VITOR POLEZI PESCE DE CAMPOS

DESENVOLVIMENTO DE PROPANTES CERÂMICOS
SINTÉTICOS ADITIVADOS COM NANOMATERIAIS DE
CARBONO

São Paulo

2019

VITOR POLEZI PESCE DE CAMPOS

DESENVOLVIMENTO DE PROPANTES CERÂMICOS
SINTÉTICOS ADITIVADOS COM NANOMATERIAIS DE
CARBONO

Tese de Doutorado apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

São Paulo

2019

VITOR POLEZI PESCE DE CAMPOS

DESENVOLVIMENTO DE PROPANTES CERÂMICOS
SINTÉTICOS ADITIVADOS COM NANOMATERIAIS DE
CARBONO

Tese de Doutorado apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Doutor em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Frederico
Bernardo Lenz e Silva

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 04 de Junho de 2019

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Guilherme F. B. Lenz e Silva

Department of Metallurgy
Materials Engineering
University of São Paulo

Catálogo-na-publicação

Campos, Vitor Polezi Pesca de
DESENVOLVIMENTO DE PROPANTES CERÂMICOS SINTÉTICOS
ADITIVADOS COM NANOMATERIAIS DE CARBONO / V. P. P. Campos, G.
Frederico Bernardo Lenz e Silva (Orientador) -- versão corr. -- São Paulo, 2019.
284 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. Propante cerâmico sintético 2. Fraturamento hidráulico
3. Nanotecnologia 4. Nanomateriais de carbono 5. Geopolímero I. Universidade
de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica
e de Materiais II. t. III. Frederico Bernardo Lenz e Silva (Orientador), Guilherme

Dedico este trabalho a minha família e amigos, principalmente aos meus pais e meu irmão que sempre me guiam e me ensinam o caminho da felicidade.

Dedico também ao Prof. Guilherme F. B. Lenz e Silva pelos ensinamentos, orientação e oportunidades.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva pela amizade, orientação, apoio, confiança, comprometimento, ensinamentos e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Aos Professores(as) Dr^a. Carina Ulsen, Dr. Douglas Gouvêa, Dr. Marcelo Breda Mourão e Dr. Eduardo Sansone pela amizade, atenção, ajuda e pelas discussões e explicações em momentos de dúvidas.

À Dr^a. Gisele A. Labat e ao M.Sc. César Y. Narita, por toda ajuda e amizade ao longo do trabalho, por todos os dias de trabalho em conjunto e incansável ajuda com os procedimentos laboratoriais e revisões.

Ao Eng. Andrey Rocha Scheidt por toda atenção, suporte e ajuda com os procedimentos laboratoriais mecânicos e de produção, principalmente pela amizade.

Aos técnicos Danilo Augusto (Hall tecnológico/PMT), José Rubens Bezerra (Oficina Mecânica/PMT), Antonio Lívio da Silva Nunes (Laboratório de Processos Eletroquímicos/PMT), Allan e Erílio do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela amizade e ajuda essenciais para a conclusão deste trabalho.

Às empresas Metacaulim do Brasil por fornecer amostras de metacaulim, Diaton do Brasil por fornecer amostras de silicato de sódio alcalino e à Usiminas S/A por fornecer escória de alto-forno.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade de estudo, de novas amizades e evolução pessoal. À Suellen, secretária da pós-graduação que sempre nos ajuda muito.

Aos amigos do departamento e colegas da pós-graduação: André, Saul, Monica, Kleber, Éder, Patrícia, Ivan, Damião, Lina, Leidy, Danny, Gustavo, Vitor B, Antônio, Rubeomar, Éder, Pâmela, Carla, Natália(s) e Rafael que sempre compartilham conhecimento e alegria na sala da pós-graduação.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pela bolsa de doutorado (Nº 4861000892899), recursos para equipamentos e oportunidades.

À minha família que sempre me apoia e me guia pela vida, ensinando e fazendo com que eu cresça como pessoa e espiritualmente.

À Maria Luiza por todo o carinho, companheirismo e apoio durante essa fase.

A todos que contribuíram de alguma forma para a conclusão deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

*“A educação é a arma mais poderosa que você
pode usar para mudar o mundo”.*

Nelson Mandela

RESUMO

Atualmente, os estudos envolvendo nanomateriais como aditivos em propantes são o foco das companhias e universidades norte-americanas para o desenvolvimento de propantes que possam sofrer alterações químicas e mecânicas dentro do reservatório ou para permitir a rastreabilidade e direcionamento. Este trabalho apresenta um desenvolvimento de grânulos de metacaulim capazes de incorporar nanomateriais em sua estrutura. O método adotado para sua produção foi a mistura intensiva da matéria-prima (MP) com nanomateriais dispersados e adicionados em resina para revestimento. A rota de produção tem potencial para produzir grânulos com grau de K&S variando entre 0,7 e 0,9 tanto para esfericidade como para o arredondamento. Os ensaios de resistência ao esmagamento resultaram em valores entre 3 K e 4 K (x 1.000 psi) para algumas das amostras sinterizadas a 1.300 °C. As análises de MEV comprovam a incorporação dos nanomateriais de carbono, na estrutura interna dos propantes.

Palavras-chave: Propante cerâmico sintético, geopolímero, nanotecnologia, metacaulim, nanomateriais de carbono.

ABSTRACT

Campos, V. P. P. **Development of Synthetic Ceramic Proppants Addtivated With Carbon Nanomaterials**. 2019. 251 f. Thesis (Ph.D.) – Materials and Metallurgical Engineering Department, University of São Paulo, São Paulo, 2019.

Today, studies on nanomaterials that are used as additives in proppants are the focus of North America's companies and universities in order to develop either proppants that can suffer mechanical and chemical changes inside the reservoir or that enable their traceability and direction. This work presents a development on the microspheres of metakaolin's capacity to incorporate nanomaterials to their structure. The production route has the potential to produce K & S grade microspheres ranging from 0.7 to 0.9 for both sphericity and rounding. Crush strength tests resulted in values between 3 K and 4 K (x 1,000 psi) for some of the samples sintered at 1300 °C. The SEM analyzes prove the integration of carbon nanomaterials into the proppant structures.

Keywords: Synthetic Ceramic Proppant, Hydraulic Fracturing, Nanotechnologies, Metakaolin, Carbon Nanomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Suprimento mundial de energia primária no período de 1990 a 2016, segregação por fonte de combustível (Mtoe).	31
Figura 2. Principais diferenças entre os reservatórios convencionais e não convencionais.	35
Figura 3. Bacias com avaliação de gás e óleo de folhelho.	36
Figura 4. Conjunto de imagens do projeto “Barnett Urban Project Lifecycle UTA”. (a) e (b) Fotografias do campo montado para exploração de “shale gas” pela empresa Carrizo Oil and Gas Inc. (c) Região urbana explorada, vista superior.	39
Figura 5. Primeiro teste de fraturamento hidráulico (“HydraFrac”) conduzido pela empresa Amoco, 1947, com algumas indicações das instalações.	40
Figura 6. Fotografia tirada de um ponto superior de uma região de exploração de gás de folhelho nos EUA. Adaptado de [7].	41
Figura 7. Esquema do fraturamento hidráulico e a porcentagem de materiais de fluido.	42
Figura 8. Descrição de um campo de extração de hidrocarbonetos por meio da técnica de fraturamento hidráulico, realizado no campo Marcellus na Pensilvânia, EUA.	45
Figura 9. Esquema de reciclagem de água residual da técnica de fraturamento hidráulico da companhia Halliburton.	46
Figura 10. Fluxograma da rota de produção de propantes cerâmicos sintéticos indicando (a) um granulador rotativo, (b) um granulador/misturador intensivo e (c) resfriador rotativo recebendo o material sinterizado.	51
Figura 11. Obtenção do grau de arredondamento e esfericidade.	53
Figura 12. Ensaio de turbidez medido em FTU.	54
Figura 13. Pirâmide comparativa dos diferentes tipos de propante em relação a condutividade hidráulica.	56

Figura 14. Relação entre alguns tipos de propantes com alguns tipos de rocha. Onde “grãos de areia” são os propantes de areia sem recobrimento, “propante macio” são propantes sintéticos de baixa resistência mecânica e “propante duro” são propantes sintéticos de alta resistência mecânica.	56
Figura 15. Esquema de escolha do tipo de propante em função da tensão de fechamento da fratura no reservatório.	57
Figura 16. Propante em forma de bastão (a) e propante de alta resistência (b).	57
Figura 17. Propante autossuspenso (a) e propante com carga de fibra (b).	58
Figura 18. Formação <i>in situ</i> do propante (a) e método de torre de fusão (b).	58
Figura 19. Imagem dos propantes “White Sand” (a) e “Brown Sand” (b).	60
Figura 20. Ceramografia do teste de falha de propantes de areia.	60
Figura 21. Ceramografia de teste de falha de propantes de areia revestidos com resina.	61
Figura 22. Exemplos de propantes de areia revestidos com resina (“RCS”) padrão (a) e “premium” (b) e (c).	62
Figura 23. Imagem do propante cerâmico de bauxita com alta densidade (faixa de 3,56 g/cm ³ DEA).	64
Figura 24. Imagens de propantes cerâmicos de baixa densidade (DEA na faixa de 2,72 g/cm ³) (a) e de densidade intermediária (DEA na faixa de 3,27 g/cm ³) (b).	64
Figura 25. Seção de corte de teste de falha de propantes cerâmicos de densidade intermediária.	67
Figura 26. Resistência pela densidade de vários materiais.	73
Figura 27. Gráfico de consumo anual, entre 2004 e 2017, de propantes, separados por tipo, nos EUA.	74
Figura 28. Histórico do uso de propantes desde a suas primeiras utilizações nos anos 40.	75

Figura 29. Capacidade de produção de propante cerâmico no mundo, produtores primários de 2013.	76
Figura 30. Equações de transformação térmica do caulim branco.	78
Figura 31. Análise de DTA do caulim.	78
Figura 32. Difrátogramas de raios X do caulim branco em diferentes temperaturas.	79
Figura 33. Transformação ultrarrápida (10 - 20 segundos) <i>in situ</i> da caulinita em Na-polissialato hidro-sodalita, sob pressão e na temperatura de 150 °C.	80
Figura 34. Representação das possíveis formações de rede do polissilicato (a) e exemplo de estrutura de um geopolímero ativado com íons de Na ⁺ (b).	80
Figura 35. Esquema das reações que ocorrem no processo de geopolimerização da metacaulinita com Na(OH).	82
Figura 36. Imagem do diagrama ternário do sistema SiO ₂ -Na ₂ O-Al ₂ O ₃ indicando as faixas de trabalho onde normalmente é obtido o geopolímero sem cálcio.	84
Figura 37. Estado de hibridização de materiais com carbono.	85
Figura 38. Oito alótropos de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) “lonsdaleite”, (d) “buckminsterfuller” C ₆₀ , (e) C ₅₄₀ , “fullerite” (f) C ₇₀ , (g) carbono amorfo e (h) nanotubo de carbono de parede simples.	86
Figura 39. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos (a) NTCs produzidos pelo método “CVD”, (b) MET de alta resolução da ponta de um NTC de parede dupla e (c) microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma “floresta” de NTC em uma base de silício”.	89
Figura 40. Classificação dos agregados do NF conforme a sua produção.	91
Figura 41. Ilustração de uma camada de grafeno.	92
Figura 42. Grafeno e suas nanoestruturas. Duas membranas de grafeno com ordem de empilhamento de Bernal formam grafeno de dupla camada. São mostradas nanofitas unidimensionais com bordas de poltrona e zigzague conceitualmente extraídas do grafeno 2D.	93

Figura 43. Gráfico de classificação para a categorização de diferentes tipos de grafeno de acordo com três propriedades fundamentais do MBG: número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/oxigênio atômico. Os diferentes materiais desenhados nos seis cantos da caixa representam os casos ideais de acordo com as dimensões laterais e o número de camadas relatadas na literatura. Os valores dos três eixos estão relacionados aos MBGs em nanoescala.	94
Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do (a) grafite (b) e do óxido de grafeno, OG.	95
Figura 45. Fluxograma dos materiais utilizados no trabalho.	101
Figura 46. Fluxograma do processo simplificado da preparação e estudo das amostras.	106
Figura 47. Misturador EIRICH R02.	107
Figura 48. Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras de MC.	109
Figura 49. Indicação das amostras de MC, contendo Na(OH), no diagrama de fases ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$.	111
Figura 50. Rampa de tratamento térmico utilizada nas amostras de MC, sem controle de atmosfera, onde X representa a temperatura de tratamento para cada amostra podendo ser 1.100 °C, 1.200 °C, 1.300 °C ou 1.400 °C e em função do tempo de aquecimento.	112
Figura 51. Esquema de proteção da amostra contendo NMC. Forno EDG com o tubo de alumina instalado já com as peças de vedação (a) e o esquema do sistema do tubo de alumina com as peças de vedação e proteção das amostras (b).	112
Figura 52. Imagem do diagrama ternário contendo os pontos de partida (cor azul, verificar legenda) de cada composição gerada no Solver e a resultante (R, cor verde).	115

Figura 53. Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras de MC.	116
Figura 54. Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras de MC.	119
Figura 55. Fotografia das amostras de BX no forno EDG 1700 para o processo de sinterização a 1.550 °C.	120
Figura 56. Ilustração do empacotamento das folhas de grafeno e a distância entre cada camada.	121
Figura 57. Ilustração de uma esfera formada por grandes discos.	123
Figura 58. Gabarito utilizado na determinação dos valores de esfericidade (eixo Y) e arredondamento (eixo X).	126
Figura 59. Exemplo de fotomicrografia da amostra de propante de bauxita realizada no procedimento de determinação de esfericidade e arredondamento de K&S.	127
Figura 60. Imagem das amostras de propante no ensaio de turbidez em descanso por 30 min (a) e em análise no turbidímetro HANNA (b).	129
Figura 61. Imagem dos materiais e equipamentos utilizados no ensaio de acidez.	131
Figura 62. Fotografia da prensa hidráulica utilizada nos ensaios de “crush test” (a) e par de pratos (b).	132
Figura 63. Esquema sugerido do molde/célula utilizado no ensaio de resistência ao esmagamento.	133
Figura 64. Célula de ensaio centralizada na prensa.	135
Figura 65. Transferência da amostra de GP na célula de ensaio para a peneira.	136
Figura 66. Fotografia do equipamento “DTA” STA 409 Netzsch.	142
Figura 67. Fotografia da resina e endurecedor utilizados para a ceramografia das amostras.	144

Figura 68. Imagem esquemática do equipamento de análise dinâmica de imagem, Camsizer XT.	145
Figura 69. Fotografia do porta-amostra “stub” com mais de uma amostra (amostras de MC com NMC) para análise no MEV (a) e microfotografia da porta-amostra de cobre com amostra de grafeno para análise de “STEM” (b).	147
Figura 70. Fotografia do equipamento de porosimetria por intrusão de Hg (a) e o penetrômetro utilizado para os ensaios (b).	148
Figura 71. Curva de DTA das amostras de MC puro e com diferentes concentrações de Na(OH) indicando as transformações do material conforme o aumento da temperatura.	151
Figura 72. Curva de DTA das amostras de MC puro e com diferentes concentrações de Na(OH) indicando as transformações do material conforme o aumento da temperatura.	152
Figura 73. Curva de DTA e TG das amostras BX puro e REF, indicando as transformações e perda de massa do material conforme o aumento da temperatura.	153
Figura 74. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de MC puro sem e com diferentes concentrações de Na(OH) e em diferentes temperaturas de TT.	155
Figura 75. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de MC puro, sem e com tratamento térmico (TT) a 1.550 °C, com as amostras de MC com 4,3 M de Na(OH) contendo NMC, com e sem TT a 1.300 °C.	156
Figura 76. Gráfico 3D das famílias (“clusters”) determinadas por meio do programa “HighScore Plus” para cada amostra de MC.	158
Figura 77. Dendrograma de seleção e determinação das famílias das amostras da série MC.	159
Figura 78. Comparação dos difratogramas de DRX das diferentes composições das amostras de GP em diferentes temperaturas de TT.	161

- Figura 79. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de GP - III, com e sem TT a 950 °C com as amostras de GP - III contendo NMC, com e sem TT a 950 °C. 162
- Figura 80. Gráfico 3D das famílias (“clusters”) determinadas por meio do programa “HighScore Plus” para cada amostra de GP. 164
- Figura 81. Dendrograma de seleção e determinação das famílias das amostras da série GP. 165
- Figura 82. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de BX puro com as amostras de BX contendo NMC, com sinterização a 1.550 °C, e com as amostra de referência à base de bauxita (REF.). 166
- Figura 83. Gráfico 3D das famílias (“clusters”) determinadas por meio do programa “HighScore Plus” para cada amostra de BX. 168
- Figura 84. Micrografia óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras MC pura, sem NMC e sem (a) e com sinterização (f), MC com 4,3 M de Na(OH) sem (b) e com sinterização (g), MC com NTC sem (c) e com sinterização (h), MC com NF sem (d) e sinterizado (i) e MC com GR sem (e) e com sinterização (j). Sinterização a 1.300 °C durante 2 h. 170
- Figura 85. Micrografia óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras da série GP puras, sem NMC e sem sinterização (a - e) e com tratamento térmico em diferentes temperaturas (f - j). 170
- Figura 86. Micrografia óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras de GP - III, curadas durante 7 dias contendo NTC (a) e GR (b) e com TT de 950 °C/2 h em atmosfera controlada (argônio, UP) contendo NTC (c) e GR (d). 171
- Figura 87. Micrografias óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras de BX não sinterizadas pura (a), com NTC (b) com GR (c), com sinterização (d – f) e da amostra REF (g). Sinterização realizada a 1.550 °C durante 2 h. 172
- Figura 88. Análise granulométrica das amostras de MC sinterizadas em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de Na(OH), com e sem nanomateriais de carbono. 174

- Figura 89. Gráfico de barras do diâmetro médio de todas as amostras de MC produzidas. 175
- Figura 90. Gráfico da análise granulométrica das amostras de GP sinterizadas em diferentes temperaturas, com e sem nanomateriais de carbono. 176
- Figura 91. Gráfico de barras do diâmetro médio de todas as amostras de GP produzidas. 177
- Figura 92. Gráfico da análise granulométrica das amostras de BX sinterizadas a 1.550, com e sem nanomateriais de carbono e uma referência de propante comercial de bauxita. 178
- Figura 93. Gráfico de barras do diâmetro médio de todas as amostras de BX produzidas. 178
- Figura 94. Gráfico da análise de esfericidade e arredondamento de K & S de todas as amostras de MC. A linha azul tracejada define o limite. 179
- Figura 95. Gráfico da análise de esfericidade e arredondamento de K&S de todas as amostras de GP. A linha vermelha determina o valor mínimo de 0,6 para a análise. 180
- Figura 96. Gráfico da análise de esfericidade e arredondamento de K&S de todas as amostras de bauxita. 181
- Figura 97. Fotomicrografias óptica das amostras de MC não sinterizado, puro (a), 2,9 M (b), 3,6 M (c) e 4,3 M (d). Amostras MC sinterizadas a 1.100 °C/2 h, puro (e), 2,9 M (f), 3,6 M (g) e 4,3 M (h). Amostras MC sinterizadas a 1.400 °C/2 h, puro (i), 2,9 M (j), 3,6 M (k) e 4,3 M (l). Comparando a evolução térmica da sinterização e diferentes quantidades de Na(OH). Magnificação: 50 x, escala variada. 183
- Figura 98. Fotomicrografias óptica das amostras de GP sem tratamento térmico, I (a), II (b), III (c), IV (d) e V (e). Amostras GP com TT, I (f), II (g), III (h), IV (i) e V (j), comparando a evolução entre o processo de cura e o TT. Magnificação: 50 x, escala de 88,50 µm. 184

- Figura 99. Fotomicrografias óptica das amostras de BX sinterizadas a 1.550 °C durante 2 h, pura (a), com NTC (b), com GR (c) e amostra REF. (d). Magnificação: 50 x, diferentes escalas. 184
- Figura 100. Gráfico de barras dos valores obtidos de turbidez para as amostras de propante de MC com diferentes concentrações de Na(OH) sinterizados a 1.300 °C. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU. 185
- Figura 101. Gráfico de barras dos valores obtidos de turbidez para as amostras de propante de MC. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU. 186
- Figura 102. Gráfico de barras dos valores de turbidez obtidos para as amostras de propante de GP. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU. 187
- Figura 103. Gráfico de barras dos valores de turbidez obtidos para as amostras de propante de BX sinterizadas a 1.550 °C e amostra de referência. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU. 188
- Figura 104. Solubilidade ácida da série de amostras de MC. A linha tracejada azul marca o limite máximo de solubilidade ácida. 189
- Figura 105. Solubilidade ácida da série de amostras de GP. A linha tracejada vermelha marca o limite máximo de solubilidade ácida. 190
- Figura 106. Solubilidade ácida das amostras de BX e REF. A linha vermelha marca o limite máximo de solubilidade ácida. 191
- Figura 107. Solubilidade ácida por NH_4F_2 das principais amostras das famílias determinadas (DRX). A linha azul marca o limite máximo de solubilidade ácida. 192
- Figura 108. Solubilidade ácida por NH_4F_2 das amostras MC puro 1400 e GP – III 950, revestidas. A linha azul marca o limite máximo de solubilidade ácida. 193
- Figura 109. Gráfico da resistência ao esmagamento e densidade “bulk” das amostras de MC. A linha tracejada azul marca o limite máximo de finos permitido pelas normas. 196

- Figura 110. Gráfico da resistência ao esmagamento e densidade “bulk” das amostras de GP. A linha tracejada vermelha marca o limite máximo de finos permitido pelas normas. 197
- Figura 111. Gráfico da resistência ao esmagamento e densidade “bulk” das amostras de BX. A linha vermelha marca o limite máximo de finos permitido pelas normas. 198
- Figura 112. Gráfico da evolução da densidade das amostras de propante de MC em variação do aumento da temperatura em diferentes composições, destacando a quantidade de Na(OH) e adição de NMC. 200
- Figura 113. Gráfico da densidade das amostras de propante de GP em variação do aumento da temperatura em diferentes composições, destacando a adição de NMC. 201
- Figura 114. Gráfico da densidade das amostras de propante de BX. 202
- Figura 115. Imagens de microtomografia 3D da amostra MC 4,3 M sinterizada a 1.300 °C durante 2 h, indicando o processamento da imagem e forma de análise do volume de poros (a) e detalhe em 3D e corte central do posicionamento das amostras (b). 208
- Figura 116. Imagens de microtomografia 3D da amostra GP - III curada durante 7 dias, indicando o processamento da imagem e forma de análise do volume de poros (a) e detalhe em 3D e corte central do posicionamento das amostras (b). 209
- Figura 117. Micrografia de MEV de elétrons secundários (ES) das amostras de MC puro (a), NF puro (b), OG puro (c), GR (d) e “EDS” da amostra de GR indicando a presença de Na e Al na redução do OG (e). 210
- Figura 118. Micrografias de MEV de elétrons secundário das amostras de MC não sinterizada, pura (a), 2,9 M (b), 3,6 M (c), 4,3 M (d) e seus respectivos “EDS” (e-h). Amostras MC sinterizadas a 1.300 °C/2 h, puro (i), 2,9 M (j), 3,6 M (k), 4,3 M (l) e seus respectivos “EDS” (m-p). 212
- Figura 119. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra de (a) MC 4,3M com GR, sinterizada a 1.300 °C em atmosfera inerte de Ar (5.0) e (b) o “EDS” do ponto em destaque. 214

- Figura 120. Micrografia de MEV e espectros de “EDS” em diferentes regiões da amostra MC 4,3 M NTC, após a sinterização a 1.300 °C em atmosfera inerte de argônio 99,999 % (UP). 215
- Figura 121. Micrografias de elétrons secundários de MEV das amostras de GP - III sem TT, puro (a), GP com NTC, destaque das “tiras” (b), contendo GR (c) e seus respectivos “EDS” (d-f). Amostras GP com TT a 950 °C/2 h, puro (g), GP com NTC sinterizada, destaque das “tiras” (h), contendo GR (i) e seus respectivos “EDS” (j-l). 217
- Figura 122. Micrografias de MEV de elétrons secundários da região porosa e lisa da amostra de GP - III pura com TT a 950 °C/2 h. 218
- Figura 123. Micrografias de MEV das amostras de BX pura (a), pura e sinterizada a 1.550 °C/2 h (b), sinterizada a 1.550 °C e com NTC (c), sinterizada a 1.550 °C e com GR (d) e seus respectivos “EDS” (e-h). 220
- Figura 124. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra MC puro 1400 (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez (HCl : NH₄F₂), destacando os pontos de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias. 222
- Figura 125. Micrografia de MEV de elétron secundário da amostra MC 4,3M 1300 com NF (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez (HCl : NH₄F₂), destacando os pontos de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias. 224
- Figura 126. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra MC 15M curada por 7 dias, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez (HCl : NH₄F₂), destacando as regiões de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias. 226
- Figura 127. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra GP - III, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez (HCl : NH₄F₂), destacando os pontos de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias. 227
- Figura 128. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra GP – III 950 + GR, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez (HCl : NH₄F₂), destacando

os pontos de análise de “EDS”, suas respectivas espectrografias e (b) a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda).

229

Figura 129. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra BX 1550 + NTC, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS”, (b) os elementos em ordem de intensidade de sinal, de cima para baixo e uma região com trincas.

231

Figura 130. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra revestida MC puro 1400 + R + SGR (a) não submetida ao ensaio de acidez, destacando uma região aberta, anteriormente em contato com outra esfera recoberta e medição da espessura estimada do recobrimento de uma camada e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS” e os elementos em ordem de intensidade de sinal, de cima para baixo.

233

Figura 131. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra revestida GP – III + R + água, destacando os pontos de análise de “EDS”, os elementos em ordem de intensidade de sinal, de cima para baixo, e a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda).

235

Figura 132. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra revestida GP – III + (R + SGR) x 2, (a) não submetida ao ensaio de solubilidade ácida, destacando a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda) e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS”, suas respectivas espectrografias e a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda).

237

Figura 133. Micrografia da amostra (a) pura de NF - magnificação de 20.000x, (b) NTC - magnificação de 70.000x, (c) amostra de OG, uma folha retorcida de OG não reduzido - magnificação de 6.000x e (d) amostra de GR por alumínio em pó e solução de $\text{Na}(\text{OH})$ - magnificação de 5.000x.

239

Figura 134. Espectroscopia Raman das amostras de NF, NTC (multiparedes) e OG (óxido de grafeno), indicando as bandas de deslocamento Raman.

240

- Figura 135. Gráfico 3D da relação entre a densidade absoluta (g/cm^3), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e o teor de $\text{Na}(\text{OH})$ (M) das amostras de MC. 243
- Figura 136. Gráfico 3D da relação entre a solubilidade ácida (%), “crush test” (% de finos gerados a 3 kpsi) e turbidez (NTU) das amostras de MC. 245
- Figura 137. Gráfico 3D da relação entre a densidade absoluta (g/cm^3), fração $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (M) e o “crush test” (% de finos a 3 kpsi) das amostras de GP. 247
- Figura 138. Gráfico 3D da relação entre a turbidez (NTU), “crush test” (% de finos a 3 kpsi) e a corrosão (% de solubilidade em $\text{HCl}:\text{HF}$) das amostras de GP. 249
- Figura 139. Gráfico 3D da relação entre a solubilidade ácida (% de solubilidade, $\text{HCl}:\text{HF}$), “crush test” (% de finos a 10 kpsi) e a turbidez (NTU) das amostras de BX. 250
- Figura 140. Gráfico 3D da relação entre a turbidez (NTU), “crush test” (% de finos a 3 kpsi) e a solubilidade ácida em $\text{HCl}:\text{HF}$ (%) de todas as amostras. Também informando a densidade de cada amostra junto a sua identificação. 252
- Figura 141. Recipiente de teflon do moinho SPEX 8000 com uma colher metálica e solução de $\text{Na}(\text{OH})$ e NF para dispersão. 279
- Figura 142. Borrifador manual utilizado para adição da solução contendo nanomaterial de carbono dentro do misturador na etapa de pelotização/granulação. 280
- Figura 143. Pré-oxidação do óxido de grafite (a), lavagem com água deionizada (b), digestão primeiros minutos (c), digestão após 1 hora (d), diálise (e), redução com pó de alumínio e solução de $\text{Na}(\text{OH})$ (f), redução com pó de alumínio e solução de $\text{Na}(\text{OH})$ - detalhe da liberação de hidrogênio (g) e armazenagem do GR em balão de PP com esferas metálicas de 4,5 mm (h). 282
- Figura 144. Fotografia do processo de dispersão via ultrassom do NTC em solução. 283

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos dez países com maiores reservas tecnicamente recuperáveis de óleo e gás de folhelho.	37
Tabela 2. Volume de folhelho bruto processado e produção de derivados de folhelho.	38
Tabela 3. Principais insumos e fluidos empregados no fraturamento hidráulico.	43
Tabela 4. Relação do uso de propantes em diferentes formações geológicas nos EUA. “RCS: Resin Coated Sand” - Areia Revestida com Resina.	51
Tabela 5. Variação da densidade típica em diferentes tipos de propantes.	54
Tabela 6. Resumo das características dos diferentes tipos de propantes.	55
Tabela 7. Exemplos de alguns tipos de propantes cerâmicos.	65
Tabela 8. Características dos propantes cerâmicos de diferentes densidades.	66
Tabela 9. Variedade de propantes comercializados.	75
Tabela 10. Produtores primários de propante cerâmico nos EUA em 2015.	77
Tabela 11. Razão molar para cada componente de formação do geopolímero.	83
Tabela 12. Relação dos fatores determinados por “DOE”.	108
Tabela 13. Composições utilizadas para a produção das amostras de MC.	109
Tabela 14. Composições utilizadas para a produção das amostras de GP.	116
Tabela 15. Concentração de cada componente do GP expressa em mols por grama.	117
Tabela 16. Razões molares utilizadas neste trabalho, para as amostras de GP, entre os reagentes de mistura.	117
Tabela 17. Composições utilizadas para a produção das amostras de BX.	119
Tabela 18. Tabela de valores utilizados na estimativa da quantidade de grafeno necessário para revestir uma esfera de propante.	122
Tabela 19. Relação das amostras revestidas e sua composição.	124

Tabela 20. Relação dos diferentes tipos de densidade.	137
Tabela 21. Análise de FRX da amostra de MC puro, utilizado como principal matéria-prima.	149
Tabela 22. Análise de FRX da amostra de EAF, utilizado como aditivo das amostras de GP.	150
Tabela 23. Análise de FRX da matéria-prima de bauxita, utilizada na produção de propantes de bauxita.	150
Tabela 24. Porcentagem “RIR” das fases identificadas por meio do software “HighScore Plus” para cada amostra de MC.	157
Tabela 25. Amostras destacadas, de cada família, indicando a comparação entre os valores, de cada fase, de “RIR” e Rietveld.	160
Tabela 26. Porcentagem “RIR” das fases identificadas por meio do software “HighScore Plus” para cada amostra de GP.	163
Tabela 27. Amostras destacadas da série GP, de cada família, indicando a comparação entre os valores, de cada fase, de “RIR” e Rietveld.	165
Tabela 28. Porcentagem “RIR” das fases identificadas por meio do software “HighScore Plus” para cada amostra de BX.	167
Tabela 29. Amostras destacadas da série BX, de cada família, indicando a comparação entre os valores, de cada fase, de “RIR” e Rietveld.	168
Tabela 30. Relação das amostras representantes de cada família.	169
Tabela 31. Parâmetros de esfericidade e arredondamento obtidos por meio do CAMSIZER em comparação com as análises de K&S para as principais amostras.	181
Tabela 32. Análise química, por meio do “ICP”, dos elementos Al, Fe, Na e Si nas amostras selecionadas.	194
Tabela 33. Densidade a hélio das principais amostras de propante de MC, GP e BX.	203

Tabela 34. Relação das amostras aprovadas nos ensaios das normas com limites. Onde “X” e “O” indicam reprovação (Rep) ou aprovação (Aprov) no ensaio, respectivamente.	203
Tabela 35. Resultados da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio das principais amostras de propante de MC, GP e BX.	205
Tabela 36. Comparação entre os resultados das diferentes densidades das principais amostras de propante de MC, GP e BX.	206
Tabela 37. Valores da área superficial das amostras selecionadas.	206
Tabela 38. Relação das amostras de referência de diferentes fabricantes e diferentes composições.	252
Tabela 39. Tabela de conversão de unidades de pressão.	272
Tabela 40. Materiais utilizados destacando seu nome, fabricante/modelo e utilidade.	273
Tabela 41. Equipamentos utilizados destacando seu nome, fabricante/modelo e utilidade.	274
Tabela 42. “Softwares” utilizados destacando seu nome, fabricante/modelo e utilidade.	275
Tabela 43. Equipamentos utilizados na caracterização das amostras destacando seu nome, fabricante/modelo e finalidade.	277
Tabela 44. Materiais utilizados na produção do nanomaterial de carbono: grafeno (oxidado e reduzido) destacando o nome, fabricante/modelo e finalidade dos materiais.	278
Tabela 45. Listagem dos equipamentos utilizados nas análises das amostras.	283

LISTA DE ABREVIações, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

APCL: “Aluminium Powder Company Limited”.

API: “American Petroleum Institute”.

CBA: Companhia Brasileira de Alumínio.

DRX: Difração de Raios X (método do pó).

DSC: “Differential Scanning Calorimetry” (Calorimetria Exploratória Diferencial).

DTA: “Differential Thermal Analysis” (Análise Térmica Diferencial).

EDS: “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy” (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X).

e.g.: por exemplo (do latim *exempli gratia*).

EIA: “U.S. Energy Information Administration” (Administração da Informação de Energia dos Estados Unidos).

EUA: Estados Unidos da América.

FH: Fraturamento Hidráulico.

GR: Grafeno Reduzido.

HSB: “High-Strength Sintered Bauxite” (Bauxita Sinterizada de Alta Resistência).

IPT: Instituto de Pesquisas Tecnológicas.

K&S: Krumbein and Sloss (análise de esfericidade e arredondamento).

LC: Lama Cinza.

LCT: Laboratório de Caracterização Tecnológica.

LN: Lama Negra.

LMC: Laboratório de Materiais Cerâmicos.

LM²C²: Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos de Alta Temperatura.

LV: Lama Vermelha.

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura.

MP: Matéria-Prima.

MC: Metacaulim.

NASA: National Aeronautics and Space Administration.

NF: Negro de Fumo.

NTC: Nanotubo de Carbono.

OG: Óxido de Grafeno.

PMT: Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

PVA: Poliacetado de Vinila.

RCP/RCS: “Resin-Coated Proppant/ Resin-Coated Sand” (Propante Revestido de Resina/Areia Revestida de Resina).

RCTA: Resistência à Compressão a Temperatura Ambiente.

TGA: “Thermogravimetric Analysis” (Análise Termogravimétrica).

UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais.

USP: Universidade de São Paulo.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	23
LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS	26
SUMÁRIO	28
1 INTRODUÇÃO	31
1.1 Objetivos	32
1.2 Inovação científica/tecnológica	33
2 REVISÃO DA LITERATURA	34
2.1 Classificação das fontes de hidrocarbonetos: reservatórios convencionais e não convencionais	34
2.2 Gás de Folhelho (“shale”)	35
2.3 Extração de hidrocarbonetos e fraturamento hidráulico	39
2.4 Questões ambientais	45
2.5 Propantes	49
2.5.1 Propriedades dos propantes	52
2.5.2 Tipos de propantes	55
2.5.3 Areia de sílica	59
2.5.4 Propantes revestidos com resina	60
2.5.5 Propantes cerâmicos sintéticos	62
2.5.6 Propantes especiais e outros	67
2.5.7 Propantes sintéticos à base de resíduos minerais	68
2.5.8 Novos desenvolvimentos de propantes e nanomateriais	70
2.5.9 Nanosensores	70
2.5.10 Revestimentos e membranas	71
2.5.11 Fluidos especiais	71
2.5.12 Empresas e a nanotecnologia	72
2.5.13 Outras nanotecnologias em propantes	72
2.5.14 Mercado de propantes	74

2.5.15	Principais produtores	75
2.6	Caulim tratado termicamente (metacaulim) e alcalinamente ativado (geopolímero)	77
2.7	Nanomateriais de carbono	85
2.7.1	Nanotubo de carbono	86
2.7.2	Negro de fumo (NF)	90
2.7.3	Grafeno	91
3	MATERIAIS E MÉTODOS	100
3.1	Materiais	100
3.2	Métodos	105
3.2.1	Produção de grânulos (microesferas)	106
3.2.2	Produção das amostras de propante cerâmico sintético à base de metacaulim ativado alcalinamente sem cálcio (MC)	109
3.2.3	Produção das amostras de propante cerâmico sintético de metacaulim ativado alcalinamente com e sem cálcio (GP)	114
3.2.4	Produção das amostras de propante cerâmico sintético de bauxita (BX)	119
3.2.5	Revestimento das amostras	121
3.2.6	Caracterização das amostras	125
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	149
4.1	Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX)	149
4.2	Análise Térmica Diferencial (DTA)	150
4.3	Análise de Difração de Raios X (DRX)	154
4.4	Rota de produção do material e o efeito da dispersão dos nanomateriais	169
4.5	Distribuição granulométrica conforme as normas API RP e ISO	173
4.6	Análise de esfericidade e arredondamento - Krumbein and Sloss (K&S) conforme as normas API RP e ISO e análise de imagens dinâmica (AID)	179
4.7	Microscopia óptica - Ceramografia	182
4.8	Ensaio de Turbidez conforme as normas API RP e ISO	184
4.9	Solubilidade Ácida conforme as normas API RP e ISO	188
4.10	"ICP – OES - Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry" - espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente	193
4.11	Resistência mecânica – "crush test" conforme as normas API RP e ISO	195
4.12	Densidade aparente conforme normas API RP e ISO	199

4.13 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (Hg)	205
4.14 Brunauer-Emmett-Teller – BET – Análise de área superficial por adsorção de nitrogênio	206
4.15 Microtomografia 3D	207
4.16 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	209
4.16.1 MEV das amostras submetidas ao tratamento térmico e adição de NMC	209
4.16.2 MEV das amostras submetidas ao ensaio de solubilidade ácida (HCl : NH ₄ F ₂)	221
4.16.3 MEV das amostras revestidas com resina	232
4.17 Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (METV - STEM)	238
4.18 Espectroscopia RAMAN	239
4.19 Relação entre os resultados	240
4.19.1 Amostras de MC	241
4.19.2 Amostras de GP	245
4.19.3 Amostras de BX	249
4.19.4 Visão geral entre todas as amostras relacionando a densidade, a solubilidade ácida e o “crush test”	251
5 CONCLUSÕES	253
REFERÊNCIAS	256
APÊNDICE A (TABELA DE CONVERSÃO DE UNIDADES)	272
APÊNDICE B (MATERIAIS UTILIZADOS)	273
APÊNCIDE C (MÉTODOS)	279

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos 40 anos, o uso de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) tem evoluído significativamente, suprimindo aproximadamente 81,4 % da energia primária do mundo (Figura 1) [1, 2]. Porém, as novas descobertas e o aumento da produção/consumo de energia proveniente de fontes de energia não convencionais, a partir de hidrocarbonetos, têm contribuído significativamente para que os combustíveis fósseis mantenham uma posição de destaque na matriz energética mundial. O termo “não convencional” possui várias definições, sejam elas relacionadas com a formação geológica, por meio das influências hidrodinâmicas nestes reservatórios de hidrocarbonetos, ou decorrentes do tipo de técnica necessária para sua extração e processamento [3].

Figura 1. Suprimento mundial de energia primária no período de 1990 a 2016, segregação por fonte de combustível (Mtoe).

Fonte: Adaptado de “IEA”, 2019 [2].

- Nesses gráficos, turfa e xisto betuminoso estão contabilizados com carvão mineral.
- “Geotérmica, solar, etc.” inclui energias geotérmica, solar, eólica, térmica etc. [1].

Mtoe = milhões de tonelada de óleo equivalente

Assim, contribuindo com a fração da oferta primária de combustível do segmento de petróleo, a técnica de extração de hidrocarbonetos chamada fraturamento hidráulico tem sido amplamente utilizada na América do Norte devido às descobertas de grandes reservatórios de gás de folhelho (“shale gas”), podendo fornecer autossuficiência energética

para a região. Consequentemente, o uso de propantes é influenciado pelo uso da técnica de fraturamento hidráulico onde ele compõe aproximadamente 5 % do fluido de fraturamento e desempenha um papel fundamental que possibilita a extração dos hidrocarbonetos. Desta forma, diversos estudos para o desenvolvimento de propantes de alta qualidade (mecânica, geométrica e química) estão sendo realizados no mundo incluindo a adição de nanomateriais no propante.

O uso de metacaulim ativado alcalinamente como matéria-prima estrutural de construções e moldes para diversas aplicações, que exigem um material leve, resistente, de rápida secagem (cura) e baixa temperatura de sinterização, tem sido investigado e tem direcionado a exploração desse composto com a adição de nanotubos de carbono com o objetivo de obter maior resistência mecânica.

Com o aumento da extração de gás de folhelho, o uso de propantes é essencial para manter a produtividade da usina de extração e o seu desenvolvimento tecnológico se torna uma atração para o setor de PDI (Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação). Em vista de suprir a demanda e apresentar novos materiais, o desenvolvimento de propantes cerâmicos com propriedades específicas para diferentes aplicações possui forte impacto na evolução tecnológica do setor. A importância deste desenvolvimento no mercado nacional também se torna uma atração à medida que reservatórios de gás folhelho são descobertos. A queda no preço do barril de petróleo influi diretamente na demanda de propantes.

A principal motivação desse trabalho é a investigação das propriedades obtidas em um material a base de metacaulim ativado alcalinamente, sinterizado, contendo nanomateriais de carbono. O que preenche um espaço na área acadêmica atual, principalmente referente ao uso do grafeno nesse tipo de matriz cerâmica.

1.1 Objetivos

- Desenvolver propantes cerâmicos sintéticos à base de metacaulim ativado, com cálcio (álcali, contendo escória de alto forno) e sem cálcio (“geopolímero”), com hidróxido de sódio (Na(OH));
- Produzir amostras à base de bauxita para comparação dos processos e caracterizações;

- Atingir a resistência ao esmagamento média entre 3 e 4 K (3.000 e 4.000 psi) sem e com a introdução de nanomateriais de carbono (negro de fumo, nanotubos de carbono de parede múltipla e grafeno);
- Dispersar os nanomateriais de carbono e obter homogeneidade na matriz e,
- Analisar, caracterizar e comparar os materiais sinterizados/processados.

1.2 Inovação científica/tecnológica

O desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos à base de metacaulim contendo nanomateriais de carbono é inédito. O uso dos nanomateriais de carbono em matriz esférica geopolimérica (também em matriz de bauxita), principalmente do uso de grafeno, não é encontrado na literatura atual (2019).

Portanto, este trabalho expande a utilização da nanotecnologia envolvendo nanomateriais de carbono em uma matriz cerâmica de aluminossilicatos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 *Classificação das fontes de hidrocarbonetos: reservatórios convencionais e não convencionais*

As fontes de hidrocarbonetos podem ser classificadas como convencionais ou não convencionais [1–3]. A diferenciação entre elas se dá por meio de características geológicas, químicas, necessidades tecnológicas para sua extração etc. A Figura 2 apresenta as principais diferenças entre os reservatórios convencionais e não convencionais.

As principais características dos reservatórios convencionais podem ser listadas da seguinte maneira:

- Menor quantidade de recurso;
- Menor profundidade;
- Menor custo;
- Normalmente é empregada a técnica de deslocamento de fluido [4].

A dificuldade de exploração de reservatórios de hidrocarbonetos (gás e óleo) é decorrente do aprisionamento dos hidrocarbonetos na rocha de baixa permeabilidade, óleos de alta viscosidade. Havendo assim a necessidade do emprego de tecnologias especiais para sua extração, o que caracteriza estes reservatórios como sendo: “reservatórios não-convencionais”. Alguns exemplos desses reservatórios são: petróleo em camadas de baixa permeabilidade, gás em areias compactas, metano em leito de carvão, folhelhos petrolíferos, petróleo pesado, reservatórios localizados em profundidades extremas (abaixo de 5 km de profundidade, “onshore” e “offshore”, em “terra” e em mar), gás de folhelho, entre outros [2,5,6].

Figura 2. Principais diferenças entre os reservatórios convencionais e não convencionais.

Fonte: Adaptado de “IEA”, 2011 [2].

2.2 Gás de Folhelho (“shale”)

O folhelho metamórfico (rochas oleíferas – popular e erroneamente chamado de xisto), também conhecido do inglês como “shale”, é uma rocha de origem sedimentar que apresenta uma textura foliácea e de lâminas muito delgadas [3], formada pela deposição da argila, plâncton e fitoplâncton formando um material poroso, compactado em folhas e, ao sofrer aquecimento e pressão, originando a rocha metamórfica. O termo “xisto betuminoso” ou “xisto” se popularizou ao se referir ao folhelho oleígeno ou folhelho betuminoso ou pirobetuminoso, nome correto dessa rocha conforme a presença de betume e querogênio¹ [7,8]. A sedimentação de matéria orgânica ao longo do tempo gera a formação de rochas de baixa permeabilidade (material que restringe a passagem de fluidos, diminuindo o fluxo) e, com o aumento da temperatura e pressão, é formado o gás de folhelho (“shale gas”) usualmente uma composição de 75 % a 95 % de metano, contendo nitrogênio e traços de etano, propano, oxigênio, e monóxido de carbono, sendo que o gás de xisto deve ser extraído por meio da técnica de fraturamento hidráulico [5,6,9,10]. Basicamente o folhelho decompõe-se (pirólise) em óleo, água, gás e um resíduo sólido com carbono [11]. A Figura 3 apresenta as reservas/bacias no mundo com recursos estimados destacados em vermelho e sem recursos estimados destacados em tonalidade clara.

¹ Formado a partir de lipídios, proteínas e carboidratos dos seres vivos e se transformam em petróleo, gás natural e grafite.

Figura 3. Bacias com avaliação de gás e óleo de folhelho.

Fonte: Adaptado de "EIA", 2014 [12].

Entre as maiores reservas de folhelho mapeadas no mundo, o Brasil se posiciona em décimo lugar, enquanto a China ocupa a primeira posição em relação ao gás de folhelho [1,3,13]. A Tabela 1 apresenta as dez maiores reservas de óleo e gás de folhelho (por país), em bilhões de barris de petróleo equivalente.

Tabela 1. Relação dos dez países com maiores reservas tecnicamente recuperáveis de óleo e gás de folhelho.

Óleo de folhelho				Gás de folhelho			
Posição/país		Bilhões de barris	Bilhões de m ³	Posição/país		Trilhões de pés cúbicos	Trilhões de m ³
1	EUA	78,2	12,4	1	China	1.115	31,6
2	Rússia	74,6	11,9	2	Argentina	802	22,7
3	China	32,2	5,1	3	Argélia	707	20,0
4	Argentina	27,0	4,3	4	EUA	622 ²	17,6
5	Líbia	26,1	4,1	5	Canadá	573	16,2
6	EAU ³	22,6	3,6	6	México	545	15,4
7	Chade	16,2	2,6	7	Austrália	437	12,2
8	Austrália	15,6	2,5	8	África do Sul	390	11,0
9	Venezuela	13,4	2,1	9	Rússia	285	8,1
10	México	13,1	2,1	10	Brasil	245⁴	6,9
Total Mundo		418,8	66,6	Total Mundo		7576,6	214,5

Fonte: Adaptado de “EIA”, 2014 [12].

A Unidade de Operações de Industrialização do “Xisto” (SIX) dirigida pela Petrobras, localizada no estado do Paraná em uma jazida localizada em São Mateus do Sul, é a responsável pelas operações com o folhelho no Brasil [11]. A Tabela 2 apresenta o volume de folhelho bruto processado e o valor de produção de seus derivados no Brasil dos anos de 2007, 2014 e 2015, para comparação.

² IEA, 2014.³ Emirados Árabes Unidos.⁴ 1 m³ é equivalente a 53,3 ft³ e 6,29 bbl (barris).

Tabela 2. Volume de folhelho bruto processado e produção de derivados de folhelho.

Especificação	Unidade	Volume de folhelho bruto processado e produção de derivados de folhelho		
		2007	2014	2015
Folhelho bruto processado	t	2.343.086	1.655.484	1.514.187
PRODUTOS OBTIDOS				
Energéticos				
Gás de folhelho	t	18.756	8.424	4.238
GLP	m ³	23.624	25.419	17.163
Óleo combustível	m ³	102.544	237.961	346.022
Não energéticos				
Nafta	m ³	48.083	28.512	32.117
Outros não energéticos	m ³	4.012	1.932	-

Fonte: Adaptado de ANP, 2018 [11].

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) notificou⁵ a descoberta de grandes quantidades de gás de folhelho (não convencional) em terra, com reservas provadas de 460 bilhões de m³ e com produção de 70,7 milhões de m³ por dia. Cerca de 240 blocos para exploração foram leiloados no Brasil pela ANP e atualmente está na décima quinta rodada do leilão com a oferta de 68 blocos para uma lista de 17 empresas. Os blocos possuem reservatórios de hidrocarbonetos na camada pós-sal, mas o verdadeiro interesse das empresas é a possibilidade da exploração na camada do pré-sal, reservatório convencional, dos blocos [14,15].

Estudos recentes, como o projeto “Barnett Urban Project Lifecycle UTA” (Figura 4), realizados no estado do Texas nos EUA pela companhia Carrizo Oil and Gas Inc., avaliam operações de extração/exploração de gás de folhelho em campos montados dentro de cidades (campos urbanos) [16].

⁵ ANP, 2013.

Figura 4. Conjunto de imagens do projeto “Barnett Urban Project Lifecycle UTA”. (a) e (b) Fotografias do campo montado para exploração de “shale gas” pela empresa Carrizo Oil and Gas Inc. (c) Região urbana explorada, vista superior.

Fonte: Adaptado de Tassinari, 2012 [5].

2.3 Extração de hidrocarbonetos e fraturamento hidráulico

A Stanolind Company realizou as técnicas “Oilwell Shooting” em 1860 e “Well Acidizing” e “Pressure-Parting” nos anos 1930. No entanto, a primeira fratura hidráulica foi realizada pela mesma empresa em 1947 realizado por Floyd Farris para estudar o “formation breakdown”⁶, durante a fratura por acidificação (“acidizing”), injeção da água e cimentação, a fim de determinar uma relação entre o desempenho observado no poço e as pressões de tratamento. Assim, um tratamento experimental para estímulo do poço, utilizando então a recém-descoberta técnica, chamada de “HydraFrac”, foi realizado no mesmo ano (Figura 5) no campo Hugoton em Grant County, Kansas, pela empresa

⁶ Evento que ocorre quando a pressão do poço é de tal magnitude que a formação exposta não suporta a pressão aplicada.

Stanolind. Foi utilizado cerca de 3.785 L de “Napalm” em um poço de aproximadamente 731 m de profundidade [17]. O procedimento foi bem-sucedido, porém a Halliburton Company (HOWCO - Halliburton Oil Well Cementing Co.) patenteou este procedimento em 1949 (Projeto 68-D-9).

Figura 5. Primeiro teste de fraturamento hidráulico (“HydraFrac”) conduzido pela empresa Amoco, 1947, com algumas indicações das instalações.

Fonte: Adaptado de Smith e Montgomery, 2015 [17].

A técnica de fraturamento hidráulico é uma das formas mais eficazes de extração de petróleo e gás de reservatórios não convencionais, onde os hidrocarbonetos são aprisionados nas rochas metamórficas e essa técnica consiste na realização da perfuração horizontal, proteção do poço (revestimento e cimentação), explosão interna (“gunner”), aplicação de fluido de fraturamento de alta pressão (FF), remoção de pressão e coleta de hidrocarbonetos [17–20]. O processo pode ser resumido da seguinte forma: I - Estimativa das tensões e a pressão; II - Determinação do “FCD” (condutividade de fratura adimensional) e o FOI (“Folds of Increase”); III - Estimativa da geometria da fratura: módulo de a-Young e b-“Sand/Shale” ($\Delta\sigma$); Perda de líquido IV – Determinação do coeficiente “C” e perda de “surto”; V – Determinação da viscosidade aparente da seleção do fluido (cps); VI - Calibração do modelo: teste de injeção de fratura a-“Stress-diagnostic” (DFIT) e perda de fluido e b-eficiência-“minifrac”; VII - Variação de histórico de pressão e VIII – Determinação da economia-refinamento de emprego: retorno de investimento descontado (DROI), valor presente líquido (NPV), penetração de fratura (xf), taxa de injeção (Q), concentração de propante (“PPG”), propante, fluido, volume e tipo de propante [17]. Como um exemplo de uma região de extração de “shale gas” nos EUA, onde o reservatório abrange uma grande área, podemos observar por meio da Figura 6 uma fotografia da vista

superior dessa região [7], onde os pontos claros são os campos de extração por meio da técnica de fraturamento hidráulico.

Figura 6. Fotografia tirada de um ponto superior de uma região de exploração de gás de folhelho nos EUA. Adaptado de [7].

Fonte: Adaptado de Valle, 2013 [7].

Reservatórios não convencionais de óleo/gás são os principais alvos para a utilização da técnica de fraturamento hidráulico. Essa técnica pode melhorar o nível de produção de poços de petróleo e de gás ao longo do processo de produção ou para produzir em camadas de baixa permeabilidade. Para diminuir os efeitos sobre a produção, o fraturamento hidráulico pode estender o alcance do poço para além da área de dano convencional (Figura 7). O aumento de produção pode ser determinado por meio da capacidade da fratura para alterar o regime de escoamento e a distância que a fratura atinge dentro do reservatório [21]. Neto [22] realizou uma simulação computacional da técnica de fraturamento hidráulico, variando o tipo de propante utilizado, onde foi possível obter dados de quantidade de propante a ser utilizado e as suas propriedades para o tipo de reservatório simulado.

Figura 7. Esquema do fraturamento hidráulico e a porcentagem de materiais de fluido.

Fonte: Adaptado de Total S.A., 2015 e Graham, 2014 [23,24].

Operações de fraturamento hidráulico comerciais foram registradas em 17 de março de 1949 realizadas pela empresa Halliburton (HOWCO) em Stephens County, Oklahoma e, em Archer County, Texas [25]. O fluido de fratura do método utilizado, chamado de “HydraFrac” (“HydraFrac material”), era composto de 25/75 de gasolina e de mistura de petróleo natural (“crude blend”), “Napalm” (6 %), areia (“Ottawa sand” - utilizou-se de 100 a 150 libras de areia) e gel de fraturamento hidráulico (“gel breaker”) S-60 [17]. O custo, em média na época para esse fraturamento do ano de 1949, foi de US\$ 900,00 [26].

Normalmente, utiliza-se 90 % de água, 9,5 % de propante (também chamado de areia, para indicar o propante natural, e também conhecido como agente escorante) e 0,5 % de aditivos químicos [27,28]. Os propantes e a mistura de fluidos são os principais componentes dos materiais de fraturamento [21,29]. Esse fluido pode ser petróleo, gel aquoso ou água (normalmente água tratada, conhecida como água fresca) e diversos produtos químicos empregados no fraturamento como ácidos, estabilizantes, inibidor de corrosão, redutor de fricção, surfactantes, agente de ajuste de pH. Esse fluido ajuda na estimulação do reservatório e recuperação dos hidrocarbonetos [27,30,31]. A Tabela 3 apresenta uma relação das substâncias utilizadas no fluido de fraturamento.

Tabela 3. Principais insumos e fluidos empregados no fraturamento hidráulico.

Substância injetada	% (vol.)	Propósito	Produtos utilizados	Observações
Água	90	Fraturar as rochas quando injetada sob pressão	Água de poço, água de lagos de fazenda ou água do solo previamente extraída da camada do próprio reservatório de hidrocarboneto	Volume de água necessária varia de 0,2 a 1,3 milhões de litros por poço
Propante	9,51	Manter as fraturas abertas após a remoção da pressão do fluido	Areia, areia revestida com resina, cerâmicas, bauxita	Últimas tecnologias em propantes incluem cerâmicas de alta resistência e bauxita sinterizada
Ácidos (acidificação, também uma alternativa)	0,123	Dissolver a calcita presente no reservatório	Ácido Clorídrico (HCl), ácido muriático (HCl de baixa pureza) e ácido acético	Nem todos os poços precisam desse tratamento, pois nem todos os reservatórios possuem calcita (carbonatos)
Agente gelificante ou estabilizadores de argila	0,056	Aumentar a viscosidade do fluido para permitir que mais propantes sejam carregados para dentro das fraturas, maior alcance	Goma arábica, amido, derivados de celulose, cloreto de polidimetil dialilamoníaco ("Claytrol"), cloreto de tetrametilamônio ("Claytreat 3C")	Nem toda a operação de fraturamento hidráulico utiliza um gel; Fraturamento sem gel é chamado "slickwater" (água lisa ou líquido de fratura)
"Crosslinker" - Ligação cruzada	0,007	Aumentar a viscosidade dos agentes gelificantes	Sal de borato, etil-glicol, isopropanol, octaborato dissódico tetrahidratado, ácido bórico, óxido bórico	Existem diferentes "crosslinkers" para diferentes agentes gelificantes
Biocida	0,001	Limitar ou prevenir o crescimento de bactérias que possam danificar o agente gelificante	Glutaraldeído, 2,2-dibromo-2-cianoacetamida (DBNPA), sulfato tetrakis hidroximetil fosfônico (THPS, Magnacide 575), bronopol (2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol), hipoclorito de sódio, tiosulfato de sódio, ácido bórico, soda cáustica	O agente gelificante de polímero natural é um bom alimento para o crescimento de bactérias – os biocidas matam essas bactérias

continua				
Substância injetada	% (vol.)	Propósito	Produtos utilizados	Observações
Solução tampão ("pH buffer")	0,011	Manter o pH do fluido em uma faixa específica	Ácido acético, hidróxido de sódio, carbonato de potássio, carbonato de sódio	Necessário para a estabilização dos polímeros de ligação cruzada ("crosslinkers")
Agente de quebra/quebradores de gel ("breaker")	0,01	Quebrar quimicamente as ligações do gel para reduzir a viscosidade e igualar à viscosidade da água	Peróxidos de hidrogênio, persulfato de sódio, diamônio peroxodissulfato	Necessário se um gel for utilizado
Inibidores de corrosão ("corrosion scale inhibitors")	0,002	Prevenir o depósito de incrustações na tubulação [32]	Resina de babosa, n,n-dimetilformamida, metanol, nonilfenol	Também utilizado como anticongelante automotivo, produtos de limpeza e agente de degelo [32]
Redutores de fricção	0,088	Reduzir a tensão superficial do fluido	Álcool oxialquilado	-
Outros aditivos	-	Espumantes, estabilizadores de gel, estabilizadores de argila, conservantes, surfactantes (0,085%) e eliminador/removedor de oxigênio	Terpenos e terpenoides, óleo de laranja doce, poliacrilamida, álcoois, n,n-dimetilformamida, ácido cítrico, bissulfito de amônio, etileno glicol (0,043%), cloreto de potássio (0,06%)	-
Conclusão				

Fonte: Adaptado de "GDE", 2014 e Suchy, 2012 [33,34]

Para a realização do fraturamento hidráulico, são necessários vários caminhões e equipamentos, assim como grande quantidade em volume de fluido de fraturamento. A Figura 8 apresenta alguns detalhes da estrutura de um campo de extração (2011) de óleo e gás por meio da técnica de fraturamento hidráulico.

Figura 8. Descrição de um campo de extração de hidrocarbonetos por meio da técnica de fraturamento hidráulico, realizado no campo Marcellus na Pensilvânia, EUA.

Fonte: Adaptado de Suchy e Newell, 2012 [34].

A técnica de perfuração comum é a direcional ou de perfuração horizontal. Ela é popular por permitir um maior contato em área do poço com o reservatório, fazendo com que se extraia maior quantidade de hidrocarbonetos [33].

2.4 Questões ambientais

Da mesma forma que na extração de óleo/gás convencional, a extração do gás de folhelho com a utilização da técnica de fraturamento hidráulico pode trazer impactos ambientais, principalmente relacionados com a contaminação do lençol freático por gás e produtos químicos [28,35,36].

Para minimizar o uso de água tratada no fluido de fratura e minimizar os danos nas zonas sensíveis de água (lençol freático) são utilizados fluidos com componentes químicos e "breakers". Os danos de bloqueio de poros podem ser solucionados por meio da utilização de propantes leves [37] ou por meio de fluidos especiais à base de óxido de grafeno (OG) [38]. Alguns estudos [38,39] apontam que o uso de rejeitos da indústria mineral e metalúrgica na produção de propantes pode diminuir o impacto ambiental gerado pela extração de areias destinadas à confecção de propantes.

A reciclagem da água residual (Figura 9) utilizada na técnica de fraturamento hidráulico se torna um desafio, abrindo mais um caminho para estudos e pesquisas a fim de recuperar a água utilizada. Cerca de 265 a 530 bilhões de litros de água são utilizados na perfuração de 35.000 poços por ano [40].

Figura 9. Esquema de reciclagem de água residual da técnica de fraturamento hidráulico da companhia Halliburton.

Depois da extração, a limpeza

Uma pincelada no processo da Halliburton para reciclar a água usada no fraturamento hidráulico.

Fonte: Adaptado de Matthews de "WSJ", 2018 [40].

Segundo nota técnica gerada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos ("US Environmental Protection Agency – EPA" - Agência de Proteção Ambiental dos EUA): "O fraturamento hidráulico não conduz amplamente a contaminação espalhada na água" [41] e não afeta os recursos de água potável, quando realizado de forma adequada. O relatório destaca algumas vulnerabilidades potenciais nos recursos de água potável:

- A retirada de água em locais com baixa disponibilidade de água;
- Fraturamento hidráulico conduzido diretamente em formações que contêm recursos de água potável; cimentação ou revestimento (“case”) do poço inadequados resultando a migração de líquidos e gases pelo solo;
- Tratamento inadequado da água residual (contaminada) e recolocada em recursos de água potável;
- Derrame de fluido de fraturamento e água residual da fratura hidráulica, incluindo refluxo (“flowback”) e água produzida.

Muitos grupos de ambientalistas e moradores pedem o banimento da técnica do fraturamento hidráulico citando os efeitos negativos gerados como problemas respiratórios, abalos sísmicos e a potencial contaminação do lençol freático. Assim, os governos locais, consequentemente, proibiram temporariamente a técnica (moratória - em algumas cidades dos EUA e na Europa) até que análises detalhadas estejam disponíveis [41].

Alguns países baniram a fratura hidráulica (FH) como: Escócia (2015), Alemanha (2014), Irlanda do Norte (2011), França (2012), Bulgária (2012) [42]. Nos EUA, alguns estados e regiões também proíbem o uso desta técnica: “Pittsburgh”/“Pennsylvania” (2010 e 2012); “Philadelphia”; “Broadview Heights”/“Mansfield”/“Oberlin” e “Yellow Springs” em “Ohio” (2012); “Mora County”/“New Mexico” (2014) e “Beverly Hills”/“Hawaii” (2013), “California” (2014) [42]. “New York”/“Denton” (“Texas”) e os estados da “California”/“Colorado” e “Ohio” estão em processo de votação para banir a técnica (2015) [42]. Contudo, nos EUA, a EIA registrou que a produção total de gás excedeu 75 bilhões ft³/d [43].

Na Europa, devido aos abalos sísmicos causados pelo “fracking”, a atividade de FH entrou em moratória e foram anunciadas diversas mudanças fiscais e regulatórias a fim de deixar a produção de folhelho betuminoso mais atrativa, porém a exploração foi finalizada com a anexação da Crimeia à Rússia e o Reino Unido (RU) será forçado a produzir mais energia por meio de seus próprios recursos [43].

Na França, o fraturamento hidráulico está banido desde 2011 e, assim, diversas licenças de exploração foram revogadas. Mas, ainda existem diversos fatores que podem incentivar a produção, como a grande oferta de empregos [43].

Atualmente existem diversas companhias ativas realizando perfurações em solo polonês, mas a exploração de folhelho betuminoso ainda está nas etapas iniciais. O país é muito dependente de carvão na produção de eletricidade, desta forma a produção do folhelho se torna atrativa para a Polônia [43]. A Ucrânia enxerga o gás de folhelho como uma forma de independência energética da Rússia que já cortou os suprimentos diversas vezes por motivos como, por exemplo, falta de pagamentos. Em 2014 o governo fechou um contrato de 10 bilhões de dólares com a Royal Dutch Shell para explorar o folhelho na região leste do país [43].

Como líder nas reservas de gás de folhelho, a China está pronta para explorar seus grandes depósitos. As principais dificuldades para a produção dos recursos chineses estão na localização dos reservatórios (regiões montanhosas) e inexperiência do país com o processo de produção [43]. As companhias Chevron e Bidas (Chinesa), fecharam contrato com a Argentina para a produção de seus reservatórios, investindo US\$ 1,24 bilhões e US\$ 1,5 bilhões, respectivamente. No México, a empresa Pemex já iniciou a produção de folhelho. Recentemente, a Austrália anunciou a descoberta de seu primeiro reservatório de folhelho betuminoso na Bacia Cooper e assim está em fase de análise para iniciar possíveis explorações [43].

O desenvolvimento da extração de gás de folhelho na América do Norte por meio do fraturamento hidráulico continua em crescimento e, assim, é estimado que os EUA futuramente atinjam sua independência energética proveniente de recursos fósseis. No mundo, produtores de petróleo e países com reservas de gás de folhelho têm acompanhado atentamente a evolução deste mercado e seus impactos econômicos e ambientais. De fato, a queda do preço do barril de petróleo pode ser explicada por vários motivos, tais como o fraco crescimento mundial, diminuição do crescimento da China, fortalecimento do dólar, fim do embargo econômico ao Irã, política de expansão da produção pela OPEP, disputa por mercado e também pelo crescimento da produção de gás e óleo de folhelho nos EUA. O gás de folhelho já possui um papel fundamental como combustível, geração de energia elétrica e aquecimento no mundo e, apesar da competição tecnológica para a produção de energia com baixa geração de dióxido de carbono, ele terá papel crescente na

diversificação da matriz energética mundial e na concorrência com o petróleo como fonte de energia barata [40–43].

2.5 Propantes

A palavra “propante” é originária do termo, em inglês, “proppant” onde “prop” é equivalente a palavra “suporte” mais a terminação “ant”, flexionando o termo, ou seja, traduzindo para o português: “aquele que suporta” assim o termo mais utilizado é propante ou agente/partícula escorante ou de sustentação. O propante é utilizado no processo de fraturamento hidráulico na exploração de hidrocarbonetos em reservatórios não convencionais, sendo que a técnica é realizada com a injeção de fluido a alta pressão contendo aditivos⁷. Assim, a injeção dessa mistura de água em aproximadamente 95 %, aditivos (0,5 %) e propante (4,5 %), chamada de fluido de fraturamento, resulta em fraturas na parede do poço que se propagam para o interior do reservatório e para mantê-las abertas, quando a pressão for aliviada, o propante preencherá as fraturas [44].

Na produção de propantes sintéticos existem diversas rotas do processamento para granulação empregadas na indústria cerâmica. Alguns processos de granulação do material são destacados [29]:

- Granulação por agitação: fluidização.
- Granulação por pressão: pelletização/granulação.
- Granulação por “spray”: atomização.

O propante resistente é obtido por meio da sinterização e essa etapa pode ser realizada após a obtenção do material esférico ou simultaneamente à etapa de arredondamento (método da chama) [45].

Normalmente, os propantes são confeccionados pela sinterização da bauxita de alto teor de alumina e caulim. É utilizada a bauxita de alto grau devido a sua alta resistência mecânica, após seu tratamento térmico, um quesito para propantes em grandes

⁷ Propante: em alguns casos a palavra “areia” (“sand”) é utilizada como sinônimo de propante (“proppant”) em decorrência de a areia ter sido um dos primeiros materiais usados como propante.

profundidades onde a tensão de fechamento na região dos hidrocarbonetos pode exceder 8.000 a 10.000 psi [45]. Outras fontes de matéria-prima podem ser utilizadas, como resíduos industriais e minerais, conforme [45] comenta: “*Resíduos industriais e minerais subutilizados de outros processos industriais são um recurso potencial como matéria-prima para a produção de propantes*”. O processo comum é realizado por meio da técnica de granulação [46] onde a matéria-prima processada (um material em pó fino entre 45 a 80 μm de diferentes composições que normalmente pode conter sílica, alumina e ferro) é misturada em um misturador intensivo e a umidade é controlada a fim de obter o material granulado. Após essa etapa o material pode ser classificado e então sinterizado. Ao término da sinterização o material é novamente classificado e o propante é obtido na faixa escolhida que é influenciada nas etapas de granulação e classificação granulométrica. Durante o processo o material pode conter imperfeições, algumas esferas podem ficar imperfeitas e na etapa de classificação granulométrica esse material imperfeito é recolhido e, normalmente, é utilizado como abrasivo. A Figura 10 apresenta um esquema de produção de propantes cerâmicos sintéticos destacando as duas principais etapas que consistem da granulação e sinterização do material. A Figura 10.a. apresenta uma fotografia de um granulador rotativo sem pá interna, que pode ser utilizado para produzir o propante ou para melhorar seu arredondamento e esfericidade. A Figura 10.b. apresenta um misturador intensivo utilizado para produzir o propante compactando as partículas, mantendo uma restrita faixa granulométrica e esse equipamento possui uma pá interna para a desaglomeração e mistura do material. Com o propante formado na etapa de granulação, é realizada a sinterização. A Figura 10.c. apresenta o material sinterizado saindo do forno de sinterização e indo para a etapa de resfriamento.

Figura 10. Fluxograma da rota de produção de propantes cerâmicos sintéticos indicando (a) um granulador rotativo, (b) um granulador/misturador intensivo e (c) resfriador rotativo recebendo o material sinterizado.

Fonte: Adaptado de O'Driscoll, 2015 [47].

A Tabela 4 apresenta a relação de poços nos EUA, o consumo e os tipos de propantes utilizados em cada um deles.

Tabela 4. Relação do uso de propantes em diferentes formações geológicas nos EUA. "RCS: Resin Coated Sand" - Areia Revestida com Resina.

Formação geológica	Profundidade (m)	Tensão (kpsi)	Propante por Estágio (toneladas)	Propantes comuns
Bakken	3.048	6-10	136-227	Ceramic, RCS, Sand; 20/40 mesh (0,84/0,4 mm)
Barnett	2.286	3-4	227-453	RCS, White Sand; 40/70 & 100+ mesh (0,4/0,21 & 0,14+ mm)
Eagle Ford	3.353	7+	136-181	Ceramic, RCS, Sand; 20/40, 30/50, 40/70 mesh (0,84/0,4, 0,59/0,29, 0,4/0,21 mm)
Fayetteville	2.439	2-4	181	RCS, Sand; 40/70 mesh (0,4/0,21 mm)
Haynesville	3.200	9+	91-136	Ceramic, Premium RCS; 30/50, 30/60, 40/70 mesh (0,59/0,29, 0,59/0,25, 0,4/0,21 mm)
Marcellus	2.134	5-7	136-272	Sand, limited RCS & Ceramic; 40/70, 30/50, 100+ mesh (0,4/0,21, 0,59/0,29, 0,14+ mm)

Fonte: Adaptado de "Company filings, Morgan Stanley Equity Research, Oilpro estimates", 2014 [48].

2.5.1 Propriedades dos propantes

O propante deve possuir uma série de propriedades que o caracterizam e assim determinam sua classe. Abaixo são destacadas as principais avaliações empregadas na caracterização das propriedades dos propantes conforme as normas API RP 56 [49], 60 [50], 61⁸ [51], 19C [52], ISO13503-2 [53] e ASTM E11⁹ [54]:

- Classificação granulométrica por peneiras: ASTM E11;
- Formato (esfericidade e arredondamento): ISO 13503-2 §7 [55];
- Densidade: ISO 13503-2 §10;
- Solubilidade ácida: ISO 13503-2 §8;
- Turbidez: ISO 13503-2 §9;
- Resistência ao esmagamento (“crush test”): ISO 13503-2 §11/13503-5;
- Teste de condutividade: API RP 61/19D.

Normalmente, as propriedades típicas dos propantes apresentadas em catálogos comerciais são [49–56]:

- Arredondamento e esfericidade de Krumbein e Sloss (“Krumbein and Sloss Roundness and Sphericity” - ISO 13503-2 §7), que variam de 0,6 a 0,9 classificando a amostra por meio do grau de esfericidade e arredondamento gerado [55]. Nesta análise que consiste na seleção de 20 partículas aleatórias, identificação do grau de arredondamento e esfericidade de cada partícula e obtenção da média aritmética para cada característica (Figura 11);
- Solubilidade em meio ácido (em %) é realizada embebendo a amostra em uma mistura 12:3 (vol:vol, proporção) de HCl e HF a 65,5 °C por 30 minutos, essa técnica é utilizada para confirmar a mineralogia por meio da solubilidade dos elementos presentes. O padrão de solubilidade ácida da norma API RP 19 C para propantes cerâmicos sintéticos é < 7 %;

⁸A norma API RP 56 e 60 engloba todos os itens descritos da norma ISO 13503-2.

⁹A norma ASTM E11 é utilizada como referência para peneiramento nas normas API RP 56 e 60 e ISO 13503-2.

- Turbidez é o teste utilizado para determinar a quantidade de partículas suspensas em água. Esse teste consiste no fracionamento da solução de sulfato de hidrazina, hexametenotetramina em água destilada¹⁰, obtendo-se uma solução padrão (Figura 12) em FTU (“Formazin Turbidity Units”) e espectrofotômetro - normalmente utiliza-se turbidímetro. O padrão ISO e API para turbidez é < 250 FTU (ou NTU - Unidades Nefelométricas de Turbidez);
- Ensaio de resistência ao esmagamento (“crush test”), realizado nas amostras fracionadas (por exemplo, 20/40, 70/100), onde é utilizado um volume calculado de amostra dentro de uma célula de carga. A pressão utilizada, normalmente, varia de 3.000 a 20.000 psi (3 a 20 K). O “crush test” fornece a porcentagem de finos passante na peneira inferior (no caso da fração 20/40, a peneira inferior é a #40) após o ensaio. A porcentagem não deve ultrapassar 10 % de finos gerados para a maioria dos tipos de propantes;
- Densidades: massa, aparente e absoluta (ou densidade de grão ou gravidade específica), todas em g/cm³;
- Gráfico de condutividade fornecendo dados da relação entre condutividade (mD-ft) e tensão (psi) e
- Fração granulométrica [56].

Figura 11. Obtenção do grau de arredondamento e esfericidade.

Fonte: Adaptado de Getty, 2013 [56].

¹⁰ Formazina é uma mistura de solução de 5 g/L de sulfato de hidrazina com 50 g/L de hexametenotetramina.

Figura 12. Ensaio de turbidez medido em FTU.

Fonte: Adaptado de Getty, 2013 [56].

As principais granulometrias dos propantes estão situadas entre “US mesh” 30 equivalentes a 0,589 mm e “US mesh” 50 equivalentes a 0,297 mm. Para seleção são considerados 90 % do material passante pela peneira superior e apenas 1 % pela peneira inferior [56,57].

Normalmente é utilizado um aditivo polimérico (e.g. goma de guar) à base de água (água tratada, para consumo) para o transporte dos propantes e principalmente para a abertura/propagação das fraturas [58]. Existem estudos sobre o uso de água do mar como parte da composição do fluido de fratura [59] e também o uso de propantes em reservatórios geotérmicos [60], exigindo estabilidade química e resistência em meio salino/ácido dos propantes.

A densidade específica aparente (DEA) típica dos propantes está entre 2,65 e 3,56 g/cm³ e a densidade em massa (DM - “bulk”) está entre 1,60 e 2,00 g/cm³. A Tabela 5 apresenta algumas características do tipo e a densidade típica respectiva. A principal diferença entre a DEA e DM é a precisão na aproximação da densidade real do material e a questão do volume ocupado do material em meio líquido e ao ar livre.

Tabela 5. Variação da densidade típica em diferentes tipos de propantes.

Tipo de Propante	DEA (g/cm ³)	DM (g/cm ³)
Areia/Areia revestida com resina	2,65	1,60
Cerâmica leve	2,72	1,62
Cerâmica de densidade intermediária	3,27	1,84
Cerâmica de alta densidade	3,56	2,00

Fonte: Adaptado de Palisch, 2010 e Kullman [61,62].

O agente de sustentação deve ter algumas propriedades que o colocam em uma classe específica. Há muitos propantes que já estão sendo usados no trabalho de fraturamento e vários outros que estão em desenvolvimento. Por exemplo: areia de sílica

(SS), propantes cerâmicos sintéticos (CSP): cerâmicas leves (LWC), cerâmicas intermediárias (IDC), cerâmicas de alta densidade (HDC) e propantes de alta resistência (UHSP). Propantes de resina revestida (RCP), propantes leves (LWP), como esferas de plástico, propante ultraleve (ULWP), como nozes e cascas de sementes [63], liga termoplástica (TPA), plásticos, esferas de vidro oco [64], propante cerâmico avançado [65], propantes de compósito, cerâmica porosa ou substrato de areia de sílica revestida com material particulado [66], propantes de indústria mineral como silicato de magnésio [39,67], lama vermelha [38] e metacaulim/propantes à base de geopolímeros [68,69]. A Tabela 6 apresenta algumas das características dos tipos mais comuns de propantes. Portanto os principais parâmetros utilizados para a caracterização dos propantes são: distribuição do tamanho; forma (esfericidade e arredondamento); densidade; solubilidade em ácido; turbidez; resistência ao esmagamento e condutividade hidráulica [70].

Tabela 6. Resumo das características dos diferentes tipos de propantes.

Propante	Faixa de densidade específica (g/cm³)	Ano do desenvolvimento da tecnologia	Preço estimado (US\$/klb)	Resistência à compressão (kpsi - "K")
Areia	2,5	1947	19 - 58	2 - 4
Propante Cerâmico Sintético	2,5 - 4,0	1983	270 - 900	10 - 20
Areia revestida com resina	2,0 - 2,6	1984	195 - 245	2 - 7
Propante leve e ultraleve	0,8 - 2,5	Sem registro	300 - 500	2 - 10

Fonte: Campos, 2018 [19] e Adaptado de Barreto, 2010 [63].

2.5.2 Tipos de propantes

Alguns tipos de propantes são apresentados destacando suas propriedades e utilizações. Eles podem ser agrupados em três principais categorias (Figura 13): a areia de sílica arredondada, o cascalho e as areias revestidas de resina, materiais cerâmicos sintéticos sinterizados e/ou fundidos [29]. Os materiais mais comumente utilizados são de areia, cerâmica, areia revestida de resina e bauxita sinterizada [71,72]. Ao passar de seis décadas já foram utilizados, como propante, materiais como cascas de sementes, areia de "Brandy" e "Ottawa", vidro, caulim e zircônia fundida [45]. Também se utiliza granalha de aço, alumino-silicatos, zircônia fundida, pellets de plástico, esferas de vidro, pellets de alumínio e cinzas [47].

Figura 13. Pirâmide comparativa dos diferentes tipos de propante em relação a condutividade hidráulica.

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 e Palisch, 2009 [61,73].

*condutividade hidráulica.

Existem diversos tipos de propantes com diferentes características conforme as classificações das normas e essa característica deve ser adequada ao tipo de poço e reservatório a ser hidraulicamente fraturado para que o propante aja corretamente na sustentação das trincas. A Figura 14 apresenta alguns exemplos ilustrativos de propantes sustentando diferentes tipos de rochas, com e sem tensão aplicada. A Figura 15 apresenta um esquema da escolha do material do propante em função da tensão de fechamento da fratura [57].

Figura 14. Relação entre alguns tipos de propantes com alguns tipos de rocha. Onde "grãos de areia" são os propantes de areia sem recobrimento, "propante macio" são propantes sintéticos de baixa resistência mecânica e "propante duro" são propantes sintéticos de alta resistência mecânica.

Rocha Dura	Nenhuma Pressão de Fechamento	Grãos de Areia	Propante Macio	Propante Duro
	Pressão de Fechamento Aplicada	Esmagamento	Deformação	Pouca Fixação
Rocha Branda	Nenhuma Pressão de Fechamento	Grãos de Areia	Propante Macio	Propante Duro
	Pressão de Fechamento Aplicada	Esmagamento e Fixação	Deformação	Muita fixação e Fixação

Fonte: Adaptado, *apud* Lenz, 2011 [57].

Figura 15. Esquema de escolha do tipo de propante em função da tensão de fechamento da fratura no reservatório.

Fonte: Adaptado de Economides, 2000 [74].

As propriedades dos propantes podem variar em uma ampla gama, assim como o seu formato, meio e forma de obtenção, no entanto, o objetivo é sempre o mesmo: melhorar o fluxo de hidrocarbonetos, por exemplo, o propante pode ser em forma de bastonete (Figura 16.a) [75], já comercializado (Schlumberger ©RodPROP e Imerys Propynite®) ou com formato tão diferente quanto o propante de alta resistência e de arraste indicado na Figura 16.b [76].

Figura 16. Propante em forma de bastão (a) e propante de alta resistência (b).

Fonte: Adaptado de Liang, 2016 [72].

Outro exemplo é a interação com o fluido como propantes autossuspensos (Figura 17.a) [77,78] ou como um propante repleto de fibras (Figura 17.b) [79].

Figura 17. Propante autossuspensivo (a) e propante com carga de fibra (b).

Fonte: Adaptado de Mahoney, 2013 e Bivins, 2005 [77,79].

Eles podem ser obtidos *in situ* (Figura 18.a) [80] ou em uma torre de esferoidização em escala de laboratório para produzir esferas vítreas altamente esféricas, lisas e densas (Figura 18.b) [81].

E o empacotamento dos propantes pode ser controlado pelo método de fratura em canal aberto, mantendo o propante na forma de aglomerados individuais [82,83].

Figura 18. Formação *in situ* do propante (a) e método de torre de fusão (b).

Fonte: Adaptado de Chang, 2015 e Hartwich, 2011 [80,81].

No critério para a seleção do propante, as seguintes características devem ser avaliadas [47]:

- Propriedades:
 - Resistência mecânica;
 - Formato;
 - Tamanho;

- Durabilidade.
- Disponibilidade (resistência química):
 - Fonte de abastecimento;
 - Qualidade;
 - Custo.
- Tratamento de fratura:
 - Sistema de fluido necessário;
 - Impacto do tamanho do propante;
 - Relação entre fluidos como o “slickwater”¹¹ e “cross-linked”¹².
- Requisitos de condutividade hidráulica:
 - Condutividade hidráulica desejada;
 - Custo x benefício (conjunto, custo do propante pela recuperação de hidrocarbonetos).

Alguns tipos de propantes são listados a seguir:

2.5.3 Areia de sílica

Comumente conhecida como “Canadian Sand”, “Ottawa Sand”, Jordan, Hickory, Badger, “Brady”, Sílica do Colorado, Arizona, “White”, “Brown” e “Ottawa White”, os propantes de areia de sílica são o tipo de propante mais barato de baixa resistência ao esmagamento. Uma diferença entre os propantes “White Sand” e “Brown Sand” é que a “White Sand” é monocristalina e mais resistente que a “Brown Sand” que é policristalina (Figura 19) [73].

¹¹ Ocorre quando não se utiliza gel na composição do fluido de fraturamento.

¹² Ou “ligação cruzada”, é um aditivo que aumenta a viscosidade dos agentes gelificantes que compõe o fluido de fraturamento.

Figura 19. Imagem dos propantes “White Sand” (a) e “Brown Sand” (b).

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 [73].

Um problema comum deste tipo de propante é a formação de finos provenientes de fraturas dos grãos ocasionados pela compressão (“sanding”¹³). Para evitar esse tipo de problema pode ser realizado o revestimento com resina. A Figura 20 apresenta uma ceramografia do teste de falha realizado com os propantes de areia “Hickory/Brady”, fração 12/20 a 6.000 psi (400 atm) [73]. Observa-se a fragmentação do material gerando, assim, finos que impedem a passagem de óleo/gás, diminuindo a condutividade do sistema.

Figura 20. Ceramografia do teste de falha de propantes de areia.

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 [73].

2.5.4 Propantes revestidos com resina

São utilizados também propantes revestidos com resinas fenólicas parcialmente curadas durante o processo de extração. Esta é utilizada quando se deseja que os propantes recobertos sofram polimerização *in situ* no interior do reservatório, formando um

¹³ Finos provenientes do propante/areia e não do reservatório.

filtro no fundo deste. Existem vários tipos e graus de resina. Qualquer substrato pode ser revestido com resina (areia, cerâmica/bauxita, cascas de sementes etc.) [73]. O material antes frágil, por meio do uso de revestimento de resina (um propante com resina de formaldeído fenólico firmemente ligada à sua superfície, por um grupo silano ou mesmo outro agente de acoplamento superficial) torna-se resistente ao esmagamento e ao ambiente ácido, diminuindo assim o refluxo de material do poço. Porém, o uso desses materiais são limitados a pressões na faixa de 35 a 69 MPa [29]. A Figura 21 apresenta uma seção de teste de falha nos propantes de areia revestido com resina com tensão de 8000 psi (544 atm) [73]. É possível observar que não há fragmentação do material gerando os finos que diminuem a condutividade.

A atuação do propante revestido com resina consiste na injeção do fluido de fratura contendo os propantes, cura da resina (unindo os propantes adjacentes, similar ao processo de sinterização) e, ao ser esmagado devido à tensão, a resina age como uma película que impede a movimentação do fino, impedindo o entupimento do canal de condutividade hidráulica.

Figura 21. Ceramografia de teste de falha de propantes de areia revestidos com resina.

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 [73].

Dois tipos de resinas podem ser utilizados, as resinas curáveis que consolidam o pacote, reduzem o refluxo (“flowback”) do propante e encapsulam os finos dos propantes (como citado anteriormente) e as resinas pré-curadas que também encapsulam os finos e promovem a distribuição da compressão [73]. A Figura 22 apresenta alguns exemplos de propantes revestidos com resina [73].

Figura 22. Exemplos de propantes de areia revestidos com resina (“RCS”) padrão (a) e “premium” (b) e (c).

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 [73].

2.5.5 Propantes cerâmicos sintéticos

Os propantes cerâmicos sintéticos são confeccionados principalmente pela queima, fusão ou sinterização da bauxita (Figura 23) e/ou de argilas cauliníticas [$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$]. A composição mineralógica final, após o processamento do material, é composta pela mistura de mulita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) e coríndon [$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$]. Os propantes também podem ser preparados pela mistura de outros materiais cerâmicos como carbeto de silício (SiC), mistura de ítrio ou céria estabilizada e zircônia cúbica, zircão (ZrSiO_4) [29], também são utilizados caulim, silicato de magnésio (derivados de serpentinita, olivina e dunita), andaluzita, metabasalto, cinzas (cenosferas¹⁴ [84]), argila rica em alumina, cerâmica/vidro nanoestruturados, escória metalúrgica e rejeitos minerais [70]. O propante à base de bauxita é o mais utilizado (Figura 23). Também é importante observar que aumentando o teor de alumina, aumenta-se a resistência à compressão e o custo [70,73]. Alguns exemplos

¹⁴ é uma esfera leve, inerte, oca, composta na sua maior parte de sílica e alumina, formada de ar e gás inerte [84].

de propantes cerâmicos são apresentados na Figura 24. As classificações dos propantes, conforme o teor de alumina, seguem o seguinte esquema [70]:

- Ultra alta resistência:
 - Densidade relativa: 3,9 g/cm³;
 - Teor de alumina: > 98 %;
 - Matriz (matéria-prima do produto): alumina.
- Alta resistência:
 - Densidade relativa: 3,5 g/cm³;
 - Teor de alumina: 80 a 85 %;
 - Matriz (MP): bauxita.
- Resistência intermediária:
 - Densidade relativa: 3,2 g/cm³;
 - Teor de alumina: 70 a 75 %;
 - Matriz (MP): bauxita.
- Baixa resistência:
 - Densidade relativa: 2,7 g/cm³;
 - Teor de alumina: 45 a 50 %;
 - Matriz (MP): caulim.

Alguns aditivos como diatomita (rocha silicosa), dióxido de titânio, cromita, boro, magnetita, magnesita, óxido de manganês e óxidos de terras-raras são utilizados, por exemplo, para a diminuição da temperatura de sinterização da matriz [70].

Figura 23. Imagem do propante cerâmico de bauxita com alta densidade (faixa de 3,56 g/cm³ DEA).

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 [73].

Figura 24. Imagens de propantes cerâmicos de baixa densidade (DEA na faixa de 2,72 g/cm³) (a) e de densidade intermediária (DEA na faixa de 3,27 g/cm³) (b).

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 [73].

Como exemplo das diferenças entre os tipos de propantes cerâmicos a Tabela 7 apresenta uma relação indicando a matéria-prima, densidade e teor de alguns elementos para cada tipo de propante cerâmico.

Com maior resistência ao esmagamento, materiais de cerâmica sinterizada podem ser empregados em ambientes em até 140 MPa, além de apresentar inércia química. Entretanto, apresentam alta densidade fazendo com que seja necessário o uso de fluidos viscosos de carregamento na fratura levando a maiores taxas de bombeamento e o aumento da energia durante o bombeamento (potência de travagem) e, além disso, restringe sua utilização em algumas condições em que outros propantes não são satisfatórios, devido ao seu custo relativamente alto [29].

Tabela 7. Exemplos de alguns tipos de propantes cerâmicos.

Exemplos de tipos de propantes cerâmicos	Propante cerâmico de baixa densidade (CBD)	Propante cerâmico de densidade intermediária (CDI)	Propante cerâmico de alta densidade (CAD)
Matéria-prima	Caulim	Bauxita	Bauxita
Densidade aparente (g/cm ³)	2,71	3,27	3,56
Densidade relativa (g/cm ³)	1,57	1,88	2,00
Alumina (%)	51,0	72,0	82,0
Sílica (%)	45,0	13,0	5,0
Ferro (%)	1,0	10,0	7,0
Dióxido de titânio (%)	2,0	4,0	3,5

Fonte: Adaptado de O'Driscoll, 2015 [70].

A Tabela 8 apresenta as características de propantes cerâmicos de média, média a alta e alta densidade de um determinado fornecedor (os valores podem variar de fabricante para fabricante). A densidade do propante influencia em seu desempenho como a resistência ao esmagamento e o seu alcance ao longo do canal de fratura [85] e ela pode variar entre 1,5 - 3,7 g/cm³ [85–87].

Tabela 8. Características dos propantes cerâmicos de diferentes densidades.

Especificação de tamanho dos propantes	Arredondamento	Esfericidade	Densidade volumétrica (g/cm³)	Densidade aparente (g/cm³)	Turbidez (NTU)	Solubilidade ácida %	Limite de esmagamento a 69 MPa %	Limite de esmagamento a 86 MPa %
propante cerâmico de densidade média								
16/30 1,18 - 0,60 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,7 - 1,9	3,10 - 3,30	< 60	< 7	< 10	< 20
20/40 0,85 - 0,425 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,7 - 1,9	3,10 - 3,30	< 60	< 7	< 6	< 10
30/50 0,80 - 0,30 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,7 - 1,9	3,10 - 3,30	< 60	< 7	< 5	< 9
propante cerâmico de média a alta densidade								
16/30 1,18 - 0,60 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,8 - 2,0	> 3,35	< 60	< 7	< 8	< 15
20/40 0,85 - 0,425 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,8 - 2,0	> 3,35	< 60	< 7	< 5	< 8
30/50 0,80 - 0,30 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,8 - 2,0	> 3,35	< 60	< 7	< 4	< 7
propante cerâmico de média a alta densidade								
16/30 1,18 - 0,60 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,9 - 2,1	> 3,45	< 60	< 6,5	< 10	< 15
20/40 0,85 - 0,425 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,9 - 2,1	> 3,45	< 60	< 6,5	< 6	< 10
30/50 0,80 - 0,30 mm	≥ 0,85	≥ 0,85	1,9 - 2,1	> 3,45	< 60	< 6,5	≤ 5	< 8

Fonte: Adaptado de “KT Refractories”, 2013 [85].

A Figura 25 apresenta o corte de seção de propante cerâmico de densidade intermediária que foi submetido a 8.000 psi (544 atm) [73].

Figura 25. Seção de corte de teste de falha de propantes cerâmicos de densidade intermediária.

Fonte: Adaptado de Kullman, 2011 [73].

2.5.6 Propantes especiais e outros

Novos propantes são desenvolvidos visando o melhor desempenho em sua aplicação como: tempo de vida, resistência em meio ácido/salino e ao esmagamento, condutividade e impacto ambiental. Nesta classe estão os propantes de elevado controle de esfericidade, tamanho uniforme e elevada resistência ao esmagamento de aproximadamente 135 MPa [88].

Um estudo [63] comparativo entre piso cerâmico moído, porcelanato granulado, miçangas vazadas, miçangas maciças e microesferas de vidro foi realizado a fim de comparar o desempenho desses materiais, através das normas API, ISO e ABNT para utilização como propantes. A conclusão do trabalho analisado indica que os materiais adequados para confecção de propantes foram: piso cerâmico moído - alternativa ecológica; porcelanato esferoidizado - aplicação em poços rasos, necessidade de revestimento; microesferas de vidro resinada - propriedades similares ao propante comercial e miçangas maciças - necessidade de revestimento. Enquanto que os materiais não adequados para confecção de propantes foram as miçangas vazadas – frágil e instável em ambiente ácido.

Alguns trabalhos sobre a reciclagem de aparas de vidro, cinzas, escória metalúrgica e rejeitos minerais foram realizados na Universidade do Estado da Pensilvânia (Pennsylvania State University) [45,81,89,90], onde concluíram que é possível produzir propantes cerâmicos a partir de rejeitos, escórias e restos de materiais cerâmicos.

Outro exemplo de propantes especiais é o propante denominado propante “etiquetado” (“tagged”) que apresenta um marcador químico para determinar a fonte de refluxo do propante. Enquanto que os propantes cerâmicos “rastreados/traçados” (“traced”), não radioativos, são utilizados para mapear a extensão das fraturas [72,73].

2.5.7 Propantes sintéticos à base de resíduos minerais

A patente russa RU 2476478 (e sequências) [67] apresenta detalhes da produção de propantes à base de silicato de magnésio contendo fundentes como óxido de titânio, silicato de zircônia e argila. São apresentados detalhes dos ensaios nesta patente.

O desenvolvimento de propantes à base de lama vermelha, resistentes ao meio ácido foi realizada por Tian, *et al.* [38], neste estudo foi realizada uma avaliação com 3 métodos de teste produzidos utilizando lama vermelha, carbonato de bário e plastificante. Foi verificado que a solubilidade ácida das amostras foi menor que 4,5 % - que atende a norma chinesa de petróleo, SY/T5108-2006 - e que a adição de carbonato de bário diminui de maneira eficaz a solubilidade ácida, devido a formação de “celsian-BaAl₂Si₂O₈” monoclinico no processo de sinterização, que protege e previne a corrosão da amostra pelo ácido utilizado.

Resíduos da indústria de asfalto, finos de andesita¹⁵, riolito¹⁶ e basalto¹⁷ pré-fundidos e agregados, foram utilizados em um estudo que foi realizado granulando a mistura e formando um material de alta esfericidade e arredondamento por meio de uma torre de fusão (via chama) de escala laboratorial (Figura 18.b). O material obtido foi uma esfera

¹⁵Andesita - Mineralogia principal: plagioclásio geralmente zonado (labradorita a oligoclásio), hornblenda e biotita. Algumas variedades de andesitos podem conter olivina (olivina andesitos), hiperstênio (hiperstênio andesito) ou augita (piroxênio andesitos). Fonte: Banco de dados – UNESP.

¹⁶Riolito - Mineralogia principal - quartzo, feldspato (alcalino). Fonte: Banco de dados – UNESP.

¹⁷ Basalto - Mineralogia principal - constituída essencialmente por piroxênios (augita ou augita diopsídica, pigeonita, hiperstênio) e plagioclásio (bytownita a labradorita). Pode incluir olivina, quartzo, feldspato potássico, nefelina e vidro. Fonte: Banco de dados – UNESP.

vítrea e lisa que atinge a escala 0,9 (Krumbein-Schloss) para ambos os parâmetros de esfericidade e arredondamento (Figura 18.b) [81].

Um estudo sobre o uso do resíduo, rico em silicato de magnésio como matéria-prima e fundentes, foi realizado avaliando a resistência mecânica, tempo e temperatura de sinterização em amostras cilíndricas de 1 cm x 1 cm. Os testes iniciais mostraram que o uso desses resíduos como propante cerâmico sintético é possível, encaminhando o estudo em uma nova fase de confecção do material granulado e classificado [39].

Para resistir aos ambientes ácidos (fluido de transporte/fraturamento dos propantes e o próprio reservatório), um estudo da adição de carbonato de bário (BaCO_3) e diminuição de óxido de silício (SiO_2) na composição do propante [91] foi realizado visando o aumento da resistência ácida. Também foi constatado que a lama vermelha, proveniente do processo Bayer de extração da alumina por meio do mineral de bauxita, pode ser utilizada para a confecção de propantes de resistência ácida [38].

Outro estudo utilizando resíduos provenientes de diferentes fontes foi realizado visando a confecção de propantes cerâmicos sintéticos com resistência em meio ácido. Nele, foram utilizados: lama vermelha do processo Bayer, resíduo de refratário (contendo alumina) e lama de Weiluo (uma região da província de Guangxi, China) contendo caulim que age como plastificante (como aditivo). Também foram utilizados fluoreto de cálcio (para aumentar o grau de conversão cerâmica) e carbonato de bário (como aditivo). O estudo conclui que com o aumento de teor de alumina ou fluoreto de cálcio não foi melhorada a resistência em meio ácido; adicionando carbonato de bário a resistência ao meio ácido foi satisfatória e, por fim, concluiu-se que é possível fabricar propantes com boa resistência utilizando lama vermelha como matéria-prima [38].

Um estudo [92] do efeito da adição de cromita em propantes à base de bauxita foi realizado onde sua adição forma uma solução sólida de minério de cromo e fases de mulita em forma de bastão que podem atuar como reforço do propante e também a adição de cromita diminui a temperatura de fusão.

Huang, *et al.* [93], apresentaram uma solução para reduzir a migração dos finos gerados, utilizando nanocristais e assim realizando o tratamento dos “pacotes de propante” fixando esses finos, impedindo a sua movimentação dentro da fissura. Uma alternativa já comercializada [93].

O efeito memória do formato é uma propriedade que pode ser explorada em nanoescala. As mudanças no formato podem ser ativadas por alterações na temperatura, umidade ou pH, esse efeito pode ser obtido com a presença de nanopartículas baseadas em aços específicos ou compósitos poliméricos que maximizam a eficiência do fenômeno memória de forma [94].

2.5.8 Novos desenvolvimentos de propantes e nanomateriais

Nanopartículas já são utilizadas com sucesso em fluidos de perfuração nos últimos 50 anos e recentemente todas as outras etapas da cadeia da indústria de petróleo (como exploração, produção primária e assistida, monitoramento, refinamento e distribuição) estão empregando a nanotecnologia para solucionar problemas críticos como a produção em águas ultraprofundas, formações com alta pressão e alta temperatura, principalmente em reservatórios não convencionais [95–97].

A seguir são apresentados alguns tipos de desenvolvimentos envolvendo nanomateriais e nanotecnologias aplicadas à recuperação de óleo e gás.

2.5.9 Nanosensores

Um exemplo de desenvolvimento relacionado à nanotecnologia é o uso de nanotubos de carbono de parede única (“single-walled carbon nanotubes - SWNTs”) tratados com ouro, onde, quando adicionado corrente elétrica e moléculas de 4-amino-TEMPO (tetrametilpiperidina) formam um sensor reutilizável que, na presença de H_2S , essas moléculas TEMPO, se rompem e interrompem o sinal. Esse novo material pode ser utilizado para o estudo das propriedades, composição química e condições do reservatório [98]. O uso de nanopartículas contrastante também foi estudado [99], onde, utilizando ressonância magnética nuclear (RMN) ou outras técnicas de medição, podem localizar as partículas (que podem ser transportadas nos propantes) no reservatório, indicando se o fraturamento hidráulico inicial foi adequado e se será necessário um refraturamento com maior pressão ou extensão [98].

Contrastes e sensores obtidos a partir de nanomateriais ou nanoestruturas como nano-robôs (ainda considerado um sonho nos setores médico e de petróleo) também são

alternativas para o mapeamento do reservatório [97]. Também podem ser adicionados ao fluido de fraturamento ou transportados nos poros dos propantes [99].

Revestimentos especiais de polímeros inteligentes/multifuncionais também são estudados e combinam o aspecto de proteção, formação de rede às funções de sensores ou atuadores, respondendo em estímulos físicos, químicos ou mecânicos por meio de sinais legíveis [100].

2.5.10 Revestimentos e membranas

O uso de filmes finos nanométricos para a proteção anticorrosiva em sondas, sistemas de perfuração, tanques e tubulações [97], utilizados em toda a área de extração de petróleo, também pode ser estendido aos propantes. A aplicação é baseada na nanotecnologia e trará economia aos segmentos citados, devido as propriedades de proteção. É atrativa por diversos fatores como baixo risco em uso/manipulação, alta eficiência e baixa complexidade (facilidade de obtenção) [97].

A utilização de nanotubos de carbono como revestimento também é estudada e estará no mercado em um futuro próximo [101]. Os nanotubos de carbono atuarão como condutores e aquecerão a superfície uniformemente, podendo ser usados em oleodutos para reduzir a formação de hidrato gasoso ou para fundir o gelo nas lâminas das turbinas de vento [101] ou talvez aquecer o óleo dentro do reservatório diminuindo sua viscosidade e aumentando o seu fluxo entre o propante.

Nanopartículas de polissilicone podem alterar a molhabilidade superficial dos poros das rochas do reservatório e, assim, afetar o fluxo da água e do óleo melhorando a injeção da água e a recuperação do óleo [102], essa aplicação poderia se estender aos propantes.

2.5.11 Fluidos especiais

Testes com fluido de fraturamento contendo propante feito de nanossílica [96] foram realizados para investigar os efeitos da resistividade elétrica do fluido de fraturamento que aumenta, com a adição de nanossílica ou diminuí, com o aumento da temperatura. O limite de elasticidade do fluido de fraturamento, aumentado com a adição de nano sílica, usando 1 %, aumentou em 10 % o limite de elasticidade em temperatura ambiente e também,

adicionando 1 % de nano sílica e diminuindo 4 % do conteúdo de areia (propante), diminuiu-se a perda de fluido em 16 % em temperatura ambiente e 18 % a 85 °C.

Outros estudos sobre fluido de fraturamento com nanotecnologia também são investigados como o uso de pós superfinos e partículas nanométricas em mistura com um fluido avançado que geram um aumento significativo na velocidade da perfuração e podem eliminar o dano formado próximo à zona do poço [103] e fluidos inteligentes que melhoram a perfuração por benefícios como a molhabilidade, redução do arrasto avançado e a consolidação do propante [104].

2.5.12 Empresas e a nanotecnologia

A produção de produtos em nanoescala como propantes anticorrosivos, propantes inteligentes e nanotubos já é realizada em escala de toneladas por ano na Bélgica, Alemanha e na Ásia [105].

Existem diversas indústrias de produção de propante localizadas na China, ressaltando a DC Global Oil & Gas Service Co. Ltd., que disponibilizam no mercado propantes reforçados com nanomateriais funcionalizados com polímero termofixo [106].

Outra empresa que utiliza nanotecnologia é a Oxane Materials, iniciada com especialistas da Rice University na cidade de Houston, Texas, EUA. A empresa busca utilizar a nanotecnologia para aprimorar os propantes produzidos como cerâmica nanoestruturada, resistente e leve como propante cerâmico [97]. A empresa Halliburton e outros grandes exploradores de hidrocarbonetos pretendem inserir, o quanto antes, a nanotecnologia em seus produtos. A Halliburton não apresenta qual o tipo de nanotecnologia, porém, destacam os nanossensores (patenteado pela NASA, sem detalhes da referência) que podem monitorar qualidades físicas como umidade, temperatura, pressão e também detectar a presença ou falta de moléculas específicas [107].

2.5.13 Outras nanotecnologias em propantes

Para aumentar o alcance dos propantes dentro da fratura, pesquisadores [105,108] têm estudado o desenvolvimento de propantes de alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) com núcleo oco a fim de garantir a relação de alta esfericidade “versus” baixa densidade.

Materiais controlados eletroliticamente (“MCE - Controlled Electrolytic Materials, CEM”) compostos de magnésio, níquel, alumínio e outros metais que são pós ultrafinos são estudados [109] e possivelmente utilizados como propantes. Formadas as esferas, essas serão mais leves que o alumínio e mais resistentes que o aço (Figura 26). Esses propantes MCE poderão ser programáveis para virarem pó novamente e serem removidos de dentro do reservatório.

Figura 26. Resistência pela densidade de vários materiais.

Fonte: Adaptado de Meehan e Hughes, 2011 [109].

O tratamento criogênico de propantes pode promover melhorias no formato (como na esfericidade), promover uma textura lisa da superfície do propante, reduzir a fricção entre propantes ou partículas de outros materiais que possam ter tratado o propante antes, reduzir projeções proeminentes quando comparado a outros propantes não tratados, inibir a ancoragem de materiais indesejáveis na superfície ou reduzir a produção de finos [110]. O mesmo tratamento também pode se estender no tratamento criogênico de nanomateriais (como NTC) que podem ser utilizados para revestir a superfície do propante a esse

tratamento, além de promover as mesmas características citadas anteriormente também visa o aumento da resistência, melhora as propriedades térmicas e elétricas, reduz a resistência elétrica e melhora a condutividade elétrica dos nanomateriais condutivos [110].

2.5.14 Mercado de propantes

Nos EUA o consumo de propantes para estimulação de poços cresceu de 9 bilhões de kg em 2009 para 76 bilhões de kg em 2017, apenas em 4 anos. A Figura 27 apresenta a evolução do consumo, de cada tipo de propante, dos EUA [111,112].

Figura 27. Gráfico de consumo anual, entre 2004 e 2017, de propantes, separados por tipo, nos EUA.

Fonte: Adaptado de Olmen, 2018 [112].

Nos primeiros experimentos realizados por volta de 1940, foram utilizados cerca de 68 kg de areia [17,113]. Após os primeiros fraturamentos hidráulicos, a quantidade média de areia utilizada foi para 181 kg [17]. Atualmente esse valor aumentou para uma média de 45 mil até 228 milhões de kg (em tratamentos extensos) por reservatório (Figura 28) [17,114].

É possível classificar os propantes em termos de faixas granulométricas em distintas classes, tais como: 20/40, 20/70 etc. Detalhes como a resistência do produto, cor, preço por tonelada e preço por unidade são descritos na Tabela 9 [115].

Figura 28. Histórico do uso de propantes desde a suas primeiras utilizações nos anos 40.

Fonte: Adaptado de Yang, 2012 [116].

Tabela 9. Variedade de propantes comercializados.

Faixa (mesh)	Nome	Localização	Resistência à compressão (kpsi)	Preço/tonelada
20/40	Seed Sand	Millet, TX	6k	US\$ 93/ton
	Packers Frac Sand	Wisconsin	7k	US\$ 77,50/ton
	Sailing Sand	Leste do Texas	8k	US\$ 95-100/ton
40/70	Winter White Sand	Porto, Texas	11k	US\$137,50/ton
	Garnett Sand	Sul	7k	US\$ 70/ton
100	Baker Sand	Wisconsin	11-13k	US\$ 38/ton
	Seine River Sand	Texas	9-13k	US\$ 117/ton

Fonte: Adaptado de Down Hole Trader, 2018 [115].

2.5.15 Principais produtores

O Brasil está entre os produtores primários de propantes cerâmicos, atingindo 4 % da capacidade de produção do mundo [111]. A Figura 29 apresenta a relação dos produtores primários de propante, informando os valores totais da capacidade de produção de propante cerâmico no mundo nos anos de 2012 com 5,2 milhões de toneladas métricas (tm - “mt - metric tons”) e 2013 com 6,8 milhões de tm e uma estimativa para 2017 no total de 10,9 milhões de tm.

Figura 29. Capacidade de produção de propante cerâmico no mundo, produtores primários de 2013.

Fonte: Adaptado de Nicoletopoulos, 2015 [111].

Com a queda do preço do petróleo em 2015, os setores adjacentes também sofreram, como a queda das atividades de perfuração que, consequentemente, causou a queda na demanda de propantes.

Nos EUA, os produtores de propantes estão com excesso de capacidade e como resultado o anúncio de encerramento/inatividade das fábricas da Oxane Materials (anunciado em 23 de Janeiro de 2015, o fechamento da usina Van Buren, AR em novembro de 2014), Saint-Gobain (inatividade da usina em Fort Smith, AR em 21 de Janeiro de 2015), Imerys (inatividade da usina Gemini em Andesonville, GA e redução na produção da usina Wrens, GA) e a Carbo Ceramics (em 10 de março de 2015 adiou as atividades da usina McIntyre indefinidamente) conforme exemplifica a Tabela 10 [117]. Alguns dos principais produtores de propantes do mundo estão listados a seguir:

- Carbo Ceramics (EUA);
- Oxane Materials (EUA);
- Saint-Gobin Proppants (França);
- Mineração Curimbaba (Brasil);
- Hexion (EUA);
- JSC Borovichi Refractories Plant (Rússia);
- Yixing Orient Petroleum Proppant Co. Ltd (China);
- China Gengssheng Minerals Inc. (China);
- Fracsand (EUA);
- Super Silica Sand (EUA);

- Baltic Ceramics (Polônia);
- Fairmount Minerals (EUA).

Tabela 10. Produtores primários de propante cerâmico nos EUA em 2015.

Companhia	Local da usina	Capacidade (mi. kg/ano)	Matéria-prima	Estado/Observações
Carbo Ceramics Inc.	Eufaula, Alabama (AL)	125	Caulim	Ativo
	McIntery, Georgia (GA)	125	Caulim e Bauxita	Inativo
	Toombsboro, GA	453	Caulim	Ativo
	Millen, GA	113	Caulim e Bauxita	Ativo - +250 - fim-2015/2016
	New Iberia	9	Alumina/Caulim	Ativo - KRYPTOSPHERE HD; +250 KRYPTOSPHERE LD, adição em outra planta (metade 2015)
	EUA Carbo total	825		
Imerys Oilfield Solutions	Andersonville, GA	100	Caulim	Inativo
	Wrens, GA	227	Caulim	Ativo (produção reduzida)
	EUA Imerys total	327		
Saint-Gobain Proppants	Fort Smith, Arkansas (AR)	91 (estimado)	Bauxita	Inativo
	Bryant, Saline, AR	150	Bauxita	Ativo
	EUA Saint-Gobain total	241		
	EUA total	1393		

Fonte: Adaptado de “Energy Global”, 2015 [117].

2.6 Caulim tratado termicamente (metacaulim) e alcalinamente ativado (geopolímero)

Conforme citado no item “C” em “1.5.2 Tipos de propantes”, o propante cerâmico sintético é comumente confeccionado pela sinterização da bauxita e/ou de argilas cauliníticas, neste caso o caulim.

O caulim é formado pelo intemperismo químico e mecânico do feldspato em rochas metamórficas e ígneas e pode ser desintegrado ou transportado pelo vento e depositado novamente em outro local. Os depósitos de caulim primário são localizados no local da rocha e normalmente contém grandes quantidades de quartzo e mica, também formados durante o intemperismo. O caulim secundário foi levado do local de intemperismo original, beneficiados naturalmente e depositados em grandes áreas de caulim puro [118]. A estrutura do caulim é formada pelo empilhamento regular de camadas 1:1 (difórmico) em que cada camada consiste de uma folha de tetraedros de SiO_4 e uma folha de octaedros $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ (folha de gibsita), ligadas entre si em uma única camada por meio do oxigênio

comum gerando uma estrutura fortemente polar [119]. Já o metacaulim é formado pelo tratamento térmico a 700 °C do caulim. A transformação térmica do caulim pode ser exemplificada como apresentado na Figura 30.

Figura 30. Equações de transformação térmica do caulim branco.

Fonte: Adaptado de Santos, 1989 e Carneiro, 2003 [119,120].

Outra referência indica a transformação da caulinita para metacaulinita entre 500 e 850 °C, a transformação da metacaulinita para o espinélio entre 900 e 950 °C e, por fim, da mulita estável para cristobalita e também mulita a 1.050 °C [121]. A Figura 31 apresenta a curva de Análise Térmica Diferencial (“Differential Thermal Analysis - DTA”) do caulim.

Figura 31. Análise de DTA do caulim.

Fonte: Adaptado de Santos, 1989 [119].

Para visualizarmos as diferentes transformações do caulim, os difratogramas de raios X (DRX) do caulim branco tratado em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 32. Os picos referentes à caulinita são apresentados na amostra de caulim até a temperatura de 500 °C. Em 1.100 °C podemos examinar o início da formação da mulita [119,122] e a partir de 1.300 °C observamos a formação de cristobalita. É importante lembrar que dependendo da origem da amostra as curvas de Análise Calorimétrica

Diferencial por Varredura (“Differential Scanning Calorimetry – DSC”) e picos de DRX podem variar.

Figura 32. Difratogramas de raios X do caulim branco em diferentes temperaturas.

Fonte: Adaptado de Carneiro, 2003 [120].

O metacaulim é utilizado no concreto como aditivo para aumentar suas resistências mecânica e química. É utilizado como matéria-prima (MP) para geração do “geopolímero”¹⁸ [123], pois é um material muito mais reativo, ao contrário da caulinita (caulim) [124,125].

Em 1974 Davidovits e Legrand [126] realizaram um procedimento para a rápida formação de hidrosodalita (Figura 33) sob pressão e temperatura utilizando uma mistura de 100 partes de argila caulínica e 10 partes de hidróxido de sódio (Na(OH)) sólido dissolvido anteriormente em 10 partes de água. Essa mistura semiseca foi colocada em um molde e então foi comprimido à quente no formato de um azulejo na temperatura de 150 °C com uma pressão de 30 kg/m² (3 MPa). Eles observaram que, após uma hora e meia, os fragmentos estavam extremamente duros.

¹⁸ O nome “geopolímero” é, algumas vezes, utilizado para se referir aos ligantes álcali-ativados [123].

Figura 33. Transformação ultrarrápida (10 - 20 segundos) *in situ* da caulinita em Na-polissialato hidrosodalita, sob pressão e na temperatura de 150 °C.

Fonte: Adaptado de Davidovits, 1989 [127].

De acordo com a proporção de silício e alumínio presente em sua formulação, o geopolímero pode ser classificado (Figura 34.a) como polissialato (proporção 1), polissialatossiloxo (proporção 2) e polissialatodissiloxo (proporção 3). É um material policondensado baseado em aluminossilicatos contendo, desta forma, uma rede de silicatos ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) e aluminatos ($[\text{AlO}_4]^-$) ligadas com cálcio (Ca^{2+}), sódio (Na^+) ou potássio (K^+), compartilhamento de oxigênio e, para o balanceamento de cargas, o aluminato requer cátions tipo Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NH_4^+ (Figura 34.b). Os cátions são necessários para gerar uma estrutura eletricamente neutra para compensar a forte carga negativa que o aluminato gera em contato com o oxigênio [119,124,125,128].

Figura 34. Representação das possíveis formações de rede do polissilicato (a) e exemplo de estrutura de um geopolímero ativado com íons de Na^+ (b).

Fonte: Adaptado de Lot, 2015 [129].

Sua reação de ativação é exotérmica e pode ser dividida em quatro fases, respectivamente [124,130,131]:

- I. Dissolução dos reagentes ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]$);
- II. Transferência dos dissolvidos da superfície do sólido para uma fase de gel ($\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{SiO}(\text{OH})_3]$);
- III. Nucleação;
- IV. Policondensação da fase gel ($\text{SiO}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^-$).

A Figura 35 apresenta um esquema de cada etapa da reação [132] onde observamos a desconstrução da estrutura Si-O-Al por meio da reação com o Na(OH), gerando um componente em processo de polimerização e formando pequenos géis catenulados e finalmente estabilizando, formando o geopolímero.

Figura 35. Esquema das reações que ocorrem no processo de geopolimerização da metacaulinita com Na(OH).

Fonte: Adaptado de Yao, 2015 [132].

A equação de reação pode ser descrita conforme a Equação 1 e a Equação 2 [133]:

Equação 1

(Material)Si-Al

(Geopolímero precursor)

Equação 2

(Geopolímero)

Para a obtenção do geopolímero, alguns processos devem ser cuidadosamente determinados em cada uma das fases de obtenção (ativação, dosagem e cura), principalmente as relações entre os elementos presentes, como, por exemplo, a relação Si/Al [134]. A ativação pode ser realizada com diferentes ativadores onde os mais comuns são: a utilização de KOH (hidróxido de potássio), Na(OH) (hidróxido de sódio) ou Na₂SiO₃ (silicato de sódio). Esse último garante melhor reatividade e consequentemente melhor resistência mecânica [135]. É importante destacar que as principais diferenças entre o geopolímero e a zeólita, ambos aluminossilicatos, é que o geopolímero é amorfo e a zeólita é cristalina e o geopolímero é basicamente sintético, criado com o objetivo de ser aplicado às estruturas desde peças isolantes e resistentes até grandes construções como prédios. Suas aplicações englobam, sem seguir uma cronologia, painéis de madeira, artefatos, isolamento térmico, isolamento acústico, resinas, moldes, reparação de grandes construções, como edifícios, pontes e rodovias [133].

A zeólita pode ser encontrada na natureza possuindo contaminantes em sua estrutura, mas não descartando sua produção em laboratório. Normalmente a zeólita é utilizada como catalisador. A dosagem de cada componente deve ser controlada a fim de concluir corretamente a formação do geopolímero, com as características adequadas. A proporção dos constituintes garante as relações molares adequadas para boa resistência. As razões molares ideais entre os componentes são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11. Razão molar para cada componente de formação do geopolímero.

Componente (reagente)	Razão molar
(Na ₂ O, K ₂ O)/SiO ₂	0,2 - 0,28
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	3,5 - 4,5
H ₂ O/(Na ₂ O, K ₂ O)	15 - 17,5
(Na ₂ O, K ₂ O)/Al ₂ O ₃	0,8 - 1,2

Fonte: Adaptado de Graeff, 2014 e Davidovits, 1989 e 1994 [124,127,136].

Ao colocar as faixas de obtenção do geopolímero, baseando-se na literatura, no diagrama ternário do sistema SiO₂-Na₂O-Al₂O₃, podemos visualizar a região de trabalho desejável, conforme simplificado na Figura 36. Ou seja, a região entre albíta e nefelina é a mais favorável para a obtenção do aluminossilicato álcali-ativado [137].

Figura 36. Imagem do diagrama ternário do sistema $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ indicando as faixas de trabalho onde normalmente é obtido o geopolímero sem cálcio.

Fonte: Adaptado do diagrama de Harbison & Walker, 2005 e das regiões definidas por Pereira, 2017 [137,138].

Por fim a etapa de cura é influenciada pela quantidade de água presente no sistema e, como verificamos na Equação 1. Na geopolimerização, a água liberada é um meio onde permite o transporte dos álcalis, beneficiando a cura e essa água, preferencialmente, deve ser mantida no material [139]. A temperatura e o tempo de cura determinam a resistência mecânica [140] e também as características físicas como dureza superficial, acabamento e presença de poros.

O grau de moagem e tratamento térmico da MP (metacaulim) é importante, pois determina as características do produto final e, assim, tem grande influência na reatividade do produto final na formação do material álcali-ativado sem cálcio (“geopolímero”) [124]. Alguns estudos já evidenciaram a utilização de nanomateriais de carbono, como os

nanotubos de carbono, em matrizes geopoliméricas, e obtiveram um aumento de 40 % [141] a 50 % [124] na resistência mecânica.

2.7 Nanomateriais de carbono

A utilização dos nanomateriais como aditivos do propante de MC é estimulada pelo item “Novos desenvolvimentos de propantes e nanomateriais” e principalmente pela funcionalização do material, bem como o aumento do desempenho das características mecânicas.

A configuração eletrônica de $1s^2 2s^2 2p^2$ permite que os átomos de carbono formem três tipos diferentes de ligação, isto é, ligações simples, duplas e triplas. Essa versatilidade de carbono para se ligar a outros átomos é baseada no fato de que o carbono pode hibridizar seus orbitais atômicos 2s e 2p de três maneiras diferentes: sp^3 (para ligação simples, tetraédrica), sp^2 (para dupla ligação, trigonal planar) e sp (para tripla ligação, linear) (Figura 37). A Figura 38 apresenta oito tipos de alótropos do carbono, destacando a Figura 38.b, o grafite, onde suas camadas isoladas formam uma camada de grafeno.

Figura 37. Estado de hibridização de materiais com carbono.

Fonte: Adaptado de Fim, 2012 [142].

Figura 38. Oito alótropos de carbono: (a) diamante, (b) grafite, (c) “lonsdaleite”, (d) “buckminsterfuller” C_{60} , (e) C_{540} , “fullerite” (f) C_{70} , (g) carbono amorfo e (h) nanotubo de carbono de parede simples.

Fonte: Adaptado de Michael Ströck, 2006.

2.7.1 Nanotubo de carbono

Nanotubos de carbono (NTC - “CNTs”) foram redescobertos em 1991, logo após a bem-sucedida síntese laboratorial de fulerenos. Desde aquela época, tem havido uma intensa atividade de pesquisa, não apenas por causa de suas fascinantes características estruturais e propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas, mas também por causa de suas possíveis aplicações tecnológicas.

A história da descoberta da NTC está intimamente ligada à da divulgação e investigação de fulerenos. Em 1985, uma confluência de eventos levou a um experimento inesperado e não planejado com um novo tipo de microscópio, resultando na descoberta de uma nova molécula feita exclusivamente de carbono. Mais tarde, Iijima (1991) [143] observou em 1991 que nanotubos de grafite foram depositados no eletrodo negativo durante o arco de grafite de corrente contínua para a preparação de fulerenos. Esses nanotubos são cilindros gráfiticos concêntricos fechados em cada extremidade devido à presença de anéis de cinco membros.

Os nanotubos podem ser de parede múltipla (NTCPM - “multiwalled carbon nanotube” - “MWCNT”), com um tubo central de diâmetro nanométrico rodeado por camadas grafíticas separadas por cerca de 0,34 nm, enquanto os nanotubos de parede única (NTCPU - “single-walled nanotubes – SWNTs”) são constituídos por apenas uma camada grafítica. Um NTCPU pode ser visualizado cortando C_{60} ao longo do centro e separando as tampas hemisféricas de coranuleno por um cilindro de grafite do mesmo diâmetro. Os NTCs são a única forma de carbono com ligação prolongada e ainda sem ligações pendentes. Como os NTCs são derivados de fulerenos, eles foram referidos como fulerenos tubulares ou “buckytubes” [144–146].

O método para a produção de nanotubos, descrito por Iijima em 1991, produziu rendimentos relativamente baixos, dificultando pesquisas adicionais sobre sua estrutura e propriedades. Um avanço significativo ocorreu em julho de 1992, quando Thomas Ebbesen e Pulickel Ajayan, trabalhando no mesmo laboratório japonês de Iijima, descreveram um método para produzir quantidades grama de nanotubos (Ebbesen e Ajayan, 1992) [147]. As sínteses foram conduzidas em fluxo de hélio na faixa de 2 a 3 atm, pressão consideravelmente superior à do gás utilizado na produção de fulereno. Uma corrente de 60–100 A em uma potencial queda de cerca de 25 V fornece altos rendimentos de NTCs [144–146].

Os NTCPMs sintetizados têm comprimentos da ordem de 10 μm e diâmetros na faixa de 5 a 30 nm. Os nanotubos são normalmente unidos por fortes interações de van der Waals. Os NTCPMs produzidos por descarga de arco são muito retos, indicativos de sua alta cristalinidade. Para materiais nascidos, há poucos defeitos, como pentágonos ou heptágonos existentes nas paredes laterais dos nanotubos. Mais uma vez, essa foi uma descoberta fortuita: Ebbesen e Ajayan estavam tentando fabricar derivados de fulereno quando descobriram que aumentar a pressão do hélio na câmara de evaporação do arco melhorou drasticamente o rendimento dos nanotubos na fuligem catódica. Na descarga do arco, os átomos de carbono são evaporados pelo plasma de gás hélio inflamado por altas correntes passadas através do anodo de carbono e cátodo opostos [144–146].

Os NTCs podem ser obtidos controlando as condições de crescimento, tais como a pressão do gás inerte na câmara de descarga e a corrente de arco. Os NTCs também foram produzidos por jatos de plasma (Hatta e Murata, 1994) *apud* [144] e em grandes quantidades [148], otimizando o processo de síntese empregando um arco elétrico gerado

entre um anodo de grafite e um eletrodo de cobre resfriado [148]. O produto desses processos é uma mistura de NTCs com diferentes porcentagens de carbono amorfo e fulereno. Os tubos assim produzidos são retos e mostram uma pequena quantidade de defeitos estruturais. A técnica de ablação por laser (Figura 13.2) é capaz de produzir NTCs com o mais alto grau de pureza. O método utilizava pulsos intensos de laser para remover um alvo de carbono contendo uma porcentagem de níquel e/ou cobalto. O alvo foi colocado num forno tubular aquecido a 1200 °C. Durante a ablação a laser, um fluxo de gás inerte foi passado através da câmara de crescimento para transportar os nanotubos crescidos a jusante para serem coletados em um dedo frio. Em contraste com o método do arco, a vaporização direta permite um controle muito maior sobre as condições de crescimento, permite a operação contínua e produz nanotubos com maior rendimento e melhor qualidade [142–146,149–153].

Depois disso, quantidades em massa de NTCs (Figura 39) foram produzidas pelo método de deposição de vapor químico (DVQ – “chemical vapor deposition” - “CVD”) [154–157]. A disponibilidade de nanotubos a granel deu um enorme impulso ao ritmo da pesquisa em todo o mundo. O “CVD” é agora o método padrão para a produção de NTC [144].

Figura 39. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos (a) NTCs produzidos pelo método “CVD”, (b) MET de alta resolução da ponta de um NTC de parede dupla e (c) microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma “floresta” de NTC em uma base de silício.

Fonte: Adaptado de Sattler, 2016.

Os NTCs revolucionaram a nanotecnologia com as suas propriedades. Eles possuem alta resistência mecânica (módulo de elasticidade variam de 1 - 1,03 TPa - próximo ao módulo de elasticidade do diamante que é 1,06 TPa), baixa densidade em relação aos metais, característica semicondutora ou supercondutora e alta condutividade térmica (na direção do eixo do tubo - 3.000 W/mK [158]) [142,151,153,159]. As propriedades ópticas do NTCPU estão relacionadas à sua natureza “quasi 1D”. Estudos teóricos revelaram que a atividade óptica dos nanotubos quirais desaparece se os nanotubos se tornam maiores; portanto, espera-se que outras propriedades físicas também sejam influenciadas por esses parâmetros. O uso da atividade óptica pode resultar em dispositivos ópticos nos quais os NTCs desempenham um papel importante [160]. A reatividade química de um NTC é, em comparação com uma folha de grafeno, aumentada como resultado direto da curvatura da superfície do NTC. Essa curvatura causa a mistura dos orbitais π e σ , o que leva à hibridação entre os orbitais. O grau de hibridação aumenta quando o diâmetro de um

NTCPU diminui. Portanto, a reatividade do NTC está diretamente relacionada ao desajuste orbital π causado por uma curvatura aumentada. Portanto, uma distinção deve ser feita entre a parede lateral e as extremidades de um nanotubo. Pela mesma razão, um menor diâmetro de nanotubo resulta em maior reatividade. A modificação química covalente de paredes laterais ou tampas finais demonstrou ser possível. Por exemplo, a solubilidade de NTCs em diferentes solventes pode ser controlada desta maneira. No entanto, a ligação covalente de espécies moleculares a átomos de carbono totalmente ligados a sp^2 nas paredes laterais dos nanotubos revela-se difícil. Portanto, os nanotubos podem ser considerados geralmente quimicamente inertes [144,161].

Diversas aplicações estão em desenvolvimento desde vacinas, carregamento de fármacos e terapia gênica, elevadores espaciais (projeto da NASA) [151], nanomotores (diversas aplicações) [162] até propantes revestidos com NTC [98].

2.7.2 Negro de fumo (NF)

A utilização e produção do negro de fumo (NF - “carbon black”) como tinta (“lampblack”), data milhares de anos a.C. Com a Revolução Industrial o uso e produção, incluindo diferentes métodos de produção, do NF aumentou drasticamente, principalmente com a indústria automotiva impulsionada por Henry Ford *apud* [163].

Sua produção é gerada pela decomposição térmica controlada de várias substâncias orgânicas gerando um produto com concentração acima de 90% do elemento do carbono e propriedades físicas bem estabelecidas. Sua aplicação é diversificada e utilizado principalmente como agente de reforço do látex (pneus, borrachas, mangueiras) e em materiais poliméricos protegendo-o contra radiação UV e aumentando a sua resistência mecânica. Além disso, o NF apresenta propriedades elétricas e eletroquímicas utilizadas para produção de baterias secas. Por fim, o NF ainda é utilizado como pigmento para fabricação de tintas, principalmente para tinta de impressora [163].

O agregado do NF pode ser classificado em quatro tipos conforme a Figura 40 simplifica.

Figura 40. Classificação dos agregados do NF conforme a sua produção.

Fonte: Adaptado de Junior, 2006 [163].

E de acordo com o processo de produção adotado, pode-se classificar o NF em cinco categorias [163]:

- I. “Lampblack” - negro de fumo de lamparina;
- II. “Channel black” - negro de fumo de canal;
- III. “Thermal black” - negro de fumo térmico;
- IV. “Acetylene black” - negro de fumo de acetileno;
- V. “Furnace black” - negro de fumo de fornalha.

2.7.3 Grafeno

O grafeno é um cristal bidimensional (2D, Figura 41) e atômicamente fino, consiste de uma única camada de carbono compactada em uma rede hexagonal com uma distância C-C de 0,142 nm. Camadas de grafeno empilhadas em cima umas das outras formam grafite e possuem um espaçamento interplanar de 0.335 nm (Figura 42). A conjugação π de longo alcance no grafeno produz extraordinárias propriedades térmicas, mecânicas e elétricas [144]. Embora os NTC de zero-dimensional (0D) fulereno (C_{60}) e unidimensional (1D) tenham sido descobertos desde várias décadas, o grafeno de materiais 2D foi descoberto apenas recentemente. Esta descoberta é atribuída ao grupo de Geim e Novoselovo da Universidade de Manchester; o famoso trabalho de fita ScotchTM publicado na Science em 2004 foi considerado um marco para o cristal 2D. Geim, Novoselovo e sua equipe foram premiados com Prêmio Nobel de Física 2010 por conta de seus estudos com a folha de grafeno [164]. Porém, a previsão teórica da estrutura eletrônica única e a relação de dispersão linear do grafeno foi realizada em 1947 por P.R. Wallace. Em 1956, J.W. McClure

formulou a equação de onda para excitações e G.W. Semenoff, D.P. DiVincenzo e E.J. Mele compararam a equação com a equação de Dirac em 1984. Já o crescimento e identificação do grafeno na superfície da platina foi realizado por John May em 1969, e Jack Blakely e colaboradores investigaram sistematicamente a formação da camada de carbono em metais (Ni, Pt, Pd, Co e Fe) a partir da deposição química de vapor (“CVD”). A observação de material grafítico em forma de folha durante a descarga do arco pode ser datada dos anos 90. Em 1992, Ebbesen *et al.* relataram que algum material grafítico semelhante a uma folha foi formado quando eles prepararam NTPM por descarga de arco de hélio a baixa pressão [165].

Figura 41. Ilustração de uma camada de grafeno.

Fonte: Adaptado de Sattler, 2016.

Figura 42. Grafeno e suas nanoestruturas. Duas membranas de grafeno com ordem de empilhamento de Bernal formam grafeno de dupla camada. São mostradas nanofitas unidimensionais com bordas de poltrona e zigzague conceitualmente extraídas do grafeno 2D.

Fonte: Sattler, 2016.

O grafeno é o material do século 21 e há grandes expectativas quanto às suas possíveis aplicações. Um sistema claro e consistente que descreve os vários derivados do grafeno promove um vocabulário preciso para a família de materiais à base de grafeno. Esse será um pré-requisito, por exemplo, para entender as relações estrutura-atividade no contexto da saúde e segurança humanas e para evitar generalizações sobre as capacidades e limitações dos materiais baseados em grafeno. Dentro do projeto da União Europeia, o “GRAPHENE Flagship”, três descritores físico-químicos específicos para o grafeno foram definidos para auxiliar na classificação de materiais à base de grafeno. O modelo de nomenclatura considera o número de camadas de grafeno, o tamanho médio lateral e a razão atômica carbono-oxigênio (C/O) como as três propriedades fundamentais que cobrem o maior conjunto de materiais de grafeno encontrados na prática e que são o assunto de testes biológicos e de preocupação em biossegurança (Figura 43). As duas características morfológicas são incluídas porque os materiais a base de grafeno (MBGs - “graphene-based materials – GBMs”) consistem não apenas em grafenos de camada única,

mas também em grafenos de camada dupla (isto é, 2–10 camadas), óxido de grafeno (“OG”, normalmente uma única camada), óxido de grafeno reduzido (“rOG”; normalmente camada única), nanofolhas de grafeno, grafite ultrafina (ou seja, mais de 10 folhas de grafeno, mas abaixo de 100 nm de espessura), fitas de grafeno, e pontos de grafeno (“dots”). Além disso, tem sido enfatizado recentemente que pouco se sabe sobre as possíveis diferenças no comportamento biológico dos tipos de grafeno com números de camadas diferentes e tamanhos laterais e esses tópicos merecem uma análise completa [166].

Figura 43. Gráfico de classificação para a categorização de diferentes tipos de grafeno de acordo com três propriedades fundamentais do MBG: número de camadas de grafeno, dimensão lateral média e relação carbono/oxigênio atômico. Os diferentes materiais desenhados nos seis cantos da caixa representam os casos ideais de acordo com as dimensões laterais e o número de camadas relatadas na literatura. Os valores dos três eixos estão relacionados aos MBGs em nanoescala.

Fonte: Adaptado de Wick, P., *et al*, 2014.

Em 1997, Y. Ando, X. Zhao e colaboradores observaram folhas de grafite semelhantes a pétalas, que estavam essencialmente empilhadas com grafeno, depositadas na superfície do catodo pela descarga do arco de hidrogênio. O número de camadas de grafeno é de

dois ou três para os casos mais finos com base na observação em micrografias “HRTEM”¹⁹. Em 2002, Wu *et al.* sintetizou “nanoparedes de carbono”, uma estrutura semelhante com folhas de grafite semelhante a uma pétala, por um método de deposição de vapor químico com plasma de micro-ondas (“PECVD”) [165].

“Fichas” de grafite e nanopartículas de OG são mostradas na Figura 44, respectivamente. As imagens com maior ampliação (Figura 44.a) evidenciam a perda da estrutura de pequenas “placas” de grafite original para flocos transparentes e finos OG.

Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do (a) grafite (b) e do óxido de grafeno, OG.

Fonte: Klaus, Carbon Nanomaterials Sourcebook, 2012.

A fabricação de grafeno de alta qualidade sem defeitos em grandes áreas, o que é crítico para dispositivos nanoeletrônicos, ainda é um grande desafio. Certamente, o estabelecimento de abordagens controláveis para aplicações específicas é a pré-condição para a aplicação real. Vários métodos foram desenvolvidos e novos métodos de fabricação ainda estão surgindo.

A seguir, são listados alguns dos principais métodos de obtenção do grafeno [144,165]:

¹⁹ “HRTEM”: “High Resolution Transmission Electronic Microscopy”.

- Esfoliação mecânica que envolve os métodos de nanomanipulação, fita Scotch® e moinho de bolas;
- Esfoliação ultrassônica;
- Esfoliação do óxido de grafite;
- Grafeno epitaxial de carboneto de silício;
- Dispersão do grafite;
- Deposição de vapor químico (“Chemical Vapor Deposition – CVD”);
- Grafeno derivado quimicamente (“Chemically Derived Graphene – CDG”) a partir do óxido de grafeno (OG) que engloba os métodos de expansões térmicas, esfoliação assistida por irradiação por micro-ondas, esfoliação assistida por plasma, redução fototérmica, redução química do OG e agentes de redução verde e
- Nanofitas de grafeno obtidas por meio do método “CVD” direto, nanocorte, descompactação de NTCs e síntese orgânica total.

O óxido de grafeno foi estudado por Hummers e sua equipe em 1958 (esfoliação química) e por Boehm e sua equipe em 1962 (aquecimento e redução do óxido de grafite, acreditando que eram termodinamicamente instáveis) [150]. Senatore *et al.* (2013) prepararam nanofolhas de OG por meio do método de Hummers modificado (Hummers e Offeman 1958). A oxidação das partículas de grafite foi obtida da “Lonza” (grafite) para óxido grafítico realizado com uma mistura livre de água de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sódio e permanganato de potássio. Este processo requer menos de 2 h para conclusão em temperaturas abaixo de 45 °C. Com o auxílio de mais passos de sonificação, as camadas de grafite oxidadas foram esfoliadas umas das outras. Em seguida, adicionou-se 30% de H₂O₂ à suspensão para eliminar o excesso de MnO₄. Os produtos desejados foram lavados com água desionizada. As restantes impurezas de sal foram eliminadas com aniões resinosos e permutadores de catiões. A forma seca do óxido grafítico foi obtida por centrifugação, seguida de desidratação a 40 °C [144,146].

Li *et al.* (2012), também produziu o OG seguindo o método Hummers. Resumidamente, flocos de grafite e KMnO_4 foram gradualmente adicionados à mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ concentrado e depois aquecidos a $50\text{ }^\circ\text{C}$, seguindo-se agitação durante 12 h. A mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente e vertida em água deionizada fria ($0\text{ }^\circ\text{C}$). Em seguida, 30% de H_2O_2 foi adicionado lentamente à mistura, até a solução ficar amarela brilhante. A mistura amarela brilhante resultante foi centrifugada e lavada com água deionizada e HCl a 30% durante várias vezes, até o pH da mistura ser neutro. Por fim, a pasta OG foi purificada por diálise durante uma semana e depois seca numa estufa de vácuo a $60\text{ }^\circ\text{C}$. A borracha OG-nitrílica composta (OG/borracha nitrílica ["NBR"]) foi primeiro cortada em fragmentos e dissolvida em um frasco com 400 mL de acetona a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por meio de vigorosa agitação. Simultaneamente, a quantidade necessária de OG foi dispersa em dimetilformamida (DMF) por ultrassom. Em seguida, a suspensão de OG/DMF foi gradualmente vertida na solução de borracha e foi agitada durante 12 h. A água deionizada foi adicionada para coagular borracha e OG para produzir os nanocompósitos OG/NBR. Os nanocompósitos foram secos em estufa de vácuo a $80\text{ }^\circ\text{C}$ até que seu peso permanecesse inalterado e misturado com os agentes de cura [144].

Uma lâmina (ou folha) de grafeno é formada por carbonos hibridizados sp^2 ligados covalentemente, hexagonal [142]. Possui módulo de Young de $1,0 \pm 0,1\text{ TPa}$, resistência a tração de $130 \pm 10\text{ GPa}$, deformação de 0,25 [167], condutividade térmica de $5.300 \pm 0.48\text{ W/mK}$ [158] e condutividade elétrica de 10^3 S/cm [168].

O grafeno é notavelmente forte por sua espessura atômica e conduz calor e eletricidade com grande eficiência. O movimento de elétrons no grafeno é essencialmente governado pela equação relativística de Dirac. Os portadores de carga no grafeno se comportam como partículas relativísticas com massa de repouso nula e possuem uma "velocidade de luz" efetiva de $\sim 10^6\text{ m s}^{-1}$. Para uma folha de grafeno perfeita livre de impurezas e desordem, o nível de Fermi fica no chamado ponto Dirac, onde a densidade dos estados eletrônicos desaparece. Ao contrário do sistema de elétrons bidimensional (2D) em semicondutores convencionais, onde os portadores de carga se tornam imóveis em baixas densidades, a mobilidade do portador no grafeno pode permanecer muito alta, mesmo com a densidade de estados no ponto Dirac [144].

Testes mostraram que a mobilidade eletrônica do grafeno é muito alta, com resultados relatados anteriormente acima de $15.000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ e teoricamente limites potenciais de

$200.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (limitados pelo espalhamento de fótons acústicos do grafeno). Comparado com um semicondutor ou isolador, o “gap” (espaço) de energia no grafeno é infinitesimal o suficiente para que os elétrons se movam livremente e muito rapidamente. Diz-se que os elétrons de grafeno agem muito como fótons em sua mobilidade devido à falta de massa. Estes portadores de carga são capazes de viajar distâncias submicrométricas sem espalhamento, um fenômeno conhecido como transporte balístico. No entanto, a qualidade do grafeno e a do substrato usado são os fatores limitantes. Com o dióxido de silício como substrato, por exemplo, a mobilidade é potencialmente limitada a $40.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [144]. O grafeno tem a capacidade de absorver uma grande faixa da luz branca, cerca de 2,3 %. Isso ocorre porque seus elétrons atuam como portadores de carga sem massa com mobilidade muito alta. Adicionando outra camada de grafeno aumenta a quantidade de luz branca absorvida por aproximadamente o mesmo valor (2,3%). Devido a estas características impressionantes, observou-se que, uma vez que a intensidade óptica atinge um certo limiar (conhecida como fluência de saturação), a absorção saturável ocorre (luz de intensidade muito alta causa uma redução na absorção). Esta é uma característica importante no que diz respeito ao bloqueio de modo de lasers de fibra.

Em relação as características mecânicas, foi descoberto experimentalmente que o grafeno mostra tanto comportamento elástico não linear quanto fratura frágil. De acordo com os experimentos, o grafeno é caracterizado pelo módulo de Young de $E = 1,0 \text{ TPa}$, que é extremamente grande e próximo do que especifica os NTCs. A fratura frágil do grafeno ocorre com uma tensão crítica igual à sua força intrínseca de $\sigma_{\text{int}} = 130 \text{ GPa}$. Esses valores de E e σ_{int} são extremamente grandes e tornam o grafeno muito atraente para aplicações estruturais e outras. Ao mesmo tempo, o grafeno pode ser facilmente dobrado. As características cristalográficas do crescimento de fendas nas monocamadas do grafeno experimentalmente revelaram que as rachaduras ou rasgos são gerados e crescem em membranas em camadas suspensas sob inevitável tensão mecânica aplicada durante o processamento. A presença de defeitos no grafeno é capaz de influenciar significativamente em sua deformação plástica e fratura. Defeitos típicos observados experimentalmente em grafeno são vãos, defeitos de Stone-Wales, deslocamento e limites de grãos compostos por deslocamentos [144]. O grafeno tem uma força de ruptura de 42 N/m . O aço tem uma resistência à ruptura na faixa de $250 - 1200 \text{ MPa} = 0,25 - 1,2 \times 10^9 \text{ N/m}^2$. Para um filme de aço hipotético da mesma espessura do grafeno, isso daria uma resistência à quebra em

2D de 0,084 a 0,40 N/m [144]. Assim, o grafeno é mais de 100 vezes mais forte que o aço mais forte.

A condutividade térmica do grafeno é dominada por fônons e foi medida como sendo aproximadamente $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. O cobre à temperatura ambiente tem uma condutividade térmica de $401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Assim, o grafeno conduz calor 10 vezes melhor que o cobre [144].

As propriedades excepcionais do grafeno movimentam estudos e aplicações na criação de novos materiais avançados nas áreas da eletrônica, automotiva, mecânica, aeroespacial e também para a aplicação em supercapacitores, células solares, células solares sensibilizadas por corante, dispositivos de memória, transistores, biossensores, distribuidores de drogas, telas de “display”, baterias de íon-lítio, ultra capacitores, armazenagem de hidrogênio, células de combustível, eletrodos, transistores, sensores, membranas, revestimentos entre outros [144,150]. De fato, muito trabalho já foi feito [169–171], mostrando que o grafeno e OG são reforços potencialmente eficazes [172–174].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é abordado todo o procedimento realizado para a obtenção e caracterização das amostras partindo da escolha da matéria-prima (MP) até as análises finais. Iniciando com os detalhes das MPs para cada conjunto de amostra, reagentes, aditivos, equipamentos e normas utilizadas que estão descritas na seção Materiais. Na seção Métodos são detalhados todos os procedimentos e rotas de processamento desenvolvidos para a produção, tratamento, avaliação e caracterização das amostras produzidas.

3.1 *Materiais*

Para a escolha da MP foi considerada, primeiramente, a condição para a formação do material álcali-ativado com e sem cálcio e suas frações molares entre os componentes por meio da revisão bibliográfica, do diagrama ternário e por meio das análises térmicas diferenciais (“DTA”).

Neste subcapítulo são descritas as matérias-primas, os reagentes, os aditivos, os equipamentos e as normas utilizadas na confecção, estudo e análise das amostras.

É importante destacar que o principal motivos da utilização do metacaulim como matéria-prima é a sua capacidade de geopolimerização e sinterização em temperaturas entre 800-1400 °C. Também é feita uma comparação com a matéria-prima de bauxita com alto teor de alumina que, quando sinterizada, atinge alta resistência mecânica à compressão, porém requer sinterização a 1.600 °C. Os nanomateriais de carbono (NMC) escolhidos foram o negro de fumo (NF), nanotubo de carbono (NTC) e grafeno reduzido (GR). O NF foi utilizado em apenas uma amostra e serviu como um material de teste, ou seja, sua manipulação serviu como exemplo para os outros NMC pois exigem maior cuidado em sua manipulação, no caso do NTC e do GR.

Com o objetivo de facilitar a visualização dos materiais adquiridos e produzidos foi montado um fluxograma simplificando os materiais utilizados nesse trabalho conforme apresenta a Figura 45. A descrição completa dos materiais utilizados pode ser encontrada no APÊNDICE B.

- Nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM - Cheap Tubes EUA - China, grau industrial, > 95 %, 30 a 50 nm de diâmetro, multicamadas, comprimento de 10 a 20 μm) [124] - utilizado 0,2 % em massa;
- Grafeno reduzido a partir de Grafite (empresa Grafite do Brasil, 99,98%) - utilizado 0,03 % em massa de grafeno, fabricado pelo autor no Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos (LM²C²), e utilizado nas amostras de MC (descrito mais detalhadamente na seção Métodos);
- Grafeno em solução (3,0 g/L), cortesia (utilizado nas amostras de GP e BX).

Os materiais utilizados para a confecção do primeiro conjunto de amostras de MC foram:

- Como MP, o MC utilizado foi fornecido pela Metacaulim do Brasil, do tipo HP Ultra composto de 57 % de SiO_2 , 34 % de Al_2O_3 e 9 % restantes referentes a pequenas quantidades de CaO , MgO , SO_3 , Na_2O , Fe_2O_3 e TiO_2 (dados fornecidos pelo fabricante);
- Água - no ajuste de umidade que influencia no tamanho e aglomeração do material. Utilizado aproximadamente 34 % (descritos mais detalhadamente na seção Métodos);
- Dextrina - conhecido como goma arábica, utilizada como aglomerante (10 % em massa);
- Hidróxido de sódio (Na(OH)) - como ativador do metacaulim. Padrão analítico (PA), 99 %, micropérolas, Casa Americana Ind. As soluções de Na(OH) utilizadas para esse conjunto foram de 2,9 M (4 %), 3,6 M (5 %), 4,3 M (6 %) e 15 M (21 %) [124,133,175,176];

- Para as amostras contendo NMC (utilizados como aditivos, referente aos materiais no início desse subcapítulo):
 - Negro de fumo - utilizado 0,2 % em massa;
 - Nanotubos de carbono - utilizado 0,2 % em massa;
 - Grafeno reduzido a partir de grafite - utilizado 0,03 % em massa de grafeno fabricado no próprio laboratório (LM²C²).

Para a confecção das amostras de GP, foram utilizados:

- MC (Metacaulim do Brasil, do tipo HP Ultra, composto de 57 % de SiO₂, 34 % de Al₂O₃ e 9 % restantes referentes a pequenas quantidades de CaO, MgO, SO₃, Na₂O, Fe₂O₃ e TiO₂ - dados fornecidos pelo fabricante);
- Silicato de sódio alcalino (SS, Na₂O 31,0 %, SiO₂ 68,0 %, Diaton do Brasil - ativador de metacaulim);
- Escória de alto-forno (EAF ou apenas “escória” - alta concentração de Al₂O₃ - fornecedor: Usiminas);
- Hidróxido de sódio (analítico, 99 %, micropérolas, Casa Americana Ind., Na(OH) - ativador do metacaulim);
- Pó de alumina (empresa Almatiss - CAS-1344-28-1);
- Microssílica (Globe Metais);
- Água - no ajuste de umidade que influencia no tamanho e aglomeração do material. Utilizado aproximadamente 17 % (descritos mais detalhadamente na seção Métodos);
- Para as amostras contendo NMC (utilizados como aditivos, referente aos materiais do início desse subcapítulo):
 - Nanotubos de carbono - utilizado 0,2 % em massa.

- Grafeno reduzido a partir de grafite - utilizado 0,03 % em massa de grafeno fabricado no próprio laboratório (LM²C²).

Para as amostras de bauxita (BX), foram utilizados:

- Bauxita (peneirada # 500 mesh Tyler, origem: Barro Alto, calcinada a 600 °C - CBA, Companhia Brasileira de Alumínio);
- Água - no ajuste de umidade que influencia no tamanho e aglomeração do material. Utilizado aproximadamente 26 % (descrito mais detalhadamente na seção Métodos);
- Dextrina - conhecido como goma arábica, utilizada como aglomerante (10 % em massa);
- Para as amostras contendo NMC:
 - Nanotubos de carbono - utilizado 0,2 % em massa;
 - Grafeno em solução (3,0 g/L) - utilizado 0,03 % em massa.

Os materiais utilizados para o recobrimento, foram:

- Propante (MC ou GP ou BX) – na proporção de 10 de propante para 1 de resina (10 : 1);
- Solução de grafeno com concentração de 3 g/L – utilizado 1 % em massa de propante;
- Solução de grafeno com concentração de 30 g/L – utilizado 1 % em massa de propante;
- Resina Huntsman® à base de água composta pelo endurecedor Aradur™ 340 (endurecedor com base química de poliamidoamina modificado) e resina epóxi Araldite® PY 33757 (livre do solvente, emulsificável e a base química de

bisfenol A/F) – na proporção de 120 de endurecedor para 100 de resina (120 : 100);

3.2 Métodos

Nesse capítulo são detalhados todos os procedimentos laboratoriais desde a produção das amostras até a sua caracterização e tratamento de dados.

É importante destacar que, como primeiro passo, a amostra de MC recebida foi submetida a análise de fluorescência de raios X (FRX) para a verificação dos teores dos elementos e análise de difração de raios X (DRX) para a verificação das fases presentes na amostra bruta. Também foi submetida a uma análise térmica diferencial (DTA) para verificação das transformações de fases.

Basicamente o procedimento pode ser resumido conforme o gráfico de processo da Figura 46. A descrição completa dos procedimentos de dispersão dos NMC, produção do GR e a lista de equipamentos de análise pode ser encontrada no APÊNDICE C.

Figura 46. Fluxograma do processo simplificado da preparação e estudo das amostras.

3.2.1 Produção de grânulos (microesferas)

Na determinação das frações de sólido/líquido, com o objetivo de obter uma massa moldável, não muito úmida, com característica de “farofa”, foi realizado um “experimento de toque”, um tipo de experimento inicial de pequena escala. Nesse experimento foi utilizado uma pequena quantidade (10 g) de MC puro e quantidade variada de água partindo de 1 mL até atingir a quantidade ideal de umidade. O material foi misturado manualmente, dentro de um copo de café de polímero, com uma haste de metal. A quantidade ideal foi de aproximadamente 3 g de água.

Para a produção das amostras de propante cerâmico sintético foi adotada a seguinte rota de produção:

- I. Determinação da composição, sendo:
 - a. Matéria-prima principal;
 - b. Materiais secundários/reagentes, fundentes ou outro tipo de aditivo como nanomateriais de carbono;
 - c. Quantidade de umidade para pelotização (podendo conter algum aditivo)

d. Aglomerantes.

- II. Mistura da composição no misturador intensivo (Figura 47) com a adição sucessiva da fração líquida após a mistura do material sólido (pó);
- III. Classificação granulométrica por peneiras e secagem do material;
- IV. Sinterização ou cura e;
- V. Caracterização.

Figura 47. Misturador EIRICH R02.

Fonte: Campos, 2015.

O uso de aditivos que controlam o acabamento do material como dispersantes, aglomerantes e fundentes também é utilizado na indústria. Nesse trabalho, a produção do propante cerâmico foi inicialmente realizada com MC e soluções de Na(OH) a fim de explorar a reação do Na(OH) com o MC com baixo e alto teor.

O uso do misturador EIRICH com a pá interna tipo “pinus” foi eficaz para a produção da cerâmica sintética na forma esférica na faixa entre #16 / #30 utilizando matéria-prima abaixo de 400 μm . O uso do metacaulim como MP para a produção de microesferas foi efetivo em termos de arredondamento, esfericidade e resistência mecânica a “verde” sendo que o material inicia o processo de cura em contato com a solução de Na(OH) (geopolimerização) possibilitando uma fácil manipulação (peneiramento entre as etapas) antes de ser encaminhado para etapa de sinterização.

O controle de umidade é um dos principais fatores para a obtenção do material na faixa granulométrica desejada, o que influencia no aproveitamento do produto final.

Também foi possível concluir que existe a necessidade de melhor acabamento nas amostras utilizando aditivos como dispersantes, aglomerantes e queimadores em disco pelletizador que possibilitam uma melhor mistura, nucleação de esferas e melhor acabamento. Neste trabalho o rendimento médio para as amostras produzidas foi de aproximadamente 20 %.

Visando avaliar a influência das variáveis no processo de granulação, foi construído um planejamento fatorial de experimentos, “Design of Experiments – DOE”, (Tabela 12) do tipo 3^2 onde as variáveis estudadas foram: tipo de carbono (NF, NTC e GO/GR), concentração molar de hidróxido de sódio (10,0; 12,5 e 15,0) e a quantidade de carbono utilizada/adicionada (0; 0,1 e 0,2 % em massa).

Tabela 12. Relação dos fatores determinados por “DOE”.

Nº	A	B	C
	Tipo de carbono	Concentração de NaOH (M)	Quantidade de carbono (%)
1	NF	10	0
2		12,5	0,2
3		15	0,1
4	GO/GR	10	0,2
5		12,5	0,1
6		15	0
7	NTC	10	0,1
8		12,5	0
9		15	0,2

Fonte: Campos, 2014.

Com base no “DOE”, foi montado o primeiro grupo de amostras a base de metacaulim (material álcali-ativado sem cálcio, também conhecido como “geopolímero”). As amostras foram produzidas apenas com metacaulim, água e hidróxido de sódio (NaOH) em três concentrações de baixo teor: 2,9 M, 3,6 M e 4,3 M que serviram como base para um teste de cura utilizando 15 M de Na(OH). A amostra contendo 4,3 M foi escolhida como matriz para receber os aditivos de nanomaterial de carbono por apresentar melhor desempenho durante as etapas de manipulação, sem desagregar ou gerar finos. Esse grupo foi chamado de MC.

Com o objetivo de atingir mais resistência na cura do material, foi desenvolvido um segundo grupo de amostras a base de metacaulim, também um material álcali-ativado, mas com e sem cálcio. Esse grupo foi chamado de GP.

3.2.2 Produção das amostras de propante cerâmico sintético à base de metacaulim ativado alcalinamente sem cálcio (MC)

Foram utilizadas as composições e parâmetros descritos na Tabela 13 para as amostras de MC. A porcentagem de Na(OH) presente nas amostras é de 3,07/3,57/4,26 e 13,46 %, respectivamente para as amostras contendo 2,9 M, 3,6 M, 4,3 M e 15 M de Na(OH), considerando a água presente. Em comparação com a literatura, a quantidade necessária para a formação de geopolímero é de no mínimo 4 M de Na(OH) [131,175] e no máximo 20 M [124], variando de 4,00 a 13,46 %. A Figura 48 apresenta o fluxograma resumido do procedimento utilizado.

Tabela 13. Composições utilizadas para a produção das amostras de MC.

Amostras	MC (g)	Água (mL)	Na(OH) (g)	NF (g)	NTC (g)	GR (g)	Tempo de mistura (min'seg")	Temperatura de Tratamento térmico (°C)/2 horas
MC puro	2000	720,00	0,00	0,00	0,00	0,000	7'00"	0, 1.300, 1.400, 1.500 e 1.550
MC 2,9M	2000	525,00	60,00	0,00	0,00	0,000	8'00"	0, 1.100, 1.200, 1.300 e 1.400
MC 3,6M	2000	700,00	100,00	0,00	0,00	0,000	8'00"	0, 1.100, 1.200, 1.300 e 1.400
MC 4,3M	2000	700,00	120,00	0,00	0,00	0,000	7'35"	0, 1.100, 1.200, 1.300 e 1.400
MC 15M cura 7 dias	1500	525,00	315,00	0,00	0,00	0,000	5'50"	Cura 7 dias
MC 4,3M NF	2000	700,00	120,00	4,00	0,00	0,000	10'00"	0, 1.300
MC 4,3M NTC	2000	820,00	141,00	0,00	4,00	0,000	20'00"	0, 1.300
MC 4,3M GR	2000	790,00	136,00	0,00	0,00	0,600	2'33"	0, 1.300

Fonte: Campos, 2016.

Figura 48. Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras de MC.

Fonte: Campos, 2018.

É importante destacar que a etapa de cura da amostra de MC + solução de Na(OH) não apresentou a resistência mecânica necessária para ser realizado um teste de resistência ao esmagamento, mesmo após um mês de repouso em ambiente úmido, portanto o método de cura por ambiente úmido foi descartado da metodologia desse conjunto de amostra e foi considerada apenas uma amostra, a MC 15 M. Isso devido, possivelmente, pela baixa quantidade de água presente no sistema, impossibilitando o transporte de álcalis, desfavorecendo a reação do material. Desta forma foi adotada a sinterização do metacaulim a fim de obter a fase mulita. Portanto, o objetivo da sinterização é obter a maior quantidade transformada e estabilizada na fase da mulita para densificar o propante e aumentar sua resistência mecânica e ao meio ácido segundo os critérios das normas.

A temperatura de sinterização, para todos os conjuntos de amostras, foi baseada: (I) na literatura; (II) no diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ (Figura 49) a fim de obter uma previsão teórica das transformações do sistema, bem como as temperaturas de transformação para cada fase; (III) nas análises de DTA/TG e (IV) testes em forno reservado para o estudo.

As fases encontradas no diagrama da Figura 49 para as amostras MC contendo 2,9 M, 3,6 M e 4,3 M são a mulita, tridimita e albita. Para a amostra MC 15 M curada durante 7 dias, as fases encontradas são coríndon, albita e nefelina.

Figura 49. Indicação das amostras de MC, contendo Na(OH), no diagrama de fases ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$.

Fonte: Adaptado de Stahleisen, 1995 [177].

Após a previsão das temperaturas de transformação do sistema, foram definidas as temperaturas para sinterização do material para obtenção de maior resistência mecânica que foram elas 1.100 °C, 1.200 °C, 1.300 °C e 1.400 °C.

Apenas as amostras de MC com 2,9 M, 3,6 M e 4,3 M de Na(OH) foram sinterizadas nas temperaturas de 1.100 °C, 1.200 °C, 1.300 °C e 1.400 °C durante 2 horas, com o objetivo de explorar a temperatura que atinge a maior resistência ao esmagamento. Para a sinterização das amostras contendo nanomateriais de carbono (NMC) foi necessária a aplicação de um fluxo de gás inerte dentro do forno, isolamento correto e carbono de sacrifício para evitar a redução do carbono contido nelas. A temperatura escolhida para a sinterização das amostras contendo NMC foi de 1.300 °C.

A sinterização foi realizada em um forno modelo EDG 1700, ao ar para as amostras sem NMC e com atmosfera de argônio 5.0 ultrapuro (99,999%) para aquelas contendo NMC, seguindo a rampa de tratamento térmico apresentada na Figura 50. O patamar de tratamento térmico foi de 2 horas, respeitando o limite de tempo percorrido do material em

um forno rotativo industrial. O material não deve exceder esse tempo de permanência dentro do forno, portanto, foi determinado esse limite para a devida adequação ao processo industrial. Como carbono de sacrifício na sinterização das amostras contendo NMC, foram utilizados fragmentos de carvão e negro de fumo conforme esquema da Figura 51.

Figura 50. Rampa de tratamento térmico utilizada nas amostras de MC, sem controle de atmosfera, onde X representa a temperatura de tratamento para cada amostra podendo ser 1.100 °C, 1.200 °C, 1.300 °C ou 1.400 °C e em função do tempo de aquecimento.

Fonte: Campos, 2016.

Figura 51. Esquema de proteção da amostra contendo NMC. Forno EDG com o tubo de alumina instalado já com as peças de vedação (a) e o esquema do sistema do tubo de alumina com as peças de vedação e proteção das amostras (b).

(a)

(b)

Fonte: Campos, 2018.

O procedimento de fabricação das amostras de MC foi realizado conforme as etapas:

- I. Mistura de 2 kg de MC (com exceção da amostra MC 15 M seco normal) no misturador EIRICH durante 10 segundos;
- II. Adição sucessiva da solução de Na(OH) [solução feita minutos antes do início da mistura, trabalhando com o limite de solubilização do Na(OH) em água (conforme Tabela 13), que é de aproximadamente 1 : 1] ao longo de 1 minuto;
- III. Verificação da formação da característica de “farofa” da amostra, garantindo o controle da produção sem adicionar água em excesso;
- IV. Após a adição da solução alcalinizante foi separada uma nova fração líquida (apenas água) para atingir a quantidade necessária de umidade no sistema;
- V. Quando foi observada a formação de pequenas esferas, o sistema foi desligado;
- VI. O material foi removido da cuba e colocado para secar ao ar sobre uma cartolina retangular de ~ 1 m x 1 m;
- VII. O material foi peneirado em peneira manual de 2 mm (# 8 mesh TY);
- VIII. Após a secagem a temperatura ambiente, durante 24 horas, o material foi novamente peneirado nas frações desejadas, no caso desse trabalho: 20/40 (# 20 mesh TY superior e # 40 mesh TY inferior);
- IX. Uma alíquota de cada formulação foi coletada a cada 1, 3 e 7 dias para avaliar o comportamento de cura do material, mas não foram obtidos resultados satisfatórios, então foi feita a opção de sinterização do material;
- X. As amostras foram organizadas e colocadas para sinterização no forno EDG 1700 em barcas de alumina (dimensões 16 cm x 3,5 cm) nas temperaturas de 1.100 °C, 1.200 °C, 1.300 °C e 1.400 °C. As amostras de MC puro foram sinterizadas a 1.300 °C, 1.400 °C, 1.500 °C e 1.550 °C. Também foi realizado um teste de cura com uma amostra contendo 15 M de Na(OH). Para as amostras contendo NMC, foi adaptado um tubo de alumina no forno EDG 1700 vedado com uma estrutura de alumínio em cada extremidade, com adaptação

para purga de gases conforme o esquema da Figura 51, para que as amostras fossem sinterizadas em atmosfera de gás de argônio ultrapuro (99,999%);

- XI. Após a sinterização, a amostra foi manualmente desagregada e a sequência de ensaios foi iniciada.

3.2.3 Produção das amostras de propante cerâmico sintético de metacaulim ativado alcalinamente com e sem cálcio (GP)

As amostras foram produzidas, conforme a rota de produção seguindo os passos de I a IV, comentado acima, por meio de um misturador intensivo EIRICH modelo R02.

Para a definição das composições das amostras de GP foi utilizada a ferramenta Solver do MSExcel® visando a solução dos sistemas lineares e condições de contorno das composições químicas das formulações. As condições utilizadas foram:

- I. A razão molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ tem que estar entre 0,2 e 0,6 e não pode ser igual a 0;
- II. A razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ tem que estar entre 0,5 e 3,5 e não pode ser igual a 0;
- III. A razão molar de $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem que estar entre 0,8 e 1,6 e não pode ser igual a 0 e
- IV. A razão molar de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tem que estar entre 1,15 e 4,7 e não pode ser igual a 0.

Assim, os pontos encontrados no diagrama ternário, para as amostras de GP da Tabela 14, podem ser observados na Figura 52, onde também são apresentados os pontos tríplexes onde as amostras GP – I, II e IV caem na região onde haverá as fases de nefelina, albita e coríndon e as amostras GP – III e V caem na região com as fases de tridimita, albita e mulita.

Figura 52. Imagem do diagrama ternário contendo os pontos de partida (cor azul, verificar legenda) de cada composição gerada no Solver e a resultante (R, cor verde).

Fonte: Adaptado do diagrama de Harbison & Walker, 2005 e das regiões definidas por Pereira, 2017 [137,138].

Foram utilizadas as composições e parâmetros descritos na Tabela 14 para as amostras de GP. A Figura 53 apresenta o fluxograma resumido do procedimento utilizado.

Tabela 14. Composições utilizadas para a produção das amostras de GP.

Amostras	MC (g)	Água (mL)	Na(OH) (g)	SS (g)	Al ₂ O ₃ (g)	Escória (g)	MS (g)	NTC (g)	GR (%)	Tempo de mistura (min' seg'')	Temperatura de Tratamento térmico (°C)/2 horas
GP - I	963,00	110,00	136,50	165,00	8,25	205,50	27,00	0,00	0,00	6'40"	0, 1.115
GP - II	1005,00	160,00	150,00	60,00	292,50	0,00	4,50	0,00	0,00	16'52"	0, 1.135
GP - III	781,50	120,00	286,50	129,00	39,00	259,50	0,00	0,00	0,00	8'18"	0, 950
GP - III NTC	390,75	125,00	143,25	64,5	19,5	129,75	0,00	0,78	0,00	5'00"	0, 950
GP - III GR	390,75	115,00	143,25	64,5	19,5	129,75	0,00	0,00	0,03	3'40"	0, 950
GP - IV	999,00	115,00	297,00	142,50	28,50	0,00	42,00	0,00	0,00	8'00"	0, 1.060
GP - V	963,00	200,00	136,50	165,00	8,25	0,00	27,00	0,00	0,00	2'60"	0, 1.090

SS – Silicato de sódio alcalino líquido

MS – Microssílica

Fonte: Campos, 2017.

Figura 53. Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras de MC.

Fonte: Campos, 2017.

A utilização de escória de alto-forno (EAF) como aditivo para melhoria ou estabilidade da resistência mecânica é uma opção interessante, sendo o uso de um subproduto, já que a sua reação é acelerada em meio alcalino (Na(OH)), pelo grau de moagem da escória e a presença de cal hidratada. Nesse trabalho, a EAF da Usiminas, foi utilizada em algumas formulações (Tabela 14), cerca de 20 % para a GP - I e 30 % para a GP - III. A EAF é rica em CaO, Al₂O₃ e SiO₂ e pode colaborar para o aumento da resistência à compressão das amostras pela formação de calcita proveniente da reação dos cátions de Ca⁺⁺ com os ânions OH⁻, formando Ca(OH)₂ que irá reagir com o CO₂ da atmosfera e formar a calcita (CaCO₃), essencial para o mecanismo de endurecimento [178,179].

A amostra GP - III obteve um melhor desempenho em sua caracterização, portanto foi selecionada para ser novamente fabricada contendo NMC.

Por meio da Tabela 14 e das composições dos materiais utilizados na produção das amostras, foi calculada a quantidade de cada um dos componentes das amostras GP. Foi utilizada a Equação 3, com base nas massas molares de cada molécula, para calcular a concentração molar de cada composto (Tabela 15) e também as razões molares (Tabela 16).

$$C_{(\text{mols})} = \frac{q \text{ (g)} * c \text{ (\%)}}{m \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)}$$

Equação 3

Onde,

“ $C_{(\text{mols})}$ ”, é a concentração de cada composto do GP, expressa em mols (Tabela 15);

“ q ”, é a quantidade de cada precursor do GP, expressa em gramas (Tabela 14);

“ c ”, é a concentração de cada material utilizado, expressa em percentagem e

“ m ”, é a massa molar de cada molécula, expressa em gramas por mol.

Tabela 15. Concentração de cada componente do GP expressa em mols por grama.

Amostra	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	Si/Al	Na/Al
GP - I	10,76	17,33	3,69	3,90	1,38	0,95
GP - II	8,72	16,66	3,92	6,57	0,66	0,60
GP - III	9,12	19,94	4,04	3,59	1,27	1,13
GP - IV	9,57	20,77	6,28	3,99	1,20	1,57
GP - V	8,72	16,66	2,21	6,57	0,66	0,34

Fonte: Campos, 2017.

Tabela 16. Razões molares utilizadas neste trabalho, para as amostras de GP, entre os reagentes de mistura.

Amostra	Na ₂ O/SiO ₂	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O/Na ₂ O	Na ₂ O/Al ₂ O ₃
GP - I	0,34	2,76	4,70	0,95
GP - II	0,45	1,33	4,25	0,60
GP - III	0,44	2,54	4,94	1,13
GP - IV	0,66	2,40	3,31	1,57
GP - V	0,25	1,33	7,55	0,34

Fonte: Campos, 2017.

O procedimento de fabricação das amostras de GP foi realizado da seguinte maneira:

- I. Mistura da quantidade definida na Tabela 14 de MC, Al_2O_3 , EAF e MS (materiais em pó) no misturador EIRICH durante 10 segundos para cada amostra (por exemplo, se uma amostra possui os 4 componentes em pó, deve ser misturado por 40 segundos, como o caso da amostra GP - I);
- II. Adição sucessiva da solução de Na(OH) e SS líquido viscoso ao longo de 1 minuto (solução feita minutos antes do início da fabricação trabalhando com o limite de solubilização do Na(OH) em água, que é de aproximadamente 1 : 1 e dissolvendo ao máximo o SS). O NMC foi utilizado junto da fração líquida para as amostras de GP contendo NMC;
- III. Foi verificada a formação da característica de “farofa” da amostra, garantindo o controle da produção sem adicionar água em excesso;
- IV. Após a adição da solução foi separada uma nova fração líquida (apenas água) para atingir a quantidade necessária de umidade no sistema;
- V. Quando foi constatada a formação de pequenas esferas, o sistema foi desligado;
- VI. O material foi removido da cuba e colocado para secar sobre uma cartolina retangular de ~ 1 m x 1 m;
- VII. O material foi peneirado em peneira manual de 2 mm (# 8 mesh TY);
- VIII. Após a secagem em temperatura ambiente, durante 24 horas, o material foi novamente peneirado nas frações desejadas, no caso desse trabalho: 20/40 (# 20 mesh TY superior e # 40 mesh TY inferior);
- IX. Uma alíquota de cada formulação foi testada por 1, 3 e 7 dias para verificar a cura do material;
- X. As amostras foram organizadas e colocadas para sinterização no forno JUNG em barcas de alumina (dimensões 16 cm x 3,5 cm) nas temperaturas de 1.115 (GP - I), 1.135 (GP - II), 950 (GP - III com e sem NMC), 1.060 (GP - IV) e 1.090 (GP - V), conforme “DTA”. Para as amostras contendo NMC, foi adaptado o esquema conforme a Figura 51, mesmo procedimento da amostra de MC;

Após a cura e/ou sinterização, a amostra foi manualmente desagregada e a sequência de ensaios foi iniciada.

Outro fator que levou à seleção da amostra GP - III para sua fabricação com NMC foi devido a sua adequação às frações entre os elementos da sua composição (relações da Tabela 16) que respeitam os valores para a formação de um geopolímero, conforme a literatura.

3.2.4 Produção das amostras de propante cerâmico sintético de bauxita (BX)

As amostras foram produzidas conforme a rota de produção seguindo os passos de I a IV, comentado acima, por meio de um misturador intensivo EIRICH modelo R02.

Foram utilizadas as composições e parâmetros descritos na Tabela 17 para as amostras de BX. A Figura 54 apresenta o fluxograma resumido do procedimento utilizado.

Tabela 17. Composições utilizadas para a produção das amostras de BX.

Amostras	BX (g)	Água (mL)	Dextrina (g)	NTC (g)	GR (g)	Tempo de mistura (min'seg")	Tratamento térmico (°C)/2 horas
BX puro	2000,00	550,00	20,00	0,00	0,000	7'40"	1.550
BX NTC	1000,00	410,00	10,00	2,00	0,000	5'50"	1.550
BX GR	1500,00	225,00	15,00	0,00	0,015	6'20"	1.550
Referência	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Campos, 2017.

Figura 54. Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras de MC.

Fonte: Campos, 2017.

O procedimento de fabricação das amostras de BX foi realizado da seguinte maneira:

- I. Mistura da BX no misturador EIRICH durante 10 segundos;
- II. Adição sucessiva da solução de água com dextrina ao longo de 1 minuto. O NMC foi utilizado junto da fração líquida para as amostras contendo NMC;
- III. Foi verificada a formação da característica de “farofa” da amostra, garantindo o controle da produção sem adicionar água em excesso;
- IV. Quando foi constatada a formação de pequenas esferas, o sistema foi desligado;
- V. O material foi removido da cuba e colocado para secar em uma cartolina retangular de ~ 1 m x 1 m;
- VI. O material foi peneirado em peneira manual de 2 mm (# 8 mesh TY);
- VII. Após a secagem em temperatura ambiente, durante 24 horas, o material foi novamente peneirado nas frações desejadas, no caso desse trabalho: 20/40 (# 20 mesh TY superior e # 40 mesh TY inferior);
- VIII. As amostras foram organizadas e colocadas para sinterização no forno EDG 1700 em barcas de alumina (dimensões 16 cm x 3,5 cm) na temperatura de 1.550 °C (Figura 55). Para as amostras contendo NMC, foi adaptado o esquema conforme a Figura 51, mesmo procedimento das amostras anteriores;

Figura 55. Fotografia das amostras de BX no forno EDG 1700 para o processo de sinterização a 1.550 °C.

Fonte: Campos, 2016.

Após a sinterização, a amostra foi manualmente desagregada e a sequência de ensaios foi iniciada.

3.2.5 Revestimento das amostras

O revestimento das amostras foi realizado utilizando a proporção de 10 : 1 de propante : resina, sendo 30 g de amostra de propante (MC, GP ou BX), 3 g de resina com endurecedor (conforme o item materiais) e 61 % em massa de solução de GR (SGR) adicionada na fração de endurecedor.

Para estimar a quantidade em gramas de grafeno necessário para o revestimento e estimar o número de camadas que envolveriam o propante junto ao revestimento, foi calculada a área da esfera de recobrimento de espessura de 1 μm , considerando uma esfera de propante perfeita de 0,1001 cm, totalizando uma área de $3,15 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$; a área de uma partícula de grafeno que possui $3,04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ de diâmetro, totalizando uma área de $7,26 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$, considerando um formato de disco, 4 camadas, onde cada camada possui uma espessura de um átomo de carbono e o espaço entre as camadas equivalente a 0,3354 nm (Figura 56), totalizando $1,01 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}$ de espessura. A Tabela 18 sumariza os valores utilizados.

Figura 56. Ilustração do empacotamento das folhas de grafeno e a distância entre cada camada.

Fonte: Adaptado de WWH online, 2019.

Tabela 18. Tabela de valores utilizados na estimativa da quantidade de grafeno necessário para revestir uma esfera de propante.

Amostra	Densidade, ρ (g/cm ³)	Diâmetro médio, "d" (cm)	Área (cm ²)	Volume (cm ³)	Espessura, "h" (cm)	Geometria
Propante revestido	2,48	0,1001	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$	-	Esfera
Partícula de GR	0,010	$3,0400 \cdot 10^{-5}$	$7,26 \cdot 10^{-10}$	$7,33 \cdot 10^{-17}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$	Disco

Fonte: Adaptado de Grafeno e WWH online, 2019.

Com os valores estabelecidos acima, foi possível estimar a quantidade necessária de GR na composição e o número de revestimentos em uma quantidade variada de amostra. A Equação 4 apresenta a relação do número de revestimentos, considerando 1,0 mL de solução de GR e 30 g de amostra de propante e respeitando as frações de propante : resina (10 : 1).

$$N^{\circ} \text{ de revestimento de GR} = \frac{A_{TGR}}{A_{TP}}$$

Equação 4

Onde "A_{T GR}" é a área total de grafeno em cm² e "A_{T P}" é a área total da amostra de propante em cm². Representadas pela Equação 5 e Equação 6.

$$A_{TGR} = \left(\frac{M_{GR}}{\underbrace{\left(\pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \cdot h \right) \cdot \rho_{GR}}_{\text{Volume do disco}}} \right) \cdot \underbrace{\left(\pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right)}_{\text{Maior face do disco = área do círculo}}$$

Equação 5

Onde "M_{GR}" é a massa de grafeno em g, "d" é o diâmetro de uma partícula de GR em cm, "h" é a altura de uma partícula de GR em cm e "ρ_{GR}" é a densidade do grafeno.

$$A_{TP} = \left(\frac{M_P}{\underbrace{\left(\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right)}_{\text{Volume da esfera}} \cdot \rho_P} \right) \cdot \underbrace{\left(4 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2} \right)^2 \right)}_{\text{Área total da esfera}}$$

Equação 6

Onde “M_P” é a massa da amostra de propante em g, “d” é o diâmetro de uma esfera perfeita, sem poros, de propante em cm e “ρ_P” é a densidade da amostra de propante.

Portanto o número de revestimento de GR indica se a quantidade de GR presente na solução utilizada, para que não ultrapasse a quantidade de endurecedor presente no sistema, é capaz de revestir ao menos 10 vezes cada esfera, considerando que todas as partículas de GR ficarão com a face circular de maior área voltada para o centro da esfera. A Figura 57 ilustra a posição das partículas de grafeno.

Figura 57. Ilustração de uma esfera formada por grandes discos.

Fonte: James R. Buddenhagen, 2019.

O valor encontrado do número de revestimento foi de 4.096 vezes, ou seja, a área do grafeno presente em 1 mL de solução de grafeno, não diluído, é 4.096 vezes maior que a área de 30 g de amostra de propante.

Foram testadas cinco amostras para a realização do revestimento. A Tabela 19 simplifica as composições utilizadas.

Tabela 19. Relação das amostras revestidas e sua composição.

Nome	Tipo de propante	Quantidade (g)	Resina (g)	Água (mL)	Solução de GR (mL)
REV A	GP III + resina (R)	30,0	3,0	0,0	0,00
REV B	GP III + R x 2	15,0	1,5	0,0	0,00
REV C	GP III + R + água	30,0	3,0	1,5	0,00
REV D	GP III + R + SGR	30,0	3,0	0,0	1,50
REV E	GP III + (R + SGR) x 2 ²⁰	15,0	1,5	0,0	0,75
REV F	MC puro 1400 + R x 2	15,0	1,5	0,0	0,00
REV G	MC puro 1400 + R + SGR	30,0	3,0	0,0	1,50

Fonte: Campos, 2019.

O procedimento para revestimento das amostras foi realizado seguindo as seguintes etapas:

- I. Mistura da solução de GR (61 % em massa do endurecedor) ou água, quando houver um desses elementos na composição da tabela acima, com o endurecedor Aradur™ 340 (54,5 % em massa do total de resina – fração de 1 : 10 de resina : propante), sob agitação manual durante 5 minutos – componente A;
- II. Mistura do componente A com a resina epóxi Araldite® PY 33757 (45,5 % em massa do total de resina – fração de 1 : 10 de resina : propante) sob agitação manual de 5 minutos – componente B;
- III. Adição da amostra de propante (quantidade desejada para ensaios) no componente B e agitação manual durante 5 minutos – componente C;
- IV. O componente C foi levado a um dessecador e foi realizado vácuo durante 1 minuto;
- V. Após, o componente C foi espalhado em uma superfície lisa e absorvedora de umidade e
- VI. Aguardou-se a cura do revestimento da resina (24 h) e a amostra revestida foi submetida ao ensaio de acidez. Também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura.

Para o revestimento duplo (x 2), os passos acima foram repetidos utilizando 15 g das amostras já revestidas.

²⁰ Amostra revestida duas vezes. Sendo revestida uma vez, deixando curar e então revestida novamente, após período de 24 h para cura completa.

3.2.6 Caracterização das amostras

Para a realização da caracterização, foi elaborado um esquema para o maior aproveitamento das amostras, pois na etapa de produção o rendimento médio foi de 20 % na faixa 16/50. Dessa forma, o rendimento de uma produção de 2.000 g de matéria-prima, na faixa 20/40, foi de aproximadamente 15 %. Portanto, as amostras passaram primeiramente pelos ensaios e análises não destrutivos e depois para os ensaios destrutivos como o “crush test”.

3.2.6.1 Normas

Os procedimentos realizados para a caracterização das amostras obtidas com base nas normas são apresentados a seguir. A descrição completa de cada procedimento pode ser encontrada nas normas. Nessa seção, apresentamos o procedimento utilizado nesse trabalho para cada ensaio. Os ensaios selecionados foram escolhidos por serem os mais comuns para a caracterização dos propantes no mercado.

3.2.6.1.1 Classificação granulométrica

A finalidade da classificação granulométrica do propante é a determinação da faixa do tamanho das partículas que são utilizadas no mercado conforme o tipo de reservatório explotado.

Foi utilizado um conjunto de sete peneiras e fundo, sendo # 16, 20, 25, 30, 35, 40 e 50, formando o conjunto 20/40 conforme a norma ASTM 11E.

Foram adicionadas cerca de 100 g do material a ser analisado na peneira com maior abertura (# 16) e o conjunto de peneiras junto com o fundo e a tampa foi agitado em um agitador de peneiras durante 10 minutos. A fração retida em cada peneira, incluindo o fundo, foi pesada e registrada.

O diâmetro médio, “ d_{av} ”, expresso em milímetros, é calculado conforme indicado na Equação 7:

$$d_{av} = \sum n \cdot d / \sum n$$

onde “ $n \cdot d$ ” é o produto de diâmetro intermediário (“ d ”) multiplicado pela frequência de ocorrência (“ n ”).

Dessa forma, foi gerado um valor médio para cada amostra e apresentado em comparação com o grupo da amostra.

3.2.6.1.2 Krumbien & Sloss (K&S) - Caracterização de distribuição do tamanho de partículas, esfericidade e arredondamento

Esse tipo de caracterização é focado na avaliação do formato do propante. Nele, é utilizado um gabarito (Figura 58) onde o eixo X é referente ao arredondamento do material e o eixo Y é referente à esfericidade.

Figura 58. Gabarito utilizado na determinação dos valores de esfericidade (eixo Y) e arredondamento (eixo X).

Fonte: Adaptado de ISO 13503-2, 2006 [53].

Para a realização desse ensaio, é necessário um microscópio óptico com aumento de 10 a 40 vezes ou equivalente. É separado cerca de 5 a 15 g de amostra ou, utilizando um divisor de amostra, pode ser reduzido para 1 ou 2 g de amostra.

Assim, o material é colocado em uma base de corte quadriculada com fundo de cor inversa a cor da amostra (propante claro, base escura; propante escuro, base clara). O material deve ser distribuído para formar apenas uma camada com a espessura de uma partícula da amostra.

Então, são selecionadas cerca de 20 partículas aleatórias que serão comparadas com o gabarito, determinando um valor entre 0,1 e 0,9. Dessa forma, é realizada uma tabela de

amostragem e um valor médio é determinado. Esse valor é correspondente ao valor de esfericidade e arredondamento da amostra em análise (Figura 59).

Figura 59. Exemplo de fotomicrografia da amostra de propante de bauxita realizada no procedimento de determinação de esfericidade e arredondamento de K&S.

Fonte: Adaptado de ISSO 13503-2, 2006 [53] e Campos, 2017.

É importante indicar que também pode ser utilizado um microscópio eletrônico de varredura, um microscópio de luz refletida equipado com uma câmara, uma câmara fixa com fole e uma lente de ângulo largo, uma câmara digital e/ou outros equipamentos fotográficos apropriados podem ser usados, com bons resultados, para produzir fotomicrografias adequadas de aumento conhecido [50–53]. Nesse trabalho foi utilizado um microscópio óptico STEMI 2000-C com uma câmera AxioCam ICc 3 da Zeiss.

3.2.6.1.3 Turbidez

O ensaio de turbidez tem como objetivo determinar a quantidade de partículas suspensas ou que possam se soltar de alguma maneira. Foi adquirido um turbidímetro HANNA (HI98703-01) que trabalha na faixa de 0 a 1.000 NTU²¹ (FTU²²), apresenta um sistema ótico com lâmpada de filamento de tungstênio e 2 detectores (difuso e transmitido). Na norma é sugerido o turbidímetro “Spectronic” da marca Hach 2100A, ou equivalente, ajustado em um comprimento de onda de 450 nm.

²¹ NTU – “Nephelometric Turbidity Unit” - Unidades Nefelométricas de Turbidez

²² FTU – “Formazin Turbidity Units”

Também é sugerido o uso de um agitador Wrist-Action®, porém, para essa análise, adaptamos em conjunto com as outras normas e foi realizada a agitação manual, cronometrada por 30 segundos.

A seguir é descrito o procedimento adotado:

- I. Separou-se $50 \text{ g} \pm 20 \text{ g}$ de amostra e foi medido $20 \text{ mL} \pm 1 \text{ mL}$ da amostra seca em uma proveta;
- II. A amostra foi colocada em um Erlenmeyer e adicionou-se 100 mL de água deionizada (Figura 60.a);
- III. Foi deixado em repouso por 30 min;
- IV. Após, o material foi vigorosamente agitado manualmente, dentro do Erlenmeyer com o cuidado em manter sempre bem fechado, durante 30 seg;
- V. O Erlenmeyer foi deixado em repouso por 5 min;
- VI. Utilizando uma seringa, extraiu-se 10 mL da fração líquida, tomando cuidado para não extrair partículas da amostra;
- VII. A fração líquida foi colocada no frasco exclusivo do turbidímetro (Figura 60.b) e a análise foi realizada 3 vezes, variando a posição do frasco dentro do equipamento. Sempre tomando cuidado para não encostar, riscar ou sujar a superfície do frasco que vai dentro do equipamento, pois qualquer variação na superfície do frasco gera um erro na leitura do sinal gerado pela emissão do “laser”;
- VIII. O valor foi fornecido em NTU e registrado.

Figura 60. Imagem das amostras de propante no ensaio de turbidez em descanso por 30 min (a) e em análise no turbidímetro HANNA (b).

Fonte: Campos, 2016.

É importante informar que o limite para a turbidez medida em NTU ou FTU é de 250.

3.2.6.1.4 Ensaio de acidez

O ensaio de acidez visa a adequação do propante para uso em aplicações onde o material entra em contato com o ambiente ácido.

Nesse trabalho foi realizado o ensaio de acidez com todas as principais amostras. Foram comparadas a utilização da solução de HCl + HF com a solução de HCl + NH_4F_2 (bifluoreto de amônio). A solubilidade de um propante em HCl : HF é uma indicação da quantidade de materiais solúveis e isso pode comprometer o desempenho do material durante o seu uso.

O procedimento adotado para esse ensaio foi:

- I. Foi realizada a solução de 12 : 3 de HCl : HF, ou seja, 12 % em massa de HCl e 3 % em massa de HF;
- II. A solução foi realizada em grandes quantidades devido à grande quantidade de amostra. Ou seja, como são utilizados 100 mL da solução HCl : HF para cada amostra, foram realizados cerca de 5,4 L de solução sendo 1 L para um teste inicial e 4,4 L para as amostras.
 - a. Solução de HCl : HF: Foi adicionado 500 mL de água destilada (AD) em um balão volumétrico de polipropileno (PP) de 1 L. Depois foi adicionado

54 mL de ácido fluorídrico (HF) de concentração de 52 %. Após, foi adicionado 293 mL de HCl de concentração de 37 %. Então, foi completado até 1 L e cuidadosamente misturado. Tudo foi repetido conforme a necessidade da solução realizando uma nova solução de 4 L e outra de 400 mL e

b. Solução de HCl : NH_4F_2 : Para 400 mL de solução foi adicionado 18,87 g de NH_4F_2 (98 %) em 200 mL de AD. Após, foram adicionados 144,4 mL de HCl (37 %) e completado até 400 mL.

- III. Com a solução pronta, foram separados 5 g de propante seco a 105 °C e resfriado em um dessecador e foi registrada a massa “ M_p ”;
- IV. O propante foi colocado em um béquer de PP de 150 mL já contendo 100 mL da solução realizada no item “II”. O conjunto foi coberto com uma tampa de PP;
- V. Logo, o conjunto foi colocado em um banho térmico a 66 °C durante 30 min (Figura 61);
- VI. Previamente, um conjunto de funil de Büchner, disco de papel de filtro, kitasato e bomba de vácuo foram separados sendo que o funil de Büchner e o papel de filtro foram secos a 105 °C por 1 h. Esse conjunto foi seco em dessecador e registrada a massa “ M_f ”;
- VII. Transcorrido o tempo do conjunto no banho térmico e já com o conjunto de filtragem montado, a amostra em solução ácida foi colocada no sistema de filtragem, garantindo que todas as partículas saíssem do béquer (ao menos as partículas visíveis), e a bomba de vácuo foi acionada. A solução foi removida em até 1 min lavando-se a amostra no funil com 3 porções de 20 mL de AD;
- VIII. O filtro e a amostra retidos foram secos a 105 °C durante 1 h. Após, foram resfriados em um dessecador. Então o papel filtro e a amostra foram pesados e foi registrada a massa “ M_{pf} ”;
- IX. Então, a solubilidade em ácido, “S”, foi calculada por meio da Equação 8

$$S = \frac{(M_p + M_f - M_{pf})}{M_p} \times 100$$

onde:

“ M_p ” é a massa da amostra, expressa em gramas;

“ M_f ” é a massa do filtro, expressa em gramas;

“ M_{pf} ” é a massa seca do filtro contendo propante, expressa em gramas.

Figura 61. Imagem dos materiais e equipamentos utilizados no ensaio de acidez.

Fonte: Campos, 2016.

Dessa forma, foram coletados os dados de solubilidade e o limite de solubilidade para as amostras com fração menor que 30/50 é de 3,0 % em peso para propantes de areia e 7,0 % em peso para qualquer fração de propantes cerâmicos sintéticos.

Também é importante destacar que a solução ácida filtrada, de algumas amostras, na etapa VII foi coletada para análise de ICP – OES, que será comentado no item 3.2.6.2.8.

3.2.6.1.5 Ensaio de resistência ao esmagamento – “crush test”

O ensaio de resistência ao esmagamento é realizado para determinar e comparar a quantidade de material fino gerado no esmagamento/compressão realizado nos propantes, peneirados na faixa desejada, em uma determinada pressão. A quantidade de finos é avaliada e um valor, expresso em [psi] ou em valor de “K” (representa a unidade abreviada de milhar do valor em kpsi) é estabelecido onde o esmagamento do propante é excessivo

e uma tensão máxima é determinada. O limite de finos gerados para propantes cerâmicos sintéticos deve ser de no máximo 10 %.

O equipamento utilizado nessa análise foi uma prensa hidráulica automatizada da marca EMIC (Figura 62.a), modelo 23-300, com capacidade de até 300 kN de tensão/compressão, equipado com um conjunto de pratos fixos com diâmetro de 160 mm, modelo DP2.15, com operação na capacidade máxima do equipamento (Figura 62.b). A pressão em kN por polegada quadrada de 300 kN é equivalente a aproximadamente 67.425,00 psi.

Para o controle da prensa, o software VirMaq foi usado para a comunicação entre o equipamento e o computador. A operação foi realizada por meio do software TESC.

Figura 62. Fotografia da prensa hidráulica utilizada nos ensaios de “crush test” (a) e par de pratos (b).

Fonte: (a) Campos, 2016 e (b) EMIC, 2018.

A prensa hidráulica foi calibrada pelo fabricante (dez/2017) e o desvio nas medições foi de aproximadamente 1 %, estando dentro das normas.

A célula de ensaio de resistência ao esmagamento do propante, também chamado de molde para briquetes, foi produzido com uma dureza “Rockwell” C 56 conforme as normas, mas foi optado em conter um fundo solto. A peça possui 3 partes: o corpo, o pistão e o fundo, conforme a Figura 63 onde também são descritas as dimensões. As normas sugerem o molde apresentado na Figura 63.

Figura 63. Esquema sugerido do molde/célula utilizado no ensaio de resistência ao esmagamento.

Fonte: Adaptado de API RP, 2008 e ISO 13503-2, 2006 [49,51–53].

Como observamos acima, o diâmetro escolhido foi de 50,8 mm (2 polegadas) para se aproximar dos requisitos da norma. Lembrando que outras dimensões são aceitas pelas normas.

Foram utilizadas duas peneiras, a # 20 TY e # 40 TY, ou seja, a superior e a inferior do conjunto 20/40. A tampa e o fundo também foram utilizados. O agitador Tamis modelo BT-001 foi usado para a agitação das peneiras.

Outros equipamentos e utensílios foram utilizados para a realização do ensaio como uma balança da Marte, modelo AS2000C com capacidade de 500 g, um cronômetro e um “timer”, potes de metal, escova com cerdas de poliamida (“nylon”), funil de polipropileno (PP), uma proveta de 25 mL de vidro e um pincel com cerdas de maciez média.

O procedimento realizado para o ensaio foi:

- I. Separação do propante seco a ser analisado na fração em questão, no caso desse trabalho, 20/40, apenas as peneiras # 20 TY e # 40 TY foram utilizadas, em conjunto com o agitador durante 10 min de agitação, o material retido na peneira # 40 TY foi utilizado, o material no fundo e o material retido na peneira # 20 TY foram descartados;
- II. Conforme as normas, utilizando uma célula com diâmetro interno de 50,8 mm (2,00 pol.), para um propante da fração 20/40, o volume necessário é de 24,7 cm³. A quantidade de amostra a ser utilizada foi determinada a partir da Equação 9,

$$M_p = 24,7 \times \rho_{\text{bulk}}$$

Equação 9

onde “ ρ_{bulk} ” é a densidade “bulk” do propante, expressa em g/cm³ e “ M_p ” é a massa de propante utilizada no ensaio, expressa em g.

Outras células/molde de ensaio com diferentes dimensões podem ser utilizadas, desde que respeitem as relações de volume conforme as normas. Para a adequação da força utilizada em outras células/moldes, deve-se utilizar a Equação 10,

$$F_{\text{cel}} = \frac{\pi \times \sigma \times d_{\text{cel}}^2}{4}$$

Equação 10

Onde,

“ F_{cel} ” é a força necessária na célula de ensaio, expressa em Newtons (libras-força - lbf); “ σ ” é a tensão na amostra de propante, expressa em Megapascal, MPa (libra por polegada quadrada) e “ d_{cel} ” é o diâmetro interno da célula de ensaio, expresso em milímetros (polegadas).

- III. Tomando como exemplo um propante com densidade “bulk” de 1,00 g/cm³, a quantidade necessária desse propante dentro da célula é de 24,7 g. Então foi separado a quantidade necessária para cada propante e colocado dentro da célula de forma uniforme e foi colocado o pistão com cuidado e sem aplicar qualquer força adicional. O pistão foi girado no sentido horário 180°, uma vez, também sem aplicar pressão. Após a sua adição o material foi cuidadosamente colocado na posição central na prensa automática sem agitação, vibração, inclinação, pressão ou reversão no pistão (Figura 64);

Figura 64. Célula de ensaio centralizada na prensa.

Fonte: Campos, 2016.

- IV. O ensaio, então, foi programado com a pressão de 3.000 psi, equivalente a aproximadamente 9.425 lb para as amostras à base de MC (inclui MC e GP). Para as amostras de BX o valor foi de 10.000 psi (31.416 lb) e 12.000 psi (37.699 lb) para a amostra de referência (REF.). Esses valores foram determinados após alguns testes com cada tipo, respeitando os limites de tensão fornecidos na norma e então foi definido o valor de trabalho para todas as amostras. O objetivo da determinação prévia foi conhecer a faixa de resistência ao esmagamento do material e trabalhar com apenas um valor de tensão para ser possível a comparação entre as composições;
- V. Após definida a pressão, foi determinada a taxa de aplicação de onde se estipulou a velocidade de descida do prato de compressão da prensa para que a pressão final fosse atingida ao longo de 1 minuto. Para cada amostra, esse valor deve ser analisado antes de ser escolhido: para amostras mais resistentes, o valor é menor e para amostras menos resistentes, o valor é maior. Assim, para as amostras de MC e GP, a taxa de descida utilizada foi de 0,06 mm/s e para as amostras de BX e de referência foi de 0,03 mm/s.
- VI. Após chegar na pressão escolhida, esta foi mantida durante 2 minutos;
- VII. Então, encerrou-se o ensaio, a tensão foi aliviada e foi retirada a célula de ensaio da prensa;
- VIII. A célula foi cuidadosamente colocada e desmontada na peneira # 40 TY de forma que todo o material caísse na peneira (Figura 65) e qualquer sobra foi

removida com o auxílio de um pincel de maciez média. Tomou-se o cuidado para que todo o material e partículas finas observadas fossem transferidos para a peneira;

Figura 65. Transferência da amostra de GP na célula de ensaio para a peneira.

Fonte: Campos, 2016.

- IX. O conjunto constituído pela tampa, peneira # 40 TY e fundo, foi colocado no agitador de peneiras e agitado por 10 min;
- X. A amostra fina, presente no fundo do conjunto, foi pesada e o valor “ M_{fundo} ” foi registrado;
- XI. Por meio da Equação 11 foi calculada e registrada a quantidade de material esmagado como um percentual, “% de finos”, da massa da amostra de propante colocada na célula. A norma recomenda que as amostras sejam submetidas três vezes a esse ensaio, na mesma tensão e que seja obtida a média dos resultados

$$\% \text{ finos} = \frac{M_{fundo}}{M_p} \times 100$$

Equação 11

Onde,

“%_{finos}” é a força necessária na célula de ensaio, expressa em newtons (libras-força - lbf);

“ M_{fundo} ” é a massa de finos gerados no ensaio, expressa em gramas e

“ M_p ” é a massa de propante inicial utilizado no ensaio, expressa em gramas.

Dessa forma o valor é registrado e comparado com as outras amostras.

3.2.6.1.6 Densidade bulk

Nesse trabalho foram utilizadas as densidades “bulk” ou volumétrica ou solta, aparente ou “esqueleto” e real ou absoluta. A Tabela 20 resume alguns tipos de densidade.

Tabela 20. Relação dos diferentes tipos de densidade.

Representação esquemática	Definições de densidade	Material sólido	Volume considerados Entre partículas	Poros fechados	Poros abertos
Densidade “bulk” ou volumétrica (ASTM D5004) Massa de material dividida pelo seu volume ocupado, incluindo os vazios entre as partículas e os poros contidos nas mesmas. Pode ser determinada colocando-se a amostra que se deseja analisar em um recipiente de volume conhecido.	x	x	x	x
Densidade aparente “TAP” (“Transverse Axial Pressure”) Massa de material dividida pelo seu volume ocupado, incluindo os vazios entre as partículas e os poros contidos nas mesmas mediante aplicação de pressão externa, sem que ocorra a quebra das partículas. A densidade TAP pode ser realizada no equipamento Geopyc.	x	x	x	x
Densidade envelope (ASTM D3766) Massa de material dividida pelo volume envelope das partículas (como se as partículas estivessem envelopadas/envoltas por uma película, incluindo os poros contidos nas partículas). A densidade envelope pode ser determinada por intrusão de mercúrio ou por picnometria em pó (Geopyc) ou outro material envelopante.	x		x	x
volume envelope
Densidade esqueleto (ou aparente) Massa de material dividida pelo volume do material sólido somado ao volume de poros fechados (não acessíveis). Esta é a densidade que mais se aproxima da densidade real. Pode ser realizada por técnicas de picnometria com fluidos (normalmente gases, água ou álcool).	x		x	
volume esqueleto
Densidade real (ou absoluta) Massa de material dividida unicamente pelo volume do material sólido, excluindo-se qualquer poro. Pode ser determinada por técnicas de picnometria em amostras pulverizadas, ou pelo cálculo teórico da massa específica das fases que compõe a amostra, nas respectivas proporções.	x			

Fonte: Adaptado de LCT, Micromeritics e “Personal”, 2019.

Dentre as técnicas de densidade utilizadas nesse trabalho a densidade “bulk” é realizada utilizando um volume conhecido e despejando o material nesse recipiente. A densidade aparente ou “esqueleto” é a densidade obtida por picnometria a água. Por fim a densidade real ou absoluta é realizada por meio da técnica de picnometria por gás hélio.

Para a densidade “bulk” foi realizada a adaptação das normas devida a pequena quantidade de amostra obtida, mesmo em diferentes faixas. Portanto, a aparelhagem de dispensa do propante descrita nas normas, não foi utilizada. A aparelhagem necessita de 150 mL de amostra na fração desejada. A densidade “bulk” é a densidade do material despejado.

No procedimento adotado descrito a seguir, foi utilizada uma proveta de 25 mL:

- I. Foi colocado 25 mL de propante da fração 20/40 dentro da proveta, em uma balança analítica previamente tarada, com o auxílio de um funil;
- II. A proveta foi vedada com a mão oposta da sustentação da proveta e foi virada até que todo o propante ficasse próximo da abertura vedada;
- III. Após, a proveta foi vagarosamente retornada à posição original até que o propante escorregasse pela parede da proveta e começasse a preencher o fundo;
- IV. Ao chegar à posição vertical, verificou-se a quantidade de propante que é maior que o volume de marcação da proveta (> 25 mL);
- V. O material excessivo foi removido e o procedimento foi repetido até que se atingisse a marca de 25 mL e
- VI. O peso foi registrado e foi verificada a densidade do material “solto” por meio da Equação 12

$$\rho = \frac{M}{V}$$

Equação 12

“ ρ ” é a densidade da amostra, expressa em gramas por centímetros cúbicos;

“M” é a massa da amostra, expressa em gramas e

“V” é o volume da proveta, expresso em centímetros cúbicos.

3.2.6.1.7 Densidade Aparente (modificada, normas API RP 19 C e ISO 13503-2 - picnometria à água)

Para a determinação da densidade aparente, foi utilizada uma balança analítica, um picnômetro de 25 mL e água destilada que, conforme a norma, deve-se utilizar um líquido com viscosidade máxima inferior a 5 cP na temperatura de uso.

O procedimento adotado, em temperatura ambiente, foi:

- I. Pesagem do picnômetro vazio e seco e registro a massa M_p ;
- II. Adição de AD até 1 cm abaixo do gargalo do picnômetro e então foi colocada a peça de completação do picnômetro e cuidadosamente foi adicionada água com o auxílio de um conta-gotas até a nivelção entre a peça e o líquido. Também se tomou o cuidado para não haver bolhas de ar no líquido;
- III. Pesagem do conjunto água e picnômetro e registro da massa M_{p+a} ;
- IV. Separação de 5 g de propante e registro da massa $M_{p'}$;
- V. Separação de metade do líquido dentro do picnômetro adição do propante em análise, já pesado, com o auxílio de um funil;
- VI. Colocação do conjunto em um dessecador e realização de vácuo com uma bomba de vácuo durante 2 minutos (esse procedimento foi adotado para melhorar a remoção das bolhas após a adição da amostra);
- VII. Então, completou-se o conjunto picnômetro + AD, até nivelar a água com a peça de referência do picnômetro e
- VIII. O conjunto foi pesado e registrou-se a massa $M_{p+a+p'}$.

Dessa forma, foi possível obter a densidade aparente, “ ρ_a ”, por meio da Equação

13:

$$\rho_{ap} = \frac{M_{p'} \cdot \rho_a}{M_{p+a} + M_{p'} - M_{p+a+p'}}$$

Equação 13

onde:

“ ρ_{ap} ” é a densidade aparente da amostra, expressa em gramas por centímetros cúbicos;

“ M_p ” é a massa do picnômetro, expressa em gramas;

“ $M_{p'}$ ” é a massa de propante, expressa em gramas;

“ M_{p+a} ” é a massa do picnômetro com água, expressa em gramas;

“ $M_{p+a+p'}$ ” é a massa do picnômetro com água e propante, expressa em gramas e

“ ρ_a ” é a densidade da água (ou outro líquido), expressa em gramas por centímetros cúbicos e determinada por “ ρ_a ” = “ $M_{p+a} - M_p / V_p$ ”, onde “ V_p ” é o volume do picnômetro expresso em cm³.

3.2.6.1.8 Densidade Absoluta (picnometria a hélio)

A determinação da massa específica foi efetuada por picnometria com intrusão de gás Hélio, em equipamento da marca Micromeritics, modelo AccuPyc II 1340, com 10 ciclos de purga (conforme as normas). A análise foi realizada em alíquota seca em estufa (105 °C) por 12 horas.

O procedimento foi realizado no Laboratório de Caracterização Tecnológica localizado no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Foram realizadas 10 determinações, as normas requerem ao menos 5.

3.2.6.2 Caracterização das amostras por outras técnicas

As análises descritas nessa seção tiveram como objetivo a caracterização das amostras identificando as suas estruturas, transformações e elementos.

3.2.6.2.1 *Análise Química por Fluorescência de Raios X (FRX)*

A análise foi determinada em amostra prensada, na calibração STD-1 (Standardless), relativa à análise sem padrões dos elementos químicos compreendidos entre o flúor e o urânio, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca PANalytical, modelo Zetium. A perda ao fogo (PF) foi efetuada a 1.020 °C por 2 h. Os valores expressos foram normalizados a 100 %. Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.2.6.2.2 *Análise de Difração de Raios X em pó (DRX)*

Para as análises de DRX foi utilizado o DRX Bruker, D8 Advance de varredura de 2θ de 10° até 70°, passo 0,2°, em um tempo de 0,2 s, potência máxima de 40 kV x 40 mA (1,6 kW). Detector “lynxeye” de abertura de 2,9°. Tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K α 1) e filtro de Ni. Programa “diffrac. EVA” v.2 2015. Banco de dados PDF 2001 (editado pela “ICDD”) e banco de dados “COD” (“Crystallography Open Source”) 2011. Também foi utilizado o “software” de identificação de picos QualX2 [180], Profex [181] e X’Pert HighScore Plus. Essa análise foi realizada no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) no Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Utilizando os resultados de DRX, foi realizada uma análise da Taxa de Referência de Intensidade (“RIR – Reference Intensity Ratio”) aplicada aos difratograma de raios X, foram obtidos os valores quantitativos para amostras geradas por meio da análise de “cluster”, em gráficos 3D, onde o programa agrupou as amostras similares, por meio de um dendograma, um gráfico de agrupamento, um tipo específico de diagrama ou representação icônica que organiza determinados fatores e variáveis, em famílias e sugeriu o representante de cada família. Assim, cada amostra representativa foi analisada por “RIR” e por meio do método de Rietveld.

3.2.6.2.3 *Análise Térmica Diferencial – “DTA - Differential Thermal Analysis”*

A análise térmica diferencial (“DTA”) foi realizada por meio de um equipamento STA 409 da Netzsch (Figura 66) equipado com um controlador TASC 414/3, forno de alumina, cadinhos tipo tulipa e um sistema de resfriamento por recirculação de água, montado pelo autor, onde não há o desperdício de água. Os gases utilizados nas amostras analisadas foram o argônio ultrapuro (99,999 %) na proteção da balança de alta precisão (0,0001 g) e ar sintético (mistura de 20 % de O₂ e complementar de N₂). Foi escolhido o ar sintético devido a atmosfera trabalhada na sinterização. Para as amostras contendo NMC foi utilizado o gás argônio na amostra. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos (LM²C²) no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Figura 66. Fotografia do equipamento “DTA” STA 409 Netzsch.

Fonte: Campos, 2016.

O tratamento dos dados foi inicialmente coletado com os “softwares” do fabricante: Proteus®. Os dados foram exportados em formato .CSV, conferidos no programa Excel e trabalhados no programa Origin 8.5 onde foi realizado um ajuste de base por interpolação, identificação dos picos e formatação do gráfico para a facilidade de visualização dos resultados para o leitor.

3.2.6.2.4 *Análise de área superficial por adsorção de nitrogênio - Brunauer-Emmett-Teller ("BET")*

Muitas das propriedades intrínsecas únicas associadas aos nanomateriais surgem da grande proporção superfície-volume desses materiais excepcionalmente pequenos. O método mais comumente usado para medir a área de superfície dos nanomateriais é o método de adsorção de superfície Brunauer-Emmett-Teller ("BET") nomeado de acordo com os nomes de Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Edward Teller, os autores do artigo de 1938, que originou a teoria por trás do processo de adsorção multi-molecular usado para determinar a área de superfície (Brunauer *et al.* 1938). O trabalho de Brunauer, Emmett e Teller ampliou o conceito de adsorção de Langmuir (1918) para múltiplas camadas moleculares, permitindo que as mensurações do fenômeno de adsorção fossem correlacionadas com propriedades fisicamente relevantes de um material como área de superfície total, distribuição do tamanho dos poros, análise de micro poros e porosidade [182].

Neste trabalho foi utilizado o equipamento Micromeritics Gemini III 2375 com secagem a 300 °C e vácuo e foi utilizada adsorção de nitrogênio (N₂).

3.2.6.2.5 *Ceramografia*

O ensaio de ceramografia consistiu na preparação das amostras em resina, lixamento e polimento da superfície a ser analisada e observação da superfície em um microscópio óptico na identificação de poros e fases da amostra.

Para isso, as amostras foram embutidas em resina transparente de cura a frio. Foi utilizada a resina epóxi SQ-2001 B e o endurecedor SQ-3154-B8 ambas da marca Redeleaser (Figura 67). A quantidade de amostra utilizada foi de menos de 1 g. O molde utilizado foi uma forma de silicone, na qual foi aplicada vaselina ou óleo de silicone como desmoldante. Também foi utilizada uma forma com água, onde a forma de gelo com a amostra em resina foi colocada para controlar a temperatura da reação de cura da resina, evitando a formação de bolhas.

Figura 67. Fotografia da resina e endurecedor utilizados para a ceramografia das amostras.

Fonte: Campos, 2016.

Então, as amostras embutidas foram lixadas e polidas com lixas d'água (Norton) nas granulometrias de # 120, 300, 400, 600, 1.200, 2.000 e 4.000.

Por fim, as amostras foram analisadas, colocadas em uma lâmina de microscópio óptico contendo um pedaço de massa moldável e nivelado com o auxílio de uma prensa manual de mola de bancada, em um microscópio óptico utilizando os aumentos de 50 x e 100 x, luz com intensidade de 7 para o modo de luz direta (DG) e 12 para luz indireta (BG), a configuração de abertura do obturador foi exclusiva para cada amostra, buscando o melhor foco para cada uma delas. As macrografias foram tiradas por meio de uma câmera ZEISS e o “software” utilizado para captura e armazenamento das imagens com escala foi o Image J.

Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

3.2.6.2.6 *Classificação granulométrica e tamanho médio de grão e esfericidade e arredondamento por análise de imagem dinâmica*

Essa análise foi realizada para complementar as análises de classificação granulométrica por peneiras e de esfericidade e arredondamento (K&S) das normas. As amostras MC 4,3 M com TT e GP foram analisadas por meio de um equipamento Camsizer XT (Figura 68). Essa análise indica o grau de esfericidade e arredondamento de um conjunto de partículas. O equipamento realiza uma medição simultânea da distribuição de tamanho e do formato da partícula, do número e da densidade de pós e grânulos, utiliza duas câmeras com resoluções diferentes.

Figura 68. Imagem esquemática do equipamento de análise dinâmica de imagem, Camsizer XT.

Fonte: Adaptado de “Retsch Technology”, 2018.

Essa análise foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) no Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (PMI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).

3.2.6.2.7 Espectroscopia Raman

As amostras de nanomaterial de carbono (NMC) que são: NTCPM, NF e GR, foram submetidas à análise de Espectroscopia Raman para identificar o espectro Raman das bandas D e G nas regiões de até 1 μm de diâmetro com resolução de espectro de 2 cm^{-1} . Os parâmetros utilizados na análise foram de 1/4 de 30 mW de potência (7,5 - 25 %), comprimento de onda de 532 nm e grade de difração de 600 “gratings” por milímetro. O equipamento utilizado foi um Xplora One™ Raman “cofocal system” da Horiba®. A espectroscopia Raman, por meio da análise do espectro da amostra, indica principalmente regiões de desordem na nanoestrutura sp^2 dos NMCs.

3.2.6.2.8 “ICP – OES - Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry” - espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

O “ICP-OES” (espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente) é uma técnica na qual a composição de elementos em amostras (principalmente dissolvidas em água) pode ser determinada usando plasma e um espectrômetro. Essa técnica foi

utilizada para investigar a quantidade de Al, Fe, Na e Si presente na solução após o ensaio de acidez de algumas amostras, indicando a reação do ácido com a amostra.

A solução a ser analisada é conduzida por uma bomba peristáltica por meio de um nebulizador em uma câmara de borrafo. O aerossol produzido é levado a um plasma de argônio. O plasma é o quarto estado da matéria, ao lado do estado sólido, líquido e gasoso. No ICP-OES, o plasma é gerado no final de uma tocha de quartzo por uma bobina de indução arrefecida através da qual flui uma corrente alternada de alta frequência. Como consequência, um campo magnético alternado é induzido, acelerando os elétrons em uma trajetória circular. Devido à colisão entre o átomo de argônio e os elétrons ocorre a ionização, dando origem a um plasma estável. O plasma é extremamente quente, 6000-7000 K. Na zona de indução pode atingir 10000 K. Na dessolvatação da tocha, ocorre atomização e ionização da amostra. Devido à energia térmica absorvida pelos elétrons, eles alcançam um estado excitado mais alto. Quando os elétrons retornam ao nível de equilíbrio a energia é liberada como luz (fótons). Cada elemento possui um espectro característico de emissão próprio, medido com um espectrômetro [183].

Nesse trabalho os teores apresentados foram determinados por análise quantitativa em amostras líquidas e dosados em espectrômetro de emissão óptica ("ICP OES"), marca Horiba, modelo Ultima Expert.

3.2.6.2.9 *Microtomografia 3D*

A análise de Microtomografia 3D foi realizada utilizando um Microtomógrafo ZEISS Xradia Versa XRM-510 operando a 50 kV, 4W, tamanho de pixel de 4,8 μm , 1.000 coletas com 4 seg cada coleta, resolução do detector de 1.024 x 1.024 px e campo de visão ("FOV - Fields Of View") de 4.880 x 4.880, sem filtro de ar, fonte de 25 mm e detector de 10 mm. O "software" utilizado para o tratamento dos dados/imagens foi o Avizo 9.

Foram separadas 10 esferas entre 750 – 1.000 μm de diâmetro da amostra de MC 3,6 M sinterizada a 1.300 °C durante 2 h e da amostra de GP - V.

3.2.6.2.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Dispersão em Energia (“EDS - Energy-Despersive Spectroscopy”) e Microscopia de Varredura de Transmissão Eletrônica (“STEM - Scanning Transmission Electron Microscope”)

Foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura por meio do equipamento FEI Quanta 450 FEG com detector de elétrons secundários e retroespalhados (MEV/FEG – INSPECT F50) com o objetivo de comprovar e analisar a distribuição dos nanomateriais presentes nas amostras. O equipamento também conta com um Espectômetro de Raios X “EDS EDAX” para a realização de análises químicas. O equipamento foi operado a 20 kV.

As amostras foram colocadas em um “stub”, um porta-amostra de alumínio com as dimensões de Ø 12.7 mm x 8 mm e, em alguns casos, foram utilizadas mais de uma amostra por “stub”, tomando os devidos cuidados para evitar contaminações (Figura 69.a). Para a preparação das amostras de NMC puras, na análise por meio do “STEM”, o NMC foi colocado em solução de álcool P.A. 99,99% e com o auxílio de um conta-gotas e uma lupa, a amostra foi cuidadosamente colocada em um porta-amostras de cobre (Figura 69.b).

Figura 69. Fotografia do porta-amostra “stub” com mais de uma amostra (amostras de MC com NMC) para análise no MEV (a) e microfotografia da porta-amostra de cobre com amostra de grafeno para análise de “STEM” (b).

(a)

(b)

Fonte: Campos, 2016.

3.2.6.2.11 Porosimetria por intrusão de mercúrio (Hg)

A técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio é muito utilizada para determinação de porosidade e distribuição de tamanho de poros de materiais sólidos. A relação de

elevadas pressões com o volume incremental de mercúrio que penetra nos poros da amostra, reporta a estimativa desses diâmetros. O método é utilizado para o estudo da maioria dos materiais porosos que não apresentem reação com o mercúrio. O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizado com um equipamento Micrometrics Autopore III 9410 (Figura 70.a) operando com N₂ puro (99,99%) e Hg purificado. O valor de pressão de preenchimento (“FP – filling pressure”) utilizado foi de 1,56 psia²³. Devido ao tamanho das amostras de propante, foi utilizado um penetrômetro para pó (Figura 70.b) com volume de 15 mL. O ambiente é controlado com a temperatura próxima a 22 °C e foi utilizado um termômetro de mercúrio para a verificação da tensão superficial do Hg. O “software” utilizado para o controle e extração dos dados foi o WIN9400 V 2.00.

Figura 70. Fotografia do equipamento de porosimetria por intrusão de Hg (a) e o penetrômetro utilizado para os ensaios (b).

(a)

(b)

Fonte: Campos, 2016.

²³ psia = “pounds per square inch absolute” – libra por polegada quadrada absoluta - a pressão absoluta é medida em relação ao vácuo total. A pressão de um recipiente completamente vazio de quaisquer moléculas de ar seria 0 psia, enquanto a pressão média da superfície atmosférica (ao nível do mar) é de aproximadamente 14,7 psia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados os resultados para cada tipo de análise indicada no capítulo 3, Materiais e Métodos, também seguindo a sequência das metodologias descritas.

Os resultados e discussão foram organizados de forma a facilitar a análise e compreensão dos resultados. Sempre que possível as seções foram divididas em três conjuntos onde cada um pertence a um tipo de amostra que são: o conjunto das amostras à base de MC ativado com soluções de Na(OH), o conjunto das amostras de GP (I-V) e o conjunto das amostras à base de BX (incluindo a amostra de referência).

4.1 Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX)

A matéria-prima de MC recebida foi submetida a análise de fluorescência de raios X (FRX) para a verificação dos teores dos elementos contidos na amostra (Tabela 21). Verifica-se altos teores de SiO₂ (50,1 %), Al₂O₃ (37,9 %) e entre 2,5 % e 3 % para K₂O e Fe₂O₃. A perda ao fogo (PF) obteve uma percentagem de 3,05 %. Em relação ao fabricante existe uma diferença positiva de 7,1 % para SiO₂, 3,1 % para Al₂O₃ e 3,0 % para Fe₂O₃.

Tabela 21. Análise de FRX da amostra de MC puro, utilizado como principal matéria-prima.

Amostra de MC puro			
Elemento	Teor (%)	Elemento	Teor (%)
SiO ₂	50,1	P ₂ O ₅	0,05
Al ₂ O ₃	37,9	Cr ₂ O ₃	0,03
Fe ₂ O ₃	2,98	BaO	0,02
K ₂ O	2,67	Rb ₂ O	0,01
TiO ₂	1,96	CeO ₂	0,01
MgO	0,76	MnO	<0,01
CaO	0,08	NiO	<0,01
ZnO	0,08	CuO	<0,01
SO ₃	0,07	Nb ₂ O ₅	<0,01
WO ₃	0,06	Ga ₂ O ₃	<0,01
Na ₂ O	0,06	SrO	<0,01
ZrO ₂	0,05	PbO	<0,01

Fonte: LCT, 2018.

A análise de FRX da amostra de escória de alto-forno apresenta alto teor de SiO₂, CaO e Al₂O₃ e valores inferiores de Fe₂O₃, MgO e MnO, conforme a Tabela 22. A PF foi de

1,11 %. O diferencial, portanto, ao adicionar essa matéria-prima na formulação das amostras é a presença de CaO.

Tabela 22. Análise de FRX da amostra de EAF, utilizado como aditivo das amostras de GP.

Amostra de EAF	
Elemento	Teor (%)
SiO ₂	46,5
CaO	31,0
Al ₂ O ₃	11,7
Fe ₂ O ₃	3,06
MgO	3,01
MnO	1,18
K ₂ O	0,942
SO ₃	0,519
TiO ₂	0,508
Na ₂ O	0,215
SrO	0,110
BaO	0,100
Cr ₂ O ₃	0,015
ZrO ₂	0,006

Fonte: LCT, 2017.

Para a amostra de bauxita (BX), a alumina apresenta o maior teor em % em massa, atingindo 55,9 %, seguido pelo óxido de ferro com 5,41 % e pela sílica com 2,65 %. O valor de alumina aproveitável da bauxita é de 54,7 % e o valor de sílica reativa é de 2,0 % em massa.

Tabela 23. Análise de FRX da matéria-prima de bauxita, utilizada na produção de propantes de bauxita.

Amostra de bauxita	
Elemento	Teor (%)
Al ₂ O ₃	55,90
Fe ₂ O ₃	5,41
SiO ₂ total	2,65
Al ₂ O ₃ Aproveitável	54,7
SiO ₂ Reativa	2,0
Minerais	Teor (%)
Gibbsita	83,7
Caulinita	4,3
Goethita	6,0
Outros	6,0

Fonte: CBA, 2015.

4.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial foi realizada nas amostras de MC puro, MC contendo 2,9 M; 3,6 M e 4,3 M de Na(OH) a fim de identificar a temperatura de fusão e, desta forma,

determinar a temperatura de sinterização do material. As curvas obtidas apresentadas na Figura 71 indicam a variação energética das amostras selecionadas, onde podemos notar que, para todas as amostras, a temperatura de sinterização por fase líquida está entre 1.250 e 1.400 °C, onde constatamos uma leve curva endotérmica, o que também condiz com as referências, conforme o Capítulo 2.6. A curva endotérmica da desidroxilação do caulim aparece para a amostra de metacaulim puro na faixa de 600 °C devido o armazenamento não isolado da MP, desta forma o material pode ter recuperado hidroxilas anteriormente removidas pelo tratamento térmico.

Observa-se na curva que a amostra de MC puro tem início à formação de mulita na temperatura de aproximadamente 950 °C. Entretanto, ao adicionar o Na(OH), examinamos que a curva de formação de mulita é deslocada, diminuindo sua temperatura de transformação. Assim, seu início ocorre em aproximadamente 920 °C para a amostra contendo 2,9 M e 930 °C para a amostra contendo 3,6 M. Já para a amostra contendo 4,3 M, o pico de formação de mulita quase desaparece, em função da atuação do óxido de sódio como fundente (modificador de rede).

Figura 71. Curva de DTA das amostras de MC puro e com diferentes concentrações de Na(OH) indicando as transformações do material conforme o aumento da temperatura.

Fonte: Campos, 2016.

As análises térmicas das amostras de GP apresentam a fase inicial de desidroxilação entre 320 a 580 °C, o ponto de transformação do material onde verifica-se a formação de mulita a 820 °C e a região de início da sinterização de cada amostra, sendo 1.214 °C para a amostra GP - I, 1.255 °C para a GP - II, 1.190 °C para GP - III, 1.488 °C para GP - IV e 1.220 °C para a amostra GP - V (Figura 72) e todas as amostras sofreram uma perda de massa (TG) entre 8 a 10 %. Dessa forma é possível determinar uma temperatura próxima à região de sinterização da amostra. É importante analisarmos que as amostras não apresentam uma curva de fusão bem definida por ser um material com mais de uma fase, o que dificulta a identificação das fases e, na prática, requer uma análise experimental em diferentes temperaturas até se obter a temperatura ideal de sinterização.

Figura 72. Curva de DTA das amostras de MC puro e com diferentes concentrações de Na(OH) indicando as transformações do material conforme o aumento da temperatura.

Fonte: Campos, 2018.

Para a amostra de bauxita pura, por meio da curva de DTA/TG (Figura 73), observamos que a amostra sofreu uma transformação da boemita (γ -AlO(OH)) em diaspora (α -AlO(OH)), principal pico endotérmico (DTA), com a desidroxilação e, assim, perda de

26,37 % em massa (TG). Na temperatura de 510 °C, verificamos um pequeno pico endotérmico na curva de DTA, indicando a decomposição da diaspora, sofrendo uma perda de 3,87 % em massa (TG). Por fim, é possível constatar uma região endotérmica com uma maior absorção de energia a 1.450 °C, indicando a fusão da bauxita pura. Em relação à perda de massa, a amostra se estabilizou com a perda de aproximadamente 30 % em massa, na temperatura de aproximadamente 700 °C.

A amostra REF apresenta a região de transição entre sólido e líquido do material que é observada entre 1.400 e 1.600 °C com pico endotérmico máximo em aproximadamente 1.550 °C. Não há variação na perda de massa do material e também não há indícios de hidroxilas (entre 200 e 700 °C) pois a amostra foi anteriormente sinterizada.

Figura 73. Curva de DTA e TG das amostras BX puro e REF, indicando as transformações e perda de massa do material conforme o aumento da temperatura.

Fonte: Campos, 2016.

As análises de DTA e a perda de massa do material MC e da TG que chegou a 3 % em massa, indicaram que a MP utilizada não possui hidroxilas em sua estrutura e, desta

forma, a MP é metacaulim e é adequada para reagir com os ativadores, neste caso o Na(OH). Para as amostras de MC a formação de mulita primária diminui ao longo da adição de Na(OH) no sistema e por esse motivo será necessária a diminuição da concentração de Na(OH) a fim de formar maiores quantidades de mulita no sistema, garantindo maior resistência mecânica. Também é possível depreender que a sinterização por fase líquida adequada está próxima a 1.300 °C.

Por meio das análises de DTA das amostras de GP, foi constatada a variação da temperatura de sinterização nas diferentes formulações, indicando a influência dos elementos presentes tanto na formação do geopolímero como em sua temperatura de sinterização. Durante o aquecimento foi constatada a perda de aproximadamente 30 % em massa (TG) entre 300 °C e 600 °C relativo ao processo de desidroxilação.

Enfim, por meio das análises de DTA e TG da amostra BX, verificamos que a temperatura de sinterização ideal está próxima a 1.550 °C.

4.3 Análise de Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 74 foram realizados apenas para as amostras de MC puro e sinterizado a 1.550 °C e MC contendo diferentes quantidades de Na(OH), tratadas a 1.100 °C e 1.400 °C durante 2 horas. Podemos examinar a transformação da mica ao realizar o tratamento térmico, bem como a transformação do caulim em mulita e, para a amostra de MC puro tratado a 1.400 °C, a possível formação de sílica amorfa hidratada (opala, cristobalita) cujo pico principal está localizado em aproximadamente 22° (2θ). A intensidade do pico principal referente à fase de quartzo diminuiu ao longo do tratamento térmico. Já para a mulita sua intensidade aumenta conforme o aumento da temperatura de tratamento.

Figura 74. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de MC puro sem e com diferentes concentrações de Na(OH) e em diferentes temperaturas de TT.

Caulinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

Cristobalita: SiO_2 (tetragonal)

Quartzo: SiO_2 (α = trigonal, β = hexagonal)

Mulita: $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Mica: comumente $\text{X}_2\text{Y}_{4-6}\text{Z}_6\text{O}_{20}(\text{OH}, \text{F})_4$, com X = K, Ca ou Na; Y = Al, Mg ou Fe e Z = Si ou Al.

Fonte: Campos, 2017.

Para as amostras de MC contendo NMC (Figura 75), com e sem sinterização a 1.300 °C, os difratogramas, comparados com as amostras de MC puro e MC puro sinterizado a 1.550 °C e em comparação com as amostras contendo Na(OH) (Figura 74), não apresentam diferenças significativas. As mesmas transformações da mulita nos principais ângulos de 16,2°, 25,5°, 35,5° e 41° e do quartzo a 26,5° mudando a sua estrutura, são observadas quando a amostra é submetida à sinterização por fase líquida. Assim, é possível analisar que a intensidade do pico do quartzo a 26,5° da amostra de MC com 4,3 M de Na(OH) contendo NTC está menor quando comparada às intensidades das amostras MC 4,3 M com NF e com GR.

Figura 75. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de MC puro, sem e com tratamento térmico (TT) a 1.550 °C, com as amostras de MC com 4,3 M de Na(OH) contendo NMC, com e sem TT a 1.300 °C.

Por meio da análise da Taxa de Referência de Intensidade (“RIR – Reference Intensity Ratio”) conforme comentado nos Materiais e Métodos, são apresentas as porcentagens de cada fase identificada para cada amostra (Tabela 24).

Tabela 24. Porcentagem “RIR” das fases identificadas por meio do software “HighScore Plus” para cada amostra de MC.

Amostra	Elementos	Ficha (ICSD)	“RIR” (%)	Amostra	Elementos	Ficha (ICSD)	“RIR” (%)
MC puro	Quartzo	98-004-0906	57	MC 4,3M 1100	Quartzo	98-004-0906	62
					Mulita	98-008-0497	38
MC puro 1550	Caulinita	COD 96-900-9235	43	MC 4,3M 1400	Mulita	98-008-0498	94
	Mulita	98-009-1292	77		Quartzo	98-002-3114	6
	Quartzo	98-004-0906	17	MC 15M seco normal	Quartzo	COD 96-710-3015	96
	Cristobalita	98-005-0829	6		Hidro-sodalita	98-004-1336	4
MC 2,9M	Quartzo	98-001-2481	90	MC 4,3M NF A	Quartzo	98-004-0906	82
	Mica	98-003-4994	10		Mica	98-000-5507	14
MC 2,9M 1100	Mulita	98-002-8334	60		Quartzo	98-008-4763	4
	Quartzo	98-006-4497	40		Mulita	98-009-1289	76
MC 2,9M 1400	Mulita	98-008-0497	91		Quartzo	98-004-0906	24
	Quartzo	98-005-7052	9		Quartzo	98-002-3349	83
MC 3,6M	Quartzo	98-001-2481	80		Quartzo	98-008-4801	12
	Mica	98-003-4994	15		Quartzo	98-008-4763	6
	Aluminato de sódio	98-001-0342	5	MC 4,3M NTC 1300	Mulita	98-008-0496	78
MC 3,6M 1100	Quartzo	98-004-0906	59		Quartzo	98-004-0906	22
	Mulita	98-009-1289	41		Quartzo	98-001-2481	82
MC 3,6M 1400	Mulita	COD 98-008-0498	93		Mica	98-003-4995	10
	Quartzo	98-005-7052	7		Sódio-nefelina	98-001-8063	7
MC 4,3M	Quartzo	98-001-2485	58	MC 4,3M GR 1300	Mulita	98-008-0495	81
	Mica	98-003-4995	17				
	Caulinita	COD 96-900-9231	24		Quartzo	98-004-0906	19

Fonte: Campos, 2018.

Após a avaliação da análise de “RIR”, as amostras foram classificadas em famílias (“clusters”) determinadas no programa. Ao determinar as famílias o programa compara os difratogramas de DRX entre as amostras e determina os representantes de cada conjunto, ou seja, a amostra que possui o difratograma representativo no conjunto. A Figura 76

apresenta o gráfico 3D da seleção, de cada representante de cada família, realizada para as amostras da série MC.

Figura 76. Gráfico 3D das famílias (“clusters”) determinadas por meio do programa “HighScore Plus” para cada amostra de MC.

Fonte: Campos, 2018.

Figura 77. Dendrograma de seleção e determinação das famílias das amostras da série MC.

Fonte: Campos, 2018.

Dessa forma, com um representante de cada família, para comparação com os valores de percentagem de cada fase por meio do “RIR”, o método de Rietveld foi aplicado nessas amostras destacadas. A Tabela 25 apresenta os valores, em percentagem, de cada fase presente nas amostras selecionadas.

Tabela 25. Amostras destacadas, de cada família, indicando a comparação entre os valores, de cada fase, de “RIR” e Rietveld.

Amostra	Elementos	“RIR” (%)	Rietveld (%)
MC puro 1550	Mulita	77	73,9
	Quartzo	17	13,7
	Cristobalita	6	12,4
MC 4,3M	Quartzo	58	51,5
	Mica	17	22,7
	Caulinita	24	25,8
MC 15M curado 7 dias	Quartzo	96	90,7
	Hidro-sodalita	4	9,3
MC 4,3M NF 1300	Mulita	76	78,3
	Quartzo	24	21,7

Fonte: Campos, 2018.

As amostras de GP possuem diferentes composições e temperaturas de sinterização (Figura 78), mas as principais fases identificadas foram hidro-sodalita $[\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_8]$ - COD: nº 00-153-6465 [184], encontrada na amostra GP - I, sódio-nefelina $[\text{Na}_{7.15}(\text{Al}_{7.2}\text{Si}_{8.8}\text{O}_{32})]$ - COD: nº 00-810-4311 [185], encontrada em todas as outras amostras. Também foram encontradas sílica e alumina.

Na amostra GP - I com TT a 1.115 °C, observamos os picos relativos à labradorita $[(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_8]$ presentes em 22°, 28° e 28,7° (2θ) e à albita $[\text{NaAlSi}_3\text{O}_8]$ em 24° (2θ).

Figura 78. Comparação dos difratogramas de DRX das diferentes composições das amostras de GP em diferentes temperaturas de TT.

Albita: $NaAlSi_3O_8$

Alumina: Al_2O_3

Hidro-sodalita: $Na_{6+x}[AlSiO_4]_6(OH)_x nH_2O$

Labradorita: $((Ca,Na)(Al,Si)_4O_8)$

Sílica: SiO_2 (quartzo)

Sódio-nefelina: $(Na,K)AlSiO_4$

Fonte: Campos, 2018.

Foi constatado que a amostra sem TT possui as fases referente à fase sódio-nefelina e sílica enquanto as amostras com TT a 950 °C apresentam picos referentes também à fase sódio-nefelina, sílica, alumina e à fase hidro-sodalita (Figura 79).

Figura 79. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de GP - III, com e sem TT a 950 °C com as amostras de GP - III contendo NMC, com e sem TT a 950 °C.

Fonte: Campos, 2018.

A avaliação das porcentagens de cada fase encontradas, por meio do método “RIR” , para cada amostra da série GP, são apresentadas na Tabela 26.

Tabela 26. Porcentagem “RIR” das fases identificadas por meio do software “HighScore Plus” para cada amostra de GP.

Amostra	Elementos	Fichas	“RIR” (%)
I	Sílica	ICSD 98-001-2481	95
	Hidro-sodalita	COD 96-411-8800	5
I 1115	Sódio-anortita	COD 96-100-8758	58
	Sódio-nefelina	COD 96-900-4996	42
II	Quartzo	ICSD 98-004-0906	58
	Sódio-nefelina	COD 96-100-0018	36
	Al ₂ O ₃	ICSD 98-003-4994	6
II 1135	Sódio-nefelina	COD 96-901-0481	66
	Al ₂ O ₃	ICSD 98-006-4037	21
	Quartzo	ICSD 98-002-3115	13
III	Quartzo	ICSD 98-001-2481	90
	Mica	ICSD 98-001-1979	8
	Faujasita	COD 96-150-7215	2
III 950	Sódio-nefelina	COD 96-900-4996	91
	Quartzo	ICSD 98-004-0906	9
III NTC	Quartzo	ICSD 98-005-7052	95
	Sódio-nefelina	COD 96-900-2780	5
III NTC 950	Sódio-nefelina	COD 96-900-4996	91
	Quartzo	ICSD 98-008-4832	7
	Al ₂ O ₃	ICSD 98-004-9168	2
III GR	Sódio-nefelina	COD 96-900-9666	81
	Quartzo	ICSD 98-005-7052	19
III GR 950	Sódio-nefelina	COD 96-900-4996	90
	Quartzo	ICSD 98-008-4832	10
IV	Quartzo	ICSD 98-004-0906	72
	SN/Andalusita	ICSD 98-004-2033	28
IV 1060	Sódio-nefelina	COD 96-900-4996	100
V	Quartzo	ICSD 98-002-3114	86
	Sódio-nefelina	ICSD 98-001-5357	14
V 1090	Sódio-nefelina	ICSD 98-002-8248	71
	Quartzo	ICSD 98-001-2481	29

Andalusita: Al₂SiO₅.Faujasita: (Na₂,Ca,Mg)_{3,5}[Al₇Si₁₇O₄₈].32(H₂O), grupo das zeólitas.Sódio-anortita: (Ca,Na)Al₂Si₂O₈.

Fonte: Campos, 2018.

A Figura 80 apresenta o gráfico 3D da determinação das famílias e amostras representantes da série GP.

Figura 80. Gráfico 3D das famílias (“clusters”) determinadas por meio do programa “HighScore Plus” para cada amostra de GP.

Fonte: Campos, 2018.

Figura 81. Dendrograma de seleção e determinação das famílias das amostras da série GP.

Fonte: Campos, 2018.

Para as amostras da série GP, a Tabela 27 apresenta os valores, em porcentagem, de cada fase presente nas amostras selecionadas.

Tabela 27. Amostras destacadas da série GP, de cada família, indicando a comparação entre os valores, de cada fase, de “RIR” e Rietveld.

Amostra	Elementos	“RIR” (%)	Rietveld (%)
III	Quartzo	90	77
	Mica	8	20,4
	Faujasita	2	2,6
III GR 950	Sódio- nefelina	90	96,1
	Quartzo	10	3,9
V	Quartzo	86	89,2
	Sódio- nefelina	14	10,8

Fonte: Campos, 2018.

Investigando os difratogramas da série de amostras de BX por meio da Figura 82, notamos que a amostra BX apresenta picos de baixa intensidade referentes à magnetita ($\sim 31,1^\circ$, 38° , 55° , 59° e 65° , 2θ), sílica ($\sim 28^\circ$, $33,8^\circ$, $42,6^\circ$ e 55° , 2θ) e alumina ($\sim 38^\circ$ e 55° , 2θ).

Nas amostras sinterizadas a 1.550°C de BX contendo NTC e GR e também para a amostra REF, observamos picos definidos referentes à hematita para a amostra REF ($\sim 24,3^\circ$, $33,1^\circ$, 36° e $47,8^\circ$, 2θ) e para a amostra BX NTC 1.550°C ($33,1^\circ$ e 36° , 2θ); alumina para as três amostras em questão nos ângulos de $\sim 26^\circ$, $35,2^\circ$, 38° , $43,8^\circ$, $52,7^\circ$, $57,5^\circ$, $61,5^\circ$, $66,7^\circ$ e $68,3^\circ$ (2θ); magnetita para a amostra BX sinterizada a $1.550^\circ\text{C}/2\text{ h}$ contendo GR nos ângulos de $\sim 31,1^\circ$, 38° , 55° , 59° e 65° (2θ); cristobalita para as três amostras em questão nos ângulos de $\sim 30,9^\circ$ e $31,8^\circ$ (2θ).

Figura 82. Comparação dos difratogramas de DRX das amostras de BX puro com as amostras de BX contendo NMC, com sinterização a 1.550°C , e com as a amostra de referência à base de bauxita (REF.).

Fonte: Campos, 2018.

Para as amostras à base de BX, a análise quantitativa de “RIR” é apresentada na Tabela 28.

Tabela 28. Porcentagem “RIR” das fases identificadas por meio do software “HighScore Plus” para cada amostra de BX.

Amostra	Elementos	Fichas	“RIR” (%)
BX pura	σ -Al ₂ O ₃	ICSD 98-002-6655	44
	γ -Al ₂ O ₃	ICSD 98-001-3140	31
	Hematita	COD 96-591-0083	16
	SiO ₂	ICSD 98-008-6119	9
BX 1550 NTC	Coríndon	ICSD 98-002-1505	94
	Magnetita	ICSD 96-101-1033	2
	Hematita	COD 98-005-3824	4
	Coríndon	ICSD 98-005-3442	94
BX 1550 GR	Magnetita	COD 96-900-0940	6
	Coríndon	COD 96-900-9672	96
REF	Hematita	COD 96-101-1268	4

Fonte: Campos, 2018.

A Figura 83 apresenta o gráfico 3D determinação das famílias e amostras representantes da série BX.

Figura 83. Gráfico 3D das famílias (“clusters”) determinadas por meio do programa “HighScore Plus” para cada amostra de BX.

Fonte: Campos, 2018.

Para as amostras da série BX, a Tabela 29 apresenta os valores, em percentagem, de cada fase presente nas amostras selecionadas.

Tabela 29. Amostras destacadas da série BX, de cada família, indicando a comparação entre os valores, de cada fase, de “RIR” e Rietveld.

Amostra	Elementos	“RIR” (%)	Rietveld (%)
BX NTC	Coríndon	94	96,6
	Magnetita	2	1
	Hematita	4	2,3

Fonte: Campos, 2018.

Portanto, a relação das amostras selecionadas como representantes de cada família realizada por comparação dos difratogramas de DRX é apresentada na Tabela 30.

Tabela 30. Relação das amostras representantes de cada família.

Amostra	Elementos presentes
MC puro 1400	Mulita, Quartzo, Cristobalita
MC 4,3M	Quartzo, Mica, Caulinita
MC 15M curado 7 dias	Quartzo, Hidro-sodalita
MC 4,3M NF 1300	Mulita, Quartzo
GP - III	Quartzo, Mica, Faujasita
GP - III GR 950	Sódio-nefelina, Quartzo
GP - V	Quartzo, Sódio-nefelina
BX NTC	Coríndon, Magnetita, Hematita

Fonte: Campos, 2019.

Dessa forma, por meio dos difratogramas de DRX foi possível investigar que o processo de sinterização das amostras de MC induz a formação de diferentes fases de quartzo, mulita e cristobalita. A adição de Na(OH) na amostra induziu a formação de sódio-nefelina e hidro-sodalita.

Foi evidente a formação policondensada de sódio-nefelina e hidro-sodalita nas amostras de GP com diferentes formulações, com a transformação dos silicatos e aluminatos. Com a sinterização, foi possível constatar o incremento da fase de sódio-nefelina e as mudanças de fase do quartzo.

4.4 Rota de produção do material e o efeito da dispersão dos nanomateriais

As análises dessa seção foram realizadas pelo autor com base nas fotomicrografias apresentadas. Trata-se de uma avaliação da qualidade do material produzido, tomando-se como base a aparência das amostras e textura no momento da produção das amostras e por toque nas amostras.

Foi observado que a forma esférica foi atingida de forma uniforme e com alto grau de esfericidade e arredondamento para as amostras de MC selecionadas (Figura 84). Para comparação entre a produção do material, foi selecionada apenas a amostra de MC puro, MC com 4,3 M de Na(OH) e contendo NMC. Suas dimensões estão entre 0,4 e 0,8 mm de diâmetro conforme a faixa selecionada, 20/40. Na produção das amostras foi verificada que a morfologia (entre os três métodos e também comparado ao NTC) e granulometria (produção variando entre 0,5 e 3,5 mm de diâmetro), conforme as Figura 84. a – j, foram similares com exceção da coloração. Esses detalhes também são válidos para as outras amostras de MC.

Figura 84. Micrografia óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras MC pura, sem NMC e sem (a) e com sinterização (f), MC com 4,3 M de Na(OH) sem (b) e com sinterização (g), MC com NTC sem (c) e com sinterização (h), MC com NF sem (d) e sinterizado (i) e MC com GR sem (e) e com sinterização (j). Sinterização a 1.300 °C durante 2 h.

Fonte: Campos, 2018.

As amostras de GP produzidas apresentaram formatos mais variados e menos esféricos quando deixadas para cura de 7 dias (Figura 85.a - e). Após o TT as amostras foram sinterizadas e, assim, apresentaram melhor acabamento e, portanto, melhor arredondamento (Figura 85.f - j). A quantidade de material fino, solto, diminuiu com o processo de sinterização da amostra.

Figura 85. Micrografia óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras da série GP puras, sem NMC e sem sinterização (a - e) e com tratamento térmico em diferentes temperaturas (f - j).

Fonte: Campos, 2018.

Para as amostras de GP contendo NMC podemos observar na Figura 86.a e na Figura 86.b que as amostras possuem aparência e formato bem similares. As amostras com TT também não possuem grandes diferenças, apenas o processo de sinterização e o aumento da resistência à compressão conferida manualmente são perceptíveis (Figura 86.c e Figura 86.d).

Figura 86. Micrografia óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras de GP - III, curadas durante 7 dias contendo NTC (a) e GR (b) e com TT de 950 °C/2 h em atmosfera controlada (argônio, UP) contendo NTC (c) e GR (d).

Fonte: Campos, 2018.

Já para as amostras de BX, podemos notar por meio da Figura 87.a - .c uma grande quantidade de finos devido à produção das amostras na qual não agregaram as partículas de MP e, assim, não se obteve um bom rendimento de produção. O material agregado possui baixíssima resistência onde uma leve pressão, com as mãos, pode desmanchar a amostra, diferente da amostra de GP que no decorrer de sua produção já possui resistência o suficiente para a manipulação manual como a transferência de recipientes e peneiramento.

Por meio da Figura 87.d - .f, é constatado o efeito da sinterização nas amostras de BX, pura, com NTC e com GR, que foram sinterizadas na temperatura de 1.550 °C durante 2 h. O principal aspecto é a coloração do material que atinge uma cor marrom variando de marrom mais claro para marrom escuro, quase preto avermelhado. Foi verificado que quanto mais escuro o material, mais resistente é a amostra, para a formulação utilizada.

Outro efeito causado pela sinterização é a aglomeração entre as partículas, a sinterização ocorre entre as pequenas esferas vizinhas, colando umas nas outras e formando pequenos “cachos” (Figura 87.e), sendo necessária a desaglomeração do material para a aplicação das normas e caracterização.

Por fim, a Figura 87.g apresenta uma micrografia da amostra REF a qual possui um tamanho e acabamento uniformes.

Um fator que indica a qualidade do material e de sua produção é o acabamento final, onde o material apresenta uma textura uniforme e com brilho, assim como observado para a amostra REF e também em algumas partículas da amostra BX NTC 1.550 °C.

Figura 87. Micrografias óptica entre 10 e 15 x de magnificação das amostras de BX não sinterizadas pura (a), com NTC (b) com GR (c), com sinterização (d – f) e da amostra REF (g). Sinterização realizada a 1.550 °C durante 2 h.

Fonte: Campos, 2018.

Portanto, ao analisar a superfície das esferas e quando comparado ao produto comercializado que possui textura e tamanho uniformes, é evidente a necessidade de um melhor acabamento para as amostras. Este fator geométrico pode afetar a penetração do material propante no interior das fissuras dentro do reservatório. Ao mesmo tempo, pode gerar maior atrito quando dentro do reservatório e impedir o refluxo (“flowback”). Também é possível notar a diferença entre textura e cor das amostras com e sem tratamento térmico/sinterização.

4.5 Distribuição granulométrica conforme as normas API RP e ISO

A determinação das faixas granulométricas indica a variação da técnica de produção no misturador EIRICH. A quantidade de MP em cada formulação altera o tempo de mistura e quantidade de umidade necessária para a formação dos grânulos. O ajuste do tamanho final do propante, após a sinterização, e o ajuste da granulometria para o ensaio de “crush test” também dependem da análise da distribuição granulométrica.

Todas as amostras de MC contendo diferentes soluções de Na(OH) atingiram a faixa granulométrica de 16/30, para ambos materiais sinterizados e não sinterizados nas temperaturas entre 1.100 e 1.400 °C. Isso também indica que a retração do material, sofrida na etapa de sinterização, não influenciou no tamanho final das esferas a ponto de ficarem menores e atingirem uma menor faixa granulométrica como a 20/40 (próxima faixa após 16/30). A Figura 88 apresenta a porcentagem das amostras de propante de MC retidas em cada peneira entre 16 # mesh US Tyler e 50 # mesh US Tyler. É possível observar que as amostras 2,9 M 1.400 °C, 3,6 M 1.400 °C e todas as amostras de 4,3 M possuem uma distribuição granulométrica parecida que varia entre 51,60 a 59,61 % de material retido na peneira 20 # mesh US Tyler. Por outro lado, as amostras de 2,9 M sinterizadas a 1.100 °C, 1.200 °C, 1.300 °C e a amostra 4,3 M 1.100 °C possuem o tamanho de partícula mais estreito entre 17,80 e 20,69 % de amostras retidas na peneira 32 # mesh US Tyler.

Já a amostra de MC com 15 M de Na(OH) curado por 7 dias apresentou uma distribuição granulométrica com maiores quantidades de retenção de material entre as peneiras # 16 e 30.

Por fim, as amostras contendo NMC possuem a distribuição granulométrica equilibrada, similares, entre as peneiras # 20 e 50.

Figura 88. Análise granulométrica das amostras de MC sinterizadas em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de Na(OH), com e sem nanomateriais de carbono.

Outra informação que é possível ser coletada por meio da análise de classificação granulométrica por peneiras é o diâmetro médio, conforme discutido no capítulo Métodos. A Figura 89 apresenta o gráfico de barras referente ao diâmetro médio das amostras de MC, onde observamos que as amostras de MC puro, MC puro sinterizado a 1.300, 1.400 e 1.500 °C e a amostra de MC 4,3 M NTC possuem diâmetro médio entre 500 e 600 µm. As amostras MC puro sinterizada a 1.550 °C, MC 2,9 M, MC 2,9 M sinterizado a 1.100, 1.200, 1300 °C, MC 4,3 M, MC 4,3 M NF, MC 4,3 M NF 1.300 °C, MC 4,3 M GR e MC 4,3 M GR 1.300 °C apresentam um diâmetro médio entre 600 e 700 µm. As amostras MC 3,6 M, MC 3,6 M sinterizadas a 1.100 e 1.200 °C e MC 4,3 M NTC 1.300 °C possuem diâmetro médio entre 700 e 800 µm. Já as amostras MC 2,9 M 1.400 °C, MC 3,6 M 1.400 °C, MC 4,3 M sinterizadas a 1.100, 1.200 e 1.300 °C atingiram um diâmetro médio entre 800 e 900 µm. Por fim, as amostras MC 4,3 M 1.400 °C e MC 15M curada durante 7 dias apresentaram o maior diâmetro médio, entre 900 e 1.000 µm.

Figura 89. Gráfico de barras do diâmetro médio de todas as amostras de MC produzidas.

Fonte: Campos, 2018.

Para as amostras de GP, a Figura 90 apresenta sua distribuição granulométrica onde observamos que as amostras GP I, IV 1.060 °C, V e V 1.090 °C possuem a distribuição majoritária a 62 % na faixa de # 16 a 20 e o restante do material retido está distribuído entre a peneira # 25 e o fundo. As amostras GP III e IV, possuem 87 % da distribuição também na faixa entre # 16 – 20 e apenas 13 % de material retido entre a peneira # 25 e o fundo. Já as amostras GP I 1.115 °C e GP II possuem uma distribuição similar, com cerca de 28 % na faixa entre # 16 e 20 e 50 % na faixa de # 35 a # 40 e com aproximadamente 13 % de finos retidos no fundo. Para as amostras GP II 1.135, III 950, III + NTC, III + NTC 950, III + GR e III + GR 950 a percentagem média de amostra retida nas peneiras # 16, 20, 25, 30, 35 e 40 está entre aproximadamente 15 a 25 %, que apresentaram uma distribuição similar e distribuída entre as peneiras em comparação com as outras amostras.

Figura 90. Gráfico da análise granulométrica das amostras de GP sinterizadas em diferentes temperaturas, com e sem nanomateriais de carbono.

Fonte: Campos, 2018.

A distribuição do tamanho médio das partículas das amostras de GP é apresentada na Figura 91 e é possível reparar que apenas as amostras GP I 1.115 °C e GP II possuem o diâmetro médio entre 600 e 650 μm . As amostras GP III + NTC, III + NTC 950 °C e III + GR possuem diâmetro médio entre 700 e 800 μm . Para as amostras GP I, II 1.135, III 950, III + GR 950, IV 1.060 e V 1.090 °C o diâmetro médio ficou entre 800 e 1.000 μm . As amostras GP III, IV e V possuem um diâmetro médio entre 1.000 e 1.200 μm .

É possível observar o efeito da sinterização das amostras pela redução do diâmetro médio, onde a amostra GP I obteve uma redução de aproximadamente 35 % em seu diâmetro médio quando sinterizada, referente a amostra GP I 1.115 °C. O mesmo ocorre entre as amostras GP III e GP III 950, GP III + NTC e GP III + NTC 950, GP IV e GP IV 1.060 e GP V e GP V 1.090 °C, onde as percentagens de redução foram de aproximadamente 19 %, 1,25 %, 14 % e 8,6 %, respectivamente. Esse efeito não foi constatado para as amostras GP II e GP III + GR onde, com a sinterização, as amostras tiveram um aumento em seu diâmetro médio de 26 % e 8 %, respectivamente. Isso ocorre devido a sinterização da amostra e a aglomeração entre as pequenas esferas que não passam através das peneiras mais finas, aumentando o valor do diâmetro médio.

Figura 91. Gráfico de barras do diâmetro médio de todas as amostras de GP produzidas.

Fonte: Campos, 2018.

A Figura 92 apresenta a distribuição granulométrica das amostras do conjunto BX. Diferente das amostras à base de MC e GP, as amostras de BX apresentam uma percentagem média de amostra retida entre as peneiras # 25 e 40 de aproximadamente 21 % em cada peneira. Já para a amostra REF, a maior fração de percentagem de amostra retida está na peneira # 35 com o equivalente de aproximadamente 33 %, enquanto para a peneira # 30 a percentagem é de aproximadamente 31 % e para a peneira # 40 a percentagem é de aproximadamente 22 %.

Figura 92. Gráfico da análise granulométrica das amostras de BX sinterizadas a 1.550, com e sem nanomateriais de carbono e uma referência de propante comercial de bauxita.

Fonte: Campos, 2018.

A distribuição do tamanho médio das partículas das amostras de BX são apresentadas na Figura 93 onde é observado que o diâmetro médio das pequenas esferas das amostras de BX contendo NMC são similares, podendo indicar que a produção dessas amostras foi realizada com parâmetros e condições parecidas.

Figura 93. Gráfico de barras do diâmetro médio de todas as amostras de BX produzidas.

Fonte: Campos, 2018.

A distribuição granulométrica é dependente da etapa de granulação das amostras e ainda deve ser considerada a expansão volumétrica da sílica na sinterização.

4.6 Análise de esfericidade e arredondamento - Krumbein and Sloss (K&S) conforme as normas API RP e ISO e análise de imagens dinâmica (AID)

A avaliação de K & S determina o quanto uma amostra se aproxima de uma esfera lisa por meio do índice, média aritmética, de K & S que variam de 0,1 a 0,9 (conforme comentado no capítulo Métodos). As normas sugerem o valor mínimo de 0,6 para propantes à base de cerâmica.

Conforme mostra a Figura 94, a grande maioria das amostras de MC atingiram um alto valor médio de esfericidade entre 0,6 e 0,9 e arredondamento entre 0,8 e 0,9. A exceção foi apenas para a amostra MC 15 M curada por 7 dias que não atingiu o valor mínimo de 0,6 para o arredondamento, indicando reprovação como propante, conforme as normas sugerem. A esfericidade e o arredondamento do material produzido são influenciados pela etapa de pelletização, umidade, granulometria da MP, transporte do material para etapa de sinterização, tipo de forno utilizado na sinterização e o tempo e temperatura de sinterização.

Figura 94. Gráfico da análise de esfericidade e arredondamento de K & S de todas as amostras de MC. A linha azul tracejada define o limite.

Fonte: Campos, 2018.

Verifica-se, por meio do gráfico da Figura 95, que apenas a amostra GP I não foi aprovada. As amostras GP II 1.115, GP III 950, GP III com NTC, GP III com NTC 950, GP III com GR, GP III com GR 950, GP V e GP V 1.090 possuem o índice mínimo de 0,6. A amostra GP III 950 atingiu o valor máximo de 0,9 enquanto as amostras GP I 1.115, GP II, GP III e GP IV 1.060 obtiveram apenas um dos parâmetros aceitáveis ou esfericidade ou arredondamento com o valor de 0,6 e, portanto, foram aprovadas.

Figura 95. Gráfico da análise de esfericidade e arredondamento de K&S de todas as amostras de GP. A linha vermelha determina o valor mínimo de 0,6 para a análise.

Fonte: Campos, 2018.

Para as amostras à base de BX e REF., todas as amostras são aprovadas, possuindo o valor mínimo de 0,6 tanto para esfericidade como para arredondamento, conforme podemos observar na Figura 96. Também destacamos a amostra REF. que atingiu o valor máximo de 0,9.

Figura 96. Gráfico da análise de esfericidade e arredondamento de K&S de todas as amostras de bauxita.

Fonte: Campos, 2018.

Os parâmetros de esfericidade (ESF) e arredondamento (ARRED) obtidos por meio do equipamento Camsizer XT de análise dinâmica de imagem são apresentados na Tabela 31. Os resultados mostram que a amostra MC 4.3 M com tratamento térmico (TT) e a amostra GP – III, selecionada por apresentar melhor resistência durante o manuseio após produção (menor geração de finos), possuem valores similares de SPHT e b/l. SPHT é a razão entre a área da partícula e seu perímetro, definida por $(4\pi \cdot \text{Área}/\text{perímetro}^2)$ e b/l, é a razão entre o menor e o maior diâmetro de partícula. Amostras com valores próximos a 1,0 têm maior grau de esfericidade e arredondamento.

Tabela 31. Parâmetros de esfericidade e arredondamento obtidos por meio do CAMSIZER em comparação com as análises de K&S para as principais amostras.

Parâmetros de forma	Camsizer	K&S	Camsizer	K&S
	MC 4,3 M com TT (1.300 °C/2 h)		GP - III (cura de 7 dias)	
Esfericidade média (SPHT)	0,80	0,8	0,82	0,6
Arredondamento (b/l)	0,73	0,9	0,77	0,7

Fonte: Campos, 2018.

Dessa forma, é possível verificar que as amostras analisadas possuem cerca de 0,8 de esfericidade média (SPHT) e cerca de 0,7 de arredondamento (b/l). Quando comparado com a técnica de análise K & S, que utiliza um gabarito, é possível reparar que para a amostra MC 4,3 M temos uma ESF e ARRED de 0,8 e 0,9, respectivamente. Para a amostra GP - III os valores de ESF e ARRED de K & S são 0,6 e 0,7, respectivamente.

Os valores de K&S para as amostras de MC são satisfatórios, atendendo às normas e que a esfericidade e o arredondamento dependem principalmente da sinterização do material, exceto para a amostra de MC curada por 7 dias. Para as amostras de GP, ao analisarmos os resultados de K&S, todas foram aprovadas, tanto para os parâmetros de esfericidade como para arredondamento com exceção da amostra GP I. Já para as amostras de BX, todas foram aprovadas.

4.7 Microscopia óptica - Ceramografia

Por meio da análise de ceramografia das amostras de MC com diferentes quantidades de Na(OH) e tratadas a 1.100 °C e 1.400 °C durante 2 h, podemos verificar a evolução da estrutura de cada amostra. Inicialmente, nota-se o acúmulo de partículas metálicas na borda das amostras MC puro não sinterizada (NS) (Figura 97.a) e MC 2,9 M NS (Figura 97.b), para essa, a faixa de partículas acumuladas foi maior que a amostra MC puro.

Para todas as amostras é constatada uma evolução estrutural após a sinterização a 1.100 °C e 1.400 °C durante 2 h. Podemos ressaltar o surgimento de poros visualmente maiores nas amostras MC puro sinterizada a 1.400 °C (Figura 97.i) e MC 4,3 M sinterizada a 1.400 °C durante 2h. Já a amostra MC 2,9 M sinterizada a 1.100 °C/2 h (Figura 97.f) apresenta uma evolução interessante, onde seu centro possui uma textura diferente, aparentando ser porosa, enquanto uma fina camada de material sinterizado, aparentemente liso, recobre a esfera.

Figura 97. Fotomicrografias ópticas das amostras de MC não sinterizado, puro (a), 2,9 M (b), 3,6 M (c) e 4,3 M (d). Amostras MC sinterizadas a 1.100 °C/2 h, puro (e), 2,9 M (f), 3,6 M (g) e 4,3 M (h). Amostras MC sinterizadas a 1.400 °C/2 h, puro (i), 2,9 M (j), 3,6 M (k) e 4,3 M (l). Comparando a evolução térmica da sinterização e diferentes quantidades de Na(OH). Magnificação: 50 x, escala variada.

Fonte: Campos, 2018.

As ceramografias de evolução térmica das amostras de GP, partindo das amostras curadas por 7 dias e das amostras com TT, mostram que com o TT ocorre a sinterização das partículas e, assim, a formação de poros (Figura 98).

Podemos destacar as amostras GP - II, III e V (Figura 98.b, c, e) que possuem menor quantidade de poros aparentes na etapa de cura em comparação com as amostras GP - I e IV (Figura 98.a, d). É interessante notar que a amostra GP - IV é a única amostra a possuir mais poros na etapa de cura e menos poros após o TT (Figura 98.d, i). Também é verificada a presença de partículas metálicas na amostra GP - I (Figura 98.a), com maior brilho, proveniente do reflexo da luz do microscópio óptico. Analisando as fotomicrografias da amostra GP - III curada por 7 dias e com TT (Figura 98.c, h), é possível analisar que ambas as amostras possuem melhor homogeneidade da sua estrutura.

Figura 98. Fotomicrografias óptica das amostras de GP sem tratamento térmico, I (a), II (b), III (c), IV (d) e V (e). Amostras GP com TT, I (f), II (g), III (h), IV (i) e V (j), comparando a evolução entre o processo de cura e o TT. Magnificação: 50 x, escala de 88,50 μm .

Fonte: Campos, 2018.

Por fim, é possível verificar a grande quantidade de macroporos das amostras de BX sinterizadas a 1.550 °C durante 2 h, sem e com NMC (Figura 99.a-c). Já para a amostra REF (Figura 99.d), observamos que tanto a quantidade como o tamanho dos poros não são tão recorrentes e grandes quanto as amostras de BX.

Figura 99. Fotomicrografias óptica das amostras de BX sinterizadas a 1.550 °C durante 2 h, pura (a), com NTC (b), com GR (c) e amostra REF. (d). Magnificação: 50 x, diferentes escalas.

Fonte: Campos, 2018.

4.8 Ensaio de Turbidez conforme as normas API RP e ISO

Inicialmente o ensaio de turbidez foi realizado apenas com as amostras de propante de MC contendo 2,9 M, 3,6 M e 4,3 M de Na(OH) e sinterizadas a 1.300 °C durante 2 h. Esse ensaio foi realizado em dois métodos diferentes, um com o auxílio de um ultrassom e o outro foi realizado manualmente. A Figura 100 apresenta os valores de turbidez em NTU da comparação entre os métodos. Todas as amostras apresentaram valores abaixo do

limite máximo determinado pela norma (máximo de 250 NTU). Portanto, as amostras estão aprovadas no ensaio de turbidez para os dois métodos. Existe uma relação entre o ensaio de turbidez e de resistência ao esmagamento: quanto menor valor em NTU de turbidez, maior será a resistência ao esmagamento. Por meio dessa relação é possível realizar inicialmente o ensaio de turbidez (não destrutivo) para comparar o desempenho mecânico das amostras antes de realizar o ensaio de esmagamento, como será discutido no item 4.11.

Figura 100. Gráfico de barras dos valores obtidos de turbidez para as amostras de propante de MC com diferentes concentrações de Na(OH) sinterizados a 1.300 °C. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU.

Fonte: Campos, 2018.

Dessa forma foi selecionado o método manual, visto que a diferença entre os métodos é mínima (insignificante do ponto de vista estatístico).

A Figura 101 apresenta os resultados de turbidez para as amostras à base de MC. Primeiramente podemos observar que as amostras que obtiveram valores de 1.000 NTU²⁴ ou próximo a esse valor, que é o valor máximo medido pelo equipamento, pertencem às amostras sem sinterização, com exceção da amostra MC 3,6 M 1.100 que também obteve um valor de 1.000 NTU. Essas amostras junto com a amostra MC 4,3 M NF 1.300, estão reprovadas pois não atendem o valor mínimo de 250 NTU.

Todas as outras amostras, abaixo da linha azul indicada no gráfico, são aprovadas no ensaio. Sendo que todas, exceto a amostra MC 4,3 M, sofreram sinterização. Isso

²⁴ NTU - *Nephelometric Turbidity Unit* - Unidades Nefelométricas de Turbidez.

comprova o processo de sinterização entre as partículas, diminuindo a quantidade de partículas que se soltariam no processo de agitação do procedimento do ensaio de turbidez.

Figura 101. Gráfico de barras dos valores obtidos de turbidez para as amostras de propante de MC. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU.

Fonte: Campos, 2018.

A Figura 102 apresenta os valores das análises de turbidez realizadas com as amostras de GP. É possível examinar que as amostras GP – I, II, III, V e V 1.090 obtiveram valores de turbidez acima do limite (250 NTU), sendo que a maioria das amostras que não foram sinterizadas soltaram partículas que causaram o elevado valor de turbidez. As exceções foram para as amostras GP – III com NTC e com GR e GP - IV que, mesmo sem sinterização, apresentaram um valor de turbidez de apenas 98,3, 116 e 77,8 NTU, respectivamente. Esses valores podem indicar a reação de geopolimerização das amostras, ou seja, as amostras GP – III com NTC e GR e GP – IV tiveram uma reação de geopolimerização mais efetiva em comparação com as amostras não sinterizadas GP – I, II, III e V. O percentual de redução de turbidez das amostras sem sinterização para as amostras sinterizadas foi de aproximadamente 96 % para a amostra GP – I, 79 % para GP – II, 95 % para a amostra GP – III, 55 % para GP – III com NTC, 59 % para GP – III com GR, 15 % para GP – IV e 53 % para a amostra GP – V. Assim, todas as amostras que

sofreram sinterização tiveram ao menos 50 % de redução em sua turbidez, com exceção da amostra GP – IV.

Figura 102. Gráfico de barras dos valores de turbidez obtidos para as amostras de propante de GP. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU.

Fonte: Campos, 2018.

Os valores de turbidez das amostras à base de BX não passaram de 60 NTU (Figura 103), indicando o efeito da sinterização a 1.550 °C e, conseqüentemente, a diminuição de partículas soltas. É importante destacar que a amostra de BX pura sem sinterização não possui resistência suficiente para qualquer ensaio, desmanchando-se ao toque manual.

Para a amostra de referência (REF), o valor de turbidez foi de 5 NTU pois se trata de uma amostra já peneirada e pronta para aplicação.

Figura 103. Gráfico de barras dos valores de turbidez obtidos para as amostras de propante de BX sinterizadas a 1.550 °C e amostra de referência. Onde o limite de turbidez máxima pela norma é de 250 NTU.

Fonte: Campos, 2018.

4.9 Solubilidade Ácida conforme as normas API RP e ISO

Os ensaios de acidez foram realizados conforme o procedimento apresentado na seção 3.2.2.1.4. Ensaio de Acidez, utilizando uma solução ácida de HCl : HF e de HCl : NH_4F_2 na proporção de 12 : 3.

A Figura 104 apresenta os valores de perda de massa final das amostras de MC no ensaio de acidez. Podemos notar que, de forma similar ao efeito da sinterização observado no ensaio de turbidez, a maioria das amostras com o processo de sinterização atingiram um valor abaixo do limite exigido pelas normas de 7 % de solubilidade ácida. Porém, as amostras de MC 15 M curado durante 7 dias e as amostras de MC contendo NMC obtiveram valores de solubilidade ácida muito acima do limite, variando de 22 % para a amostra de MC 4,3 M com GR sinterizada a 1.300 °C até 55 % para a amostra de MC 15 M curado durante 7 dias. As amostras MC puro e MC 2,9 M sem sinterização atingiram valores de solubilidade ácida de aproximadamente 45 %, 25 % para a amostra de MC 3,6 M e 35 % para a amostra MC 4,3 M. Já a amostra de MC 3,6 M sinterizada a 1.400 °C sofreu uma perda de material em solubilidade ácida equivalente a aproximadamente 13 %.

Analisando a resistência à solubilidade ácida, podemos notar uma diferença de aproximadamente 88 % entre as amostras de MC puro, MC 2,9 M e MC puro sinterizado a 1.300, 1.400, 1.500 °C e MC 2,9 M sinterizado a 1.100 °C. Para a amostra de MC 3,6 M, a diferença da solubilidade ácida é de aproximadamente 76 % em relação à amostra sinterizada a 1.100 °C e para a amostra de MC 4,3 M a diferença chega a aproximadamente 83 % em relação à amostra sinterizada a 1.100 °C.

Por fim, para as amostras contendo NMC, os três tipos, contendo NF, NTC e GR, apresentaram uma variação similar de aproximadamente 33 % entre as amostras sem e com sinterização.

Figura 104. Solubilidade ácida da série de amostras de MC. A linha tracejada azul marca o limite máximo de solubilidade ácida.

Fonte: Campos, 2019.

O gráfico dos valores de porcentagem de solubilidade ácida para as amostras da série GP é apresentado na Figura 105 e, por meio dele, podemos observar que as amostras de GP possuem uma grande variação de solubilidade ácida, com exceção da amostra GP – V, em comparação entre as amostras da série, sem e com sinterização. O valor médio dessa

variação, em percentagem, é de aproximadamente 72 %, sendo que as amostras GP – III e GP – III com NTC possuem a maior variação, cerca de 80 % e as amostras com menor variação são as amostras GP – III com GR e GP – IV com cerca de 66 %. Por outro lado, a amostra GP – V sofreu maior solubilidade ácida após a sua sinterização, com um aumento de solubilidade de aproximadamente 16 %.

Portanto, podemos verificar que as amostras da série GP não seriam aprovadas no ensaio de solubilidade ácida, uma vez que o limite de solubilidade ácida não foi respeitado, estando todas acima de 7 % (limite da norma técnica).

Figura 105. Solubilidade ácida da série de amostras de GP. A linha tracejada vermelha marca o limite máximo de solubilidade ácida.

Fonte: Campos, 2018.

Por fim, para as amostras à base de BX, os valores de solubilidade ácida são apresentados na Figura 106, onde podemos verificar que as amostras BX com NMC sinterizadas a 1.550 °C e a amostra de referência (REF), possuem um limite de solubilidade ácida próximo a 4,5 %, enquanto a amostra BX pura sinterizada a 1.550 °C atingiu o valor

de aproximadamente 7,4 %. Dessa forma, as amostras BX com NMC e REF estão aprovadas no ensaio de solubilidade ácida.

Figura 106. Solubilidade ácida das amostras de BX e REF. A linha vermelha marca o limite máximo de solubilidade ácida.

Fonte: Campos, 2018.

Com o objetivo de verificar a força e reação da solução ácida, também foi preparada uma solução HCl : HF (12: 3) à base de NH_4F_2 no lugar do HF. Foram selecionadas as amostras representantes de cada família determinada na análise de RIR e Rietveld no item 4.3 Análise de Difração de Raios X (DRX), Tabela 30. A Figura 107 apresenta a solubilidade ácida da Tabela 30. As amostras MC puro 1400 °C, BX com NTC sinterizada a 1.550 °C atingiram um valor abaixo do limite exigido (7 %), sendo 6,57 %, 2,69 % e 4,48 %, respectivamente. Já as amostras MC 4,3M com NF sinterizada a 1.300 °C e GP – III + GR sinterizada a 950 °C atingiram 10,41 % e 7,89 %, respectivamente, ficando próximo ao limite de solubilidade ácida. As amostras que não tiveram nenhuma sinterização ou tratamento térmico, restantes, atingiram valores entre 38 e 55 % de solubilidade ácida.

Figura 107. Solubilidade ácida por NH_4F_2 das principais amostras das famílias determinadas (DRX). A linha azul marca o limite máximo de solubilidade ácida.

Fonte: Campos, 2019.

As amostras revestidas com resina (R) e solução de GR (SGR), referentes a Tabela 19, foram avaliadas quanto a solubilidade ácida ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$). A Figura 108 apresenta a porcentagem de solubilidade dessas amostras.

É possível observar que a amostra MC puro 1400 diminui quase metade (45 %) a sua solubilidade ácida quando a amostra é revestida com resina + SGR. Já, para a amostra GP – III, onde a amostra recebeu dois revestimentos, a solubilidade ácida cai aproximadamente 6 vezes, cerca de 86 %. Apenas uma camada de revestimento não gera diferença no ataque ácido pois a amostra porosa absorve a resina, ficando desprotegida. Porém, ao adicionar a resina com SGR, mesmo uma camada, observamos uma sutil queda na solubilidade ácida, porém ainda dentro do erro.

O segundo revestimento da amostra GP – III com resina à base de água diminuiu a sua solubilidade ácida em 35 %, mas quando adicionada a solução de GR na resina, sua

solubilidade ácida diminuiu 86 %. Para a amostra de MC puro sinterizado a 1400 °C, com a adição de GR na resina, a solubilidade diminuiu em 50 %.

Figura 108. Solubilidade ácida por NH_4F_2 das amostras MC puro 1400 e GP – III 950, revestidas. A linha azul marca o limite máximo de solubilidade ácida.

xY – Y = número de vezes que a amostra foi recoberta/revestida;

SGR – Solução de Grafeno Reduzido

Fonte: Campos, 2019.

4.10 “ICP – OES - Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry” - espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

A análise de “ICP” foi realizada para a investigação da quantidade de elementos presentes de Al, Fe, Na, e Si na solução ácida após o ensaio de acidez das amostras selecionadas, de composição representativa (Tabela 30) e nas amostras revestidas, menor solubilidade ácida, conforme apresenta a Tabela 32.

Observamos que a quantidade de todos os elementos analisados na solução, é maior para as amostras sem tratamento térmico/sinterização, indicando que o processo de sinterização, como esperado, dificulta o acesso do ácido no interior da amostra, diminuindo a área de contato entre ácido – amostra.

É importante destacar que a quantidade de silício presente é maior pelo simples fato de que a matéria-prima das amostras possui maior quantidade em massa em sua composição. Dessa forma, não é possível fazer uma comparação entre as colunas da Tabela 32.

Tabela 32. Análise química, por meio do “ICP”, dos elementos Al, Fe, Na e Si nas amostras selecionadas.

Amostra	Unidade	(mg/L)			
	Elemento	Al	Fe	Na	Si
	LQ	0,02	0,006	0,05	0,02
MC 4,4 M		5934	477	741	7067
MC puro 1400		185	27	37	2409
MC 15M seco normal		393	215	507	2529
MC 4,4 M NF 1300		746	81	201	1540
GP - III		1500	145	1034	2663
GP - III + GR 950		1115	96	629	1103
GP - V		1190	239	627	4177
BX + NTC 1550		76	51	18	761
Amostra revestida		Al	Fe	Na	Si
MC puro 1400 + R + SGR		141	11,1	58,4	431
GP – III 950 + (R + SGR) x 2		883	45,3	391	255

Fonte: Campos, 2018.

A análise de ICP realizada na solução ácida das amostras sinterizadas e revestidas com resina e solução de grafeno, após ensaio de solubilidade ácida, apresentaram baixo teor de Al, Fe, Na e Si, indicando que o revestimento foi efetivo para proteção da amostra (Tabela 32).

Comparando os valores de Al, Fe, Na e Si, antes e depois do revestimento da amostra de MC puro 1400, notamos que a quantidade em mg/L desses elementos diminui cerca de 24, 59 e 82 % para o Al, Fe e Si, respectivamente. Porém, a quantidade de sódio aumenta cerca de 37 %.

Por fim, comparando os valores sem (GP – III + GR 950) e com revestimento (GP – III 950 + (R + SGR) x 2) notamos que o teor dos elementos presentes no ensaio de solubilidade ácida diminui cerca de 21, 53, 38 e 77 % para o Al, Fe, Na e Si, respectivamente.

4.11 Resistência mecânica – “crush test” conforme as normas API RP e ISO

Conforme as normas API RP 56, 60 19 C e NBR ISO 13503-2, o máximo de finos gerados permitido é de 10 % em massa em uma compressão acima de 5.000 psi (5 K) para propantes cerâmicos sintéticos e 3.000 psi (3 K) para o propante natural, de areia.

Foi analisado, nesse trabalho, que as amostras à base de MC possuem uma resistência à compressão na faixa de 3 K e, para comparação, todas foram testadas nessa pressão. A Figura 109 apresenta o gráfico da quantidade de finos gerados nos ensaios de esmagamento (“crush test”) das amostras antes e depois do processo de sinterização em diferentes temperaturas e contendo diferentes quantidade de Na(OH) e/ou presença de NMC.

Primeiramente, podemos constatar que com a adição de Na(OH), a quantidade de finos gerados no ensaio a 3 K foi diminuindo com o aumento da concentração molar: cerca de 3 % com o aumento da molaridade. Então, podemos notar esse efeito comparando as amostras MC puro, MC 2,9 M, MC 3,6 M, MC 4,3 M e MC 15 M curado durante 7 dias. Junto da diminuição da quantidade de finos gerados, podemos notar o aumento da densidade “bulk”, aumentando de 1,02 g/mL da amostra MC puro para 1,12 g/mL da amostra MC 4,3 M.

Para as amostras sinterizadas, examinamos a diminuição gradual da quantidade de finos gerados conforme o aumento da temperatura de sinterização. Assim, notamos que a sinterização chegou a diminuir em até 95 % a geração de finos para a amostra MC 3,6 M 1.300, tornando-a 20 vezes mais resistente, e sua densidade teve um aumento de 14 % em relação à amostra MC 3,6 M não sinterizada. Dessa forma, é constatado que com o aumento da concentração de Na(OH) e aumento da temperatura de sinterização obtêm-se maior resistência ao esmagamento, uma média de 87 % no aumento da resistência, cerca de 9 vezes mais resistente. Portanto, é evidente a alteração da resistência do material com a adição de Na(OH) e sinterização, onde, dessa forma, nota-se que o Na₂O age como um fundente. Porém, também se observa que a densidade das amostras na sinterização a 1.400 °C diminui. Lembrando que quanto mais densa é a amostra, menor será a porosidade na matriz e, conseqüentemente, maior a resistência mecânica do material. Então, dessa maneira, constata-se que a quantidade de finos é maior para as amostras de menor densidade.

Similarmente, observamos que para as amostras de MC contendo NMC o efeito da sinterização a 1.300 °C diminui a quantidade de finos gerados a 3 K em até 3 vezes (66 %) para a amostra sinterizada contendo NTC. Porém, para as amostras contendo NF e GR, a diminuição foi de apenas 2 vezes. Dessa forma, a amostra contendo NTC apresentou melhor resultado em comparação com as amostras contendo NF e GR.

Figura 109. Gráfico da resistência ao esmagamento e densidade “bulk” das amostras de MC. A linha tracejada azul marca o limite máximo de finos permitido pelas normas.

Fonte: Campos, 2018.

Diferente das amostras da série de MC, as amostras de GP não obtiveram melhor desempenho e menor quantidade de finos em uma compressão de 3.000 psi (3 K), com o efeito da sinterização do material. Apenas a amostra GP – II sinterizada a 1.135 °C gerou cerca de 37 % de finos a menos do que a amostra não sinterizada, como podemos observar por meio da Figura 110. Para todas as outras amostras a percentagem de finos foram

menores, apenas com o procedimento de cura do material durante 7 dias. A amostra GP – V apresentou o melhor desempenho, gerando cerca de 18 % de finos a 3 K. O processo de sinterização aumentou a geração de finos com o valor médio de aproximadamente 18 %. A adição de NMC gerou uma melhoria de apenas 9 % em relação à amostra de GP – III (matriz).

A densidade “bulk” da série de amostras de GP obteve uma pequena oscilação com o menor valor de 0,78 g/mL para a amostra GP – I e maior valor para a amostra GP – II sinterizada a 1.135 °C com 0,98 g/mL. A média da densidade “bulk” para esse conjunto é de 0,89 g/mL. Entretanto, nenhuma amostra da série GP foi aprovada no ensaio “crush test”.

Figura 110. Gráfico da resistência ao esmagamento e densidade “bulk” das amostras de GP. A linha tracejada vermelha marca o limite máximo de finos permitido pelas normas.

Fonte: Campos, 2018.

Os valores em porcentagem de finos gerados no ensaio de “crush test” das amostras da série BX são apresentados na Figura 111, onde é realizada uma comparação entre para

a compressão de 10.000 psi (10 K) para as amostras, produzidas pelo autor, e 12.000 (12 K) para a amostra de referência (REF).

Dessa forma, podemos investigar inicialmente que todas as amostras são aprovadas, não ultrapassando a geração de 10 % de finos. Nota-se que com a adição de NTC, a amostra gera uma menor quantidade de finos, cerca de 33 % a menos que a amostra de BX pura sinterizada a 1.550 °C durante 2 h. Já para a amostra de BX sinterizada contendo GR a diferença é de 15 % a menos na geração de finos. Também notamos que a densidade da amostra contendo NMC é menor que a amostra pura. Dessa forma, vemos que com a adição de NMC a amostra aumentou a resistência e diminuiu sua densidade em até 26 % para a amostra contendo GR e 21 % para a amostra contendo NTC.

Já a amostra de referência (REF), mesmo submetida à compressão de 12 K, gerou menos que 3 % de finos com uma densidade “bulk” de 1,96 g/mL.

Figura 111. Gráfico da resistência ao esmagamento e densidade “bulk” das amostras de BX. A linha vermelha marca o limite máximo de finos permitido pelas normas.

Fonte: Campos, 2018.

Os resultados de resistência ao esmagamento são complementados com os resultados de turbidez, densidade “bulk”, picnometria à água e DRX, pois indicam a sinterização das partículas (turbidez e densidade) e transformação da matéria-prima em mulita e alumina (DRX).

Assim, a amostra sinterizada a 1.300 °C, analisando em conjunto com DRX, que indica que as amostras de MC sinterizadas a 1.300 °C tem maior formação de mulita, atingiu maior resistência à compressão.

Os testes de resistência ao esmagamento demonstraram que, para as amostras de MC, o processo de sinterização de 1.300 °C durante 2 h formou mulita mais resistente mecanicamente que a fase cristobalita [138]. Assim, as amostras tratadas termicamente nessa temperatura apresentaram menor porcentagem de finos.

Analisando os resultados das amostras de BX foi possível investigar que os procedimentos para a obtenção do material granulado e para a sinterização do material foram eficientes atingindo resistência mecânica de 10 K (máximo de 10 % de finos gerados) no “crush test”, respeitando os limites de K&S (mín. 0,6 de esfericidade e arredondamento), solubilidade ácida (máximo de 2 %, exceto a amostra BX pura 1.550) e turbidez (mínimo de 250 NTU).

Relacionando os resultados dos ensaios de turbidez com os resultados dos ensaios de esmagamento, foi evidenciada uma relação entre a presença de partículas desprendidas da amostra com a resistência ao esmagamento, sendo assim, é possível relacionar os dois testes onde quanto menor o valor de turbidez, maior a resistência ao esmagamento, porém, nesse caso a formação de fase vítrea e consequente diminuição da intensidade dos picos principais da fase mulita, observada na amostra contendo 4,3 M sinterizada a 1.300 °C, indica que mesmo com o melhor valor de turbidez (menor) sua resistência não foi satisfatória como visto nos resultados de “crush test”.

4.12 Densidade aparente conforme normas API RP e ISO

A densidade por picnometria à água foi realizada nas amostras de propante de MC, GP e BX.

A Figura 112 apresenta os valores da densidade por picnometria à água obtidos para as amostras da série MC. É possível examinar, novamente, o efeito da sinterização nas amostras. Com o aumento da temperatura de sinterização, a amostra de MC puro aumentou a sua densidade em aproximadamente 19 % quando sinterizada a 1.500 °C. Já as amostras contendo 2,9 M de Na(OH) com e sem sinterização, apresentaram uma densidade similar em torno de 2,25 g/mL. E para a amostra contendo 3,6 M de Na(OH), a amostra sinterizada a 1.400 °C/2 h sofreu uma grande diminuição em sua densidade, em comparação com os resultados obtidos, cerca de 23 % em relação a amostra 4,3 M sinterizada a 1.100 °C/2 h. A amostra de MC 15 M curada durante 7 dias possui a menor densidade (cerca de 1,8 g/mL), possivelmente relacionada a maior quantidade de Na(OH) que se policondensou com a matriz formando um aluminossilicato. Entretanto, para as amostras contendo NTC e GR, sua densidade ficou em cerca de 2,2 e 2,3 g/mL, respectivamente, tanto para a amostra com e sem o processo de sinterização. Por fim, a amostra contendo NF sofreu uma densificação aumentando em cerca de 9 % a sua densidade. A densidade média entre todas as amostras foi de 2,36 g/mL.

Figura 112. Gráfico da evolução da densidade das amostras de propante de MC em variação do aumento da temperatura em diferentes composições, destacando a quantidade de Na(OH) e adição de NMC.

Fonte: Campos, 2019.

A Figura 113 apresenta os valores da densidade por picnometria à água das amostras de GP. Analisando os resultados da densidade por picnometria à água com os resultados de resistência ao esmagamento das amostras de GP, podemos notar que a densidade corresponde com o da geração de finos, ou seja, quanto maior a densidade, menor é a geração de finos e vice-versa. A variação da densidade entre as amostras com e sem sinterização é de cerca de 7,5 %. Por fim, as amostras contendo NMC aumentaram sua densidade em comparação com a amostra GP – III sem NMC e sofreram uma variação de 14,5 % quando sinterizadas. Para as amostras de GP, a densidade média foi de 2,29 g/mL.

Figura 113. Gráfico da densidade das amostras de propante de GP em variação do aumento da temperatura em diferentes composições, destacando a adição de NMC.

Fonte: Campos, 2018.

Por fim, para o gráfico da densidade das amostras de BX apresentado na Figura 114, observamos que a densidade média é de aproximadamente 3,45 g/mL. Lembrando que a densidade dos propantes no mercado variam entre 1,7 e 3,0 g/mL. A variação da densidade foi de uma média de 9 %. A amostra contendo GR obteve a maior densidade enquanto a amostra contendo NTC obteve a menor. A maior densidade é devido a presença da alumina que é mais densa.

Figura 114. Gráfico da densidade das amostras de propante de BX.

Fonte: Campos, 2018.

Os resultados de DRX complementam os resultados de densidade por picnometria à água onde indicam a formação de mulita e consequentemente o aumento da densidade e, assim o aumento da resistência ao esmagamento.

A Tabela 33 apresenta os dados de picnometria a hélio das principais amostras de cada grupo (MC, GP e BX). Assim, observamos, em comparação com os resultados da picnometria à água, que os valores obtidos no ensaio de picnometria a gás hélio são próximos, indicando que a técnica de picnometria à água é eficaz para a determinação da densidade aparente.

Tabela 33. Densidade a hélio das principais amostras de propante de MC, GP e BX.

Amostra	Densidade (g/mL)	Desvio padrão (g/mL)
MC 4,3 M	2,530	0,001
MC 4,3 M 1.300 °C	2,480	0,002
GP - V	2,294	0,001
BX pura 1.550 °C	3,719	0,002

Fonte: Campos, 2018.

Como resumo referente aos ensaios das normas API RP e ISO a Tabela 34 foi elaborada para apresentar a relação final dos resultados obtidos. Apenas os ensaios classificativos são apresentados na tabela onde é possível verificar que as amostras de MC 2,9 M (sinterizadas a 1.200, 1.300 e 1.400 °C), MC 3,6 M (sinterizadas a 1.200 e 1.300 °C), MC 4,3 M (sinterizadas a 1.100, 1.200 e 1.400 °C) e as amostras de BX contendo NMC estão aprovadas para uso como propante sintético cerâmico em até 3 K para as amostras à base de MC e 10 K para as amostras à base de BX.

Tabela 34. Relação das amostras aprovadas nos ensaios das normas com limites. Onde “X” e “O” indicam reprovação (Rep) ou aprovação (Aprov) no ensaio, respectivamente.

Tipo	Amostras	Ensaio da norma					Veredito	“K” (kpsi)
		K&S	Turbidez	S. Ácida	“Crush T”.	Fase (DRX)		
MC	MC puro	X	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC puro 1300	O	O	O	X	-	Rep	< 3
	MC puro 1400	O	O	O	X	-	Rep	< 3
	MC puro 1500	O	O	O	X	-	Rep	< 3
	MC puro 1550	O	O	O	X	Mulita	Rep	< 3
	MC 2,9M	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 2,9M 1100	O	O	O	X	Mulita	Rep	< 3
	MC 2,9M 1200	O	O	O	O	-	Aprov	3
	MC 2,9M 1300	O	O	O	O	-	Aprov	3
	MC 2,9M 1400	O	O	O	O	Mulita	Aprov	3
	MC 3,6M	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 3,6M 1100	O	X	O	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 3,6M 1200	O	O	O	O	-	Aprov	3
	MC 3,6M 1300	O	O	O	O	-	Aprov	3
	MC 3,6M 1400	O	O	X	O	Mulita	Rep	3
	MC 4,3M	O	O	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 4,3M 1100	O	O	O	O	Quartzo	Aprov	3
	MC 4,3M 1200	O	O	O	O	-	Aprov	3

	MC 4,3M 1300	O	O	O	X	-	Rep	< 3
	MC 4,3M 1400	O	O	O	O	Mulita	Aprov	3
	MC 15M seco	X	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 4,3M NTC	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 4,3M NTC 1300	O	O	X	X	Mulita	Rep	< 3
	MC 4,3M NF A	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 4,3M NF A 1300	O	X	X	X	Mulita	Rep	< 3
	MC 4,3M GR	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	MC 4,3M GR 1300	O	O	X	X	Mulita	Rep	< 3
	GP - I	X	X	X	X	Sílica	Rep	< 3
	GP - I 1115	O	O	X	X	Sódio-anortita	Rep	< 3
	GP - II	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	GP - II 1135	O	O	X	X	Sódio-nefelina	Rep	< 3
	GP - III	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	GP - III 950	O	O	X	X	Sódio-nefelina	Rep	< 3
	GP - III NTC	O	O	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	GP - III NTC 950	O	O	X	X	Sódio-nefelina	Rep	< 3
	GP - III GR	O	O	X	X	Sódio-nefelina	Rep	< 3
	GP - III GR 950	O	O	X	X	Sódio-nefelina	Rep	< 3
	GP - IV	O	O	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	GP - IV 1060	O	O	X	X	Sódio-nefelina	Rep	< 3
	GP - V	O	X	X	X	Quartzo	Rep	< 3
	GP - V 1090	O	X	X	X	Sódio-nefelina	Rep	< 3
GP	BX pura 1550	O	O	X	O	Quartzo	Rep	10
	BX NTC 1550	O	O	O	O	Al ₂ O ₃	Aprov	10
	BX GR 1550	O	O	O	O	Al ₂ O ₃	Aprov	10
	REF	O	O	O	O	Al ₂ O ₃	Aprov	12

Fonte: Campos, 2018.

A densidade aparente média por picnometria à água indicou estar dentro da densidade média dos propantes comercializados no mundo. Por meio dos resultados da densidade de cada amostra, podemos identificar que o processo de sinterização e a presença de Na(OH) alterou a densidade das amostras.

4.13 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (Hg)

A Tabela 35 apresenta os resultados de porosimetria por intrusão de Hg das principais amostras de MC, GP e BX. Inicialmente é possível realizar uma comparação com a percentagem de porosidade de cada amostra em relação à resistência ao esmagamento de cada amostras. A amostra com menor percentagem de porosidade apresenta maior resistência ao esmagamento, com exceção da amostra MC 4,3 M 1.300 °C que obteve um valor de 5,30 %, muito próximo à amostra REF.

Tabela 35. Resultados da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio das principais amostras de propante de MC, GP e BX.

Amostra	Área de poro (m ² /g)	Volume Médio (µm ³)	Densidade “bulk” (g/mL)	Densidade Aparente (g/mL)	Porosidade (%)
MC 4,3 M	23,45	0,08	1,44	2,60	44,81
MC 4,3 M 1.300 °C	3,99	0,16	2,40	2,54	5,30
MC 4,3 M 1.400 °C	5,32	0,02	1,94	2,01	3,42
GP - V	13,23	0,08	1,70	1,94	12,10
BX pura 1.550 °C	1,37	33,53	2,66	2,94	9,60
REF	1,10	37,73	2,74	2,88	5,25

Fonte: Campos, 2018.

Já para as densidades obtidas por meio da técnica em questão, os resultados são variados conforme a técnica utilizada, demonstrando a efetividade e precisão de cada técnica. A Tabela 36 apresenta uma comparação entre as técnicas utilizadas.

Tabela 36. Comparação entre os resultados das diferentes densidades das principais amostras de propante de MC, GP e BX.

Amostra	Técnica									
	Densidade “bulk” (g/mL)	erro	Densidade Real, pic. He (g/mL)	erro	Densidade Aparente, pic. H ₂ O (g/mL)	erro	Densidade “bulk” PI Hg (g/mL)	erro	Densidade Aparente PI Hg (g/mL)	erro
MC 4,3 M	1,13	0,05	2,530	0,001	2,32	0,03	1,44	0,07	2,60	0,13
MC 4,3 M 1.300 °C	1,24	0,05	2,480	0,002	2,00	0,05	2,40	0,12	2,54	0,13
GP - V	0,87	0,05	2,294	0,001	2,20	0,08	1,70	0,08	1,94	0,09
BX pura 1550 °C	2,07	0,05	3,719	0,002	3,60	0,04	2,66	0,13	2,94	0,15
REF	1,97	0,05	-	-	3,20	0,02	2,74	0,14	2,88	0,14

Fonte: Campos, 2018.

4.14 Brunauer-Emmett-Teller – BET – Análise de área superficial por adsorção de nitrogênio

Os valores da área superficial são apresentados por meio da Tabela 37. As amostras selecionadas respeitam a seleção representativa obtida na formação de “clusters” (famílias) determinados na comparação dos difratograma de DRX (Tabela 30).

Tabela 37. Valores da área superficial das amostras selecionadas.

Amostra	Área superficial, pontos múltiplos (m ² /g) % de finos (crush test)	
MC 4,3M	22,54	47
MC puro 1400	0,05	24
MC 4,3M NF 1300	0,94	24
MC 15M curado 7 dias	76,88	43
GP - III	19,75	34
GP - III + GR 950	1,90	36
GP - V	11,17	20
BX + NTC 1550	0,0004	6

Fonte: Campos, 2019.

Por meio dos valores da área superficial, analisamos que a amostra de MC 15M curada por 7 dias apresenta maior área superficial, indicando maior absorção e, dessa forma, poros conectados o que pode ser relacionado à sua baixa resistência à compressão,

onde foi gerado 43 % de finos (3 K). Já as amostras MC 4,3 M, GP – III e GP - V apresentam 22,54, 19,75 e 11,17 m²/g, respectivamente, também indicando grande quantidade de poros e, dessa forma, menor resistência mecânica. Já a amostra GP - III + GR 950 apresentou 1,9 m²/g e 36 % de finos gerados no ensaio de resistência mecânica, indicando que a baixa resistência mecânica não está relacionada com a quantidade de poros, nesse caso. Dessa forma, pode estar relacionada a formação de trincas, presença de grafeno na estrutura ou outro efeito. Ao mesmo tempo, a amostra GP – V obteve um valor de 11 m²/g com formação de finos de 20 %, indicando que a formulação dessa amostra gerou um material poroso de maior resistência quando comparado às outras amostras.

As amostras sinterizadas apresentaram menor área superficial, chegando a 0,0004 m²/g para a amostra de BX + NTC 1550.

4.15 Microtomografia 3D

A microtomografia 3D foi realizada com as amostras MC 4,3 M de Na(OH), sinterizada a 1.300 °C/2 h e a amostra GP - III. Foram utilizadas 10 esferas de 970 µm para a amostra de MC 4,3 M sinterizada a 1.300 °C durante 2 h e 10 esferas de 746 µm para a amostra de GP - III.

A Figura 115 apresenta os dados coletados na análise onde podemos observar o empacotamento das partículas, o corte interno nas esferas expondo a porosidade, e a simulação do volume da porosidade.

Para a amostra de MC 4,3 M sinterizada a 1.300 °C durante 2 h a análise por imagem indicou a porosidade média de 2,99 % com volume médio de poros de 14.607 µm³. Os valores de distribuição de tamanho de poros (D₅₀ - 50 %) foi de 60 µm e esfericidade de 0,86. Por meio da Figura 115.a inferior, é possível notar o efeito da sinterização na amostra, a simulação do volume da porosidade ocupa o centro da amostra, enquanto a borda não apresenta ou apresenta poucos poros identificados na análise.

Figura 115. Imagens de microtomografia 3D da amostra MC 4,3 M sinterizada a 1.300 °C durante 2 h, indicando o processamento da imagem e forma de análise do volume de poros (a) e detalhe em 3D e corte central do posicionamento das amostras (b).

Fonte: Adaptado de LCT, 2018; Campos, 2018.

Para a amostra de GP (III), os valores coletados na análise por imagem (Figura 116) indicaram uma porosidade média de 2,48 % com volume médio de poros de $17.105 \mu\text{m}^3$. Os valores de distribuição de tamanho de poros (D_{50} - 50 %) foi de $60 \mu\text{m}$ e esfericidade de 0,84.

Figura 116. Imagens de microtomografia 3D da amostra GP - III curada durante 7 dias, indicando o processamento da imagem e forma de análise do volume de poros (a) e detalhe em 3D e corte central do posicionamento das amostras (b).

Fonte: Adaptado de LCT, 2018; Campos, 2018.

Quando comparados os valores de porosidade média entre as técnicas de porosimetria por intrusão de Hg (PI Hg) e microtomografia 3D (MT3D), notamos que para a amostra de MC 4,3 M 1.300 °C o valor obtido em percentagem foi de 5,30 % de porosidade de PI Hg contra 2,99 % obtidos na análise de MT3D.

4.16 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.16.1 MEV das amostras submetidas ao tratamento térmico e adição de NMC

A morfologia e a dispersão dos nanomateriais de carbono nos propantes granulados (antes do tratamento térmico) foram realizadas para avaliar a homogeneidade e distribuição das nanopartículas.

A estrutura lamelar do metacaulim foi analisada e registrada para comparação, a Figura 117.a apresenta sua micrografia. Também é possível constatar que nas lamelas existem algumas imperfeições que se assemelham a pequenas esferas.

A Figura 117.b apresenta a micrografia do NF puro onde foram encontradas esferas de até 62 nm e aglomerações da amostra. A Figura 117.c apresenta a micrografia da amostra de óxido de grafeno puro, onde podemos reparar algumas dobras; o material

apresenta uma aparência de folha. Enquanto a amostra de GR, que sofreu redução por ataque por alumínio e Na(OH) apresenta a formação de cristais aluminato de sódio (NaAlO_2) conforme observado no “EDS” (Figura 117.e). Isso indica a necessidade de uma pré-lavagem do material para a remoção dos cristais e, desta forma, a possível investigação do produto final.

Figura 117. Micrografia de MEV de elétrons secundários (ES) das amostras de MC puro (a), NF puro (b), OG puro (c), GR (d) e “EDS” da amostra de GR indicando a presença de Na e Al na redução do OG (e).

Fonte: Campos, 2018.

Para a amostra de MC contendo 4,3 M de Na(OH), observamos a modificação da estrutura da amostra antes (Figura 118.a) e depois (Figura 118.i) da sinterização da amostra a 1.300 °C. Podemos identificar algumas estruturas lamelares aglomeradas por meio da Figura 118.i. O “EDS” indica a presença dos elementos da amostra e podemos notar que a contagem dos elementos O e Al aumentam significativamente após a sinterização, indicando a formação de mulita na amostra.

A Figura 118.b apresenta a micrografia da amostra MC 4,3 M NF, onde o baixo teor de NF na amostra (0,2 % em 2 kg de material) dificulta a determinação em encontrar o

aditivo. Apesar da matriz da amostra encobrir o aditivo (NF), após a sua sinterização a 1.300 °C, podemos constatar o material preso à matriz da amostra (Figura 118.j). Juntamente, seu “EDS” (Figura 118.f e n) antes e depois da sinterização, indicam a presença de carbono, confirmando a incorporação de NF.

Na amostra MC 4,3 M NTC, os nanotubos de carbono foram presenciados junto às lamelas de metacaulim (Figura 118.c). Os diâmetros desses nanotubos variam entre 60 e 180 nm. Também é possível encontrar o NMC após a sinterização da amostra a 1.300 °C (Figura 118.k) onde o espectro de “EDS” apresenta o pico referente ao carbono em ambas as amostras (Figura 118.g e Figura 118.o).

Por fim, a micrografia da Figura 118.d e da Figura 118.l apresentam a amostra de propante de MC contendo 4,3 M de Na(OH) e 0,03 % em massa de GR antes e depois da sinterização, onde são constatadas placas de GR. A variação do tamanho das placas pode ser proveniente da etapa de granulação no misturador intensivo. A Figura 118.h e a Figura 118.p apresentam o “EDS” referente à amostra de MC 4,3 M GR antes e após a sinterização, onde podemos identificar o espectro referente ao carbono, confirmando a presença do NMC.

Figura 118. Micrografias de MEV de elétrons secundário das amostras de MC não sinterizada, pura (a), 2,9 M (b), 3,6 M (c), 4,3 M (d) e seus respectivos “EDS” (e-h). Amostras MC sinterizadas a 1.300 °C/2 h, puro (i), 2,9 M (j), 3,6 M (k), 4,3 M (l) e seus respectivos “EDS” (m-p).

Não sinterizado (NS)

MC 4,3 M NTC

(c)

MC 4,3 M GR

(d)

“EDS” NS

(g)

(h)

1.300 °C/2 h

(k)

(l)

“EDS”

(o)

(p)

Fonte: Campos, 2018.

Destacamos a micrografia de MEV e “EDS” (Figura 119) da amostra de MC 4,3 M de Na(OH) com GR, sinterizada a 1.300 °C durante 2 h, onde contemplamos um material com formato de disco, amassado e sutilmente transparente. O ponto branco (Figura 119.a) indica a posição de coleta dos raios X dispersos que, por meio do espectro gerado no “EDS” (Figura 119.b), analisamos um intenso pico referente ao nível de carbono e, assim, indicando a presença do grafeno reduzido adicionado à amostra.

Figura 119. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra de (a) MC 4,3M com GR, sinterizada a 1.300 °C em atmosfera inerte de Ar (5.0) e (b) o “EDS” do ponto em destaque.

Fonte: Campos, 2018.

A amostra MC 4,3 M NTC foi submetida à sinterização a 1.300 °C, com taxa de 10 K/min no aquecimento e 40 K/min no resfriamento ao atingir 1.300 °C e em atmosfera inerte de argônio 99,999 % (ultrapuro, UP) e analisada por MEV (Figura 120). Esse tratamento foi realizado a fim de investigar o efeito da temperatura de sinterização na amostra contendo nanocarbono (NTC). As partículas brancas (Figura 120.a) foram identificadas por meio da análise de “EDS” (Figura 120.b) como sendo ferro e foi notada a redução do diâmetro dos NTC. Outro detalhe que podemos examinar na Figura 120.a é que os NTC saem da matriz de forma cônica (na interface NTC/matriz) e percorrem aleatoriamente se conectando até

uma partícula de ferro. O ferro é proveniente do processo de obtenção do NTC por meio da técnica de produção por deposição “CVD”, catalisado com ferro.

Figura 120. Micrografia de MEV e espectros de “EDS” em diferentes regiões da amostra MC 4,3 M NTC, após a sinterização a 1.300 °C em atmosfera inerte de argônio 99,999 % (UP).

Fonte: Campos, 2018.

As amostras da série GP - III contendo NTC e GR, curadas durante 7 dias e as amostras tratadas a 950 °C foram selecionadas para a análise de MEV.

A Figura 121.a e a Figura 121.g apresentam a micrografia da amostra GP – III curada durante 7 dias (a) e sinterizada a 950 °C durante 2 h (b). Podemos verificar o formato disforme e condensado da matriz do material, bem como a presença de poros e região com textura lisa, após a sua sinterização. Os espectros de “EDS” dessas amostras (Figura 121.d e Figura 121.j) apresentam os elementos predominantes na região. Podemos reparar que a contagem de alumínio ultrapassa a contagem de silício, examinamos que a quantidade de oxigênio diminui após a sinterização e também é possível identificar a presença de cálcio.

Já para a amostra GP – III contendo NTC, não foi identificada a presença do NMC antes e após o tratamento térmico, foram observadas “tiras” referentes às estruturas de aluminatos e silicatos de sódio que também podem se apresentar nesse formato. A Figura 121.b e a Figura 121.h apresentam a micrografia de MEV de elétrons secundários da

amostra em questão, focalizando essas estruturas. A contagem de Al, Si, O e Na nos espectros de “EDS” (Figura 121.e e Figura 121.k) comprovam a formação dessa estrutura.

Por fim a amostra de GP – III contendo GR é investigada por meio das micrografias da Figura 121.c e Figura 121.i e é realizada a identificação do grafeno. É possível notar que o NMC possui uma característica de “jornal amassado” e transparência incomum nas micrografias de MEV, o que facilita a sua identificação. As contagens de “EDS” (Figura 121.f e Figura 121.l) comprovam a presença de carbono na amostra antes e após a sinterização do material.

Figura 121. Micrografias de elétrons secundários de MEV das amostras de GP - III sem TT, puro (a), GP com NTC, destaque das “tiras” (b), contendo GR (c) e seus respectivos “EDS” (d-f). Amostras GP com TT a 950 °C/2 h, puro (g), GP com NTC sinterizada, destaque das “tiras” (h), contendo GR (i) e seus respectivos “EDS” (j-l).

Fonte: Campos, 2018.

A Figura 122 apresenta uma micrografia da amostra GP - III com TT a 950 °C/2 h, onde observamos uma região porosa e lisa em meio a matriz particulada. A característica lisa e com poros normalmente é associada ao efeito de sinterização das partículas e a contagem de “EDS” com O, Al, Si e Na no ponto indicado, o que comprova a sinterização na forma da fase de nefelita (NaAlSiO_4). Também foi medido um dos poros que apresenta um diâmetro de 1,896 μm , lembrando que a análise por imagem de tomografia 3D resultou um tamanho de poros médio, D50, de 60 μm para a amostra GP - III.

Figura 122. Micrografias de MEV de elétrons secundários da região porosa e lisa da amostra de GP - III pura com TT a 950 °C/2 h.

Fonte: Campos, 2018.

Por fim são apresentadas as micrografias de MEV de elétron secundário das amostras de BX pura, sinterizada, sinterizada contendo NTC e sinterizada contendo GR.

A Figura 123.a apresenta a amostra de BX pura onde observamos a morfologia da amostra em partículas soltas. Também é apresentado o espectro de “EDS” (Figura 123.e) onde é examinada a alta contagem de oxigênio e alumínio, referente à alumina presente na amostra. Também constatamos uma pequena contagem para o ferro e silício.

Já para a amostra de BX sinterizada a 1.550 °C durante 2 h, é possível notar o efeito da sinterização onde a matriz adquire uma forma contínua, de superfície lisa (Figura 123.b).

Seu “EDS” (Figura 123.f) apresenta apenas menor contagem de O, comparado ao “EDS” da amostra BX pura, indicando a desidroxilação do material e formação da alumina.

Uma formação diferenciada do NTC é identificada nas amostras de BX NTC 1.550 °C (Figura 123.c), o nanomaterial está achatado, em formato de lamelas, assim como constatado para a amostra de GP – III contendo NTC. Para a amostra de BX contendo GR, identificamos o NMC, com característica de folha amassada e transparência. (Figura 123.d). O “EDS” para as amostras de BX contendo NMC apresenta a contagem de elementos similar entre as duas amostras, onde o carbono se destaca junto do ferro, oxigênio, alumínio e silício.

Figura 123. Micrografias de MEV das amostras de BX pura (a), pura e sinterizada a 1.550 °C/2 h (b), sinterizada a 1.550 °C e com NTC (c), sinterizada a 1.550 °C e com GR (d) e seus respectivos “EDS” (e-h).

Fonte: Campos, 2018.

Portanto, pode-se confirmar a incorporação dos NMC nas amostras estudadas, principalmente, é possível garantir que a técnica utilizada para a sinterização das amostras contendo NMC foi eficaz, garantindo um ambiente com atmosfera controlada, produzindo amostra o suficiente para a realização dos ensaios propostos.

4.16.2 MEV das amostras submetidas ao ensaio de solubilidade ácida (HCl : NH_4F_2)

As amostras submetidas ao ensaio de solubilidade ácida (HCl : NH_4F_2) selecionadas para análise de MEV são listadas abaixo e apresentadas as suas micrografias antes e depois da submissão ao ensaio de solubilidade ácida.

1. MC puro 1400;
2. MC 4,3M NF 1300;
3. MC 15M curado 7 dias;
4. GP – III;
5. GP – III 950 + GR;
6. BX 1550 + NTC.

A Figura 124 apresenta a análise por microscopia eletrônica de varredura e microanálise (“EDS”) da amostra de MC puro 1400 não submetida e submetida ao ensaio de solubilidade ácida. Na Figura 124.a observamos a formação de “agulhas” de mulita cristalizada. Conforme [186–188] sugerem que a formação da mulita tipo I normalmente é formada em matriz de argila e do tipo II, que apresenta maior proporção e tamanho de cristais $> 1 \mu\text{m}$, de forma definida, normalmente é formada em matriz de feldspato e argila caolinítica em um ambiente de menor viscosidade. Assim, a mulita tipo I, primária, cuboidal, apresenta razão de aspecto de no máximo 3 : 1. A mulita tipo II, secundária, apresenta razão de aspecto entre 5 e 20 : 1 e a mulita tipo III, apresenta razão de aspecto entre 30 e 40 : 1 [186–188]. Portanto, a mulita formada observada é majoritariamente do tipo II. Não foram encontrados vestígios de cloro ou flúor referente ao ataque ácido.

Figura 124. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra MC puro 1400 (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias.

Fonte: Campos, 2019.

A Figura 125 apresenta a micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra MC 4,3M 1300 + NF submetida e não submetida ao ensaio de solubilidade ácido ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$). Com a adição de $\text{Na}(\text{OH})$ (4,3M), observamos a presença do sódio em todas as regiões analisadas por “EDS”. É possível identificar a formação de mulita tipo II (Figura 125).

Similar a amostra anterior, não foram encontrados vestígios de cloro ou flúor referente ao ataque ácido e é possível notar que o envolvimento da fase vítrea nos cristais de mulita é menor após o ataque ácido.

Figura 125. Micrografia de MEV de elétron secundário da amostra MC 4,3M 1300 com NF (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias.

Fonte: Campos, 2019.

Diferente das amostras sinterizadas, a amostra MC 15M curado por 7 dias, como esperado, apresenta uma estrutura em placas (Figura 126.b), similar à estrutura da matéria-prima de MC (Figura 117.a). Por meio das análises de “EDS” (Figura 126), foi comprovada

a presença de sódio, mesmo em menor quantidade. No ponto 2 (Figura 126.b), uma região de placas, foi encontrado o elemento flúor referente ao ensaio de solubilidade ácida.

Em comparação entre as micrografias antes (Figura 126.a) e depois do ataque (Figura 126.b) é possível notar que a região fragmentada com formato arredondado, chamado de “F” (Figura 126.a), não é facilmente observada na amostra após o ataque ácido (Figura 126.b).

Por ser uma amostra apenas curada, não foi observada a formação de cristais de mulita.

Figura 126. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra MC 15M curada por 7 dias, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando as regiões de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias.

Fonte: Campos, 2019.

A amostra GP – III, ao ser submetida ao ensaio de acidez, não apresenta grandes diferenças quando analisamos as micrografias da Figura 127. Podemos notar a presença

de uma fase vítrea indicada pelo ponto 2 (Figura 127.b) e também a presença de carbono nesse mesmo ponto que poder atribuído a algum contaminante.

Enquanto que antes de sofrer o ataque ácido, ao analisar a amostra GP – III por meio do “EDS” da área em destaque (Figura 127.a), vemos que os elementos sódio e cálcio possuem intensos picos de contagem. E por meio da análise dos picos de “EDS”, após o ataque ácido, vemos a presença de cloro e flúor provenientes do ácido.

Figura 127. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra GP - III, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS” e suas respectivas espectrografias.

Fonte: Campos, 2019.

Já, por meio das micrografias da amostra GP – III 950 + GR (Figura 128) e comparando os espectros de “EDS” da amostra não atacada com a amostra atacada, notamos que a presença de alumínio é diminuída, indicando que o ataque ácido reagiu com a fase formada, como também foi observado nos resultados de “ICP” (Tabela 32).

Figura 128. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra GP – III 950 + GR, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS”, suas respectivas espectrografias e (b) a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda).

*não houve contagem o suficiente para análise de “EDS” no ponto 3.

Fonte: Campos, 2019.

Inicialmente, ao comparar as micrografias de MEV da amostra BX 1550 + NTC antes (Figura 129.a) e depois do ataque ácido (Figura 129.b), podemos observar que a estrutura sofreu alterações em sua superfície, exibindo um “desenho” estrutural em algumas regiões após o ataque ácido.

O principal detalhe é a ausência de silício na composição da amostra após o ataque ácido. Quando comparamos essa informação com o resultado de “ICP” (Tabela 32), vemos que a quantidade de silício presente na solução ácida é uma grandeza maior que os outros elementos, indicando a reação do ácido com a sílica. Ao contrário do silício, o carbono aparece no espectro de “EDS” da amostra também após o ataque ácido, porém sem vestígios da estrutura característica em forma de tubo dos NTCs.

Também testemunhamos a presença de trincas, como destacado na Figura 129.b.

Figura 129. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra BX 1550 + NTC, (a) não submetida e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS”, (b) os elementos em ordem de intensidade de sinal, de cima para baixo e uma região com trincas.

Fonte: Campos, 2019.

4.16.3 MEV das amostras revestidas com resina

As amostras, analisadas por MEV, revestidas antes e depois de serem submetidas ao ensaio de solubilidade ácida ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), em um total de 5 amostras, foram:

1. MC puro 1400 + R + SGR (submetido e não submetido ao ensaio ácido);
2. GP – III + R + água;
3. GP – III + (R + SGR) x 2 (submetido e não submetido ao ensaio ácido).

Com o objetivo de verificar a espessura e efeito do revestimento na amostra MC puro 1400 + R + SGR antes e depois do ensaio de solubilidade ácida, a análise de MEV foi realizada, conforme mostra a Figura 130. A Figura 130.a apresenta duas micrografias onde é detalhada uma região que permite uma estimativa da espessura do revestimento que é de aproximadamente 2,625 μm , para uma camada de resina.

Já a Figura 130.b apresenta uma ampliação de uma região (menor, parecendo uma “árvore” de cristais de mulita, à esquerda da imagem b, magnificação de 5.500 x) onde observamos muitos cristais de mulita de forma muito similar como observado por [189]. Analisando o tamanho dos cristais, encontramos cristais menores e maiores que 5 μm , enquadrando nos tipos de mulita I e II. A análise de “EDS” nas regiões destacadas indica a presença de cloro, proveniente do ataque ácido e carbono proveniente da resina.

Figura 130. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra revestida MC puro 1400 + R + SGR (a) não submetida ao ensaio de acidez, destacando uma região aberta, anteriormente em contato com outra esfera recoberta e medição da espessura estimada do recobrimento de uma camada e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS” e os elementos em ordem de intensidade de sinal, de cima para baixo.

Fonte: Campos, 2019.

Para comparação com as amostras subsequentes, a Figura 131 apresenta a amostra GP – III + R + água, sem NMC, com apenas um revestimento, similar ao da amostra MC

puro 1400. Inicialmente podemos notar que a alta porosidade da amostra, como investigado nos ensaios de “BET” e porosimetria por intrusão de Hg, faz com que a resina seja absorvida e, mesmo com o revestimento, a amostra sofra o ataque ácido, como comprovado nos ensaios de solubilidade ácida. Por meio dos elementos presentes no espectro de “EDS”, notamos a presença de carbono referente à resina.

Figura 131. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra revestida GP – III + R + água, destacando os pontos de análise de “EDS”, os elementos em ordem de intensidade de sinal, de cima para baixo, e a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda).

Fonte: Campos, 2019.

Por fim, a amostra GP – III revestida duas vezes com resina e solução de GR foi analisada por MEV onde a Figura 132.a apresenta uma visão geral da amostra revestida e um aumento de magnificação de 5.000 x na borda de interface resina – amostra para estimar a espessura da resina que está em torno de 4,12 µm. A visão geral da amostra, com o segundo revestimento, está similar ao revestimento da amostra MC puro 1400 que possui menos poros. Ou seja, o primeiro revestimento foi absorvido e preencheu parte dos poros e ao realizar o segundo revestimento, a resina pode recobrir efetivamente a superfície

da amostra. Como foi observado nos ensaios de solubilidade ácida onde a amostra obteve uma diminuição da solubilidade ácida em 6 vezes.

Após o ataque ácido podemos verificar a formação de bolhas na superfície da amostra, destacado por um triângulo tracejado na Figura 132.b. Por meio das análises de “EDS” verificamos intensos picos de carbono (resina) e cloro e flúor (ácido). Mesmo após o ataque ácido, é possível notar a estrutura inicial de revestimento na amostra.

Figura 132. Micrografia de MEV de elétrons secundários da amostra revestida GP – III + (R + SGR) x 2, (a) não submetida ao ensaio de solubilidade ácida, destacando a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda) e (b) submetida ao ensaio de acidez ($\text{HCl} : \text{NH}_4\text{F}_2$), destacando os pontos de análise de “EDS”, suas respectivas espectrografias e a região da esfera que foi analisada (imagem reduzida na parte superior a esquerda).

Fonte: Campos, 2019.

4.17 Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (METV - STEM)

Essa análise foi realizada para identificar contaminações, verificar a forma do material utilizado como aditivo e para identificar a espessura do material. A Figura 133.a apresenta uma micrografia da amostra de NF onde é possível investigar que a forma do nanomaterial de carbono é esférica e aglomerada. Para a amostra de NTC (Figura 133.b), é possível examinar diversas partículas brancas ao longo dos tubos indicando possíveis contaminantes metálicos. É verificada, por meio da Figura 133.c, uma fina camada de óxido de grafeno (OG), não reduzido, retorcida sob a grade de cobre do porta-amostras. Não foi possível identificar quantas folhas nanométricas existem na formação dessa fina camada de OG mesmo reparando que essa camada apresenta transparência. Por fim, a Figura 133.d apresenta uma micrografia da amostra de GR, onde é contemplada uma camada rasgada cobrindo a abertura do porta-amostras. Também não foi possível identificar quantas folhas compõe essa camada.

Figura 133. Micrografia da amostra (a) pura de NF - magnificação de 20.000x, (b) NTC - magnificação de 70.000x, (c) amostra de OG, uma folha retorcida de OG não reduzido - magnificação de 6.000x e (d) amostra de GR por alumínio em pó e solução de Na(OH) - magnificação de 5.000x.

Fonte: Campos, 2018.

4.18 Espectroscopia RAMAN

A Figura 134 apresenta uma comparação entre os espectros de Raman para cada amostra de nanomaterial, que são o negro de fumo (NF), o nanotubo de carbono de parede múltiplas (NTC) e óxido de grafeno (OG), indicando as bandas D e G.

Para a amostra de OG, observamos que o espectro na região 2D é característico do óxido de grafeno, diferente do grafeno reduzido de uma ou poucas camadas que apresenta uma banda definida e intensa na região 2D. Isso também indica a quantidade de defeitos em sua estrutura, que, no caso, contém moléculas de C-O.

Com base na literatura, é constatado que o NF não possui emissão na região 2D e as bandas da região D e G possuem baixa intensidade.

Por fim, para a amostra de NTC é possível examinar as três bandas referentes à região D, G e 2D.

Figura 134. Espectroscopia Raman das amostras de NF, NTC (multiparedes) e OG (óxido de grafeno), indicando as bandas de deslocamento Raman.

Fonte: Campos, 2018.

4.19 Relação entre os resultados

Este item foi criado para facilitar a discussão entre os resultados de todas as amostras testadas e também facilitar a visualização das relações entre os ensaios. Também foi adotada a separação dos grupos de amostras como: MC, GP e BX.

4.19.1 Amostras de MC

4.19.1.1 *Relação entre densidade absoluta, temperatura e concentração de Na(OH)*

A primeira observação que podemos realizar ao analisarmos a relação (Figura 135) entre a temperatura de sinterização (realizada durante 2 h, eixo X), o teor de Na(OH) (eixo Y) e a densidade absoluta por picnometria a água (eixo Z) é que a maioria das amostras sinterizadas atingiram maiores valores de densidade, como esperado, devido a sinterização do material cerâmico.

Notamos que a densidade das amostras não sinterizadas aumenta ligeiramente ao adicionar Na(OH), enquanto que diminui para as amostras sinterizadas contendo Na(OH).

Houve uma diminuição da densidade da amostra contendo 4,3M de Na(OH) não sinterizada ao adicionar NTC e NF, enquanto que a presença de GR não alterou a sua densidade.

A densidade dos grupos de cada amostra pura, com 2,9 M, 3,6 M e 4,3 M, sinterizadas e não sinterizadas possuem diferentes efeitos em sua densidade.

Notamos que a densidade das amostras de MC puro sinterizadas em diferentes temperaturas descrevem um comportamento onde o valor máximo de densidade obtida foi na sinterização a 1500 °C, atingindo o valor de 2,59 g/cm³, equivalente a um aumento de 21,60 %, mas ao elevar a temperatura de sinterização para 1550 °C sua densidade se iguala a densidade da amostra sinterizada a 1400 °C, no valor de 2,48 g/cm³ (16,43 %). Isso se deve à formação de poros provenientes da reação da matriz com o Na(OH) em alta temperatura que gera a liberação de gases que ficam aprisionados no interior da amostra, como observado no item 4.15. Já a sinterização a 1300 °C eleva a densidade em apenas 0,03 g/cm³, partindo de 2,13 para 2,16 g/cm³, equivalente a um aumento de apenas 1,40 %.

Ao sinterizar a amostra contendo 2,9 M de Na(OH) não foi observado grande diferenças em sua densidade, permanecendo na faixa de erro médio de apenas 2,21 %, variando entre 2,33 a 2,20 g/cm³ (também possível observar na Figura 112).

Para a amostra contendo 3,6 M de Na(OH) notamos que sua densidade diminui cerca de 15,00 % quando sinterizada a 1400 °C, possivelmente, devido à formação de poros. O

mesmo é observado para a amostra contendo 4,3M de Na(OH), diminuindo 13,80 % em sua densidade após a sinterização a 1400 °C e chegando a 2,61 g/cm³ quando sinterizada a 1300 °C, a maior densidade registrada para o grupo de MC.

Para as amostras contendo NMC, observamos um aumento de cerca de 11,00 % na densidade da amostra contendo NF ao ser sinterizada a 1300 °C e para as outras amostras contendo NTC e GR, sofreram apenas um aumento de aproximadamente 1,78 % e 2,53 %, respectivamente.

Por fim, a amostra contendo 15M de Na(OH), curada durante 7 dias, obteve a menor densidade (1,81 g/cm³) devido a sua alta área superficial (aproximadamente 77 m²/g) conforme indicado na análise de “BET” (Tabela 37).

Figura 135. Gráfico 3D da relação entre a densidade absoluta (g/cm^3), temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e o teor de NaOH (M) das amostras de MC.

Fonte: Campos, 2019.

4.19.1.2 Relação entre solubilidade ácida, “crush test” e turbidez

Investigando os principais ensaios da norma de propantes cerâmicos sintéticos realizados no conjunto de amostras de MC, observado na Figura 136, notamos, novamente, que a maioria das amostras sinterizadas alcançaram valores aceitos em pelo menos um ensaio da norma, sendo solubilidade ácida ($< 7\%$), turbidez ($< 250\text{ NTU}$) e “crush test” ($< 10\%$). Três amostras respeitaram os limites da norma em relação aos três ensaios citados, são elas MC 2,9M 1400; MC 4,3M 1100 e MC 4,3M 1400.

Notamos que as amostras sem sinterização estão agrupadas no canto superior direito do gráfico 3D, com maior porcentagem de geração de finos, maior valor de turbidez e maior solubilidade ácida.

É possível verificar que a amostra MC 4,3M apresenta um valor de turbidez (152 NTU) aceito pela norma, mas ao adicionar NMC esse valor aumenta atingindo o limite de escala do equipamento. Também é possível reparar que geração de finos aumenta em 15 %.

As amostras sinterizadas contendo Na(OH) adquiriram maior resistência ao “crush test”, atingindo valores aceitáveis pela norma de propantes cerâmicos sintéticos.

Quando é adicionado NMC na amostra com 4,3M de Na(OH) e a amostra é sinterizada a 1300 °C, observamos que a solubilidade ácida aumenta, junto com a geração de finos.

Observamos também que a solubilidade ácida diminui quando é adicionada maior quantidade de Na(OH) e diminui drasticamente a turbidez, referente ao conjunto MC não sinterizado contendo 2,9, 3,6 e 4,3 M de Na(OH). Novamente, observamos um aumento da solubilidade ácida e turbidez ao adicionar NMC.

Figura 136. Gráfico 3D da relação entre a solubilidade ácida (%), “crush test” (% de finos gerados a 3 kpsi) e turbidez (NTU) das amostras de MC.

Fonte: Campos, 2019.

4.19.2 Amostras de GP

4.19.2.1 Relação entre a densidade absoluta, fração de H_2O/Na_2O e “crush test”

O primeiro efeito a ser constatado quando observamos o gráfico 3D, na Figura 137, das amostras de GP, é que a sinterização aumenta a densidade das amostras em até 7 % (média de 5 %, para as amostras sem NMC), exceto para a amostra GP I que sofreu uma diminuição de 5 % em sua densidade após a sinterização a 1115 °C/2 h. Quando é

adicionado NMC na amostra GP III, sem sinterização, nota-se um aumento na densidade em até 12 % e ao sinterizar a amostra, a densidade aumenta novamente, com acréscimo de 14 %, ou seja, ao adicionar NMC e sinterizar a amostra de GP III, aumenta-se em até 28 % a sua densidade.

Espera-se que, ao sinterizar uma amostra, a quantidade de finos gerados diminua devido a diminuição dos poros pelo efeito da sinterização do material cerâmico, porém, esse efeito foi observado apenas para as amostras GP II, que diminuiu a quantidade de finos gerados em 37 % ao ser sinterizada, e GP III com NMC não sinterizadas, diminuindo em cerca de 9 % a quantidade de finos gerados. Para o restante das amostras, foi atingindo um aumento em cerca de 27 % na geração de finos no ensaio de “crush test”.

Figura 137. Gráfico 3D da relação entre a densidade absoluta (g/cm^3), fração $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (M) e o “crush test” (% de finos a 3 kpsi) das amostras de GP.

Fonte: Campos, 2019.

4.19.2.2 Relação entre a turbidez, “crush test” e corrosão em $\text{HCl}:\text{HF}$

Nessa relação notamos (Figura 138) que o processo de sinterização das amostras melhora a resistência a solubilidade ácida, abaixo de 15 %, e, como esperado, diminui a liberação de partículas (turbidez) abaixo de 100 NTU. Tal efeito não é observado para a amostra GP V sinterizada, onde a sua solubilidade ácida chega até aproximadamente 50

%. Também podemos destacar um aglomerado das amostras sinterizadas que estão entre 32-45 % de finos, 5-15 % de solubilidade ácida e com turbidez entre 0-100 NTU.

Apenas a amostra não sinterizada GP IV atinge um valor menor que 100 na turbidez, todas as outras amostras não sinterizadas atingem valores acima de 250 NTU (limite da norma) chegando até o limite de escala do turbidímetro (1000 NTU), como a amostra GP III. É interessante notar, que ao ser adicionado NMC na amostra GP III, a turbidez diminui 90 % quando adicionado NTC e 88 % quando adicionado GR, a solubilidade ácida diminui 12 % quando adicionado NTC e 23 % quando adicionado GR e a geração de finos diminui 8 % com NTC e 10 % com GR.

Figura 138. Gráfico 3D da relação entre a turbidez (NTU), “crush test” (% de finos a 3 kpsi) e a corrosão (% de solubilidade em HCl:HF) das amostras de GP.

Fonte: Campos, 2019.

4.19.3 Amostras de BX

4.19.3.1 Relação entre densidade, “crush test” e turbidez

Investigando as amostras a base de bauxita (BX), todas sinterizadas a 1550 °C e todas aprovadas no “crush test” e na turbidez, observamos (Figura 139) inicialmente que a adição de NMC diminui a porcentagem de finos gerados (“crush test” de 10 kpsi – K), sendo cerca de 14 % ao adicionar NTC e 33 % ao adicionar GR.

Para a densidade e turbidez, observamos que ao ser adicionado NTC, a amostra aumenta sua densidade em 5 % e sua turbidez em 78 %. Já, ao ser adicionado GR, a densidade da amostra diminui em 33 % e a sua turbidez aumenta em 28 %, gerando um propante mais leve e com menor liberação de finos.

Dessa forma, o GR garante um material mais leve, mais resistente e com menor liberação de finos.

A amostra de referência é utilizada como parâmetro de qualidade das amostras produzidas nesse trabalho.

Da mesma forma para a porcentagem de finos gerados e para a turbidez, a solubilidade ácida também diminui quando é adicionado NMC, cerca de 50 % quando adicionado NTC, ultrapassando a resistência ácida da amostra REF, e cerca de 27 % para o GR.

Figura 139. Gráfico 3D da relação entre a solubilidade ácida (% de solubilidade, HCl : HF), “crush test” (% de finos a 10 kpsi) e a turbidez (NTU) das amostras de BX.

Fonte: Campos, 2019.

4.19.4 Visão geral entre todas as amostras relacionando a densidade, a solubilidade ácida e o “crush test”

Para facilitar a visualização da comparação entre todas as amostras, o gráfico da Figura 140 apresenta uma relação entre a densidade absoluta (g/cm^3), a porcentagem de finos gerados no ensaio de “crush test” e a solubilidade ácida (% HCl : HF) separando pelas cores adotadas na seção de “Materiais e Métodos”, vermelho para as amostras a base de MC, azul para as amostras a base de GP e cinza para BX e REF. Também foram adicionadas quatro novas amostras para referência, identificadas pela cor verde Tabela 38.

Podemos reparar que todas as amostras que estão distantes, entre as regiões A2 – A4, do canto inferior esquerdo (A1) do gráfico possuem baixa resistência ao esmagamento (maior valor de porcentagem de finos gerados no “crush test”), alta quantidade de partículas soltas (maior valor de turbidez) e baixa resistência ao meio ácido (alta porcentagem de solubilidade ácida) e são as amostras não sinterizadas. Porém, dentre as amostras não sinterizadas, notamos que as amostras de GP III contendo NMC, IV e V estão mais próximas das amostras sinterizadas, região A2, indicando possuir melhor desempenho em comparação com as amostras presentes nas regiões A3 e A4.

Figura 140. Gráfico 3D da relação entre a turbidez (NTU), “crush test” (% de finos a 3 kpsi) e a solubilidade ácida em HCl:HF (%) de todas as amostras. Também informando a densidade de cada amostra junto a sua identificação.

Fonte: Campos, 2019.

Tabela 38. Relação das amostras de referência de diferentes fabricantes e diferentes composições.

Propante de referência	Material base	Fabricante	Fração	Densidade (g/cm³)	Pressão de “crush test” (kpsi)	% de finos gerado	Turbidez (NTU)	Solubilidade ácida (% HCl : HF)
CARBOLITE	Bauxita		20/40	2,71	10,0	8,3	55*	1,7
KRYPTOSPHERE HD	Alumina	Carbo	20	3,65	15,0	3,0	15*	2,0
CARBONNORTHERN WHITE	Areia		20/40	2,65	6,0**	-	15*	1,0
Sinterball bauxite	Bauxita	Curimbaba	20/40	3,60	12,5	5,5	122	6,1

*valor estimado para comparação;

**valor médio para areia baseado na norma (aceito em 6 K, máximo de finos = 14 %)

Fonte: Campos, 2019; Carbo, 2019 e Mineração Curimbaba, 2019.

5 CONCLUSÕES

Conforme o objetivo do trabalho, foi possível concluir que o desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos, com resistência ao esmagamento entre 3 e 4 K (3.000 e 4.000 psi), a base de metacaulim ativado alcalinamente é viável apenas com a ativação empregando baixo teor de hidróxido de sódio (2,9M, 3,6M e 4,3M; grupo de amostras MC), sem cálcio, obtido pelo método de granulação por meio de um misturador intensivo seguido de secagem e sinterização entre 1200 °C e 1400 °C (Tabela 34). A introdução de 0,2 % em massa de NF e NTC e 0,03 % de GR na matriz não alterou a resistência ao esmagamento. Portanto foram produzidas formulações que atenderam os requisitos da norma, para a produção de propantes a partir de MC e BX.

A produção das amostras de propantes à base de bauxita foi realizada com êxito. Sua produção e análise permitiram a comparação com as amostras à base de metacaulim alcali-ativado e também com o produto comercial.

Podemos concluir que a etapa de sinterização (tratamento térmico) aumentou a densidade, a resistência ao esmagamento, diminuiu a corrosão química em meio ácido (menor solubilização de metais) e diminuiu a turbidez, conforme esperado para esse processo. Foi o tratamento que mais influenciou no desempenho positivo das amostras.

Na confecção das amostras de GP foi utilizada pouca água em sua produção por meio do misturador intensivo o que resultou em um geopolímero de baixa relação H_2O/SiO_2 ou Al_2O_3 , promovendo a reação incompleta e, conseqüentemente, diminuindo a resistência ao esmagamento, ao meio ácido e aumentando a quantidade de finos gerados e a porosidade. O material produzido não respeitou a relação encontrada na literatura devido à dificuldade em manter a relação água/aluminossilicatos em conjunto em obter o material em faixa de trabalho 20/40, na forma esférica, em um sistema de produção com baixa umidade e com matéria-prima de rápida absorção de água, ou seja, “ponto de virada” de faixa estreita, onde o material inicia o processo de geopolimerização ainda dentro do misturador. Portanto, para as amostras do grupo GP, é necessário aumentar a resistência ao esmagamento e à corrosão em meio ácido. Observou-se que diminuindo a adição de Na(OH) e, conseqüentemente, elevar a formação de mulita é benéfico para aumentar a resistência à corrosão e ao esmagamento (resistência mecânica).

Conclui-se que durante o tratamento térmico, antes de se sinterizar as amostras de GP, a porcentagem de finos aumenta, indicando que ao remover a água residual (deshidroxilação), o material perde resistência ao esmagamento, como constatado para as amostras IV e V.

As conclusões sobre o uso de NMC, baseada nos resultados de MEV, “EDS” e RAMAN desse trabalho, são listadas:

- a. O procedimento adotado para a sinterização das amostras contendo NMC foi adequado, em todas as amostras contendo NMC, o NMC foi identificado;
- b. A identificação do NF foi possível após a etapa de sinterização da amostra;
- c. Foi evidenciada a ligação entre os nanotubo de carbono e a matriz cerâmica, após o tratamento térmico;
- d. A micrografia de METV indicou a possível contaminação de metais dentro dos NTC;
- e. O grafeno produzido no laboratório apresentou folhas aglomeradas e dispersas ao longo da amostra. Também foram observadas folhas com largura variada;
- f. Por meio dos resultados de RAMAN e MEV, foi possível concluir que a fabricação de OG e obtenção do GR gerou amostras com defeitos, contendo ligações C-O.

É depreendido que o uso de NMC inibe a cura do MC + Na(OH), como observado no gráfico 3D (Figura 136), onde as amostras tiveram maior solubilidade ácida, maior turbidez e maior geração de finos. Isso indica que a amostra possui partículas ainda não consolidadas (turbidez), sem a formação de uma rede “geopolimérica” consolidada que iria garantir uma compactação do material e diminuição da porosidade (Tabela 37, “BET”).

A utilização de GR em dispersão, junto a resina epóxi à base de água no recobrimento da amostra diminui a corrosão (menor solubilização) do material em até 50 % (MC puro 1400) e 22 % (GP – III).

Portanto, a incorporação e o revestimento de NTC em micropelotas à base de metacaulim é possível de ser realizada. A observação do NTC aglomerado nos grânulos e

a presença de GR nas amostras abre a oportunidade de funcionalização dos propantes desenvolvidos podendo ser empregados como agentes de entrega de moléculas no interior dos reservatórios de hidrocarbonetos (“molecular delivery”).

Por fim, é possível concluir que os métodos de introdução de nanomateriais de carbono nos propantes desenvolvidos à base de bauxita (BX) melhoram o seu desempenho e possibilita a sua funcionalização.

REFERÊNCIAS

- [1] *Key World Energy Statistics 2016*. OECD, 2016.
- [2] IEA “Key World Energy Statistics KWES”, 2011. [Online]. Available at: http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/prensa/publicaciones/especial-upstream/recursos-no-convencionales.aspx. [Acessado: 16-out-2012].
- [3] “1 – HISTÓRIA - PETRÓLEO”. [Online]. Available at: <http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/xisto.html>. [Acessado: 31-out-2018].
- [4] Barillas, J.L.M. “Estudo do processo de drenagem gravitacional de óleo com injeção contínua de vapor em poços horizontais”, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
- [5] Tassinari, C.C.G. “Shale gas uma alternativa energética possível no Brasil”, 2012.
- [6] Adriano Pires “O shale gas no Brasil - Instituto Millenium”, 2012. [Online]. Available at: <https://www.institutomillenum.org.br/artigos/o-shale-gas-brasil/>.
- [7] Valle, R. do “Gás de xisto no Brasil: os problemas que se avizinham”, *ISA - Instituto Socioambiental*, 2013. [Online]. Available at: <https://www.socioambiental.org/pt-br/blog/blog-do-ppds/gas-de-xisto-no-brasil-os-problemas-que-se-avizinham>.
- [8] Jacobi, P. “O Folhelho, o óleo, o gás e o Brasil”, 2013. [Online]. Available at: [http://www.geologo.com.br/MAINLINK2013.ASP?VAIPARA=O Folhelho, o oleo, o gas e o Brasil](http://www.geologo.com.br/MAINLINK2013.ASP?VAIPARA=O_Folhelho,_o_oleo,_o_gas_e_o_Brasil). [Acessado: 01-mar-2016].
- [9] Cecchi, J.C.; Barros, A.B.S. da S.; et al. “Gás natural não-convencional”, Rio de Janeiro, 2010.
- [10] Colela, O. “Reservas Brasileiras de gás convencional. e Potencial para gás não convencional - PDF”, in *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP*.
- [11] Brasil “Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis”, Rio de Janeiro, 2016.

- [12] U.S. Energy Information Administration “Shale oil and shale gas resources are globally abundant”, 2014.
- [13] ENERGY Intelligence. EI “EI”, 2007. [Online]. Available at: http://www.energyintel.com/pages/eig_article.aspx?DocId=200017. [Acessado: 20-jan-2016].
- [14] Grossi, P. “Governo leiloa nesta quinta áreas para exploração de gás de xisto”, *O Tempo*, 28-nov-2013.
- [15] Quaino Lilian “ANP faz leilão de gás; ágio por bloco de exploração passa de 500%”, *Globo*, 2013. [Online]. Available at: <http://g1.globo.com/economia/noticia/2013/11/anp-faz-leilao-de-gas-agio-por-bloco-de-exploracao-passa-de-500.html>. [Acessado: 10-dez-2013].
- [16] G Tassinari, C.C.; Sauer, I. “The Brazilian Network for Shale Gas The View of Cenpetro (IEE-USP) FAPESP-NERC WORKSHOP ON SUSTAINABLE GAS FUTURE Energy System Deployment (opportunities/barriers) of Unconventional Hydrocarbons (eg Shale Gas/Oil)”.
- [17] Smith, M.B.; Montgomery, C.T. *Hydraulic Fracturing*, CRC Press. Boca Raton, 2015.
- [18] King, G.E. “Hydraulic Fracturing 101: What Every Representative, Environmentalist, Regulator, Reporter, Investor, University Researcher, Neighbor and Engineer Should Know About Estimating Frac Risk and Improving Frac Performance in Unconventional Gas and Oil Wells”, in *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference*, 2012.
- [19] Campos, V.P.P. De; Sansone, E.C.; et al. “Hydraulic fracturing proppants”. *Cerâmica*. vol. 64, nº 370. p. 219–229. jun. 2018.
- [20] “Encana Corporation”. [Online]. Available at: <https://www.encana.com/>. [Acessado: 31-out-2018].
- [21] Daneshy, A. “Hydraulic Fracturing To Improve Production”. *W. Ahead*. vol. 06, nº 03. p. 14–17. out. 2010.
- [22] Câmara Cavalcanti de Albuquerque Neto, M.A. “UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE TECNOLOGIA CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PETRÓLEO ENGENHARIA DE PETRÓLEO INFLUÊNCIA DO

PROPANTE DE FRATURAMENTO HIDRÁULICO NA PRODUÇÃO DE RESERVATÓRIO TIGHT GAS”, Natal, 2017.

- [23] Total, S.A. “Focus on hydraulic fracturing”, 2015.
- [24] Graham, J.D. “Shale Gas Development: Myths and Truths”, in *Scientific and Technical Council, International Risk and Governance Council (IRGC)*, 2014.
- [25] Montgomery, C.T.; Smith, M.B. “Hydraulic Fracturing: History Of An Enduring Technology”. *J. Pet. Technol.* vol. 62, nº 12. p. 26–40. dez. 2010.
- [26] “KEYNOTE : THE EVOLUTION OF THE Introduction and Latest Oilfield Trend Report”. 2012.
- [27] “Chemical Use In Hydraulic Fracturing | FracFocus Chemical Disclosure Registry”. [Online]. Available at: <http://fracfocus.org/water-protection/drilling-usage>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [28] “Silica sand mining”, *Minnesota Pollution Control Agency*. [Online]. Available at: <https://www.pca.state.mn.us/air/silica-sand-mining>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [29] Droppert, D.; Fiore, P.; et al. “High strength, heat- and corrosion-resistant ceramic granules for proppants”, 2,329,8342000.
- [30] Mckay, L.; Salita, L. “Marcellus groundwater claims a case for scientifically informed decisions”. *World Oil Online*. 2010.
- [31] “Shale Shock: How to Invest in Hydraulic Fracturing”, *GREEN CHIP STOCKS*, 2013.
- [32] DE-FG26-04NT15455 “Modern Shale Gas Development in the United States: A Primer”, Oklahoma City, 2009.
- [33] Government Department of the Environment, A. “Hydraulic fracturing ('fracking') techniques, including reporting requirements and governance arrangements”, 2014.
- [34] Suchy, D.; Newell, D. “Hydraulic Fracturing of Oil and Gas Wells in Kansas”, *Kansas Geological Survey*, 2012. [Online]. Available at: <http://www.kgs.ku.edu/Publications/PIC/pic32.html>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [35] “Mesmo com alerta para riscos, ANP licita exploração de gás de xisto no país”, *Agência CNM*, 2013. [Online]. Available at:

<https://www.cnm.org.br/comunicacao/noticias/mesmo-com-alerta-para-riscos-anp-licita-exploracao-de-gas-de-xisto-no-pais>. [Acessado: 01-nov-2018].

- [36] Stern, P.C. *Risks and risk governance in shale gas development : summary of two workshops*. .
- [37] Gaurav, A.; Dao, E.K.; et al. "Evaluation of ultra-light-weight proppants for shale fracturing". *J. Pet. Sci. Eng.* vol. 92–93. p. 82–88. ago. 2012.
- [38] Tian, X.; Wu, B.; et al. "The exploration of making acidproof fracturing proppants using red mud." *J. Hazard. Mater.* vol. 160, nº 2–3. p. 589–93. dez. 2008.
- [39] de Campos, V.P.P.; Toffoli, S.M.; et al. "Evaluation of Industrial Rejects of Mineral and Metallurgical Processing as Ceramic Synthetic Proppants". *Mater. Sci. Forum.* vol. 798–799. p. 503–508. 2014.
- [40] Matthews, C.M. "The Next Big Bet in Fracking: Water", *The Wall Street Journal*, 2018. [Online]. Available at: <https://www.wsj.com/articles/the-next-big-bet-in-fracking-water-1534930200>.
- [41] Patel, K. "EPA: Fracking does not lead to widespread water contamination", *Industrial Minerals*, 2015. [Online]. Available at: <https://www.indmin.com/Article/3460934/EPA?eventcookieLogin=Login&cookieLogin=1&actionname=cookieLogin&eid=E017>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [42] Baddour, D. "List of places than ban fracking keeps growing - Houston Chronicle", 2015. [Online]. Available at: <https://www.chron.com/business/article/List-of-places-than-ban-fracking-keeps-growing-6057266.php>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [43] Cope, G. "Gas Bonanza", *Oilfield Technology*, v. 7, p. 45–52, 2014.
- [44] Armstrong, K.; Roger, C.; et al. "Advanced Fracturing Fluids Improve Well Economics more efficient and cost-effective treatments for enhancing well produc", 1995.
- [45] Hellmann, B.J.R.; Scheetz, B.E.; et al. "Proppants for shale gas and oil recovery". *Am. Ceram. Soc. Bull.* vol. 93, nº 1. p. 28–35. 2014.
- [46] Thomas W. Urbanek "Proppants and their manufacture", 19-mar-2004.
- [47] O'Driscoll, M. "Proppant potential for bauxite". nº 90798. p. 1–6. 2015.

- [48] Joseph Triepke “Well Completion 101 Part 3: Well Stimulation”, *oilpro*, 2014. [Online]. Available at: <https://info.drillinginfo.com/well-completion-well-stimulation/>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [49] *API Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations - API RP 56*, V. 2. 1995.
- [50] *API Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations - API RP 60*, 2 ed. 1995.
- [51] *API Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations - API RP 61*, 1 ed. 1989.
- [52] API “API RP 19C: Measurement of Properties of Proppants Used in Hydraulic Fracturing and Gravel-packing Operations”, 1st ed, 2008.
- [53] “ISO 13503-2:2006 - Petroleum and natural gas industries -- Completion fluids and materials -- Part 2: Measurement of properties of proppants used in hydraulic fracturing and gravel-packing operations”, 1º ed, 2006.
- [54] ASTM “ASTM E11 - 17 Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves”, 2017.
- [55] Sloss, L.L.; Krumbein, W.C. *Stratigraphy and Sedimentation*, vol. 1, nº 1. Wiley-Blackwell, 1951.
- [56] Getty, J. “ASTM SUBCOMMITTEE D18.26 HYDRAULIC FRACTURING Overview of Proppants and Existing Standards and Practices”, 2013.
- [57] Silva, G.F.B.L. e “Desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos para a exploração de hidrocarbonetos e as perspectivas da exploração da camada pré-sal Sumário”, in *55º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2011.
- [58] Barati, R.; Liang, J.T. “A review of fracturing fluid systems used for hydraulic fracturing of oil and gas wells”. *J. Appl. Polym. Sci.* vol. 131, nº 16. p. 1–11. 2014.
- [59] Vo, L.K.; Sparks, B.; et al. “Novel Low-Residue High Brine Fracturing Fluid”. *Am. Assoc. Drill. Eng.* nº AADE-14-FTCE-36. p. 1–8. 2014.
- [60] Deon, F.; Regenspurg, S.; et al. “Geochemical interactions of Al₂O₃-based proppants

with highly saline geothermal brines at simulated in situ temperature conditions”. *Geothermics*. vol. 47. p. 53–60. jul. 2013.

- [61] Palisch, T.T.; Duenckel, R.; et al. “How To Use and Misuse Proppant Crush Tests: Exposing the Top 10 Myths”. *SPE Prod. Oper.* vol. 25, nº 3. p. 345–354. 2010.
- [62] Kullman, J. “How to Use and Misuse Proppant Crush Tests – Exposing the Top 10 Myths”, in *SPE 119242*.
- [63] Barreto, M.N. “Caracterização de materiais para garantir a condutividade de fraturas hidráulicamente induzidas em poços de petróleo e gás”, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [64] Parker, M.A.; Ramurthy, K.; et al. “New Proppant for Hydraulic Fracturing Improves Well Performance and Decreases Environmental Impact of Hydraulic Fracturing Operations”, in *SPE Eastern Regional Meeting*, 2012.
- [65] Mack, M.G.; Coker, C.E. “Development and Field Testing of Advanced Ceramic Proppants”. *SPE Annu. Tech. Conf. Exhib.* vol. 1, nº October. p. 1–16. 2013.
- [66] Richard Rediger; Jesse Petrella; et al. “Increasing buoyancy of well treating materials”, US8058213B22007.
- [67] Виктор Георгиевич Пейчев; Сергей Юрьевич Плинер; et al. “Manufacturing method of magnesium-silicate proppant, and proppant itself”, RU2011138571A2011.
- [68] de Campos, V.P.P.; Amaral Labat, G.A.; et al. “Development of sodium hydroxide-activated metakaolin with nanocarbon materials as synthetic ceramic proppants”. *Mater. Sci. Forum*. vol. 912 MSF. p. 251–256. 2018.
- [69] Allouche, E.; Montes, C.; et al. “Alchemy Geopolymer Solutions”, Ruston, 2014.
- [70] O'Driscoll, M.; I.Clarke. “Proppant prospects for industrial minerals Ceramic proppant supply and demand trends”, in *CMA 117th National Western Mining Conference, Industrial Mineral Forums & Research*, 2015.
- [71] Mclin, K.; Brinton, D.; et al. “The Chemical and Thermal Stability of Proppants under Geothermal Conditions”, 2011, p. 14–18.
- [72] Liang, F.; Sayed, M.; et al. “A comprehensive review on proppant technologies”.

Petroleum. vol. 2, nº 1. p. 26–39. 2016.

- [73] Kullman, J. “The Complicated World of Proppant Selection...”, 2011.
- [74] Economides, M.J.; Nolte, K.G. “Reservoir Stimulation”. *Reserv. Stimul.* p. 856. 2000.
- [75] Alary, J.A.; Parias, T. “Method of manufacturing and using rod-shaped proppants and ant-flowback additives”, US 8,562,900 B22013.
- [76] Liu, Y.; Fonseca, E.; et al. “A New Generation High-drag Proppant: Prototype Development, Laboratory Testing, and Hydraulic Fracturing Modeling”. *Spe.* 2015.
- [77] Mahoney, R.P.; Soane, D.; et al. “SPE 163818 Self-Suspending Proppant”. nº February. p. 4–6. 2013.
- [78] Banerjee, S. “Refrac success through self-suspension”, *Oilfield Technology*, Fairmount Santrol, p. 17–18, 2018.
- [79] Bivins, C.H.; Fredd, C.; et al. “New Fibers for Hydraulic Fracturing”. *Oilf. Rev.* p. 34–43. 2005.
- [80] Chang, F.F.; Berger, P.D.; et al. “In-Situ Formation of Proppant and Highly Permeable Blocks for Hydraulic Fracturing”. *SPE Hydraul. Fract. Technol. Conf.* nº 1. p. 1–11. 2015.
- [81] Hartwich, D.G. “Development of Proppants from Ion Exchanged Recycled Glass And Metabasalt Glass-Ceramics”. 2011.
- [82] Gillard, M.R.; Medvedev, O.O.; et al. “A New Approach to Generating Fracture Conductivity”, in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2010.
- [83] Inyang, U.A.; Nguyen, P.D.; et al. “Development and Field Applications of Highly Conductive Proppant-free Channel Fracturing Method”, in *SPE Unconventional Resources Conference*, 2014.
- [84] Plomp Mineral Services “Cenospheres white”, 2018. [Online]. Available at: <https://www.pms.nl/en/cenospheres-white/>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [85] Refractories, K. “Ceramic-Proppant”, 2013. [Online]. Available at: <http://www.ktrefractories.com/Ceramic-Proppant.cfm>. [Acessado: 17-jul-2015].

- [86] Superior Silica Sands “Frac Sand Grades”, 2018. [Online]. Available at: <http://sssand.com/frac-sand-grades/>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [87] Mineração Curimbaba “Sinter Ball Bauxite DATA SHEET TÉCNICO”, 2018.
- [88] CARBO Ceramics “KRYPTOSPHERE ultra-conductive ceramic proppant technology”. [Online]. Available at: <https://www.carboceramics.com/kryptosphere>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [89] Hellmann, J.R.; Luscher, W.G.; et al. “Development of High Performance Proppants from Materials Derived from Industrial/Domestic Waste Streams”, in *American Ceramic Society - Proceedings of the 46th Efficiency*, 2010, p. 66–78.
- [90] Koseski, R.P. “Manipulation of Microstructure, Phase Evolution and Mechanical Properties by Devitrification of Andesite for use as Proppant”. 2008.
- [91] Wu, T.; Wu, B. “Corrosion resistance of ceramic proppant in BaO–CaO–P₂O₅–Al₂O₃ system”. *Corros. Sci.* vol. 63. p. 399–403. out. 2012.
- [92] Feng, G.; Yao-Peng, W.; et al. “Effects of Chromite Additive on the Microstructure and Performance of Bauxite-based Fracturing Proppant”. *China Postdr. Sci. Found.* vol. 28, nº 9. p. 9–102. 2013.
- [93] Huang, T.; Crews, J.B.; et al. “Using Nanoparticle Technology to Control Fine Migration”, in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2008.
- [94] L. Cook, F.; I. Jacob, K.; et al. “Shape Memory Polymer Fibers for Comfort Wear”. 2005.
- [95] Krishnamoorti, R. “Extracting the Benefits of Nanotechnology for the Oil Industry”. *J. Pet. Technol.* vol. 58, nº 11. p. 24–26. nov. 2006.
- [96] Vipulanandan, C.; Mohammed, A.; et al. “Characterizing the Hydraulic Fracturing Fluid Modified with Nano Silica Proppant”. 2014.
- [97] Vera, R.; Matteo, C.; et al. “Current and Future Nanotech Applications in the Oil Industry”. *Am. J. Appl. Sci.* vol. 9, nº 6. p. 784–793. 2012.
- [98] Barron, A.R.; Tour, J.M.; et al. “Big Things in Small Packages”, 2010.
- [99] Ryoo, S.; Rahmani, A.R.; et al. “Theoretical and experimental investigation of the

motion of multiphase fluids containing paramagnetic nanoparticles in porous media”. *J. Pet. Sci. Eng.* vol. 81. p. 129–144. jan. 2012.

- [100] Hatami Boura, S.; Samadzadeh, M.; et al. “Smart and Multi-Functional Coatings Based on Micro/Nano Sized Additives and Their Implementation”, in *SPE International Conference on Oilfield Corrosion*, 2010.
- [101] Rassenfoss, S. “Nanotechnology for Sale: The Once-Theoretical Becomes Practical”. *J. Pet. Technol.* vol. 63, nº 10. p. 32–38. out. 2011.
- [102] Ju, B.; Fan, T. “Experimental study and mathematical model of nanoparticle transport in porous media”. *Powder Technol.* vol. 192, nº 2. p. 195–202. jun. 2009.
- [103] Esmaeili, A.; Patel, R.B.; et al. “Applications of Nanotechnology in Oil and Gas Industry”, in *AIP Conference Proceedings*, 2011, vol. 1414, nº 1, p. 133–136.
- [104] Chaudhury, M.K. “Spread the word about nanofluids”. *Nature*. vol. 423, nº 6936. p. 131–132. maio 2003.
- [105] Johnson, K. “Nanoscale Technologies Leap From Science Fiction Into Real-World Engineering”, 2010.
- [106] DC Global Oil & Gas Service Co.Ltd. “DC ULW Proppant”. [Online]. Available at: <http://www.dcglobaldrilling.com/en/PRODUCTS/F4E42013101125.html>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [107] Community, U.I.A. for the upstream oil & gas “Halliburton plans deploy nanotech solutions end 2015”, 2015. [Online]. Available at: <http://analysis.upstreamintel.com/subsea/halliburton-plans-deploy-nanotech-solutions-end-2015>. [Acessado: 21-maio-2015].
- [108] Barron, A.R.; Duncan, C.W.; et al. “Can Nanotechnology Provide a New Approach to Oil and Gas Shale Production?”
- [109] D. Nathan Meehan; Baker Hughes “The Impact of Nanotechnology on Oil and Gas Economics”. *Econ. Corner*. vol. 7, nº 3. p. 18–19. 2011.
- [110] Guy L. Mcclung “Cryogenic treatments & systems, materials made with them & methods for using them”, WO2014204517A22013.

- [111] Nicoletopoulos, V. "The Proppants Market in the US, Canada, elsewhere", in *Oilfield Minerals Outlook*, 2015.
- [112] Olmen, B.D.; Anschutz, D.A.; et al. "Evolving Proppant Supply and Demand: The Implications on the Hydraulic Fracturing Industry", in *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2018.
- [113] T. Montgomery, C.; B. Smith, M. "Hydraulic Fracturing: History Of An Enduring Technology". *J. Pet. Technol.* vol. 62. p. 26–40. 2015.
- [114] Eric Roach "Proppant: The Greatest Oilfield Innovation of the 21st Century", *drillinginfo*, 2014. [Online]. Available at: <https://info.drillinginfo.com/proppant-the-greatest-oilfield-innovation/>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [115] downholetrader "Down Hole Trader 20/40, Trading Board Offerings". [Online]. Available at: <http://downholetrader.com/#2040>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [116] Yang, M.; Economides, M.J. "Proppant selection for hydraulic fracture production optimization in shale plays". *SPE East. Reg. Meet.* p. 300–314. 2012.
- [117] Energy Global - Oilfield Technology; Mike O'Driscoll "US ceramic proppants review", 2015. [Online]. Available at: <https://www.energyglobal.com/upstream/drilling-and-production/01042015/us-ceramic-proppants-review/>. [Acessado: 01-nov-2018].
- [118] Carter, C.B.; Norton, M.G. *Ceramic Materials*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [119] Pérsio de Souza Santos *Tecnologia de Argilas Vol 2 - Aplicacoes*, 2. ed. Edgard Blücher LTDA., 1989.
- [120] Carneiro, B.S.; Angélica, R.S.; et al. "Caracterização mineralógica e geoquímica e estudo das transformações de fase do caulim duro da região do Rio Capim, Pará". *Cerâmica*. vol. 49, nº 312. p. 237–244. dez. 2003.
- [121] Edomwonyi-Otu, L.C.; Aderemi, B.O.; et al. "Influence of Thermal Treatment on Kankara Kaolinite". *Opticon* 1826. vol. 0, nº 15. p. 5. mar. 2013.
- [122] M. V. M. Magliano; V. C. Pandolfelli "Mulitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão". *Cerâmica*. vol. 56. p. 368–375. 2010.

- [123] Provis, J.L. "Alkali-activated materials". *Cem. Concr. Res.* vol. 114. p. 40–48. dez. 2018.
- [124] Alessandro Graeff Goldoni; Luciana Pandolfo *Geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono* / 978-3-639-61569-2 / 9783639615692 / 3639615697. Novas Edições Acadêmicas, 2014.
- [125] Davidovits, J.; Institut Géopolymère *Geopolymer chemistry and applications*. Institut Géopolymère, 2015.
- [126] Davidovits, J.; Legrand, J.J. "Process for agglomerating compressible mineral substances under the form of power, particles or fibres", US4,028,454/1974.
- [127] Davidovits, J. "Geopolymers and geopolymeric materials". *J. Therm. Anal.* vol. 35, nº 2. p. 429–441. mar. 1989.
- [128] Davidovits, J. "Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers", *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2017.
- [129] Lot, A.V.; Melchiades, F.G.; et al. "Influência das Características de Metacaulins no Desempenho de Geopolímeiros". *Cerâmica Ind.* vol. 20, nº 3. p. 35–41. 2015.
- [130] Xu, H.; Deventer, J.S.J. van "Effect of Source Materials on Geopolymerization". 2003.
- [131] Wang, H.; Li, H.; et al. "Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* vol. 268, nº 1–3. p. 1–6. out. 2005.
- [132] Yao, X.; Zhang, Z.; et al. "Geopolymerization process of alkali–metakaolinite characterized by isothermal calorimetry". *Thermochim. Acta.* vol. 493, nº 1–2. p. 49–54. set. 2009.
- [133] Vassalo, E.A. de S. "Obtenção de geopolímero a partir de metacaulim ativado".
- [134] Peter Duxson; Grant C. Lukey, and; et al. "Evolution of Gel Structure during Thermal Processing of Na-Geopolymer Gels". 2006.
- [135] Duxson, P.; Mallicoat, S.W.; et al. "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers". *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* vol. 292, nº 1. p. 8–20. jan. 2007.

- [136] Davidovits, J.; Davidovits, M.; et al. "Process for obtaining a geopolymeric aluminosilicate and products thus obtained", US5342595A1994.
- [137] Pereira, D. de C. "Desenvolvimento de isolantes cerâmicos a base de geopolímeros de silicato de alumínio com aditivos e diferentes adições de resíduos de madeira para ajuste da porosidade após queima.", Universidade de São Paulo, 2017.
- [138] Harbison & Walker "Harbison-Walker Handbook of Refractory Practice". 2005.
- [139] Amândio Teixeira Pinto "Introdução ao Estudo dos Geopolímeros", Vila Real, 2006.
- [140] Trindade, A.C.C.; Silva, F. de A.; et al. "On The Mechanical Behavior of Metakaolin Based Geopolymers Under Elevated Temperatures". *Mater. Res.* vol. 20, nº suppl 2. p. 265–272. jul. 2017.
- [141] Silveira Brandão Silva, D.; Ribeiro Borges, P.; et al. "Efeitos da Adição de Nanotubos de Carbono em Geopolímeros", 2016.
- [142] Fim, F.D.C. "Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização in situ", Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [143] Iijima, S. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*. vol. 354, nº 6348. p. 56–58. nov. 1991.
- [144] Sattler, K.D. "Carbon nanomaterials sourcebook. Volume 1, Graphene, fullerenes, nanotubes, and nanodiamonds". 2016.
- [145] Tagmatarchis, N. *Advances in Carbon Nanomaterials*. Pan Stanford Publishing, 2012.
- [146] Mathur, R.B.; Singh, B.P. (Scientist in P.; et al. *Carbon nanomaterials: synthesis, structure, properties and applications*. .
- [147] Ebbesen, T.W.; Ajayan, P.M. "Large-scale synthesis of carbon nanotubes". *Nature*. vol. 358, nº 6383. p. 220–222. jul. 1992.
- [148] Colbert, D.T.; Zhang, J.; et al. "Growth and Sintering of Fullerene Nanotubes". *Science* (80-.). vol. 266, nº 5188. p. 1218–1222. nov. 1994.
- [149] Monthieux, M.; Kuznetsov, V. "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon N. Y.* vol. 44. p. 1621–1623. 2006.

- [150] Ribeiro, H. “Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas: preparação, estudo da estrutura e propriedades físico-químicas”, Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.
- [151] Paiva, M.D.C. “Nanotubos de Carbono”, Guimarães, 2015.
- [152] Trindade, J. “Nanotubos de carbono: propriedades e funcionalização”. *Egitania Sci.* vol. 9. p. 5–17. 2011.
- [153] Campos, V. “Nanotubos-Síntese e Aplicações”, Pelotas, 2013.
- [154] Chesnokov, V.V.; Zaikovskii, V.I.; et al. “Morphology of carbon from methane on nickel-containing catalysts”. *Catal. Today.* vol. 24, nº 3. p. 265–267. jun. 1995.
- [155] Ivanov, V.; Nagy, J.B.; et al. “The study of carbon nanotubules produced by catalytic method”. *Chem. Phys. Lett.* vol. 223, nº 4. p. 329–335. jun. 1994.
- [156] Dai, H.; Wong, E.W.; et al. “Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes”. *Science (80-.).* vol. 272, nº 5261. p. 523–526. abr. 1996.
- [157] Li, W.Z.; Xie, S.S.; et al. “Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes”. *Science.* vol. 274, nº 5293. p. 1701–3. dez. 1996.
- [158] Balandin, A.A.; Ghosh, S.; et al. “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene”. *Nano Lett.* vol. 8, nº 3. p. 902–907. mar. 2008.
- [159] Mazzoni, M.S.C. “Propriedades eletrônicas e estruturais de nanotubos de carbono”, UFMG, 1999.
- [160] Kataura, H.; Kumazawa, Y.; et al. “Optical properties of single-wall carbon nanotubes”. *Synth. Met.* vol. 103, nº 1–3. p. 2555–2558. jun. 1999.
- [161] Lordi, V.; Yao, N. “Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube–polymer composites”. *J. Mater. Res.* vol. 15, nº 12. p. 2770–2779. dez. 2000.
- [162] Rocky Rawstern; Pearl Chin “NanoNews-Now”, 2004. [Online]. Available at: <http://www.nanotech-now.com/products/nanonewsnow/issues/011/011.htm>. [Acessado: 02-nov-2018].
- [163] Zucolotto, C. “Geração de hidrogênio e negro de fumo pela pirólise do gás natural

utilizando uma tocha de plasma”, Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

- [164] Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; et al. “Electric field effect in atomically thin carbon films.” *Science*. vol. 306, nº 5696. p. 666–9. out. 2004.
- [165] Yury Gogotsi *Carbon Nanomaterials*, Second. Philadelphia: CRC Press, 2014.
- [166] Wick, P.; Louw-Gaume, A.E.; et al. “Classification Framework for Graphene-Based Materials”. *Angew. Chemie Int. Ed.* vol. 53, nº 30. p. 7714–7718. jul. 2014.
- [167] Lee, C.; Wei, X.; et al. “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene.” *Science*. vol. 321, nº 5887. p. 385–8. jul. 2008.
- [168] Becerril, H.A.; Mao, J.; et al. “Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors”. *ACS Nano*. vol. 2, nº 3. p. 463–470. mar. 2008.
- [169] Yang, Y.; Chen, C.-M.; et al. “Oxidized graphene and graphene based polymer composites”. *New Carbon Mater.* vol. 23. p. 193–200. 2008.
- [170] Kuilla, T.; Bhadra, S.; et al. “Recent advances in graphene based polymer composites”. *Prog. Polym. Sci.* vol. 35, nº 11. p. 1350–1375. nov. 2010.
- [171] Verdejo, R.; Bernal, M.M.; et al. “Graphene filled polymer nanocomposites”. *J. Mater. Chem.* vol. 21, nº 10. p. 3301–3310. fev. 2011.
- [172] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; et al. “Graphene-based composite materials”. *Nature*. vol. 442, nº 7100. p. 282–286. jul. 2006.
- [173] Liang, J.; Huang, Y.; et al. “Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites”. *Adv. Funct. Mater.* vol. 19, nº 14. p. 2297–2302. jul. 2009.
- [174] May, P.; Khan, U.; et al. “Approaching the theoretical limit for reinforcing polymers with graphene”. *J. Mater. Chem.* vol. 22, nº 4. p. 1278–1282. dez. 2012.
- [175] Pinto, A.T. “Sistemas ligantes obtidos por ativação alcalina do metacaulino”. 2004.
- [176] Davidovits, J. “Mineral polymers and methods of making them”, US4349386A1982.
- [177] Verlag Stahleisen; Verein Deutscher Eisenhüttenleute (R.F.A) *Slag atlas*, 2nd edition.

Dusseldorf: Verlag Stahleisen, 1995.

- [178] Cincotto, M. A.; Batagin, A. F.; Agopyan, V. “Caracterização da escória granulada de alto-forno e seu emprego como aglomerante e agregado”, São Paulo, 1992.
- [179] Cabrera-Madrid, J.A.; Escalante-García, J.I.; et al. “Resistência à compressão de concreto com escória de alto forno. Revisão do estado da arte”. *Rev. ALCONPAT*. vol. 6, nº 1. p. 64–83. 2016.
- [180] Altomare, A.; Corriero, N.; et al. “QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD”. *J. Appl. Crystallogr.* vol. 48, nº 2. p. 598–603. abr. 2015.
- [181] Döbelin, N.; Kleeberg, R. “Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN”. *J. Appl. Crystallogr.* vol. 48. p. 1573–1580. 2015.
- [182] Brame, J.; Griggs, C. “Surface Area Analysis Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method Scientific Operating Procedure Series: SOP-C Environmental Laboratory”, 2016.
- [183] “ICP-OES - General Instrumentation”, 2019. [Online]. Available at: <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-oes/>. [Acessado: 22-fev-2019].
- [184] Kendrick, E.; Dann, S. “Synthesis, properties and structure of ion exchanged hydrosodalite”. *J. Solid State Chem.* vol. 177, nº 4–5. p. 1513–1519. abr. 2004.
- [185] Hippler, B.; Böhm, H. “Structure investigation on sodium-nephelines”. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* vol. 187, nº 1–4. p. 39–54. jan. 1989.
- [186] Iqbal, Y.; Lee, W.E. “Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain”. *J. Am. Ceram. Soc.* vol. 83, nº 12. p. 3121–3127. 2000.
- [187] Martin-Marquez, J.; Rincón, J.M.; et al. “Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies”. *J. Eur. Ceram. Soc.* vol. 30. p. 1599–1607. 2010.
- [188] Romero, M.; Perez, J.M. “Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review”. *Mater. Construcción*. vol. 65. p. e065. 2015.

- [189] Chen, C.Y.; Lan, G.S.; et al. "Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts". *Ceram. Int.* vol. 26, nº 7. p. 715–720. ago. 2000.
- [190] Schneider, C.A.; Rasband, W.S.; et al. "NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis". *Nat. Methods.* vol. 9, nº 7. p. 671–675. 2012.
- [191] Rodd, A.L.; Creighton, M.A.; et al. "Effects of Surface-Engineered Nanoparticle-Based Dispersants for Marine Oil Spills on the Model Organism *Artemia franciscana*". *Environ. Sci. Technol.* vol. 48, nº 11. p. 6419–6427. jun. 2014.
- [192] Negreti, M.A. de P. "Obtenção e caracterização de compósitos poliméricos com óxido de grafeno reduzido.", Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- [193] Pham, V.H.; Pham, H.D.; et al. "Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen". *J. Mater. Chem.* vol. 22, nº 21. p. 10530. maio 2012.

APÊNDICE A (TABELA DE CONVERSÃO DE UNIDADES)

Conversão de unidades:

Tabela 39. Tabela de conversão de unidades de pressão.

lbf/ft²	psi	MPa	kgf/cm²	N/cm²
144000	1000	6,89	70,31	689,48
288000	2000	13,79	140,61	1378,95
432000	3000	20,68	210,92	2068,43
576000	4000	27,58	281,23	2757,90
720000	5000	34,47	351,53	3447,38
864000	6000	41,37	421,84	4136,85
1008000	7000	48,26	492,15	4826,33
1152000	8000	55,16	562,46	5515,81
1296000	9000	62,05	632,76	6205,28
1440000	10000	68,95	703,07	6894,76

Fonte: Vitor Campos, 2017.

APÊNDICE B (MATERIAIS UTILIZADOS)

B₁ – Relação de materiais empregados no trabalho experimental

Outros materiais foram utilizados em diferentes processos, descritos no capítulo Métodos e aqui são listados na Tabela 40 para melhor organização.

Tabela 40. Materiais utilizados destacando seu nome, fabricante/modelo e utilidade.

Material	Fabricante/Modelo	Descrição
Alumina em pó (Al ₂ O ₃)	Almatis, 99 %	Aditivo
Gás argônio (Ar)	5.0, Ultrapuro (UP), 99,999 % de pureza	Adotado em equipamentos como DTA/TG e em purga no forno de sinterização
Ar sintético	Mistura de 20 % de O ₂ e complementar de N ₂	Adotado em equipamentos como DTA/TG
Gás de nitrogênio (N ₂)	4.6, 99,996 % de pureza	Utilizado no porosímetro de mercúrio
Mercúrio (Hg)	-	Utilizado no porosímetro de mercúrio
Ácido clorídrico (HCl)	Dinâmica, 37 %	Ensaio de acidez (normas)
Ácido fluorídrico (HF)	Dinâmica, 52 %	Ensaio de acidez (normas)
Bifluoreto de amônio (NH ₄ F ₂)	Auro's Química, sólido, 98 %	Ensaio de acidez (normas)
Água destilada	-	Produção de grafeno, ensaio de acidez e soluções
Alumínio em pó (Al)	APCL, 99,7 %	Redução do óxido de grafeno
Esferas de carbeto de tungstênio	DECO-B-WC	Moagem de alta energia (SPEX)
Microsílica	Globe Metais	Aditivo para amostras
Silicato de sódio alcalino líquido	Diaton	Ativador do MC
Escória de alto-forno	Usiminas	Aditivo
Na(OH)	Casa Americana Ind., 99%, micropérolas	Ativador MC
Metacaulim	Metacaulim do Brasil	Matéria-prima

Fonte: Campos, 2018.

B₂ – Relação de equipamentos de processamento

Os equipamentos utilizados envolvem todos aqueles adotados em algum processo por menor que seja. Para manter a organização de todos os equipamentos, podemos listá-los conforme apresentado na Tabela 41.

Tabela 41. Equipamentos utilizados destacando seu nome, fabricante/modelo e utilidade.

Equipamento	Fabricante/Modelo	Descrição
Moinho de alta energia	SPEX 8000M	Moagem de MP e dispersão de NMC
Forno	EDG 1700	Sinterização de amostras até 1700 °C
Forno mufla	JUNG TB3010	Sinterização de amostras até 1200 °C
Estufa	Tecnal TE-393/80L	Secagem de amostras até 200 °C
Misturador intensivo	EIRICH R02 com pá tipo “pinus”	Mistura e micropelotiza as formulações
Vidraria de laboratório - PP e vidro - béqueres, pipetas, picnômetros, provetas, funil de Büchner, kitasato, relógio de vidro e espátulas.	Diversas empresas/ béqueres: 50, 100, 150, 500 mL; Pipeta: 10, 50, 100 mL; Picnômetro: 25 e 50 mL; Provetas: 5, 10, 25, 50, 100, 500 mL;	Manipulação das formulações e amostras - medições, separações, secagem, filtragem e determinação de densidade “bulk” (probeta) e aparente por água (picnômetro)
Ultrassom	BRANSON 200	Limpeza de utensílios e dispersão de NMC
Refratários de alumina e mulita (barcas, caixas, tubos, outros)	Engecer, tecnicer/ barcas de 6 x 2,5 cm, 16 x 3,5 cm; tubo de alumina de 50 x 40 x 950 mm.	Sinterização das amostras
Filtro de papel	Ø: 18 cm, 9 cm	Filtragem em conjunto com o funil de Büchner, bomba de vácuo e kitasato
Bombas de vácuo	Boc Edwards	Auxilia na filtragem do conjunto funil de Büchner, filtro de papel e kitasato ou remove o gás de um sistema fechado e/ou vedado
“Glove Box” - Caixa hermética	Projeto interno (LM ² C ²)	Caixa de segurança para a manipulação de nanomateriais
Placa aquecedora magnética	Quimis	Aquece uma reação e mistura com o auxílio de uma barra magnética.

Fonte: Campos, 2018.

B₃ - “Softwares”

A organização dos dados coletados foi realizada por meio de anotações em caderno e, posteriormente, adicionadas em planilhas e documentos de texto. Para o tratamento desses dados, foram utilizados diversos softwares específicos. A Tabela 42 apresenta a relação de softwares utilizados.

Tabela 42. “Softwares” utilizados destacando seu nome, fabricante/modelo e utilidade.

Software	Fabricante/Modelo	Descrição
Pacote Office 2007-2018	Microsoft	Elaboração de documentos, planilhas para cálculos rápidos e apresentações
Corel DRAW X4-X8	Corel Corporation	Edição e vetorização de imagens
HighScore Plus	Malvern Panalytical's	Leitura e organização dos dados de DRX
Oringin Pro 8.5	OriginLab	Plotagem e tratamento de dados
Solver (Excel)	Microsoft	Simulações com mais de uma variável e restrições
Adobe Reader	Adobe	Leitura de arquivos .PDF
Google Drive com extensões	Google	“Backup” dos dados e tratamento de dados
Proteus ® (DTA)	Netzsch	Análise de dados do STA 409
WIN9400 V 2.00	Micromeritics	Controle do porosímetro de mercúrio
Xradia Versa XRM-510	ZEISS	Controle do Microtomógrafo
Avizo 9	Thermo Fisher Scientific	Leitura e tratamento dos dados de microtomografia 3D
VirMaq e TESC	EMIC	Controle e comunicação entre prensa EMIC e PC
Image J	NIH [190]	Ajuste de imagens
Profex		Tratamento de dados DRX e análise de Rietvelt
QualX		Tratamento de dados DRX, identificação de picos por meio do COD

Fonte: Vitor Campos, 2018.

B₄ – Relação e normas técnicas

Referente às normas, esse trabalho adotou, também como caracterização, o uso das normas listadas a seguir. Todas foram utilizadas para garantir um melhor entendimento dos procedimentos.

- “Recommended Practices for Testing Sand Used in Hydraulic Fracturing Operations” (2nd ed., API RP 56, 1995): Essa norma corresponde às práticas de teste da areia utilizada nas operações de fraturamento hidráulico, ou seja, propantes naturais com resistência entre 2.000 e 5.000 psi;
- “Recommended Practices for Testing High-Strength Proppants Used in Hydraulic Fracturing Operations” (2nd ed., API RP 60, 1995): É referente aos propantes cerâmicos sintéticos com alta resistência à compressão, entre 3.000 e 12.000 psi;
- Indústrias do petróleo e gás natural – Fluidos e materiais de completção Parte 2: Medição das propriedades de propantes usados em operações de fraturamento hidráulico e “gravel-packing” (NBR ISO 13503-2, 2011). Uma norma mais recente, em português, que resume as práticas adotadas nas normas API RP 56 e 60 e
- “Recommended Practice for Measurement of and Specifications for Proppants Used in Hydraulic Fracturing and Gravel-packing Operations”: A norma mais recente que engloba as normas API RP 56, 60 e 61. Também apresenta um mecanismo de coleta de finos em conjunto com o ensaio de compressão (2nd ed., API RP 19 C, 2014).

B₅ - Equipamentos de caracterização

Para a caracterização das amostras foram utilizados diversos equipamentos conforme apresentados na Tabela 43 indicando o nome do equipamento, fabricante/modelo e finalidade. A escolha e definição da metodologia e rota de análise é descrito no capítulo Métodos.

Tabela 43. Equipamentos utilizados na caracterização das amostras destacando seu nome, fabricante/modelo e finalidade.

Equipamento	Fabricante/Modelo	Finalidade
STA 409	Netzsch	Análise térmica diferencial (DTA)
Autopore III 9410	Micromeritics	Estima o volume de poros por intrusão de Hg
Balança Shimadzu	AUY 220	Pesagem de amostras e ensaio de picnometria à água; ensaio de acidez (norma)
Balança Marte	AS2000C	Pesagem de amostras; determinação da densidade “bulk”, aparente
Microscópio óptico	Olympus BXIS	Análise de ceramografia
Microscópio eletrônico de varredura	Philips, XL 30	Análise da morfologia e análise química (“EDS”)
Prensa hidráulica	EMIC	Ensaio mecânico
Célula de carga	EMIC	Ensaio mecânico para 300 kN
Célula de prova		Recipiente metálico para ensaios de compressão, conforme as normas utilizadas
Peneiras	Diversas	Divisão das frações por tamanho de partícula
Aagitador de peneiras eletromagnético	TAMIS	Agita um conjunto de peneiras
XploRA One	Horiba Scientific	Espectroscopia Raman
DRX D8 Advance	Bruker	Identificação de minerais
Turbidímetro	HANNA/HI98703-01	Determinação da turbidez
Camsizer	XT	Distribuição granulométrica e forma da amostra
Picnometria a hélio	AccuPyc II 1340	Picnometria com intrusão de gás hélio
FRX	PANalytical	Análise química
Microtomógrafo	ZEISS Xradia Versa XRM-510	Análise de microtomografia 3D por emissão de raios X

Fonte: Campos, 2018.

B₆ – Relação de reagentes para a produção de grafeno: OG e OG reduzido (r-OG)

Na produção da amostra de óxido de grafeno e grafeno reduzido à base de grafite, foram utilizados os seguintes reagentes e materiais, conforme apresentado na Tabela 44.

Tabela 44. Materiais utilizados na produção do nanomaterial de carbono: grafeno (oxidado e reduzido) destacando o nome, fabricante/modelo e finalidade dos materiais.

Materiais	Fabricante/Modelo	Finalidade
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Vetec (PA 95-99%)	Pré-oxidação do grafite
Persulfato de potássio	Dinâmica, 99 %	Pré-oxidação do grafite
Pentóxido de difósforo	Dinâmica, 98 %	Pré-oxidação do grafite, desidratação (40 °C)
Água destilada	-	Neutralização do pH, remoção dos íons sulfatos e de qualquer outro íon residual (diálise)
Nitrato de sódio (NaNO ₃)	Dinâmica, 99 %	Oxidação do grafite
Banho de gelo		Controle da temperatura e da reação
Permanganato de potássio (KMnO ₄)	Dinâmica, 99 %	Oxidação do grafite
Placa aquecedora	Quimis	Controle da temperatura e da reação
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	Impex (PA)	Oxidação do grafite
Sistema de filtragem	Chiarotti, Fitec, Plena Lab e Edwards	Funil de Büchner, papel filtro, kitasato e bomba de vácuo
Ácido clorídrico (HCl)	Dinâmica, 37 %	Remoção dos íons de manganês
Alumínio em pó (Al)	APCL, 99,7 %	Redução do óxido de grafeno
Hidróxido de sódio (NaOH))	Casa Americana, 99%, micropérolas	Redução do óxido de grafeno

Fonte: Campos, 2018.

APÊNCIDE C (MÉTODOS)

Dispersão das amostras de nanomaterial de carbono

Essa etapa foi realizada com o material adquirido, no caso o negro de fumo (NF) e os nanotubo de carbono (NTC), e para garantir uma melhor distribuição desses nanomateriais na matriz da amostra de MC/GP foram realizadas dispersões em meio aquoso com auxílio de um moinho de alta energia, SPEX 8000M, durante 10 minutos. Foi realizada a mistura do NTC na proporção de 0,2 % [124] em massa em referência a massa de MP utilizada (amostra chamada de MC-NTC) e 10 mL de solução de Na(OH) 4,3 M (Figura 141). Para sua dispersão na etapa de fabricação, o NTC foi adicionado utilizando-se um borrifador manual (Figura 142) a fim de melhorar a dispersão e homogeneização na MP dentro do misturador. Para a dispersão do NF foi utilizado o ácido para-aminobenzóico (PABA) introduzindo grupos aril-carboxilato produzindo partículas com maior hidrofilicidade [191].

Figura 141. Recipiente de teflon do moinho SPEX 8000 com uma colher metálica e solução de Na(OH) e NF para dispersão.

Fonte: Campos, 2014.

Figura 142. Borrifador manual utilizado para adição da solução contendo nanomaterial de carbono dentro do misturador na etapa de pelotização/granulação.

Fonte: Campos, 2015.

Para a dispersão do NF foram realizados três tipos de dispersões, todas misturadas, sem a junção da solução de Na(OH), no SPEX por 10 minutos no recipiente contendo 20 mL de água, 15 esferas metálicas de 4,5 mm, 1 % (em massa sobre a quantidade de NF) de policarboxilato [124] (dispersante) e 0,2 % de NF (seguindo a mesma concentração do NTC - Figura 141):

- I. Amostra MC-NF-I: Sem aditivos extras para dispersão;
- II. Amostra MC-NF-II: proporção NF:PABA [191] = 4:1; NF:NaNO₂ = 80:1;
- III. Amostra MC-NF-III: proporção NF:PABA = 40:1 e NF:NaNO₂ = 800:1.

Produção de grafeno

O grafeno reduzido (GR) foi obtido a partir do método Hummers modificado, envolvendo as seguintes etapas [192]:

- I. Pré-oxidação do grafite natural com H₂SO₄, K₂S₂O₈ e P₂O₅ (Figura 143.a, e, b);
 - a. Utilizou-se 10 g de grafite com 30 mL de H₂SO₄, 5 g de K₂S₂O₈ e 5 g de P₂O₅;
 - b. A solução permaneceu a 80 °C durante 6 h;
 - c. A solução foi filtrada e lavada (com água destilada - AD) até a sua neutralização (pH 7);

d. O material retido foi seco a 60 °C durante 24 h.

II. Digestão com NaNO_3 , KMnO_4 e H_2O_2 (Figura 143.c, e, d);

- a. Após, foi adicionado 460 mL de H_2SO_4 e 5,0 g de NaNO_3 ;
- b. O sistema foi agitado em banho de gelo (cerca de 5 °C) durante 15 min;
- c. Então, foram adicionados lentamente (ao longo de 15 min) 30,0 g de KMnO_4 , mantendo a reação refrigerada durante 30 min;
- d. Transcorrido o tempo, a solução foi aquecida até 40 °C e permaneceu durante 2 h.
- e. Então, foi adicionado 920 mL de AD sob agitação por 15 min (etapa exotérmica) e
- f. Em seguida, foram adicionados 50 mL de H_2O_2 (30 % m/m) com agitação durante 30 min

III. Filtragem, lavagem com HCl e diálise (Figura 143.e);

- a. Ao término, a suspensão foi filtrada em um sistema de funil de Büchner de porcelana, disco de papel de filtro, kitasato de vidro e bomba de vácuo;
- b. Foi utilizado 1 L de HCl (10 % m/m) para a remoção dos íons de Mn;
- c. Após a lavagem, o material foi submetido à diálise (neutralização do pH, remoção dos íons sulfatos e de qualquer outro íon residual), utilizando grandes quantidades de AD, por 3 dias, com leve agitação. Para o procedimento, foi utilizado um papel celofane poroso bruto que permite a troca de íons H^+ . O sistema foi protegido com uma cobertura de folha de alumínio para evitar o contato com a luz ambiente natural e sintética.

IV. Redução do óxido de grafeno com pó de alumínio e solução de 15 M de $\text{Na}(\text{OH})$ (Figura 143.f, g e h) [193].

- a. Com o óxido de grafeno pronto, o material foi colocado em um Erlenmeyer em um banho de gelo para o controle da reação;

- b. Então foram adicionados vagarosamente Al em pó, até que a reação diminuísse a emissão de H_2 , em uma solução de 200 mL a 15 M de Na(OH) e
- c. O material permaneceu em descanso por 15 min e então foi utilizado nas formulações.

Figura 143. Pré-oxidação do óxido de grafite (a), lavagem com água deionizada (b), digestão primeiros minutos (c), digestão após 1 hora (d), diálise (e), redução com pó de alumínio e solução de Na(OH) (f), redução com pó de alumínio e solução de Na(OH) - detalhe da liberação de hidrogênio (g) e armazenagem do GR em balão de PP com esferas metálicas de 4,5 mm (h).

Fonte: Campos, 2015.

A dispersão dos NMC adicionados nas amostras de GP e BX foi realizada utilizando água destilada, um aparelho ultrassom (Figura 144) e o moinho de alta energia SPEX. O NMC foi colocado na quantidade necessária, conforme a composição da amostra, em água destilada e foi dispersa no ultrassom durante 45 minutos. Após, a amostra foi dispersa no moinho de alta energia durante 2 minutos. A amostra, ainda em solução, foi utilizada junto com a fração líquida (quantidade de água de cada formulação).

Figura 144. Fotografia do processo de dispersão via ultrassom do NTC em solução.

Fonte: Campos, 2015.

As amostras foram produzidas, conforme a rota de produção seguindo os passos de I a IV, comentado acima, por meio de um misturador intensivo EIRICH modelo R02.

Ao todo foram realizadas dezoito etapas de produção sendo 8 para as amostras de MC, 7 etapas para as de GP e 3 para as de BX. O total de amostras produzidas foi de 44, sendo 27 de MC, 14 de GP e 4 de BX (3 amostras produzidas e 1 amostra de referência comercial).

A Tabela 45 apresenta um resumo dos equipamentos e técnicas utilizadas.

Tabela 45. Listagem dos equipamentos utilizados nas análises das amostras.

Análise	Local	Equipamento	Modelo/Adaptações	Técnica/Utilidade
NORMA	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP – LM ² C ²	Diversos	Diversos	Verificar APÊNDICE B
Densidade de Arquimedes	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP – LM ² C ²	Balança analítica	Shimadzu AUY 220/sistema de Arquimedes	Determinar a densidade da amostra
Compressão mecânica	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP – LM ² C ²	EMIC	Capacidade de 300 kN	Ensaio de resistência a esmagamento
Turbidez	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP – LM ² C ²	HANNA	HI98703-01	Determinação da turbidez do material em unidades de NTU/FTU
K&S	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP - LCMHC	Zeiss Stemi 2000-C	AxioCam ICc 3	Geração das imagens das amostras para comparação com gabarito e determinação do grau de K&S

Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC/TG/DTA	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP – LM ² C ²	NETZSCH, Thermische Analyse, STA 409	Controlador TASC 414/3	Identificar os momentos (tempo x temperatura) de liberação ou absorção de energia e perda/ganho de massa
Difração de raios X - DRX	Dep. de Oceanografia da USP	Bruker	D8 advance	Determina as fases presentes na amostra.
RAMAN	PME - Laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP	Horiba®	Xplora One™ Raman system	Mede o espectro RAMAN das bandas D e G nas regiões de até 1 µm de diâmetro com resolução de espectro de 2 cm ⁻¹
Camsizer	PMI - Laboratório de Caracterização Tecnológica	Camsizer	XT	Análise da distribuição granulométrica e forma por imagem dinâmica
Picnometria a hélio	PMI - Laboratório de Caracterização Tecnológica	Micromeritics	AccuPyc II 1340, com 10 ciclos de purga	Determinação da massa específica por picnometria com intrusão de gás hélio
BET	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP - LCP	Micromeritics	Gemini III 2375	Determinação da área superficial das amostras
ICP OES	PMI - Laboratório de Caracterização Tecnológica	Horiba	Ultima Expert	Detecção de elementos químicos em solução
Fluorescência de raios X - FRX	PMI - Laboratório de Caracterização Tecnológica	PANalytical	Zetium	Análise química
Microtomografia 3D	PMI - Laboratório de Caracterização Tecnológica	ZEISS Xradia Versa	XRM-510	Análise da morfologia interna e externa da amostra
Porosimetria por intrusão de mercúrio	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP - LCP	Micromeritics	Autopore III 9410	Determinação de porosidade e distribuição de tamanho de poros de materiais sólidos
Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	Dep. de Eng. Metalúrgica e de Materiais da EPUSP - LabMicro	Philips, XL 30	XL series - operado a 20kV	Análise da presença de diferentes composições no material.

Fonte: Campos, 2018.