

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

JÉSSICA AMERICO ALENCAR FERRAZ

**RECOBRIMENTO MAGNÉTICO EM PROPANTES REVESTIDOS COM
RESINAS EPÓXI E POLIÉSTER**

SÃO PAULO
2018

JÉSSICA AMÉRICO ALENCAR FERRAZ

Recobrimento magnético em propantes revestidos com resinas epóxi e poliéster.

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de São
Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica
e Materiais

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

**São Paulo
2018**

TF-2018

F 413 u

H-2018 X

2325751

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009351

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.

Catálogo-na-publicação

Ferraz, Jéssica Américo Alencar

Recobrimento magnético em propantes revestidos com resinas epóxi e poliéster / J. A. A. Ferraz -- São Paulo, 2018.
69 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Areia (aplicações industriais) 2.Revestimentos (desenvolvimento;qualidade) 3.Ferro (metalurgia) 4.Resinas 5.Xisto I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

A Deus por sempre me acompanhar e me dar forças durante esse período acadêmico. E as interseções junto a Deus de São Miguel Arcanjo, N.S. Aparecida e Santo Expedito.

Ao meu orientador Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo Lenz e Silva por sua orientação, paciência e deixar participar de sua equipe de pesquisa.

Ao meu co-orientador, Vitor Bindo, por toda ajuda com realização das experiências e ajuda neste trabalho.

À equipe do prof. Douglas Gouvêa por disponibilizar a síntese das nanopartículas de maghemita.

Aos professores da Escola Politécnica por transmitirem seus conhecimentos e contribuírem para tornar-me engenheira.

Aos meus pais, Nair e João, sempre me incentivando e em nenhum momento deixaram de estar ao meu lado.

Aos meus avós paternos, João e Ester, (in memoriam) por criarem e passarem ótimos valores ao meu pai e o carinho ainda presente por mim. Também aos meus avós maternos, Constantino e Nazilia, pela incrível família que eles formaram e à minha avó que é exemplo de força e determinação.

Aos meus irmãos João Vitor, Juliane e Joyce por serem compreensivos em momentos difíceis e sempre me apoiarem. E junto com nossos pais, sempre ter uma palavra reconfortante a mim.

Aos meus sobrinhos, João Pedro, Murilo e Arthur por me trazerem alegria e fazer esquecer de qualquer coisa quando estou com eles.

Aos grandes amigos: Caroline Furtado, Catolino Honorato, Fernanda Guedes, Lucas Amorim, Nayane Naamy, Renan Zala, Mayara V. Lima. A última principalmente, por toda força e ajuda dada durante todo o curso.

“O êxito da vida não se mede pelo caminho
que você conquistou, mas sim pelas
dificuldades que superou no caminho”.

Abraham Lincoln

RESUMO

O propante é um material bastante utilizado para abrir fraturas de reservatórios e mantê-las abertas no fraturamento hidráulico. O propante é um material arenoso, granular e de distribuição uniforme. São classificados em: areia de sílica; areia revestida com resina; cerâmica propante. As areias são revestidas com resina para conferir mais uniformidade aos grãos de areia. Uma das propriedades importante do propante é a sua resistência ao esmagamento, ou seja, a pressão máxima que o propante resiste antes de ser esmagado. Neste processo de fraturamento hidráulico, há grande interesse em obter informações do comportamento do propante e manutenção do reservatório. Para isso, vêm sendo desenvolvidas técnicas, uma delas é recobrir o propante com elementos magnéticos.

Este trabalho estudou o desempenho do propante de resistência 3K ao ser recoberto com resina e óxido de ferro. Então, revestiu-se o propante com duas resinas (epóxi e poliéster), vários teores de óxido de ferro: microestruturado (fase predominante magnetita) e nanoestruturado (fases hematita e magnetita). A avaliação desse procedimento é realizada pela técnica de MEV-EDS e a massa de atração magnética entre propante e ímã de neodímio com um protótipo da balança de Gouy.

A partir da análise do MEV e EDS, constatou-se a presença de ferro na superfície das amostras. É possível notar a presença do óxido de ferro na região de recobrimento quando analisadas em microscópio óptico e MEV. Ao avaliar algumas áreas do recobrimento, extraiu-se da análise de MEV-EDS, que essas áreas eram ricas em ferro. O propante revestido com resina epóxi e 5% de óxido de ferro microestruturado possui o melhor recobrimento magnético, segundo as medidas de massa magnética.

Palavras-chaves: propante, recobrimento magnético, resina, óxido de ferro microestruturado, óxido de ferro nanoestruturado.

ABSTRACT

The proppant is a material widely used to open well fractures and keep them open in hydraulic fracturing (fracking). The proppant is a gritty, granular material and uniform distribution. Classified are into: silica sand; resin coated sand; proppant ceramic. Sands are coated with resin to provide more uniformity to grains of sand. One of the important properties of the proppant is your resistance to crushing, i.e. the maximum pressure that the proppant can withstand before being crushed. In the process of fracking, there is great interest in information on the proppant's behavior and maintenance of the well. To do this, come been developed techniques, one is to coat the proppant with magnetic elements.

This project studied the proppant performance of resistance 3K covered with resin and iron oxide. Therefore, proppant was cover with two resins (epoxy and polyester), several levels of micro-structured iron oxide (predominant magnetite phase) and nanostructured iron oxide (Hematite and magnetite phases). Performed the evaluation of this procedure by SEM-EDS and the magnetic attraction between proppant and neodymium magnet with a Gouy balance's prototype.

From the SEM and EDS, there is iron on the surface of the samples. It is possible to notice the presence of iron oxide in the region covering when analyzed optical microscope and SEM. Some areas coated evaluated by SEM-EDS, showed were rich in iron. The proppant coated with epoxy resin and 5% micro-structured iron oxide with greater capacity, according to the measures of magnetic mass.

Key Words: proppant, coating magnetic, resin, micro-structured iron oxide, nanostructured iron oxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do processo de fraturamento hidráulico.	3
Figura 2. Estrutura da fissura de um reservatório.	4
Figura 3. Fator de forma de Krumbein para determinar a esfericidade e arredondamento.	5
Figura 4. Tipos de areia: (a) areia branca e (b) areia marrom.	6
Figura 5. Imagem de areia revestida com resina.	7
Figura 6. Cerâmicas propantes: (a) cerâmica leve (LWC), (b) cerâmica de densidade intermediária (IDC), (c) cerâmica de alta densidade (HDC).	8
Figura 7. Rochas brasileiras para desenvolvimento em reservatórios não convencionais.	12
Figura 8. Consumos de propantes.	12
Figura 9. Localização do detector na superfície (a) e nas partes internas do reservatório: vertical (b) e horizontal (c).	13
Figura 10. Linhas de força de um campo magnético ao redor de um ímã.	14
Figura 11. Diagrama esquemático dos momentos magnéticos da ferrita.	17
Figura 12. Esquema de composição de cada amostra realizada.	19
Figura 13. (a) óxido de ferro nanoestruturado e (b) óxido de ferro microestruturado.	20
Figura 14. Propante 1K usado nas amostras testes. Em destaques diversos tamanhos de grãos.	21
Figura 15. Propante 3K utilizado nas amostras.	22
Figura 16. Montagem da balança de Gouy para medida da susceptibilidade magnética. A balança é composta de uma balança analítica, um copo plástico, fio de nylon (representado por um traço vermelho) e um ímã de Neodímio – Montada por Vitor Bindo. Fotos do esquema da balança: (a) frontal e (b) lateral.	26
Figura 17. Propante 1K com recobrimento de óxido de ferro micro 1,25 gramas, resina epóxi 8,0 gramas e 4,5 gramas de catalisador adicionado (a) antes de incorporar ao propante e (b) depois de incorporar ao propante.	29
Figura 18. Propante 1K com recobrimento de óxido de ferro micro 1,25 gramas, (a) 6,3g resina poliéster e 0,0063g butanox M-50; (b) resina epóxi 4,2g e 2,1g catalisador; (c) 3,3g resina epóxi e 1,7g catalisador.	29

Figura 19. Propante 3K com recobrimento de óxido de ferro nano 1,25 gramas, resina epóxi 4,2 gramas e 2,1 gramas de catalisador. Nota-se alta aglomeração dos grãos e resquícios de papel manteiga na amostra.....	30
Figura 20. Propante 3K com recobrimento de óxido de ferro micro 0,25 gramas, resina epóxi 2,4g e 1,2g de catalisador.....	30
Figura 21. Propante 3K recoberto com 1,85g de resina epóxi, 0,93g de catalisador 3154 e óxido de ferro micro: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.	31
Figura 22. Propante 3K recoberto com 1,85g de resina epóxi, 0,93g de catalisador 3154 e óxido de ferro nano: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.....	31
Figura 23. Propante 3K recoberto com 2,78g de resina poliéster, 0,278g de monômero de estireno, 0,0278g de catalisador e óxido de ferro micro: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.	32
Figura 24. Propante 3K recoberto com 2,78g de resina poliéster, 0,278g de monômero de estireno, 0,0278g de catalisador e óxido de ferro nano: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.	32
Figura 25. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 0,1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.	33
Figura 26. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 0,1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.	33
Figura 27. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.	34
Figura 28. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento com resina poliéster e 1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.	35
Figura 29. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 5% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.	35
Figura 30. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 5% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.	36

Figura 31. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 0,1% óxido de ferro nano. Aumentos de: (a)50x, (b) 100x, (c) 200x.	37
Figura 32. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 0,1% óxido de ferro nano. Aumentos de: (a)50x, (b) 100x, (c) 200x.	37
Figura 33. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 1% óxido de ferro nanoestruturado. Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.	38
Figura 34. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 1% óxido de ferro nanoestruturado. Também destaca-se o vazio de um propante (círculo vermelho). Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.	39
Figura 35. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento com resina epóxi e 5% óxido de ferro nanoestruturado. Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.	39
Figura 36. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 5% óxido de ferro nanoestruturado. Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.....	40
Figura 37. Morfologia superficial do propante 3K recoberto com 5% de óxido de ferro microestruturado e resina epóxi – magnificação de 16.000x e detector de elétrons secundários.	41
Figura 38. Imagem das áreas claras caracterizada por EDS– Propante recoberto com resina epóxi 5% de óxido de ferro microestruturado.	41
Figura 39. Morfologia superficial do propante 3K recoberto com 5% de óxido de ferro nanoestruturado e resina epóxi obtida pelo MEV – magnificação 500x e detector de elétrons retro-espalhados.....	42
Figura 40. Imagem da área avaliada pelo EDS e a composição de cada elemento presente – Propante recoberto com resina epóxi 5% de óxido de ferro nanoestruturado.	43

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Difração de raio X do óxido de ferro nano em evidência os picos de hematita (H) e magnetita (M).	27
Gráfico 2. Difração de raio X do óxido de ferro micro em evidência os picos de resíduos (R) e magnetita (M).	28
Gráfico 3. Gráfico da média das massas do propante recoberto com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 5cm, 10cm e 15cm.	44
Gráfico 4. Gráfico da média das massas do propante recoberto com resina poliéster e óxido de ferro nanoestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 5cm, 10cm e 15cm.	45
Gráfico 5. Gráfico da medida das massas medidas do propante recoberto com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 15cm, 10cm e 5cm.	46
Gráfico 6. Gráfico da medida das massas medidas do propante recoberto com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 15cm, 10cm e 5cm.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Densidade e percentual de alumina de cada propante cerâmico.	8
Tabela 2. Reservas de gás não convencional com as 10 maiores reservas do mundo. tcf = trilhões de pés cúbico e tcm = trilhões de metros cúbicos.	11
Tabela 3. Massas de atração magnética entre propante e ímã nas alturas 15, 10 e 5cm.	43
Tabela 4. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado.	44
Tabela 5. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado.	45
Tabela 6. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado.	46
Tabela 7. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina poliéster e óxido de ferro microestruturado.	47

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Características de algumas resinas poliméricas aplicadas para revestir propantes	7
Quadro 2. Comparação entre as principais propriedades dos três propantes.	9
Quadro 3. Amostras executadas nos propantes 1K e 3K, tipo de óxido de ferro, resina, massas de resina e catalisador definidos pela proporção entre propante e resina. ...	23
Quadro 4. Amostras preparadas com propante 3k, diferentes teores de óxido de ferro, resina epóxi e poliéster.	24

LISTA DE SÍMBOLOS

A	ampère
A/m	ampère por metro
β	área da seção transversal do recipiente cilíndrico
$\vec{B}$	densidade do fluxo magnético
°C	graus Celsius
cm	centímetros
Fe	ferro
Fe ₂ O ₃	óxido de ferro (II e III)
Fe ₃ O ₄	magnetita
F _{total}	força magnética
ft ³	pé cúbico
$\vec{g}$	aceleração da gravidade
g	gramas
g/cm ³	gramas/ centímetros ao cubo
$\vec{H}$	força do campo magnético
K	medida de resistência do propante
m _o	massa da interação magnética obtida da balança
mesh	peneiras da ASTM
m	metro
mm	milímetro
m ³	metro ao cubo
nm	nano metro
O	oxigênio
Psi	libra-força por polegada quadrada
Si	silício
SiO ₂	quartzo
T	tesla
χ	Susceptibilidade magnética
Wb	Weber
Wb/A.m	Weber por ampère metro
μ	Permeabilidade magnética
μm	micrometro
#	mesh
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	hematita
$\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$	maghemita
ΔP	variação da força peso
θ_c	temperatura de Curie

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação brasileira de normas e técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
DRX	Difração em Raios X
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
ETD	Detector de elétrons secundários
EUA	Estados Unidos da América
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
HDC	<i>High Density Ceramic</i>
IDC	<i>Intermediate Density Ceramic</i>
Labmicro	Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica
LCMHC	Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert
LM ² C ²	Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e
Compósitos	
LWC	<i>Lightweight Ceramic</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
RCP	<i>Resin coated proppant</i>
tcf	Trilhões de pés cúbico
tcm	Trilhões de metro cúbico
VCD	Detector de elétrons retro-espalhados
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1 Propantes	3
	2.1.1 Areia de fraturamento.....	5
	2.1.2 Areia revestida com resina (RCP).....	6
	2.1.3 Cerâmicas Propantes.....	7
	2.1.4 Propantes alternativos.....	9
	2.1.5 Mercado e Reservas	10
	2.2 Recobrimento magnético.....	12
	2.2.1 Magnetismo.....	14
	2.2.2 Óxido de ferro	17
3	METODOLOGIA	19
	3.1 Recobrimento do propante	19
	3.1.1 Materiais.....	19
	3.1.1.1 Resinas.....	19
	3.1.1.2 Óxido de Ferro.....	20
	3.1.1.3 Propantes	21
	3.1.2 Recobrimento das amostras	22
	3.2 Caracterização microestrutural.....	24
	3.3 Força de atração magnética	25
4	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	27
	4.1 Difração de raio X.....	27
	4.2 Aspectos visuais e granulometria após o recobrimento	28
	4.3 Características microestruturais	32
	4.3.1 Microscopia óptica.....	32
	4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura	40
	4.4 Massa da atração magnética entre propante e ímã	43
5	CONCLUSÕES.....	49
6	BIBLIOGRAFIA.....	51

1 INTRODUÇÃO

A questão energética é foco de importância em todos os países, desde a revolução industrial com surgimento e avanço do meio urbano e industrial. Nos dias atuais, a preocupação é com três variáveis: meio ambiente (busca de energias limpas e renováveis); economia e; sociedade (1) (2).

As principais fontes energéticas podem ser classificadas em renováveis – regeneram-se em curto tempo e são inesgotáveis (por exemplo: biomassa – matéria orgânica de origem vegetal ou animal), e não renováveis – oriunda de matérias orgânicas e esgotável (exemplo: petróleo). As fontes de energias mais consumidas mundialmente são, em ordem decrescente: petróleo, carvão mineral, gás natural, energia nuclear, biomassa e energia hidroelétrica (1).

Todas as fontes de energias têm suas desvantagens, por exemplo, o petróleo é uma fonte não renovável e emite muitos poluentes. Outras fontes apresentam matérias primas radioativas ou fontes sazonais. Baseado nisso, quanto mais diversificadas as fontes de energia, os países não estarão limitados em uma forma de fonte. O gás xisto, encontrado em rochas sedimentares, tem sido empregado como fonte energética em larga escala nos Estados Unidos (EUA) que é o país pioneiro em exploração e pesquisas nesse campo. Outros países contêm grandes reservas para a produção desse gás, com alta probabilidade de crescimento do uso (3) (4) (5).

A produção do gás xisto envolve a técnica de fraturamento hidráulico (*fracking*). Em um reservatório perfurado, é injetada uma solução em pressões maiores que a pressão da rocha ao ser extraído o gás. A solução injetada é constituída de água, areia e alguns compostos químicos, que servem para abrir as fraturas do reservatório e mantê-las abertas, onde ocorre a extração (6) (7).

As areias aplicadas são chamadas de propantes e abrangem três classes. A primeira é: areia de fraturamento de alto teor de sílica, é abundante, com propriedades mais limitadas que as outras duas areias e possui menor custo (8).

A areia pode ser revestida com resina para minimizar efeitos de baixa condutividade (capacidade de passagem dos hidrocarbonetos pelos poros em função

da permeabilidade e porosidade) e aumentar suas propriedades físicas. Esse é o segundo tipo de propante, conhecido como areia revestida com resina (8).

As cerâmicas propantes fecham esse grupo, composta por diferentes materiais, como bauxita e argilas. São subdivididas conforme a densidade: baixa, intermediária e alta densidade. Em comparação à areia de fraturamento e areia revestida com resina, as cerâmicas propantes possuem melhores propriedades físicas, como resistência de esmagamento (necessidade do propante suportar altas pressões). Para a escolha do propante é necessário levar em consideração as características dos reservatórios e a finalidade de uso (8) (9).

Por esse motivo, é necessária a manutenção e investigação das fraturas abertas e o seu comportamento relativo ao reservatório. Várias técnicas têm sido estudadas para satisfazer essa questão. Uma delas é, ao recobrir o propante com resina, adicionar um elemento para haver o monitoramento das fraturas no reservatório.

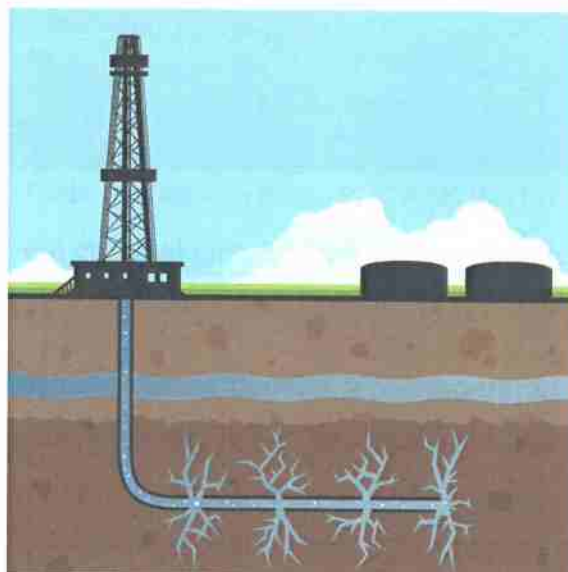
Este projeto estudará o recobrimento magnético em propantes revestidos com resinas epóxi e poliéster. Para o conferir caráter magnético, incrementa-se o óxido de ferro (em escalas: nanométrica e micrométrica). Com a finalidade de saber qual desses recobrimentos são mais eficientes magneticamente, por fim, serem aplicados no monitoramento do reservatório.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propantes

Propante é um material arenoso, granular e com distribuição uniforme, no qual o seu principal emprego é em fraturamento hidráulico. O fraturamento hidráulico é uma técnica utilizada para extrair combustíveis líquidos ou gasosos do subsolo. A Figura 1 refere-se à estrutura do fraturamento hidráulico, que combina uma estrutura vertical e horizontal, onde permite a extração em diversos pontos (10) (11) (12) (13).

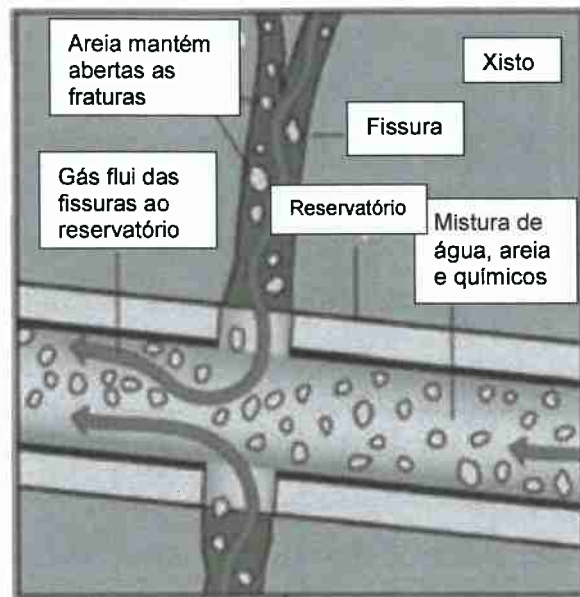
Figura 1. Representação do processo de fraturamento hidráulico.



Fonte: Araújo, JB (10).

Nesse processo, ao perfurar o reservatório, o propante junto com um líquido fraturante agirá como agente de sustentação para abrir fraturas na rocha e mantê-las abertas através das partículas injetadas, criando uma rede de poros para permitir o fluxo do reservatório para superfície, Figura 2 (11) (12).

Figura 2. Estrutura da fissura de um reservatório.



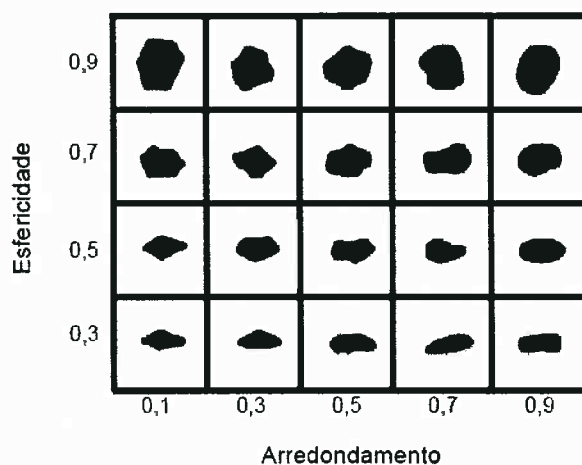
Fonte: Adaptado de Braga, P. F. A (2015) (14).

Deve - se levar em conta alguns fatores dos propantes que influenciam direto nas suas propriedades. Esses fatores são: (8) (14) (15) (16):

- a. **Condutividade:** capacidade de permitir a passagem de hidrocarbonetos pelos poros em função da permeabilidade e porosidade. Ademais é uma grandeza diretamente proporcional ao quadrado do diâmetro dos grãos;
- b. **Distribuição granulométrica:** deve conter aproximadamente 90% de massa e, geralmente, está entre 8 e 14 mesh (106 μm – 2,36 mm). Os tamanhos mais usados são os propantes 20/40 mesh e 40/70 mesh;
- c. **Forma:** os aspectos considerados são arredondamento e esfericidade, os quais são medidos conforme o formato pontiagudo da borda e o formato esférico, respectivamente. À vista disso, utiliza-se o diagrama de Krumbein, Figura 3, para escolher o material que satisfaça essas duas condições. Por exemplo, as medidas de esfericidade e arredondamento são 0,6 para a areia de fraturamento.
- d. **Densidade:** são consideradas as densidades *bulk*, aparente e absoluta. A densidade *bulk* é a massa necessária para preencher uma unidade de volume, atendendo a porosidade. A densidade aparente é o quanto molha a superfície da partícula onde não há porosidade através de um fluido de baixa densidade. E a densidade absoluta exclui a porosidade e espaços vazios presentes;

- e. Resistência ao esmagamento: o quanto de propante é esmagado (% em massa) após certa pressão. Portanto, é feita a medida através da diferença de pressão de fraturamento e pressão de produção no reservatório, conhecida como a tensão efetiva máxima que atua sobre o propante. A tensão de resistência do material deve ser elevada o suficiente para que não ocorra o esmagamento. Assim, evitando a produção de “finos” (areia em forma de pó), pois perturba o fluxo do sistema dificultando a passagem de óleo e gás.

Figura 3. Fator de forma de Krumbein para determinar a esfericidade e arredondamento.



Fonte: Cachay, L. R. S. (2004) (15).

Outro fator importante a ser considerado é a areia a ser utilizada como matéria prima, uma vez que, existem diferentes tipos de areias. Em geral, são classificadas em: areia de fraturamento, areia revestida com resina (*resin coated proppant* – RCP) e propantes cerâmicos (8) (16).

2.1.1 Areia de fraturamento

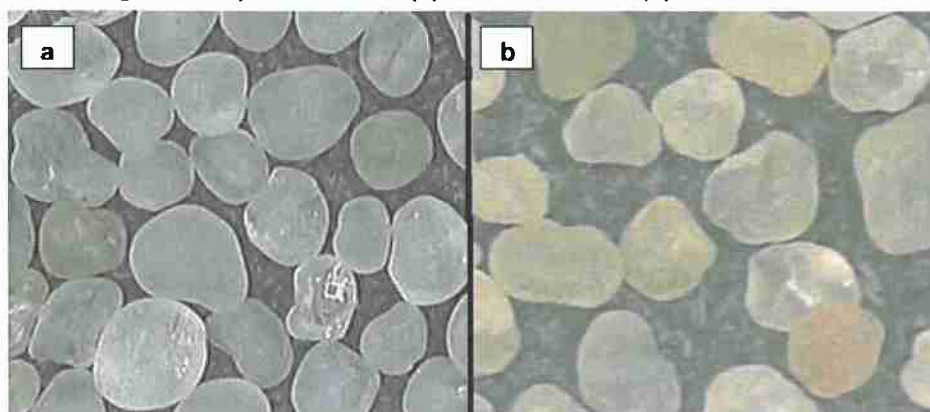
A areia de fraturamento, conhecida como areia sílica, é constituída de quartzo de alta pureza. Possui grãos duráveis, redondos, irregulares e de baixa condutividade. Apesar da baixa resistência de esmagamento, a areia de sílica é adequada para esmagamento até 6.000 psi (11) (15) (17).

O quartzo é considerado uma das areias mais usadas, porque é um dos minerais industriais mais comuns e com grande disponibilidade na natureza, resultando em menor custo. Sua desvantagem é a formação de finos causadas por estresse, pois são facilmente quebradiças (11) (16) (17).

Além disso, encontra-se duas categorias de areia de fraturamento (9) (16) (18):

- a. Areia branca: monocristalina e branca. A cor branca é por dispor de menor quantidade de impurezas, Figura 4 a;
- b. Areia marrom: estrutura policristalina e não contém elevado teor de sílica como as areias brancas. A cor indica deter mais impurezas e, conseqüentemente, tornando-a menos resistentes que a areia branca, Figura 4 b.

Figura 4. Tipos de areia: (a) areia branca e (b) areia marrom.



Fonte: Kulman, J. (2011) (9).

2.1.2 Areia revestida com resina (RCP)

Adiciona-se resinas às areias de fraturamento para uniformizar a superfície da areia, dado que a resina encapsula os finos. Geralmente, as areias são revestidas com resina curada e resina pré - curada (9) (11) (19).

A resina curada é capaz de reagir e criar ligações com outras partículas de resina. Como resultado, tem maior interação com os fluidos de fraturamento. Já na resina pré - curada, nenhuma cura adicional ocorrerá no fundo do reservatório. Portanto, não há a habilidade de reagir e criar ligações. Entretanto, a resina pré - curada melhora a distribuição do estresse e é mais resistente ao esmagamento (9) (18) (19).

Assim, o revestimento de resina aumenta a resistência da areia, tornando-a mais desejável como propante. Visto que, o revestimento reterá as partículas pequenas. Em geral, os propantes revestidos com resina são mais resistentes e possuem maior condutividade que as areias de fraturamento (9) (15) (16). A Figura 5 representa a areia revestida com resina.

Figura 5. Imagem de areia revestida com resina.



Fonte: Horiba: "Measuring the size and shape of frac sand and other proppants" (20).

Todavia, a desvantagem é por causa do material das resinas serem constituídos por polímeros e, portanto, dependentes da temperatura, por exemplo, possuem baixas temperaturas de fusão e baixa temperatura de degradação (18).

As principais resinas empregues no revestimento do propante são: epóxi, poliéster, fenólica, vinil éster e poliuretano (18). Algumas diferenças entre elas estão expostas no Quadro 1.

Para o revestimento utiliza o sistema: resina e seu endurecedor/curador (18).

Quadro 1. Características de algumas resinas poliméricas aplicadas para revestir propantes

	Temp. de aplicação (°C)	Resistência Mecânica	Resistência ao calor	Resistência química
Resina epóxi	121,11 – 204,44	Boa	Excelente	Boa
Poliéster	100,00 – 148,89	Fraca	Fraca	Moderada
Poliuretano	98,89 – 121,11	Boa	Boa	Moderada
Resina fenólica	121,11 – 204,44	Boa	Excelente	Boa

Fonte: adaptado de Liang, F., et al (2016) (18).

2.1.3 Cerâmicas Propantes

As cerâmicas propantes são fabricadas a partir da sinterização de: bauxita, argilas caulinitas, silicato de magnésio ou combinação de bauxita e caulim. A bauxita e o caulim adquirem grande resistência após o processo de sinterização (8) (16) (18) (21).

Os propantes cerâmicos ainda podem ser divididos em três classes (8) (15) (22):

- Cerâmica leve - *Lightweight Ceramic* (LWC): menos resistente e mais barato. Utiliza o caulim como matéria prima principal, Figura 6 a;
- Cerâmica de densidade intermediária - *Intermediate Density Ceramic* (IDC): produzido por bauxita rica em mulita. Tem como características o bom custo benefício em relação a resistência, Figura 6 b;
- Cerâmica de alta densidade - *High Density Ceramic* (HDC): são projetados para suportar altas pressões de esmagamento e grandes profundidades. Sua matéria prima é, principalmente, bauxita sinterizada, Figura 6 c;

Figura 6. Cerâmicas propantes: (a) cerâmica leve (LWC), (b) cerâmica de densidade intermediária (IDC), (c) cerâmica de alta densidade (HDC).



Fonte: Kullman, J. (2011) (9).

Da Tabela 1 nota-se que, o nível de alumina está correlacionado à densidade. Assim, maior o teor de alumina, maior a densidade. Contudo, apenas se os grãos de propante sejam fabricados em alta qualidade com a finalidade de redução da porosidade interna (8) (16) (18) (21).

Tabela 1. Densidade e percentual de alumina de cada propante cerâmico.

Propante cerâmico	% Alumina	Densidade (g/cm³)
LWC	51	~2,71
IDC	72	~ 3,27
HDC	83	~ 3,56

Fonte: adaptado de Braga, P. F. A (2017) e Liang, F., et al (2016) (18).

Apesar de ser o propante com maior custo, o propante cerâmico possui maior condutividade, maior resistência ao esmagamento (pode ser maior de 10.000 psi), e

possui a capacidade de atingir altas profundidade (11) (15) (21). O Quadro 2 compara os três principais propantes em termos de força, forma e condutividade.

Quadro 2. Comparação entre as principais propriedades dos três propantes.

Propantes	Forma	Força de esmagamento	Condutividade
Areia Sílica	Irregular e dependente da origem	Baixa	Baixa
Areia revestida com resina	Irregular, suave e arredondado	Média	Média
Cerâmica Propante	Arredondamento uniforme	Alta	Alta

Fonte: Horiba: "Frac Sand" (20).

2.1.4 Propantes alternativos

Com a alta demanda de propantes para fraturamento hidráulico, procuram-se alternativas econômicas e sustentáveis que tenham as mesmas ou melhores características dos propantes tradicionais (16) (22).

Os propantes ultraleves possuem massas menores que os propantes convencionais, por conseguinte, possuem baixas densidades. Por causa dessa condição, pode haver carregamento com fluidos de baixa viscosidade, logo, tornando o custo operacional atraente.

A casca de nozes é um exemplo de matéria-prima para propantes ultraleves. Por ser leve, a casca penetra profundamente na formação, contudo sua resistência ao esmagamento é baixa. Mais um propante alternativo é a casca de coco, possui baixa densidade e resiste até 8.000 psi. Pesquisadores analisam os biopropantes constituídos de materiais orgânicos, como semente de açaí, o urucum, o etilosante mineirão. (15) (22).

Outros propantes alternativos consistem em: microesferas de vidros resinadas, porcelanato esferoidizado, piso cerâmico (ótima em reservatórios rasos) e miçangas maciças (mesmo material utilizado em bijuterias) (15) (16).

2.1.5 Mercado e Reservas

O crescimento dos materiais propantes está intimamente ligado ao fraturamento hidráulico. Estima-se que, as indústrias usam cerca de 10.000 toneladas de areia de fraturamento para um único reservatório. Com a busca de novas fontes de energia, o gás folhelho ou gás xisto (*shale gas*) vem ganhando espaço nos últimos anos. Tais gases são extraídos de reservatórios não convencionais, ou seja, reservatórios com gases produzidos a partir de rochas consideradas incapazes de produzir volumes comerciais de hidrocarbonetos (8) (23).

Este processo produz energia mais limpa que petróleo e carvão. Além do mais, o xisto emite por volta de 40% menos dióxido de carbono por unidade de energia produzida do que o carvão. Mas ainda, o xisto pode ser armazenado e utilizado posteriormente. Assim, grandes importadores de gás natural podem tornar-se autossuficientes ou exportadores desse gás (8) (23) (24).

Os EUA são o maior produtor do mundo de gás xisto (87% da produção total), visto que é o país com maior número de investimento para financiar a exploração do gás. Estima-se que, aproximadamente, 482 trilhões de pés cúbico (ft³)¹ de gás xisto sustente os EUA como fonte de energia por décadas (13) (24) (25).

Em termos de reservas de gás não convencionais recuperáveis, a China ocupa o primeiro lugar com maior volume, seguida da Argentina. Os EUA aparecem em quarto lugar e o Brasil em décimo lugar com 6,9 trilhões de metros cúbicos, Tabela 2 (8) (14) (26).

¹ 1 pé cúbico equivale 0,0283 metro cúbico aproximadamente (482 trilhões ft³ = 13,649 trilhões m³) (51).

Tabela 2. Reservas de gás não convencional com as 10 maiores reservas do mundo. tcf = trilhões de pés cúbico e tcm = trilhões de metros cúbicos.

Posição	País	Gás xisto (shale gas) tcf (tcm)
1	China	1115 (31,6)
2	Argentina	802 (22,7)
3	Argélia	707 (20,0)
4	Estados Unidos	665 (18,8)
5	Canadá	573 (16,2)
6	México	545 (15,4)
7	Austrália	437 (12,4)
8	África do Sul	390 (11,0)
9	Rússia	285 (8,1)
10	Brasil	245 (6,9)
	Outros	1535 (43,5)
	Total Mundial	7299 (206,7)

Fonte: adaptado de El Knowledge Service: "Energy Essentials- A guide to shale gas" (2015) (26).

O Brasil possui bacias terrestres são elas: bacia do São Francisco; bacia do Recôncavo; bacia da Parnaíba; bacia do Parecis; bacia do Paraná. Também, as bacias marítimas em Foz do Amazonas e Pelotas. Acredita-se que essas bacias são capazes de produzir recursos de gás não convencional até o ano de 2050 (8) (27).

A agência nacional do petróleo (ANP) calcula que as reservas brasileiras tecnicamente recuperáveis sejam de 14,6 trilhões m³ aproximadamente (28). A Figura 7 mostra algumas rochas brasileiras com potencial para desenvolvimento de gás não convencional.

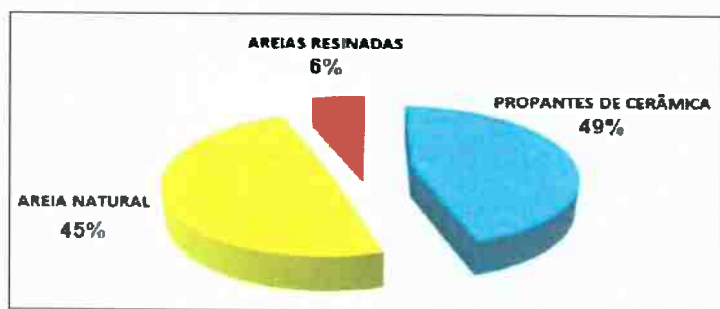
Figura 7. Rochas brasileiras para desenvolvimento em reservatórios não convencionais.



Fonte: adaptado de Costa, F. N da (2013) (29).

A produção de propantes está concentrada em indústrias norte americanas, sendo as principais Santrol Propantes e Momentive. Pode-se citar ainda, as empresas: Carbo Ceramics (EUA); Saint- Gobain (França); Mineração Curimbaba (Brasil) e; Fores e Bovichi (Rússia). O mercado de propantes, Figura 8, está concentrado no maior consumo de propantes cerâmicos, porque possuem maior resistência de esmagamento apesar do custo elevado. Já a areia natural ocupa o segundo lugar de consumo devido ao baixo custo (8) (16).

Figura 8. Consumos de propantes.



Fonte: Braga, P. F. A (2015)

2.2 Recobrimento magnético

Durante e após a operação do fraturamento hidráulico, é necessário obter informações sobre o ambiente do reservatório, a distribuição do propante que mantém as vias abertas, características do fluxo da fratura e avaliar a eficiência da fratura aberta (17) (25).

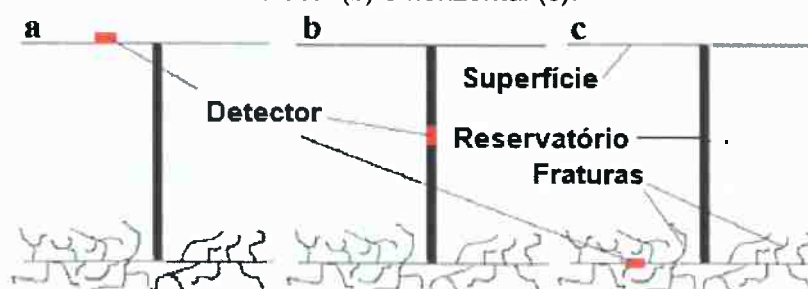
Já existem inúmeros métodos para esse mapeamento, tais quais: medições sísmicas, ressonância magnética nuclear, técnicas eletromagnéticas, tiltmeter², entre outros. Porém, essas metodologias reúnem algumas restrições. Por exemplo, não alcançam certas profundidades ou trazem informações incompletas sobre o propante (17) (25) (30).

Então, buscam-se alternativas eletromagnéticas, como polímeros condutores, materiais de rastreamento de propantes ou marcador adicionado ao fluido. Uma das técnicas investigada é a adição de material magnético às partículas de propantes. Regularmente, incorpora-se nanopartículas magnéticas que são chamadas de agentes de contraste, levando em conta, também, as propriedades magnéticas do reservatório (17) (25) (31) (32).

Ao incorporar os agentes de contraste, confere-se propriedades magnéticas ao propante. Ainda, possibilita a caracterização e monitoramento das fraturas nos reservatórios, melhora condições geofísicas do reservatório e aumenta a susceptibilidade do aglomerado. Para a escolha do agente de contraste, é necessário satisfazer alguns pré - requisitos de propriedades (exemplos: propriedades mecânica, densidade, habilidade de ligação) e de custo benefício. Por conseguinte, emprega-se as seguinte matérias-primas: magnetita, aço, pós férricos (e seus compostos). Além do mais, essas matérias primas em forma de nanopartículas (17) (25) (31) (32).

A ação desses métodos eletromagnéticos está exposta na Figura 9.

Figura 9. Localização do detector na superfície (a) e nas partes internas do reservatório: vertical (b) e horizontal (c).



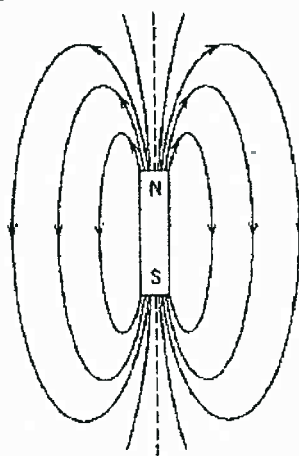
Fonte: adaptado de Zawadzki, J. e Bogacki, J (2016).

² É um equipamento que detecta qualquer tipo de inclinação ao que está conectado (50).

2.2.1 Magnetismo

O magnetismo é um fenômeno que descreve a habilidade de um material exercer uma força (atração ou repulsão) sobre o outro material. As forças magnéticas atuam por causa do movimento de partículas carregadas eletricamente. Para melhor visualização, as forças magnéticas são representadas por campos. As linhas de forças imaginárias indicam a direção da força em posições na vizinhança da fonte do campo, Figura 10 (33) (34).

Figura 10. Linhas de força de um campo magnético ao redor de um ímã.



Fonte: adaptado de Callister Jr, W.D (33).

Os dipolos magnéticos são característicos dos materiais magnéticos, em que podem ser representados por um ímã, compostos pelos polos norte e sul. No interior de um campo magnético, sua força exercerá um torque para orientar os dipolos em relação ao campo (33).

A força do campo magnético aparece quando aplica-se um campo externamente, $\vec{H}$, [A/m]. A indução magnética (ou densidade do fluxo magnético), $\vec{B}$ [T], configura a magnitude da força do campo interno quando um material é submetido a um campo $\vec{H}$. A relação entre a força do campo e a densidade do fluxo magnético está na equação 1. Onde μ é a permeabilidade magnética [Wb/A.m], propriedade do meio do qual H passa e B é submetido (33).

$$\vec{B} = \mu * \vec{H} \quad (\text{Equação 1})$$

Ao serem submetidos ao vácuo, a relação acima torna-se na equação 2:

$$\vec{B}_0 = \mu_0 * \vec{H} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo μ_0 a permeabilidade no vácuo, constante universal de valor $1,257 \times 10^{-6}$. $\vec{B}_0$ é a densidade do fluxo magnético no vácuo. O parâmetro μ_r é a permeabilidade relativa que significa facilidade de um campo B pode ser induzido na presença de um campo H , equação 3 (33) (34).

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (\text{Equação 3})$$

Outra variável importante é a susceptibilidade magnética (χ_m) [adimensional] representada na equação 4. A susceptibilidade magnética é considerada como a resposta do material ao campo magnético (34) (35).

$$\chi_m = \mu_r - 1 \quad (\text{Equação 4})$$

As propriedades macroscópicas magnéticas dos materiais são devidas aos momentos magnéticos que estão associados aos elétrons individuais. Os elétrons dos átomos possuem momentos magnéticos provenientes do movimento orbital ao redor do núcleo e; o movimento do elétron ao redor do eixo de rotação (*spin*). Os momentos magnéticos de *spin* estão em apenas em uma direção “para cima” ou direção antiparalela “para baixo” (33).

Em cada átomo individual, alguns os pares eletrônicos cancelam-se mutuamente tanto nos momentos orbitais quanto nos momentos de *spin*. Por exemplo, o *spin* “para cima” cancelará o *spin* antiparalelo. O cancelamento dos momentos magnéticos dependerá do preenchimento das camadas e subcamadas eletrônicas dos átomos. A título de exemplo, há cancelamento total dos momentos (orbital e *spin*) quando todas as camadas eletrônicas estão preenchidas. Portanto, os materiais com átomos de camadas preenchidas não são capazes de serem magnetizados permanentemente (33).

Os materiais são classificados segundo seu comportamento magnético (resposta do elétron e dipolos magnéticos ao aplicar um campo magnético): diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo; além do antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo que são subclasses do ferromagnetismo (33) (34).

Materiais com comportamento diamagnético são aqueles com resposta muito fraca de magnetismo e só persistiram quando um campo magnético externo estiver

aplicado. A razão é a magnitude do momento magnético induzido é extremamente pequena e aparece apenas quando exposta ao campo aplicado. Como consequência, a permeabilidade relativa magnética é pequena e a susceptibilidade magnética é negativa (magnitude do campo magnético no interior do sólido é menor que no vácuo). Exemplo de materiais diamagnéticos: óxido de alumínio, silício (33) (34).

Nos materiais paramagnéticos, os dipolos estão livres para girar e se alinham, preferencialmente (através de rotação), quando há um campo magnético externo. Na ausência de um campo magnético externo, as orientações dos momentos magnéticos são aleatórios e não possuem qualquer magnetização macroscópica. São materiais com forma fraca de magnetismo e susceptibilidade positiva, porém pequena (aproximadamente 10^{-5} a 10^{-3}). Outrossim, a susceptibilidade magnética é inversamente proporcional com a temperatura, como mostra a equação 5 (33) (34).

$$\chi_m = C/T \quad \text{(Equação 5)}$$

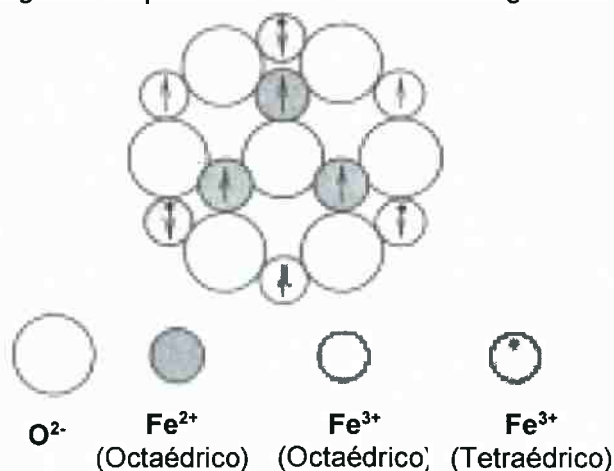
C é uma constante e T é a temperatura. Alguns materiais paramagnéticos são alumínio, cromo e cloreto de cromo (34).

Materiais ferromagnéticos possuem um momento magnético permanente na ausência de campo magnético externo. Os momentos magnéticos permanentes devem-se aos *spins* de elétrons não cancelados. Para esses materiais, a magnetizações são muito grandes e a susceptibilidade magnética da ordem de 10^6 . Pode-se citar como exemplo de ferromagnéticos, cobalto e níquel. Não obstante, os ferromagnéticos apresentam temperatura crítica, denominada de temperatura de Curie (θ_c), tal e qual acima dessa temperatura o ferromagnetismo torna-se paramagnético, exemplo ferro ($\theta_c = 770^\circ\text{C}$) (33) (34).

O comportamento ferrimagnético assemelha-se ao ferromagnético, contudo, diferenciam-se na origem do momento magnético. Em substâncias ferrimagnéticas, os íons não têm momentos magnéticos semelhantes, assim, haverá um momento magnético resultante. Por exemplo, a magnetita, Fe_3O_4 pode ser reescrita como $\text{Fe}^{++}\text{O}^{--}(\text{Fe}^{+++})_2(\text{O}^{--})_3$. Na estrutura cúbica da magnetita, Fe^{++} ocupa interstícios octaédricos, Fe^{+++} ocupa os interstícios tetraédricos e O^{--} é magneticamente neutro. Por causa dessa estrutura, os momentos magnéticos não se cancelam (33) (34) (36).

A estrutura dos momentos magnéticos da ferrita está representa na Figura 11.

Figura 11. Diagrama esquemático dos momentos magnéticos da ferrita.



Fonte: adaptado de Padilha, A. F. (1997) (34).

O antiferromagnetismo apresenta pareamento antiparalelo dos átomos ou íons adjacentes. Assim, todos os momentos magnéticos serão cancelados e possui a susceptibilidade magnética pequena (0-0,1). O óxido de manganês é antiferromagnético (33) (34) (36).

2.2.2 Óxido de ferro

Os minerais magnéticos são oriundos de rochas, a maioria dos minérios são paramagnéticos e diamagnéticos. As variáveis que influenciam o magnetismo do mineral: tipo de material magnético, tamanho do grão e como adquiriu a propriedade de magnetização (37).

O óxido de ferro é um elemento composto por ferro e oxigênio. O óxido de ferro origina-se de variadas formas naturais, como depósitos em solos e rochas. Também, o ferro metálico ao ser exposto em um meio corrosivo formará uma camada superficial de óxido de ferro, conhecida por ferrugem (36) (38).

Conforme ocorre sua oxidação ao ligar-se com oxigênio, um dos resultados é o óxido de ferro (II e III), Fe₂O₃. A hematita (α-Fe₂O₃) está difundida em rochas e solos, de coloração vermelha, preta ou cinza e de estrutura extremamente estável. A propriedade magnética é paramagnética em temperaturas acima de 682,85°C, já em temperatura ambiente é fracamente ferromagnética e transforma-se em antiferromagnética em temperaturas menores que -13,15°C (36) (39).

A magnetita é um óxido de ferro II e III, Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), ferrimagnético. Dispondo das seguintes características: fortemente magnético, normalmente maciço ou granular (de granulação grossa ou fina) e vista em três cores marrom, preta, cinza (35) (36) (37).

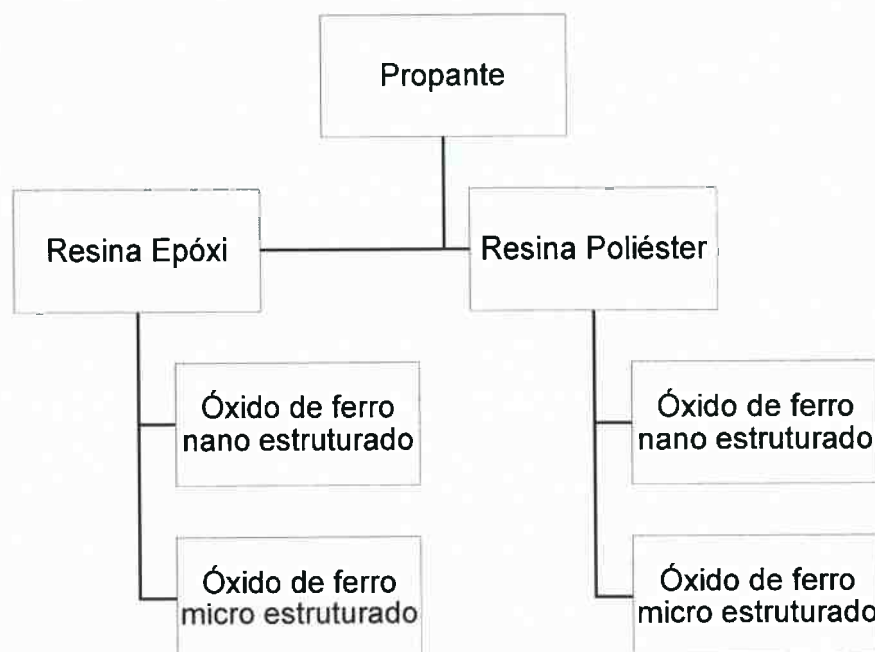
A maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), cor vermelho-marrom, é o estado oxidado da magnetita, ambas com estrutura cúbica espinélio. A maghemita é ferrimagnética a temperatura ambiente e o tamanho de suas partículas afetam essa propriedade. Partículas maiores que 10nm é ferromagnética e menor é superparamagnética (37) (38).

Os tipos de óxidos de ferros citados acima podem aparecer na forma de nanopartículas. Isso acontece após submissão de algum método de síntese (coprecipitação, decomposição térmica e método hidrotérmico), dependendo do método escolhido seu resultado acarretará distintas propriedades, por exemplo, forma cristalina, magnetismo e tamanho (40) (41).

3 METODOLOGIA

Figura 12 representa a forma geral de como as amostras foram preparadas.

Figura 12. Esquema de composição de cada amostra realizada.



Fonte: Da autora (2018).

3.1 Recobrimento do propante

3.1.1 Materiais

As características das matérias primas de todo processo experimental estão expostas nos próximos itens, 3.1.1.1 a 3.1.1.3. Nesses itens, encontram-se as quantidades usadas nos experimentos e a origem de cada material.

3.1.1.1 Resinas

As resinas empregues são da marca *Redelease* e suas especificações, de acordo com o fabricante, são as seguintes:

- a. A Resina Epóxi 2004 com baixa viscosidade, transparente, alta resistência mecânica, baixa contração, resistência química elevada. A proporção (em massa) de endurecedor epóxi 3154 é 2:1 (2 de resina para 1 de endurecedor) (42).
- b. A Resina Poliéster – Arazyn 11.0 B.B: isoftálica com alta resistência química, térmica e mecânica, média reatividade e cor de variação castanha.

O catalisador (butanox M-50) tem proporção de 1% da massa da resina (43).

Por causa da alta viscosidade da resina poliéster, aplica-se monômero de estireno para diluir e diminuir a viscosidade do material, recomendado pela produtora, adicionar 10% em massa da resina.

3.1.1.2 Óxido de Ferro

O óxido de ferro microestruturado, predominantemente, na fase magnetita, é obtido da síntese do serpentinito realizada pelo pós graduando Vitor Bindo. O óxido de ferro nanoestruturado provém da síntese da maghemita da equipe do professor doutor Douglas Gouvêa. A determinação das fases presentes é feita por difração de raios X (DRX) e a quantidade das fases presentes estimadas pelo método de Rietveld.

As porcentagens mássicas (em relação a massa do propante) de cada óxido de ferro usadas são: 5%, 1% e 0,1%. Valores escolhidos arbitrariamente.

Ambos óxidos de ferro são vistos na Figura 13.

Figura 13. (a) óxido de ferro nanoestruturado e (b) óxido de ferro microestruturado.



Fonte: Da autora (2018).

3.1.1.3 Propantes

Inicialmente, executou-se testes com propante de resistência de 1K (1.000 psi)³ com finalidade de descobrir a melhor proporção entre propante e resina. Esse propante não estava classificado, possuindo várias granulometrias, Figura 14.

Figura 14. Propante 1K usado nas amostras testes. Em destaques diversos tamanhos de grãos.



Fonte: Da autora (2018).

O propante de estudo é de resistência 3K (3.000 psi), Figura 15. A granulometria de 16/30 mesh, com aberturas 1,19mm a 0,59mm, respectivamente (44).

³ 1k equivale a 1.000 psi (16).

Figura 15. Propante 3K utilizado nas amostras.



Fonte: Da autora (2018).

3.1.2 Recobrimento das amostras

Para a preparação das amostras com a resina epóxi, seguiu-se as seguintes etapas de adição dos precursores: adição do óxido de ferro na resina e ambos são colocados no propante, mistura-se manualmente por 3 minutos. Por fim, adiciona-se o catalisador à mistura anterior, mexendo manualmente por mais 3 minutos para ocorrer a homogeneização.

As diferenças entre os preparos com resina epóxi e poliéster são: a junção do monômero de estireno à resina poliéster e o catalisador é colocado antes da mistura ser incorporada no propante, devido à pequena quantidade mássica.

Após o recobrimento, o propante é colocado sob papel manteiga para a realização da cura que dura entre 24 a 48 horas. Caso os propantes estejam aglomerados, sua separação é feita com as mãos e/ou auxílio de um alicate.

O Quadro 3 contém os dados das amostras testes, onde o teor de óxido de ferro está fixado em 5% da massa do propante, ou seja, 1,25g de óxido de ferro. Como especificado pelo fabricante, a proporção entre resina epóxi e catalisador é 2:1 e o catalisador da resina poliéster é 1% em massa da resina. Em todas as amostras a quantidade de propante é 25 gramas.

Foram realizadas 14 amostras testes para encontrar a proporção de massa adequada entre resina e propante. Essas amostras serviram apenas de exemplo para saber a sequência de adição dos precursores e a quantidade de massa a usar. Portanto, não foram utilizados nos ensaios de microscopias e força de atração magnética.

Quadro 3. Amostras executadas nos propantes 1K e 3K, tipo de óxido de ferro, resina, massas de resina e catalisador definidos pela proporção entre propante e resina.

Proporção propante e resina	Propante	Óxido de ferro	Resina	Massa Resina (g)	Massa Catalisador (g)
2:1	1K	Micro	Epóxi	8,0	4,5
	1K	Micro	Epóxi		
4:1	1K	Micro	Poliéster	6,3	0,063
	1K	Micro	Epóxi	4,2	2,1
	3K	Micro	Epóxi		
	3K	Nano	Epóxi		
5:1	1K	Micro	Epóxi	3,3	1,7
7:1	3K	Micro	Epóxi	2,4	1,2
	3K	Nano	Epóxi		
8:1	3K	Micro	Epóxi	2,08	1,04
9:1	3K	Micro	Epóxi	1,85	0,93
	3K	Nano	Epóxi		
	3K	Micro	Poliéster	2,78	0,0278
	3K	Nano	Poliéster		

Fonte: Da autora (2018).

Deve-se ressaltar alguns pontos na preparação de algumas amostras:

- A amostra 2 adicionou o catalisador antes de misturar resina e ferro no propante;
- Na amostra 8, utilizou 3 teores de ferro 5%, 1% e 0,1%, portanto, executadas 3 amostras. Porque acreditava-se que essa seria a melhor proporção, em massa, do propante 3K e resina.

Em contrapartida, o Quadro 4 possui os dados dos 12 propantes com recobrimento magnético preparados. A massa de propante 3K é 25 gramas, a relação entre propante e conjunto resina + catalisador é 9:1. A massa para resina epóxi é 1,85g e 0,93 g de seu catalisador.

Atente-se que, a resina poliéster sua massa é 2,78 gramas, inclui 1% (0,0278g) de catalisador, em relação massa da resina. Essa mesma relação, porém com 10% do monômero de estireno (0,278g).

Quadro 4. Amostras preparadas com propante 3k, diferentes teores de óxido de ferro, resina epóxi e poliéster.

Quantidade de óxido ferro em relação a massa do propante	Massa do óxido de ferro (g)	Resina	Óxido de ferro
0,10%	0,025	Epóxi	Micro
			Nano
		Poliéster	Micro
			Nano
1,00%	0,25	Epóxi	Micro
			Nano
		Poliéster	Micro
			Nano
5,00%	1,25	Epóxi	Micro
			Nano
		Poliéster	Micro
			Nano

Fonte: Da autora (2018).

3.2 Caracterização microestrutural

Antes de realizar as microscopias, uns propantes foram colocados num molde para serem embutidos com a resina epóxi e seu endurecedor. Passado o processo de cura, retirou-se as amostras do molde. Iniciou-se as etapas de lixamento e polimento das amostras até a possibilidade dos grãos serem revelados. Lixou-se as amostras na sequência de lixas: 100, 280, 320, 400, 600 e 1200.

Posteriormente, efetuou-se o polimento com pano de 1 μ m na politriz do Laboratório de Caracterização Microestrutural Hubertus Colpaert (LCMHC) do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP.

Observou-se as amostras no microscópio óptico do LCMHC na região dos recobrimentos. Depois, as amostras foram preparadas com recobrimento em ouro e colados com fita de carbono para gerar contato com a base do microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Analisou-se a composição e as características do recobrimento através do MEV com canhão de efeito de campo - FEG - Inspect 50, com detectores elétrons secundários, retroespalhados, espectrômetro EDS de raios-X e câmara EDAX de difração de elétrons retroespalhados EBSD - TEAM, do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Força Atômica (labmicro), do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP (45).

3.3 Força de atração magnética

O experimento da balança de Gouy consiste em medir a força de magnetização de um material. O material é suspenso através de uma balança na presença de um campo magnético na direção do eixo do tubo. A fórmula imposta por Gouy é (46) (47) (48):

$$F = 1/2 * (\chi_s - \chi_{ar}) * \beta * (H^2 - H_0^2) \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo, β é a área da seção transversal do recipiente cilíndrico; χ_s e χ_{ar} são as susceptibilidades magnéticas por unidade de volume da substância e do meio da amostra (ar); H e H_0 são os campos magnéticos nas partes inferior e superior da amostra (respectivamente) (46).

Ocorre uma força atrativa ou repulsiva quando o material é exposto ao campo magnético produzido pelo ímã. Esta força de interação magnética é igual a variação força peso, dado por (47) (49):

$$F_{\text{total}} = \Delta P = m_o * \vec{g} \quad (\text{Equação 7})$$

Com ΔP a variação da força peso, m_o é massa obtida da leitura direta da balança e $\vec{g}$ a constante de gravidade (47) (49).

Igualando as equações 6 e 7, obtém-se a equação 8 (49):

$$F_{\text{total}} = m_o * \vec{g} = 1/2 * (\chi_s - \chi_{ar}) * \beta * (H^2 - H_0^2) \quad (\text{Equação 8})$$

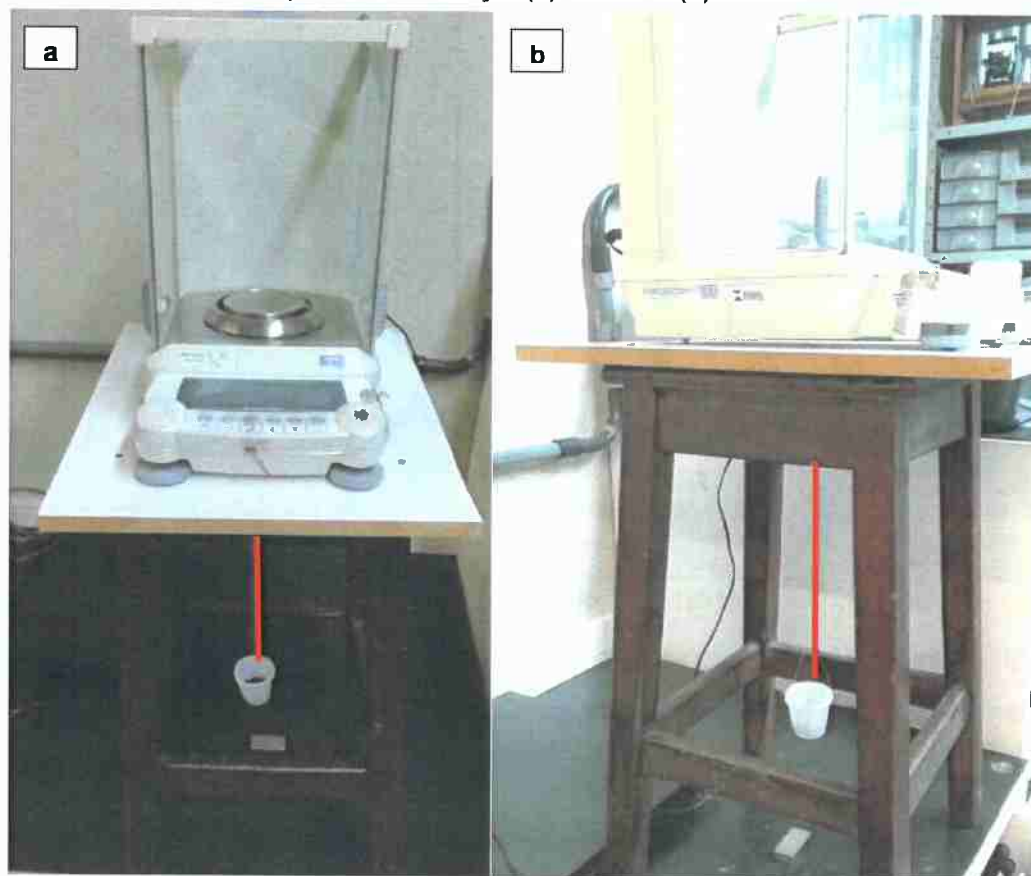
Neste trabalho usou-se o método da equação 8. Desconsiderando os valores da susceptibilidade do material e as intensidades do campo magnético (material e ímã), pois não são valores conhecidos. Como a aceleração gravitacional é constante para os materiais, não é considerada também. Desse modo, mediu-se a massa de interação magnética que o ímã gerava em relação à altura. Avaliou se m_o varia inversamente proporcional à altura.

A balança de Gouy deste projeto é composta de uma balança analítica do Laboratório de Moagem de Alta Energia, Materiais de Carbono e Compósitos (LM²C²) do departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais da Escola Politécnica da USP. Também, compõe um fio de nylon ligado à balança e sustentando um copo,

onde colocou-se 10 gramas dos propantes recobertos. E embaixo uma placa de ímã de Neodímio para criar um campo magnético.

Mediu-se a massa que a atração magnética gerava entre propante e ímã. As massas só começaram a serem estimadas na presença do ímã, uma vez que, o ímã era retirado a cada troca de propante. Mediu-se 5 vezes a massa de atração magnética em função da altura do topo do ímã até a base do copo. Começou-se com altura de 15 cm para todos os propantes, sucessivamente, 10 cm e 5 cm.

Figura 16. Montagem da balança de Gouy para medida da susceptibilidade magnética. A balança é composta de uma balança analítica, um copo plástico, fio de nylon (representado por um traço vermelho) e um ímã de Neodímio – Montada por Vitor Bindo. Fotos do esquema da balança: (a) frontal e (b) lateral.



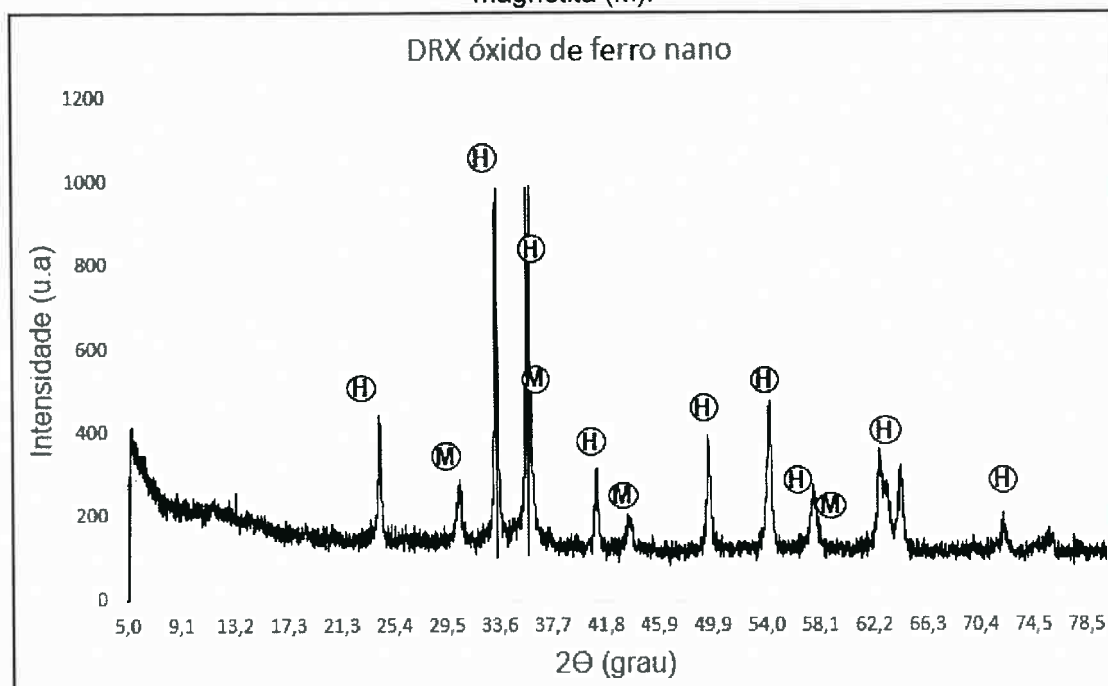
Fonte: adaptado de Bindo, V. F. (2018).

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 Difração de raio X

O óxido de ferro nanoestruturado é composto de hematita e magnetita. Observa-se no difratograma (Gráfico 1), a maior quantidade de picos de hematita. Da difração de raios X e método de Rietveld, a composição do óxido de ferro nanoestruturado é 68,9995% fase hematita e 31,0005% fase magnetita

Gráfico 1. Difração de raio X do óxido de ferro nano em evidência os picos de hematita (H) e magnetita (M).

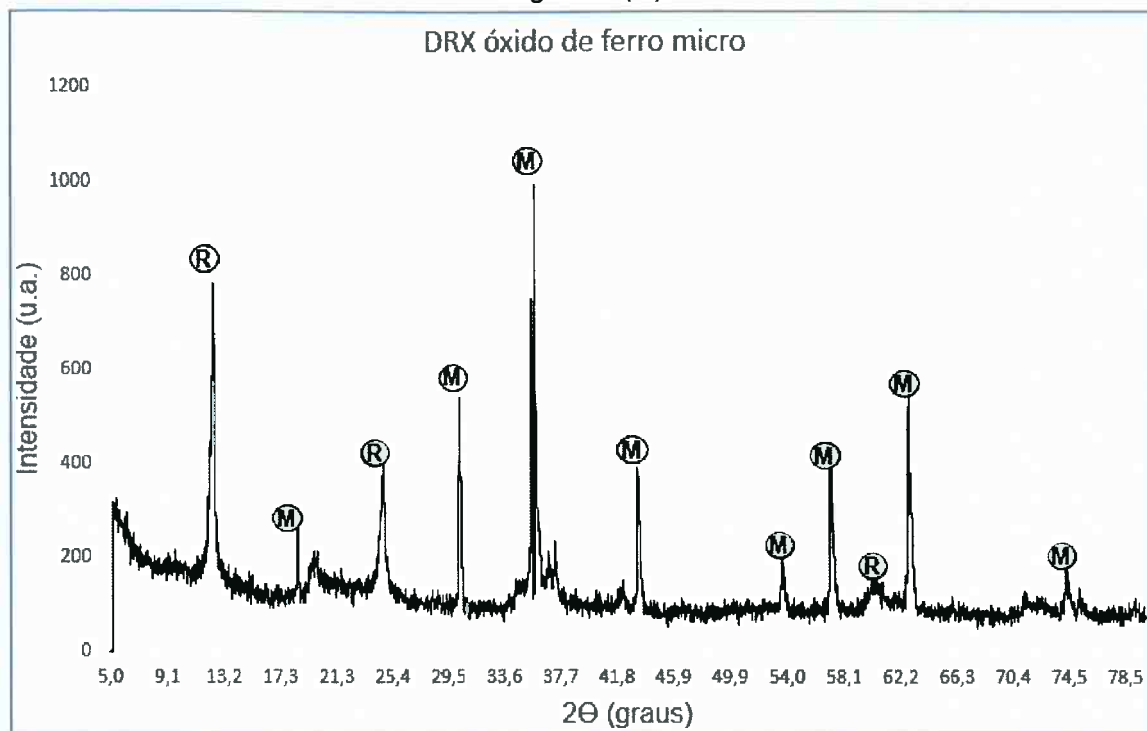


Fonte: adaptado de Bindo, V. F. (2018).

O óxido de ferro microestruturado possui na sua composição resíduos (lizardita e crisotila) e magnetita. A fase predominante é a magnetita com maiores intensidades e diversos picos, Gráfico 2.

A lizardita e crisotila são fases procedentes de rochas do serpentinito (mineral que foi feita a síntese para obter o óxido de ferro microestruturado). O comparecimento desses elementos na composição do óxido de ferro é, provavelmente, porque foram arrastadas pelas partículas durante a separação magnética.

Gráfico 2. Difração de raio X do óxido de ferro micro em evidência os picos de resíduos (R) e magnetita (M).



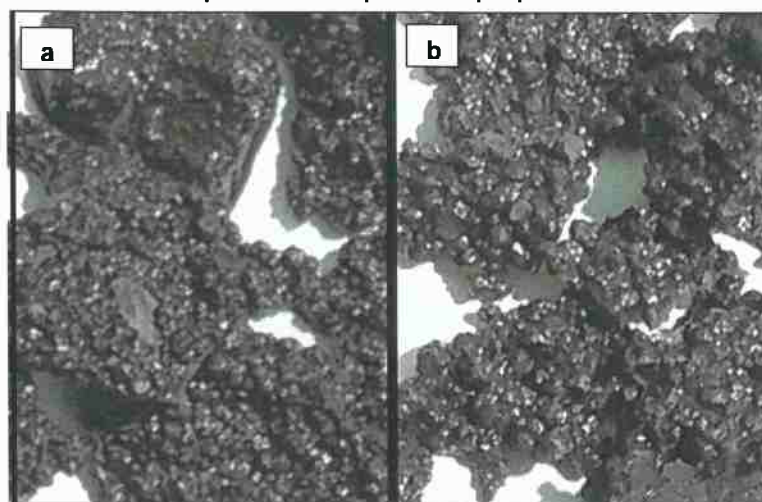
Fonte: adaptado de Bindo, V. F. (2018).

4.2 Aspectos visuais e granulometria após o recobrimento

Nas primeiras amostras executadas, 1 e 2, a proporção é 2:1 entre propante e resina + catalisador. Conquanto, a quantidade de resina e catalisador é alta, resultando em amostras muito aglomeradas. Principalmente, quando adicionado o catalisador da resina epóxi antes de incorporar ao propante, torna-se difícil a separação dos grãos.

Essas características são notadas na Figura 17.

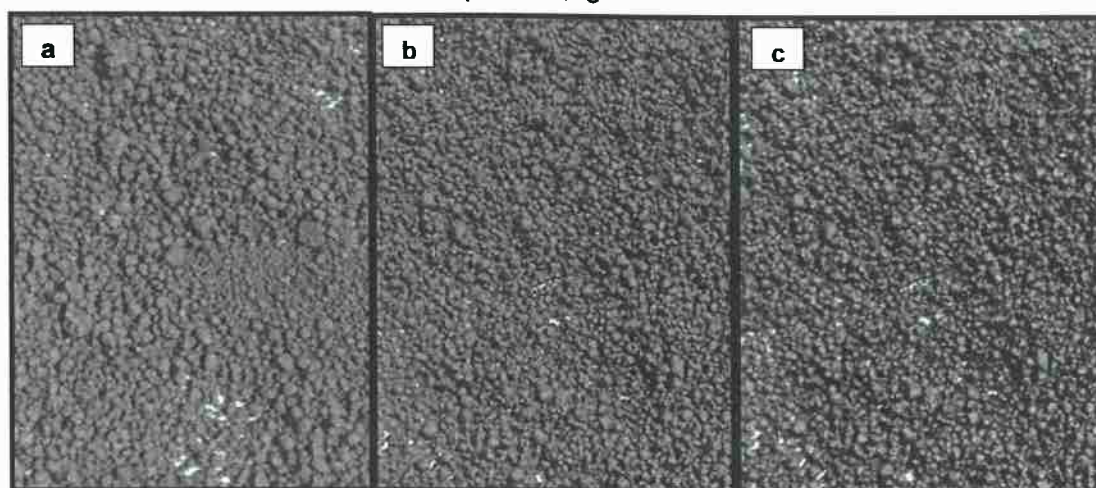
Figura 17. Propante 1K com recobrimento de óxido de ferro micro 1,25 gramas, resina epóxi 8,0 gramas e 4,5 gramas de catalisador adicionado (a) antes de incorporar ao propante e (b) depois de incorporar ao propante.



Fonte: Da autora (2018).

As relações (em massa) propante e resina de 4:1 e 5:1 mostraram-se com bom recobrimento e sem aglomeração para o propante de 1K (grãos maiores). Apesar dos grãos estarem soltos, os grãos não incorporaram o recobrimento feito na proporção de 4 de propante para 1 de resina poliéster. Uma vez que aparentava menos brilho que a amostra 4:1 resina epóxi. Observa- na Figura 18.

Figura 18. Propante 1K com recobrimento de óxido de ferro micro 1,25 gramas, (a) 6,3g resina poliéster e 0,0063g butanox M-50; (b) resina epóxi 4,2g e 2,1g catalisador; (c) 3,3g resina epóxi e 1,7g catalisador.



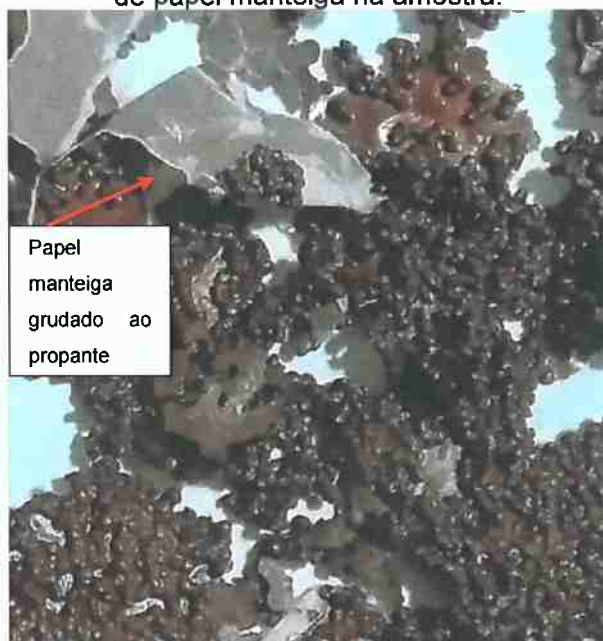
Fonte: Da autora (2018).

Como os grãos do propante 3K são menores em comparação aos grãos do propante 1K, a relação 4 de propante para 1 de resina (em massa) está mais alta do que o desejado, aparentando alta aglomeração e difícil manuseio para retirada da

amostra que estava grudada ao papel. O mesmo efeito ocorre quando realiza-se testes com a proporção propante e resina 7:1.

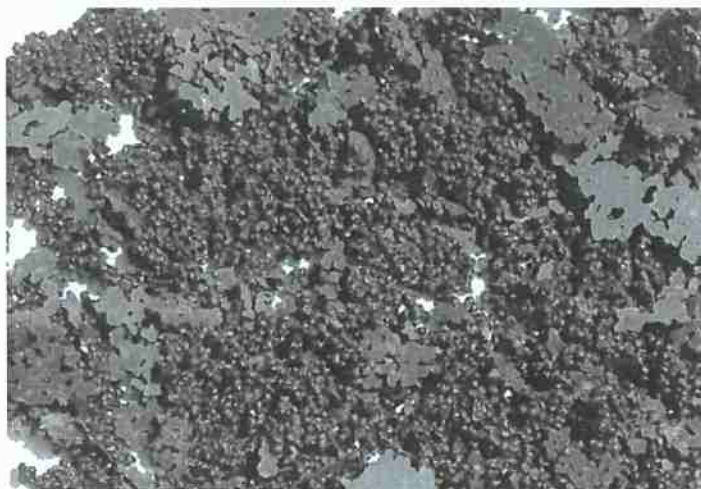
E esses resultados independem da quantidade e o tipo de óxido de ferro empregados, conforme as Figura 19 (1,25g óxido de ferro nano) e Figura 20 (0,25g óxido de ferro microestruturado).

Figura 19. Propante 3K com recobrimento de óxido de ferro nano 1,25 gramas, resina epóxi 4,2 gramas e 2,1 gramas de catalisador. Nota-se alta aglomeração dos grãos e resquícios de papel manteiga na amostra.



Fonte: Da autora (2018).

Figura 20. Propante 3K com recobrimento de óxido de ferro micro 0,25 gramas, resina epóxi 2,4g e 1,2g de catalisador.



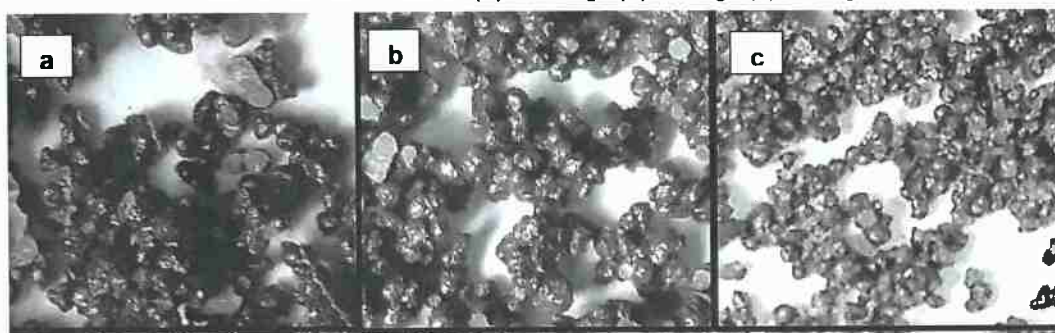
Fonte: Da autora (2018).

Finalizando os ensaios com as amostras testes, constata-se que a proporção 9 de propante para 1 de resina + catalisador é adequada para aplicar ao propante 3K. Apesar de, apresentaram pequenos “cachos”, ocorreu fácil retirada do papel manteiga em que estavam sob durante o período de cura e a separação dos grãos aglomerados é possível fazer com a mão.

O propante quando revestido com resina poliéster apresenta menos aglomeração porque o sistema (resina poliéster e endurecedor) possui pequena massa de endurecedor.

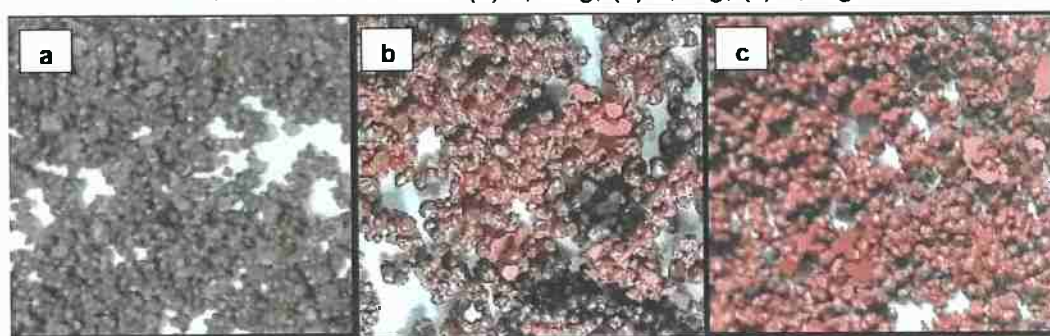
As Figura 21 e Figura 22 representam as amostras com propante 3K recobertas com resina epóxi e diferentes teores de óxido de ferro.

Figura 21. Propante 3K recoberto com 1,85g de resina epóxi, 0,93g de catalisador 3154 e óxido de ferro micro: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.



Fonte: Da autora (2018).

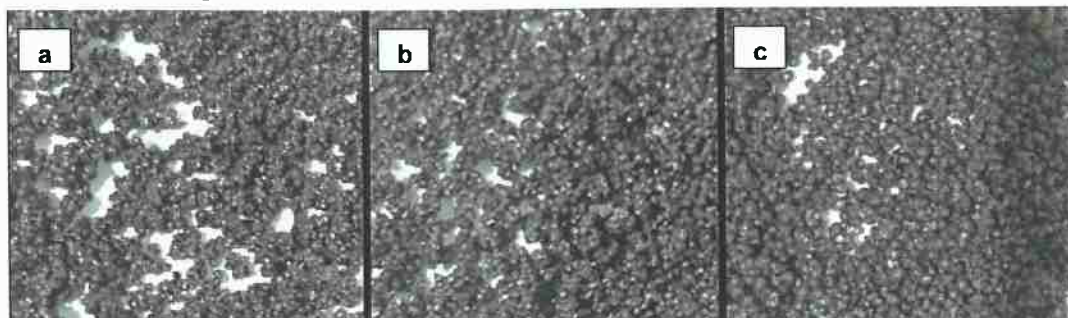
Figura 22. Propante 3K recoberto com 1,85g de resina epóxi, 0,93g de catalisador 3154 e óxido de ferro nano: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.



Fonte: A autora (2018).

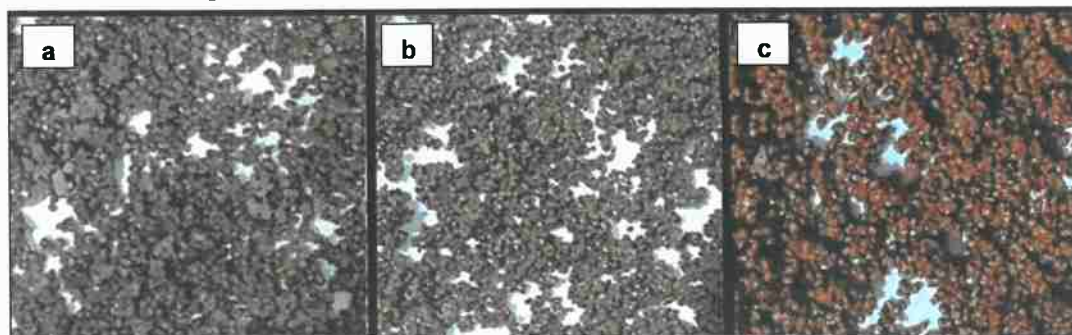
E os propantes revestidos por poliéster estão nas Figura 23 e Figura 24.

Figura 23. Propante 3K recoberto com 2,78g de resina poliéster, 0,278g de monômero de estireno, 0,0278g de catalisador e óxido de ferro micro: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.



Fonte: Da autora (2018).

Figura 24. Propante 3K recoberto com 2,78g de resina poliéster, 0,278g de monômero de estireno, 0,0278g de catalisador e óxido de ferro nano: (a) 0,025g; (b) 0,25g; (c) 1,25g.



Fonte: Da autora (2018).

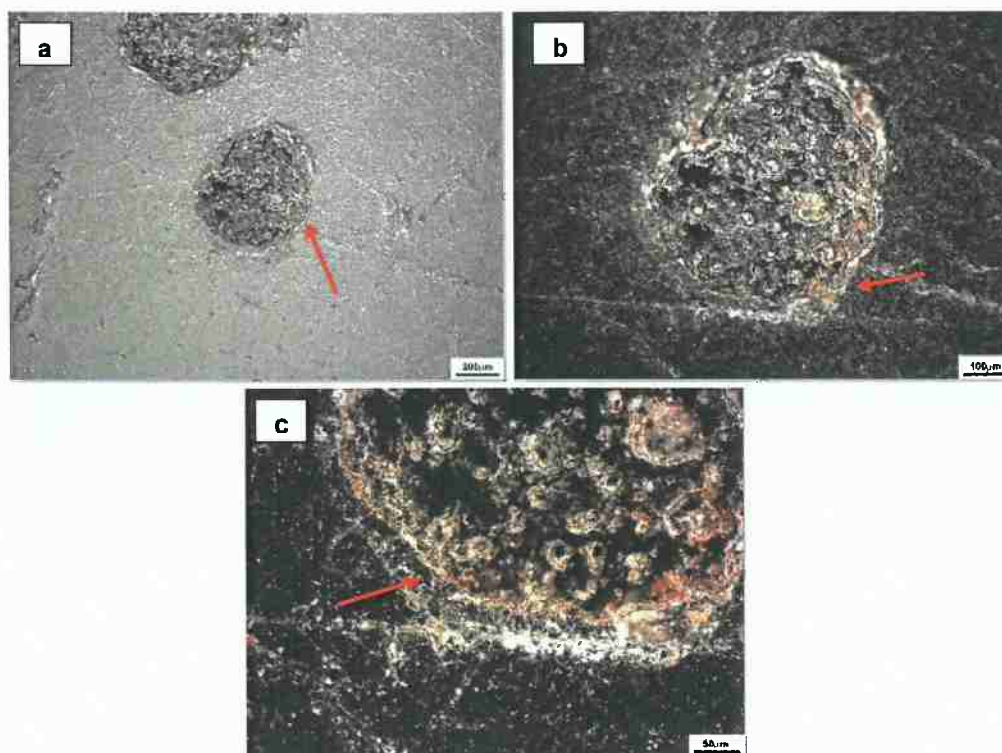
4.3 Características microestruturais

4.3.1 Microscopia óptica

A Figura 25 é a microscopia óptica da amostra do propante revestido com resina epóxi e 0,1% de óxido de ferro microestruturado. Nessa figura, a região do recobrimento pode ser vista, com mais clareza, a partir do aumento de 100x, onde está mais brilhante devido a presença da resina que foi revestida. As setas indicadas na figura correspondem a região do recobrimento.

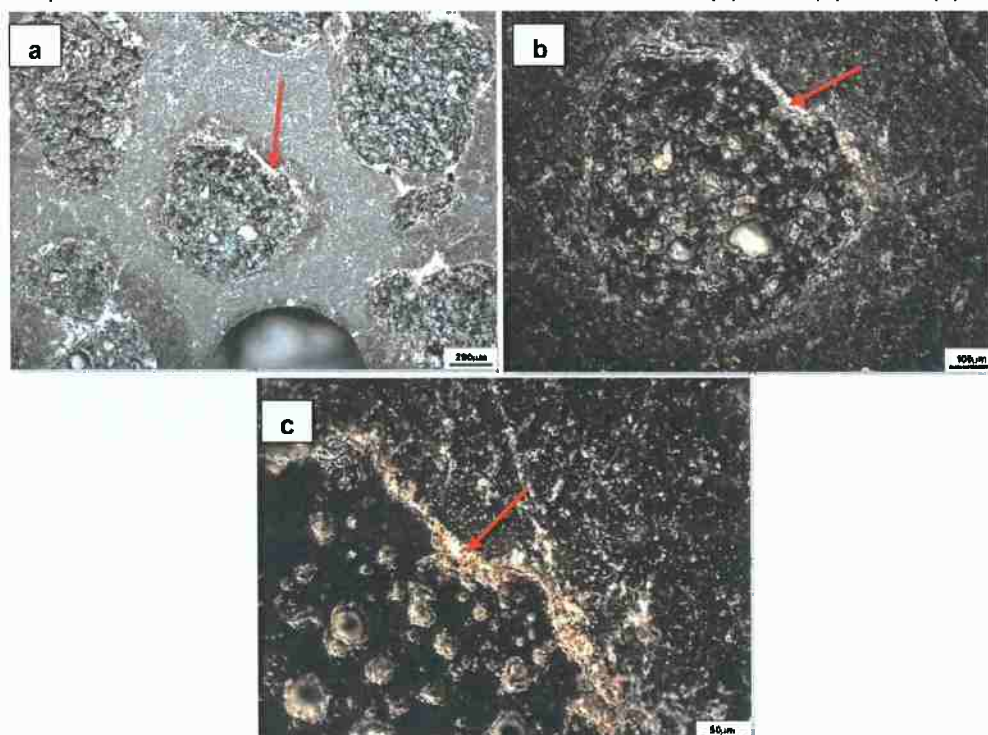
A Figura 26 é a microscopia óptica da amostra do propante revestido com resina poliéster e 0,1% de óxido de ferro microestruturado. A diferença dessa figura com a Figura 25 é a região do revestimento está mais evidente na Figura 26. De mais a mais, ambas possuem recobrimento uniforme, inteiro (recobrimento por todo o propante) e homogêneo.

Figura 25. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 0,1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

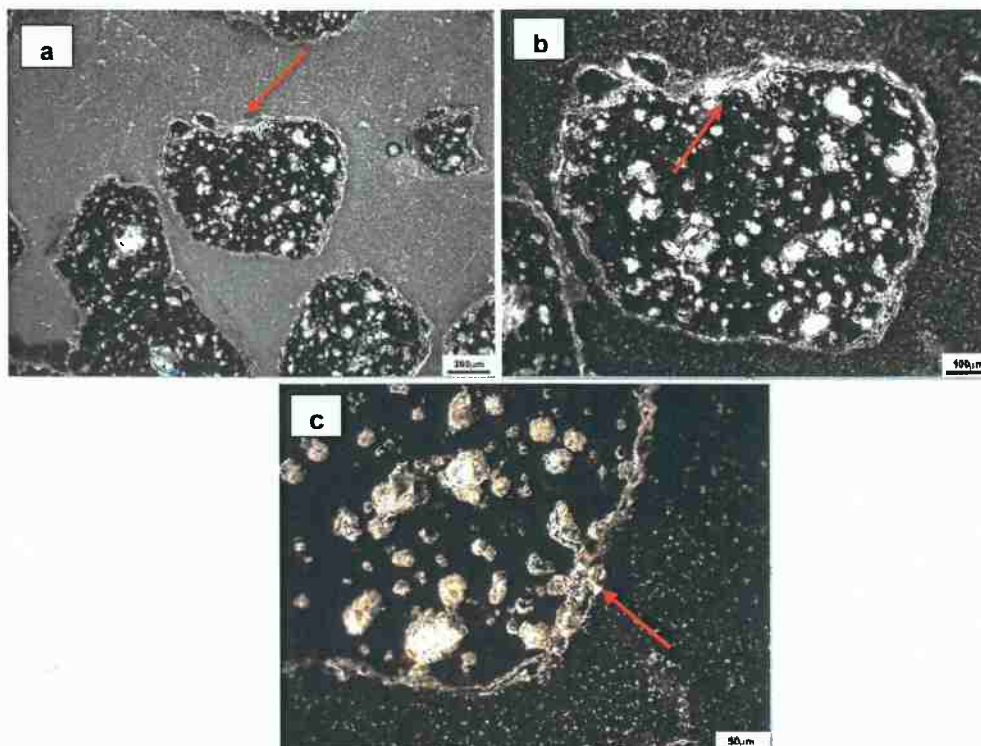
Figura 26. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 0,1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

Na Figura 27, nota-se a microscopia óptica da amostra do propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado. É possível ver que o recobrimento está uniforme, inteiro e homogêneo.

Figura 27. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.

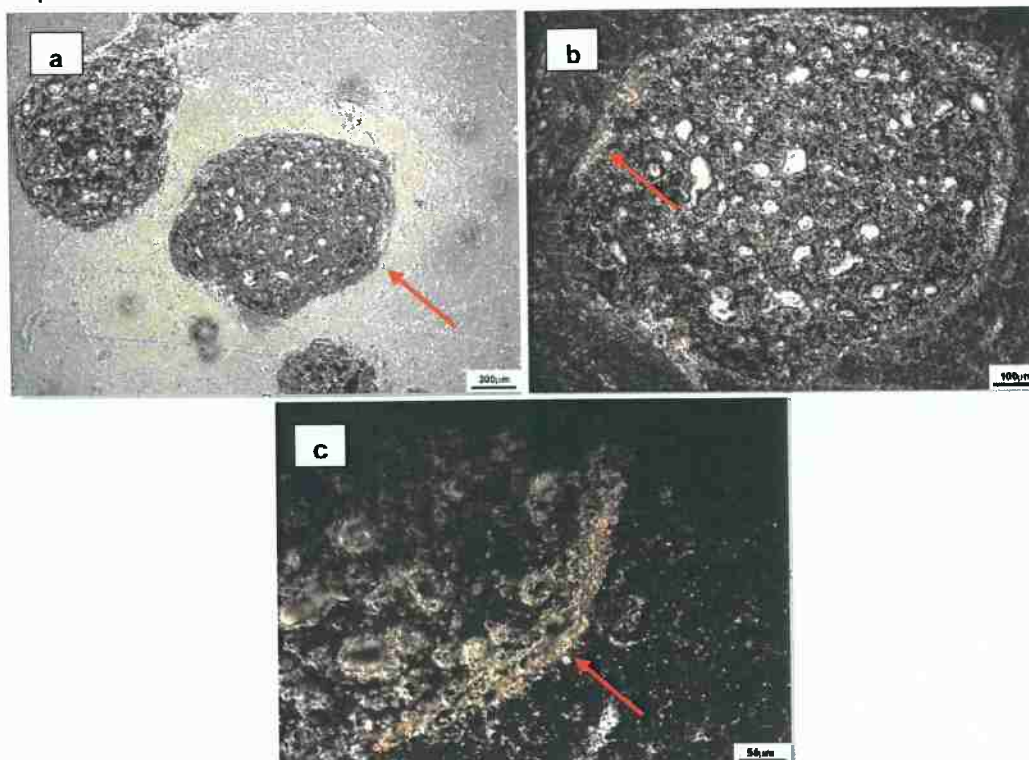


Fonte: Da autora (2018).

A microscopia óptica da amostra do propante revestido com resina poliéster e 1% óxido de ferro microestruturado está na Figura 28. Observa-se que a região do recobrimento está inteira e uniforme.

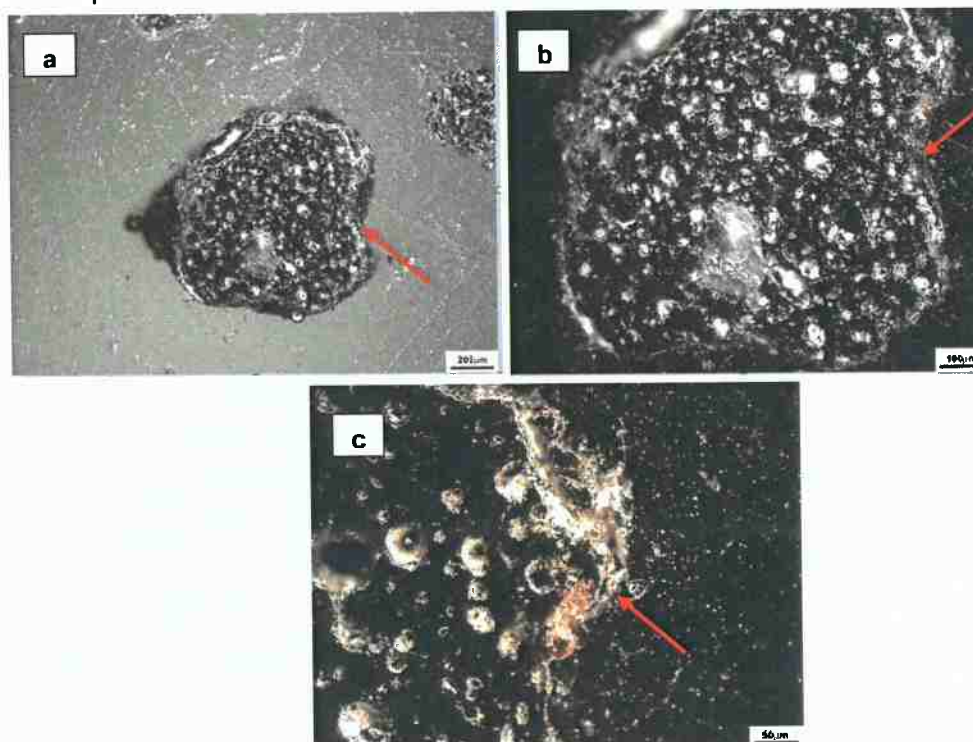
Também, está evidente o recobrimento inteiro, uniforme e homogêneo na região analisada da Figura 29 (amostra do propante revestido com resina epóxi e 5% de óxido de ferro microestruturado).

Figura 28. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento com resina poliéster e 1% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

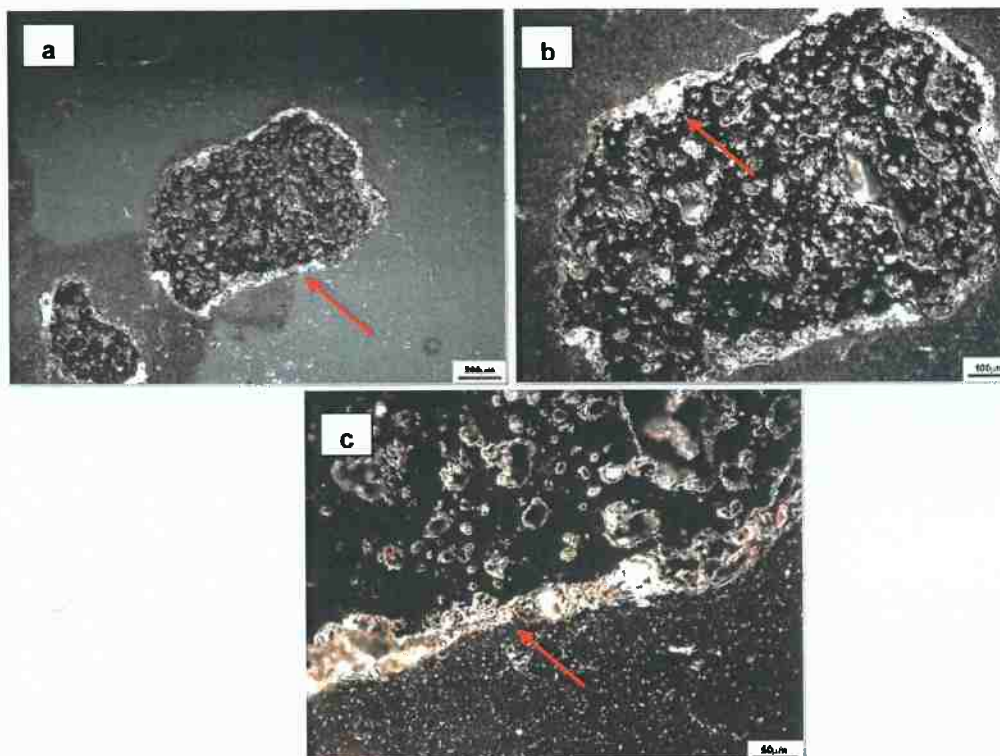
Figura 29. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 5% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

O recobrimento do propante revestido com resina poliéster e 5% de óxido de ferro microestruturado está com contorno mais claro indicando a maior concentração de resina naquela região. Da mesma maneira, nota-se que o recobrimento foi uniforme e inteiro, Figura 30.

Figura 30. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 5% óxido de ferro micro. Aumentos de: (a) 50x; (b) 100x; (c) 200x.

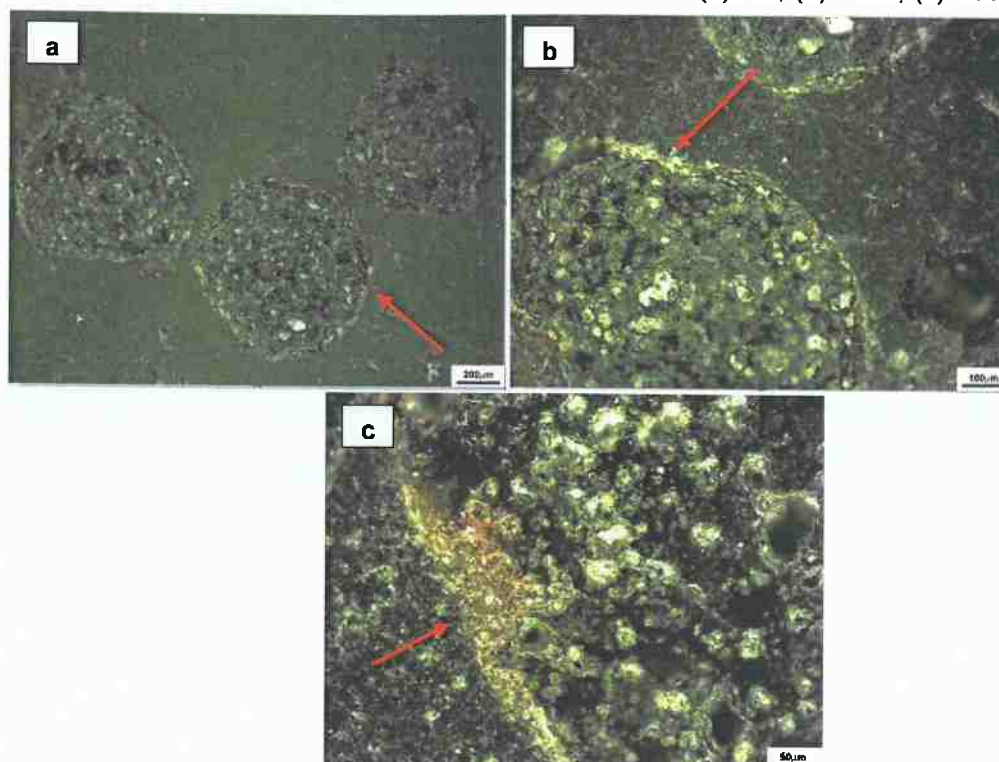


Fonte: Da autora (2018).

É possível ver o recobrimento uniforme e inteiro nos resultados obtidos da microscopia óptica do propante revestido com resina epóxi e 0,1% de óxido de ferro nanoestruturado, Figura 31.

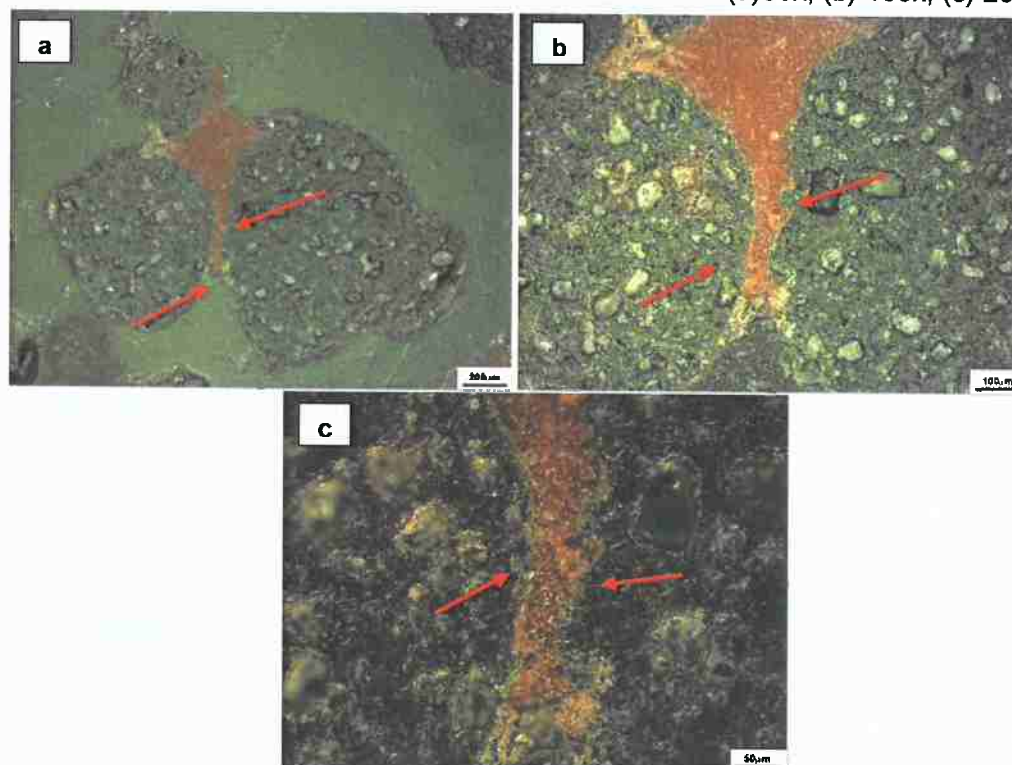
A microscopia óptica do propante revestido com resina poliéster e 0,1% de óxido de ferro nanoestruturado está na Figura 32. Nessa figura, observa-se que o recobrimento foi uniforme e inteiro. Além do mais, o óxido de ferro nanoestruturado espalhou-se pela amostra onde estava embutida (cor alaranjada) devido ao lixamento.

Figura 31. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 0,1% óxido de ferro nano. Aumentos de: (a)50x, (b) 100x, (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

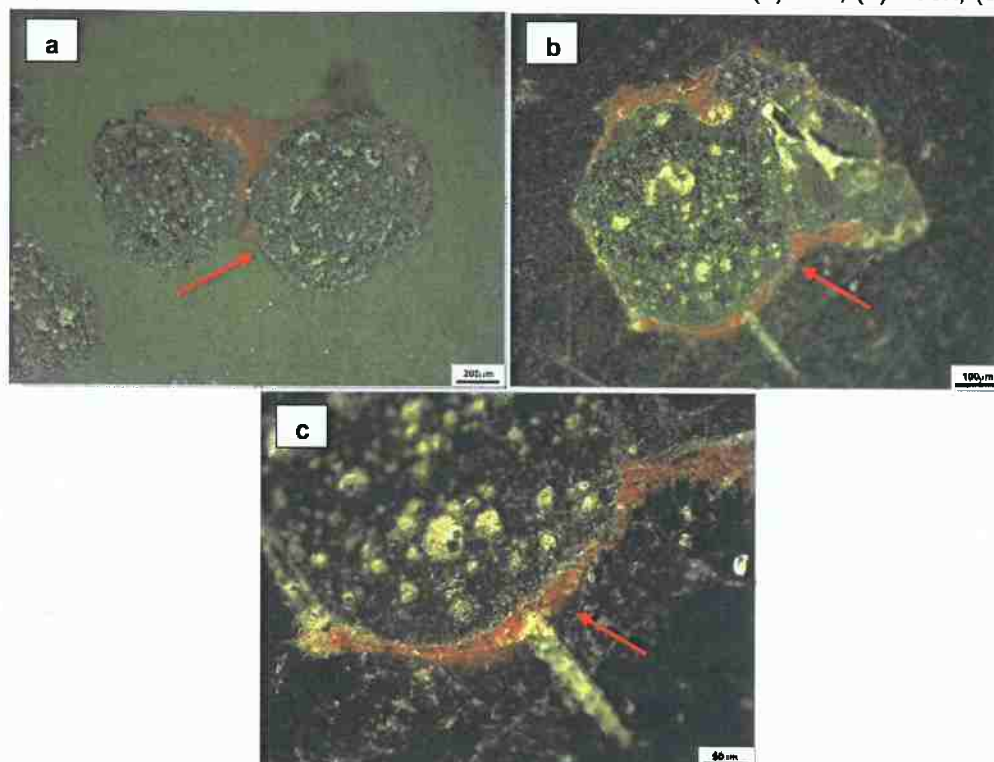
Figura 32. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 0,1% óxido de ferro nano. Aumentos de: (a)50x, (b) 100x, (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

Assim como na Figura 32, a Figura 33 (propante revestido com resina epóxi e 1% de óxido de ferro nanoestruturado) é mais perceptível a cor alaranjada do óxido de ferro nanoestruturado desde a microscopia com aumento de 50x. Mais uma vez, o recobrimento foi uniforme inteiro e homogêneo no propante.

Figura 33. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina epóxi e 1% óxido de ferro nanoestruturado. Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.

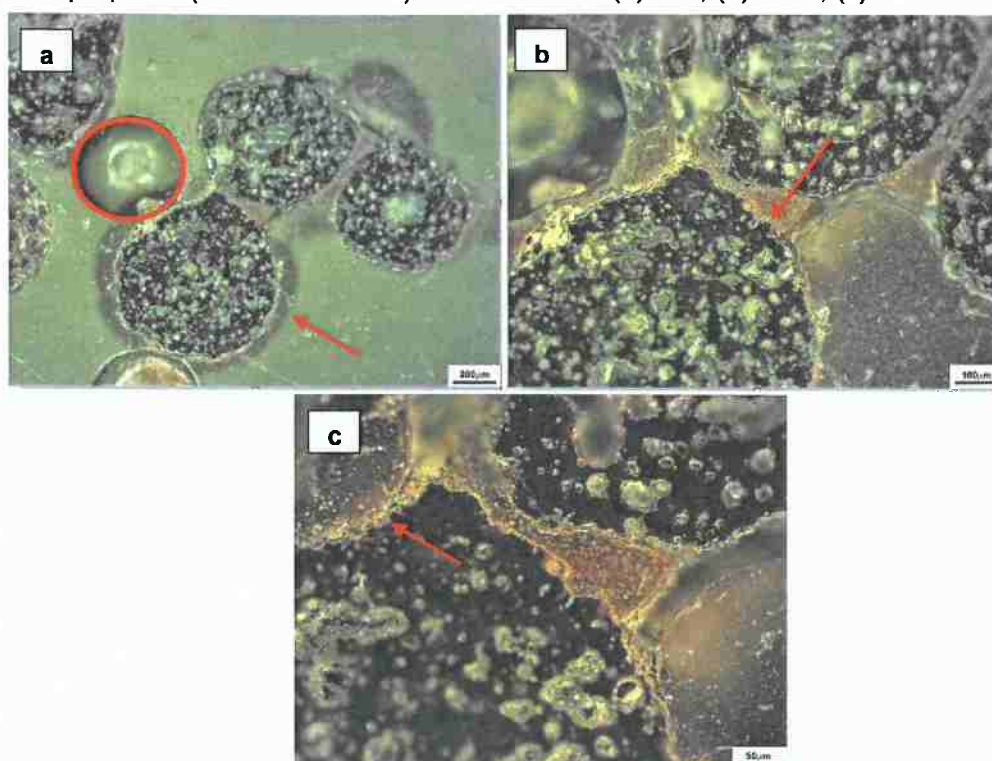


Fonte: Da autora (2018).

No recobrimento do propante com resina poliéster e 1% de óxido de ferro nanoestruturado, Figura 34, percebe-se a presença do óxido que espalhou de dois propantes. A presença de um vazio (indicado na imagem por um círculo vermelho) significando que ali havia um propante, provavelmente, esse propante “saltou” (saiu da amostra) durante o lixamento. De mais a mais, o recobrimento foi uniforme e inteiro.

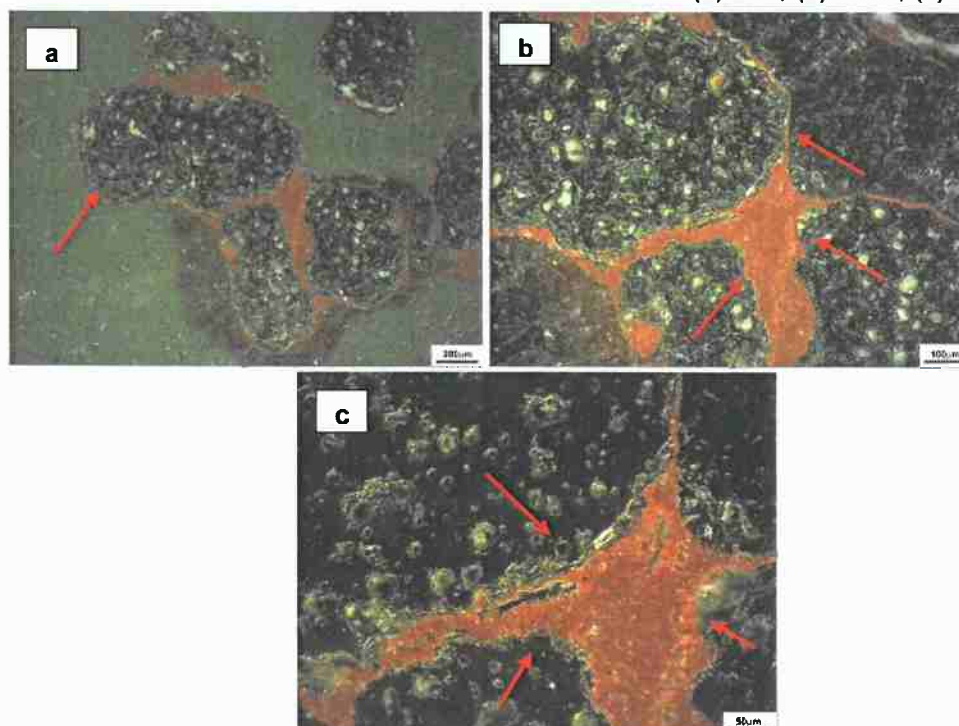
A Figura 35 corresponde à microscopia do propante revestido com resina epóxi e 5% de óxido de ferro nanoestruturado. Repara-se que o recobrimento foi uniforme, inteiro e homogêneo. Tal e qual acontece nas outras amostras com o óxido de ferro nanoestruturado, nessa microscopia também houve a junção do óxido de ferro espalhados de mais de um propante.

Figura 34. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 1% óxido de ferro nanoestruturado. Também destaca-se o vazio de um propante (círculo vermelho). Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

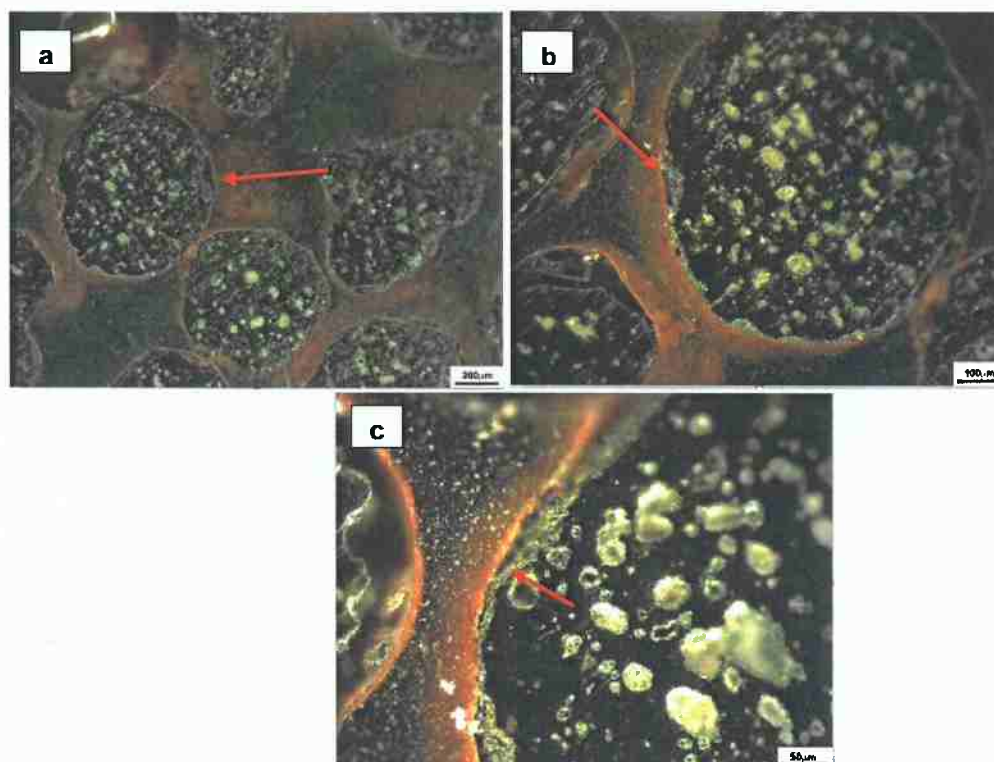
Figura 35. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento com resina epóxi e 5% óxido de ferro nanoestruturado. Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.



Fonte: Da autora (2018).

Na Figura 36, o contorno do recobrimento com resina poliéster e 5% óxido de ferro nanoestruturado é o mais notório. Ainda, o recobrimento foi uniforme, inteiro e homogêneo.

Figura 36. Microscopia óptica do propante destacando a parte do recobrimento (setas) com resina poliéster e 5% óxido de ferro nanoestruturado. Aumentos de: (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x.



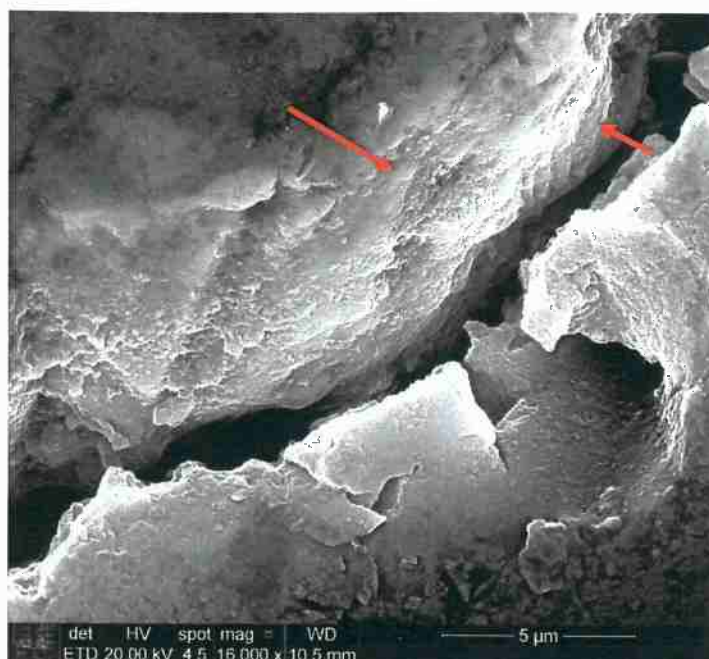
Fonte: Da autora (2018).

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Escolheu-se as amostras com teor de 5% de óxido de ferro (tanto óxido de ferro microestruturado quanto óxido de ferro nanoestruturado) para fazer a caracterização morfológica e elemental. A razão da escolha das duas amostras é verificar a região do recobrimento visível no MEV e qual é a composição elemental da região.

Ao analisar a morfologia superficial do propante recoberto com resina epóxi e 5% de óxido de ferro microestruturado, originou-se a dúvida se a região mais clara é a região do recobrimento, Figura 37.

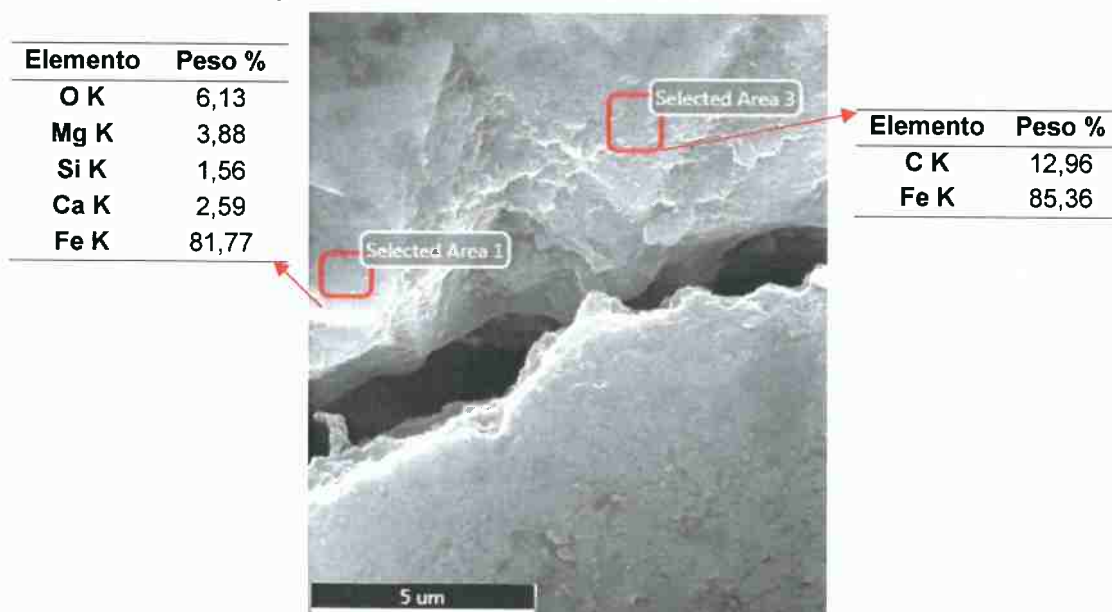
Figura 37. Morfologia superficial do propante 3K recoberto com 5% de óxido de ferro microestruturado e resina epóxi – magnificação de 16.000x e detector de elétrons secundários.



Fonte: Da autora com imagem gerada pelo MEV-EDS (2018).

Então, investigou-se duas áreas da região através do EDS. A caracterização elemental resultou em uma região rica em ferro em ambas das áreas investigadas, a média das duas áreas é de 83,565%. A caracterização elemental está Figura 38.

Figura 38. Imagem das áreas claras caracterizada por EDS– Propante recoberto com resina epóxi 5% de óxido de ferro microestruturado.



Fonte: Da autora com imagem gerada por MEV- EDS (2018).

A Figura 39 mostra a morfologia do propante revestido com resina epóxi e 5% de óxido de ferro nanoestruturado. Constata-se a presença de ferro (32,42%) na caracterização elemental, Figura 40. A quantidade de carbono deve-se ao fato, da área analisada é onde o revestimento está espalhado sobre a amostra embutida.

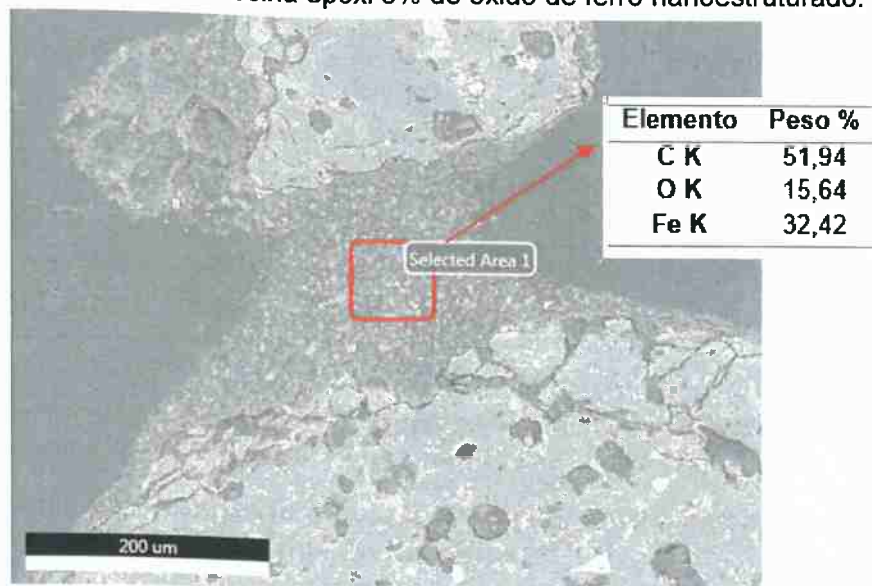
O revestimento não está tão marcante nos propantes revestidos com óxido de ferro nanoestruturado. As razões possíveis são: o lixamento não foi o suficiente para revelar os grãos ou o lixamento deteriorou os propantes embutidos na amostra.

Figura 39. Morfologia superficial do propante 3K recoberto com 5% de óxido de ferro nanoestruturado e resina epóxi obtida pelo MEV – magnificação 500x e detector de elétrons retro-espalhados.



Fonte: A autora com imagem gerada por MEV- EDS (2018).

Figura 40. Imagem da área avaliada pelo EDS e a composição de cada elemento presente – Propante recoberto com resina epóxi 5% de óxido de ferro nanoestruturado.



Fonte: Da autora com imagem gerada por MEV- EDS (2018).

4.4 Massa da atração magnética entre propante e ímã

As primeiras medidas da balança de magnetismo apresentadas são do propante sem revestimento, Tabela 3. A fim de, confrontar se o revestimento magnético é necessário.

Tabela 3. Massas de atração magnética entre propante e ímã nas alturas 15, 10 e 5cm.

Altura (cm)	Propante		
	15cm	10 cm	5cm
Massa (g)	0,0082	0,0189	0,1974
	0,0086	0,0201	0,1994
	0,0083	0,0194	0,2024
	0,0078	0,0205	0,1970
	0,0077	0,0209	0,1990
Média	0,0081	0,0200	0,1990
Desvio Padrão	0,0004	0,0008	0,0021

Fonte: Da autora (2018).

Os dados do propante recoberto com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado estão na Tabela 4. E o Gráfico 3 corresponde as médias de cada teor do óxido de ferro nano em função da altura.

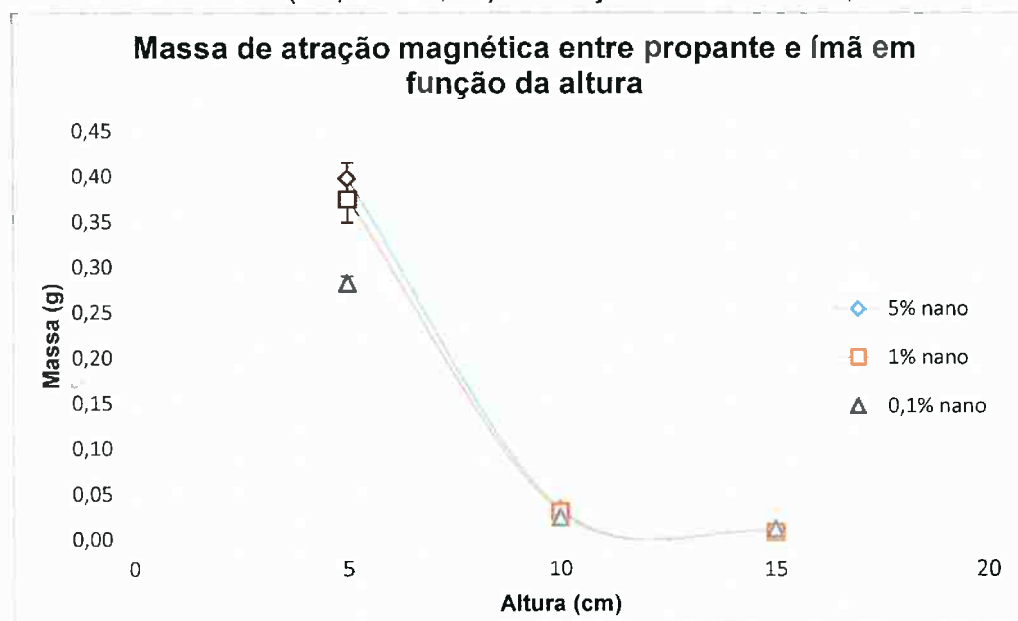
O propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado tem melhor revestimento quando o teor do óxido de ferro é de 5% da massa do propante.

Tabela 4. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado.

	Resina Epóxi								
	5% óxido de ferro nano			1% óxido ferro nano			0,1% óxido de ferro nano		
Altura	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm
Massa (g)	0,0072	0,0337	0,4102	0,0075	0,0275	0,3866	0,0100	0,0204	0,2776
	0,0070	0,0341	0,4103	0,0076	0,0321	0,3580	0,0082	0,0259	0,2738
	0,0072	0,0338	0,3738	0,0081	0,0307	0,3584	0,0112	0,0248	0,2888
	0,0069	0,0320	0,3888	0,0070	0,0307	0,3602	0,0148	0,0228	0,2878
	0,0070	0,0345	0,4126	0,0070	0,0312	0,4166	0,0099	0,0250	0,2889
Média	0,0071	0,0336	0,3991	0,0074	0,0304	0,3760	0,0108	0,0238	0,2834
Desvio Padrão	0,0001	0,0010	0,0172	0,0005	0,0017	0,0257	0,0025	0,0022	0,0072

Fonte: Da autora (2018).

Gráfico 3. Gráfico da média das massas do propante recoberto com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 5cm, 10cm e 15cm.



Fonte: Da autora (2018).

O melhor recobrimento magnético para o propante revestido com resina poliéster e óxido de ferro nanoestruturado é quando o teor do óxido de ferro está em 5% da massa do propante, como pode ser visto na Tabela 5.

A partir da Tabela 5, plotou-se o Gráfico 4 da média das massas de atração magnética. Comparando o Gráfico 3 com o Gráfico 4, nota-se que os valores da massa de atração entre os diferentes teores de óxido de ferro estão mais próximos no Gráfico 3.

Tabela 5. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro nanoestruturado.

Resina Poliéster									
Altura	5% óxido de ferro nano			1% óxido ferro nano			0,1% óxido de ferro nano		
	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm
Massa (g)	0,0124	0,0361	0,1040	0,0105	0,0221	0,2015	0,0133	0,0187	0,1410
	0,0127	0,0310	0,3013	0,0103	0,0195	0,2019	0,0124	0,0219	0,1547
	0,0122	0,0364	0,2773	0,0098	0,0210	0,2054	0,0138	0,0234	0,1511
	0,0116	0,0357	0,2811	0,0105	0,0203	0,2015	0,0133	0,0151	0,1794
Média	0,0133	0,0366	0,2875	0,0106	0,0209	0,2021	0,0139	0,0174	0,1595
	0,0124	0,0352	0,2502	0,0103	0,0208	0,2025	0,0133	0,0193	0,1571
Desvio Padrão	0,0006	0,0024	0,0823	0,0003	0,0010	0,0017	0,0006	0,0034	0,0142

Fonte: Da autora (2018).

Gráfico 4. Gráfico da média das massas do propante recoberto com resina poliéster e óxido de ferro nanoestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 5cm, 10cm e 15cm.



Fonte: Da autora (2018).

Em longa distâncias, o propante recoberto com ambas resinas apontam menor massa, logo, menor o magnetismo. Portanto, satisfazendo a condição que o magnetismo varia com a altura.

Dos dados da Tabela 6 plotou-se o Gráfico 5, que representam as medidas de massa (em gramas) de atração entre propante (revestido com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado) e ímã.

Dentre os valores da Tabela 6, o propante com melhor recobrimento magnético (maior massa de atração com ímã) é o propante revestido com resina epóxi e 5% de óxido de ferro microestruturado.

Tabela 6. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado.

Resina Epóxi									
Altura	5% óxido de ferro micro			1% óxido ferro micro			0,1% óxido de ferro micro		
	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm
Massa (g)	0,0098	0,0346	0,4033	0,0133	0,0281	0,3520	0,0125	0,0238	0,3652
	0,0122	0,0481	0,3989	0,0120	0,0269	0,3765	0,0142	0,0240	0,3646
	0,0105	0,0444	0,4020	0,0128	0,0307	0,3800	0,0139	0,0294	0,3700
	0,0116	0,0452	0,4015	0,0124	0,0295	0,3795	0,0145	0,0211	0,3616
	0,0114	0,0459	0,4027	0,0126	0,0310	0,3802	0,0133	0,0199	0,3644
Média	0,0111	0,0436	0,4017	0,0126	0,0292	0,3736	0,0137	0,0236	0,3652
Desvio Padrão	0,0009	0,0052	0,0017	0,0005	0,0017	0,0122	0,0008	0,0037	0,0030

Fonte: Da autora (2018).

Gráfico 5. Gráfico da medida das massas medidas do propante recoberto com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 15cm, 10cm e 5cm.



Fonte: Da autora (2018).

As massas medidas de atração magnética entre ímã e propante revestido com resina poliéster e óxido de ferro microestruturado estão na Tabela 7. Fundamentado dos dados da tabela, o melhor recobrimento magnético para resina poliéster é em conjunto com de 5% de óxido de ferro microestruturado.

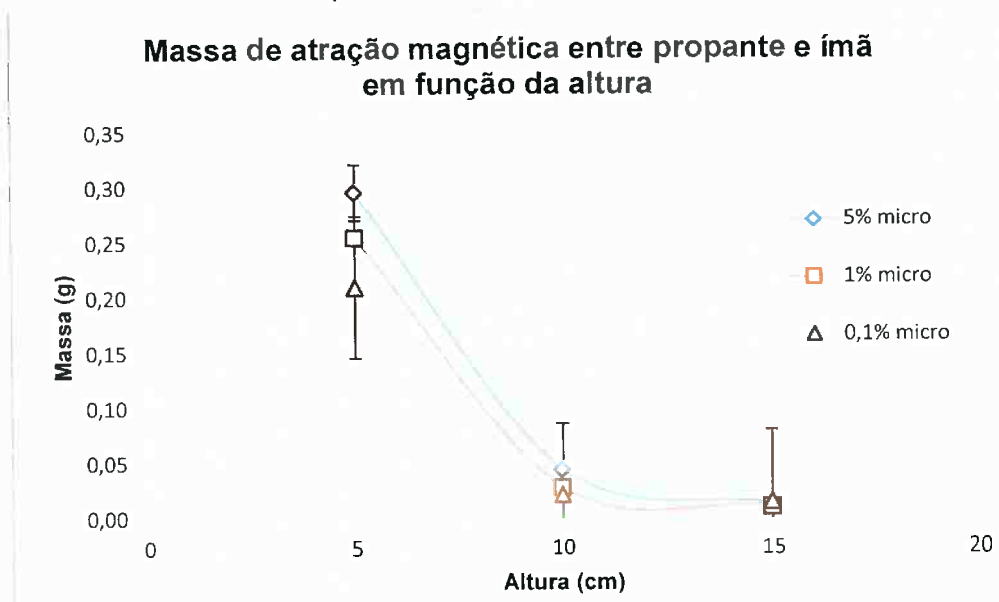
Plotou-se o Gráfico 6 com as médias das massas de atração magnética entre propante e ímã em função das alturas.

Tabela 7. Massa de atração magnética entre o propante revestido com resina poliéster e óxido de ferro microestruturado.

	Resina Poliéster								
	5% óxido de ferro micro			1% óxido ferro micro			0,1% óxido de ferro micro		
Altura	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm	15cm	10cm	5cm
Massa (g)	0,0126	0,0400	0,2895	0,0105	0,0300	0,2464	0,0151	0,0218	0,1696
	0,0130	0,0473	0,2659	0,0098	0,0287	0,2800	0,0147	0,0213	0,2282
	0,0129	0,0476	0,3011	0,0103	0,0271	0,2503	0,0146	0,0215	0,2163
	0,0123	0,0452	0,3346	0,0105	0,0288	0,2475	0,0146	0,0222	0,2184
Média	0,0122	0,0433	0,2880	0,0106	0,0275	0,2492	0,0156	0,0210	0,2197
	0,0126	0,0447	0,2958	0,0103	0,0284	0,2547	0,0149	0,0216	0,2104
Desvio Padrão	0,0004	0,0031	0,0251	0,0003	0,0012	0,0142	0,0004	0,0004	0,0233

Fonte: Da autora (2018).

Gráfico 6. Gráfico da medida das massas medidas do propante recoberto com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado (5%, 1% e 0,1%) em função das alturas 15cm, 10cm e 5cm.



Fonte: Da autora (2018).

Estudando os dados expostos, o propante revestido com resina epóxi e óxido de ferro microestruturado apresentou maior média em massa ao contrapor com o propante revestido com esse mesmo óxido e resina poliéster. A diferença entre os valores dos teores de óxido de ferro está mais evidente na resina poliéster.

Comparando os recobrimentos, os resultados de melhor recobrimento magnético para cada teor de óxido de ferro foram:

- O propante revestido com resina epóxi e 5% (em relação a massa do propante) de massa de óxido de ferro microestruturado;

- Para o teor de 1%, o máximo valor é o conjunto com a resina epóxi e ferro nanoestruturado. Destaca-se que, os propantes estavam mais aglomerados quando operaram-se as medidas;
- O recobrimento com resina epóxi e 0,1% óxido de ferro microestruturado.

Ressalva-se que o óxido de ferro microestruturado compõe em sua maioria fase magnetita e alguns resíduos não magnéticos. Como também, o óxido de ferro nanoestruturado em sua composição estão as fases hematita (não muito magnética) e magnetita. Portanto, essas fases podem ter influenciado nos resultados finais.

Em geral, nota-se que todos os propantes (recobertos e sem recobrimento) seguiram a base que o magnetismo é inversamente proporcional à altura. As divergências encontradas estão, quando 15cm de distância, os valores da massa são mais altos com o menor teor do óxido de ferro nas duas resinas. As possibilidades, para tal fato ocorrer, são erros de medição e/ou erros durante o recobrimento dos propantes. Até mesmo alguma condição não considerada ou estudada.

5 CONCLUSÕES

Com as experiências e resultados apresentados nesse trabalho, conclui-se:

Diante dos resultados do aspecto visual, a relação de massa entre propante e resina depende da granulometria (área superficial). Quanto menor o propante, maior a quantidade de massa do propante em relação ao conjunto resina e catalisador. Mostrou-se boa a proporção de 9 propante para 1 de resina. Ainda assim, houve pequenas aglomerações, então, recomenda-se aumentar essa relação.

De acordo com os resultados do microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, os propantes estão mais visíveis com recobrimento adicionando óxido de ferro microestruturado. Diferentemente, os propantes com recobrimento de óxido de ferro nanoestruturado não estavam revelados. Para tal fato ocorrer possivelmente: não houve lixamento suficiente ou lixou-se ao ponto de degradar a amostra onde o propante estava embutido.

Ainda dos resultados do MEV, surgiu a dúvida se uma área mais clara era a região do recobrimento. Ao fazer o EDS comprovou que a região era do recobrimento por causa do alto teor de ferro em duas áreas na região analisada. Ambos os propantes analisados contêm áreas ricas em ferro nas regiões do recobrimento, logo, a distribuição do ferro (micro e nano) foi uniforme nas resinas.

E em todas medidas de susceptibilidades magnéticas mostrou-se coerente, o magnetismo é inversamente proporcional à distância. Exceto nos casos de 15cm de altura, a maior massa está em menor porcentagem mássica de óxido. Visto que, pode ter ocorrido erros de medição, erros durante o recobrimento dos propantes ou algum efeito não estudado/considerado.

O propante recoberto com resina epóxi e 5% em massa (em relação a massa do propante) de óxido de ferro microestruturado possui o valor superior de atração magnética dentro de todas as outras amostras. E para recobrimento com óxido de ferro nanoestruturado é a mesma porcentagem em massa, 5%, e resina epóxi.

Comparando o comportamento das resinas, em relação a absorção do óxido de ferro, a resina epóxi mostrou-se com melhor recobrimento magnético com ambos óxidos de ferro. Conjuntamente, extrai-se da literatura que a resina epóxi é a resina

mais utilizada e com melhores propriedades físicas. Em todo caso, o revestimento com qualquer porcentagem e tipo de óxido de ferro é mais vantajoso magnético que o propante sem revestimento.

Para trabalhos futuros:

- Estudar a incoerência obtida com 15cm de altura;
- Realizar os experimentos de magnetismo com equipamentos específicos;
- Haver simulação do ambiente do reservatório para observar se o revestimento resiste.

6 BIBLIOGRAFIA⁴

1 COLOMBO, F. A energia no mundo. **Geografando**, 2013 Junho 13. Disponível em: <<http://f1colombo-geografando.blogspot.com/2013/06/8a-energia-no-mundo.html>>. Acesso em: 25 Setembro 2018.

2 SALES, M. V. A questão energética na atualidade. **Educação - globo**. Disponível em: <<http://educacao.globo.com/artigo/questao-energetica-na-atualidade.html>>. Acesso em: 25 Setembro 2018.

3 FONTES de energia. **Empresa de pesquisa energética**. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/fontes-de-energia>>. Acesso em: 25 Setembro 2018.

4 PAREJO, L. C. Carvão mineral: A fonte energética mais utilizada depois do petróleo. **Uol educação**, 29 Abril 2006. Disponível em: <<https://educacao.uol.com.br/disciplinas/geografia/carvao-mineral-a-fonte-energetica-mais-utilizada-depois-do-petroleo.htm>>. Acesso em: 25 Setembro 2018.

5 BRANCO, P. M. Gás do xisto. **CPRM - Serviço geológico do Brasil**, 18 Agosto 2014. Disponível em: <<http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Canal-Escola/Gas-do-%22Xisto%22-2618.html>>. Acesso em: 25 Setembro 2018.

6 TAVARES, L. S. **Estado da arte da operação de fraturamento hidráulico**. Universidade Federal Fluminense. Niterói, p. 98. 2010.

7 FRATURAMENTO hidráulico -O metodo. **GEP**, 28 Novembro 2016. Disponível em: <<https://www.gep-se.com/single-post/2016/11/28/Fraturamento-Hidr%C3%A1ulico---O-m%C3%A9todo>>. Acesso em: 26 Setembro 2018.

8 BRAGA, P. F. A. Areia de fraturamento hidráulico: usos, características, mercado e perspectivas. In: _____ **Série Rochas e Minerais Industriais**, 20. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2017. p. 54.

9 KULLMAN, J. **The complicated world of proppant selection**. [S.l.]. 2011.

10 ARAÚJO, J. B. O que é fracking? **Não fracking Brasil**. Disponível em: <<http://naofrackingbrasil.com.br/o-que-e-fracking/>>. Acesso em: 10 Setembro 2018.

11 HANANIA, J.; STENHOUSE, K.; DONEV, J. Proppant. **Energy Education**, 16 Fevereiro 2016. Disponível em: <<https://energyeducation.ca/encyclopedia/Proppant>>. Acesso em: 3 Setembro 2018.

12 PAULIN FILHO, P. Í.; VIEIRA, A. C. M.; FERNANDES, M. D. M. A. **Caracterização de massas atomizadas para uso como propantes**. São Carlos. 2014.

13 WHAT is fracking? **Hydraulic fracturing**. Disponível em: <<http://www.hydraulicfracturing.com/#/?section=energy-and-opportunity>>. Acesso em: 10 Setembro 2018.

⁴ De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

- 14 BRAGA, P. F. A. et al. **Areia de fraturamento: mercado, características e perspectivas**. Poços de Caldas. 2015.
- 15 CACHAY, L. R. S. **Fluxo de partículas de sustentação em poços de petróleo estimulados por fraturamento hidráulico**. Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 132. 2004.
- 16 CAMPOS, V. P. P. D.; SANSONE, E. C.; SILVA, G. F. B. L. E. Hydraulic fracturing proppants. **Cerâmica**, São Paulo, 64, Junho 2018. 219-229. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132018000200219&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 21 Agosto 2018.
- 17 ZAWADZKI, J.; BOGACKI, J. Smart magnetic markers use in hydraulic fracturing. **Chemosphere**, 162, 2016. 23-30. Acesso em: 15 Setembro 2018.
- 18 LIANG, F. et al. A comprehensive review on proppant technologies. **Journal Petroleum**, 2016. 26-39. Acesso em: .
- 19 MALONE, P. These environmentally safe sands are the future of hydraulic fracturing. **Upstreampumping**, 31 Julho 2012. Disponível em: <<https://www.upstreampumping.com/article/well-completion-stimulation/resin-coated-sands>>. Acesso em: 11 Setembro 2018.
- 20 FRAC Sand. **Horiba**. Disponível em: <<http://www.horiba.com/scientific/products/particle-characterization/applications/frac-sand/>>. Acesso em: 21 Outubro 2018.
- 21 CARLSON, C.; HAWKINS, W. Ceramic proppants specialized alternative frac sand. **Feeco**, 2017. Disponível em: <<http://feeco.com/ceramic-proppants-specialized-alternative-frac-sand/>>. Acesso em: 12 Setembro 2018.
- 22 MORAES, F. F. **Comparação de diferentes tipos de propantes visando maximizar o índice de produtividade**. Universidade federal fluminense. Niterói, p. 92. 2016.
- 23 MELLO JUNIOR, C. A. **Estudo sobre os impactos ambientais envolvidos na utilização da técnica de fraturamento hidráulico na exploração do shale gas nos Estados Unidos**. Universidade Federal Fluminense. Niterói, p. 64. 2015.
- 24 ONU pede cautela no uso de fraturamento hidráulico para extrair gás de xisto. **Nações Unidas Brasil**, 30 Maio 2018. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/onu-pede-cautela-no-uso-de-fraturamento-hidraulico-para-extrair-gas-de-xisto/>>. Acesso em: 13 Setembro 2018.
- 25 MORROW, L.; POTTER, D. K.; BARRON, A. R. Detection of magnetic nanoparticles against proppant and shale reservoir rocks. **Journal of Experimental Nanoscience**, 10, n. 13, 2015. 1028-1041. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17458080.2014.951412>>. Acesso em: 21 Agosto 2018.
- 26 EL KNOWLEDGE SERVICE. Energy Essentials- A guide to shale gas. **Energy institue**, 2015. ISSN ISBN 978 0 85293 701 3. Disponível em: <https://knowledge.energyinst.org/__data/assets/pdf_file/0020/124544/Energy-Essentials-Shale-Gas-Guide.pdf>. Acesso em: 19 Setembro 2018.
- 27 Aproveitamento de hidrocarbonetos em reservatórios não convencionais no Brasil. Comitê Temático de Meio Ambiente. Brasília. 2016.
- 28 PIRES, A. O Brasil e o Xisto, n. 524, 22 Novembro 2016. Disponível em: <<https://www.revistaplaneta.com.br/o-brasil-e-o-xisto/>>. Acesso em: 19 Novembro 2018.

29 COSTA, F. N. D. Riscos Ambientais da Produção de Gás de Xisto no Brasil. **Blog do Fernando Nogueira da Costa**, 22 maio 2013. Disponível em: <<https://fernandonogueiracosta.wordpress.com/2013/05/22/riscos-ambientais-da-producao-de-gas-de-xisto-no-brasil/>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

30 HEAGY, L. J.; OLDENBURG, D. W.; CHEN, J. Where does the proppant go? Examining the application of electromagnetic methods for hydraulic fracture characterization. **GeoConvention 2014: FOCUS**, 2014. Disponível em: <https://gif.eos.ubc.ca/sites/default/files/heagly_geoconv14.pdf>. Acesso em: 15 Setembro 2018.

31 ADERIBIGBE, A. A. et al. Detection of propping agents in fractures using magnetic susceptibility measurements enhanced by magnetic nanoparticles. **Society of Petroleum Engineers**, 2014.

32 ADERIBIGBE, A. et al. Application of magnetic nanoparticles mixed with propping agents in enhancing near-wellbore fracture detection. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 141, 2016. 133-143.

33 CALLISTER JR, W. D. Propriedades Magnéticas. In: CALLISTER JR, W. D. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução**. Tradução de S. M. S. Soares. 5a. ed. [S.l.]: LTC, 2000. Cap. 21, p. 460 - 477.

34 PADILHA, A. G. Propriedades magnéticas. In: PADILHA, A. G. **Materiais de engenharia - microestrutura propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997. Cap. 19, p. 317 - 329.

35 SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A. Separação magnética e eletrostática. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5a. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 9.

36 CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides**. 2a. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, 2003. 658 p.

37 D'AGRELLA FILHO, M. S. Minerais magnéticos. **Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - Universidade de São Paulo**. Disponível em: <http://www.iag.usp.br/~eder/minerais_magneticos.pdf>. Acesso em: 19 Setembro 2018.

38 MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de ciências exatas. Belo Horizonte. 2008.

39 ITO, N. M. **Estudo das propriedades físicos-químicas de nanoestruturas de óxido de ferro para aplicações fotocatalíticas**. Universidade federal do ABC. Santo André, p. 56. 2013.

40 MATOS, H. L. S. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb²⁺**. Universidade Federal de Goiás - Instituto de Química. Goiânia, p. 109. 2016.

41 OLIVEIRA, L. G. D. S.; GARG, V.; SANTANA, G. As nanopartículas de óxidos de ferro magnéticos na terapia do câncer. **Scientia Amazonia**, v. 4, p. 70-84, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/295689052_As_nanopartículas_de_óxidos_de_ferro_magneticos_na_terapia_do_cancer>.

42 RESINA epóxi transparente de baixa viscosidade com endurecedor [1.5 kg]. **Redelease**. Disponível em: <<https://www.redelease.com.br/resina-epoxi-transparente-de-baixa-viscosidade-com-endurecedor-1-5-kg.html>>. Acesso em: 16 Novembro 2018.

43 REDELEASE. Resina isoftálica com catalisador [1.030kg]. **Redelease**. Disponível em: <https://www.redelease.com.br/resina-isoftalica-com-catalisador-1-030-kg.html?gclid=Cj0KCQiA28nfBRCDARIsANc5BFDIFDJAVpG_VTiRoDrA9aDelal5tiyhJeYYzSOKuzoe5M6UuvuDQcaAieBEALw_wcB>. Acesso em: 19 Novembro 2018.

44 TABELA de granulometria. **ufjf.br**, 2011. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Granulometria.pdf>>. Acesso em: 19 Novembro 2018.

45 TSCHIPTSCHIN, A. P. LabMicro. **Departamento de engenharia de metalúrgica e materiais**. Disponível em: <<http://www.pmt.usp.br/Labmicro/index.htm>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

46 BEDÊ, F. V. O.; MORGEN, P. Medidas de Suscetibilidade Magnética Molar de Compostos Paramagnéticos, em Solução, com o Sistema de Gouy Otimizado*. **Revista Brasileira de Física**, Brasília, v. 5, n. 3, p. 375-382, 1975. Disponível em: <<http://sbfisica.org.br/bjp/download/v05/v05a31.pdf>>.

47 IHRIG, J. L.; CALDWELL, R. G. Magnetic susceptibility balance. **Journal of chemical education**, Honolulu, Junho 1955.

48 SAUNDERSON, A. A permanent magnet Gouy balance. **Physics Education**, 3, n. 5, 1968. 272.

49 CARNEIRO, A. A. O.; TOUSO, A. T.; BAFFA, O. Avaliação da susceptibilidade magnética usando balança analítica. **Quím. Nova [online]**, 26, n. 6, 2003. 952-956. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000600030&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 13 Novembro 2018.

50 WHAT is a tiltmeter? **wiseGeek**. Disponível em: <www.wisegeek.com/whatisatiltmeter.com>. Acesso em: 16 Setembro 2018.

51 PÉ cubico (ft³ - medida de líquido norte americana, volume). **Convert World**. Disponível em: <www.convertworld.com/pt/volume/pe-cubico.html>. Acesso em: 17 Setembro 2018.

o