

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

USO DE UM HIDROCICLONE PARA PURIFICAÇÃO DE
ESMECTITAS

Alice Branquinho Martins

Campina Grande
Dezembro/2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

USO DE UM HIDROCICLONE PARA PURIFICAÇÃO DE ESMECTITAS

Alice Branquinho Martins

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-orientador: Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Campina Grande

Dezembro/2009

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M386u

2009 Martins, Alice Branquinho.

Uso de um hidrociclone para purificações de esmectitas / Alice Branquinho Martins. — Campina Grande, 2009.

79 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia. Referências.

Orientadores: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves, Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira.

1. Argila Bentonita. 2. Hidrociclone. 3. Purificação. I. Título.

CDU – 666.322(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2007).
- Mestre em Engenharia, Especialidade Engenharia de Inspeção de Equipamentos pela UFRGS (2009).

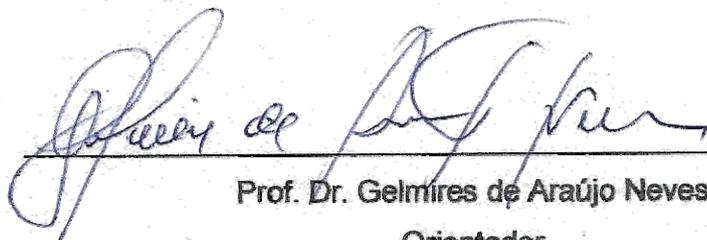
USO DE UM HIDROCICLONE PARA PURIFICAÇÃO DE ESMECTITAS

Alice Branquinho Martins

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em 18 de dezembro de 2009.

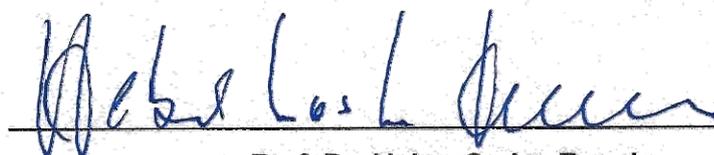
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Orientador

UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira

Co-orientador

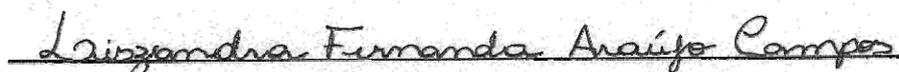
UAEMa - UFCG



Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

Examinador Externo

IFPB/COMEC



Profª. Drª. Lizabetha Fernanda Araújo Campos

Examinador Externo

UFPB/DEMAT

Dedico esta dissertação a meus pais, irmãos e amigos.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Agradecimento especial aos orientadores Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves e Prof. Dr. Heber Carlos Ferreira pela orientação, apoio técnico e ensinamentos importantes para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira pela importante colaboração técnica na execução do trabalho.

Ao Prof. Dr. Tomas Jefferson Alves de Melo pela contribuição para o projeto.

À Prof^a. Dr^a. Lizabeth Fernanda Araújo Campos e ao Prof. Dr. Romualdo Menezes e pela colaboração no mestrado e ensaios realizados.

À coordenação do curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

À todos os amigos do Laboratório de Reciclagem e de Caracterização de Materiais, em especial à Danúbia Lisboa, Elaine, Juliana Cartaxo, Mirtys Allamana, André Wesley, Kegenaldo.

Aos meus pais, irmãos e amigos que sempre me acompanharam e ajudaram mesmo à distância.

A todos os professores, colegas e funcionários que colaboraram de alguma forma para realização deste trabalho.

À UFCG pelo apoio.

USO DE UM HIDROCICLONE PARA PURIFICAÇÃO DE ESMECTITAS

RESUMO

As argilas bentoníticas nacionais apresentam teores consideráveis de elementos contaminantes que interferem no desempenho destas argilas para usos industriais podendo, por exemplo, contaminar fluidos de perfuração alterando seu perfil de viscosidade, prejudicar a intercalação de moléculas orgânicas na formação de argilas organofílicas utilizadas em nanocompósitos polímero/argila, permanecendo na forma de aglomerados causando perda de propriedades mecânicas, bem como ativação da degradação da matriz polimérica por possuírem elementos contaminantes como o ferro. O presente trabalho tem por objetivo estudar a purificação de argilas bentoníticas utilizando-se um hidrociclone, de forma a estudar o melhor dimensionamento do hidrociclone para obter-se o processo de purificação mais eficaz das argilas estudadas. Para o processo de purificação foi utilizado o hidrociclone modelo RWK 42L da Netzsch AKW, com diâmetro interno de 20 mm, variando as dimensões de seus componentes: três ápex e dois vórtex. Foram utilizadas as dispersões com concentração de 4% de argilas bentoníticas Chocolate no estado natural e Brasgel PA comercial, por no máximo 4 ciclos de purificação. Foram realizadas caracterizações físico-mineralógicas através de análise granulométrica a laser, EDX e DRX. Foram também determinados a concentração final e propriedades reológicas das dispersões de argila no estado inicial e das amostras purificadas e do rejeito de coletados após cada ciclo de purificação. O sistema de purificação pelo hidrociclone se mostra eficaz para retirada das frações grosseiras, principalmente superiores à faixa limite de separação do equipamento. A melhor configuração para purificação da argila Chocolate consiste no vórtex de 5mm e ápex de 4mm, enquanto que para a argila Brasgel PA a melhor configuração foi obtida para o vórtex de 6mm e ápex de 4mm.

Palavras chaves: 1. Argilas bentoníticas; 2. Hidrociclone; 3. Purificação.

USE A HYDROCYCLONE OF PURIFICATION OF SMECTITE CLAY

ABSTRACT

The national bentonite clays presents contaminant elements that interfere the acting of this clays for industrial uses, for example, contamination the drilling fluids with alteration of the its viscosity, interference the intercalation of organic molecules in the organoclays formation for the use in clay/polymer nanocomposites, staying in the form of agglomerates causing of decrease of mechanical properties, as well as causing the degradation of the polymer matrix due to presence of the iron with contaminant elements. The present work has for objective to study the purification of bentonite clays using a hydrocyclone, to determine the best geometry of the hydrocyclone to obtain the most effective process of purification of the studied clays. For the hydrocyclone purification process was used RWK 42L of Netzsch AKW, with internal diameter of 20mm, varying the dimensions of its components: three underflow pipe and two vortex. The dispersions were used with concentration of 4% of the bentonita clays: Chocolate in the natural state and Brasgel PA commercial, for at the most 4 purification cycles. Physical-mineralogical characterizations were accomplished of the dispersions of initial clay and of the overflow and underflow samples: chemical analysis by XED, XRD, laser granulometric analysis, final concentration determination and rheological properties of the samples. The hydrocyclone purification system is shown effective for retreat of the gross fractions, mainly particles with diameters superiors to the strip limit of separation of the equipment. The best configuration for clay purification of the Chocolate consists of the vortex of 5mm and underflow pipe of 4mm, while for the Brasgel PA clay the best configuration was obtained for the vórtex of 6mm and underflow pipe of 4mm.

Key words: 1. Bentonite clays; 2. Hydrocyclone; 3. Purification.

PUBLICAÇÕES

- H. S. Ferreira; R. R. Menezes; MARTINS, A. B.; H. C. Ferreira; G. A. Neves; FERREIRA, H.S. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. *Cerâmica*, v. 54, p. 77-85, 2008.
- MARTINS, A. B. Obtenção de argilas organofílicas nacionais para uso em fluidos de perfuração base óleo. In: II Ciclo de Palestras PRH-25, 2007, Campina Grande, PB. Monografia apresentada ao PRH-25/ANP para obtenção da ênfase em Petróleo e Gás Natural, 2007.
- MARTINS, A. B.; H. S. Ferreira; H. C. Ferreira; G. A. Neves. Obtenção de Fluidos de Perfuração Base Óleo a partir de Argilas organofílicas Purificadas. In: Rio Oil and Gas 2006 - Expo and Conference, 2006, Rio de Janeiro. Rio Oil and Gas 2006, 2006.
- H. S. Ferreira; MARTINS, A. B.; H. C. Ferreira; G. A. Neves. Influência do Tratamento de Purificação na Reologia de Dispersões de Argilas Bentoníticas. In: 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau, SC. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura da argila esmectítica.....	5
Figura 2.2 – Hidratação da esmectita sódica e cálcica	7
Figura 2.3 – Fluxo no interior de um hidrociclone.....	13
Figura 3.1 – Geometria do hidrociclone, medidas em milímetros.....	17
Figura 3.2 – Fluxograma de trabalho	18
Figura 3.3 – Fluxograma do sistema de purificação pelo hidrociclone	22
Figura 3.4 – Sistema de purificação de argilas com uso do hidrociclone	23
Figura 4.1 – Variação percentual da composição química das amostras da argila Chocolate	30
Figura 4.2 - Variação percentual da composição química das amostras da argila Brasgel PA	31
Figura 4.3 – Difractogramas de raios X das argilas Chocolate e Brasgel PA	33
Figura 4.4 – Difractogramas de raios X das amostras de argila Chocolate com as configurações A1 e A2 do hidrociclone	36
Figura 4.5 – Difractogramas de raios X das amostras de argila Chocolate com as configurações A3 e B1 do hidrociclone	37
Figura 4.6 – Difractogramas de raios X das amostras de argila Chocolate com as configurações B2 e B3 do hidrociclone	38
Figura 4.7 – Difractogramas de raios X das amostras de argila Brasgel PA com as configurações A1 e B1 do hidrociclone	39
Figura 4.8 – Difractogramas de raios X das amostras de argila Brasgel PA com as configurações A2, A3, B2 e B3 do hidrociclone.....	40

Figura 4.9 - Resultados das análises granulométricas das argilas Chocolate e Brasgel PA	41
Figura 4.10 – Diâmetros das partículas das amostras do purificado e do rejeito da argila Chocolate	42
Figura 4.11 - Diâmetros das partículas das amostras do purificado e do rejeito da argila Brasgel PA	44
Figura 4.12 – Porcentagem de partículas com diâmetro inferior a 2 μ m para as amostras do purificado e rejeito das argilas Brasgel PA e Chocolate	45
Figura 4.13 – Análises térmicas das argilas Chocolate e Brasgel PA.....	46
Figura 4.14 – Espectro de infravermelho das argilas Chocolate e Brasgel PA	47
Figura 4.15 – Variação percentual da concentração das dispersões purificadas e dos rejeitos das argilas Chocolate e Brasgel PA.....	49
Figura 4.16 – Resultados de viscosidades aparente e plástica das argilas Chocolate e Brasgel PA.....	51
Figura 4.17 – Volume da dispersão purificada para as argilas Chocolate e Brasgel PA após cada ciclo de purificação	53
Figura 4.18 – Eficiência da fração argila para o 1º ciclo de purificação de cada configuração do hidrociclone, para as argilas Chocolate e Brasgel PA	54
Figura 4.19 – Quadro resumo da classificação das configurações do hidrociclone em relação aos resultados dos ensaios	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Dimensões dos ápex e vórtex do hidrociclone	16
Tabela 3.2 – Quadro de amostras coletadas da argila Chocolate	24
Tabela 3.3 - Quadro de amostras coletadas da argila Brasgel PA.....	25
Tabela 4.1 – Composição química das argilas Chocolate e Brasgel PA.....	28

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 4mm
A2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 3mm
A3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 5mm e ápex de 5mm
AG	Análise granulométrica a laser
Al ₂ O ₃	Alumina
Al ³⁺	Cátion alumínio trivalente
AQ	Análise química
ATD	Análise térmica diferencial
B1	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 4mm
B2	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 3mm
B3	Configuração do hidrociclone com vórtex de 6mm e ápex de 5mm
BUN	Bentonite União Nordeste S.A.
Ca ²⁺	Cátion cálcio bivalente
CaO	Óxido de cálcio
CTC	Capacidade de troca de cátions
Cu	Cobre
d	Diâmetro das partículas de argila
(d)	Distância interplanar basal
D _m	Diâmetro médio de partículas
D ₁₀	Diâmetro de partículas a 10%
D ₅₀	Diâmetro de partículas a 50%
D ₉₀	Diâmetro de partículas a 90%
DRX	Difração de raios X
E	Eficiência da fração argila

EDX	Espectroscopia de fluorescência de raios X
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III
H ₂ O	Molécula da água
IR	Espectroscopia na região do infravermelho
K ₂ O	Óxido de potássio
KBr	Brometo de potássio
Mg ²⁺	Cátion magnésio bivalente
MgO	Óxido de magnésio
Na ⁺	Cátion sódio monovalente
Na ₂ CO ₃	Carbonato de sódio
Na ₂ O	Óxido de sódio
O ²⁻	Ânion oxigênio bivalente
PR	Perda ao rubro
Si ⁴⁺	Cátion silício tetravalente
SiO ₂	Sílica
TG	Análise termogravimétrica
VA	Viscosidade Aparente
VP	Viscosidade plástica

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa.....	2
1.2 Objetivo geral	3
1.3 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Argilas bentoníticas	4
2.1.1 Classificação das bentonitas	6
2.2 Produção de argilas bentoníticas	8
2.3 Purificação de argilas	8
2.3.1 Uso de hidrociclones para purificação de argilas	11
2.3.2 Tamanho das partículas de argila.....	14
3. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	16
3.1 Materiais.....	16
3.2 Metodologia.....	17
3.2.1 Caracterização das argilas bentoníticas Chocolate e Brasgel PA	18
3.2.2 Processo de purificação pelo hidrociclone.....	21

3.2.3	Determinação da concentração das amostras da dispersão purificada e do rejeito do hidrociclone	25
3.2.4	Ensaio reológico de viscosidade aparente e plástica	26
3.2.5	Desempenho do hidrociclone	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1	Caracterização das argilas bentoníticas Chocolate e Brasgel PA.....	28
4.1.1	Composição química por fluorescência de raios X (EDX)	28
4.1.2	Difração de raios X	32
4.1.3	Análise granulométrica por difração a laser.....	41
4.1.4	Análises termogravimétrica e térmica diferencial.....	46
4.1.5	Espectroscopia na região do infravermelho.....	47
4.2	Determinação da concentração das amostras da dispersão purificada e do rejeito do hidrociclone	48
4.3	Ensaio reológico de viscosidade aparente e plástica	50
4.4	Estimativa do desempenho do hidrociclone	51
5.	CONCLUSÕES	56
6.	SUGESTÕES.....	58
7.	REFERÊNCIAS.....	59

1. INTRODUÇÃO

A argila bentonítica pode ser definida como uma argila constituída essencialmente de argilominerais do grupo da esmectita, especialmente a montmorilonita. São fatores que controlam as propriedades das argilas a composição mineralógica, suas respectivas distribuições granulométricas, teor em eletrólitos dos cátions trocáveis e sais solúveis natureza e teor de componentes orgânicos e características texturais da argila (SOUZA SANTOS, 1992). As argilas bentoníticas são amplamente utilizadas para uma série de aplicações industriais, e atualmente tem-se estudado a utilização destas argilas bentoníticas para produção de argilas organofílicas visando sua incorporação em matrizes poliméricas para obtenção de nanocompósitos poliméricos, bem como a utilização em fluidos de perfuração base óleo. A presença de elementos contaminantes é amplamente encontrada nas variedades nacionais das argilas bentoníticas, geralmente sais inorgânicos, minerais acessórios como quartzo, feldspato, mica, etc. Estes elementos contaminantes podem, no caso dos fluidos de perfuração, contaminar os fluidos antes de seu contato com a perfuração, sendo a viscosidade plástica a propriedade reológica mais afetada (AMORIM, 2003). Para o caso dos nanocompósitos polímero/argila organofílica, os elementos contaminantes podem afetar a intercalação das moléculas de polímero nas camadas de argila organofílica, podem permanecer na forma de aglomerados na matriz polimérica, causando perda de propriedades mecânicas, bem como ativar a degradação da matriz polimérica por possuírem elementos como ferro, entre outros (ARAÚJO, 2006; SILVA, 2008; ZANINI, 2006).

As reservas das argilas bentoníticas do estado da Paraíba, foram exploradas durante anos de forma mal planejada, resultando na extinção das argilas mais nobres com perda de qualidade. Estudos realizados recentemente mostraram que foi possível desenvolver uma sistemática laboratorial baseada no processo de purificação por sedimentação seletiva para a obtenção de argilas organofílicas visando uso em fluidos de perfuração base óleo com os dispersantes óleo diesel, éster e parafina, que satisfazem as especificações

vigentes da Petrobras para fluidos de perfuração de poços de petróleo (FERREIRA, 2006). O método de sedimentação seletiva apresenta custo bastante baixo, porém demanda muito tempo para sua correta execução, o que conduz ao desenvolvimento de outros métodos mais eficientemente rápidos e de custo acessível para produção industrial.

O uso de um hidrociclone pode representar uma ferramenta bastante eficiente e de custo acessível para a purificação de argilas naturais em escala industrial, separando-se as frações mais grosseiras, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das frações mais finas, constituídas do argilomineral. O princípio de funcionamento de um hidrociclone deve-se à alimentação tangencial de uma suspensão sólido-líquido na região cilíndrica do equipamento, e devido à força centrífuga e ao formato do equipamento, tem-se a formação de um vórtex descendente, fazendo com que as partículas maiores e mais densas sejam projetadas contra a parede, sendo então arrastadas até a saída inferior do mesmo (ápex). As partículas menores e de menor densidade são então arrastadas para o centro do equipamento formando um vórtex ascendente, saindo por um orifício superior (vórtex).

1.1 Justificativa

Considerando que as variedades mais nobres das argilas bentoníticas produzidas no Brasil, principalmente no Município de Boa Vista, PB, já foram esgotadas devido aos anos de exploração, tem-se a necessidade de um adequado aproveitamento das variedades de argilas disponíveis através de estudos específicos que visem a purificação destas argilas menos nobres de forma eficiente e industrialmente viável, para produção de argilas bentoníticas e por conseqüência, argilas organofílicas que atendam às necessidades em aplicações como em fluidos de perfuração base óleo e para produção de nanocompósitos poliméricos.

O desenvolvimento destas argilas permitirá a obtenção de um produto de maior valor agregado e maior rentabilidade às atividades de exploração e beneficiamento das empresas locais situadas em Boa Vista, PB.

1.2 Objetivo geral

O presente trabalho tem por objetivo estudar a purificação de argilas bentoníticas utilizando-se um hidrociclone, de forma a estudar o melhor dimensionamento do hidrociclone para obter-se o processo de purificação mais eficaz das argilas estudadas.

1.3 Objetivos específicos

Esse trabalho visa especificamente:

- a. Caracterização das amostras de argila por análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise granulométrica (AG), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG) e ensaios reológicos;
- b. desenvolvimento do sistema de purificação;
- c. purificação da argila Chocolate e Brasgel PA utilizando 6 configurações do hidrociclone (2 vórtex e 3 ápex);
- d. caracterização por EDX, DRX, AG, ensaios reológicos e determinação da concentração das dispersões das amostras do purificado e rejeito do hidrociclone;
- e. determinação da melhor configuração do hidrociclone para purificação das argilas, bem como avaliação do desempenho do equipamento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Argilas bentoníticas

O termo bentonita foi aplicado pela primeira vez em 1898 a uma argila plástica coloidal encontrada em Fort Benton em Wyoming (EUA), com propriedade específica e peculiar de aumentar várias vezes o seu volume inicial se umedecida em água e formar géis tixotrópicos em meios aquosos em concentrações muito baixas, em torno de 2%. Atualmente, pode-se definir bentonita como sendo uma argila constituída essencialmente por um ou mais argilominerais do grupo da esmectita especialmente a montmorilonita, não importando qual seja a origem geológica (SOUZA SANTOS, 1992; VELENZUELA DÍAZ, 1992).

A argila bentonítica pode ser definida como uma argila constituída essencialmente de argilominerais do grupo das esmectitas, especialmente a montmorilonita. Argilas esmectíticas são materiais constituídos de um, ou mais, argilominerais esmectíticos e alguns minerais acessórios (principalmente quartzo, cristobalita, micas e feldspatos), possuem estrutura trifórmica, do tipo 2:1, constituídas por duas folhas de silicatos (SiO_2) tetraédricas, com uma folha central octaédrica de alumina (Al_2O_3), unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (SOUZA SANTOS, 1992; VELENZUELA DÍAZ, 1992). Os minerais do grupo da esmectita são caracterizados por partículas muito finas, raramente acima de $0,05\mu\text{m}$ de diâmetro (NORTON, 1979).

Podem ocorrer substituições isomórficas por cátions de menor valência tanto nas camadas octaédricas, com substituição do Al^{3+} por Mg^{2+} , como nas camadas tetraédricas, com substituição do Si^{4+} por Al^{3+} , resulta destas substituições isomórficas que as camadas ficam desequilibradas eletricamente com uma deficiência de cargas positivas de aproximadamente 0,66 cátion monovalente por célula unitária, de forma que na superfície maior das lamelas de argila tem-se o surgimento de cargas negativas. Essa deficiência de cargas positivas é equilibrada principalmente por cátions hidratados fixados reversivelmente às camadas, no espaço interplanar das camadas 2:1, podendo assim ser trocados por outros cátions (SOUZA SANTOS, 1992; GRIMSHAW,

1971). Conforme a dimensão do cátion anidro e o número de camadas de moléculas de água coordenadas ao cátion (e, portanto, também intercaladas), podem-se ter valores diferentes da distância (d) interplanar basal. Comumente a distância interplanar de uma argila bentonítica está na faixa de 13Å a 15Å (SOUZA SANTOS, 1992). A estrutura da argila esmectita pode ser visualizada na Figura 2.1.

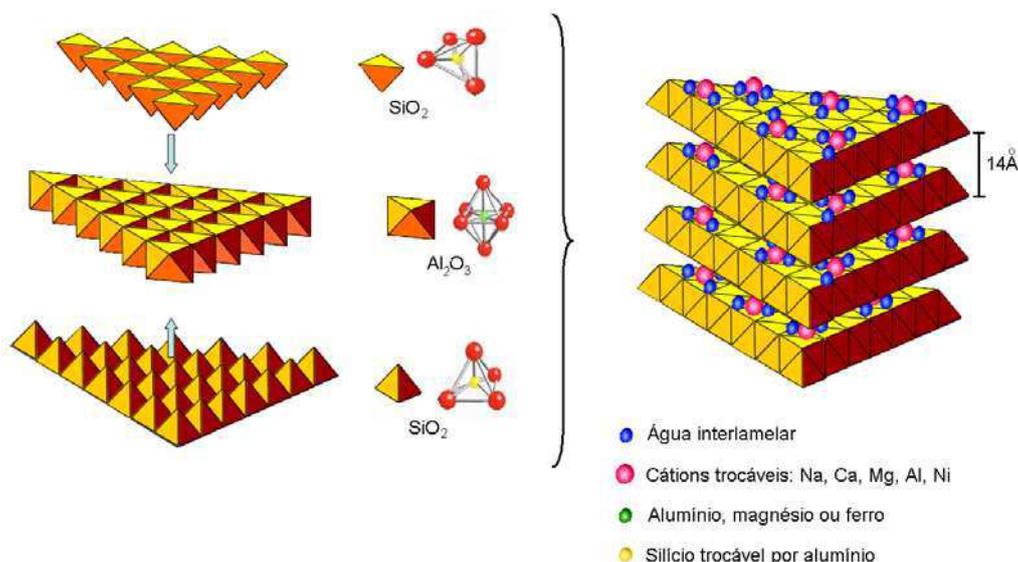


Figura 2.1 - Estrutura da argila esmectítica

O teor do cátion trocável, expresso em miliequivalentes do cátion por 100g de argila, é chamado CTC – capacidade de troca de cátions. A capacidade de troca de cátions (CTC) das esmectitas varia de 80 a 150meq/100g de argila, sendo superior à dos demais argilominerais que geralmente não ultrapassa 40meq/100g da argila. A facilidade de troca de cátions depende da sua valência, concentração, dimensões e hidratação além de outros fatores (SOUZA SANTOS, 1992).

As bentonitas de elevado teor de sódio como cátion trocável revelam uma capacidade de adsorver água no espaço interplanar. Esta capacidade é muito interessante do ponto de vista das aplicações tecnológicas. As bentonitas sódicas são capazes de adsorverem uma massa de água 5 (cinco) vezes maior que sua própria massa. De acordo com um mecanismo semelhante, as bentonitas podem também adsorver e/ou reagir com moléculas orgânicas em posições interlamelares. Essas moléculas podem ser derivadas de aminas,

proteínas, ácidos e outros; elas substituem os cátions trocáveis formando camadas mono ou dimoleculares. Os cátions orgânicos também podem ser fixados rigidamente à superfície externa e reagir/interagir com outros compostos orgânicos (SOUZA SANTOS, 1992). Outros solventes, soluções de surfactantes iônicos ou não-iônicos podem ser absorvidos nas camadas da argila (KOZAK, 2002).

2.1.1 Classificação das bentonitas

As bentonitas podem ser classificadas como homocatiônicas e policatiônicas, segundo os cátions trocáveis presentes (SOUZA SANTOS, 1992; VELENZUELA DÍAZ, 1992). As argilas bentoníticas homocatiônicas são assim denominadas quando há predominância de um tipo de cátion trocável como sódio ou cálcio, sendo chamadas de bentonitas sódicas ou cálcicas, respectivamente. A ocorrência mais comum é de bentonitas homocatiônicas com predominância de um cátion como o Na^+ , nas bentonitas de Wyoming (EUA), ou Ca^{2+} , nas bentonitas do Mississippi (EUA), a única esmectita brasileira contendo parte apreciável de sódio como cátion trocável é a de Boa Vista, PB (SOUZA SANTOS, 1992; ZANDONADI, 1982).

As argilas bentoníticas são denominadas policatiônicas quando não há predominância de um único tipo de cátion trocável, cátions como sódio, cálcio, potássio e outros podem estar presentes neste tipo de bentonita em teores equivalentes. As esmectitas brasileiras são normalmente policatiônicas, sendo geralmente cálcio e magnésio os cátions predominantes (SOUZA SANTOS, 1992; ZANDONADI, 1982).

Para uso industrial as argilas bentoníticas são divididas em bentonitas que incham e que não incham na presença de água. As bentonitas que incham em presença de água apresentam o sódio (Na^+) como cátion interlamelar predominante. A montmorilonita é o único mineral em que as moléculas de água penetram espontaneamente entre as lamelas causando inchamento. Elas penetram entre as camadas uma vez que as ligações residuais entre os oxigênios (O^{2-}) das lamelas são fracas (NORTON, 1979). Quando são expostas

à umidade atmosférica adsorvem água, apenas até a quantidade correspondente a uma camada monomolecular sobre cada lâmina. Porém em meio aquoso, essas argilas adsorvem continuamente várias camadas de moléculas de água, inchando e aumentando seu volume (SOUZA SANTOS, 1992). A hidratação da argila bentonita pode ser visualizada na Figura 2.2.

As bentonitas que não incham em presença de água são aquelas que não possuem o sódio (Na^+) como cátion interlamelar preponderante. São geralmente cálcicas ou policatiônicas e quando expostas à umidade atmosférica, adsorvem água até uma quantidade correspondente a três camadas moleculares. Em meio aquoso a adsorção de mais camadas de moléculas de água não ocorre; não se dá o desfolhamento acentuado das lâminas e estas precipitam rapidamente em dispersões aquosas (SOUZA SANTOS, 1992; VALENZUELA DÍAZ, 1999).

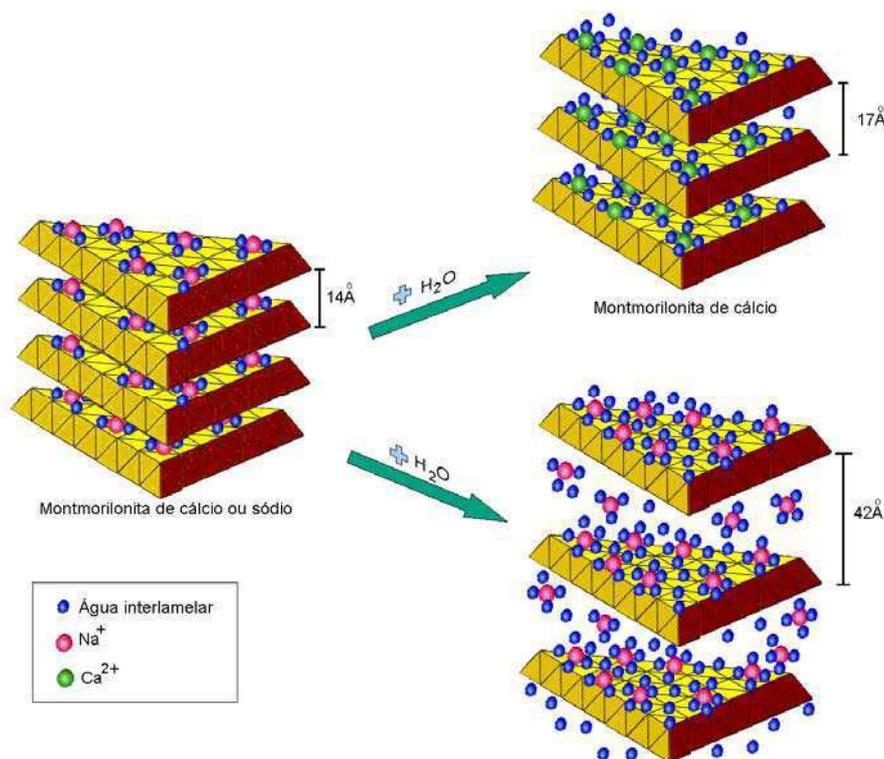


Figura 2.2 – Hidratação da esmectita sódica e cálcica

2.2 Produção de argilas bentoníticas

A abundância das reservas mundiais de bentonita inviabiliza uma estimativa confiável desses recursos num contexto global. O Brasil, apesar de posicionar-se entre os dez principais produtores mundiais, representou em 2007 apenas 2,0% da produção global atingindo $2,38 \times 10^5$ t, com reservas de bentonita que totalizaram, aproximadamente, $41,4 \times 10^3$ t. As reservas do Estado do Paraná atingem 40,3% do total, 27,3% estão em São Paulo e 24,9% na Paraíba. Em 2007, a Paraíba foi o principal Estado produtor de bentonita bruta com 88,5% da produção nacional, seguido por São Paulo (7,3%), a Bahia em terceiro lugar com 3,9% e, por último, com apenas 0,2%, o Paraná (DNPM, 2008).

A empresa Bentonit União Nordeste S.A. (BUN) é a única empresa produtora de bentonita sódica no país credenciada pela Petrobras, representando 98,7% da produção nacional de bentonita beneficiada, seguida da empresa Bentonita do Paraná Mineração Ltda, localizada em Quatro Barras-PR, com 1,3% (DNPM, 2008).

Não existem bons dados estatísticos sobre a produção mundial de bentonitas organofílicas; contudo, as estimativas estão entre 30 e 40 mil t por ano. O maior produtor continua sendo a National Lead Industries (Bentonas), seguidos pela Süd-Chemie (Tixogel), Southern Clay Products (Cloisite e Claytone); a Industrial Mineral Ventures produz hectorita organofílica (COELHO, 2007). Contudo, não são encontrados dados de produção industrial de argilas organofílicas no Brasil, nem tão pouco da comercialização deste como produto nacional. Os ramos industriais que fazem uso destas argilas modificadas no Brasil utilizam insumos importados de alto custo.

2.3 Purificação de argilas

As argilas esmectíticas de Boa Vista, PB, apresentam uma grande quantidade de usos tecnológicos, porém a maioria das variedades mineralógicas foi extinta em decorrência do elevado volume de extração.

Atualmente, somente as variedades denominadas localmente por Chocolate, Verde-Lodo e Bofe são comercializadas, no entanto, apresentam um elevado grau de contaminação por minerais acessórios. Dentre os contaminantes encontram-se: sílica, feldspato, gipsita, albita, anortita, ortoclases, apatita, halita, calcita, dolomita, carbonato de sódio, siderita, biotita, muscovita, clorita, pirita, caulinita, matéria orgânica e muitos outros. Estes elevados teores de contaminação influenciam as propriedades tecnológicas dessas esmectitas (FERREIRA, 2008).

Atualmente, novas aplicações industriais das argilas bentoníticas vêm sendo desenvolvidas, como a utilização em fluidos de perfuração base óleo para perfuração de poços de petróleo, bem como a incorporação em polímeros para obtenção de nanocompósitos visando promover mudanças nas propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância de chama de matrizes poliméricas, visando aplicações nobres (SILVA, 2008). Estas aplicações apresentam necessidades cada vez mais crescentes de matérias-primas de elevada qualidade, principalmente, elevado grau de pureza e controle de rígido da granulometria das partículas.

Os elementos contaminantes dificultam a troca estequiométrica do cátion Na^+ por moléculas orgânicas na obtenção de argilas organofílicas (VALENZUELA DÍAZ, 1999). Nos fluidos de perfuração, contaminam os fluidos antes de seu contato com a perfuração, sendo a viscosidade plástica a propriedade reológica mais afetada (AMORIM, 2003). Para o caso dos nanocompósitos polímero/argila organofílica, os elementos contaminantes podem afetar a intercalação das moléculas de polímero nas camadas de argila organofílica, podem permanecer na forma de aglomerados na matriz polimérica, causando perda de propriedades mecânicas, bem como ativar a degradação da matriz polimérica por possuírem elementos como ferro, entre outros (SILVA, 2008).

O processo de purificação é normalmente realizado para eliminar as frações não argilosas, que geralmente são sais e minerais insolúveis, de forma a concentrar apenas a fração argilosa que possui propriedades reológicas bem mais estáveis e controláveis (SINGH, 1992).

Argilas utilizadas industrialmente para incorporação em polímeros devem apresentar menos de 5% em peso de impurezas. A montmorilonita apresenta, geralmente, mais de 50% em peso de montmorilonita cálcica. Esta montmorilonita cálcica apresenta expansão não uniforme em água, de forma que o processo de purificação da argila envolve geralmente a troca do cálcio pelo sódio. O processo de purificação, frequentemente, envolve a redução do tamanho das partículas da argila, seja por meios mecânicos ou hidrodinâmicos (UTRACKI, 2004).

Muitos estudos vêm sendo realizados com objetivo de desenvolver metodologias para purificação das argilas bentoníticas. Utracki (2004) descreve processos de purificação em que a argila é misturada com água, aquecida e pressurizada com vapor ($T \leq 243^{\circ}\text{C}$; $P \leq 3,5\text{MPa}$) para hidratação, expansão com delaminação de partículas, de forma que as partículas não argilosas e as partículas de argila mais grosseiras são retiradas por meio do vapor e do ciclo de expansão. Outro processo descrito bastante complexo, de patente da AMCOL, consiste no carregamento da argila em tanques de armazenamento, utilização de ventiladores e injetores de ar para transportar a argila para tanques de mistura com água com concentração entre 5 e 50% de massa mais impurezas, por sedimentação são retirados os detritos por um funil ao fundo do tanque, o restante da barbotina é transportado por uma bomba para um tanque de alimentação de uma série de hidrociclones que removem as impurezas com diâmetro superior a $50\mu\text{m}$. A mistura purificada contendo de 3 a 70% de argila é alimentada para uma coluna de troca de cátions, para substituição dos cátions Ca^{2+} por Na^{+} . Nesta fase, mais de 90% do volume das partículas têm diâmetro inferior a $40\mu\text{m}$, com tamanho médio de partícula de menor que $7\mu\text{m}$. Após a troca de cátions, cerca de 95% do produto consiste de montmorilonita sódica. A mistura é levada para centrífuga (operando em alta força centrífuga de 2,5 a 3,5 kg) e após seco por *spray-dryer*.

Na Universidade Federal de Campina Grande muitas pesquisas vêm sendo realizadas com objetivo de desenvolver metodologias específicas para purificação das argilas encontradas no Estado. Uma metodologia de purificação de argilas bentoníticas por sedimentação seletiva foi desenvolvido por Ferreira

(2005), este processo consiste em dispersar a argila em água, mantendo controladas as concentrações de argila e agitação da dispersão, com posterior separação, através de sedimentação seletiva, da fração argila, que permanece em suspensão, da fração não argilosa, que sedimenta, juntamente com partículas argilosas não dispersas, sendo notáveis as melhorias reológicas. O método de sedimentação seletiva apresenta baixo custo, porém necessita de um elevado tempo para sua correta execução.

Zanini (2006) desenvolveu um método de separação das frações de argilas expansíveis baseado na lei de Stokes, em que foi construída uma coluna bi-diametral, com uma placa porosa na sua parte inferior. A suspensão de argila é vertida no interior da coluna e seu volume ocupa o cilindro de menor diâmetro e aplica-se um contra-fluxo de água com vazão conhecida e constante. O diâmetro menor da parte inferior (zona de decantação) confere mais turbulência ao fluxo, evitando aglomerações garantindo o leito fluidizado. Na parte superior se atinge a velocidade ou fluxo escolhido, obtendo-se uma decantação seletiva.

Araújo (2006) desenvolveu em seu trabalho um procedimento para purificação de argila que consiste na remoção da matéria orgânica através da adição de uma solução de peróxido de hidrogênio em uma dispersão de argila em água com solução tampão (pH = 5). A matéria orgânica tem grande influência sobre a capacidade de troca de cátions da argila, é encontrada nas argilas ocorre na forma de linhito, ceras e derivados do ácido úmico. Impurezas de natureza orgânica conferem um caráter plástico às argilas devido aos ácidos úmicos agirem como colóide protetor hidrofílico das partículas de argilominerais.

2.3.1 Uso de hidrociclones para purificação de argilas

Os hidrociclones têm sido utilizados para fins industriais por mais de 100 anos. Embora a primeira patente para hidrociclone tenha surgido em 1891, só começou a ser utilizado após a Segunda Guerra Mundial (SOCCOL, 2007). A aparente simplicidade do hidrociclone, baixo custo, grande capacidade e de

pequeno volume, certamente contribuiu para sua popularidade em muitos ramos industriais. Recentemente apresenta inúmeras aplicações em engenharia ambiental, engenharia petroquímica, engenharia de alimentos, eletroquímica, bioengenharia, processo de polpação, entre outras (CHU, 2000). Apesar de os hidrociclones terem sido inicialmente projetados para separação de líquidos com sólidos suspensos, atualmente, tem sido aplicado em processos de separação sólido-sólido, líquido-líquido e separação gás-líquido (SOCCOL, 2007).

O fluxo interno do hidrociclone é bastante complexo. O princípio de funcionamento deve-se à alimentação tangencial de uma suspensão sólido-líquido na região cilíndrica do equipamento, e devido à força centrífuga e ao formato do equipamento, tem-se a formação de um vórtex descendente, fazendo com que as partículas maiores e mais densas sejam projetadas contra a parede, sendo então arrastadas até a saída inferior do mesmo, denominada ápex (*underflow*). As partículas menores e de menor densidade são então arrastadas para o centro do equipamento formando um vórtex ascendente, saindo por um orifício superior denominado vórtex (*overflow*) (BERGSTROM, 2007; TILLER, 2007).

O fluxo em um hidrociclone é muitas vezes descrito como uma combinação de um fluxo espiral descendente exterior e um fluxo ascendente interior helicoidal (BERGSTROM, 2007; TILLER, 2007). A suspensão é bombeada através do tubo de alimentação e entra no hidrociclone com um movimento rotacional descendente, e tenta sair pelo orifício rejeito (*underflow*). Como esta abertura é relativamente pequena, apenas parte do líquido consegue sair, carregando consigo as partículas grossas. O líquido que não consegue sair por este caminho, volta, formando um vórtice ascendente interno, que sai pelo tubo da suspensão diluída, juntamente com as partículas finas (SOCCOL, 2003). Conforme pode ser visualizado na Figura 2.3.

O movimento de rotação do líquido cria uma zona central de baixa pressão, que normalmente resulta na formação ao redor do eixo do hidrociclone de uma superfície livre de líquido, podendo ser composta por ar, se uma das saídas, ou ambas, encontram-se abertas para a atmosfera ou pode

ainda ser formada por vapor ou gases dissolvidos no líquido. Geralmente, a ausência do núcleo central gasoso, que pode ocorrer ao evitar a comunicação direta das correntes de saída com a atmosfera e por meio do controle da pressão nas tubulações do diluído e do concentrado, produz um aumento na queda de pressão, para uma mesma vazão de alimentação, assim como uma queda na eficiência de separação do hidrociclone (SOCCOL, 2003).

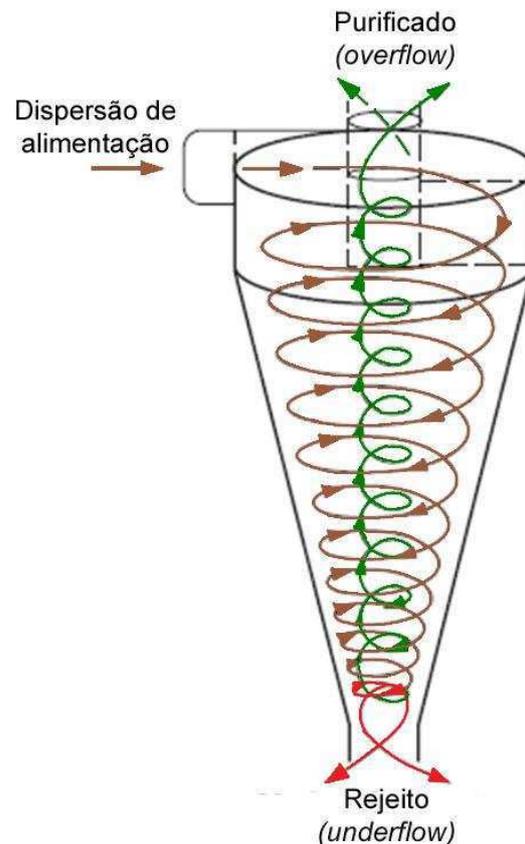


Figura 2.3 – Fluxo no interior de um hidrociclone

Fonte: TILLER, 2003

Para se obter um satisfatório desempenho em separação, muito tem sido os estudos sobre as dimensões geométricas do hidrociclone. No entanto, não importa o quanto varia a escala de dimensão, o processo de separação no hidrociclone com estrutura convencional é sempre acompanhada por algumas desvantagens inerentes, tais como a insatisfatória nitidez de separação e a perda de carga (CHU, 2000).

O uso de um hidrociclone pode representar uma ferramenta bastante eficiente e de custo acessível para a purificação de argilas naturais em escala industrial, separando-se as frações mais grosseiras, relativas à presença principalmente de minerais acessórios, das frações mais finas, constituídas do argilomineral.

2.3.2 Tamanho das partículas de argila

As argilas bentoníticas apresentam especial dificuldade de separação tendo em vista que o diâmetro de corte para seleção da fração argila é bastante baixo, frações abaixo de 2 μ m, bem como devido aos efeitos de interações entre as partículas. Em uma suspensão diluída de bentonita as lamelas de argila podem se empilhar paralelamente formando aglomerados denominados *tactoids*. O número de lamelas de argila em um aglomerado geralmente aumenta com o peso atômico e carga do cátion trocável (WHALLEY, 1991).

Alguns fatores afetam o desempenho do hidrociclone, entre eles tem-se a temperatura, viscosidade da fase contínua, diferencial de densidade, velocidade de admissão e distribuição granulométricas das partículas. A granulometria das partículas é fundamental e está relacionada com o comportamento dos materiais nas diferentes fases unitárias (FLORENCIO, 2006), bem como consiste em um dos parâmetros de maior interesse para o produto gerado deste processo de purificação: a argila purificada.

Existem diferentes técnicas para a determinação da distribuição granulométrica, com base em diversos princípios físicos, e que medem propriedades distintas relacionadas com o tamanho das partículas, sempre consideradas esféricas. O método mais preciso para a análise média do tamanho das partículas é o método da sedimentação, onde a velocidade das partículas em água é medida e, então, convertida em tamanho de partículas pela lei de Stokes. Admite-se que as partículas estão individualizadas pelo defloculante e que a velocidade de sedimentação é a mesma das esferas de diâmetros equivalentes. Isso requer uma suspensão diluída e completa

defloculação. Tem sido mostrado que as partículas de argila em forma de placas sedimentam quase com a mesma velocidade que uma esfera tendo um diâmetro igual à largura da placa (NORTON, 1979).

A utilização da técnica de espalhamento de luz vem sendo amplamente utilizado em função da simplicidade operacional, reprodutibilidade e por permitir a medição de partículas desde tamanhos nanométricos até milimétricos. O método de Espalhamento de Luz Laser, conhecido como Difração Fraunhofer, utiliza como princípio a interação de um feixe de luz com as partículas em um meio fluido (FLORENCIO, 2006). O método mais conveniente para argilas de expressar os resultados da distribuição do tamanho das partículas é expressar a porcentagem ponderal das partículas de diâmetro equivalente inferior a um tamanho versus o logaritmo do tamanho (NORTON, 1979).

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os materiais e a metodologia utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. A metodologia de purificação de argilas bentoníticas estudada utiliza um hidrociclone sendo estudadas as argilas da variedade Chocolate como encontrada na natureza e Brasgel PA comercial, beneficiada e sódica.

3.1 Materiais

As argilas bentonitas utilizadas foram:

- a argila bentonítica Brasgel PA na forma beneficiada para comercialização fornecida pela Bentonit União Nordeste para fluidos de perfuração de poços de petróleo, oriunda do Município de Boa Vista, PB.
- a argila bentonítica denominada Chocolate na forma natural fornecida pela Mineração Bravo, Campina Grande, PB, oriunda do Município de Boa Vista, PB.

O hidrociclone utilizado é o modelo RWK 42L da Netzsch AKW. O corpo do hidrociclone apresenta diâmetro externo de 35 mm e interno de 20 mm, composto de três ápex e dois vórtex com as dimensões indicadas na Tabela 3.1. A Figura 3.1 apresenta o detalhamento da geometria do hidrociclone com medidas em milímetros. O hidrociclone possui capacidade de separação de partículas com diâmetro de 4 a 8 μ m, com rendimento de 50%.

Tabela 3.1 – Dimensões dos ápex e vórtex do hidrociclone

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

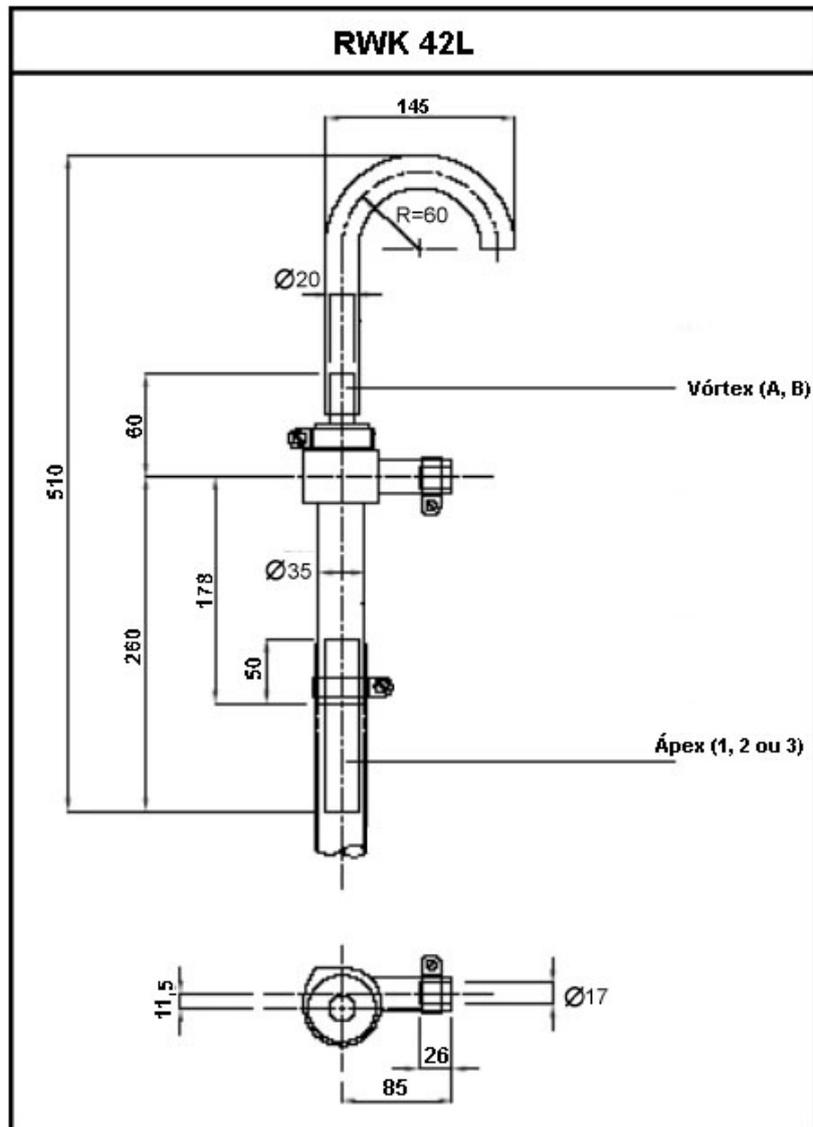


Figura 3.1 – Geometria do hidrociclone, medidas em milímetros

3.2 Metodologia

A metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa está descrita no fluxograma da Figura 3.2. Posteriormente, cada etapa será detalhada.

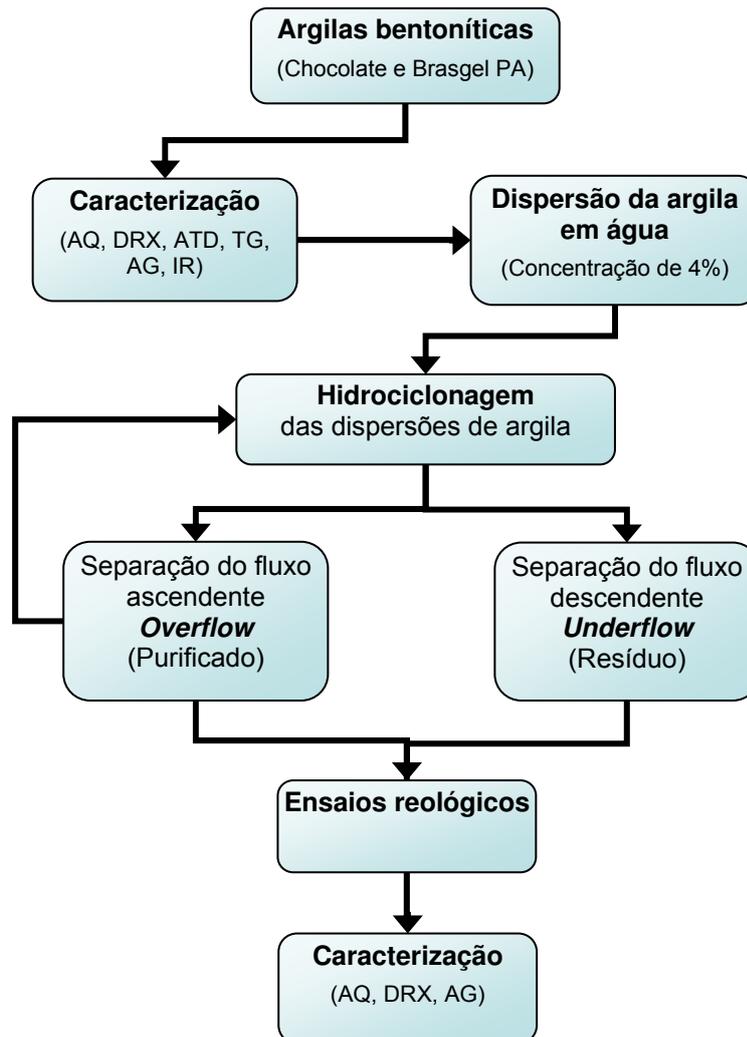


Figura 3.2 – Fluxograma de trabalho

3.2.1 Caracterização das argilas bentoníticas Chocolate e Brasgel PA

As argilas Chocolate e Brasgel PA foram caracterizadas através dos seguintes métodos: análise química (AQ); difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (ATD), análise granulométrica (AG) e espectroscopia na região do infravermelho (IR).

3.2.1.1 Análise química por fluorescência de raios X (EDX)

A análise química fornece dados fundamentais de grande utilidade industrial e científica, apesar de não permitir uma avaliação completa da

composição mineralógica e das propriedades físico-químicas (SOUZA SANTOS, 1992).

As amostras de argila foram passadas em peneira ABNT N° 200 (0,074mm) e submetidas a análise química por fluorescência de raios X. O espectrômetro de fluorescência de raios X determina, semi quantitativamente, os elementos presentes, na forma de óxidos, em uma determinada amostra, através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos por cada um dos elementos químicos presentes na amostra, em equipamento EDX 720 da Shimadzu. A geração de raios X é feita por meio de um tubo com alvo de Rh.

Neste trabalho as determinações de: perda ao fogo (por calcinação), SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MgO, Na₂O e K₂O foram analisadas.

As análises químicas por fluorescência de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.2.1.2 Difração de raios X

Com a difração de raios X das argilas é possível a determinação das fases cristalinas presentes na amostra, como a presença do argilomineral esmectítico, bem como a presença dos minerais acessórios. A posição dos picos difratados se refere à distância interplanar basal dos planos cristalográficos paralelos, sendo única para cada composto que pode ser identificado com base na comparação entre seus picos difratados e padrões conhecidos (SOUZA SANTOS, 1992).

As argilas Chocolate natural e Brasgel PA foram peneiradas em malha ABNT n°200 (0,074mm) e colocadas em porta amostra de Al para análise por difração de raios X, em equipamento XRD 6000 da Shimadzu. A radiação utilizada foi K α do Cu (40kV/30mA); a velocidade do goniômetro foi de 2°/min e passo de 0,02°. A interpretação dos difratogramas foi efetuada por comparação com padrões contidos no PDF 02 (ICDD, 2003).

As análises de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.2.1.3 Análise granulométrica por difração a laser

A análise granulométrica por difração a laser (AG) utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de laser. Neste método, é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de partículas.

Para realização desta caracterização, a argila bentonítica Chocolate natural e Brasgel PA foram dispersas em água deionizada a uma concentração de 4% (20g de argila + 500mL de água) em agitador Hamilton Beach N5000 a uma velocidade de 17.000rpm por 20min, em seguida esta dispersão foi mantida em repouso por 24h.

Em seguida, as amostras foram submetidas a uma nova agitação por 10min, sendo coletadas diretamente do agitador com utilização de um conta-gotas e colocadas no equipamento CILAS modelo 1064, em modo úmido, até atingir a concentração ideal que é de 150 unidades de difração/área de incidência. Este procedimento foi selecionado como tentativa de evitar a sedimentação das frações mais grosseiras.

Para as amostras do sistema de purificação pelo hidrociclone, foram coletadas amostras da dispersão purificadas e do rejeito, ficando estas repousando por cerca de 24h. Em seguida o procedimento foi idêntico ao descrito acima

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.2.1.4 Análises termogravimétrica e térmica diferencial

A análise termogravimétrica (TG) fornece as perdas de massa em função do aumento da temperatura e a análise térmica diferencial (ATD) indica as faixas de temperaturas em que ocorrem transformações endo e exotérmicas. São informações de grande importância para processos de produção cerâmica.

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um sistema de Análises Térmicas Shimadzu TA 60h, com razão de aquecimento 12,5°C/min com atmosfera de nitrogênio. A temperatura máxima para ambos os casos foi de 1000°C e o padrão utilizado na ATD foi óxido de alumínio (Al₂O₃) calcinado.

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Reciclagem da Universidade Federal de Campina Grande-PB.

3.2.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

As amostras de argila bentonítica foram caracterizadas na forma de pastilhas feitas a partir de 0,007g de argila e 0,1g de KBr prensadas com 5t durante 30s. As pastilhas foram caracterizadas por espectroscopia vibracional no infravermelho, realizado em um espectrofotômetro de infravermelho (IR) AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P. na região compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹ com incremento de 500cm⁻¹ e resolução de 4cm⁻¹. As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no Laboratório de Cerâmica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, PB.

3.2.2 Processo de purificação pelo hidrociclone

O sistema de purificação montado no Laboratório de Reciclagem de Resíduos da Universidade Federal de Campina Grande, PB, pode ser visualizado na Figura 3.3 e na Figura 3.4. Este sistema é composto de: 1) reservatório com capacidade de 50L para dispersão inicial; 2) agitador

mecânico para a dispersão da argila em água; 3) hidrociclone; 4) reservatório com capacidade de 50L para dispersão purificada (saída superior do hidrociclone: *overflow*); 5) bomba centrífuga que bombeia a dispersão do reservatório 1 para o hidrociclone; 6) manômetro para ajuste da pressão de bombeio.

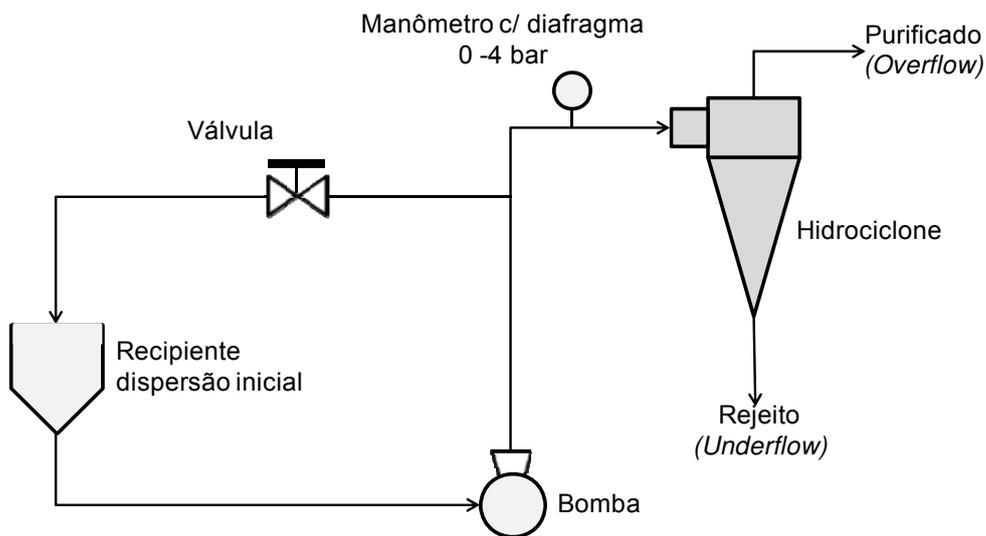


Figura 3.3 – Fluxograma do sistema de purificação pelo hidrociclone

O processo de purificação pelo hidrociclone foi realizado como segue:

- Primeiramente foi realizada a dispersão da argila em água na concentração de 4%, misturando-se: 1200g de argila (secas em estufa a 60°C para retirada de umidade) + 30L de água deionizada. A mistura foi agitada com agitador mecânico a velocidade de 2000rpm por um período de 24h;
- a dispersão de argila chocolate natural foi peneirada em peneira ABNT nº16 (1mm) para retirar frações muito grosseiras que danificariam a bomba;
- em seguida, a dispersão foi bombeada à uma pressão de 1,5 a 2bar para o hidrociclone com uma determinada configuração de ápex e vórtex. Verificando os tamanhos dos ápex e vórtex na Tabela 3.1,
- foram utilizadas as 6 (seis) combinações possíveis de ápex e vórtex: A1, A2, A3, B1, B2 e B3. Para cada configuração foram realizadas purificações de 2 dispersões, uma com argila Chocolate e outra com a Brasgel PA;
- foi medido o rendimento em volume da dispersão purificada;

- foram coletadas amostras de 1L do purificado e do rejeito de cada batelada. A quantidade de amostras coletadas, a nomenclatura e os parâmetros do hidrociclone referente a cada amostra estão apresentados na Tabela 3.2 e Tabela 3.3, para as amostras de argila Chocolate e Brasgel PA, respectivamente;
- após a primeira batelada, o rejeito foi descartado e o purificado foi passado novamente pelo hidrociclone, sendo coletadas novamente amostras do purificado e rejeito. Este procedimento foi repetido até 4 vezes. Em alguns casos não foi possível a repetição das bateladas devido ao pequeno volume do purificado após as primeiras bateladas;
- nas amostras coletadas foram realizados: ensaios reológicos para determinação da viscosidade aparente e plástica, determinação da concentração, análise granulométrica (AG), análise química por fluorescência de raios X (EDX), difração de raios X (DRX), análise térmica diferencial e termogravimétrica (ATD e TG).



Figura 3.4 – Sistema de purificação de argilas com uso do hidrociclone

Legenda: 1) reservatório com capacidade de 50L para dispersão inicial; 2) agitador mecânico para a dispersão da argila em água; 3) hidrociclone; 4) reservatório com capacidade de 50L para dispersão purificada (saída superior do hidrociclone: overflow); 5) bomba centrífuga que bombeia a dispersão do reservatório 1 para o hidrociclone; 6) manômetro para ajuste da pressão de bombeio.

Tabela 3.2 – Quadro de amostras coletadas da argila Chocolate

Nº Amostras	Amostra	Argila	Configuração do hidrociclone		Purificado (overflow) OF	Rejeito (underflow) UF	Nº de clicos de purificação
			Vórtex	Ápex			
1	CH_A1_OF1	Chocolate	A	1	X		1
2	CH_A1_OF2				X		2
3	CH_A1_OF3				X		3
4	CH_A2_OF1			2	X		1
5	CH_A2_OF2				X		2
6	CH_A2_OF3				X		3
7	CH_A2_OF4			3	X		4
8	CH_A3_OF1				X		1
9	CH_A3_OF2				X		2
10	CH_A3_OF3			X		3	
11	CH_A3_OF4			X		4	
12	CH_B1_OF1			B	1	X	
13	CH_B1_OF2		X				2
14	CH_B1_OF3		X				3
15	CH_B1_OF4		X				4
16	CH_B2_OF1		2		X		1
17	CH_B2_OF2				X		2
18	CH_B2_OF3				X		3
19	CH_B2_OF4		3		X		4
20	CH_B3_OF1				X		1
21	CH_B3_OF2				X		2
22	CH_B3_OF3				X		3
23	CH_B3_OF4		X			4	
24	CH_A1_UF1		A	1		X	1
25	CH_A1_UF2					X	2
26	CH_A1_UF3					X	3
27	CH_A2_UF1			2		X	1
28	CH_A2_UF2					X	2
29	CH_A2_UF3					X	3
30	CH_A2_UF4			3		X	4
31	CH_A3_UF1					X	1
32	CH_A3_UF2					X	2
33	CH_A3_UF3				X	3	
34	CH_A3_UF4				X	4	
35	CH_B1_UF1			B	1		X
36	CH_B1_UF2					X	2
37	CH_B1_UF3					X	3
38	CH_B1_UF4					X	4
39	CH_B2_UF1		2			X	1
40	CH_B2_UF2					X	2
41	CH_B2_UF3					X	3
42	CH_B2_UF4		3			X	4
43	CH_B3_UF1					X	1
44	CH_B3_UF2					X	2
45	CH_B3_UF3					X	3
46	CH_B3_UF4				X	4	

Tabela 3.3 - Quadro de amostras coletadas da argila Brasgel PA

Nº Amostras	Amostra	Argila	Configuração do hidrociclone		Purificado (overflow) OF	Rejeito (underflow) UF	Nº de clicos de purificação	
			Vórtex	Ápex				
47	BR_A1_OF1	Brasgel PA	A	1	X		1	
48	BR_A1_OF2				X		2	
49	BR_A1_OF3				X		3	
50	BR_A1_OF4				X		4	
51	BR_A2_OF1			2	X		1	
52	BR_A2_OF2				X		2	
53	BR_A3_OF1				X		1	
54	BR_B1_OF1			B	1	X		1
55	BR_B1_OF2					X		2
56	BR_B1_OF3		X				3	
57	BR_B1_OF4		X				4	
58	BR_B2_OF1		2		X		1	
59	BR_B2_OF2				X		2	
60	BR_B2_OF3				X		3	
61	BR_B3_OF1		3		X		1	
62	BR_B3_OF2				X		2	
63	BR_A1_UF1		A	1		X	1	
64	BR_A1_UF2					X	2	
65	BR_A1_UF3					X	3	
66	BR_A1_UF4					X	4	
67	BR_A2_UF1			2		X	1	
68	BR_A2_UF2					X	2	
69	BR_A3_UF1					X	1	
70	BR_B1_UF1			B	1		X	1
71	BR_B1_UF2						X	2
72	BR_B1_UF3					X	3	
73	BR_B1_UF4					X	4	
74	BR_B2_UF1		2			X	1	
75	BR_B2_UF2				X	2		
76	BR_B2_UF3				X	3		
77	BR_B3_UF1	3			X	1		
78	BR_B3_UF2				X	2		

3.2.3 Determinação da concentração das amostras da dispersão purificada e do rejeito do hidrociclone

Para determinação da concentração das amostras da dispersão inicial, do purificado e do rejeito do hidrociclone foram realizadas as pesagens dos recipientes sem amostras (P_1), após foram colocados 10mL de cada amostra das dispersões purificadas e dos rejeitos do hidrociclone e levados para estufa

a 110°C por 24h, em seguida foram realizadas as pesagens dos recipientes mais amostras secas (P_2). A determinação da concentração foi realizada de acordo com a Equação 3.1.

$$C = \frac{P_2 - P_1}{10} \times 100 = [\%] \quad (3.1)$$

3.2.4 Ensaios reológicos de viscosidade aparente e plástica

As amostras das dispersões de argila purificada e do rejeito do hidrociclone foram colocadas no viscosímetro FANN 35A a 600rpm e após 2min foi medida a deflexão do ponteiro (L_{600}), após a velocidade de rotação foi reduzida para 300rpm e a leitura da deflexão (L_{300}) medida após 15s. A viscosidade aparente (VA) foi calculada aplicando a Equação 3.2, enquanto que a viscosidade plástica calculada de acordo com a Equação 3.3 (PETROBRAS, 1998).

$$VA = \frac{L_{600}}{2} \quad (3.2)$$

$$VP = L_{600} - L_{300} \quad (3.3)$$

3.2.5 Desempenho do hidrociclone

Para a avaliação do desempenho do hidrociclone foram cronometrados os tempos gastos e o volume aproximado do purificado de cada batelada de ensaio. Para avaliação do desempenho do hidrociclone são levados em consideração os resultados de caracterização das argilas Chocolate, Brasgel PA e das amostras do purificado e rejeito do hidrociclone.

Uma estimativa da eficiência (E) do teor de fração argila (partículas com $d < 2\mu\text{m}$) no 1º ciclo de purificação pode ser calculada com base na relação da fração mássica da fração argila no purificado com a fração mássica da fração argila de alimentação, conforme a Equação 3.4.

$$E (\%) = \frac{\text{Vazão mássica fração argila purificado}}{\text{Vazão mássica fração argila alimentação}} \times 100 \quad (3.4)$$

Conhecendo-se o volume das dispersões iniciais e purificadas, do tempo cronometrado do 1º ciclo de purificação, bem como a porcentagem da fração argila de cada dispersão considerada, obtida dos resultados de análise granulométrica, tem-se a Eficiência da fração argila dada pela Equação 3.5.

$$E (\%) = \frac{\text{Volume dispersão purificada} \times (\% \text{ fração argila purificada})}{\text{Volume dispersão inicial} \times (\% \text{ fração argila inicial})} \times 100 \quad (3.5)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios realizados que compreendem os ensaios de caracterização das argilas Chocolate e Brasgel PA, estes resultados são comparados com os resultados dos ensaios de caracterização das amostras destas argilas obtidas após o processo de purificação pelo hidrociclone. O sistema de purificação pelo hidrociclone foi então comparado a partir dos resultados de caracterização de seu produto purificado e de seu rejeito gerado, bem como de outros parâmetros como rendimento de cada batelada de ensaio.

4.1 Caracterização das argilas bentoníticas Chocolate e Brasgel PA

4.1.1 Composição química por fluorescência de raios X (EDX)

As composições químicas das argilas Chocolate e Brasgel PA estão apresentadas na Tabela 4.1, evidenciando que possuem composição típica das argilas bentoníticas (AMORIM, 2003; SOUZA SANTOS, 1992). Comparando-se as composições químicas das duas argilas estudadas, verifica-se que a argila Brasgel PA apresenta menor teor de ferro, e teor de Na₂O proveniente do tratamento com carbonato de sódio Na₂CO₃ enquanto que a argila Chocolate não apresenta devido a ausência deste tratamento. A presença de magnésio, cálcio e potássio nas argilas indicam o caráter policatiônico das argilas. A maior perda ao rubro da argila Chocolate indica maior teor de matéria orgânica presente.

Tabela 4.1 – Composição química das argilas Chocolate e Brasgel PA

Óxidos Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Na ₂ O (%)	CaO (%)	K ₂ O (%)	Outros óxidos (%)	PR (%)
Chocolate	57,65	18,83	10,44	2,74	0,00	0,36	0,43	0,83	8,72
Brasgel PA	62,40	16,71	7,81	2,18	1,59	1,34	0,51	1,16	6,30

A Figura 4.1 apresenta as variações percentuais da composição química de cada amostra coletada do hidrociclone da argila Chocolate em relação à composição química original desta argila apresentada na Tabela 4.1. E a Figura 4.2 apresenta as variações percentuais da composição química de cada amostra coletada do hidrociclone da argila Brasgel PA em relação à composição química original desta argila.

Para a argila Chocolate, de uma forma geral, tanto nas amostras purificadas quanto no rejeito, ocorre redução dos teores de SiO_2 , Fe_2O_3 e K_2O , que estão presentes nas frações mais grosseiras, e aumento dos teores de Al_2O_3 que relaciona ao aumento do teor de fração argila, MgO e Perda ao Rubro (PR) que se relaciona com a presença de matéria orgânica.

Verifica-se que ocorre diminuição mais acentuada do teor de sílica e aumento da porcentagem de perda ao rubro das amostras purificadas da argila Chocolate das configurações do hidrociclone, em ordem decrescente: A3, A1 e B3.

Na configuração A1, o purificado do 1º ciclo apresentou aumento na Perda ao Rubro (PR) e redução do teor de Fe_2O_3 se comparado com a amostra do rejeito. As amostras do purificado e rejeito do 2º, 3º e 4º ciclos desta configuração A1 não apresentaram variações em relação um ao outro, indicando que após o 1º ciclo não ocorre mudança na composição química. Na configuração B3 a perda ao rubro é maior no rejeito que no purificado, indicando uma concentração de matéria orgânica no rejeito. Na configuração A3, o teor de sílica do produto reduz a cada ciclo de purificação.

Observa-se, a partir da Figura 4.2 para a argila Brasgel PA que, de uma forma geral, tanto nas amostras purificadas quanto no rejeito, ocorre redução dos teores de SiO_2 e CaO , que estão presentes nas frações mais grosseiras, e aumento dos teores de Al_2O_3 e Na_2O que relaciona ao aumento do teor de fração argila, MgO e Perda ao Rubro (PR) que se relaciona com a presença de matéria orgânica.

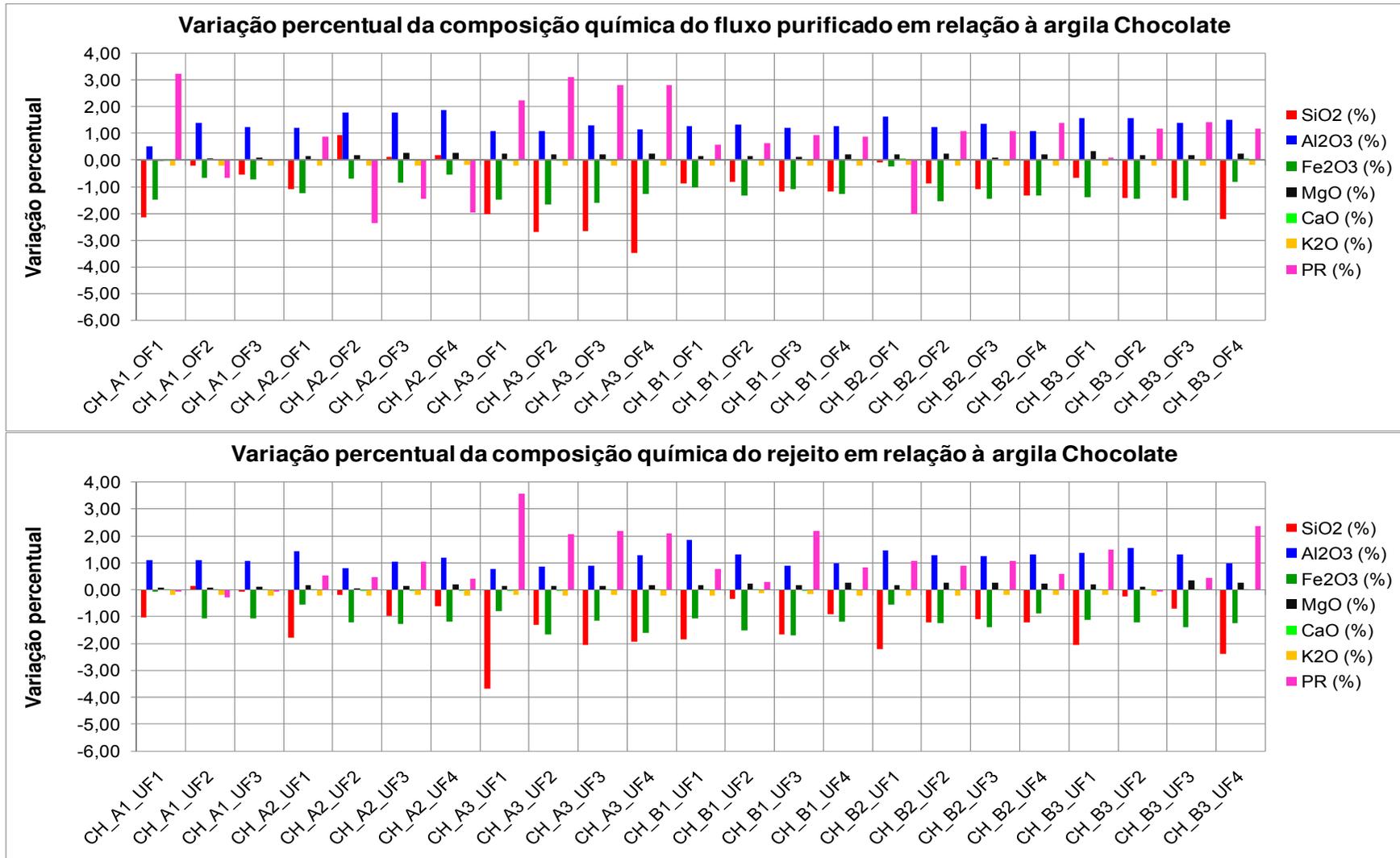


Figura 4.1 – Variação percentual da composição química das amostras da argila Chocolate

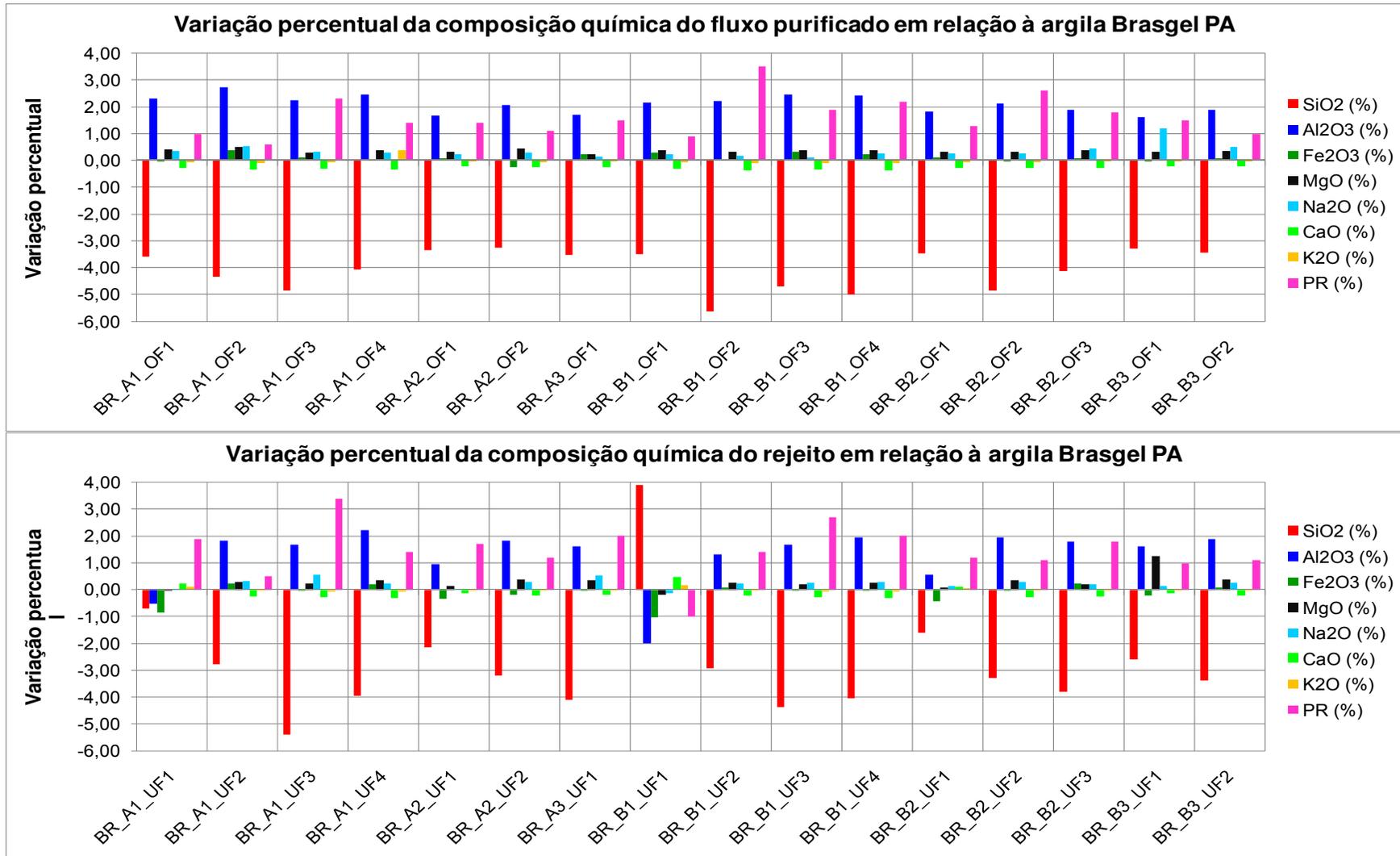


Figura 4.2 - Variação percentual da composição química das amostras da argila Brasgel PA

Verifica-se, a partir da Figura 4.2, que apresentam diferenças na composição química entre purificado e rejeito para as amostras das seguintes configurações do hidrociclone: A1 (1º ciclo) e B1 (1º ciclo). Para as configurações A2, A3, B2 e B3 a composição química do purificado e rejeito são bastante similares.

Na configuração A1 o rejeito do 1º ciclo apresentou composição química próxima da argila Brasgel PA inicial, porém com uma tendência, diferente do comportamento geral, de diminuição dos teores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Na configuração B1 o rejeito do 1º ciclo de purificação apresentou significativo aumento do teor de sílica e diminuição dos teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e perda ao rubro, comportamento este distinto das demais amostras, mesmo se comparado com as amostras obtidas com a argila Chocolate. O aumento do teor de sílica no rejeito pode significar uma maior efetividade do processo de purificação da argila.

4.1.2 Difração de raios X

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios X das argilas Chocolate e Brasgel PA. Observa-se a presença do argilomineral esmectítico caracterizado pela distância interplanar de 15,07Å para a argila Brasgel PA e 13,05Å para a argila Chocolate, e picos de menor intensidade com distâncias de 4,47Å e 2,45Å para as duas argilas estudadas, referentes às reflexões de segunda e terceira ordem, respectivamente. A presença de quartzo é caracterizada pelas distâncias interplanares de 3,35Å e 4,25Å.

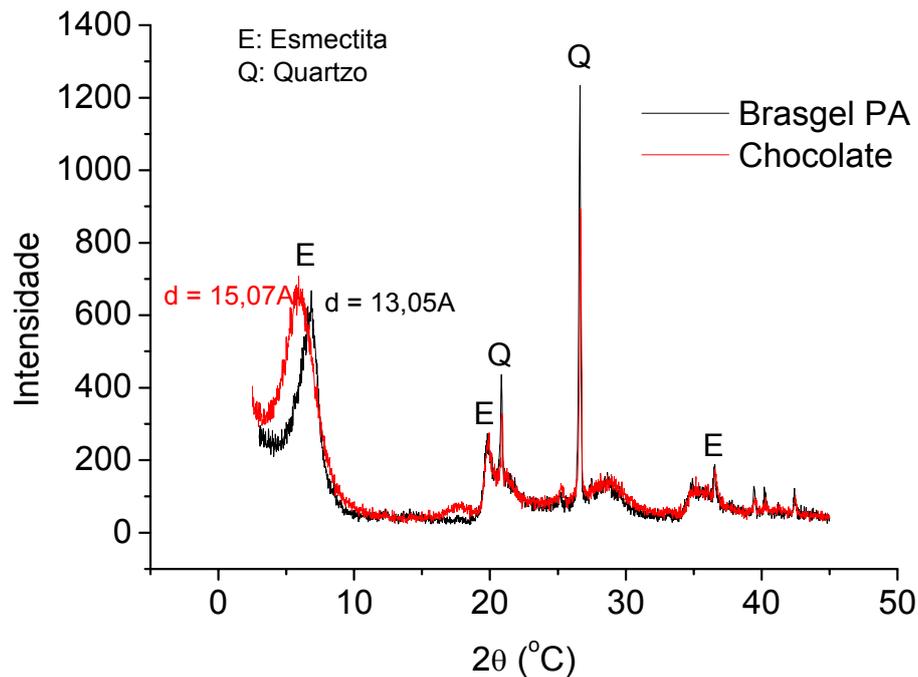


Figura 4.3 – Difratoogramas da raios X das argilas Chocolate e Brasgel PA

A Figura 4.4 apresenta as difrações de raios X das amostras da argila Chocolate, do purificado e do rejeito, obtidas com as configurações A1 e A2 do hidrociclone. Verifica-se que ocorre aumento da intensidade dos picos característicos do argilomineral esmectítico (13,05Å e a 4,47Å) em todas as amostras coletadas do purificado e rejeito, indicando que ocorre aumento do teor do argilomineral, sendo mais acentuado nas amostras do 1º ciclo do rejeito, e ocorre diminuição da intensidade do pico característico do quartzo (3,35Å), estes efeitos demonstram uma concentração da fração argila em todas as amostras.

Verifica-se, a partir da Figura 4.4, em ambas as configurações, que o pico da esmectita na amostra do rejeito do 1º ciclo apresenta intensidade cerca que 2 vezes maior que o da argila Chocolate original, este fato pode demonstrar que frações de argila com empacotamento mais organizado, formando frações mais grosseiras foram também eliminadas no rejeito da primeira batelada de purificação. Após 1º ciclo de purificação, as amostras do purificado apresentam pequena redução gradativa da intensidade do pico característico do quartzo, indicando que ocorre diminuição das concentrações das frações de quartzo a cada ciclo de purificação.

Verifica-se que o teor da fração argila no rejeito do 2º ciclo de purificação na configuração A2 é maior que na configuração A1 mostrando que ocorrem mais perdas de frações argila no rejeito da configuração A2.

Os difratogramas de raios X das amostras da argila Chocolate, do purificado e do rejeito, são apresentados na Figura 4.5 para as amostras obtidas com as configurações do hidrociclone A3 e B1, na Figura 4.6 para as amostras obtidas com as configurações do hidrociclone B2 e B3.

Verifica-se que em todos os casos ocorre comportamento semelhante ao apresentado no caso anterior para a configuração A1, com diminuição da intensidade dos picos de quartzo (3,35Å), pequenos aumentos dos picos característicos da esmectita (13,05Å e a 4,47Å). Pode-se observar que na Figura 4.5 para a configuração A3 que o pico do quartzo do purificado do 4º ciclo de purificação apresenta a menor intensidade, indicando neste caso um maior grau de purificação. Para a configuração B1 observam-se teores elevados de fração argila nos rejeitos do 1º, 2º e 3º ciclos de purificação, indicando perdas de frações argila no rejeito.

A Figura 4.7 apresenta os difratogramas de raios X das amostras da argila Brasgel PA, do purificado e do rejeito, obtidas com as configurações A1 e B1 do hidrociclone. Verifica-se que, de uma forma geral, as amostras do purificado apresentam o pico característico da esmectita (15,07Å) na mesma intensidade do pico da argila Brasgel PA original, e tendência de diminuição dos picos característicos do quartzo (3,35Å e 4,25Å), indicando a tendência de diminuição da concentração de quartzo das amostras purificadas.

As amostras dos rejeitos dos 1º ciclos de purificação apresentam aumento significativo da intensidade dos picos característicos do quartzo, principalmente a 3,35Å, indicando que ocorreu concentração das frações de quartzo no rejeito com diminuição da concentração da fração argila evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita nesta amostra.

Para a configuração A1, após o 1º ciclo de purificação, as amostras do purificado e rejeito apresentam-se bastante semelhantes entre si, mostrando

que somente o 1º ciclo apresenta purificação considerável, para a configuração B1 ocorre concentração do teor de quartzo ainda no 2º ciclo de purificação.

A Figura 4.8 apresenta as difrações de raios X das amostras da argila Brasgel PA, do purificado e do rejeito, obtidas com as configurações A2, A3, B2 e B3 do hidrociclone. Verifica-se que, de uma forma geral, as amostras do purificado apresentam o pico característico da esmectita (15,07Å) na mesma intensidade do pico da argila Brasgel PA original, e tendência de diminuição dos picos característicos do quartzo (3,35Å e 4,25Å), indicando a tendência de diminuição da concentração de quartzo das amostras purificadas.

As amostras dos rejeitos dos 1º ciclos de purificação apresentam um pequeno aumento da intensidade dos picos característicos do quartzo, indicando que ocorreu, menos significativamente que as amostras das configurações A1 e B1, a concentração das frações de quartzo no rejeito com diminuição da concentração da fração argila evidenciado pela diminuição da intensidade do pico característico da esmectita nesta amostra. Verifica-se que ocorreu pouco rendimento do purificado tendo sido possível a execução de apenas 2 ciclos de purificação.

Para a configuração A3 do hidrociclone, verifica-se que as amostras do purificado apresentam o pico característico da esmectita (15,07Å) na mesma intensidade deste pico na argila Brasgel PA original, e pouca tendência de diminuição dos picos característicos do quartzo (3,35Å e 4,25Å). A amostra do rejeito não apresentou aumento da intensidade dos picos característicos do quartzo, mostrando que neste caso não ocorreu purificação significativa. Verifica-se que ocorreu pouco rendimento do purificado tendo sido possível a execução de apenas 1 ciclo de purificação.

Para as configurações B2 e B3 do hidrociclone verifica-se que as amostras do purificado apresentam o pico característico da esmectita (15,07Å) na mesma intensidade deste pico na argila Brasgel PA original, e pouca tendência de diminuição dos picos característicos do quartzo (3,35Å e 4,25Å). A amostra do rejeito apresentou pequeno aumento da intensidade dos picos característicos do quartzo, mostrando a tendência de purificação, menos significativa como apresentado nas configurações A1 e B1.

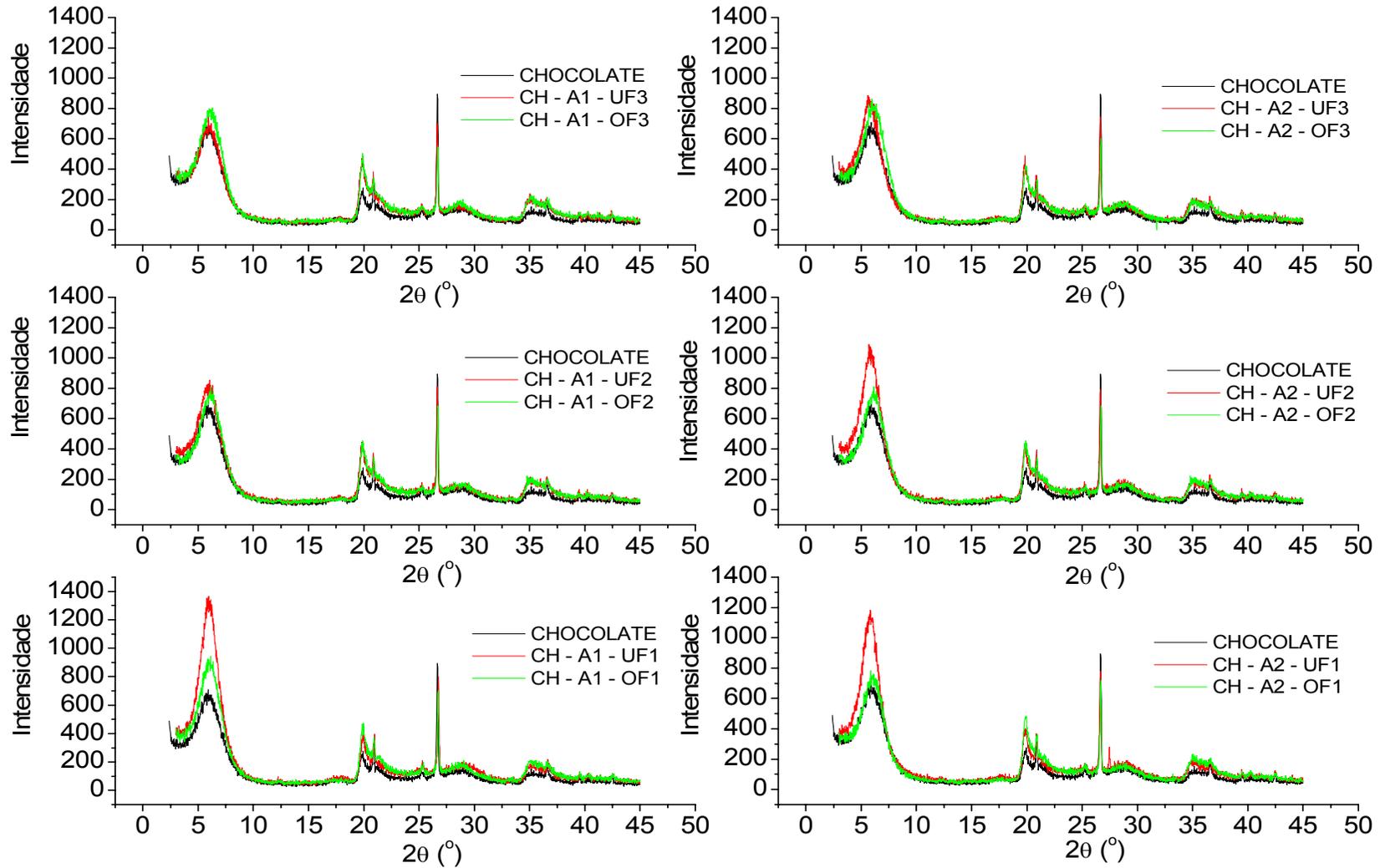


Figura 4.4 – Difractogramas de raios X das amostras de argila Chocolate com as configurações A1 e A2 do hidrociclone

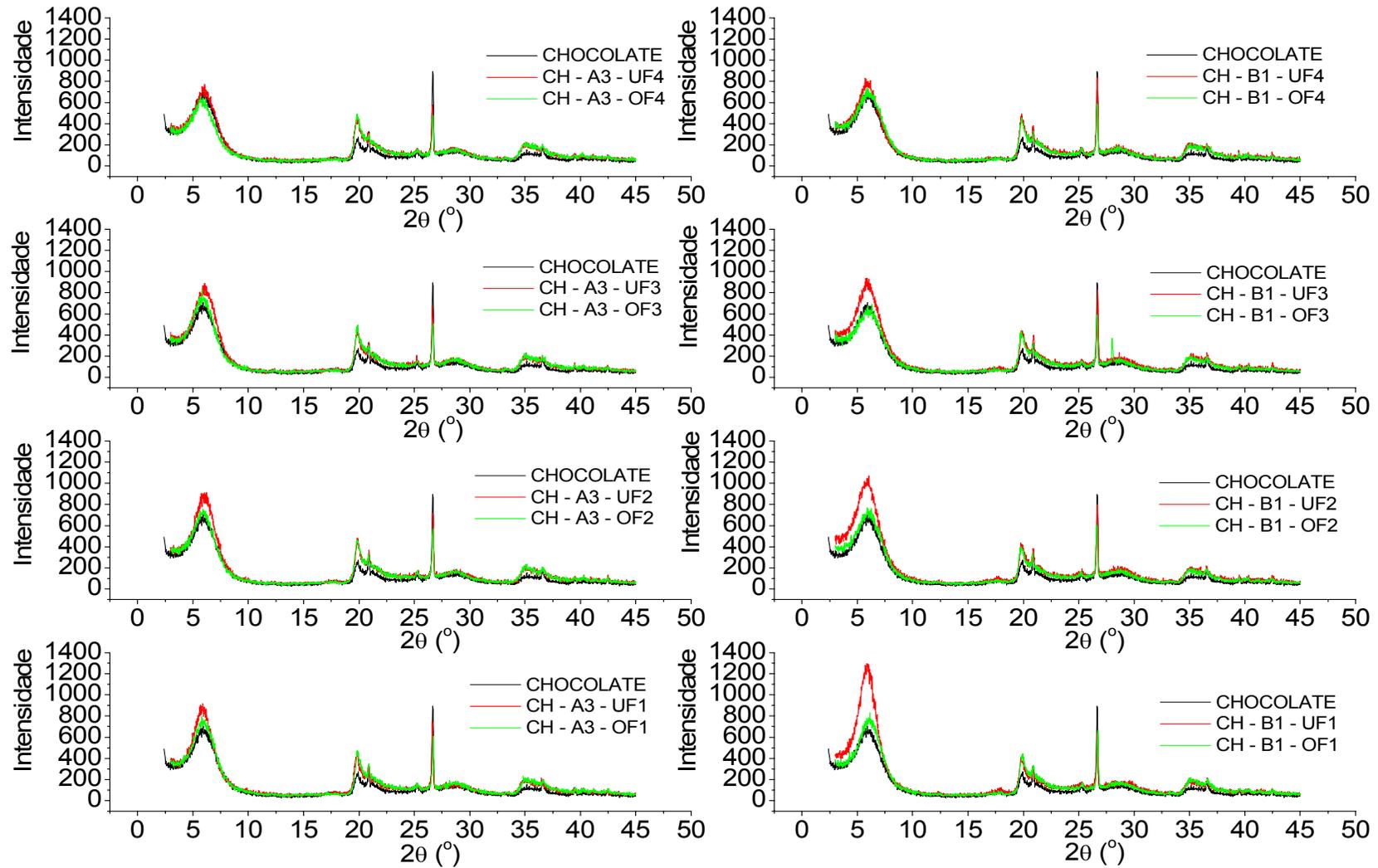


Figura 4.5 – Difratogramas de raios X das amostras de argila Chocolate com as configurações A3 e B1 do hidrociclone

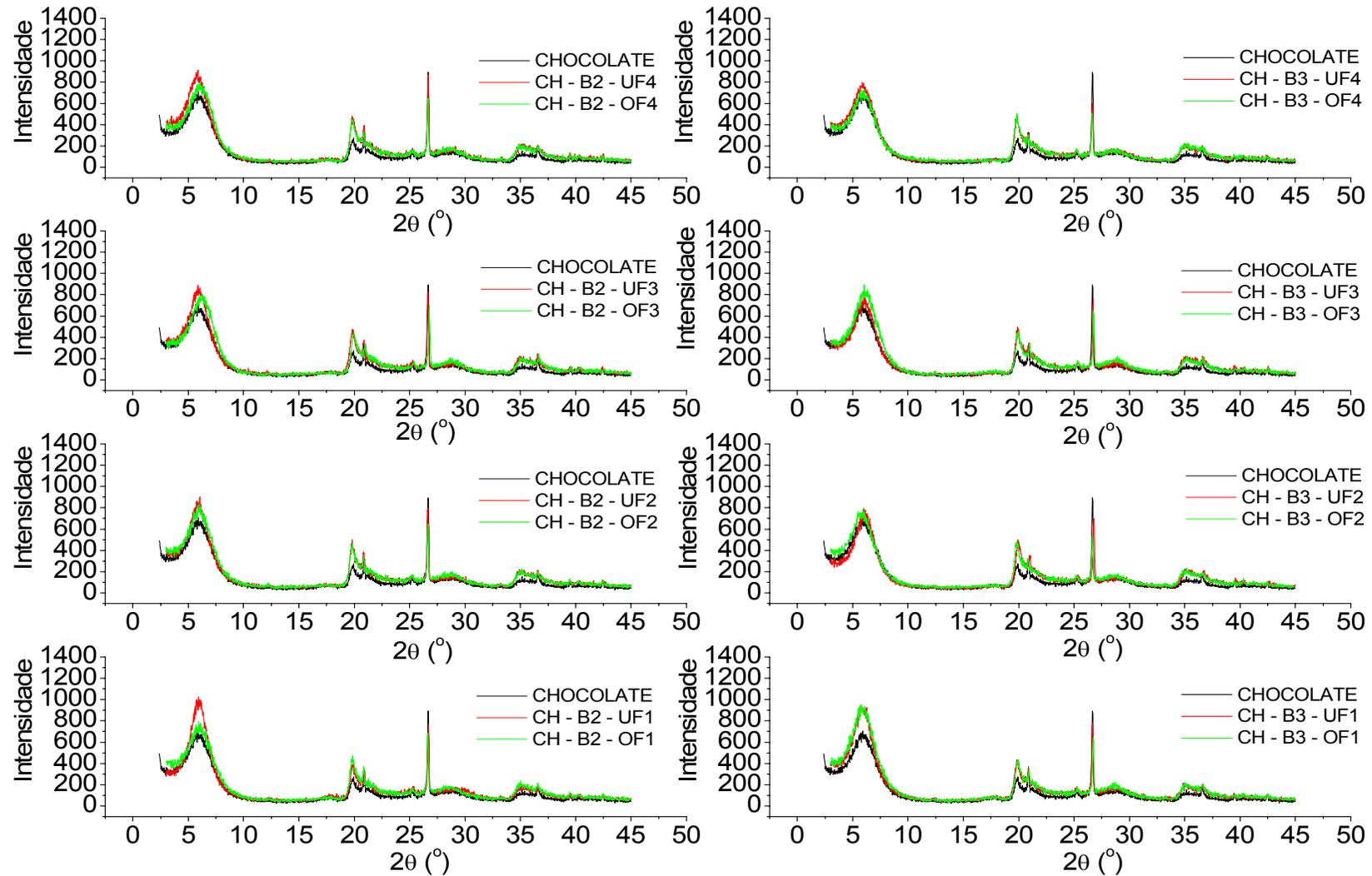


Figura 4.6 – Difratogramas de raios X das amostras de argila Chocolate com as configurações B2 e B3 do hidrociclone

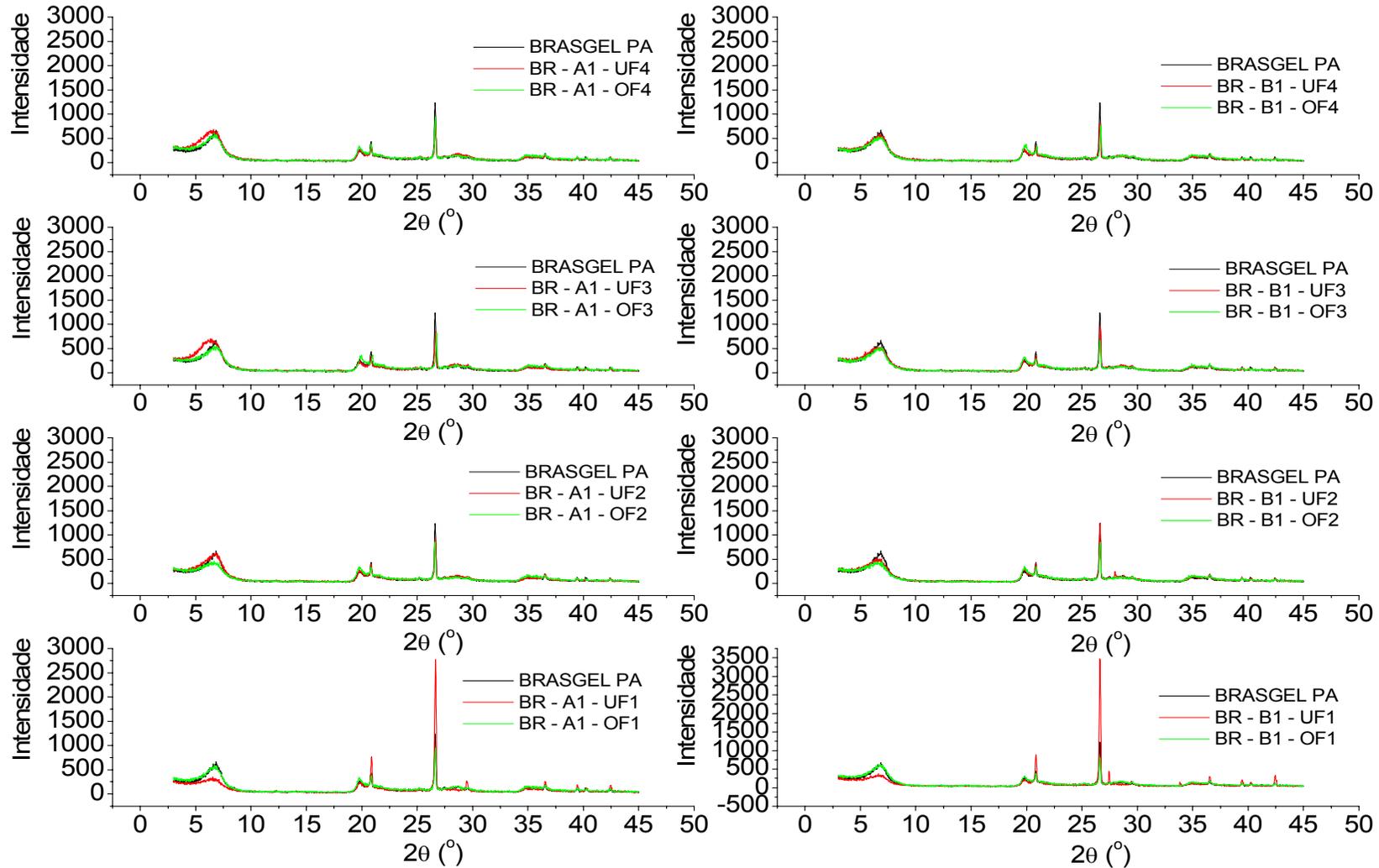


Figura 4.7 – Difratoformas de raios X das amostras de argila Brasgel PA com as configurações A1 e B1 do hidrociclone

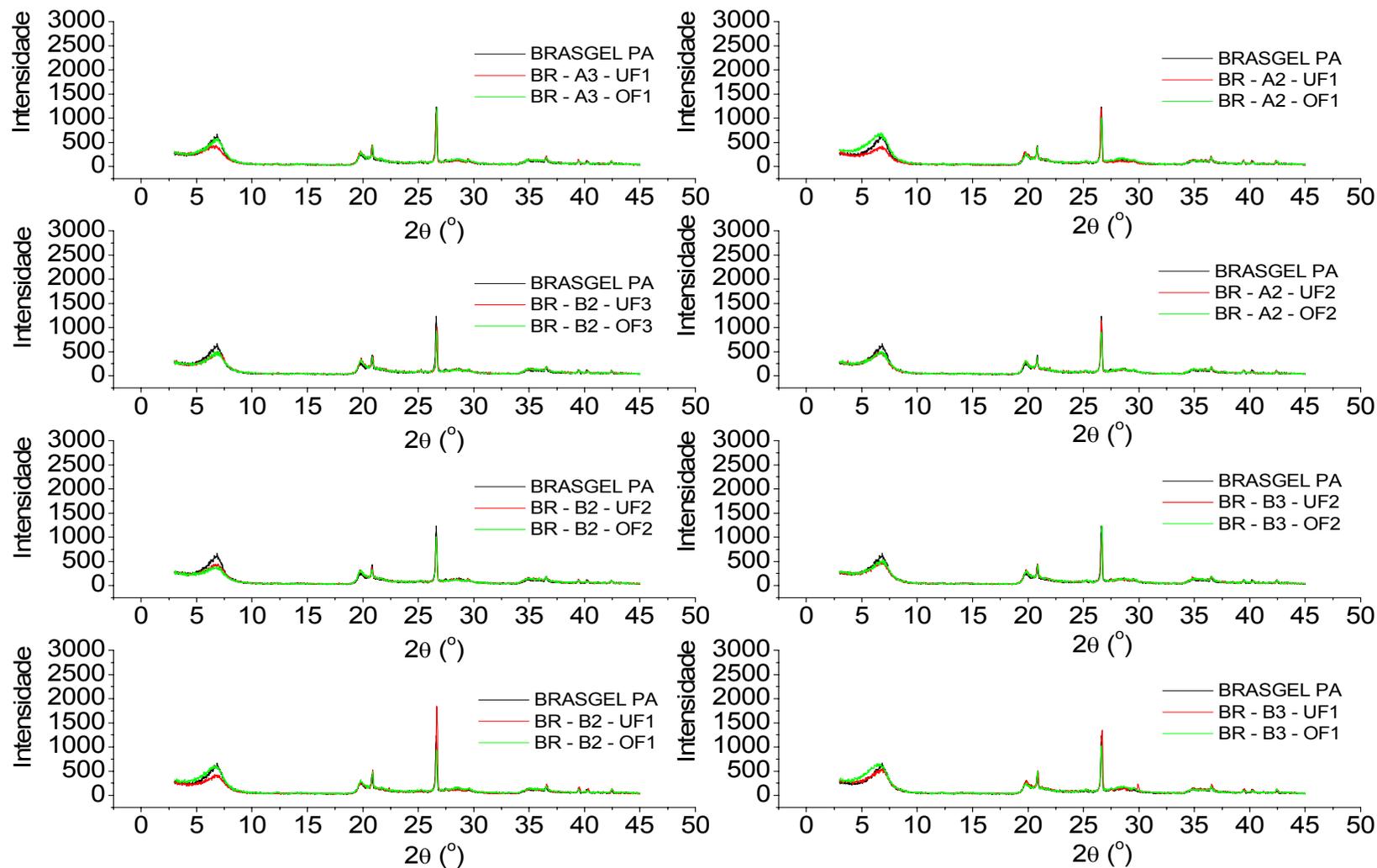
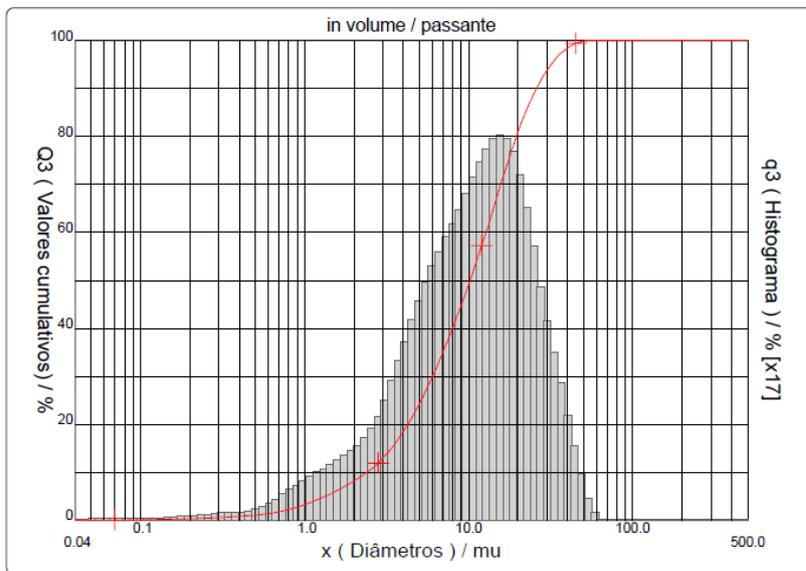


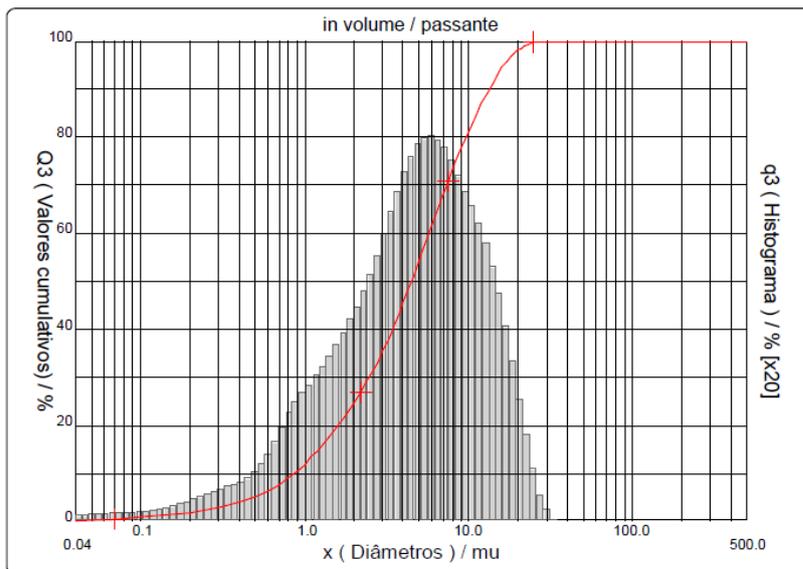
Figura 4.8 – Difratoformas de raios X das amostras de argila Brasgel PA com as configurações A2, A3, B2 e B3 do hidrociclone

4.1.3 Análise granulométrica por difração a laser

A Figura 4.9 apresenta os resultados das análises granulométricas por difração a laser das argilas: a) Chocolate e b) Brasgel PA. Observa-se que para a argila Chocolate o diâmetro médio das partículas de $12,47\mu\text{m}$, a porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de $2\mu\text{m}$ de 8,22%, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de $10,19\mu\text{m}$ e maior concentração de partículas entre 10 e $20\mu\text{m}$.



(a)



(b)

Figura 4.9 - Resultados das análises granulométricas das argilas Chocolate e Brasgel

PA

Analisando a Figura 4.9 (b) para a argila Brasgel PA verifica-se o diâmetro médio das partículas de 5,93µm, a porcentagem da massa acumulada com diâmetro médio equivalente abaixo de 2µm de 24,61%, que corresponde a fração argila, diâmetro a 50% de 4,49µm e maior concentração de partículas entre 4 e 8µm.

Pode-se observar a presença bastante significativa de frações mais grosseiras na argila Chocolate se comparado à argila Brasgel PA devido, principalmente, ao fato de a argila Brasgel PA já ser uma argila beneficiada com e tratada com carbonato de sódio (Na₂CO₃) que facilita a dispersão das partículas em água, enquanto que a argila Chocolate se encontra no seu estado bruto.

A Figura 4.10 apresenta os diâmetros médios e diâmetro a 50% das partículas das dispersões de argila inicial, do purificado e do rejeito, bem como da faixa de maior concentração de partículas para o purificado da argila Chocolate. Pode-se observar que o diâmetro médio das partículas e diâmetro a 50% do purificado são menores que os valores apresentados para a dispersão da argila inicial em todas as configurações do hidrociclone, estando próximas ao limite inferior da faixa de maior concentração de partículas.

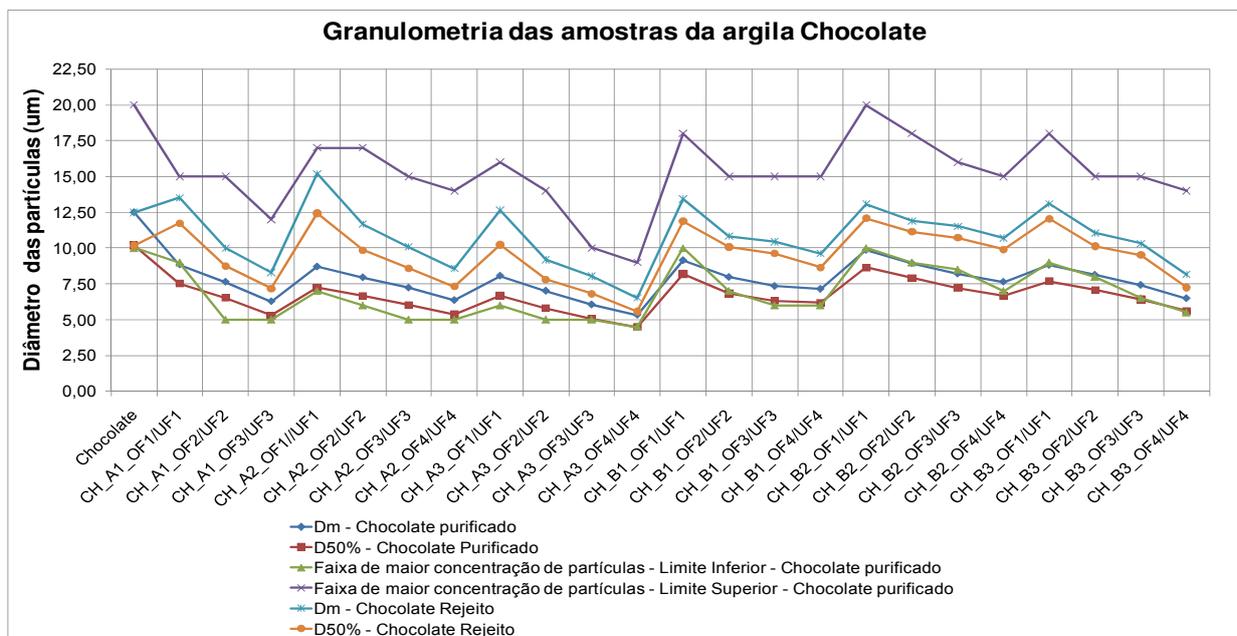


Figura 4.10 – Diâmetros das partículas das amostras do purificado e do rejeito da argila Chocolate

Verifica-se, a partir da Figura 4.10, que os menores diâmetros de partículas, considerando todos os parâmetros: faixa de maior concentração de partículas mais estreita; menor diâmetro médio e menor diâmetro a 50%, são apresentados no 4º ciclo de purificação da configuração A3. Ocorre redução do diâmetro das partículas para todas as configurações do hidrociclone a cada ciclo de purificação, evidenciando que a separação granulométrica do hidrociclone em termos da granulometria das partículas é melhorada a cada ciclo de purificação, porém, atingindo um limite mínimo de diâmetro de separação de partículas de 5µm.

Quanto ao diâmetro das partículas do rejeito, pode-se observar que o diâmetro médio e o diâmetro a 50% das partículas são maiores que os valores apresentados para a dispersão de argila inicial no 1º ciclo de purificação de todas as configurações do hidrociclone, sendo maior para a configuração A2. Indicando que ocorre a retirada das frações mais grosseiras no 1º ciclo de purificação, e nos ciclos de purificação subsequentes são retiradas as frações mais finas, de forma que o diâmetro médio das partículas é reduzido a cada ciclo.

Porém, o limite superior da faixa de maior concentração de partículas do purificado é maior do que o diâmetro médio e diâmetro a 50% das partículas do concentrado o que indica que existe um grande número de partículas grosseiras no purificado que não foram retiradas pelo hidrociclone.

A Figura 4.11 apresenta os diâmetros médios e diâmetro a 50% das partículas das dispersões de argila inicial, do purificado e do rejeito, bem como da faixa de maior concentração de partículas para o purificado da argila Brasgel PA. Verifica-se que para as amostras purificadas o diâmetro médio das partículas, diâmetro a 50% e faixa de maior concentração de partículas não variam significativamente em relação aos valores apresentados pela dispersão de argila inicial para todas as configurações do hidrociclone.

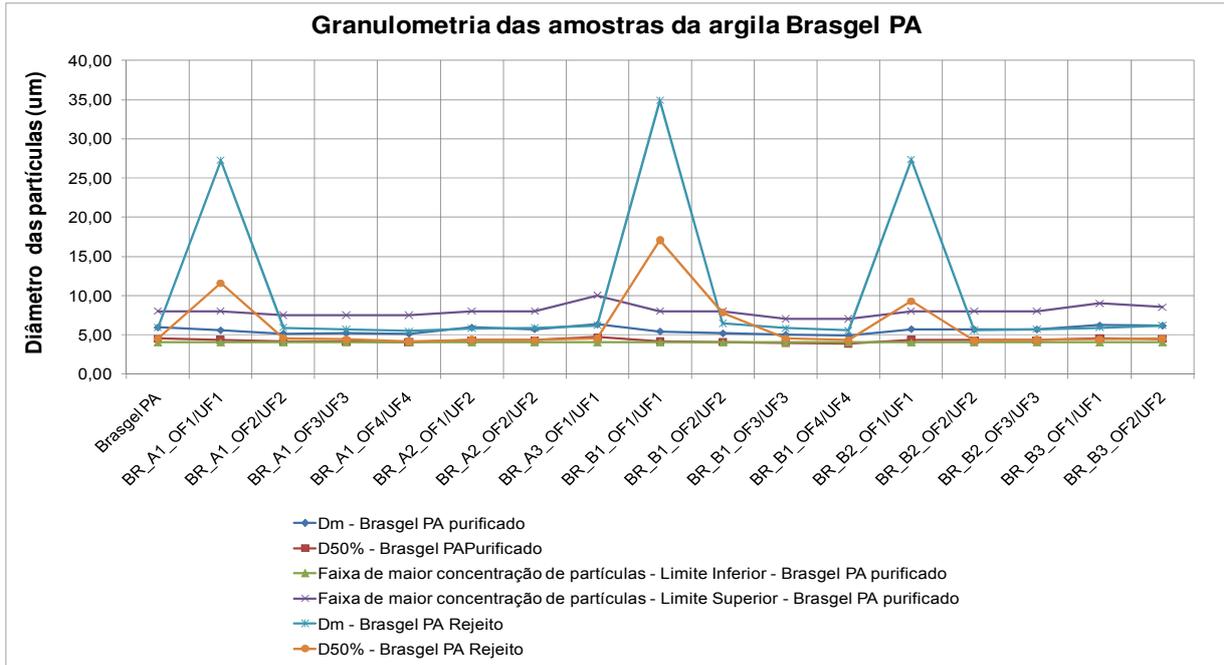


Figura 4.11 - Diâmetros das partículas das amostras do purificado e do rejeito da argila Brasgel PA

Porém, avaliando a Figura 4.11 para as amostras do rejeito, observa-se que o diâmetro médio das partículas e diâmetro a 50% aumentaram significativamente para o 1º ciclo de purificação das configurações A1, B1 e B2, indicando que ocorreu nestes casos um aumento da concentração de partículas mais grosseiras no rejeito. Verifica-se que os diâmetros médios das partículas dos rejeitos destas três configurações apresentam valores superiores ao limite superior da faixa de maior concentração de partículas, devido ao fato destas partículas com diâmetro superior a 10µm constituir cerca de 18,7% da massa acumulada de partículas da dispersão, e as partículas com diâmetros superiores a 25µm constituírem apenas 0,3% da massa acumulada de partículas na dispersão da argila inicial.

A porcentagem de partículas com diâmetro inferior a 2µm representa o teor da fração argila presente na dispersão, a Figura 4.12 apresenta estes resultados para as amostras do purificado e rejeito das argilas Brasgel PA e Chocolate. Pode-se verificar que para a argila Chocolate a porcentagem das partículas que constitui a fração argila é maior que a porcentagem inicial para todas as amostras do purificado de todas as configurações, e apresenta

tendência de aumentar a cada ciclo de purificação sendo, portanto, maiores no 4º ciclo de purificação de cada configuração. Os maiores teores de fração argila para a argila Chocolate são apresentados para as configurações do hidrociclone, em ordem decrescente: A3, A2, A1 e B3.

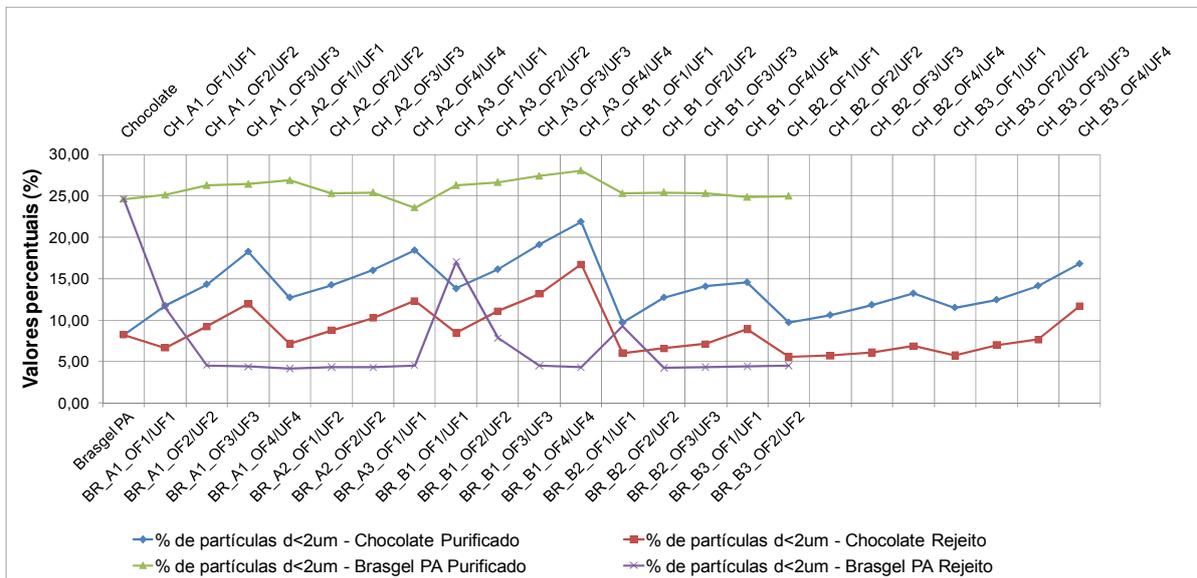


Figura 4.12 – Porcentagem de partículas com diâmetro inferior a 2µm para as amostras do purificado e rejeito das argilas Brasgel PA e Chocolate

O teor de fração argila no rejeito é indesejado, visto que indica a perda da fração argila. Para a argila Chocolate, o teor de fração argila do rejeito acompanha as variações deste teor no purificado, de forma que o aumento da qualidade no purificado indica muitas perdas no rejeito.

Analisando a Figura 4.12, para as amostras da argila Brasgel PA, verifica-se que os teores de fração argila são sempre superiores ao da argila Chocolate, porém, não ocorrem variações significativas dos valores de em relação à dispersão de argila inicial. O rejeito, no entanto, apresenta diminuições significativas do teor de fração argila, com exceção do rejeito da configuração B1 no 1º e 2º ciclo de purificação, e no 1º ciclo da configuração B2.

Comparando-se as duas argilas estudadas, verifica-se que o tratamento com carbonato de sódio da argila Brasgel PA pode ser fator determinante para

seu maior teor de fração argila na dispersão em relação à dispersão de argila Chocolate, que não possui tratamento.

4.1.4 Análises termogravimétrica e térmica diferencial

A Figura 4.13 apresenta as curvas de análises termogravimétricas (TG) e térmicas diferenciais (ATD) das argilas Chocolate e Brasgel PA. Para a argila Chocolate foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 153°C, característica da presença de água adsorvida; banda endotérmica com máximo em 573°C, característica da perda de hidroxilas; banda endotérmica com máximo em 865°C, característica da destruição do retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em 900°C, característica da formação de mulita.

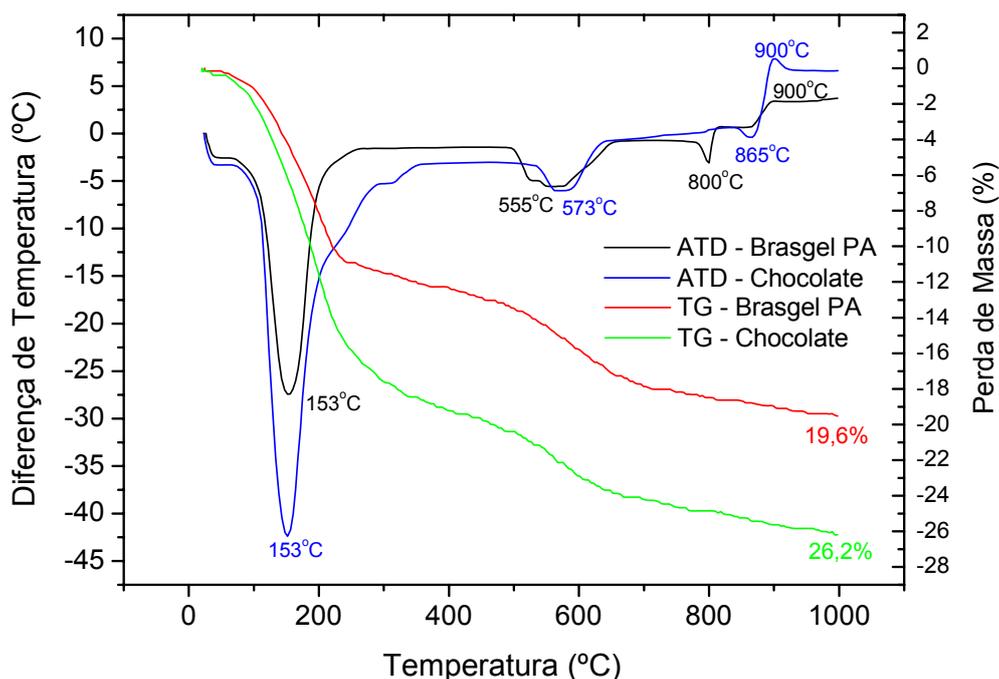


Figura 4.13 – Análises térmicas das argilas Chocolate e Brasgel PA

Observando-se a Figura 4.13 para a argila Brasgel PA, foram observadas as seguintes transformações térmicas: grande banda endotérmica com máximo em 153°C, característica da presença de água adsorvida; banda endotérmica com máximo em 555°C, característica da perda de hidroxilas; banda endotérmica com máximo em 800°C, característica da destruição do

retículo cristalino e banda exotérmica com máximo em 900°C, característica da formação de mulita.

Analisando as curvas de TG, observa-se que a perda total de massa foi de 26,2% para Chocolate e de 19,6% para a argila Brasgel PA. Essa diferença deve-se provavelmente a maior concentração da fração argila na amostra purificada.

Verifica-se que não ocorrem mudanças significativas entre as análises térmicas das argilas estudadas.

4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 4.14 apresenta os espectros de infravermelho das argilas Chocolate e Brasgel PA. Observa-se um pico em 3632cm^{-1} referente à frequência de vibração dos grupos hidroxilas da camada octaédrica da argila esmectítica. O pico presente a 3435cm^{-1} corresponde as vibrações de H_2O e o pico a 1048cm^{-1} esta relacionado com as vibrações de grupos Si-O. Nas faixas de 920cm^{-1} , 800cm^{-1} e 525cm^{-1} observam-se os picos característicos das camadas octaédricas (KOZAK, 2004).

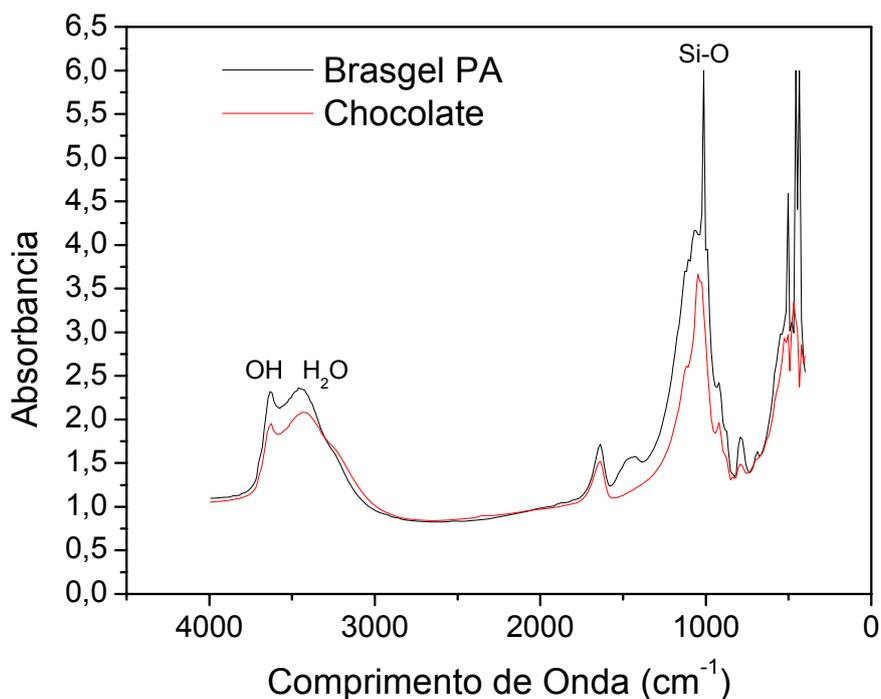


Figura 4.14 – Espectro de infravermelho das argilas Chocolate e Brasgel PA

4.2 Determinação da concentração das amostras da dispersão purificada e do rejeito do hidrociclone

A Figura 4.15 apresenta a variação percentual da concentração de sólidos das dispersões do purificado e rejeito em relação à concentração inicial da dispersão de cada batelada de ensaio. Pode-se verificar que, de uma forma geral, a concentração da dispersão purificada é menor que a concentração da dispersão inicial, enquanto que no rejeito ocorre maior concentração de sólidos. Este comportamento está coerente com o processo de purificação, de forma que quanto mais sólidos estão concentrados no rejeito, mais o processo de purificação tende a ser eficiente em termos de rendimento do processo. Porém, para uma avaliação mais completa do desempenho do hidrociclone, este resultado deve ser comparado com os outros resultados apresentados neste trabalho, e que serão avaliados conjuntamente na seção 4.4 a seguir.

Pode-se observar para a argila Chocolate, que a concentração do purificado após o 1º ciclo de purificação tende a diminuir cerca de 20% no purificado da configuração A1, 17% no purificado da configuração A2 e cerca de 10% no purificado do restante das configurações do hidrociclone. A concentração do purificado diminui após cada batelada de purificação, porém com diminuição menos significativa que no 1º ciclo, sendo a diminuição em cerca de 4% em cada batelada, com exceção da configuração A1, onde o purificado do 2º ciclo ainda apresentou redução da concentração do purificado em 17% além do que havia sido reduzido no 1º ciclo.

A partir da Figura 4.15, pode-se observar para os rejeitos da argila Chocolate que ocorre um aumento da concentração de sólidos no rejeito dos 1º ciclos de purificação, sendo no mínimo de 60% para a configuração A3 e 72% para a configuração A1, chegando a 200% de aumento para o rejeito da configuração B2, ou seja, o dobro de concentração de sólidos se comparado com a dispersão inicial de argila. O aumento da concentração de sólidos nos rejeitos dos demais ciclos de purificação é menos pronunciado, sendo maior para o 2º e 3º ciclos de purificação da configuração B2, e para o 2º ciclo das configurações B1, B3 e A2. Observa-se que a concentração de sólidos apresenta um comportamento similar ao purificado, ou seja, não ocorre

fenômeno de concentração de sólido nos rejeitos dos 3º e 4º ciclos de purificação das configurações A1, A2 e A3, e no 4º ciclo para as configurações B1 e B3, permanecendo estes com níveis iguais de sólidos em relação à dispersão purificada do 1º ciclo de purificação.

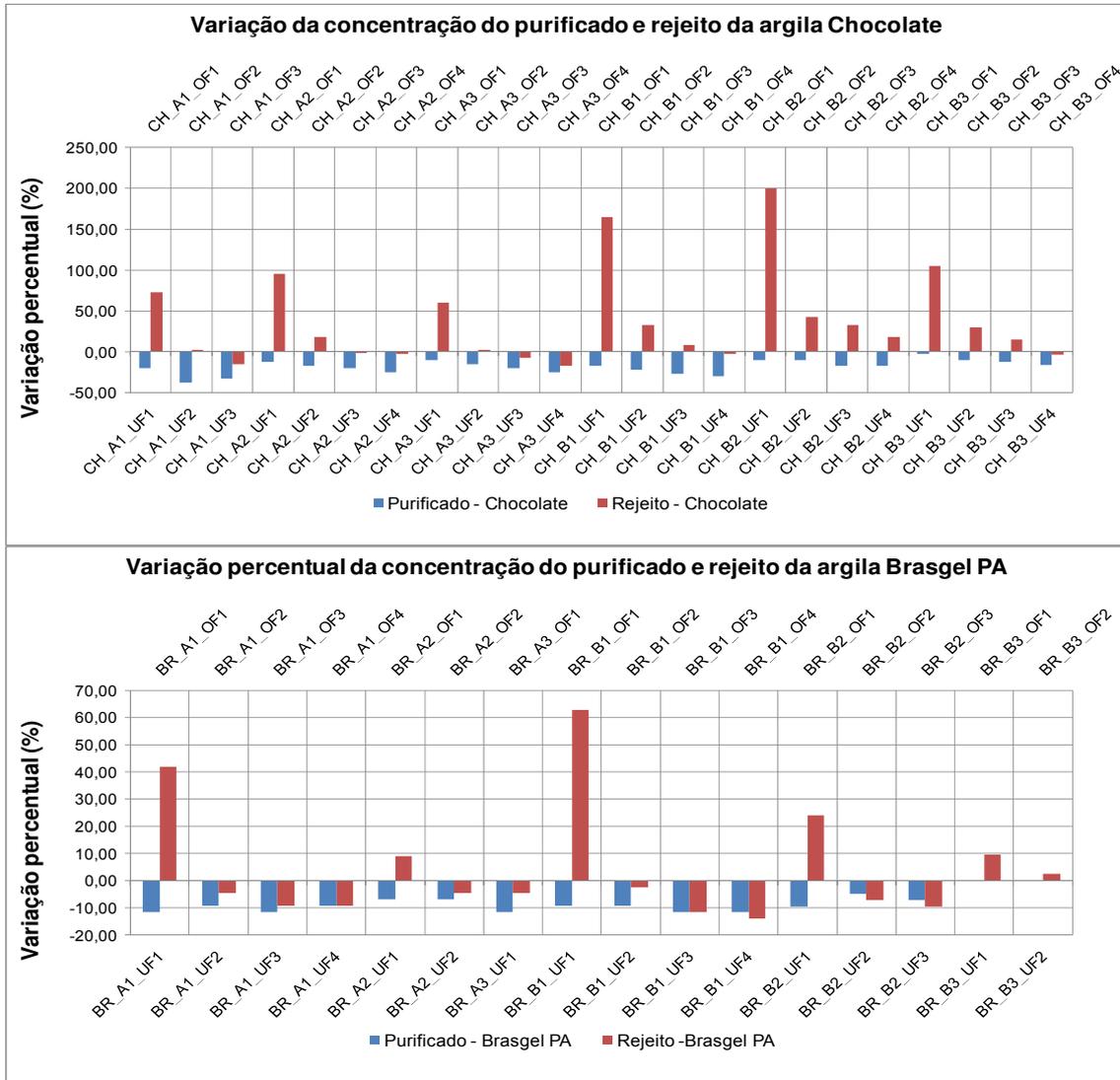


Figura 4.15 – Variação percentual da concentração das dispersões purificadas e dos rejeitos das argilas Chocolate e Brasgel PA

A variação percentual da concentração de sólidos das amostras da argila Brasgel PA purificadas está mostrada na Figura 4.15, podendo-se observar que ocorre diminuição de cerca de 10% da concentração de sólidos no purificado do 1º ciclo de purificação em todas as configurações do

hidrociclone, com exceção das amostras purificadas com a configuração B3, onde não ocorre esta diminuição da concentração de sólidos.

Para as amostras do rejeito da argila Brasgel PA, pode-se verificar que a concentração de sólidos é maior, cerca de 62% em relação à dispersão original, para as amostras do rejeito do 1º ciclo de purificação da configuração B1 do hidrociclone, cerca de 41% para o rejeito do 1º ciclo da configuração A1, ocorrendo em menor proporção para as configurações A2, B2 e B3. Observa-se que para a configuração A3 não ocorre concentração de sólidos no rejeito, de forma que a dispersão após a hidrociclonagem, tanto no purificado quanto no rejeito apresentam a mesma concentração de sólidos.

4.3 Ensaios reológicos de viscosidade aparente e plástica

Os resultados de viscosidade aparente e plástica das amostras do purificado da argila Chocolate e da argila Brasgel PA são mostrados na Figura 4.16. Pode-se observar que a dispersão de argila Chocolate inicial, com concentração de 4% apresenta valores de viscosidade aparente de 1,25cP e viscosidade plástica de 1,00cP, valores bastante baixos, se comparado aos resultados apresentados pela dispersão a 4% da argila Brasgel PA, que inicialmente apresentou viscosidade aparente de 13,00cP e viscosidade plástica de 5,00cP.

Verifica-se que, de uma forma geral, as amostras purificadas de argila Chocolate os valores de viscosidade aparente e plástica não sofreram variações, mesmo com a pequena diminuição da concentração de sólidos das amostras purificadas. Apenas as amostras do 2º e 3º ciclos de purificação da configuração A1 sofreram uma pequena redução nos valores de viscosidade aparente, sendo provavelmente resultado da maior redução da concentração de sólidos nestas amostras.

Para as amostras da argila Brasgel PA purificadas os valores de viscosidade são bastante elevados em relação à argila Chocolate em função de seu beneficiamento e tratamento com carbonato de sódio. Verifica-se que as medidas de viscosidade aparente são maiores para a amostra do 4º ciclo de

purificação da configuração A1, e de viscosidade plástica é maior para a configuração B1, enquanto que os menores valores são apresentados pela amostra da configuração A3 que, neste caso da configuração A3, possui vórtex e ápex com mesmo diâmetro de 5mm, de forma que pode estar ocorrendo inversão de saída do purificado e rejeito. Verifica-se que o aumento da viscosidade pode estar associado ao fato de B1 e A1 terem apresentado maiores reduções de frações grosseiras na análise granulométrica, bem como maior concentração no rejeito.

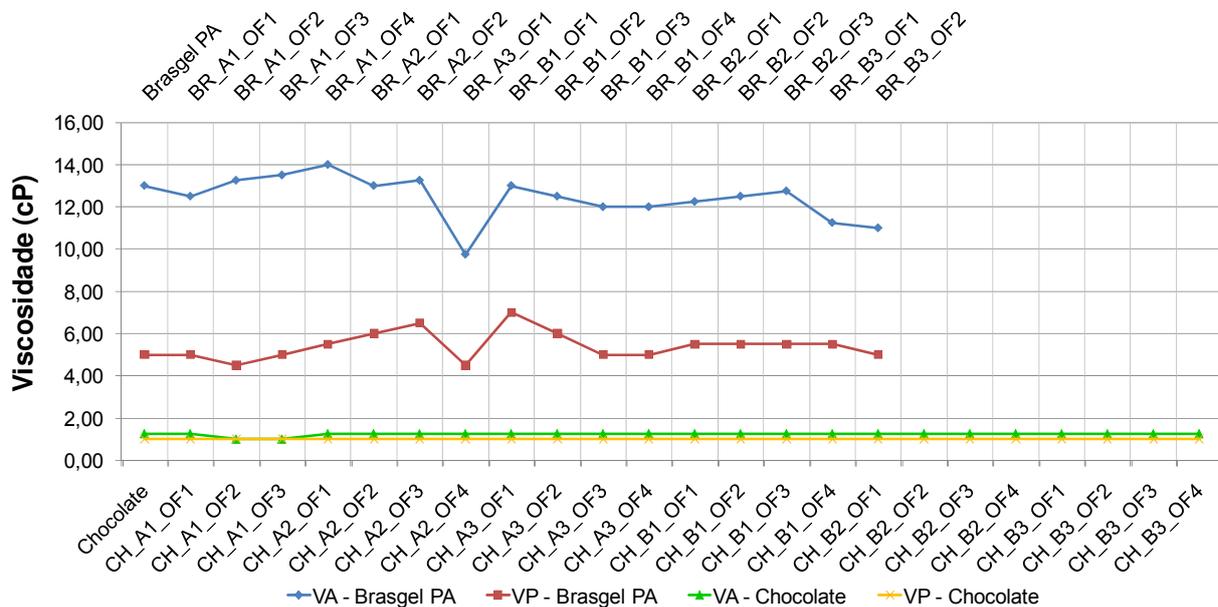


Figura 4.16 – Resultados de viscosidades aparente e plástica das argilas Chocolate e Brasgel PA

4.4 Estimativa do desempenho do hidrociclone

Conforme visto, a análise química das amostras mostrou que para a argila Chocolate indicaram melhores resultados em termos de concentração das frações de SiO₂ e Fe₂O₃, as configurações, em ordem decrescente (do melhor para o pior): A1, A3 e B3, com pouca tendência de modificações após o 1º ciclo de purificação com exceção da configuração A3, que apresenta resultados que indicam alguma melhoria na composição química com os ciclos de purificação. Para a argila Brasgel PA, os melhores resultados foram encontrados no 1º ciclo de purificação das configurações: B1 e A1.

Os difratogramas de raios X das amostras de argila Chocolate mostraram que os melhores resultados em termos principalmente da redução do teor de quartzo no produto e menor teor de fração argila no rejeito ocorreram para as configurações: A3 e A1, sendo o 4º ciclo de A3 o melhor resultado. Para a argila Brasgel PA, o melhores resultados foram apresentados para as configurações, em ordem decrescente: B1/A1, B2 e B3. Os piores resultados, devido a não alteração dos picos de quartzo no rejeito e purificado foram obtidos para as configurações: A2 e A3. Foi verificado, que os ciclos de purificação não alteram significativamente os difratogramas de raios X, sendo o 1º ciclo de purificação o mais efetivo.

As análises granulométricas revelaram que para todas as configurações, tanto para a argila Chocolate como Brasgel PA, que a separação das frações mais grosseiras bem como aumento do teor de argila do produto são melhorados a cada ciclo de purificação. Sendo as configurações que apresentam melhores resultados para a argila Chocolate, em ordem decrescente: A3, A1 e A2. E os piores resultados são encontrados para, B3, B1 e B2. Para a argila Brasgel PA as configurações que apresentam melhores resultados são B1, A1 e B2, sendo os piores resultados apresentados para a configuração A2.

A concentração do rejeito mostra a capacidade da configuração de selecionar as partículas com bom rendimento. Em ordem decrescente de concentração no rejeito para a argila Chocolate, tem-se: B2, B1, B3, A2, A1 e A3. Enquanto que para a argila Brasgel PA, tem-se: B1, A1 e B2.

A Figura 4.17 apresenta os volumes aproximados do purificado após cada ciclo de purificação para cada configuração do hidrociclone, para as argilas Brasgel PA e Chocolate, verifica-se que os maiores volumes do purificado, ou seja, melhor rendimento em volume, ocorrem para os casos onde a concentração do rejeito foi maior, e a cada batelada de purificação o rendimento em volume se reduz grandemente.

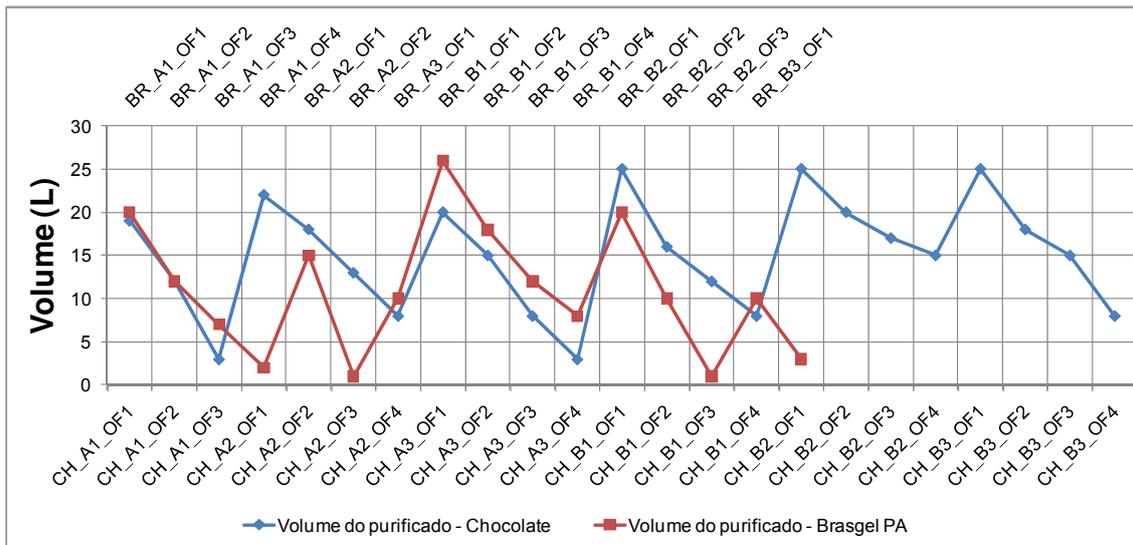


Figura 4.17 – Volume da dispersão purificada para as argilas Chocolate e Brasgel PA após cada ciclo de purificação

A Figura 4.18 apresenta a estimativa da eficiência da fração argila considerando o 1º ciclo de purificação de cada configuração do hidrociclone, para as argilas Chocolate e Brasgel PA, de acordo com a Equação 3.5. Verifica-se que a eficiência apresentada em todas as configurações para a argila Chocolate mostra-se superior à apresentada pela argila Brasgel PA. Este fato confirma os resultados apresentados na Figura 4.12, indicando que para a argila Chocolate o teor de fração argila foi aumentado significativamente com o processo de purificação, enquanto que para a argila Brasgel PA, que inicialmente já possui o teor de fração argila significativamente superior ao apresentado pela argila Chocolate, o teor de fração argila não apresentou variações significativas.

Analisando as configurações do hidrociclone para a argila Chocolate, verifica-se que os melhores resultados em termos de eficiência são obtidos para a configuração B3, seguida das configurações A2 e A3, que atingiram valores acima de 100%. Enquanto que para a argila Brasgel PA, a configuração B1 atingiu melhor resultado com eficiência de 92%, seguido das configurações B2 e A1.

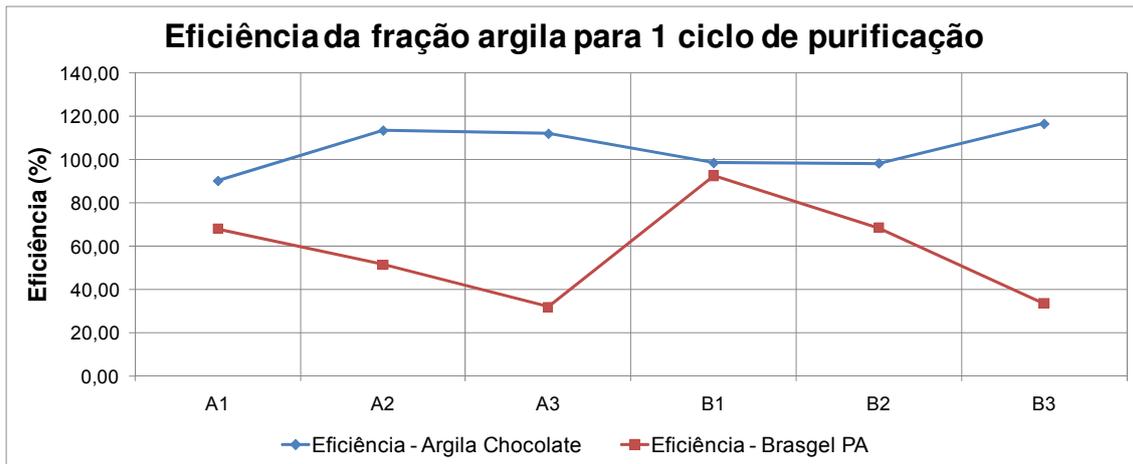


Figura 4.18 – Eficiência da fração argila para o 1º ciclo de purificação de cada configuração do hidrociclone, para as argilas Chocolate e Brasgel PA

A Figura 4.19 apresenta um quadro resumo da classificação das configurações do hidrociclone em relação aos resultados obtidos nos ensaios realizados, apresentando para cada argila estudada os melhores resultados obtidos, da esquerda para a direita.

	Chocolate			Brasgel PA		
	Melhor		Pior	Melhor		Pior
AQ	A1/A3	B3/B1	B2/A2	B1/A1	A2/A3/B2/B3	
DRX	A3/A1	B2/B3	B1/A2	B1/A1	B2/B3	A2/A3
AG	A3/A2/A1	B3	B1/B2	B1/A1	B2	A2
C(%) rejeito	B2/B1	B3/A2	A1/A3	B1/A1	B2/B3/A4	A3
V (L)	B2	B1/B3	A2/A1/A3	B1	A1/B2	A2/B3
Eficiência	B3/A2/A3	B1/B2	A1	B1	B2/A1/A2	A3/B3

Figura 4.19 – Quadro resumo da classificação das configurações do hidrociclone em relação aos resultados dos ensaios

Pode-se verificar, de forma geral, que para a argila Chocolate, a configuração A3 apresentou melhores resultados, seguida da configuração A1,

enquanto que para a argila Brasgel PA, a melhor configuração foi B1, seguida de A1.

Verifica-se que A3 possui vórtex com diâmetro de 5mm e ápex com diâmetro de 5mm, e B1 com vórtex de 6mm e ápex de 4mm. Este maior diâmetro do vórtex para a dispersão de argila Brasgel PA pode ser devido ao seu caráter mais viscoso se comparado à dispersão de argila Chocolate.

De uma forma geral, os piores resultados foram apresentados para a configuração A2 do hidrociclone, com vórtex de 5mm e ápex de 3mm, que consiste na configuração mais estreita para a saída do rejeito, que pode restringir a saída das partículas mais grosseiras pelo ápex, levando-as para corrente do purificado.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, têm-se as seguintes conclusões:

- A caracterização mineralógica das amostras de argila natural Chocolate e Brasgel PA apresentou composições típicas das argilas bentoníticas da região de Paraíba;
- A argila sódica Brasgel PA resulta em uma dispersão composta de partículas menores se comparado à argila Chocolate, estudada no estado bruto, o que modifica o perfil de viscosidade e o processo de separação;
- as análises químicas por fluorescência de raios X indicam que ocorre modificações nas composições químicas do purificado e rejeito, de forma a evidenciar o processo de purificação pela redução dos teores típicos das frações mais grosseiras: SiO_2 , F_3O_3 para a argila Chocolate e SiO_2 , CaO para a argila Brasgel PA;
- os difratogramas de raios X mostram o aumento do teor de quartzo e diminuição da fração argila no rejeito e o inverso no purificado, evidenciando o processo de purificação;
- as distribuições granulométricas das amostras do purificado e rejeito evidenciam que ocorre purificação pela separação granulométrica das frações mais grosseiras e aumento da fração argila;
- a separação granulométrica se torna mais eficaz a cada ciclo de purificação, porém o rendimento em volume após cada ciclo é bastante reduzido, o que torna o reciclo indesejável;
- para a configuração com vórtex de 5mm ápex de 5mm, o diâmetro médio de partículas no 1º ciclo de purificação se encontra em cerca de $7,5\mu\text{m}$ para a argila Chocolate e em $5\mu\text{m}$ para a configuração com vórtex de 6mm e ápex de 4mm para a argila Brasgel PA, estando dentro da faixa teórica de separação do equipamento: de $4\mu\text{m}$ a $8\mu\text{m}$;

- o processo de purificação apesar de reduzir a concentração das dispersões purificadas em cerca de 10%, não alterou significativamente o perfil de viscosidade das dispersões purificadas em relação à dispersão inicial;
- a eficiência da fração argila para o 1º ciclo de purificação de cada configuração do hidrociclone, indica maior eficiência para a argila Chocolate na configuração A3 seguida da argila Brasgel PA para a configuração B1;
- a melhor configuração para purificação da argila chocolate consiste no vórtex de 5mm e ápex de 5mm, enquanto que para a argila Brasgel PA a melhor configuração foi obtida para o vórtex de 6mm e ápex de 4mm;
- o sistema de purificação pelo hidrociclone montado se mostra eficaz para retirada das frações grosseiras, principalmente superiores à faixa limite de separação do equipamento.

6. SUGESTÕES

Para continuidade deste trabalho, dentre outras, podem ser sugeridas as seguintes pesquisas:

- Estudo da purificação da argila Chocolate com o tratamento com carbonato de sódio para melhor dispersão das partículas;
- considerando dois ciclos de purificação, o estudo da mudança de configuração do hidrociclone pode se mostrar eficaz, visto que no primeiro ciclo pode-se dimensionar o hidrociclone para a retirada das frações mais grosseiras, e numa segunda batelada de purificação outra configuração mais adequada para a retirada das frações mais finas, de forma a não ter perdas consideráveis em termos de volume de purificado;
- estudo da purificação de argilas com diferentes teores da dispersão de argila inicial;
- estudo de um hidrociclone com diâmetro nominal menor, com menor limite de separação em termos de diâmetro de partículas;
- aplicações das equações que envolvem o processo de separação por hidrociclones em dispersões de argilas+água para otimizar a melhor geometria do equipamento;
- estudo de um sistema de purificação composto de bacias de sedimentação conforme o estudo de Ferreira (2005) e um processo de purificação de matérias orgânicas conforme estudo realizado por Araujo (2006) associados ao processo de purificação pelo hidrociclone.

7. REFERÊNCIAS

AMORIM, Luciana V., **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**, Tese de Doutorado apresentada no Curso de Engenharia de Processos/CCT/UFCG, Dezembro de 2003.

ARAÚJO, S.S., ARAÚJO, P.E.R., RAPOSO, C.M., CARVALHO, L.H., SILVA, S.M.L., **Influência da purificação e organofilização da argila nas propriedades de nanocompósitos PP/bentonita**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

BERGSTROM, J.; VOMHOFF, H.; Experimental hydrocyclone flow field studies. **Separation and Purification Technology** 53 (2007) 8–20.

COELHO, A.C.V.; SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1282-1294, 2007.

CHU, L.; CHEN, W.; LEE, X., Effect of structural modification on hydrocyclone performance. **Separation and Purification Technology** 21 (2000) 71–86.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral, Bentonita, Sumário Mineral Brasileiro 2008.

FERREIRA, H. S., **Obtenção de argilas organofílicas purificadas para uso em fluidos de perfuração base óleo**, Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Novembro de 2005.

FERREIRA, H.S., MARTINS, A.B., NEVES, G. A., FERREIRA, H.C., Uso da difração de raios X para controle do processo de organofilização, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos v.1, 1** (2006) 28-36.

FERREIRA, H.S.; R. R. Menezes ; MARTINS, A. B. ; H. C. Ferreira ; G. A. Neves; Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento

de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. **Cerâmica**, v. 54, p. 77-85, 2008.

FLORENCIO, R.V.S; SELMO, S.M.S., **Estudo comparativo de granulometria a laser para fins da reciclagem de resíduos de construção e demolição**. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais - 17^oCBECIMat, 15 a 19 de novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.

GRIMSHAW, R.W., **The chemistry and physics of clays**, 4 Ed, TechBooks, 1971.

ICDD, **International Center for Diffraction Data**, Powder Diffraction File 02 (PDF-02), Release 2003.

KOZAK, M.; DOMKA, L.; SKRZYPCZAK, A., **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 36 (2002) 299-306.

KOZAK, M & DOMKA, L., **Adsorption of the Quaternary Ammonium Salts on Montmorillonite**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65, pg. 441-445, 2004.

NORTON, F. H., **Introdução à Tecnologia Cerâmica**. Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo-SP, 1979

PETROBRAS, **Argila ativada para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo**, Método, N-2605, 1998.

SILVA, S.M.L, **Nanocompósitos poliméricos**. Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 2008.

SINGH, P.,K., PANDEY, A., CHARMA, V.P., **Evaluation of oil well drilling fluid using yield-point and plastic viscosity correlation**, Research and Industry, Vol. 37, 1992.

SOCCOL, O.J.; RODRIGUES, L.N.; BOTREL, T.A.; ULLMANN, M.N., Evaluation of Hydrocyclone as Pre-filter in Irrigation System. **Brazilian Archives of Biology and Technology**. Vol.50, n. 2 : pp.193-199, March 2007.

SOCCOL, O.J., **Construção e avaliação de hidrociclone para pré-filtragem da água de irrigação**. Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Agronomia, Piracicaba, SP, 2003.

SOUZA SANTOS, P., **Tecnologia de argilas**, Ed. Edgard Blücher, Vol 3, São Paulo, 1992.

TILLER, F. M.; LI, W.; CHEN, W., **Albright’s Chemical Engineering Handbook**. Editora Lyle Albright, 2007.

ULTRACKI, L.A., **Clay-Containing Polymeric Nanocomposites**. Vol. 1. Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, 2004.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H., A Importância das argilas industriais brasileiras, **Química Industrial**, **42**, 33-37, 1992.

VALENZUELA DÍAZ, F. R., **Obtenção de argilas organofílicas partindo-se de argila esmectita e do sal quaternário de amônio “ARQUAD 2HT-75”**, Anais do 43º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Florianópolis, SC, 2 a 5 de julho de 1999.

WHALLEY, W. R.; MULLINS, C.E., Effect of saturating cation on tactoid size distribution in bentonite suspensions. **Clay Minerals** (1991), **26**, 11-17.

ZANDONADI, A. R., **Estudo tecnológico de argilas montmoriloníticas brasileiras**, Tese de Doutorado apresentada ao Instituto da química da USP, São Paulo, 1982.

ZANINI, A.E., **Seleção e purificação de argilas bentoníticas para a obtenção de nanocompósitos poliméricos: separação por fluxo cruzado**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.