

AVALIAÇÃO DO USO DE REJEITOS INDUSTRIAIS DO PROCESSAMENTO MINERAL E METALÚRGICO PARA O DESENVOLVIMENTO DE PROPANTES CERÂMICOS SINTÉTICOS

V. P. P. de Campos^{1*}, F. M. Nogueira², S. Toffoli¹, T. S. Valera¹, D. Gouvêa, G. F. B. Lenz e Silva¹

¹Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; PMT-POLI/USP

²PQI-POLI/USP

*Escola Politécnica da USP, Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais - Av. Prof. Mello Moraes, 2463 - 05508-010, São Paulo, SP, Brasil.

e-mail: vitorppc@usp.br

RESUMO

Para elevar a produtividade da extração de hidrocarbonetos (petróleo e/ou gás) em reservatórios antigos de baixa pressão ou de alta profundidade, pode ser utilizada a técnica do fraturamento hidráulico e injeção de fluido contendo propantes quando se tem perdas ou problemas de escoamento dos hidrocarbonetos ao longo do reservatório. Os propantes são materiais cerâmicos, podendo ser divididos em duas classes: naturais ou sintéticos. Possuem forma esférica e dimensões controladas. Podem ser confeccionados a partir de rejeitos de processos de extração mineral, que possuem característica cerâmica. Existem três importantes processos de extração de minérios, são eles: processo de flotação do níquel, processo Caron e processo Bayer, que geram rejeitos que podem ser aproveitados para confeccionar novos tipos de propantes. Os rejeitos são conhecidos como lama cinza, lama negra e lama vermelha, respectivamente. Este trabalho apresenta alguns resultados visando à adequação do processamento destes rejeitos para a produção de propantes cerâmicos sintéticos.

Palavras-chave: propante, pré-sal, fraturamento hidráulico, flotação do níquel.

INTRODUÇÃO

No Brasil, as maiores descobertas de petróleo, foram feitas pela Petrobras e na camada pré-sal localizada entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, onde se encontram grandes volumes de óleo leve. Na Bacia de Santos, por exemplo, o óleo identificado no pré-sal tem uma densidade de 28,5° API, baixa acidez e baixo teor de enxofre. Essas são características de um petróleo de alta qualidade e maior valor de mercado. Pioneira em explorações em águas profundas e ultraprofundas, a Petrobras investe fortemente na exploração de hidrocarbonetos no pré-sal, com estimativa de US\$ 69,6 bilhões até 2016 ⁽¹⁾. Explorações no pré-sal nas Bacias de Santos e Campos revelaram dois campos interessantes conhecidos como Carcará (na Bacia de Santos) ⁽²⁾ e Pão de Açúcar (na Bacia de Campos) ⁽³⁾, que apresentam perspectivas bastante favoráveis de desenvolvimento da produção de petróleo ^(2 - 5). Com grande domínio sobre as soluções tecnológicas para o perfil do pré-sal e conhecimento para desenvolver a produção na nova área, é reconhecido que até mesmo os menores aprimoramentos nos processos e tecnologias podem gerar significativa redução de custos e aumento em eficiência ⁽⁵⁾.

Para desenvolver a produção, a Petrobras também investe em novos poços de produção nas reservas atuais e na otimização da recuperação dos campos já existentes através de técnicas de aumento desta recuperação como o bombeamento de água do mar ou de gás natural para o reservatório de petróleo para aumento das reservas através da melhoria dos fatores de recuperação e realiza fraturamento hidráulico do reservatório nas vizinhanças como técnica de otimização. Problemas de compensação econômica no campo petrolífero, pode ocorrer pela insuficiência na permeabilidade da formação. Isso mantém o gás natural ou o petróleo, retido no poço num campo em produção, que torna a exploração inviável economicamente ⁽⁶⁾. Por meio do processo de injeção de fluido a alta pressão, formam-se fraturas na parede do poço que se propagam para o interior do reservatório. Para manter as fraturas abertas quando a pressão é aliviada, um fluido contendo propante é injetado ⁽⁷⁾. Esse fluido pode ser petróleo, gel aquoso ou água.

Os processos de metalurgia extrativa e do processamento mineral possuem etapas onde há o descarte de rejeitos minerais com diferentes composições mineralógicas. Para a confecção de novos propantes sintéticos busca-se como matriz um material cerâmico inerte e resistente. O rejeito do processo de

beneficiamento de minério de níquel possui elevado teor de silicatos, atendendo ao principal requisito para o novo propante: Inércia química em ambiente salino e resistência mecânica.

Para reduzir a temperatura de fusão dos silicatos, e conseqüentemente o custo do processamento deste rejeito silicatado, é possível adicionar outros rejeitos da indústria extrativa mineral. O rejeito do processo Bayer obtido do processamento da alumina, ou o rejeito do processo Caron obtido do processamento hidrometalúrgico da produção de níquel eletrolítico podem ser utilizados como materiais fundentes em decorrência da presença de álcalis, sulfetos e óxidos de ferro.

Resíduos do Processamento Mineral

Podem-se destacar três importantes processos que geram rejeitos, os quais podem ser utilizados na confecção de propantes de baixo custo e relevância ambiental:

- I. Resíduos da flotação em coluna e do processo de beneficiamento/concentração de minério de níquel. Esses processos possuem como rejeito um resíduo mineral com alto teor de silicato de magnésio (SiO_2 . MgO) ^(8, 9) conhecido como “lama cinza” (LC).
- II. Resíduo do processamento da bauxita obtido durante o processo Bayer - a “lama vermelha” (LV) que possui baixo ponto de fusão, elevado teor de ferro (óxido/hidróxido) e sódio ^(9 - 11), ambos diminuem a temperatura de fusão quando misturados formando sistemas multicomponentes à base de silicato.
- III. O resíduo metalúrgico, denominado de “lama negra” (LN) obtida no processo Caron, com os componentes mineralógicos: olivina, quartzo, piroxênio-anfibólico, hematita e magnetita.

Processamento de materiais cerâmicos

Neste trabalho, as amostras foram obtidas por meio do processamento dos materiais utilizando as seguintes etapas: Secagem, moagem, teste de decantação das polpas de lamas, prensagem de pós e sinterização.

Propantes

Os propantes podem ser agrupados em três principais categorias: areia de sílica arredondada, cascalho e areias revestidas de resina e cerâmicas sinterizadas e/ou fundida ⁽¹⁶⁾. Os mais comumente utilizados consistem de areia, cerâmica, areia revestida de resina e bauxita ⁽¹⁷⁾, nesta ordem.

A sílica é amplamente utilizada como matéria-prima como propante, sendo a mais consumida no mundo (80% do mercado de propante), devido à disponibilidade, baixa densidade, inércia química e baixo custo. Algumas restrições, como baixa permeabilidade e baixa resistência a esmagamento, restringem sua utilização na faixa dos 28 – 35 MPa ⁽¹⁶⁾.

Injetando propante revestido de resina (cascalho e areias revestidos de resina fenólica) parcialmente curada dentro do poço, é possível realizar a polimerização (finalizar a cura) da resina e gerar a ligação em conjunto entre essas partículas revestidas formando uma rede no fundo do poço. Pelo revestimento de resina, um propante com resina de formaldeído ligado à superfície do propante por um silano ou outro agente de acoplamento, o material antes frágil, torna-se resistente ao esmagamento, ao ácido e diminui o refluxo. Durante a extração, o uso destes materiais são limitados a pressões na faixa de 35 a 69 MPa ⁽¹⁶⁾.

Os propantes cerâmicos sintéticos são usualmente confeccionados pela queima, fusão ou sinterização da bauxita e caulinita $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$. A composição final após o processamento do material mineralógico é uma mistura de mulita $[3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$ e coríndon $[Al_2O_3]$. Os propantes também podem ser preparados pelo processamento de outros materiais cerâmicos como carboneto de silício (SiC), zircônia parcialmente estabilizada ou zircão $(ZrSiO_4)$ ⁽¹⁶⁾. Com a maior resistência ao esmagamento, as cerâmicas sinterizadas permitem utilizações em ambientes onde são necessários até 140 MPa de forças compressivas. Entretanto, as cerâmicas sintéticas apresentam maior densidade fazendo com que seja necessário o uso de fluídos de carregamento viscosos na fratura. Nesta condição são necessárias maiores taxas de bombeamento e o aumento da potência de travagem. Além disso, isto restringe sua utilização em algumas condições em que outros propantes não são satisfatórios, devido ao custo relativamente elevado ⁽¹⁶⁾.

Na produção de propantes sintéticos, existem diversas rotas de processamento para granulação regularmente utilizadas pela indústria cerâmica possibilitando a

fabricação de grânulos. Pode-se destacar como os principais processos de granulação ⁽¹⁶⁾:

- Granulação por agitação: fluidização.
- Granulação por pressão: micro peletização e extrusão.
- Granulação em “spray-dryer”: atomização.

De acordo com cada tipo de reservatório é necessário um tipo específico de propante. A Figura 13 apresenta um esquema da escolha do material do propante em função da tensão de fechamento da fratura ^(18, 19).

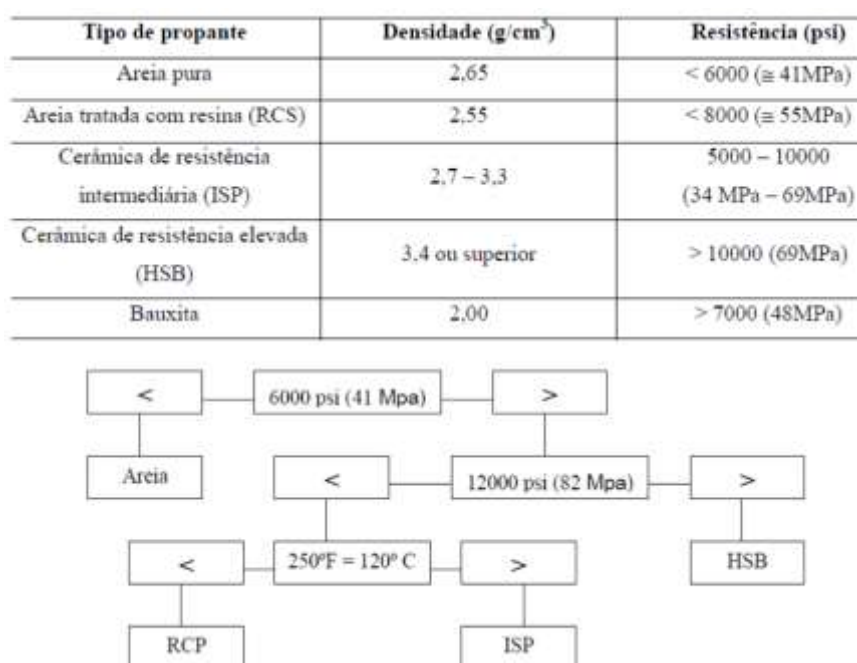


Figura 1. – Esquema de escolha do tipo de propante em função da tensão de fechamento da fratura no reservatório ^(18, 19).

Utilizando a técnica de injeção de fluido contendo propante, inserido nas fraturas do reservatório, ocorre o aumento da vazão de petróleo ou gás natural. Essa vazão é aumentada em razão da elevação da área total da reserva conectada ao poço onde se obtém maior permeabilidade. Propantes de forma esférica geram maior permeabilidade e são mais eficientes. Por fim, é gerado um gradiente de pressão significativo no reservatório devido os canais de alta condutividade ⁽⁶⁾.

Com a necessidade de propantes com maior resistência mecânica e térmica e, ao mesmo tempo, inertes a meios agressivos, o que ocorre em poços de profundidades superiores a 1.800 m, o propante natural de areia quartzosa foi substituído por diferentes minerais refratários como a bauxita. Esse material abrasivo, além de ser estável a alta temperatura, ser inerte em vários meios agressivos e, quando calcinada, possui alta resistência mecânica e densidade ideal facilitando a injeção na fratura hidráulica ⁽⁶⁾.

MATERIAIS E MÉTODOS

Rejeitos de diferentes processos de extração de matérias-primas minerais foram utilizados como matéria-prima. São eles:

- LC: Lama cinza – Flotação de minérios sulfetados de níquel;
- LV: Lama vermelha – Processo Bayer;
- LN: Lama negra – Processo Caron.

Neste estudo foi empregada a técnica de planejamento fatorial de experimentos para a definição dos tratamentos térmicos e tipo/ quantidade de fundente adicionado. A tabela número 1 apresenta 12 das 32 formulações obtidas no planejamento fatorial.

Tabela 1. - Esquema de composições alternadas, destacando o campo de código das amostras.

Nº	Código	Fundente	Quantidade (%pp)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
1	LC100NX1-T1-TQ1	LN	X ₁	T _{o1}	T _{q1}
2	LC100VX1-T1-TQ1	LV	X ₁	T _{o1}	T _{q1}
3	LC100NX2-T1-TQ1	LN	X ₂	T _{o1}	T _{q1}
4	LC100VX2-T1-TQ1	LV	X ₂	T _{o1}	T _{q1}
5	LC100NX1-T2-TQ1	LN	X ₁	T _{o2}	T _{q1}
6	LC100VX1-T2-TQ1	LV	X ₁	T _{o2}	T _{q1}
7	LC100NX2-T2-TQ1	LN	X ₂	T _{o2}	T _{q1}
8	LC100VX2-T2-TQ1	LV	X ₂	T _{o2}	T _{q1}
9	LC100NX1-T1-TQ2	LN	X ₁	T _{o1}	T _{q2}
10	LC100VX1-T1-TQ2	LV	X ₁	T _{o1}	T _{q2}
11	LC100NX2-T1-TQ2	LN	X ₂	T _{o1}	T _{q2}
12	LC100VX2-T1-TQ2	LV	X ₂	T _{o1}	T _{q2}

Preparação das amostras

Inicialmente a preparação/processamento das amostras (lamas cinza, vermelha e negra) consistiu de uma etapa de secagem (110 °C/ 24 horas) e moagem em moinho de bolas com bolas ferro para cominuição a seco das lamas. O pó foi então prensado uniaxialmente com adição de PVA (álcool polivinílico) em molde cilíndrico de 11 mm. Foi empregada uma pressão de 150 kgf/cm². A Figura 2 apresenta um esquema simplificado da confecção das amostras.

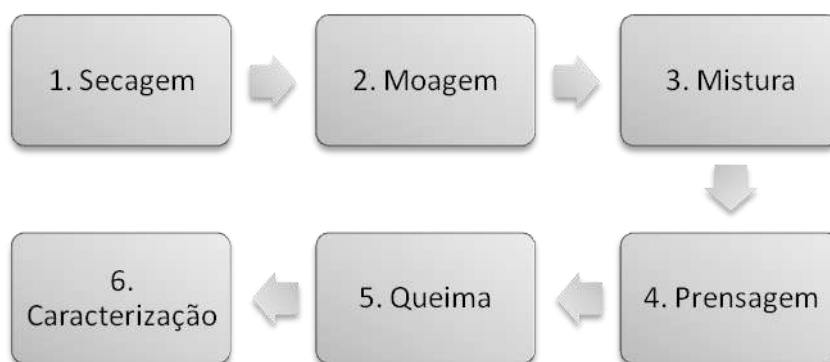


Figura 2. - Gráfico de processo simplificado da preparação e estudo das amostras.

Caracterização das amostras

As técnicas de caracterização utilizadas têm como objetivo verificar a reação dos materiais em elevadas temperaturas, além de caracterizar as matérias-primas iniciais. Foram empregadas as seguintes técnicas/ determinações:

- Determinação da variação dimensional (linear e volumétrica);
- Determinação da densidade antes e após queima;
- Resistência à compressão a temperatura ambiente;
- Determinação de fase cristalinas por difração de raios X (método do pó);
- Calorimetria diferencial de varredura (DSC) até 1600 °C;
- Determinação da distribuição de tamanho de partículas das lamas secas, por difração laser.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Efeito do tempo de moagem sobre a distribuição de tamanho das matérias-primas.

Foi realizado o ensaio de granulometria por difração laser para verificar o aumento da quantidade de partículas finas conforme o aumento do tempo de moagem. Pode-se verificar na Figura 3 o efeito do tempo sobre a diminuição do tamanho médio das partículas (D_{50})

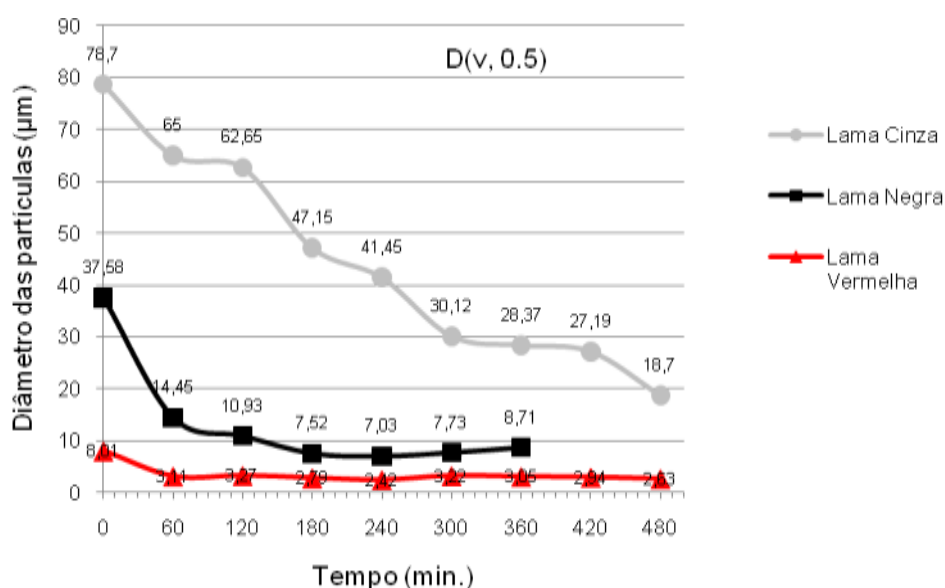


Figura 3. – Gráfico da granulometria das amostras de lama cinza, lama negra e lama vermelha. Onde $D(v, 0.5)$ corresponde ao tamanho médio da distribuição de partículas.

Observa-se que as lamas negra e vermelha possuem baixa granulometria inicial, comparado com a lama cinza. A lama negra apresenta tamanho médio inicial de 36 μm e após 1 hora de moagem 50% das partículas apresentam granulometria inferior a 15 μm . Comportamento semelhante ocorre com a lama vermelha que inicia em 8 μm e, em 1 horas de moagem tem seu tamanho médio diminuído para 3 μm .

A lama cinza apresenta ter maior resistência à moagem. Somente após 8 horas de moagem seu tamanho médio de partículas abaixa de 20 μm .

b) Resistência à compressão:

Todas as amostras foram submetidas ao ensaio de compressão. A Figura 4 apresenta o gráfico de dispersão dos resultados, indicando o número da amostra e sua máxima resistência (em MPa) antes da ruptura. As amostras número 29 e 30 que não romperam com a capacidade máxima do equipamento de 2 toneladas.

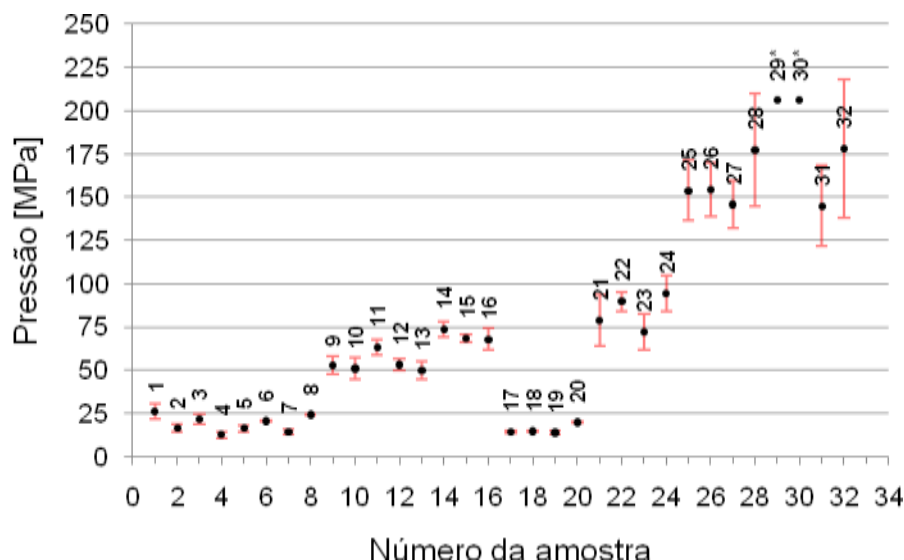


Figura 4. – Gráfico de dispersão do ensaio de compressão. *Amostras número 29 e 30 não sofreram rompimento; carga máxima de 2 t.

c) Microscopia Óptica

Das 6 amostras selecionadas, 3 delas foram destacadas para se avaliar suas evoluções estruturais com a elevação da temperatura de queima de 1000 a 1200°C. Os tempos e temperaturas de queima podem ser verificados na Tabela 1.

Com o aumento do tempo e da temperatura de queima, pode-se observar nas sessões polidas um aumento da porosidade assim como a diferença na coloração da amostra decorrente de mudanças do estado de oxidação do ferro, uma vez que as queimas se deram em atmosfera oxidante.

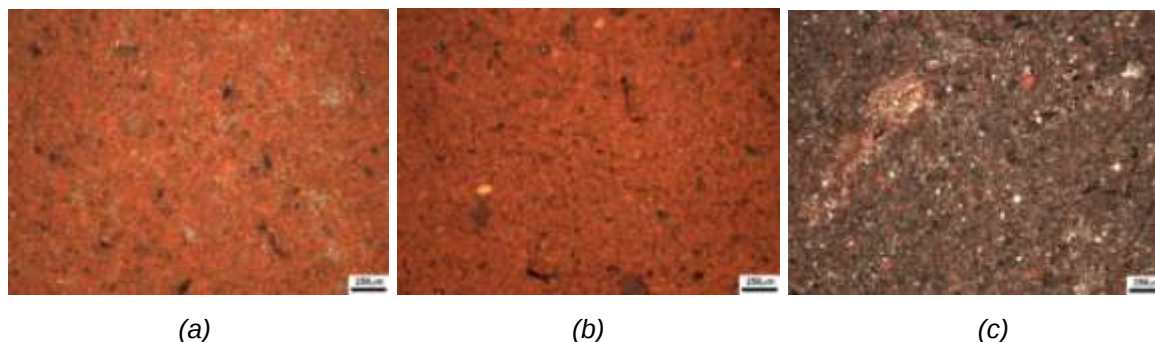


Figura 5. – Fotomicrografia das amostras (a) LC100VX2-T2-TQ1 – N8, (b) LC100NX3-T2-TQ1 – N20 e (c) LC100VX2-T2-TQ3 – N32, comparando a evolução entre o tempo e a temperatura de queima.

Magnificação: 5 x, escala: 250 µm.

d) Difração de Raios X (método do pó)

Foram realizadas análises de difração de raios X, tanto das lamaz secas quanto das misturas após sinterização. A Figura 6 apresenta o difratograma da lama cinza pura onde se verifica a presença da fase enstatita, rica em silicato de magnésio, da fase enstatita ferrosa (contendo ferro) e da fase magnetita.

O difratograma de raios X da lama vermelha é apresentado na Figura 7, onde se observa sete fases distintas: monticelita, quartzo, hematita, calcita, goetita, cal e gibsita. Na Figura 8, ode ser observado o difratograma da lama negra cujas fases detectadas foram: donatita, magnetita, olivina, magnésio ferrita, cromita e hematita.

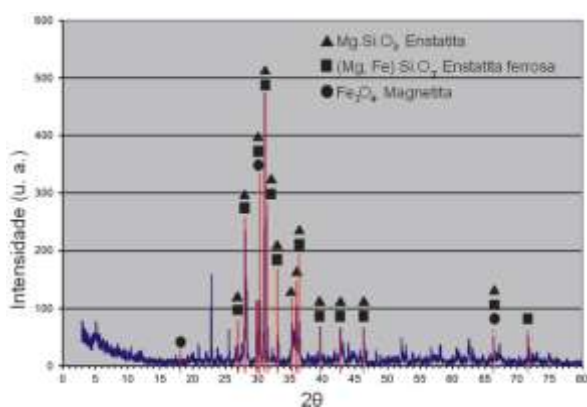


Figura 6. – Difratograma de raios X da lama cinza ⁽⁹⁾.

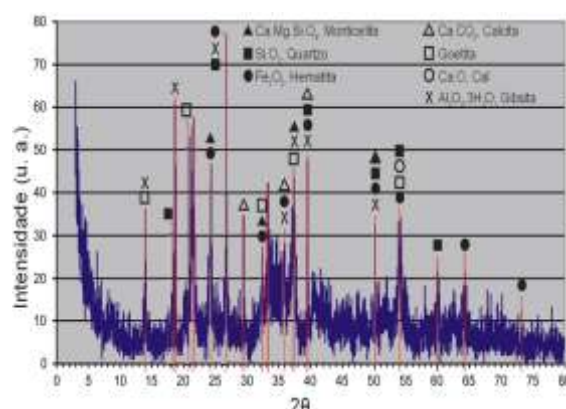


Figura 7. – Difratograma de raios x da lama vermelha ⁽⁹⁾.

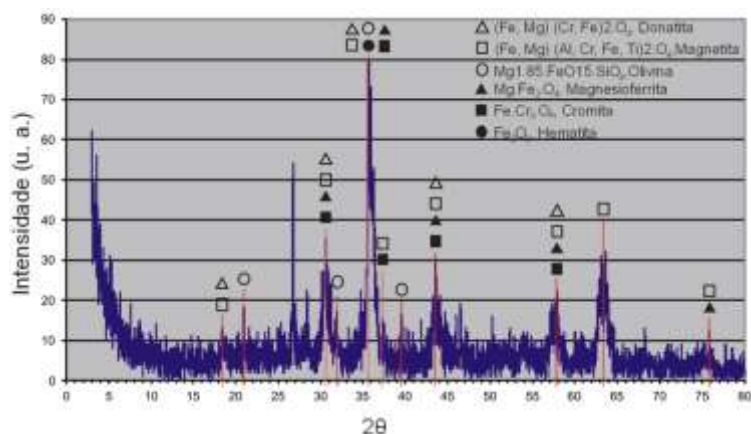


Figura 7. – Difratoograma de raios X da lama negra ⁽⁹⁾.

Análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas pelo grupo em trabalhos anteriores ⁽⁹⁾. Esta análise indica transformações associadas a mudanças de entalpia e do ponto de fusão (inicial e final). Neste trabalho destacamos apenas os pontos/picos associados à fusão das diferentes lamas visando otimizar as temperaturas de queima.

A Tabela 2 apresenta os valores das temperaturas iniciais de fusão (T_F) das amostras.

Tabela 2. - Tabela de valores da temperatura iniciais de fusão (T_F) para as amostras das lamas cinza, negra e vermelha.

Amostra	Lama Cinza ⁽⁹⁾	Lama Negra ⁽⁹⁾	Lama Vermelha ⁽⁹⁾
T_{F1} (°C)	1190	1080	1410

CONCLUSÕES

Os resultados de análise granulométrica indicaram a todas as lamas apresentam tamanho médio (D_{50}) favorável ao processamento via queima/sinterização de pós abaixo de 1200 °C, sendo a lama negra apresenta maior potencial de fundente. Os ensaios mecânicos indicaram ser possível ajustar o tempo, temperatura e tipo de aditivo para produzir materiais cerâmicos de elevada resistência à compressão (acima de 125 MPa). A caracterização inicial das fases cristalinas das lamas, também ratifica que a lama cinza, proveniente da etapa de

flotação de minérios sulfetados de níquel, possui elevada estabilidade, por se tratar de um silicato de magnésio contendo óxido de ferro.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Ensino Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado, oportunidades e auxílio em congresso. A Mineração Mirabela, Votorantim Metais e CBA (Companhia Brasileira de Alumínio) pela disponibilização das amostras.

REFERÊNCIAS

1. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/presal/>>. Acesso em: 19 out. 2012.
2. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/realizamos-nova-descoberta-de-petroleo-no-pre-sal-da-bacia-de-santos/?page=5>>. Acesso em: 22 out. 12.
3. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/noticias/informamos-potencial-de-concessao-na-bacia-de-campos/>>. Acesso em: 22 out. 2012.
4. JORNAL: O Estado de São Paulo. **seção Economia**, São Paulo, 16 agosto 2012.
5. ASSAYAG, M. I. . E. A. **Relatório Tecnologia Petrobras**. [S.l.]: [s.n.], 2012.
6. Edital MCT/CT - Mineral/CNPq. [S.l.]. 2010. (44).
7. KEVIN ARMSTRONG, E. A. Oilfield Review, 1995.
8. CUNHA, E. A. **Níquel - Novos Parâmetros de Desenvolvimento**. [S.l.]. 2000.
9. NOGUEIRA, F. M. **Desenvolvimento de novos propantes cerâmicos a base de resíduos do processamento de níquel para exploração de hidrocarbonetos em águas profundas**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 59. 2011. (Projeto 800594/2011-8).
10. WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, Perth, Australia, v. 72, p. 1621–1635, June 2008.
11. CONSTANTINO, E. A. Quim. Nova, v. 25, n. 3, 2002. ISSN 490-498.
12. CHAVES, A. P.; PERES, A. E. C. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: britagem, peneiramento e moagem**. 1. ed. São Paulo: Signus Editora, v. 3, 1999.
13. CHAVES, A. P. et al. **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: desaguamento, espessamento e filtração**. 3. ed. São Paulo: Signus Editora, v. 2, 2010.
14. RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. Second. ed. Rolla, Missouri, U.S.A.: Taylor & Francis, 2003.
15. CALLISTER, J.; WILLIAM, D. **Materials Science and Engineering: An**

- Introduction. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. ISBN Seventh Edition.
16. DROPPERT, D. et al. **Canadian Patent Application**. OPIC CIPO 191, CA 2 329 834, Ottawa-Hull KA1 0C9, 2002.
 17. KRISTIE, S. . E. A. AAPG/SPE/SEG Hedberg Research Conference "Enhanced Geothermal Systems", Napa, California, 2011.
 18. SILVA, G. F. B. L. E. Desenvolvimento de propantes cerâmicos para a exploração de hidrocarbonetos e as perspectivas da exploração da camada pré-sal, Palestra 55º Congresso Nacional de Cerâmicas, 2011.
 19. ECONOMIDES, M. J.; NOLDE, K. G. Fracturing Fluid and Proppant Characterization. Reservoir Stimulation, Texas, 1989. ISSN 2-3.

EVALUATION OF THE USE OF INDUSTRIAL REJECTS OF MINERAL AND METALLURGICAL PROCESSING TO THE CERAMIC SYNTHETIC PROPPANTS DEVELOPMENT

ABSTRACT

Hydraulic fracturing technique is very important to increase the productivity and recovery of old oil reservoirs with low pressure on high depth. When there are losses or problems with the flow of hydrocarbon along the reservoir two techniques should be used: the hydraulic fracturing technique and also the injection of fluid containing proppants. Proppants are ceramics materials which can be divided in two classes: natural and synthetic. They have spherical shape and controlled dimensions. They can be made from the waste of mineral extraction processes, which presents ceramic characteristic (synthetics). There are three main processes of mineral extraction: nickel flotation, Caron and Bayer processes, which generate wastes that can be used to produce new types of proppants. The rejects are known as gray mud, black mud and red mud, respectively. This work presents some results aiming at the adjustment of the rejects processing in order to make synthetic ceramic proppants.

Key-words: proppant, presalt, hydraulic fracture, flotation of nickel, ceramic.