



## DESENVOLVIMENTO DE PROPANTE SINTÉTICO A PARTIR DE ESTÉREIS E REJEITOS

FAGUNDES, L.V.Q<sup>1</sup>, MARTINS, L.H.O<sup>2</sup>, GALÉRY, R<sup>3</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. E-mail: larissaqueirozfagundes@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

<sup>3</sup>Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Departamento de Engenharia de Minas.

### RESUMO

A crescente demanda mundial por combustíveis fósseis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias para extração de gás e petróleo em todo mundo. No Brasil a produção de petróleo sofreu grande estímulo com a exploração do Pré-sal. Trata-se de um depósito não convencional, explorado por técnica de fraturamento hidráulico, a partir de injeção de fluido de fraturamento sob alta pressão. Propantes são minerais industriais de fundamental importância para a exploração de depósitos não convencionais. Trata-se de material esférico, resistente ao esmagamento, basicamente composto por óxidos de alumínio e sílica. Após a análise de diferentes resíduos da mineração, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver propante sintético da classe 16/30, a partir de estéreis e rejeitos, baseado nos princípios da mineração circular, agregar valor aos resíduos a partir da geração de coproduto. Tanto a mistura quanto a aglomeração foram realizadas em misturador. A sinterização foi feita em forno rotativo de bancada. Foram executados testes para avaliação da forma, densidade e resistência do propante ao esmagamento. Os testes de forma e densidade foram satisfatórios. O propante sintético atingiu valores próximos de resistência aos exigidos pela norma sob carga de 3000 psi. Há novos estudos em desenvolvimento para aprimorar a performance do propante sintético.

**PALAVRAS-CHAVE:** Propante; Processamento de Estéreis e Rejeitos; Mineração Circular.

### ABSTRACT

The growing global demand for fossil fuels has driven the development of gas and oil extraction technologies worldwide. In Brazil the production of oil was greatly stimulated by the exploitation of the Pre-salt. It is an unconventional hydrocarbon deposit, exploited by hydraulic fracturing technique, from injection of fracturing fluid under high pressure. Proppants are industrial minerals of fundamental importance for the exploration of unconventional deposits. It is spherical material, resistant to crushing, basically composed of oxides of aluminum and silica. After the analysis of different mining residues, the objective of this work was to develop a synthetic proppant of the 16/30 class, based on the principles of circular mining, to add value to the waste from the generation of co-product. Both the blending and the agglomeration were performed in a bench mixer. The sintering was done in a rotary bench furnace. Tests were carried out to evaluate the shape, density and resistance of the proppant to crushing. Form and density tests were satisfactory. The synthetic proppant reached values close to resistance to those required by the standard under load of 3000 psi. There are new studies under development to improve the performance of the synthetic proppant.

**KEY WORDS:** Proppant; Processing of Tailings; Circular Mining.

## 1. INTRODUÇÃO

O intenso consumo mundial de combustíveis fósseis tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias para melhor utilização e aproveitamento dos recursos naturais. No Brasil há exploração de bacias terrestres e, recentemente, do Pré-sal. Segundo dados da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2019), A produção total de petróleo em 2018 foi de 944,1 milhões de barris, com média diária de 2,586 milhões de bbl/d, já a produção total de gás em 2018 foi de 40,8 bilhões de m<sup>3</sup>, com média diária de 111 MMm<sup>3</sup> /d.

Apesar do alto custo operação, a técnica de fraturamento hidráulico, do inglês *Hydraulic fracturing*, tem sido constantemente aplicada em depósitos de hidrocarbonetos não convencionais, aqueles onde há grande dificuldade de extração de óleo e gás (Braga *et al*, 2015). Trata-se do fraturamento hidráulico da rocha sedimentar, onde o depósito se encontra, a partir de uma injeção de alta pressão. Para manter as fraturas abertas, permitindo a permeabilidade dos gases e/ou petróleo, uma mistura conhecida como fluido de faturamento, a base de água, propantes e compostos químicos é bombeada no interior das fraturas (Cachay, 2004).

Os propantes possuem papel de destaque na exploração de depósitos não convencionais por fraturamento hidráulico, pois preenchem as trincas e mantêm as fraturas abertas, aumentando a permeabilidade e produtividade da exploração de gás e petróleo (Campos *et al*, 2010).

O propante é um mineral industrial em grande evidência no mercado. Trata-se de um material esférico e resistente ao esmagamento. Os principais materiais usados como propantes na indústria petrolífera são as areias silicosas (SiO<sub>2</sub>) naturais ou resinadas e produtos cerâmicos com alto teor de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Braga *et al*, 2016).

De forma geral, os propantes são produzidos a partir da sinterização da bauxita de alto grau e do caulim. A bauxita é empregada com o intuito de agregar alta resistência mecânica ao propante, muitas vezes submetido a estresses superiores a 8.000 psi. Estudos para produção de propantes de alta resistência a partir de nanoestruturas têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a performance dos fluidos de fraturamento (Campos *et al*, 2010).

Os ideais da mineração circular têm impulsionado o processamento de rejeitos da mineração para desenvolvimento e aplicação em coprodutos. As composições química e mineralógica dos rejeitos têm sido estudadas na tentativa de promover melhor aproveitamento dos recursos minerais.

A considerável presença de minerais contendo óxidos de alumínio e sílica em rejeitos do tratamento de zinco, motivou o presente trabalho. Na tentativa de desenvolver propante sintético 16/30 a base de rejeitos, foram confeccionadas misturas a partir de rejeitos da mineração de zinco e cimento pozolânico a base de estéril de ferro calcinado. Para validação e classificação dos potenciais propantes, foram realizados testes de resistência mecânica ao esmagamento, análise granulométrica, além de testes de densidade, esfericidade e arredondamento. Os parâmetros solubilidade em ácido e turbidez não foram avaliados neste trabalho.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para desenvolvimento do presente estudo sobre desenvolvimento de propantes sintéticos a partir de estéreis de zinco, foram realizadas as seguintes etapas:

- Caracterização física e mineralógica dos componentes da mistura (rejeito de zinco e estéril de ferro calcinado);
- Confecção da mistura;
- Aglomeração;
- Classificação granulométrica do propante segundo ABNT 13.503;
- Sinterização;
- Avaliação das propriedades dos propantes segundo ABNT 13.503.

### 2.1 Caracterização

A caracterização mineralógica das amostras foi realizada a partir da técnica de difratometria de raios X. As amostras foram submetidas a análises semi-quantitativas por difratometria de raios X (DRX), realizadas em um Difratômetro da *PANalytical Empyrean*, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-2 do ICDD – *International Centre for Diffraction Data*.

Para quantificação das fases minerais utilizou-se o método Rietveld, que consiste em um método matemático que faz uso da difração de raios X para realizar refinamento de célula unitária, refinamento de estrutura cristalina e análise quantitativa de fases. O programa de software do método de Rietveld utilizado foi o GSAS – *General Structure Analysis System*, desenvolvido por Allen C. Larson e Robert B. Von Dreele no laboratório Nacional de Los Alamos.

Para análise granulométrica foi utilizada como referência a norma ABNT 7181 (ABNT, 2017) para análise de solos. A análise granulométrica foi de fundamental importância para a aglomeração. Um dos princípios da aglomeração é que os materiais componentes da mistura a ser aglomerada devem apresentar granulometria semelhante.

### 2.2 Mistura

Para confecção da mistura foi utilizado misturador de bancada de alta rotação, com capacidade total de 30L e volume ótimo entre 6 e 24L. O tempo de residência e a rotação do misturador foram estabelecidos segundo orientações do fabricante do equipamento.

### 2.3 Aglomeração

Assim como a mistura, a aglomeração também foi realizada em misturador de bancada. Todavia, para aglomeração foi utilizada baixa rotação e injeção constante de água. A definição

do tempo de residência, vazão de injeção de água e rotação foram definidos segundo comportamento da mistura.

Após etapa de aglomeração, os propantes produzidos foram mantidos em cura ambiente por 24 horas. Após etapa de cura foram classificados segundo sua granulometria, abaixo de 16 mesh e acima de 30 mesh.

## 2.4 Sinterização

Para etapa de sinterização foram realizadas sinterizações em temperaturas escalonadas em leito fixo, para determinação de temperatura ótima de sinterização. Após determinação de temperatura ótima, foi utilizado forno rotativo de bancada, com dimensões de 20 cm de diâmetro e 200 cm de comprimento. Parâmetros como inclinação, rotação e tempo de residência foram definidos, em testes, segundo melhor performance do material.

## 2.5 Avaliação das propriedades dos propantes

Para avaliação das propriedades dos propantes a norma ABNT 13.503 – 2 (ABNT, 2011) foi utilizada como referências. Foram avaliadas propriedades de resistência mecânica ao esmagamento, esfericidade, arredondamento, densidade aparente e *bulk*. Para este trabalho, não foram avaliados parâmetros como solubilidade em ácido e turbidez.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta pesquisa são descritos a seguir.

### 3.1 Resultado caracterização

O rejeito de zinco apresentava granulometria muito fina. Por essa razão foi utilizada massa de aproximadamente 100 gramas no ensaio de análise granulométrica. O resultado da análise é descrito no Quadro 1.

Peneira (mm)	Massa (g)	% retida	% retida acumulada	% passante acumulada
0,3	0,000	0,00%	0,00%	100,00%
0,15	7,250	7,27%	7,27%	92,73%
0,075	18,450	18,50%	25,77%	74,23%
0,045	12,410	12,44%	38,21%	61,79%
0,038	11,180	11,21%	49,42%	50,58%
< 0,038	50,440	50,58%	100,00%	0,00%
Total	99,730	100,00%	-	-

Quadro 1. Análise Granulométrica amostra de rejeito

Conforme observado no quadro acima, mais de 80% da amostra de rejeito estava abaixo de 75 micrometros. No Quadro 2, análise granulométrica da amostra de estéril de ferro calcinada.

Peneira (mm)	Massa (g)	% retida	% retida acumulada	% passante acumulada
0,3	0,000	0,00%	0,00%	100,00%
0,15	6,450	6,43%	6,43%	93,57%
0,075	5,330	5,31%	11,74%	88,26%
0,045	43,090	42,94%	54,68%	45,32%
0,038	26,350	26,26%	80,94%	19,06%
< 0,038	19,120	19,06%	100,00%	0,00%
Total	100,340	100,00%	-	-

**Quadro 2. Análise Granulométrica amostra de estéril de ferro calcinada**

Após análises granulométricas das amostras de rejeito e de estéril de ferro, é possível perceber compatibilidade granulométrica, o que viabiliza a mistura e posterior aglomeração.

Para análise mineralógica foi utilizada a técnica de difratometria de raios X. No Quadro 3 é apresentado refinamento matemático da difração de raio X.

Amostra	Metacaulinita (%)	Mica (%)	Rutilo (%)	Anfibólio (%)	Hematita (%)	Quartzo (%)	Talco (%)	Anidrita (%)	Franklinita (%)	CH <sup>2*</sup>	Wrp*
Rejeito de Zn	X	X	X	45,4	X	5,2	36,2	12,3	1,7	3,534	0,2741
Estéril de Fe Calcinado	47,3	29,1	4,7	X	18,9	X	X	X	X	3,034	0,2447

**Quadro 3. Refinamento matemático da difratometria de raios X**

CH<sup>2\*</sup> e Wrp\* – índices de correlação estatísticos do método de análise Rietveld.

Conforme observado no Quadro 3, na amostra rejeito de zinco há predominância de anfibólio, mineral de extensa fórmula química, que tem como um de seus constituintes o alumínio. No caso do estéril de ferro, há predominância de metacaulinita, composta basicamente por aluminossilicatos. A presença marcante de óxidos de alumínio e sílica em ambas as amostras evidencia seu potencial na aplicação do desenvolvimento do propante sintético.

### 3.2 Resultado da mistura

Foram testadas misturas com diferentes composições de rejeito de zinco e cimento pozolânico. A mistura ótima foi obtida em função da menor relação de cimento pozolânico para maior quantidade de rejeito de zinco. Os parâmetros de mistura foram obedecidos segundo recomendações do fabricante. O equipamento de mistura utilizado foi o misturador de bancada WAM 30L. No Quadro 4 são descritos a composição da mistura e os parâmetros de mistura.

Composição da mistura		
Rejeito de Zn (%)	Cimento Pozolânico (%)	Água (%)*
95%	5%	3%
Parâmetros de mistura		
Rotação (rpm)	Tempo de mistura (min)	Grau de enchimento (%)
200 rpm	10 min	30%

**Quadro 4. Composição e parâmetros de mistura**

\*A porcentagem de água descrita na mistura é na verdade a umidade natural da mesma, uma vez que na etapa de mistura não se fez adição de água.

### 3.3 Resultado da aglomeração

Assim como a mistura, a aglomeração também foi realizada em misturador de bancada WAM 30L. Para aglomeração foram testados parâmetros que garantissem melhor rendimento com menor consumo de água. No Quadro 5 são descritos os parâmetros de aglomeração.

Parâmetros de aglomeração				
Tempo de residência (min)	Rotação (rpm)	Vazão de água (ml/min)	Umidade (%)	Rendimento (%)
20 min	70 rpm	60 ml/min	17%	41%

**Quadro 5. Parâmetros de aglomeração**

Os parâmetros descritos no Quadro 5 foram os que, dentre muitos testados, tiveram menor consumo de água e maior rendimento. O rendimento foi calculado em função da massa de material aglomerado dentro das características granulométricas exigidas, ou seja, todo o material abaixo de 16 mesh e acima de 30 mesh (abaixo de 1,2 mm e acima de 0,8 mm).

Após etapa de aglomeração os propantes gerados foram mantidos em temperatura ambiente (cerca de 25°) por 48 para secagem e posterior sinterização.

### 3.4 Resultado da sinterização

Após ensaios de sinterização em temperaturas escalonas em leito fixo, foi observado que a sinterização (fusão) do material propante acontecia em temperaturas superiores a 1200°C. Por esta razão, os ensaios em forno rotativo partiram desta temperatura. No Quadro 6 são descritos os melhores parâmetros de sinterização encontrados no forno rotativo.

Parâmetros de sinterização				
Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Inclinação (°)	Tempo de residência (min)	Rendimento (%)
1220°C	8 rpm	6°	6 min	58%

**Quadro 6. Parâmetros de sinterização**

Durante os testes houve grande formação de acreção. Os parâmetros descritos no quadro acima foram os que apresentaram menor volume de acreção.

### 3.5 Resultado da avaliação das propriedades dos propantes

Para determinação da massa necessária ao ensaio de resistência ao esmagamento, foi necessário cálculo das densidades aparente e *Bulk* do propante sintético. O Quadro 7 possui as densidades da amostra.

Densidade		
Amostra	Densidade Bulk (g/cm <sup>3</sup> )	Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )
Areia*	1,60	2,65
Propante sintético	1,62	2,90

Quadro 7. Densidade da amostra de propante

O propante sintético gerado apresenta características de densidade compatíveis com os propantes comerciais, areia por exemplo, baseado na norma ISO 13.503.

Para avaliação do arredondamento e esfericidade foi utilizado microscópio óptico com grau de ampliação de 1000 vezes. Os resultados da avaliação da forma do propante são descritos no Quadro 8.

Avaliação da forma do propante		
Amostra	Arredondamento	Esfericidade
Areia*	>0,7	>0,7
Propante sintético	0,85	0,79

Quadro 8. Avaliação da forma do propante

A amostra areia é utilizada como parâmetro de acordo com a ISO 13.503. Se comparada à amostra de areia, o propante sintético apresenta forma adequada para aplicações em fraturamento hidráulico.

Para cálculo da resistência ao esmagamento foi utilizada célula de carga *Crush*, a massa de propante utilizada no teste é calculada em função da densidade bulk e do volume da célula de carga. O Quadro 9 traz os parâmetros e resultados do ensaio de resistência ao esmagamento.

Teste de resistência ao esmagamento					
Amostra	Densidade Bulk (g/cm <sup>3</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> )	Massa (g)	Carga (psi)	Percentual de finos (%)
Areia*	1,60 g/cm <sup>3</sup>	24,7 cm <sup>3</sup>	39,52 g	3000 psi	<14%
Propante sintético	1,62 g/cm <sup>3</sup>	24,7 cm <sup>3</sup>	40,01 g	3000 psi	15,18%

Quadro 9. Resultado do teste de resistência ao esmagamento

Com um percentual de finos superior a 14%, a amostra de propante sintético não apresentou resistência mínima ao esmagamento.

## 4. CONCLUSÕES

Após ensaios de mistura, aglomeração, sinterização e classificação de propantes, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- A amostra de propante sintético confeccionada apresentou características de densidade e forma satisfatórias;
- Não foi possível atingir resistência mínima ao esmagamento no ensaio com carga de 3000 psi;
- O valor de resistência ao esmagamento apresentado (15,18%), ainda que inferior aos parâmetros padronizados, foi bem próximo ao mínimo recomendado (<14%);
- É possível que a composição da mistura não tenha sido adequada ao propante. Acredita-se que uma nova mistura, com maior teor de cimento pozolânico possa apresentar melhor performance de resistência mecânica;
- Apesar do propante sintético não ter sido validado em todos os parâmetros analisados (densidade, forma e resistência), o resultado desta pesquisa foi animadora, demonstrando o potencial do uso de estéreis e rejeitos em coprodutos com grande valor de mercado.

## 5. REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR ISO 13503-2. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. Indústrias do Petróleo e Gás Natural - Fluidos e Materiais de Completação Parte 2: Medição das Propriedades de Propantes Usados em Operações de Fraturamento Hidráulico e Gravel Packing

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7181. Rio de Janeiro: ABNT, 2017. Solo – Análise Granulométrica.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. [homepage on the internet]. Brasília, 2019. Available from: <http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/5028-producao-de-petroleo-no-brasil-sobe-4-8-em-dezembro>

BRAGA, P.F.A., LIMA, F.M.R.S., MOREIRA, G.C., COELHO, J.M. Areia de fraturamento: mercado, características e perspectivas. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; Poços de Caldas, Brasil; 2015. p 173-181.

CACHAY, L.R.S. Fluxo de Partículas de Sustentação em Poços de Petróleo Estimulados por Fraturamento Hidráulico. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Geotécnica) da PUC-Rio. Dez 2004.

CAMPOS, V.P.P; GOUVEA, D; SANSONE, E; SILVA, G.F.B.L. Desenvolvimento de propantes e a perspectiva do mercado de óleo e gás. In: 22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais; Natal, Brasil; 2010. p 934.

BRAGA, P.F.A; LIMA, F.M.R.S; MOREIRA, G.C; GONÇALVES, C.C. Caracterização de areia propante da Bacia do Parnaíba. In: IV Simpósio de Minerais Industriais Do Nordeste; João Pessoa; Brasil; 2016. p 137-146.