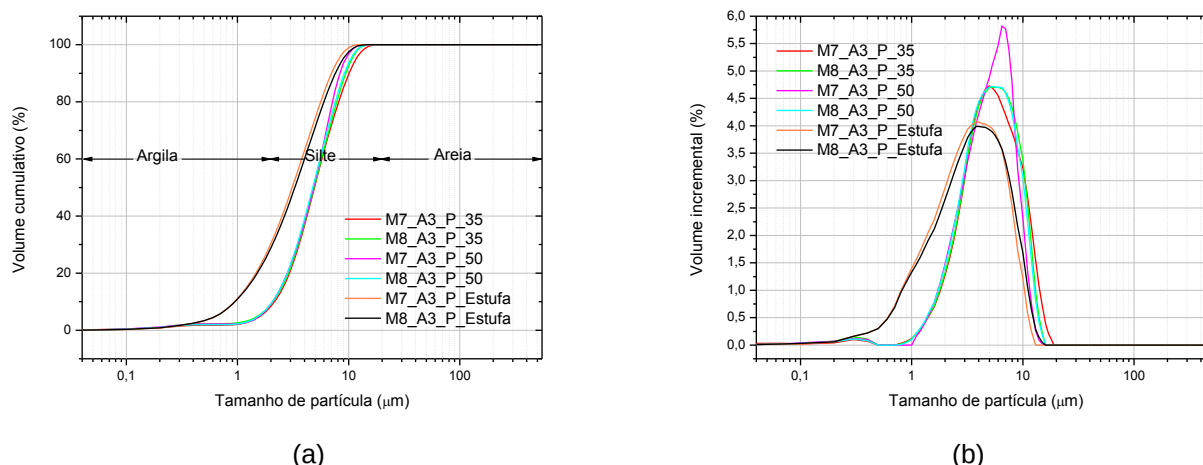


Figura 77. Granulometria dos purificados das misturas M7 e M8 na configuração A3 do hidrociclone. (a) volume acumulado e (b) histograma

Através dos resultados de granulometria apresentados anteriormente para as amostras purificadas, verifica-se que, de modo geral, os menores tamanhos de partículas foram obtidos quando da purificação de uma dada amostra pela configuração A3 do hidrociclone. Já comparando os modos de secagem, verifica-se que os menores diâmetros médios foram obtidos para as amostras secas em estufa, seguida da secagem por *spray dryer* a 50 L/min de ar comprimido e, logo depois, da secagem por *spray dryer* a 35 L/min de ar comprimido. O fato do tamanho de partícula diminuir com o aumento da vazão de ar comprimido é justificado por Foust e colaboradores (1982), os quais afirmam que ocorre a maior fragmentação da corrente líquida em gotículas provocada pelo aumento da vazão de ar.

4.10. Estudo Reológico com as Amostras Purificadas

Nas Figuras 78, 79, 80 e 81 e nas Tabelas 9, 10 e 11 do anexo são apresentados os resultados de reologia para as amostras sem passar pelo processo de purificação e para as purificadas e secas em estufa e por *spray dryer*. As Figuras 78 e 79 referem-se as viscosidades dos purificados obtidos pelas configurações A1 e A3, respectivamente.

Analisando as figuras é possível observar uma melhoria significativa de VA para todas as misturas após o processo de purificação por hidrociclonagem nas configurações A1 e A3 do hidrociclone com secagem por *spray dryer*. Já na VP, a melhoria mais expressiva ocorreu para a mistura M5 em ambas as configurações do hidrociclone com secagem por *spray dryer*.

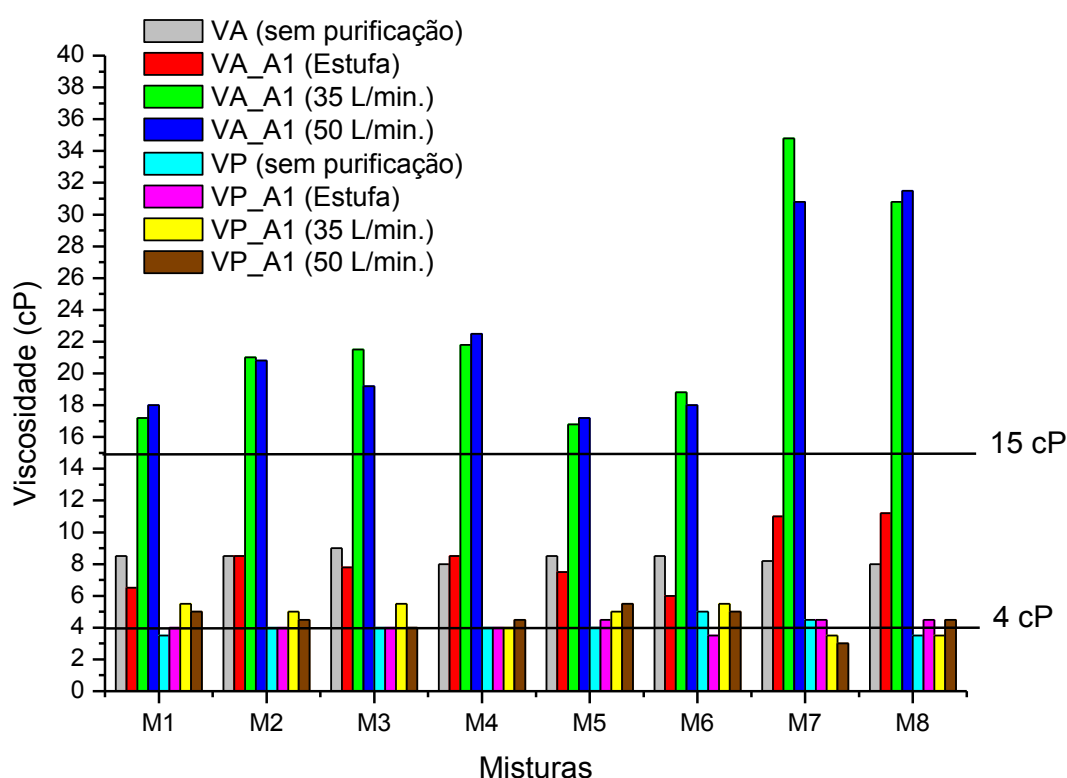


Figura 78. VA e VP para os purificados obtidos pela configuração A1 do hidrociclone

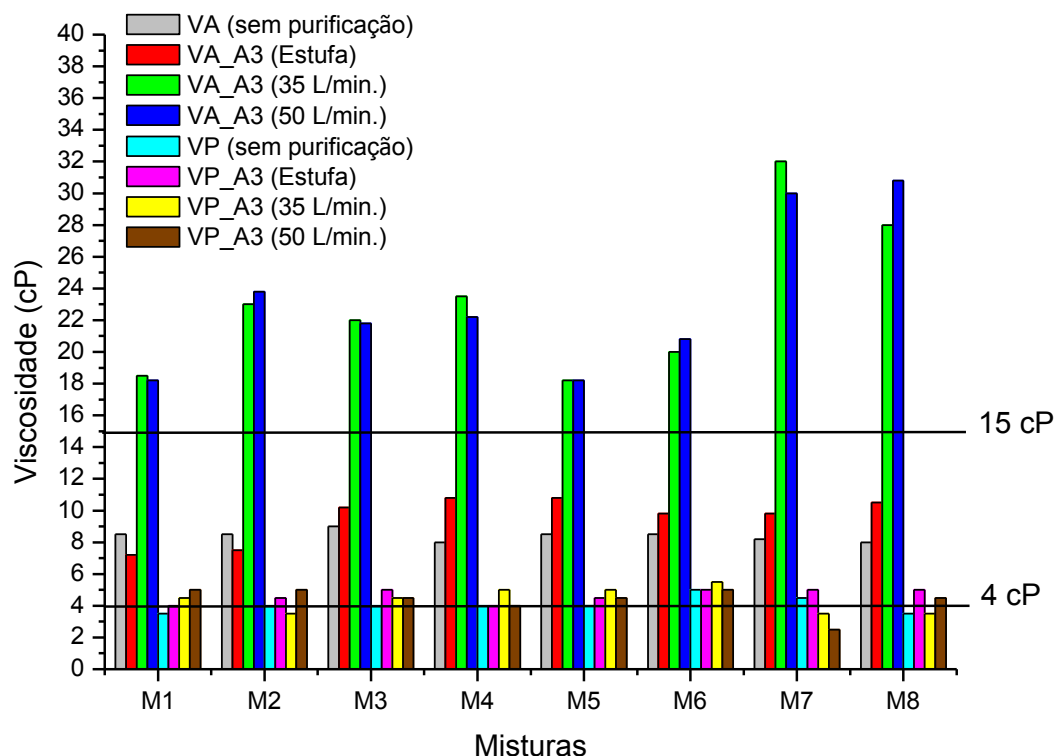


Figura 79. VA e VP para os purificados obtidos pela configuração A3 do hidrociclone

As Figuras 80 e 81 referem-se aos volumes de filtrado dos purificados obtidos pelas configurações A1 e A3, respectivamente. Através dessas figuras é possível observar melhoria de VF para todas as misturas purificadas em ambas as configurações do hidrociclone com secagem em estufa e por *spray dryer*. No entanto, observa-se também que as maiores reduções ocorreram para as amostras secas por *spray dryer*, principalmente para a mistura M8 purificada nas duas configurações do hidrociclone.

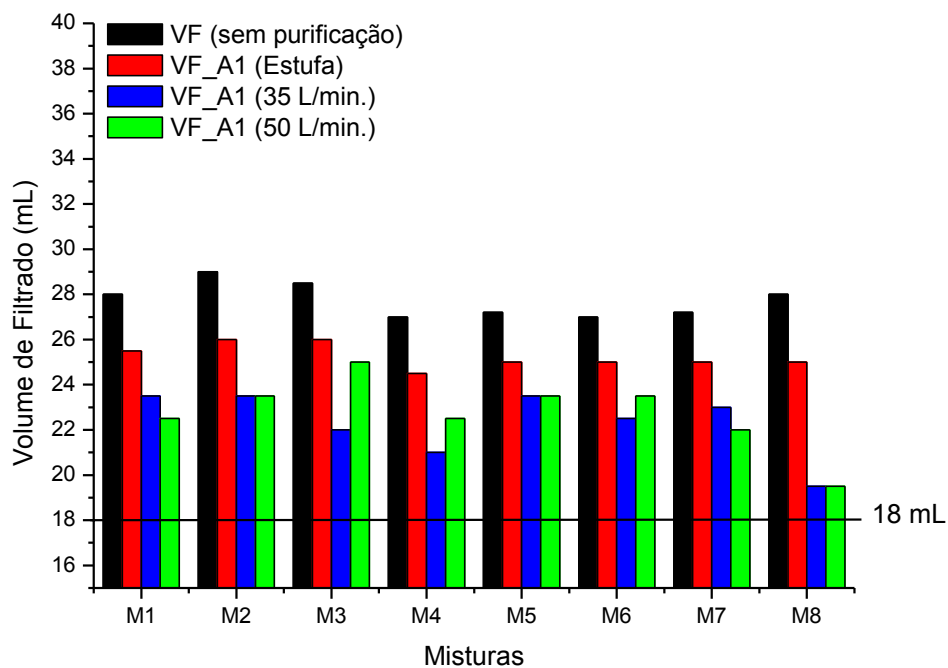


Figura 80. VF para os purificados obtidos pela configuração A1 do hidrociclone

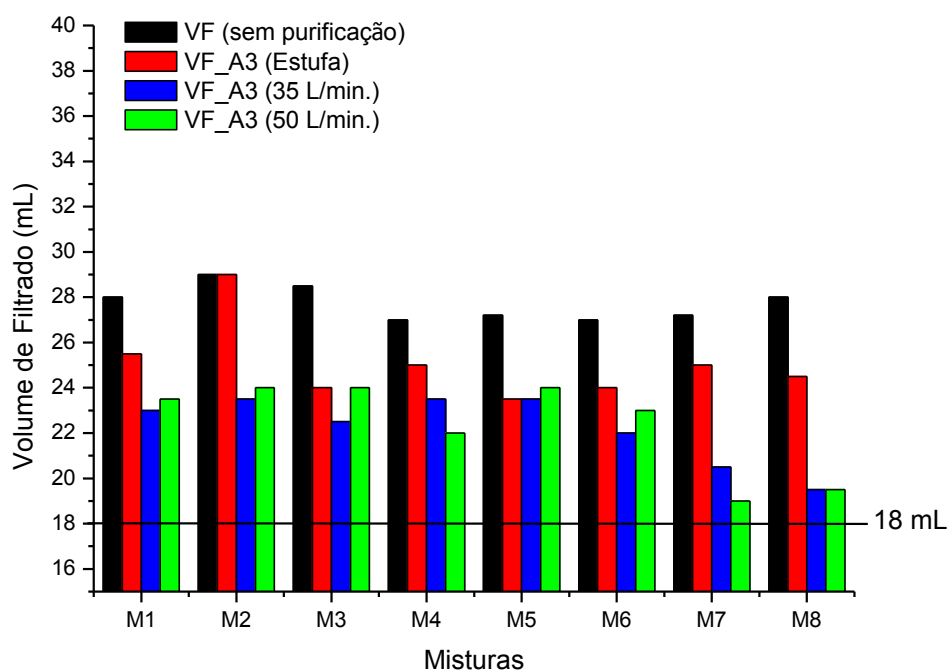


Figura 81. VF para os purificados obtidos pela configuração A3 do hidrociclone

Analisando a Tabela 9, no Apêndice, observa-se que VA apresentou uma melhoria de mais de 100,0 % em todas as misturas, exceto na mistura M5 hidrociclada na configuração A1 do hidrociclone e seca por *spray dryer* a 35 L/min de ar comprimido, a qual obteve uma melhoria de apenas 97,0 %. Para VP o maior aumento foi de cerca de 57,0 % para a mistura M1 hidrociclada na configuração A1 do hidrociclone e seca por *spray dryer* a 35 L/min de ar comprimido. Já VF teve redução de 30,4 % para a mistura M8 nas duas configurações do hidrociclone.

Analisando a Tabela 10, no Apêndice, é possível observar melhoria de VA e VF para todas as misturas após o processo de purificação por hidrociclagem e secagem por *spray dryer* com vazão de 50 L/min de ar comprimido. Para VA o menor aumento foi de 102,9 % para a mistura M5 hidrociclada na configuração A1 do hidrociclone e seca por *spray dryer* a 50 L/min de ar comprimido. Para VP o maior aumento foi de cerca de 42,8 % para a mistura M1 hidrociclada nas duas configurações do hidrociclone e seca por *spray dryer* a 50 L/min de ar comprimido. Já VF teve redução de 30,4 % para a mistura M8 nas duas configurações do hidrociclone.

Analisando a Tabela 11, no Apêndice, na qual verifica-se os valores das propriedades reológicas para os purificados secos em estufa, observa-se que o maior aumento de VA, 40,6 %, ocorreu para a amostra M8 purificada na configuração A1 do hidrociclone. Para VP o maior aumento foi de 42,8 % na amostra M8 purificada na configuração A3 do hidrociclone. Já VF teve a maior redução, 15,8 %, na amostra M3 hidrociclada na configuração A3.

Através das figuras apresentadas anteriormente verifica-se a disparidade de valores das propriedades reológicas, principalmente da viscosidade aparente, para as amostras secas em estufa das amostras secas por *spray dryer*.

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 e que, portanto, este não é o fator determinante das disparidades nos valores dos

parâmetros reológicos obtidos para as amostras secas em estufa das amostras secas por *spray dryer*. Ainda, a análise granulométrica das amostras purificadas e secas pelos dois métodos de secagem revela comportamento granulométrico semelhante para todas as amostras. Assim, é possível inferir que a granulometria não está influenciando de maneira significativa na reologia a ponto de provocar grandes diferenças no comportamento reológico nas amostras secas em estufa das amostras secas por *spray dryer*.

Besq e colaboradores (2003) alertam para a importância da investigação reológica seguida de um estudo mineralógico, o qual é instrutivo quanto às características do fluido. No entanto, através das difrações de raios X verifica-se que a composição mineralógica para uma dada amostra é a mesma, seja esta seca por *spray dryer* ou em estufa, uma vez que apenas alíquotas diferentes foram retiradas de uma única mistura purificada por hidrociclonagem para proceder aos dois modos de secagem. Assim, é possível inferir que a composição mineralógica não é o fator determinante das disparidades no comportamento reológico das amostras purificadas.

Os purificados obtidos de uma mesma mistura, nos quais se procedeu ao estudo reológico, diferem apenas no modo de secagem.

Segundo Souza Santos (1975(a), 1975(b)), a temperatura de secagem da montmorilonita pode influir significativamente nas viscosidades aparente e plástica, especialmente se a secagem for realizada antes da troca por sódio, o que promove elevada tendência à contração das camadas. Ainda, o autor relata que parece haver agregação irreversível das partículas com as secagens sucessivas. Tal fato dificulta a posterior hidratação, logo o comportamento reológico das dispersões também é afetado. Ainda, Balci e Gökçay (2002) constataram, através do estudo da intercalação de argilas bentoníticas usando agentes pilar de ferro, a diminuição do espaçamento basal das amostras com o aumento da temperatura.

Lannes e Medeiros (2003) afirmam que o aquecimento e a transferência de massa durante a secagem por *spray dryer* 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. Assim, produtos sensíveis podem ser secos em temperaturas relativamente altas. Foust e colaboradores (1982) também relatam como vantagem da secagem por *spray dryer* a curta exposição dos produtos aos gases quentes, ao mesmo tempo em que a evaporação do líquido das gotículas mantém a temperatura do produto baixa.

Urruchurto e colaboradores (2013) secaram, em forno convencional e por *spray dryer*, argilas pilarizadas com Al, Al-Co, Al-Cu e Al-Co-Cu. Os dois métodos de secagem foram comparados para otimizar o processo de pilarização. Os pós obtidos foram caracterizados por meio de técnicas diferentes, revelando várias vantagens quando da secagem por pulverização para a síntese de argilas pilarizadas, incluindo uma redução significativa de tempo e propriedades melhoradas dos pós.

Do exposto, é possível concluir que a secagem em estufa aproximou as lamelas do argilomineral, dificultando a posterior hidratação e inchamento. Assim, as características dos purificados em estudo foram alteradas significativamente ao ponto das dispersões apresentarem valores não favoráveis para as propriedades reológicas, sendo esses valores, para algumas amostras, piores que os obtidos antes do processo de purificação por hidrociclonagem.

A secagem por *spray dryer* forneceu amostras com excelentes valores de viscosidade, principalmente de VA. Essas amostras apresentaram também significativas reduções nos valores de VF, porém não o suficiente para obedecer a especificação EP-1EP-00011-A (2011) da Petrobras.

Ainda, é possível concluir que os diferentes valores para as propriedades reológicas de diferentes misturas devem-se às composições mineralógicas ligeiramente diferentes para cada uma das argilas que compõem as misturas. Tal fato pode ser verificado pelos diferentes valores de reologia obtidos para cada uma das argilas em estudo.

Capítulo 5. Conclusões

5.1. Caracterização Física e Mineralógica das Argilas

Através da caracterização física e mineralógica das argilas em estudo é possível concluir que:

- As argilas apresentam capacidade de troca de cátions e composição química típicos de argilas bentoníticas;
- As argilas bentoníticas estudadas são compostas por argilominerais do grupo da esmectita. Ainda, todas as amostras apresentam quartzo em suas composições, exceto a argila Chocobofe que, porém, apresenta cristobalita em sua composição;
- Através dos resultados de TG e DTA verifica-se que as argilas em estudo têm comportamento térmico semelhante.

5.2. Delineamento de Misturas e Estudo Estatístico

Através do estudo preliminar observa-se que a argila Verde-Lodo apresenta os melhores resultados para as propriedades reológicas, principalmente para VA e VP. Tal fato é confirmado pelas superfícies de resposta do delineamento de mistura, através das quais se observa que os maiores valores para essas propriedades foram encontrados para as composições localizadas próximo ao vértice da argila Verde-Lodo. Já para o VF, os menores valores foram encontrados para as composições localizadas próximo ao vértice da argila Bofe. No entanto, as superfícies de resposta, assim como as intersecções das superfícies de resposta, demonstram que as misturas dessas argilas não fornecem fluidos com propriedades reológicas de acordo com as exigências normativas para fluidos hidroargilosos. Isto, provavelmente, deve-se a presença de elementos contaminantes como quartzo, mica e feldspato.

Quanto à validação dos modelos, através dos coeficientes de múltipla determinação, R^2 , observa-se que os modelos matemáticos para VA e VP têm os melhores ajustes aos dados observados. Ainda, o baixo valor da razão entre o F calculado e o F tabelado para VF demonstra que não se pode determinar valores para essa propriedade através dos modelos matemáticos propostos ao nível de 95,0 % de confiança.

5.3. Purificação por Hidrociclonagem das Misturas

Através da análise granulométrica e difração de raios X verifica-se que o processo de hidrociclonagem é capaz de promover separação granulométrica, com consequente eliminação de contaminantes, evidenciando a eficiência do processo de purificação com o hidrociclone dotado das configurações A1 e A3, não ocorrendo diferenças significativas quando da utilização de uma das duas configurações.

5.4. Secagem em Estufa e Moagem e Secagem por Spray Dryer dos Purificados

Através da análise granulométrica realizada para as amostras purificadas e secas é possível concluir que a moagem das amostras secas em estufa foi eficiente ao ponto de proporcionar um tamanho de partícula menor que o tamanho de partícula das amostras secas por *spray dryer*. Ainda é possível observar que, para as amostras purificadas tanto na configuração A1 quanto na A3 e secas tanto em estufa quanto por *spray dryer*, os diâmetros médio das partículas, em sua grande maioria, são menores que 6 μm .

5.5. Ensaios Reológicos dos Purificados

Os ensaios reológicos revelaram melhoria significativa para VA, chegando a atingir o mínimo especificado pela EP-1EP-00011-A (2011) da Petrobras, para todas as misturas após o processo de purificação por hidrociclonagem nas configurações A1 e A3 do hidrociclone com secagem por *spray dryer*. Para a VP as melhorias mais significativas ocorreram para as misturas secas por *spray dryer*. Já para o VF, observa-se melhoria em todas as misturas purificadas em ambas as configurações do hidrociclone e secas em estufa e por *spray dryer*, porém não o suficiente para obedecer a referida especificação. Ainda, verifica-se que a melhoria mais significativa para o VF ocorreu na mistura M8 seca por *spray dryer*.

5.6. Influência dos Modos de Secagem nas Propriedades Reológicas dos Purificados

As sucessivas secagens em estufa alteraram as características das amostras, aproximando as lamelas do argilomineral, dificultando a posterior hidratação e inchamento e, conseqüentemente, prejudicando nas propriedades reológicas das mesmas. Tal fato não ocorre quando da secagem por *spray dryer*, uma vez que os produtos passam por uma curta exposição aos gases quentes e a evaporação do líquido das gotículas mantém a temperatura do produto baixa. Assim, verifica-se maiores valores de VA e VP e menores valores de VF para as amostras secas por *spray dryer*, configurando ser este o melhor modo de secagem.

5.7. Conclusão Geral

O delineamento de mistura mostrou-se uma ferramenta extremamente útil no que propõe, possibilitando trabalhar com um número reduzido de amostras durante o

processo de purificação por hidrociclonagem, além de fornecer confiabilidade nos resultados.

Quanto à hidrociclonagem, os resultados mostram que esse processo é eficiente em proporcionar separação granulométrica. No entanto, não ocorrem diferenças significativas quando da utilização das configurações A1 ou A3.

No presente trabalho não foi possível a determinação da influência apenas do processo de purificação nas propriedades reológicas das misturas. Porém, observa-se expressivas melhorias das propriedades reológicas para as amostras purificadas e secas por *spray dryer*, apresentando a mistura M8 purificada nas configurações A1 e A3 do hidrociclone e seca por *spray dryer* a 50 L/min de ar comprimido os melhores resultados.

Portanto, conclui-se que é possível a obtenção de um fluido de perfuração de poços de petróleo, obtido a partir de argilas pouco nobres, que atenda as exigências normativas. No entanto, fazem-se necessários estudos quanto ao seu volume de filtrado.

Sugestões

Visando a continuidade da pesquisa desenvolvida no presente trabalho, sugere-se realizar:

- Estudo reológico com os purificados obtidos por hidrociclonagem, mas sem a etapa de secagem;
- Estudo reológico com os rejeitos obtidos do processo de hidrociclonagem;
- Estudo dos efeitos obtidos através de variações de parâmetros do *spray dryer* como temperatura de entrada e saída, vazão de ar comprimido e vazão de bombeio da alimentação nas propriedades reológicas;
- Estudo da influência da granulometria nas propriedades reológicas;
- Estudo de composições que potencializem o uso das argilas Verde-Lodo e Bofe.

Referências

- AMORIM, L. V.; BARBOSA, M. I. R.; FERREIRA, H. C. Desenvolvimento de compostos bentonita/polímeros para aplicação em fluidos de perfuração – Parte 2. **Revista Matéria**, v. 13, n. 1, p. 209-219, 2008.
- AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. 2003. 290 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.
- ANSELMO, G. C. S.; MATA, M. E. R. M. C.; ARRUDA, P. C. de; SOUSA, M. C. Determinação da higroscopicidade do café em pó por meio da secagem por atomização. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v. 6, n. 2, 2006.
- BALCI, S.; GÖKÇAY, E. Effects of drying methods and calcination temperatures on the physical properties of iron intercalated clays. **Materials Chemistry and Physics**. n. 76, p. 46–51, 2002.
- 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.
- BARRETO SANTOS, M. 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.
- 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.
- BERTOLINO, L. C.; LUZ, A. B.; TIMÓTEO, D. M. O.; TONNESEN, D. A.; PEÇANHA, E. R. Caracterização mineralógica e estudos de beneficiamento da bentonita de Pedra Lavrada – 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. 23-30.

- 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.
- BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. Wisconsin: University of Wisconsin, 1973. Technical Report, v. 9 *apud* BARROS NETO *et al.* (2010).
- BOYLU, F.; ÇINKU, K.; ESENLİ, F.; ÇELİK, 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.
- BUTTON, S. T. **IM 317 – Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados**. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Campinas, fev./2012. Disponível em: <<http://www.fem.unicamp.br/~sergio1/pos-graduacao/IM317/im317.html>>. Acesso em: 31 out. 2012.
- CAMPOS, L. F. A. **Composições de argilas bentoníticas para utilização em fluidos de perfuração de poços de petróleo**. 2007. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2007.
- CARVALHO, A. T.; MEDRONHO, R. A. A separação da barita do fluido de perfuração para promover uma perfuração com duplo gradiente. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador. **Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005.
- 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.
- COELHO, J. M.; CABRAL JUNIOR, M. Estudo prospectivo da bentonita: Tendências de mercado. *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. 9-21.
- CORNELL, J.A., **Experiments with mixtures: Designs, models and the analysis of mixture data**. 3rd edition. New York: John Wiley & Sons, 1990 *apud* CAMPOS (2007).

- CORRÊA, O. L. S. **Petróleo: Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
- CRUZ, O. C. **Desempenho de um hidrociclone de geometria “Rietema” como pré-filtro para sistemas de irrigação**. 2008. 80 f. Tese (Doutorado em Agronomia/Produção Vegetal) – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Jaboticabal, 2008.
- CUNHA E SILVA, R. M. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ -XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico**. 2002. 103 f. Tese (Doutorado em Ciências, área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.
- ESTEVES, B. N. **Influência do processo de secagem por pulverização mecânica (*spray dryer*) no tamanho de partícula e densidade aparente do café solúvel**. 2006. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 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.; 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. **Revista Cerâmica**, v. 59, p. 277-284, 2013.
- FERREIRA, H. S. **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**. 2005. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.
- FIGUEIRÊDO, J. M. R. de. **Organofilização de argilas esmectíticas purificadas para uso em fluidos de perfuração e em diferentes bases orgânicas**. 2013. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.
- 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**. 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- Instrutécnica. Difração à laser. Instrutec. 2009. Disponível em: <www.instrutec.com.br/v2/produtos/particulas/Difracao.html>. Acesso em: 03 nov. 2012.
- IONASHIRO, M.; **Giolito: Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.
- KAJIYAMA, T.; PARK, K. J. Influência da umidade inicial da alimentação no tempo de secagem em secador atomizador. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 1, p. 1-8, 2008.
- 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.
- Labmaq do Brasil Ltda. (2013). **Manual de operação do spray dryer LM SD 5.0**. Depto de Engenharia (engenharia@labmaqdobrasil.com.br).
- LANNES, S. C. da 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.
- 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.
- MAILAPALLI, D. R.; MARQUES, P. A. A.; THOMAS, K. J. Performance evaluation of hydrocyclone filter for microirrigation. **Eng. Agríc.**, Jaboticabal, v. 27, n. 2, p. 373-382, maio/ago. 2007.
- 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.

- MEIRA, J. M. L. **Argilas: O que são, suas propriedades e classificações**. Visa Consultores. 2001. Disponível em: <http://www.visaconsultores.com/pdf/VISA_com09.pdf>. Acesso em: 03 set. 2013.
- MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A; FERREIRA, H. C. Estudo do comportamento reológico das argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil. *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. 59-68.
- MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.
- MONTGOMERY, D.C. **Design and analysis of experiments**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1997 *apud* CAMPOS (2007).
- OI, R. K.; TAMBOURGI, E. B.; MORAES JR., D. de. Estudo da secagem da biomassa de banana verde em *spray dryer*. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2, p. 165-171, ago. 2012.
- OLIVEIRA, I. R. de; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas: Princípios e aplicações em processamento cerâmico**. 2^a 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.
- 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.
- 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: 13 jan. 2014.

- SAMPAIO, J. A.; OLIVEIRA, G. P.; SILVA, A. O. Ensaios 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.
- SANTOS, R. A. **Reaproveitamento dos resíduos de britagem de granito: Uso como agregado artificial na construção civil**. 2011. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.
- 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.
- SINGH, P.,K.; PANDEY, A.; CHARMA, V.P. Evaluation of oil well drilling fluid using yield-point and plastic viscosity correlation. **Research and Industry**, v. 37, 1992 *apud* MARTINS *et al.* (2007).
- 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.
- SOCCOL, O. J. **Construção e avaliação de hidrociclone para pré-filtragem da água de irrigação**. 2003. 89 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.
- 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.
- 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**, New York, n. 107, p. 259 – 267, 2000.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e tecnologia de argilas**, vol. 1, 2ª edição. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1989.
- SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**, vol. 1. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1975 (a).

- SOUZA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas**, vol. 2. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1975 (b).
- SVAROVSKY, L. **Solid-liquid separation**. 2nd ed. London: Butterworths, 2000. 568p. *apud* CRUZ (2008).
- 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.; 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.
- TSUKADA, R. I.; YAMAMOTO, M.; MOROOKA, C. K. Análise de operação da instalação de *risers* e descida de bop em sondas flutuantes de perfuração. *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.
- URRUCHURTO, C.M.; CARRIAZO, J.G.; OSORIO, C.; MORENO, S.; MOLINA, R.A. Spray-drying for the preparation of Al–Co–Cu pillared clays: A comparison with the conventional hot-drying method. **Powder Technology**. n. 239, p. 451 – 457, 2013.
- WM-GUIFA. **Sistema de recuperação de areias alcalinas de fundição**. Revista Fundição e Matérias Primas. Caderno técnico. São Paulo: jan./fev. 2004.

Apêndice

APÊNDICE – Propriedades Reológicas dos Purificados

Tabela 9. Propriedades reológicas das misturas sem purificação e purificadas por hidrociclonagem com secagem por *spray dryer* a 35 L/min de ar comprimido

Mistura	Aditivação (meq de Na_2CO_3 /100 g de argila)	Sem purificação			Configuração A1, Seco a 35 L/min			Configuração A3, Seco a 35 L/min		
		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
M1	100	8,5	3,5	28,0	17,2	5,5	23,5	18,5	4,5	23,0
M2	100	8,5	4,0	29,0	21,0	5,0	23,5	23,0	3,5	23,5
M3	100	9,0	4,0	28,5	21,5	5,5	22,0	22,0	4,5	22,5
M4	125	8,0	4,0	27,0	21,8	4,0	21,0	23,5	5,0	23,5
M5	125	8,5	4,0	27,2	16,8	5,0	23,5	18,2	5,0	23,5
M6	125	8,5	5,0	27,0	18,8	5,5	22,5	20,0	5,5	22,0
M7	125	8,2	4,5	27,2	34,8	3,5	23,0	32,0	3,5	20,5
M8	125	8,0	3,5	28,0	30,8	3,5	19,5	28,0	3,5	19,5

Tabela 10. Propriedades reológicas das misturas sem purificação e purificadas por hidrociclonagem com secagem por *spray dryer* a 50 L/min de ar comprimido

Mistura	Aditivação (meq de Na_2CO_3 /100 g de argila)	Sem purificação			Configuração A1, Seco a 50 L/min			Configuração A3, Seco a 50 L/min		
		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
M1	100	8,5	3,5	28,0	18,0	5,0	22,5	18,2	5,0	23,5
M2	100	8,5	4,0	29,0	20,8	4,5	23,5	23,8	5,0	24,0
M3	100	9,0	4,0	28,5	19,2	4,0	25,0	21,8	4,5	24,0
M4	125	8,0	4,0	27,0	22,5	4,5	22,5	22,2	4,0	22,0
M5	125	8,5	4,0	27,2	17,2	5,5	23,5	18,2	4,5	24,0
M6	125	8,5	5,0	27,0	18,0	5,0	23,5	20,8	5,0	23,0
M7	125	8,2	4,5	27,2	30,8	3,0	22,0	30,0	2,5	19,0
M8	125	8,0	3,5	28,0	31,5	4,5	19,5	30,8	4,5	19,5

Tabela 11. Propriedades reológicas das misturas sem purificação e purificadas por hidrociclonagem com secagem em estufa

Mistura	Aditivção (meq de Na_2CO_3 /100 g de argila)	Sem purificação			Configuração A1, Estufa			Configuração A3, Estufa		
		VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)	VA (cP)	VP (cP)	VF (mL)
M1	100	8,5	3,5	28,0	6,5	4,0	25,5	7,2	4,0	25,5
M2	100	8,5	4,0	29,0	8,5	4,0	26,0	7,5	4,5	29,0
M3	100	9,0	4,0	28,5	7,8	4,0	26,0	10,2	5,0	24,0
M4	125	8,0	4,0	27,0	8,5	4,0	24,5	10,8	4,0	25,0
M5	125	8,5	4,0	27,2	7,5	4,5	25,0	10,8	4,5	23,5
M6	125	8,5	5,0	27,0	6,0	3,5	25,0	9,8	5,0	24,0
M7	125	8,2	4,5	27,2	11,0	4,5	25,0	9,8	5,0	25,0
M8	125	8,0	3,5	28,0	11,2	4,5	25,0	10,5	5,0	24,5