

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS  
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

**MARCOS ANTONIO DOS REIS**

**AVALIAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ NO DESENVOLVIMENTO DE  
PROPANTE CERÂMICO SINTÉTICO À BASE DE BAUXITA DE ALTO TEOR DE  
SÍLICA**

**Poços de Caldas/MG**

**2022**

**MARCOS ANTONIO DOS REIS**

**AVALIAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ NO DESENVOLVIMENTO DE  
PROPANTE CERÂMICO SINTÉTICO À BASE DE BAUXITA COM ALTO TEOR DE  
SÍLICA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de  
Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de  
concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.  
Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Carolina Del Roveri  
Coorientador: Dr. Vitor Polezi Pesce de Campos

**Poços de Caldas/MG**

**2022**

***Este trabalho está em processo de pedido de patente e não está autorizado (Lei nº 9610/98) a sua publicação, cópia, divulgação, virtual ou física, em nenhum meio de compartilhamento como websites, CDs, pendrives, cópias, scan, fotografias, em outros computadores e/ou qualquer outro tipo de dispositivo que possa armazenar ou compartilhar dados ou que possa gerar ou compartilhar fotos ou impressões.***

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

dos Reis, Marcos Antonio.

AVALIAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ COMO ADITIVO NO DESENVOLVIMENTO DE PROPANTE CERÂMICO SINTÉTICO À BASE DE BAUXITA COM ALTO TEOR DE SÍLICA / Marcos Antonio dos Reis. - Poços de Caldas, MG, 2022.

73 f. : il. -

Orientador(a): Carolina Del Roveri.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Bauxita . 2. Fraturamento Hidráulico. 3. Propantes . 4. Cinza de Casca de Arroz. I. Roveri, Carolina Del, orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

**MARCOS ANTONIO DOS REIS**

**AVALIAÇÃO DA CINZA DE CASCA DE ARROZ NO DESENVOLVIMENTO DE PROPANTE CERÂMICO SINTÉTICO À BASE DE BAUXITA DE ALTO TEOR DE SÍLICA**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em: 29 de junho de 2022.

Profa. Dra. Carolina Del Roveri  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Catia Fredericci  
Instituição: Instituto de Pesquisas Tecnológicas

Prof. Dr. Matheus Fernando Ancelmi  
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Carolina Del Roveri, Professor do Magistério Superior**, em 29/06/2022, às 11:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Matheus Fernando Ancelmi, Professor do Magistério Superior**, em 29/06/2022, às 11:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Catia Fredericci, Usuário Externo**, em 29/06/2022, às 14:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0745345** e o código CRC **909D4EDB**.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por ter me sustentado diante as dificuldades.

À minha esposa Vanderli, aos meus filhos Yngrid e Marcos Eduardo, que sempre estiveram ao meu lado incentivando a seguir caminhando em busca dos objetivos traçados.

Ao meu pai Sr. Jonas (in memoriam) minha mãe Sr.<sup>a</sup> Isabel que foram meus primeiros mestres, sempre estiveram ao meu lado, me ensinaram o sentido da vida e o que o que realmente é importante ser valorizado.

A orientadora, Professora Doutora Carolina Del Roveri pelo acompanhamento e orientação durante esta jornada.

Ao coorientador, Doutor Vitor Polezi Pesce de Campos pelas orientações, atenção e amizade.

A Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade de cursar a Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pelos professores e recursos fornecidos.

Ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura para realização das análises.

A Mineração Curimbaba pelo fornecimento das amostras de bauxita, por ter disponibilizado os laboratórios de pesquisa e desenvolvimento e laboratório de análises físico/ químicas.

A empresa Pilleco Nobre pelo fornecimento da amostra da cinza de casca de arroz.

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001”.

“O dinheiro faz homens ricos, o conhecimento faz homens sábios e a humildade faz grandes homens” (Mahatma Gandhi)

## RESUMO

Uma das técnicas utilizadas na exploração de hidrocarbonetos de reservatórios não convencionais é o fraturamento hidráulico. No fraturamento hidráulico é utilizado um fluido composto por água, produtos químicos e propante. O propante é um material cerâmico utilizado como agente de sustentação e de acordo com a densidade e pode ser classificado em três diferentes classes: alta densidade, densidade intermediária e baixa densidade; entre as principais propriedades do propante estão a resistência ao esmagamento, densidade absoluta e densidade aparente. Entre as matérias-primas utilizadas para produção de propante cerâmico sintético a bauxita apresenta-se como uma das principais alternativas. É estimada a disponibilidade, no planalto de Poços de Caldas, de aproximadamente 7 milhões de toneladas de bauxita apresentando em sua composição química teores de aproximadamente 52,0 % de óxido de alumínio, 36,0 % de sílica e 8,0 % de óxido de ferro. Testes preliminares realizados mostraram que, utilizando somente a bauxita com teor de sílica em torno de 36,0 % para produção de propante da classe baixa densidade, obtém-se produto final aprovado na especificação de resistência ao esmagamento com valores abaixo de 10,0 % de finos a uma pressão de 10.000 psi ao esmagamento, mas reprovado na especificação de densidade absoluta apresentando valores acima de 2,92 g/cm<sup>3</sup>, limite máximo permitido. Tendo a necessidade de redução das densidades do propante produzido utilizando a bauxita pura, foram pesquisadas fontes alternativas para colaborar nas reduções nas densidades. Por apresentar em sua composição química teor de sílica acima de 90,0 %, material que apresenta baixa densidade, e por ser um resíduo de fonte renovável, a cinza de casca de arroz apresentou-se como alternativa de aditivo. A amostra de cinzas de casca de arroz foi recebida moída e a amostra de bauxita foi recebida “*in natura*” passando pelas etapas de tratamento térmico, britagem e moagem. Foram adicionados à bauxita percentuais de 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0 % de cinzas de casca de arroz e feitas as caracterizações por análises química, mineralógica e térmica. Em sua composição, a bauxita, apresentou óxido de alumínio de 52,7 %, sílica 36,7 % e óxido de ferro de 8,66 %; outros óxidos apresentaram percentuais menores que 1,0 %. A CCA apresentou sílica em torno de 96,0 %. Antes da mistura com a cinzas de casca de arroz a bauxita passou por 2 tratamentos térmicos diferentes; 110 °C por 12 horas ou 500 °C por 1 hora. Após a mistura da

bauxita com a cinza de casca de arroz, foram realizadas as etapas de granulação, secagem, classificação (peneiras # 18/30), e sinterização em temperaturas de 1480 °C, 1510 °C e 1530 °C, sendo classificadas após sinterização em peneiras # 30/50 para realização dos ensaios de densidades “*bulk*”, absoluta e aparente, e resistência ao esmagamento a 10.000 psi conforme as normas API RP 19C e ISO 13503-2. A amostra com a adição de 2,5 % de CCA e sinterização a 1510 °C e a amostra com a adição de 5 % de CCA e sinterização a 1540 °C atenderam as especificações de densidade absoluta e resistência ao esmagamento.

**Palavras-chave:** bauxita; fraturamento hidráulico; propantes; cinza de casca de arroz.

## ABSTRACT

One of the techniques used in the exploration of unconventional reservoirs is structurally hydraulic hydrocarbon. Hydraulic fracturing uses a fluid composed of water, chemicals and proppant. The proppant is a support of a ceramic material and according to the density and can be defined in different classes: high density, three densities and low density classes; Among the main properties of proppant are crushing strength, absolute and apparent density. Among the raw materials used for the production of synthetic ceramic proppant, bauxite presents itself as one of the main alternatives. It is estimated an availability, in the Poços de Caldas plateau, of approximately 7 million contents of bauxite, presenting in its chemical composition approximately 52.0 % aluminum oxide, 36.0 % silica and 8.0 % iron oxide. Preliminary tests carried out at manufacturing values below production with low silica content of 36.0 % with low density silica content, the final product approved in the crushing resistance specification is obtained with 10% low pressure content of 10,000 psi at crushing, but failed in the absolute density specification presenting values above 2.92 g/cm<sup>3</sup>, maximum allowed limit. Having reduced the need to use proppant produced from bauxite alternative sources to pure density, densities were used. Because it has silica in its chemical composition above 90%, a material that has low density, and because it has a residue content from a renewable source, a rice ash presented as an alternative additive. The gray rice husk sample passing through was received ground and the receiving sample was received "in natura" through the heat treatment, delivery and milling stages. Percentages of 2.5 %, 5.0 %, 7.5 % and 10 % of rice husk ash were added to bauxite and made as characterizations by chemical, mineralogical and thermal comparison. In its composition, bauxite has aluminum oxide of 52.70 %, silica 36.70 % and iron oxide of 8.66 %; other oxides presented percentages lower than 1.0 %. The CCA presented silica around 96.0 %. As. Before mixing with rice husk ash, bauxite underwent 2 different heat treatments; 110 °C for 12 hours or 500 °C for 1 hour. After mixing the bauxite with rice husk ash, granulation, drying and classification steps were carried out (sieve # 18/30), and sintering at temperatures of 1480 °C, 1510 °C and 1530 °C, being classified after sintering in sieves # 30/50 for performing bulk, absolute and apparent density tests and crushing resistance at 10,000 psi according to API RP 19C and ISO 13503-2 standards. The sample with the addition of 2.5 %

CCA and sintering at 1510 °C and the sample with the addition of 5% CCA and sintering at 1540 °C met the specifications of absolute density and crush strength.

**Keywords:** bauxite; hydraulic fracturing; proppants; rice husk ash.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Primeiro fraturamento hidráulico comercial – 17 de março de 1949. ....	22
Figura 2 - Imagem de um campo de extração de hidrocarbonetos por meio da técnica de fraturamento hidráulico, realizado no campo “Marcellus” na Pensilvânia, EUA. ....	22
Figura 3 - Esquema de fraturamento hidráulico e percentuais de materiais que compõem o fluido. ....	23
Figura 4 – Ilustração de um exemplo de fraturamento hidráulico com propante.....	24
Figura 5 - Tipos de propantes naturais e cerâmicos, sem resina e resinados. ....	25
Figura 6 – Imagem de areia branca Ottawa (A), e imagem de areia marrom Brady (B). ....	25
Figura 7 - Imagem de areia revestida com resina antes da aplicação (A) e após condições do processo de fraturamento hidráulico (B). ....	26
Figura 8 - Imagem de propantes cerâmicos. ....	27
Figura 9 – Percentuais de bauxitas utilizadas para diferentes aplicações. ....	29
Figura 10 – Imagem de Casca de Arroz in natura (A), Casca de Arroz Carbonizada (B) e Cinzas de Casca de Arroz Moída (C). ....	32
Figura 11 - Fluxograma de processo de processo e caracterização das amostras...	35
Figura 12 - Moinho de bolas utilizado para moagem da BX. ....	36
Figura 13 - Misturador intensivo Eirich EV02 E. ....	39
Figura 14 - Esquema de explicação do código das amostras, utilizando como exemplo amostra composta de 100% de BXAS, submetida a tratamento térmico durante sua síntese a 110 °C por 12 horas sem adição de CCA. ....	42
Figura 15 - Difratoogramas de raios X da amostra 100BX 110 OCCA e amostra 100BX 500 OCCA, descrição de identificação na Figura 14. ....	43

Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras de BX que durante síntese foram submetidas ao TT a 110 °C e com adição de diferentes teores de CCA.....	44
Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de BX que durante processamento foram submetidas ao TT a 500 °C durante 1 hora e com adição de diferentes teores de CCA. ....	45
Figura 18 – Curvas de DSC e massa da amostra de CCA.....	46
Figura 19 - Curvas de DSC das amostras código 100BX 110 0CCA e 100BX 500 0CCA. ....	47
Figura 20 - Curvas de DSC da amostra código 100BX 110 0CCA e das amostras com adição de CCA em teores de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% em massa.....	48
Figura 21 - Curvas de DSC da amostra código 100BX 500 1 0CCA e das amostras com adição de CCA em teores de 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0% em massa. .	49
Figura 23 - Esquema de explicação de identificação de amostras.....	50
Figura 24 - Micrografias da análise MEV das amostras de BX pura submetidas ao TT a 100 °C e amostras de BX pura submetidas ao TT a 500 °C nas magnificações de 60x (B), 250x (D) e 20000x (F). Ambas amostras foram sinterizadas a 1540 °C durante 1 hora. ....	55
Figura 25 - Micrografias da análise de microscopia eletrônica de varredura de amostras de BX, sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5% e 10%. ....	58
Figura 26 - Micrografias da análise de MEV de 1 grânulo das amostra código 100BX 0CCA e um grânulo da amostra 97,5BX 2,5CCA. As magnificações utilizadas foram de 60x (micrografias A e B), 250x (micrografias C e D) e 20000x (micrografias E e F). ....	60
Figura 27 - Micrografias da análise de MEV de grânulos das amostras 100BX 500 0CCA e 95BX 500 5CCA. As magnificações utilizadas foram de 250 x (micrografias A e B) e 20000 x (micrografias C e D). ....	63
Figura 28 – Análise de EDS da amostra 90BX 500 10CCA. ....	66

- Figura 29 - Espectro de EDS do ponto 1 da amostra código 90BXAS 500 1 10CCA 1480 1 apresentada na Figura 26 e resultado de composição química apresentada na Tabela 15 , linha ponto 1, indicando maior percentual de concentração de óxido de alumínio, presentes também óxido de ferro e óxido de silício.....67
- Figura 30 - Espectro de EDS do ponto 2 da amostra código 90BXAS 500 1 10CCA 1480 1 apresentada na Figura 26 e resultado de composição química apresentada na Tabela 15, linha ponto 2, indicando maior percentual de concentração de óxido de ferro, presentes também óxido de alumínio , óxido de silício e óxido de zircônio. ....67
- Figura 31 - Espectro de EDS do ponto 2 da amostra código 90BXAS 500 1 10CCA 1480 1 apresentada na Figura 26 e resultado de composição química apresentada na Tabela 15 , linha ponto 3, indicando maior percentual de concentração de óxido de ferro, presentes também óxido de alumínio , óxido de silício.....68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações elaboradas para exploração .....	38
Tabela 2 - Resultados composição química das amostras .....	41
Tabela 3 – Resultado de análises de amostras de BX sem adição de CCA submetidas a TT a 110 °C ou 500 °C e sinterizadas em temperaturas de 1480 °C, 1510 °C e 1540 °C.....	51
Tabela 4 - Resultado das análises de amostras de BX sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5, 5, 7,5 e 10% , submetidas ao tratamento térmico de 110 °C ou 500 °C e sinterizadas na temperatura de 1480 °C .....	52
Tabela 5 - Resultado de análises realizadas em amostras de BX sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5, 5, 7,5 e 10%, submetidas ao TT a 100 °C ou 500 °C hora , e sinterizadas na temperatura de 1510 °C por 1 hora .....	53
Tabela 6 - Resultado de análises realizadas em amostras de BX pura e com adição de CCA em percentuais de 2,5, 5, 7,5 e 10 % submetidas durante sua síntese ao TT de 110 °C ou submetida ao TT de 500 °C por 1 hora e sinterizadas em temperatura de 1540 °C.....	54
Tabela 7 – Tabela com resultados das medidas de comprimento e largura realizadas em 3 poros de 2 diferentes grânulos apresentados nas micrografias C e D da Figura 21.....	56
Tabela 8 – Medidas de comp. e larg. de 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 110 OCCA e um grânulo da amostra 100BX 500 OCCA .....	57
Tabela 9 - Medidas realizadas em 3 poros visualizados em 1 grânulo da amostra 100BXAS 500 OCCA , 1 grânulo da amostra 97,5BX 500 2,5CCA e 1 grânulo da amostra 90BXAS 500 10CCA . As medidas apresentadas foram realizadas em poros visualizados nas imagens B, E e H da Figura 24.....	59
Tabela 10 - Medidas realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 500 OCCA, em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 95BX 500 5CCA. As medidas foram apresentadas foram realizadas nas C e I da Figura 24 .....	60

- Tabela 11 - Medidas realizadas em 3 poros de 1 grânulo da amostra 100BX 500 0CCA; em 3 poros de 1 grânulo da amostra 97,5BX 500 2,5CCA. As medidas foram realizadas nas imagens c e d da Figura 25 .....62
- Tabela 12 - Medidas de comp. e larg. realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 1 0CCA; e em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 97,5BX 2,5CCA. As medidas apresentadas foram realizadas em cristais das micrografias E e F da Figura 25.....62
- Tabela 13 - Medidas de comp. e larg. realizadas em 3 poros de 1 grânulo da amostra 100BX 500 0CCA e em 3 poros de 1 grânulo da amostra 95BX 500 5CCA. As medidas foram realizadas em poros observados nos grânulos apresentados nas micrografias a e b da Figura 26 .....64
- Tabela 14 - Medidas de comp. e larg. realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 500 1 0CCA e resultados das medidas de comp. e larg. realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 95BX 500 5CCA. As medidas foram realizadas em cristais observados nas micrografias b e d da Figura 25.....65
- Tabela 15 - Resultados de concentração em massa percentual dos elementos químicos nos 3 pontos conforme Figura 27 .....66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCA	Cinzas de Casca de Arroz
API	“Americam Petroleum Institute”
BX	Bauxita
TONS	Toneladas
CA	Casca de Arroz
DA	Densidade Aparente
DABS	Densidade Absoluta
DB	Densidade Bulk
EUA	Estados Unidos da América
HSP	“High Strength Proppant”
ISO	“International Standard Organization”
ISP	“Intermediate Strength Proppant”
LWP	“Lightweight Proppant”
RE	Resistência ao Esmagamento
RP	“Recommended Pratices”
TT	Tratamento Térmico

## SUMÁRIO

RESUMO .....	7
ABSTRACT .....	9
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	19
3 JUSTIFICATIVAS .....	20
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
4.1 FRATURAMENTO HIDRÁULICO.....	21
4.2 PROPANTE.....	23
4.3 BAUXITA .....	28
4.4 SÍLICA.....	30
4.5 CINZAS DE CASCA DE ARROZ.....	30
4.5.1 Métodos de obtenção.....	33
5 MATERIAIS E MÉTODOS .....	34
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
6.1 ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X .....	41
6.2 ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....	42
6.3 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E GRAVIMETRIA TÉRMICA DIFERENCIAL.....	45
6.4 ANÁLISES CONFORME NORMA API RP 19C E ISO 13503-2.....	49
6.5 RESULTADOS DE ANÁLISE DE MEV .....	54
6.6 ANÁLISES DE EDS.....	65
7 CONCLUSÕES.....	69
REFERÊNCIAS.....	71

## 1. INTRODUÇÃO

Uma das tecnologias mais importantes e duradouras, desenvolvidas para a indústria petrolífera para exploração de poços não convencionais e de baixa permeabilidade foi o fraturamento hidráulico, método que consiste em injetar na formação rochosa, onde se encontra a reserva de petróleo e/ou gás ocasionando uma fratura na rocha, um fluido em alta pressão chamado de fluido de fraturamento, sendo composto por água, propante e aditivos químicos (MOUALLEM *et al.*, 2014). Em 1949 foi realizado o primeiro fraturamento hidráulico utilizando propante natural na formação do fluido hidráulico, posteriormente com a necessidade de utilizar materiais com maior resistência mecânica ao esmagamento foram desenvolvidos os propantes cerâmicos sintéticos (SMITH; MONTGOMERY, 2015).

O termo propante é originário do termo inglês “*proppant*” que traduzido para o português tem o significado de “aquele que suporta”, sendo utilizado também o termo agente de sustentação; tem a função de manter aberta a fratura da rocha aumentando a produtividade do poço (CAMPOS, 2019). Os tipos de propantes utilizados podem ser naturais como areias de sílica, ou sintéticos produzidos a partir de bauxita (BX), caulim e silicato de magnésio, entre outras matérias-primas, e de acordo com a densidade “*bulk*” são classificados em 3 classes, sendo, propante de baixa densidade, densidade intermediária e alta densidade (SMITH; MONTGOMERY, 2015). Normalmente o propante apresenta forma esférica, podendo também apresentar outros formatos como cilíndricos, cubos, prismas entre outros (ALARY; PARIAS, 1978).

O planalto de Poços de Caldas apresenta diferentes perfis de bauxita e entre eles encontra-se BX que apresenta teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) em torno de 36,0 % e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), próximo a 52,0 %, com previsão de reserva em 7.000 milhões de toneladas (tons); sem aplicação tecnológica.

Estudos realizados pela empresa Mineração Curimbaba mostraram que propante produzido a partir de BX com teor de  $\text{SiO}_2$  em torno de 36% apresentou resistência ao esmagamento (RE) que atenderia especificação aceita pelo mercado

consumidor de propante cerâmico, porém com resultado de densidade absoluta (DABS), acima do limite máximo de especificação aceito pelo mercado, sendo necessário utilização de aditivo para redução da DABS. Por ser um resíduo de fonte renovável e levando em consideração sua composição química apresentando teor de  $\text{SiO}_2$  acima de 90 % foi misturada cinza de casca de arroz (CCA) a bauxita para produção de propante cerâmica de baixa densidade.

A amostra da BX foi separada em duas porções; uma parte foi submetida a tratamento térmico (TT) a 110 °C por 12 horas (h) e a outra porção após TT a 110°C foi submetida a TT complementar a 500 °C por 1 h; adicionou-se a CCA em percentuais de 2,5 %, 5 %, 7,5 % e 10 % feita a mistura em misturador Eirich e posteriormente realizadas as etapas de granulação, secagem, classificação (peneiras # 18/30); e sinterização em temperaturas de 1480 °C, 1510 °C e 1540 °C. As amostras sinterizadas que denominaremos propante cerâmico foram classificadas em peneiras # 30/ 50 para avaliação das propriedades. Após realização das análises verificou-se que as amostras de propante cerâmico produzidas a partir de BX que foi submetida a TT a 500 °C, com adição de 2,5 % de CCA sinterizada a 1510 °C por 1 h e a amostra com adição de 5,0 % de CCA sinterizada a 1540 °C por 1 h, atenderam a especificação desejada de RE e DABS.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo do trabalho foi avaliar a possibilidade de produção do propante cerâmico de baixa densidade apresentando valor máximo de DABS de 2,92 g/cm<sup>3</sup> e RE a 10.000 psi com valor máximo de 10 % de geração de finos, utilizando BX do planalto de Poços de Caldas com teor de SiO<sub>2</sub> de aproximadamente 36 %, com adição de CCA.

### 3. JUSTIFICATIVAS

A casca de arroz (CA) é um resíduo gerado constantemente pelas empresas cerealistas sendo um problema ambiental principalmente para o estado do Rio Grande do Sul que responde por 70 % da produção nacional de arroz. Atualmente parte da CA gerada que corresponde a 20,0 % da produção do arroz em grão é utilizada para geração de energia nas próprias indústrias; a CA é carbonizada gerando calor utilizada em secadores do arroz em grão e ao mesmo tempo gera também a CCA, que normalmente apresenta em sua composição química teor de  $\text{SiO}_2$  acima 90 %, sendo um material que apresenta boa refratariedade, propriedade está compatível para utilização na produção de materiais cerâmicos.

O presente trabalho apresenta relevância científica pois preenche um espaço no estudo de aplicação de CCA na formulação de um material cerâmico tendo como base a BX, o que torna este trabalho inovador. A relevância social e relevância na sustentabilidade são consideráveis devido a possibilidade de agregar valor à CCA, resíduo gerado constantemente.

A viabilidade do trabalho baseia-se no acesso às matérias-primas (MP) principalmente a BX, ao conhecimento do processo de fabricação de propantes cerâmicos sintéticos e mercado consumidor; conhecimento das normas e propriedades do produto final. O acesso aliado a possibilidade de agregar valor a um resíduo tornam o trabalho um atrativo para o desenvolvimento de um material sustentável.

## **4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1. FRATURAMENTO HIDRÁULICO**

O fraturamento hidráulico surgiu em um estudo realizado por Floyd Farris, foi aplicado pela primeira vez como procedimento experimental em 1947 no campo de gás de Hugoton em Grant County, Kansas Estados Unidos (EUA) (SMITH; MONTGOMERY, 2015). Consiste na perfuração de um reservatório de gás e petróleo de forma vertical ou horizontal, explosão e injeção de fluido de alta pressão contendo propante (areia ou cerâmico), com o objetivo de manter as trincas abertas permitindo a maior permeabilidade do gás e/ou petróleo (ALBUQUERQUE NETO, 2017)

Em 17 de março de 1949 nos estados do Texas e Oklahoma – EUA o fraturamento hidráulico foi aplicado pela primeira vez em campos comerciais (Figura 1), se tornando uma das tecnologias mais importantes e duradouras desenvolvidas para a indústria de exploração de hidrocarbonetos. O uso da técnica de fraturamento hidráulico na perfuração de poços horizontais não convencionais, se tornou responsável pelo aumento de produtividade, principalmente nos poços de baixa permeabilidade (SMITH; MONTGOMERY, 2015).

Figura 1– Primeiro fraturamento hidráulico comercial – 17 de março de 1949



Fonte: Adaptado de (SMITH; MONTGOMERY, 2015).

Atualmente os fraturamentos hidráulicos ocupam grandes áreas para instalações de equipamentos e caminhões utilizados durante a operação (Figura 2), sendo consumidas volumosas quantidades de fluido (SUCHY; NEWELL, 2016).

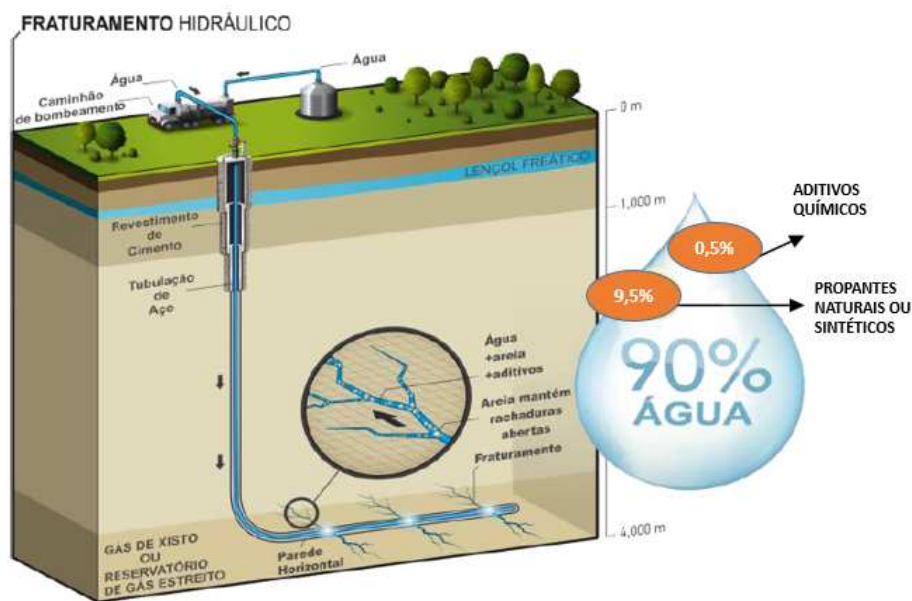
Figura 2 - Imagem de um campo de extração de hidrocarbonetos por meio da técnica de fraturamento hidráulico, realizado no campo “Marcellus” na Pensilvânia, EUA



Fonte: Adaptado de (SUCHY; NEWELL, 2016).

O fluido utilizado na aplicação no fraturamento hidráulico (Figura 3), normalmente é composto de 90 % de água, 9,5 % de propantes podendo ser natural (areias) ou sintéticos (propantes cerâmicos) e 0,5 % de aditivos químicos (SMITH; MONTGOMERY, 2015).

Figura 3 - Esquema de fraturamento hidráulico e percentuais de materiais que compõem o fluido



Fonte: Adaptado de (CAMPOS, 2019).

Para se determinar a quantidade ideal de fluido a ser injetado é extremamente importante conhecer as características do poço, estimativa de capacidade produtiva entre outros fatores (HOSS; EBRAHIM; BELYADI, 2019).

## 4.2. PROPANTE

A palavra propante é derivada do termo inglês *"proppant"* e ao ser traduzido para o português tem o significado de "aquele que suporta" ou agente de sustentação. O propante utilizado no processo de fraturamento hidráulico tem como principal função aumentar a produtividade do reservatório, mantendo fraturas abertas (Figura 4), e permitir a permeabilidade do hidrocarboneto, mesmo quando a pressão de fluxo for

aliviada (CAMPOS, 2019). No processo de fraturamento hidráulico o propante desempenha papel de fundamental importância (AL-SADHAN, 2014).

Figura 4 – Ilustração de um exemplo de fraturamento hidráulico com propante



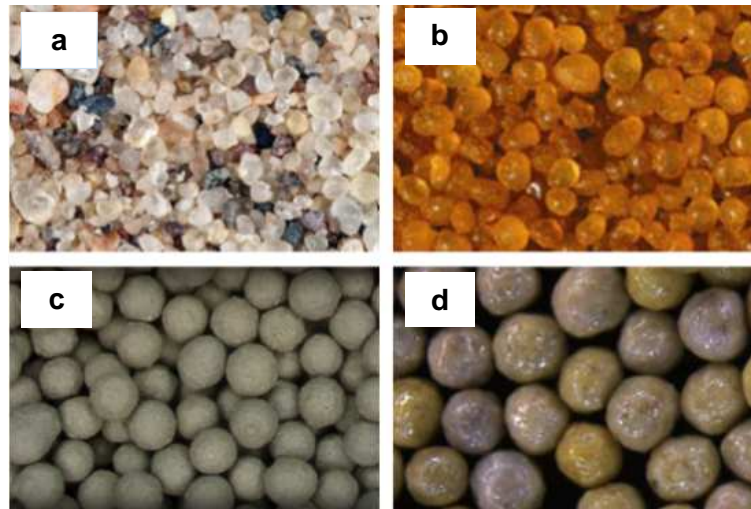
Fonte: Adaptado de (AL-SADHAN, 2014).

O propante cerâmico é classificado basicamente em três classes principais de acordo com sua densidade, “*lightweight ceramic*” (LWC), propantes cerâmicos leves, “*intermediate density Ceramics*” (IDC), propantes de densidade intermediária, “*high density ceramics*” (HDC) propante cerâmico de alta densidade, outra classe também conhecida é o propante natural “*Sand Frac*” ou “*Sand Silica*” (areia de fraturamento ou areia de sílica) e “*resin coated proppants*” (RCP) que são os propantes naturais ou cerâmicos resinados (LIANG *et al.*, 2016).

O desempenho no fraturamento está condicionado a escolha do tipo do propante; de maior ou menor resistência mecânica, granulometria mais fina ou mais grossa, de densidade alta, densidade intermediária ou baixa densidade e sua geometria (FADL, 2019). Os propantes de alta resistência, na maioria das vezes utilizando BX como MP, começaram a ser utilizados na década de 1970 e 1980, com as explorações de poços mais profundos surgiu a necessidade do uso de materiais que com maior RE, sendo desenvolvido os propantes cerâmicos (SMITH; MONTGOMERY, 2015). A escolha correta entre os diversos tipos do propante é um dos pontos de maior importância no fraturamento hidráulico pois isto determinará a capacidade de produtiva do poço (HOSS; EBRAHIM; BELYADI, 2019).

Na Figura 5, vemos imagem de propante de areia natural sem resina e com resina e propante cerâmico sintético sem resina e com resina.

Figura 5 - Tipos de propantes naturais e cerâmicos, sem resina e resinados



Fonte: Autor (2022).

Legenda: a) areia natural sem resina

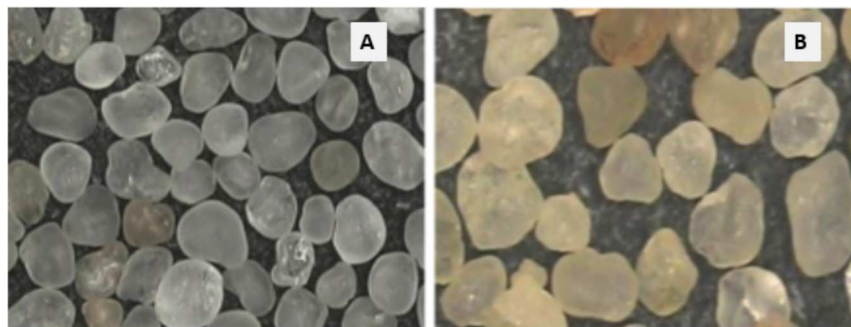
b) areia natural resinada

c) propante cerâmico sintético sem resina

d) propante cerâmico sintético resinado

*Areia natural*: propante natural utilizado em fraturamento hidráulico com pressões de até 6.000 psi. As principais areias utilizadas são as areias de “Ottawa”, tendo origem na região norte dos Estados Unidos e “Brady” tendo origem no Texas, também nos Estados Unidos (Figura 6). A areia de “Ottawa” apresenta melhor qualidade em relação a areia “Brady”, pois contém menos impurezas (CAMPOS; SANSONE; SILVA, 2018)

Figura 6 – Imagem areias de diferentes regiões



Fonte: Adaptado de (CAMPOS; SANSONE; SILVA, 2018)

Legenda: a) areia branca de Ottawa

b) areia marrom Brady

*Areia natural revestida de resina pré-curada*: tem maior custo em relação a areia pura e é utilizada em fraturamento hidráulico com pressão entre 6.000 e 8.000 psi; o processo de resinagem tem como objetivo melhorar a condutividade, encapsulando os finos que são gerados devido à pressão sofrida pelo propante (SMITH; MONTGOMERY, 2015).

Areia natural revestida de resina curável (Figura 7) tem propriedades similares a areia revestida de resina pré-curada, apresentando também característica de controle do “flowback” (retorno de propante para a superfície após bombeamento para o interior do poço). A areia de resina curável é adicionada ao final de cada fase de fraturamento para reduzir o retorno do propante para a superfície. Com a pressão de fechamento a areia se liga a parede da fratura impedindo o retorno do propante para a superfície (CAMPOS, 2019)

Figura 7 - Imagem de areia revestida com resina antes da aplicação (A) e após condições do processo de fraturamento hidráulico (B)



Fonte: Adaptado (HOSS; EBRAHIM; BELYADI, 2019).

Legenda: a) areia natural resinada antes da aplicação

b) areia após aplicação no processo de fraturamento hidráulico

Propante cerâmico de baixa densidade (*“LWP – Lightweight Proppant”*): normalmente produzido a partir de caulim. Esta classe de propante apresenta resistência ao esmagamento para suportar pressões entre 6.000 e 10.000 psi, se

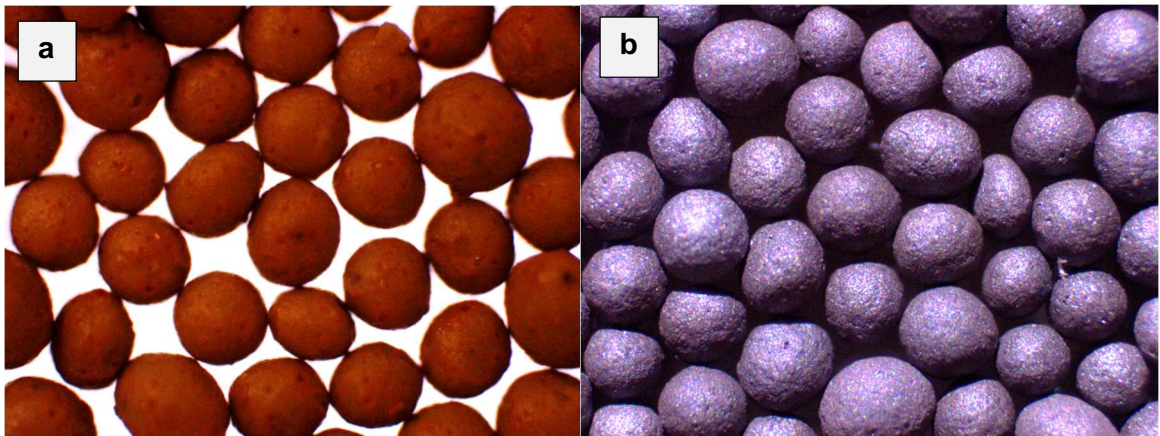
comparado ao propante cerâmico de resistência intermediária apresenta menor resistência ao esmagamento e menor valor econômico (HOSS; EBRAHIM; BELYADI, 2019).

Além da classificação por densidade, outras classificações dos propantes levam em consideração a RE, abaixo seguem algumas destas classificações:

Propante cerâmico de resistência mecânica intermediária (*"ISP – Intermediate Strength Proppant"*): Esta classe de propante apresenta RE para suportar pressões entre 8.000 e 12.000 psi (HOSS; EBRAHIM; BELYADI, 2019).

Propante cerâmico (Figura 8), de alta resistência mecânica (*"HSP – High Strength Proppant"*): entre os tipos de propantes disponíveis no mercado é o que apresenta maior RE, podendo ser utilizado em poços com profundidade maior que 3500 m, suportando pressões de até 20.000 psi e normalmente é utilizada a BX como matéria-prima. Devido a propriedade de alta RE seu valor econômico é mais alto em relação as outras classes de propantes (SMITH; MONTGOMERY, 2015)

Figura 8 - Imagem de propantes cerâmicos



Fonte: Autor (2022).

Legenda: a) propante cerâmico produzido a partir de caulim

b) propante cerâmico produzido a partir de bauxita

Muitos tipos de propantes foram desenvolvidos desde que a técnica de fraturamento hidráulico teve início, propantes utilizando variadas matérias-primas,

propantes de tamanho e formados diferentes, propantes ultraleves, objetivando a redução da sedimentação facilitando a movimentação dentro das fraturas. Também o desenvolvimento de propantes multifuncionais que podem se orientar quanto a geometria da fratura ou serem utilizados como condutores de aditivos químicos fazendo a liberação lentamente, aumentando a capacidade produtiva do poço (LIANG *et al.*, 2016).

### 4.3. BAUXITA

Descoberta em 1821 na localidade de Les Baux, no sul da França, a BX é uma rocha de coloração avermelhada com mais de 40% de  $Al_2O_3$ , pode apresentar variações de  $Fe_2O_3$  desde 2 % até 25 %, determinando a coloração da rocha (JUNQUEIRA; DUTRA, 2008). A BX é a fonte natural do alumínio, o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, tem sua maior ocorrência combinada com outros elementos, como o oxigênio, neste caso formando a alumina (JUNQUEIRA; DUTRA, 2008). Essencialmente formada a partir do intemperismo e lixiviação de uma gama variável de outras rochas, a BX ocorre geralmente em clima tropical ou subtropical; é uma rocha rica em óxido de alumínio, em sua composição mineralógica predomina uma associação em proporção variável de três minerais: gibbsita, diásporo e boehmita; outros constituintes presente considerados impurezas da BX, são minerais de argilas, hematita, goethita, óxido de titânio, óxido de silício, e outros elementos em menores teores como cálcio, sódio, magnésio, fósforo, manganês, vanádio e gálio (AQUINO *et al.*, 2006). Uma das principais impurezas presente na BX é  $Fe_2O_3$ , que provoca deformação e redução da refratariedade<sup>1</sup> do refratário, pois tem temperatura de fusão menor que outros elementos. Elevado teor de  $TiO_2$  causa a diminuição da qualidade do refratário que perde refratariedade pela formação de titanatos de baixo ponto de fusão como a ferro-tialita (AQUINO *et al.*, 2006)

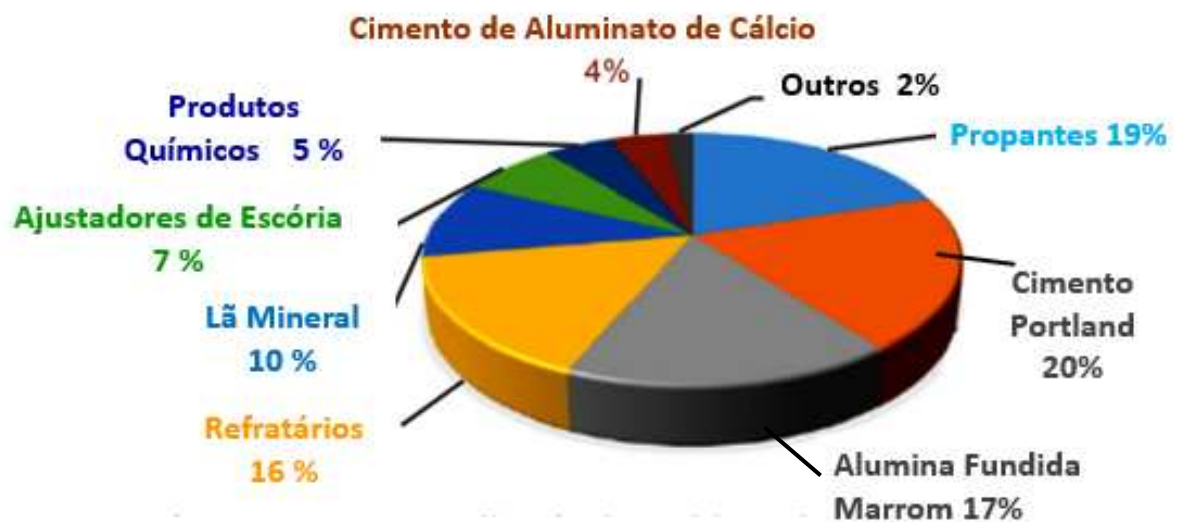
Além de ser utilizada na produção de alumínio metálico composição a BX passou a ser utilizada em outras aplicações (DA LUZ; ANTONIO, 2008) descritas na

---

<sup>1</sup> Refratariedade é o termo utilizado relacionado a propriedade que alguns materiais apresentam em suportar temperaturas acima de 1400 °C sem sofrer deformação.

(Figura 9). Grande percentual da BX produzida a nível mundial é consumida para produção de alumínio, o propante aparece entre os principais produtos que utiliza a BX como matéria prima (AQUINO *et al.*, 2006).

Figura 9 – Percentuais de bauxitas utilizadas para diferentes aplicações



Fonte: Adaptado de (PEREIRA *et al.*, 2019)

A BX é formada sob condições de clima tropical a subtropical por períodos prolongados, e formação sedimentar, sua composição varia consideravelmente de uma região para outra dependendo das condições geológicas que foi submetida durante formação, é encontrada em vários países como Austrália, China, Guiana, Brasil e Estados Unidos, parte das BX brasileiras apresentam excelente qualidade (KLEIN; DUTROW, 2012).

Especialistas estimam que as reservas conhecidas de BX são de aproximadamente 70 bilhões de ton, e baseado no consumo anual as reservas seriam suficiente para atender os mercados mundiais por mais 250 a 300 anos (“BAUXITE IN BRAZIL RESPONSIBLE MINING AND COMPETITIVENESS”, 2021).

#### **4.4. SÍLICA**

A sílica,  $\text{SiO}_2$ , é um composto químico formado por oxigênio e silício, que pode ser encontrado na natureza puro, hidratado ou na forma de mineral. A sílica pura é encontrada em rochas de quartzo, na areia, arenitos e quartzitos. A sílica, pura ou como mineral, é o componente básico das cerâmicas, também sendo empregada como MP para a fabricação de vidros, refratários, isolantes térmicos e abrasivos. Na construção civil, em forma de areia, a sílica é usada como matéria-prima de vários materiais, tal como concretos e argamassas. A sílica apresenta as seguintes características: alta refratariedade, resistência a ataques químicos e choque térmico (variações bruscas de temperatura acima de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ), baixa condutividade térmica, resistência mecânica e, quando cristalina, polimorfismo acentuado. Na natureza, a sílica ocorre em três diferentes formas cristalinas: quartzo, tridimita e cristobalita. Quartzo é a forma mais frequente, enquanto a tridimita e a cristobalita são mais raras. A sílica amorfa é um material de fácil moagem e, quando moído, altamente reagente. Pode ser obtida a partir da casca de arroz nos processos de queima rápida a baixas temperaturas, inferior a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Suas propriedades principais são a baixa condutividade e elevada resistência ao choque térmico. A estrutura da sílica vítrea é metaestável e tem a tendência de mudar-se lentamente para a forma cristalina mais estável, de menor energia livre. No entanto, a temperatura ambiente, a mudança ocorre de forma lenta. Se for mantida em temperatura acima de  $870\text{ }^\circ\text{C}$ , por longo período, recristaliza-se em cristobalita e eventualmente em tridimita, se as condições forem favoráveis, ou seja, se houver a presença de agentes catalisadores principalmente íons alcalinos que promovem sua formação (LEDUC, 1946).

#### **4.5. CINZAS DE CASCA DE ARROZ**

O agronegócio no Brasil é um dos pilares da economia, e como consequência tem-se a constante geração de resíduos, que na maioria das vezes não tem destinação adequada e contribuem para a degradação do meio ambiente. Um dos resíduos gerado em grandes quantidades pelo agronegócio no Brasil é a casca de arroz, devida a grande importância que arroz tem na alimentação dos brasileiros. Em

2018 a nível global a produção de arroz foi de aproximadamente 517 milhões de toneladas segundo a AMIS, gerando 100 milhões de toneladas de casca (SILVA *et al.*, 2020).

A casca de arroz (CA), tem grande poder calorífico, cerca de 16720 kJ/kg sendo uma atraente fonte de biomassa. Quando queimada a casca de arroz gera um outro resíduo que é a CCA. Tendo como perspectiva o desenvolvimento sustentável várias pesquisas estão sendo realizadas com objetivo de aproveitar este subproduto como matéria prima para produção de vários materiais, desta forma mitiga-se impactos ambientais relacionados a produção de resíduo e simultaneamente tem-se a possibilidade de redução de custo de produção em alguns materiais (MARCONCINI; OLIVEIRA, 2007). As propriedades das cinzas são determinadas pela temperatura de queima utilizada, entre 550 °C e 800 °C a cinza é rica em sílica amorfa e acima de 800 °C fases cristalinas são obtidas. Em sua fase amorfa as cinzas é conhecida como fonte alternativa de sílica, assumindo propriedades pozolânicas, sendo resistente a corrosão química, variações de temperatura, baixa condutividade térmica, alto ponto de fusão, baixa densidade aparente e alta porosidade (SILVA *et al.*, 2020).

Na indústria do arroz as cascas são o subproduto mais volumoso, podendo serem aproveitadas de diversas maneiras, a geração de energia através da queima da CA é uma alternativa praticável do ponto de vista tecnológico, viável do ponto de vista econômico e ética do ponto de vista ecológico, já desenvolvida tecnologia para a conversão, a matéria-prima é abundante e todo CO<sub>2</sub> produzido na queima volta para o ciclo de carbono da biosfera terrestre. Se ela for utilizada, direta ou indiretamente, para algum fim comercial, se fechará o ciclo da industrialização do arroz (CÉSAR *et al.*, 2017). Se tiver alta qualidade a cinza terá alto valor econômico ; a alta qualidade é mensurada pela alta superfície específica, tamanho e pureza de partícula. E apresentando boa qualidade seria um grande desperdício de matéria-prima jogá-la fora, já que poderia ser utilizada em vários ramos industriais, como eletrônica, construção civil, cerâmica, indústria química, fabricação de células fotovoltaicas, entre outros (FOLETTO *et al.*, 2005).

A presença da  $\text{SiO}_2$  na CA já é conhecida desde 1938. A CCA (Figura 10) é uma importante fonte renovável de  $\text{SiO}_2$ , contendo aproximadamente teor de 95 %, é um material leve, volumoso e altamente poroso. (TEREZA *et al.*, 2006).

Figura 10 – Imagem de casca de arroz após diferentes etapas de processamento



Fonte: Autor (2022).

Legenda: a) casca de arroz “*in natura*”

b) casca de arroz carbonizada

c) cinza de casca de arroz

Em todas as indústrias cerâmicas a  $\text{SiO}_2$  é um dos materiais mais importantes, podendo ser considerado como uma espinha dorsal. Atualmente, nas indústrias cerâmicas são utilizados diversos materiais como fonte de  $\text{SiO}_2$ , como: areia de sílica, granito, quartzito, arenito e cascalho. Devida a grande utilização cada vez mais tem-se a necessidade de buscar outras fontes de  $\text{SiO}_2$  principalmente a partir de resíduos. A CCA coloca-se como uma alternativa das mais promissoras para ser utilizado como uma fonte potencial de  $\text{SiO}_2$ . A sílica amorfa tem ampla aplicação nas indústrias cerâmicas, construção, química, e eletrônica entre outras aplicações. (HOSSAIN; MATHUR; ROY, 2018).

#### 4.5.1. Métodos de obtenção

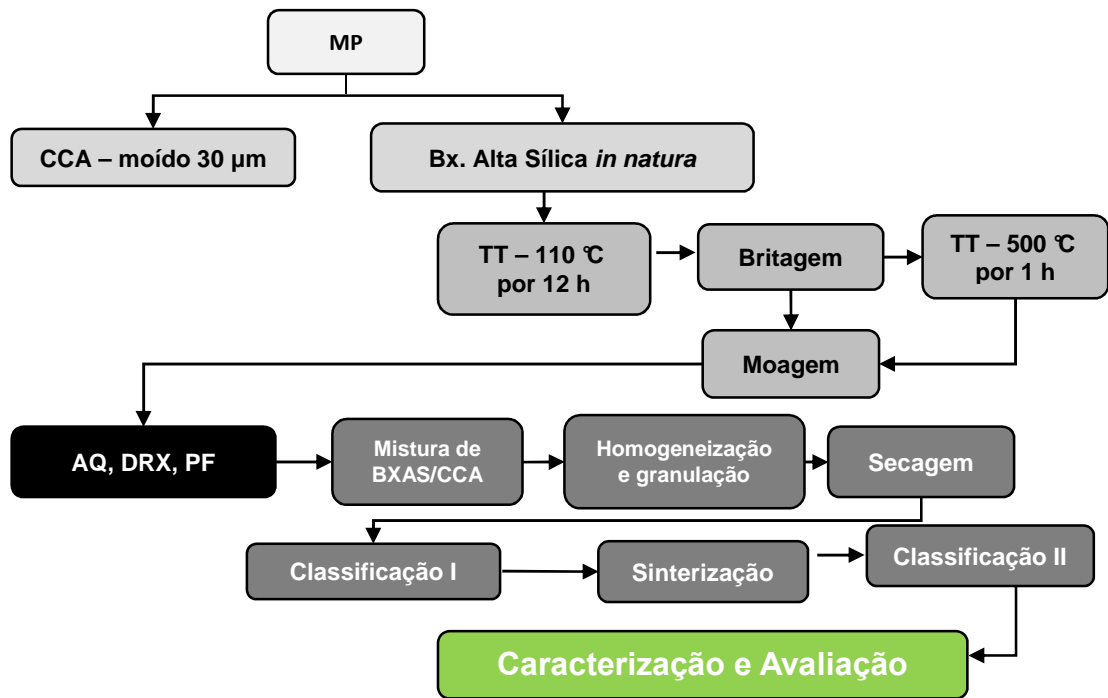
A cinza da casca de arroz é o resultado do processo de combustão. O processo de combustão empregado depende da combinação de três variáveis: tipo de equipamento utilizado (a céu aberto, fornalhas tipo grelha ou leito fluidizado); temperatura de queima e tempo de exposição durante o processo. A combustão controlada pode ser um método eficiente para liberar a sílica da casca de arroz. Porém, as propriedades de  $\text{SiO}_2$  e a quantidade de C resultantes na cinza dependem significativamente das condições que prevalecem durante a combustão. A CCA tende a ser preta devido à presença de carbono residual. No entanto, ela também pode ser cinza, púrpura ou branca dependendo das impurezas presentes e das condições de queima estudaram o comportamento da decomposição térmica da casca de arroz, queimando amostras a temperaturas que variaram de 300 a 900 °C, por tempos de 1 a 30 horas. O tratamento térmico mínimo para obter cinzas brancas é queimar a CA a 400°C, por 12 horas. A queima da CCA até 500 °C gera como resíduo uma cinza preta, rica em carbonos fixos e constituída basicamente de sílica amorfa. A partir de 750°C, a cinza torna-se mais clara, devido à oxidação dos carbonos fixos, e a sílica mais cristalina. A remoção dos carbonos fixos se dá pela presença do oxigênio no ar. As cinzas obtidas durante a combustão da CA apresentam formas estruturais variáveis (amorfa e/ou cristalina), dependendo do tipo de queima (grelha, leito fluidizado), tempo e temperatura de oxidação (TEREZA *et al.*, 2006).

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o presente estudo, serão utilizadas como matéria-prima (MP) a BX, extraída no planalto de Poços de Caldas apresentando em sua composição aproximadamente 36% de  $\text{SiO}_2$ , e a CCA que é um material que apresenta em sua composição aproximadamente 92% de  $\text{SiO}_2$ , fornecida como cortesia pela empresa Pilleco Nobre localizada no Rio Grande do Sul.

Durante processamento, a BX *“in natura”*, passou por tratamento térmico (TT), em duas diferentes temperaturas: TT a 110 °C por 12 h, onde foi retirada apenas um percentual de umidade da BX e TT a 500 °C por 12 h, onde foi retirada umidade e parte de material orgânico da BX. No TT a 500 °C a BX sofreu deshidroxilação levando a transformações de fases tornando - a mais reativa conforme será discutido no capítulo de resultados e discussão. Após etapa de TT foram realizadas as etapas de britagem, moagem, granulação/pelotização, secagem, classificação I (material seco), sinterização e classificação II (material sinterizado). Todas as etapas de processamento foram executadas em equipamentos do setor de Pesquisa e Desenvolvimento da Mineração Curimbaba. As análises químicas por fluorescência de raios x (FRX), análise mineralógica por difração de raios x (DRX), análise de umidade (UM) e perda ao fogo (PF) da BX em processo e as análises de DB, DABS, DAP, e RE das amostras sinterizadas foram realizadas em laboratórios da Mineração Curimbaba. Análise térmica diferencial (DTA) por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e gravimetria térmica diferencial (DTG) da BX em processo foi realizada no Laboratório de Materiais (Labmat) da Universidade Federal de Alfenas – Campus Poços de Caldas. A Figura 11 apresenta um fluxograma de processo que exemplifica o procedimento de síntese e caracterização das amostras.

Figura 11 - Fluxograma de processo de processo e caracterização das amostras



MP = Matéria-prima; CCA = Cinzas de casca de arroz; BX = Bauxita; AQ = Análise química; AM = Análise mineralógica; PF = Perda ao fogo

Fonte: Autor (2022).

Legenda: MP) Matéria – prima

CCA) Cinzas de casca de arroz

BX) Bauxita

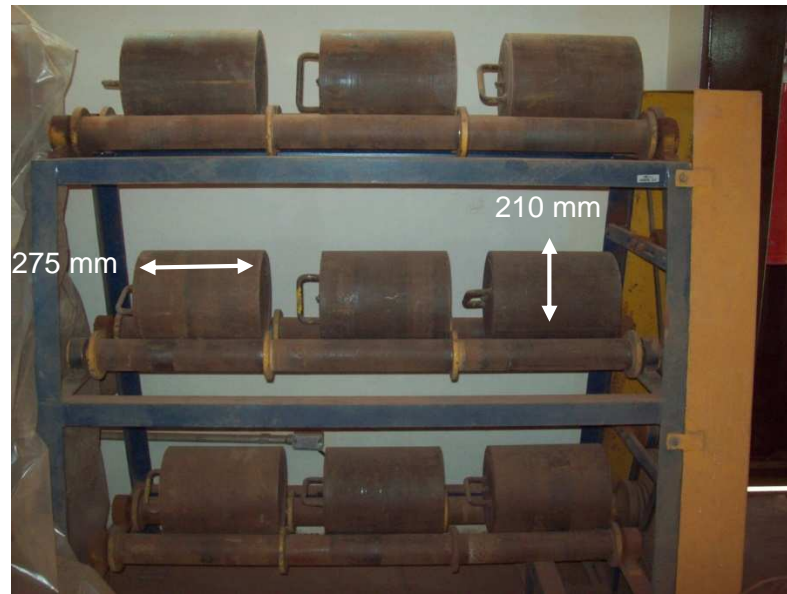
AQ) Análise Química

AM) Análise Mineralógica

PF) Perda ao fogo

A amostra de CCA foi recebida moída com granulometria menor que 30 µm. A BX foi moída em moinho de bolas, projeto interno da Mineração Curimbaba (Figura 12); para atingir granulometria com retenção máxima de 10% em peneira # 500 (30 µm) para a realização de FRX e DRX.

Figura 12 - Moinho de bolas utilizado para moagem da BX



Fonte: Autor (2022).

Após o processamento, a BX foi misturada com CCA conforme proporções indicadas na Tabela 1.

A técnica empregada para a análise química foi a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) por dispersão de onda em um espectrômetro (SHIMADZU, modelo XRS 1800), com tubos de raios X de 3 kW e alvo de ródio com sistema de análise sequencial (com goniômetro). Para a análise, a amostra foi fundida com tetraborato de lítio, formando uma pérola, em uma proporção de 1:10 (amostra: tetraborato de lítio). A perda ao fogo foi realizada a 1075 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora.

Para caracterização mineralógica, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), em difratômetro (modelo XRD 600), com goniômetro theta-theta, radiação k- $\alpha$  com tubo de cobre de comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 1,5406 Å. O passo realizado na análise foi de 2°, permanecendo em cada intervalo de ângulo por 0,6 segundos. O intervalo de medida foi de 5 a 70°, com 40 mV e 30 mA. Os dados obtidos por meio da técnica de difração de raios X foram coletados no formato "RAW", transformados para o formato XRDML e analisados no "software HighScore Plus®" da companhia Malvern Panalytical. A avaliação de cada difratograma foi realizada utilizando as ferramentas de "background", "find peaks" e "search peaks" em parâmetros fixos. O

banco de dados para busca dos candidatos, dos difratogramas analisados, foi o Crystallography Open Database (GRAŽULIS *et al.*, 2009).

A análises de difração apresentadas foram realizadas pelo método RIR (reference intensity Ratio) (ICDD, 2020).

A análise térmica foi realizada no equipamento Zeiss, modelo HAL 100. Faixa de temperatura de 20 °C a 1200 °C, taxa de aquecimento 10 °C por minuto, ar sintético fluxo padrão 100 ml por minuto. Foram construídas as curvas de Calorimetria Diferencial de Varredura (“DSC – Differential Scanning Calorimetry”) e de Gravimetria Térmica Diferencial (“DTG – Differential Thermal Gravimetry”). Os resultados das análises foram tratados no programa Origin Pro 2017, sem as curvas de “background”, isso gerou uma distorção nas curvas, principalmente nas curvas de DTG.

Tabela 1 - Formulações elaboradas para exploração

Amostra	BX TT 110 °C (%)	BX TT 500 °C (%)	CCA (%)	Temperatura Sinterização (°C)
1	100	0	0	1480
2	100	0	0	1510
3	100	0	0	1540
4	97,5	0	2,5	1480
5	97,5	0	2,5	1510
6	97,5	0	2,5	1540
7	95,0	0	5,0	1480
8	95,0	0	5,0	1510
9	95,0	0	5,0	1540
10	92,5	0	7,5	1480
11	92,5	0	7,5	1510
12	92,5	0	7,5	1540
13	90,0	0	10	1480
14	90,0	0	10	1510
15	90,0	0	10	1540
16	0	100	0	1480
17	0	100	0	1510
18	0	100	0	1540
19	0	97,5	2,5	1480
20	0	97,5	2,5	1510
21	0	97,5	2,5	1540
22	0	95,0	5,0	1480
23	0	95,0	5,0	1510
24	0	95,0	5,0	1540
25	0	92,5	7,5	1480
26	0	92,5	7,5	1510
27	0	92,5	7,5	1540
28	0	90,0	10	1480
29	0	90,0	10	1510
30	0	90,0	10	1540

Fonte: Autor (2022).

A homogeneização foi feita por 2 minutos em um misturador intensivo Eirich modelo RV02 E (Figura 13) com capacidade de 3 a 5 kg, fabricado no ano de 2013.

Figura 13 - Misturador intensivo Eirich EV02 E



Fonte: Autor (2022).

Depois da etapa de homogeneização da BX e CCA, foi feito o processo de formação de grânulos (granulação ou pelletização), com a adição de água. Finalizado o processo de granulação os grãos foram depositados em bandeja e levados para secagem em estufa a 110 °C por 12 h.

Após etapa de secagem os grânulos passaram por etapa de classificação em peneiras # 18 e # 50, os grânulos passantes pela peneira # 18 e retidos na peneira # 50 foram separados e depositadas 250 g de amostra em cadinho cerâmico para etapa de sinterização. A sinterização foi realizada em forno mufla do fabricante EDG modelo F 1700 - I em 3 diferentes temperaturas, 1480 °C, 1510 °C e 1540 °C com as amostras acondicionadas em cadinhos, e colocadas no interior da câmara antes do início da rampa de aquecimento. A rampa de aquecimento foi feita partindo da temperatura ambiente até 600 °C com taxa de 15 °C / min com patamar de 15 min a 600 °C; de 600 °C até 1000 °C com taxa de 10 °C / min e patamar de 15 min a 1000 °C; de 1000 °C a 1480 °C ou 1510 °C ou 1540 °C com rampa de aquecimento de 5 °C / min e patamar de sinterização de 1 hora.

Após a etapa de sinterização foi feita a classificação dos grânulos nas peneiras # 30 e # 50 para realização das análises de DB, DABS, DA, RE. conforme as normas API RP 19C, ISO 13503-2, tendo como objetivo avaliar as propriedades de cada

amostra que foram submetidas a diferentes condições de processamento sem adição de CCA e com adição de CCA.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das análises realizadas na caracterização das matérias-primas dividido por tópicos conforme técnicas utilizadas.

### 6.1. ANÁLISE QUÍMICA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Conforme resultados (Tabela 2), ao elevar a temperatura de tratamento térmico (TT) da BX de 100 °C por 12 h para 500 °C por 1 h durante processamento, a perda ao fogo (PF) da matéria prima (MP) foi reduzida em aproximadamente 33,86 %. São apresentados também resultados de análises químicas das matérias primas puras (BX e CCA), e resultados de análises químicas das amostras após as adições de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% de CCA a BX. Como esperado, as análises indicam que quanto maior o percentual adicionado de CCA ocorre a redução no teor de  $Al_2O_3$  e aumento no teor de  $SiO_2$ . Com a alteração da composição química espera-se que quanto maior for o percentual adicionado de CCA o produto final (propante) apresentará menores densidades.

Tabela 2 - Resultados composição química das amostras

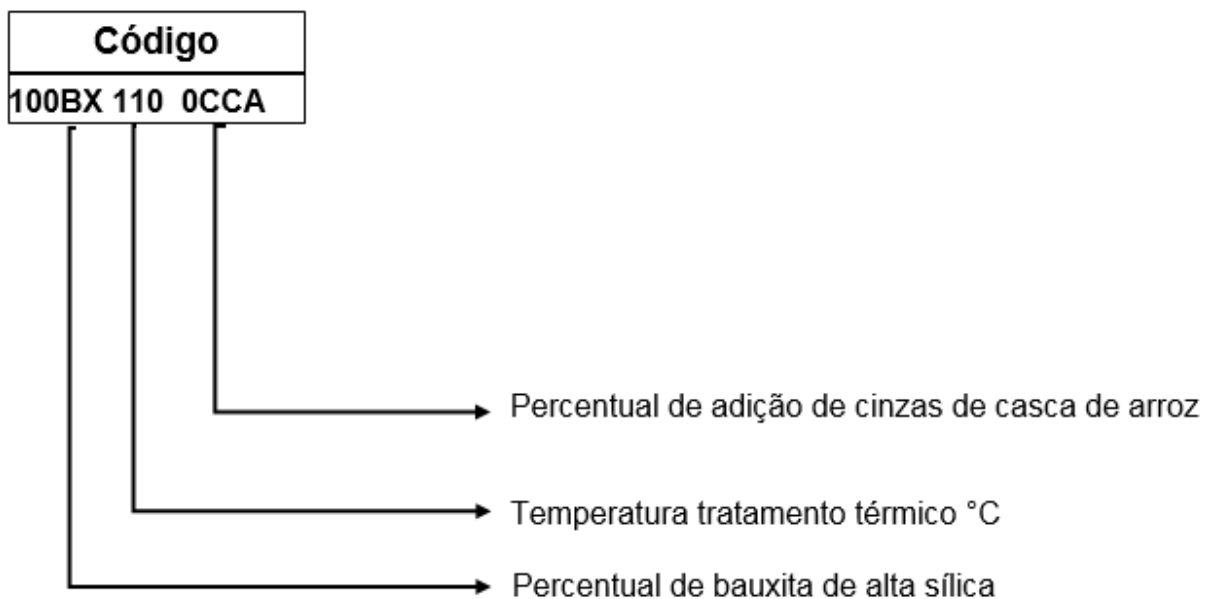
N	IDENTIFICAÇÃO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA							PF 1075	UM
		$Al_2O_3$ (%)	$SiO_2$ (%)	$Fe_2O_3$ (%)	$TiO_2$ (%)	$MnO_2$ (%)	ZrO (%)	CaO (%)	°C (%)	(%)
1	CCA	0,24	96,22	0,08	0,00	0,43	0,00	0,52	3,42	0,49
2	BXSM500	52,70	36,70	8,66	0,80	0,38	0,24	0,04	18,90	1,80
3	BXSM500+2,5CCA	51,10	38,60	8,37	0,77	0,38	0,24	0,06	18,60	2,00
4	BXSM500+5,0CCA	49,80	40,10	8,08	0,74	0,37	0,25	0,08	18,00	2,00
5	BXSM500+7,5CCA	48,60	41,70	7,67	0,72	0,38	0,23	0,09	17,80	1,90
6	BXSM500+10,0CCA	46,50	43,80	7,60	0,7	0,39	0,24	0,09	17,60	2,00
7	BXPCM500	53,30	36,40	8,44	0,78	0,37	0,24	0,05	12,50	2,80
8	BXPCM500+2,5CCA	52,00	37,90	8,18	0,75	0,36	0,27	0,06	12,30	2,70
9	BXPCM500+5,0CCA	50,50	39,60	7,96	0,73	0,37	0,24	0,08	12,20	2,60
10	BXPCM500+7,5CCA	49,30	40,80	7,83	0,73	0,37	0,27	0,10	11,90	2,80
11	BXPCM500+10,0CCA	47,90	42,50	7,44	0,7	0,36	0,22	0,11	11,80	2,40

Fonte: Autor (2022).

## 6.2. ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Neste capítulo para identificação das amostras será utilizado código conforme Figura 14.

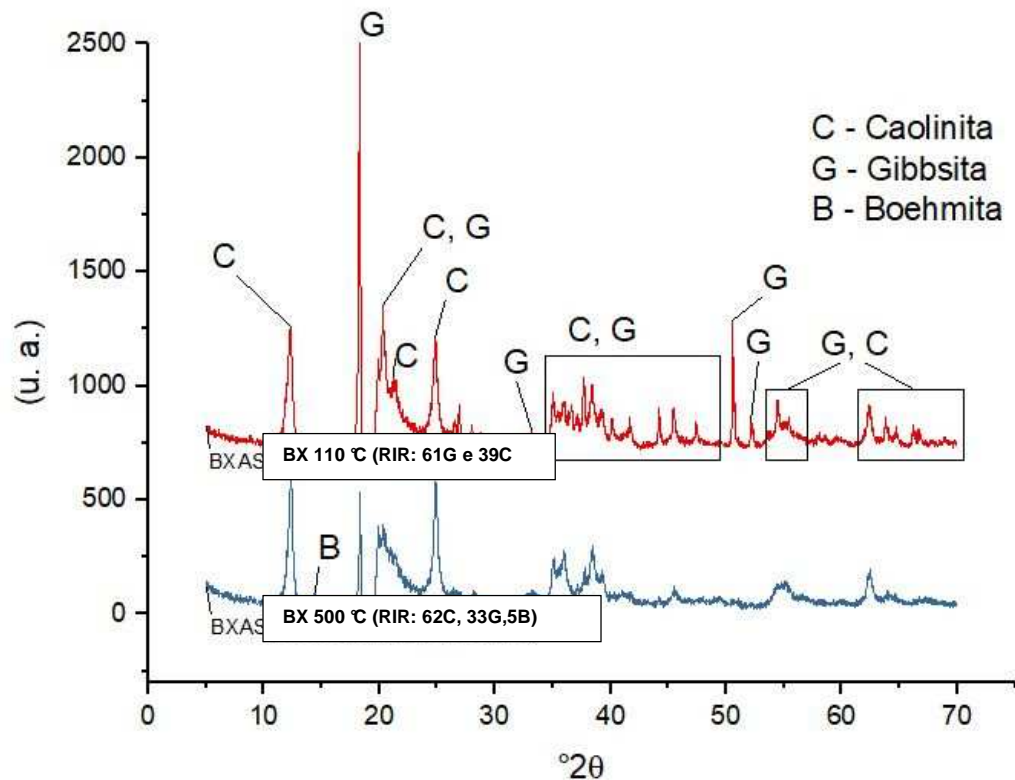
Figura 14 - Esquema de explicação do código das amostras, utilizando como exemplo amostra composta de 100% de BXAS, submetida a tratamento térmico durante sua síntese a 110 °C por 12 horas sem adição de CCA



Fonte: Autor (2022).

No difratograma da Figura 15, são apresentados resultados de análise mineralógica das amostras da BX sem adição de CCA submetida a TT de 100 °C por 12 horas e BX sem adição de CCA submetida a TT 500 °C por 1 hora. Nota-se presença de picos bastante definidos de gibbsita na amostra da BX sem adição de CCA submetida a TT de 100 °C, enquanto na amostra de BX sem adição de CCA submetida a TT 500 °C observamos a dissociação da gibbsita pela redução da intensidade do pico principalmente na posição 18°, aumentando o percentual de caulinita; nota-se também um pico de boehmita na posição 14°. Sabe-se que conforme é aumentada a temperatura de TT a BX torna-se mais amorfa e mais reativa, iniciando cristalização com temperatura próxima de 1000 °C (M .N, 2003).

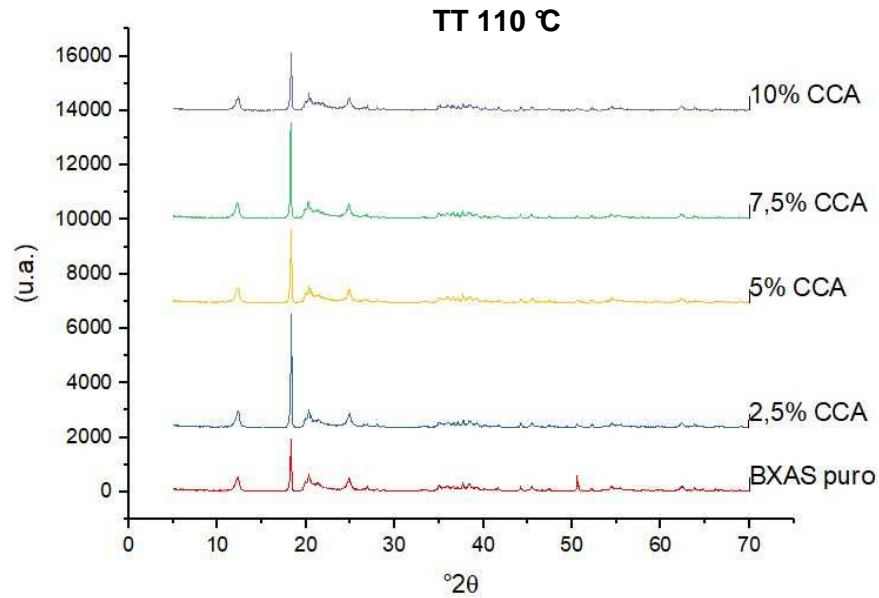
Figura 15 - Difratogramas de raios X da amostra 100BX 110 0CCA e amostra 100BX 500 0CCA, descrição de identificação na figura 14



Fonte: Autor (2022).

A partir da amostra da BX sem adição de CCA submetida a TT de 100 °C por 12 horas foram geradas outras amostras adicionando CCA em percentuais de 2,5 % , 5,0 % , 7,5 % e 10,0% em massa; análise de difratogramas são apresentadas na (Figura 16). Nos difratogramas da (Figura 16) nas amostras com adição de 2,5 % de CCA e com adição de 7,5 % de CCA, nota-se que o pico na posição 18° theta da fase gibbsita apresenta maior intensidade em relação as outras amostras, pesquisa está sendo realizada para encontrar entender a razão da diferença observada. Outro ponto a ser destacado é que na posição próxima de 50° theta sendo observado apenas na amostra de BX pura.

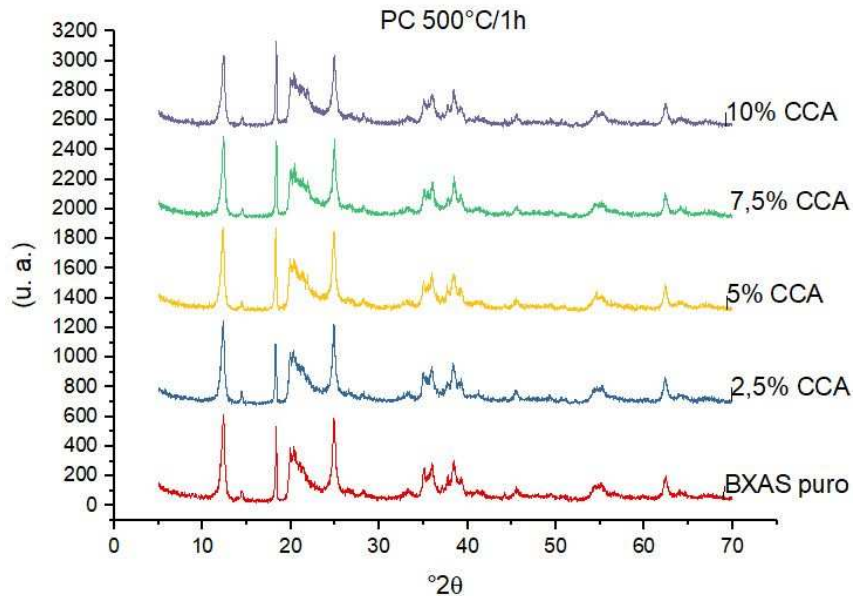
Figura 16 – Difratoogramas de raios X das amostras de BX que durante síntese foram submetidas ao TT a 110 °C e com adição de diferentes teores de CCA



Fonte: Autor (2022).

A partir da amostra BX sem adição de CCA submetida a TT de 500 °C por 1 hora foram geradas outras amostras adicionando CCA em percentuais de 2,5 % , 5,0 % , 7,5 % e 10,0% em massa, análise de difratogramas das amostras são apresentadas na (Figura 17). Nos difratogramas todas as amostras apresentam picos de intensidades similares nas mesmas posições e aspecto amorfo.

Figura 17 - Difratogramas de raios X das amostras de BX que durante processamento foram submetidas ao TT a 500 °C durante 1 hora e com adição de diferentes teores de CCA



Fonte: Autor (2022).

### 6.3. ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA E GRAVIMETRIA TÉRMICA DIFERENCIAL

Devido a não utilização da curva do “background” (base) proveniente do equipamento vazio, perde-se a referência de base. Desta forma, as curvas apresentam uma “deformação” fazendo com que elas fiquem fora do ajuste de base.

Para as curvas de massa, não será possível estimar a perda devido a essa movimentação. Da mesma forma, também não será possível identificar os efeitos de “buoyancy” (flutuação) causados pela “purga” do gás.

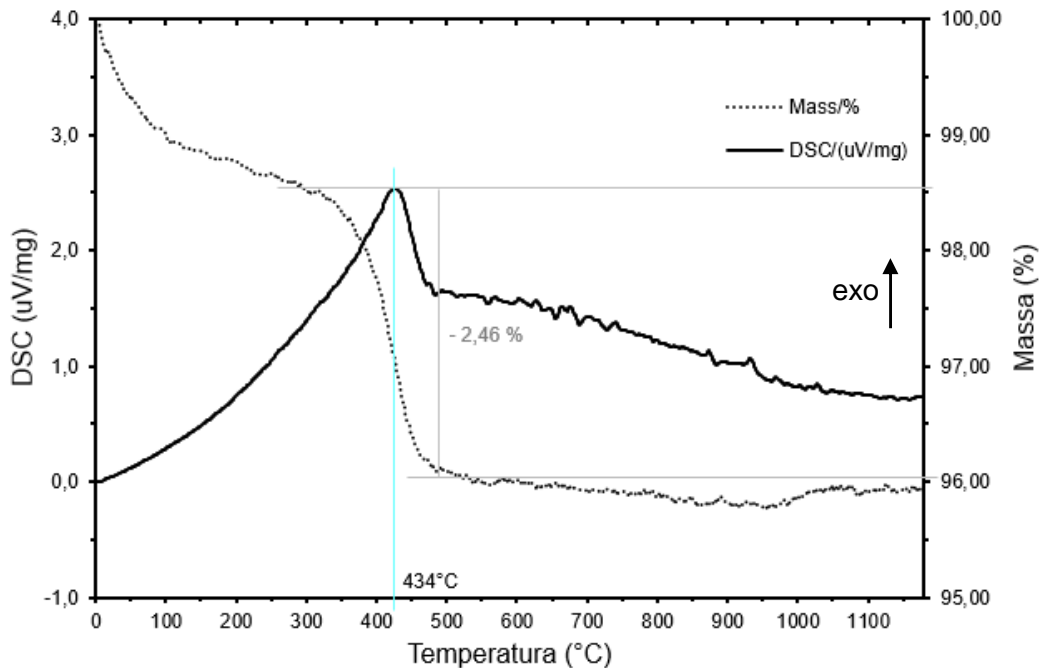
Na Figura 18, temos as curva de DSC/DTG da CCA, no aquecimento entre as temperaturas de 300 °C e 490 °C ocorreu perda de 2,46 % de massa, associado a evento exotérmico a 434 °C. Como a análise de perda ao fogo da CCA apresentou resultado de 3,42 % provavelmente o evento ocorrido está relacionado a decomposição e volatilização de compostos orgânicos residuais da CCA. A partir das análises térmica diferencial e termogravimétrica da CCA é possível constatar perda

de massa que decorre pela eliminação da umidade adsorvida pela cinza, água da estrutura, combustão de carbono e de outras substâncias voláteis presentes (DELLA; KÜHN; HOTZA, 2001).

Os termogramas das análises térmicas comprovam que o processo de queima para CA para geração da CCA é eficiente, pois a CCA apresenta pequena quantidade de carbono residual. Pode-se verificar que o valor apresentado de perda ao fogo na FRX está próximo do valor apontado pela perda de massa que ficou em torno de 3,25 %.

Figura 18 – Curvas de DSC e massa da amostra de CCA

DSC/DTG - Cinzas de casca de arroz (queimada entre 500 a 800°C, passante #500)



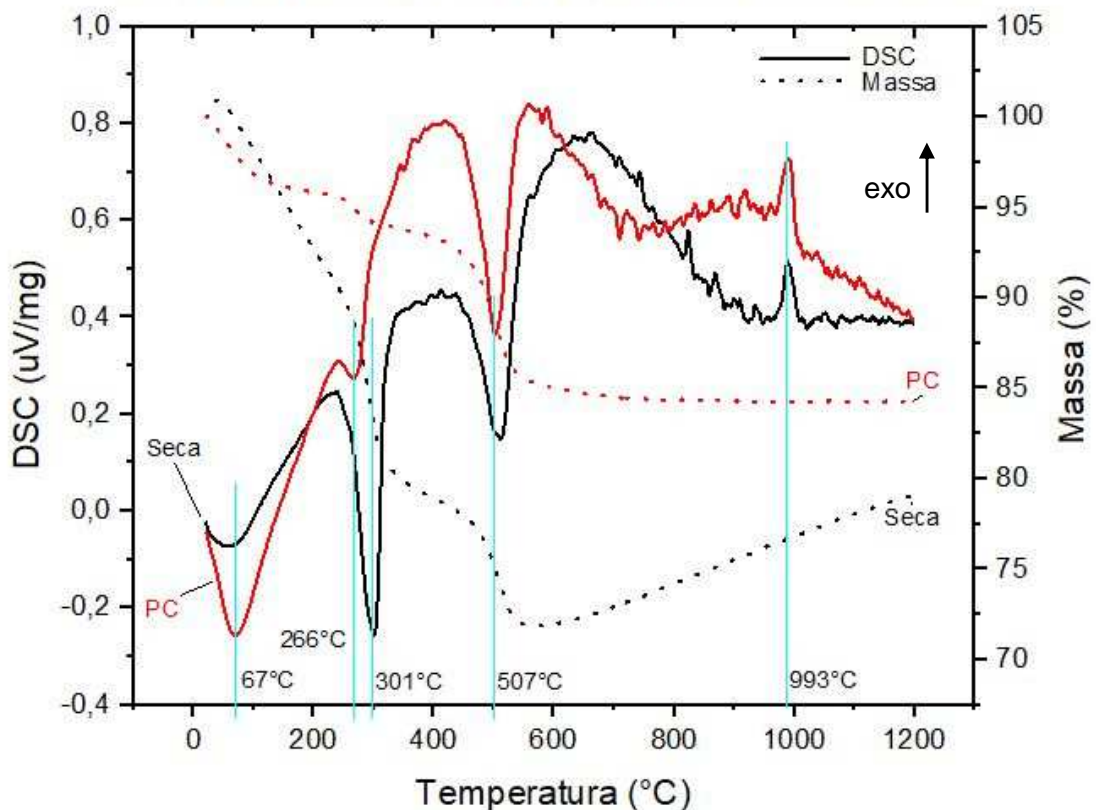
Fonte: Autor (2022).

Nas curvas da Figura 19, são apresentados resultados de análise DTG/DSC da BX sem adição de CCA submetida a TT de 110 °C por 12 horas e da amostra BX sem adição de CCA submetida a TT de 500 °C por 1 hora. Nota-se que na amostra da BX sem adição de CCA submetida a TT de 110 °C por 12 horas (linha sólida de cor preta) ocorreram transformações em 301 °C referente a dissociação da fase gibbsita, em 507 °C referente a dissociação da fase boehmita e nucleação de mulita a 993 °C. Enquanto que na amostra BX sem adição de CCA submetida a TT de 500

°C por 1 hora (linha sólida de cor vermelha) ocorreram transformações em 266 °C por conta do TT realizado, em 507 °C ocorre a dissociação da fase gibbsita, e a 990 °C ocorre transformação pela nucleação de mulita. Também é possível observar transformações entre 600 e 800 °C, característica da fase caulínica ativada (SANTOS, 1975).

Figura 19 - Curvas de DSC das amostras código 100BX 110 0CCA e 100BX 500 0CCA

### DSC/DTG 100BX 110 12 0CCA VS 100BX 500 1 0CCA

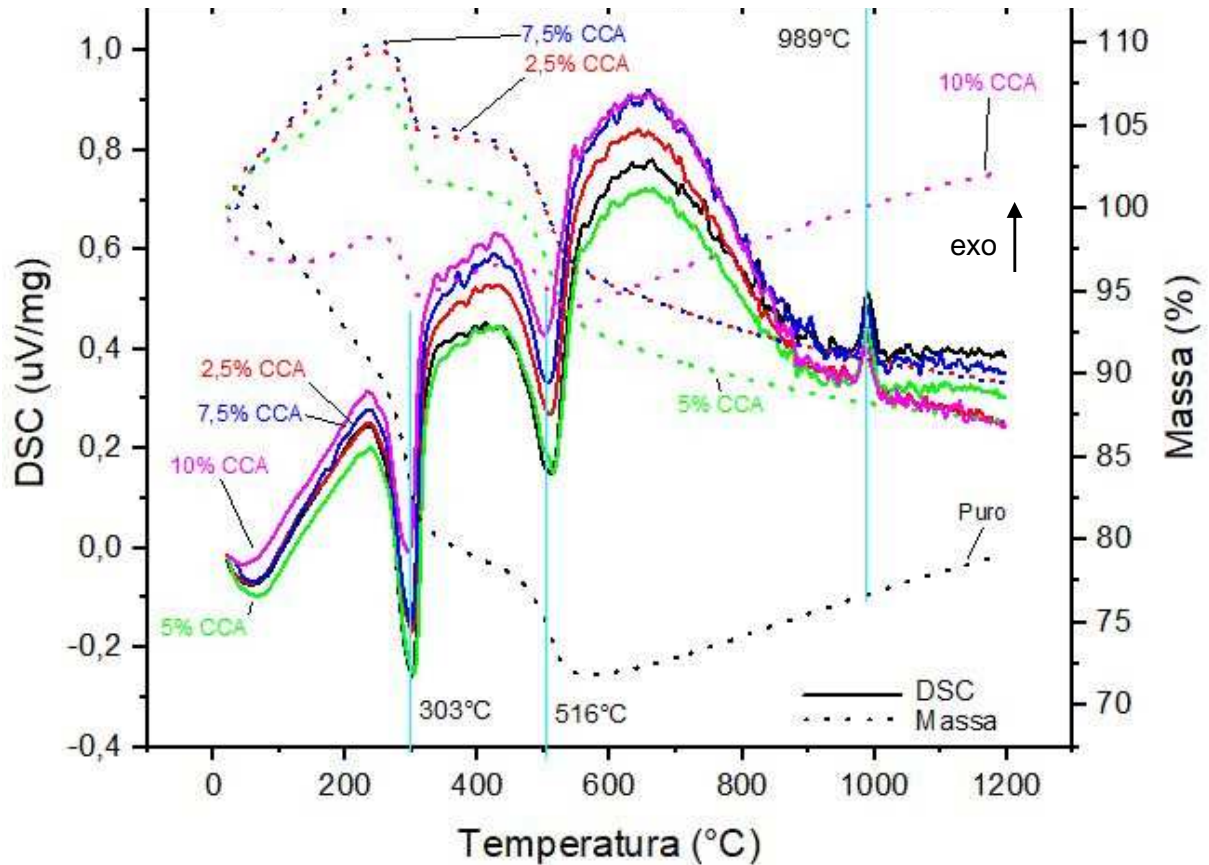


Fonte: Autor (2022).

Nas curvas da Figura 20, são apresentados os resultados de análise de DSC/DTG da amostra de BX sem adição de CCA submetida a TT de 110 °C por 12 horas, e também amostras com adição de CCA em teores de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% em massa. Nota-se que em todas as amostras houve dissociação da gibbsita a 303 °C, dissociação da boehmita a 516 °C e nucleação de mulita a 989 °C. Também observamos um deslocamento de intensidade do sinal de DSC entre as amostras, esse efeito pode estar associado às diferentes quantidades de amostra utilizadas em cada análise, causando essa flutuação.

Figura 20 - Curvas de DSC da amostra código 100BX 110 0CCA e das amostras com adição de CCA em teores de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% em massa

### DSC/DTG DA AMOSTRA 100BX 110 12 0CCA E COM ADIÇÃO DE CCA

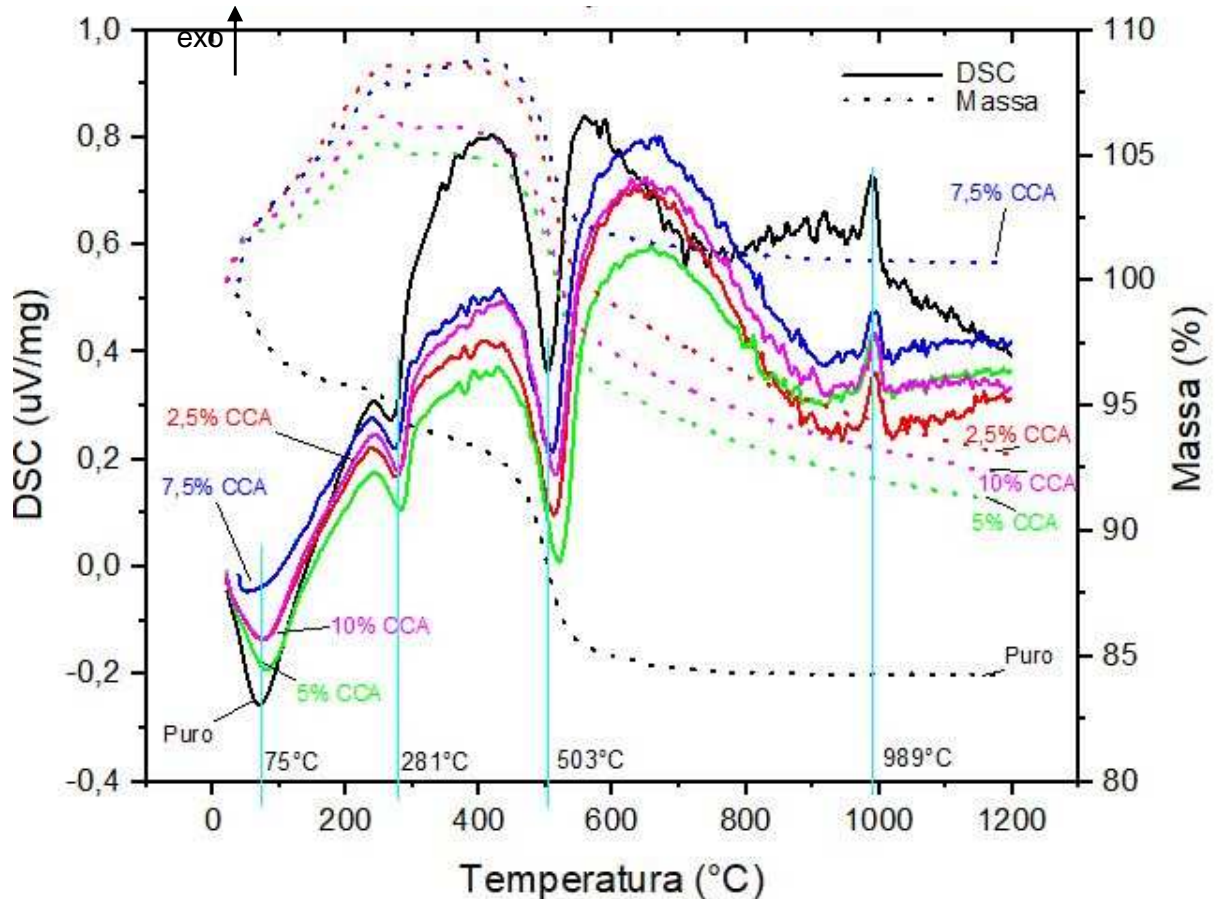


Fonte: Autor (2022).

Na Figura 21 são apresentados os resultados da análise de DSC/DTG da amostra BX sem adição de CCA submetida a TT de 500 °C por 1 hora e também amostras com adição de CCA em teores de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% em massa . Nota-se que em todas as amostras houve dissociação da gibbsita a 281 °C, menos intensa, em comparação as amostras apresentadas na Figura 20 . Observou-se também a dissociação da fase boehmita a 503 °C e a nucleação de mulita a 989 °C.

Figura 21 - Curvas de DSC da amostra código 100BX 500 1 0CCA e das amostras com adição de CCA em teores de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10,0% em massa

### DSC/DTG DA AMOSTRA 100BX 500 1 0CCA E COM ADIÇÃO DE CCA



Fonte: Autor(2022).

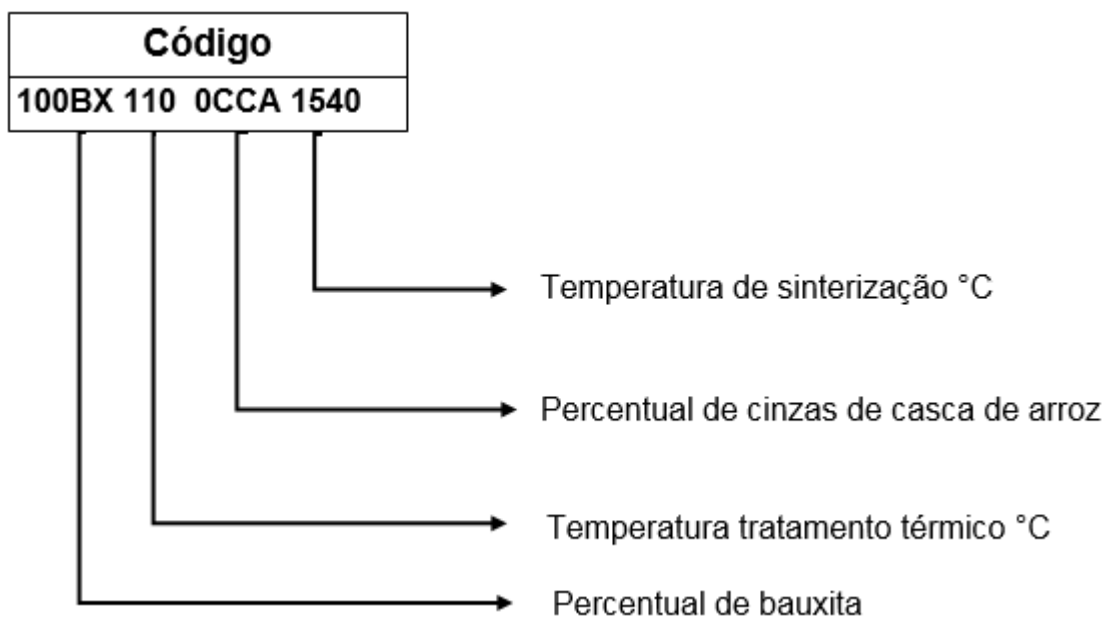
#### 6.4. ANÁLISES CONFORME NORMA API RP 19C E ISO 13503-2

Neste capítulo nas Tabela 3, Tabela 4, Tabela 5, Tabela 6 serão apresentados os resultados de análises de densidade bulk (DB), densidade aparente (DA), densidade absoluta (DABS) e resistência ao esmagamento (RE) a pressão de 10.000 psi conforme norma API RP 19C e ISO 13503-2; realizadas em amostras sinterizadas em temperaturas de 1480 °C, 1510 °C e 1540 °C com p atamar de 1 hora, que passaram por todas as etapas de processamento descritas no fluxograma da Figura 11. Para amostra ser considerada como aprovada foram utilizados dois critérios;

apresentar DABS com valor menor ou igual à  $2,92 \text{ g/cm}^3$  e RE a pressão de 10.000 psi de no máximo 10% de material fino.

A partir deste capítulo será utilizado código para identificação das amostras conforme modelo apresentado na Figura 22, no exemplo trata-se da amostra composta de 100% de BX, submetida durante processamento a TT a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h sem adição de CCA e sinterizada a  $1540 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h.

Figura 22 - Esquema de explicação de identificação de amostras



Fonte: Autor (2022).

As amostras da Tabela 3 são referentes a amostras de BX sem adição de CCA submetidas a TT a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 12 h e  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1, s interizadas a  $1480 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1510 \text{ }^\circ\text{C}$  ou  $1540 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora. A partir da avaliação dos da dos nota-se que amostra 100BX 500 1480 apresenta aproximadamente 28,02 % de ganho de RE em relação a amostra 100BX 500 1480. Ao elevar a temperatura de sinterização de  $1480 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1510 \text{ }^\circ\text{C}$  nota-se que a amostra 100BX 500 1510 apresenta ganho de RE de aproximadamente 55,87 % em relação a amostra 100BX 110 1510. Ao sinterizar em temperatura de  $1540^\circ\text{C}$  a amostra 100BX 110 1540 apresentou ganho de RE de aproximadamente 61,48% em relação a amostra 100BX 110 1540. Vemos que nas 3 diferentes

temperaturas de sinterização a amostra que foram submetidas ao TT de 500 °C apresentou os melhores resultados de RE.

Nota-se que nas três diferentes temperaturas de sinterização as amostras que foram submetidas ao TT a 500 °C apresentaram os maiores valores de DB, DABS e DA em comparação com as amostras que foram submetidas ao TT a 100 °C, isto pode ser explicado pelo fato que na BX submetida ao TT a 500 °C, grande parte dos materiais orgânicos presentes foram volatizados devido a temperatura mais alta de processamento; após sinterização são geradas amostras com poros menores e em menor quantidade conforme poderá ser observado em micrografias de MEV apresentadas capítulo 6.5 (Figura 23).

Tabela 3 – Resultado de análises de amostras de BX sem adição de CCA submetidas a TT a 110 °C ou 500 °C e sinterizadas em temperaturas de 1480 °C , 1510 °C e 1540 °C

Código	DB (g/cm <sup>3</sup> )	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DABS (g/cm <sup>3</sup> )	RE a 10 kpsi (%)
100BX 110 1480	1,31	2,36	2,76	25,05
100BX 500 1480	1,36	2,58	2,77	18,03
100BX 110 1510	1,55	2,85	2,92	14,66
100BX 500 1510	1,60	2,92	3,00	6,47
100BX 110 1540	1,54	2,84	2,92	11,97
100BX 500 1540	1,59	2,91	3,00	4,61

Fonte: Autor (2022).

A Tabela 4 apresenta resultados das análises das amostras de BX submetidas ao TT térmico de 100 °C ou 500 °C durante processamento; sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5%, 5,0%, 7,5% e 10% em massa; todas sinterizadas em temperatura de 1480 °C por 1 h.

Avaliando os resultados é possível observar que 4 das 5 amostras que foram submetidas ao TT a 100 °C apresentaram resultados de DABS menores que o valor máximo esperado de 2,92 g/cm<sup>3</sup>; porém, em relação à RE nenhuma das amostras atenderam o valor máximo esperado. Das 5 amostras de BX submetidas ao TT a 500 °C, as amostras códigos 97,5BX 500 2,5CCA e 90BX 500 10CCA atenderam a o valor

máximo de RE, no entanto, apresentaram resultados de DABS acima de 2,92 % g/cm<sup>3</sup>. Em todas as amostras é possível notar a tendência de aumento dos valores das DB, DA e DABS das amostras com adição da CCA. Comparando as amostras submetidas ao TT a 100 °C e submetidas ao TT a 500 °C nota-se que todas as amostras que foram submetidas ao TT a 500 °C apresentaram os melhores resultados de RE.

Tabela 4 - Resultado das análises de amostras de BX sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5, 5, 7,5 e 10% , submetidas ao tratamento térmico de 110 °C ou 500 °C e sinterizadas na temperatura de 1480 °C

AM	Código	DB (g/cm <sup>3</sup> )	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DABS (g/cm <sup>3</sup> )	RE 10.000 psi (%)
1	100 BX 110 0CCA	1,31	2,36	2,76	25,05
2	100 BX 500 0CCA	1,36	2,58	2,77	18,03
3	97,5 BX 110 2,5CCA	1,46	2,73	2,86	20,71
4	97,5 BX 500 2,5CCA	1,53	2,86	2,93	9,77
5	95 BX 110 5CCA	1,41	2,51	2,79	26,27
6	95 BX 500 5CCA	1,47	2,73	2,81	12,46
7	92,5 BX 110 7,5CCA	1,35	2,54	2,77	27,69
8	92,5 BX 500 7,5CCA	1,42	2,65	2,79	14,59
9	90BX 110 10CCA	1,55	2,87	2,93	16,31
10	90BX 500 10CCA	1,61	2,96	3,01	6,20

Fonte: Autor (2022).

A Tabela 5 apresenta resultados de análises referentes as amostras de BX sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10 % em massa, que foram submetidas, durante processamento ao TT a 110 °C ou TT a 500 °C, todas sinterizadas em temperatura de 1510 °C por 1 h.

A partir da avaliação dos resultados, observa-se que das 5 amostras de BX que foram submetidas ao TT a 100 °C, 4 amostras apresentaram resultados de DABS abaixo do valor máximo esperado. Em relação a RE todas amostras ultrapassaram o valor máximo esperado. Das 5 amostras de BX que foram submetidas ao TT a 500 °C, as amostras 100BX 500 0CCA e 97,5BX 500 2,5CCA apresentaram valor de RE abaixo do valor máximo; porém somente a amostra código 97,5BX 500 2,5CCA atende valores máximos especificados de DABS de 2,91 g/cm<sup>3</sup>. Desta forma, esta amostra atende as especificações de RE e DABS.

Nota-se tendência de redução dos valores de DB, DA, DABS em todas as amostras com adição de CCA. Todas amostras submetidas ao TT a 500 °C apresentaram melhores resultados de RE em relação as amostras que foram submetidas ao TT a 100 °C.

Tabela 5 - Resultado de análises realizadas em amostras de BX sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5, 5, 7,5 e 10%, submetidas ao TT a 100 °C ou 500 °C hora , e sinterizadas na temperatura de 1510 °C por 1 hora

AM	Código	DB (g/cm <sup>3</sup> )	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DABS (g/cm <sup>3</sup> )	RE 10.000 psi ( % )
1	100BX 110 0CCA	1,55	2,85	2,92	14,66
2	100BX 500 0CCA	1,60	2,97	3,00	6,47
3	97,5BX 110 2,5CCA	1,46	2,72	2,81	22,21
4	97,5BX 500 2,5CCA	1,54	2,85	2,91	6,94
5	95BX 110 5CCA	1,40	2,54	2,77	25,9
6	95BX 500 5CCA	1,48	2,73	2,80	12,11
7	92,5BX 110 7,5CCA	1,34	2,51	2,77	30,99
8	92,5BX 500 1 7,5CCA	1,42	2,67	2,77	13,22
9	90BXAS 110 10CCA	1,30	2,42	2,76	25,19
10	90BXAS 500 10CCA	1,36	2,56	2,75	19,07

Fonte: Autor (2022).

A Tabela 6 apresenta resultados de análises referentes as referentes às amostras de BX sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10 % em massa, que foram submetidas durante processamento a TT a 100 °C por 1 h ou TT a 500 °C, e sinterizadas em temperatura de 1540 °C por 1 h.

Observa-se que todas as 5 amostras da BX submetida ao TT a 100 °C, sem adição de CCA e com adição de CCA, apresentaram resultados de DABS menores ou igual ao valor 2,92 g/cm<sup>3</sup>. Em relação a RE, todas as amostras apresentaram valores acima do máximo esperado.

Das 5 amostras da BX submetidas ao TT a 500 °C, duas amostras apresentaram resultados dentro do valor máximo de RE; sendo as amostras 100BX 500 0CCA e 95BX 500 5CCA; porém, apenas a amostra código 95BX 500 5CCA, também atende o valor máximo especificado de DABS. Em todas as amostras com adição de CCA nota-se a tendência de redução dos valores das DB, DA, DABS quando feito comparativo em com as amostras sem adição de CCA.

Comparando os resultados, nota-se que as amostras que foram submetidas durante processamento ao TT a 500 °C apresentam os melhores resultados de RE em relação as amostras que foram submetidas durante processamento ao TT a 110 °C.

Tabela 6 - Resultado de análises realizadas em amostras de BX pura e com adição de CCA em percentuais de 2,5, 5, 7,5 e 10 % submetidas durante sua síntese ao TT de 110 °C ou submetida ao TT de 500 °C por 1 hora e sinterizadas em temperatura de 1540 °C

AM	Código	DB (g/cm <sup>3</sup> )	DA (g/cm <sup>3</sup> )	DABS (g/cm <sup>3</sup> )	RE 10.000 psi ( % )
1	100BX 110 0CCA	1,54	2,84	2,92	11,97
2	100BX 500 0CCA	1,59	2,91	3,00	4,61
3	97,5BX 110 2,5CCA	1,44	2,68	2,80	20,44
4	97,5BX 500 2,5CCA	1,44	2,71	2,76	13,47
5	95BX 110 5CCA	1,37	2,55	2,75	25,96
6	95BX 500 5CCA	1,53	2,87	2,91	6,19
7	92,5BX 110 7,5CCA	1,33	2,48	2,73	34,59
8	92,5BX 500 7,5CCA	1,41	2,66	2,76	15,88
9	90BX 110 10CCA	1,29	2,41	2,72	27,07
10	90BX 500 10CCA	1,34	2,55	2,72	16,62

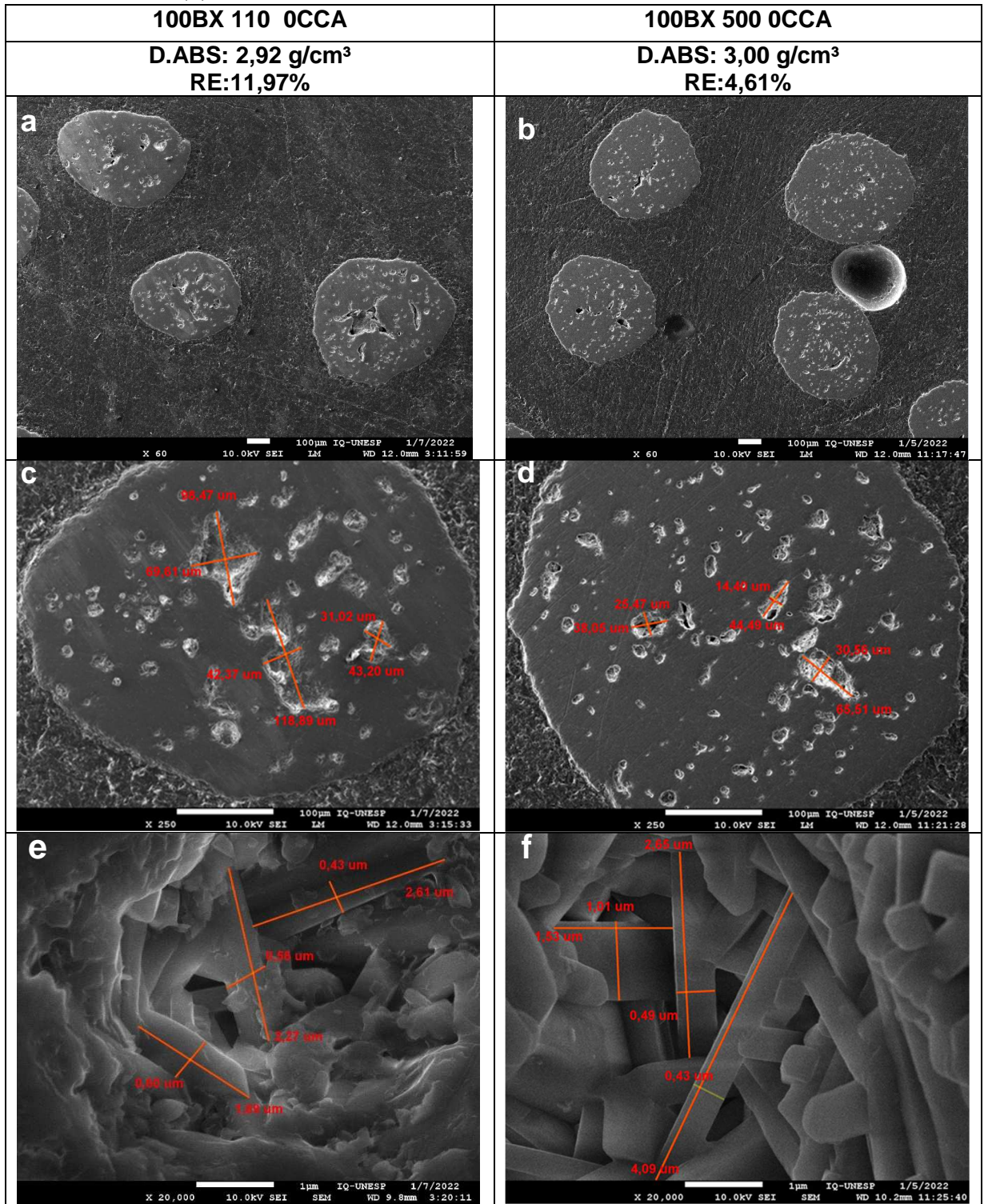
Fonte: Autor (2022).

## 6.5. RESULTADOS DE ANÁLISE DE MEV

Por meio das micrografias das análises de MEV foi possível avaliação visual do formato dos grânulos em relação à rugosidade, esfericidade e arredondamento; e morfologia da amostra. Foi utilizada a ferramenta ImajeJ para fazer medidas de tamanhos dos poros e dos cristais.

A Figura 23 apresenta micrografias de MEV em magnificações de 60 ,250 e 20.000 x ; de duas diferentes amostras, que foram submetidas a temperaturas diferentes de TT durante processamento , e ambas sinterizadas em temperatura de 1540 °C por 1 h. A Tabela 7 apresenta as medidas feitas em poros visualizados nas micrografias utilizando a ferramenta ImajeJ (SCHNEIDER; RASBAND; ELICEIRI, 2012).

Figura 23 - Micrografias da análise MEV das amostras de BX pura submetidas ao TT a 100 °C e amostras de BX pura submetidas ao TT a 500 °C nas magnificações de 60x (B), 250x (D) e 20000x (F). Ambas amostras foram sinterizadas a 1540 °C durante 1 hora



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 7, nota-se que a amostra 100BX 110 OCCA apresenta comp. médio dos poros 37,5  $\mu\text{m}$  maior que o comp. médio dos poros da amostra 100BX 500 OCCA em percentual esta diferença corresponde aproximadamente 43,2%. A amostra 100BX 110 OCCA apresenta larg. média dos poros de 24,19  $\mu\text{m}$  maior que a larg. média dos poros da amostra 100BX 500 OCCA uma diferença de aproximadamente 50,74%. A partir das medidas dos poros apresentadas na Tabela 7 e também pela avaliação visual das imagens C e D da Figura 23 é possível concluir que a amostra que foi submetida ao TT a 500  $^{\circ}\text{C}$  apresenta poros de tamanho menores, tendo relação direta com a RE maior apresentada pela amostra 100 BX 500 OCCA.

Tabela 7 – Tabela com resultados das medidas de comprimento e largura realizadas em 3 poros de 2 diferentes grânulos apresentados nas micrografias C e D da Figura 21

	<b>100BX 110 OCCA</b>		<b>100BX 500 OCCA</b>	
	<b>coluna 1</b>	<b>coluna 2</b>	<b>coluna 3</b>	<b>coluna 4</b>
	comp. ( $\mu\text{m}$ )	larg. ( $\mu\text{m}$ )	comp. ( $\mu\text{m}$ )	larg. ( $\mu\text{m}$ )
poro 1	118,89	42,37	65,51	30,56
poro 2	98,47	69,61	44,49	14,40
poro 3	43,20	31,02	38,05	25,47
<b>média</b>	<b>86,85</b>	<b>47,67</b>	<b>49,35</b>	<b>23,48</b>

Fonte: Autor (2022).

As imagens e e f da Figura 23 ampliadas 20.000 x mostram cristais presentes em um grânulo de duas amostras diferentes. A Tabela 8, apresenta dados das medidas de comp. e larg. realizadas nos cristais das duas amostras. A amostra 100BX 110 OCCA, apresenta comp. médio dos cristais 20,65 % e larg. média dos cristais 17,19 % menores que as medidas dos cristais da amostra 100BX 500 OCCA. Os cristais da amostra 100BX 500 OCCA, submetida ao TT de 500  $^{\circ}\text{C}$  durante processamento apresentam-se mais alongados.

Tabela 8 – Medidas de comp. e larg. de 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 110 0CCA e um grânulo da amostra 100BX 500 0CCA

	100BX 110 0CCA		100BX 500 0CCA	
	coluna 1	coluna 2	coluna 3	Coluna 4
	comp. (µm)	larg. (µm)	comp. (µm)	larg. (µm)
cristal 1	2,61	0,43	4,09	0,43
cristal 2	2,27	0,56	2,65	0,49
cristal 3	1,69	0,6	1,53	1,01
<b>média</b>	<b>2,19</b>	<b>0,53</b>	<b>2,76</b>	<b>0,64</b>

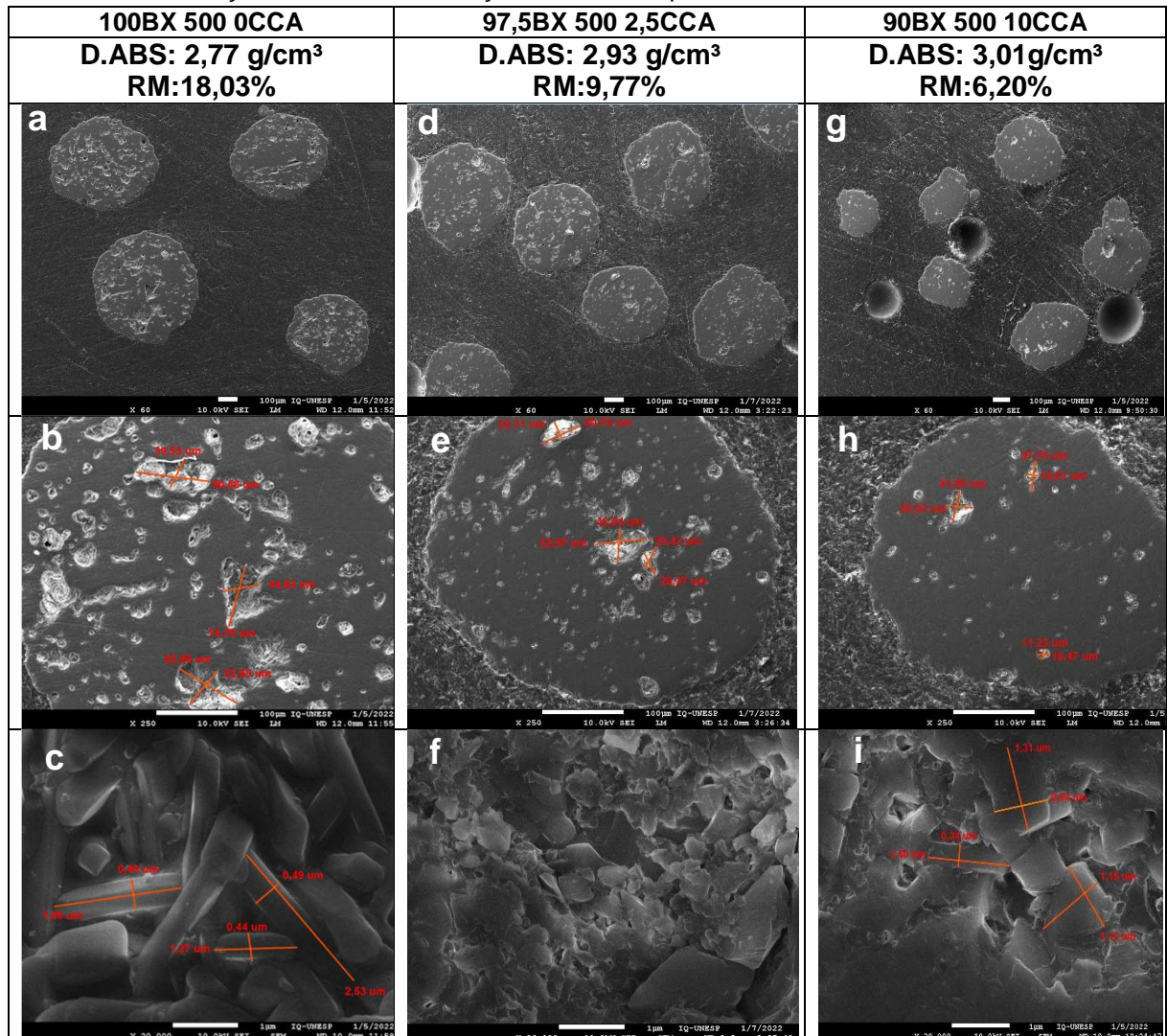
Fonte: Autor (2022).

A Figura 24 apresenta micrografias de MEV em magnificações de 60 ,250 e 20.000 x ; de 3 diferentes amostras que foram submetidas a TT durante processamento em temperatura de 500 °C por 1 h, e s interizadas em temperatura de 1480 °C por 1 h.

A partir da avaliação visual das micrografias b, e e h percebe-se que a as amostras com adição da CCA (97,5BX 500 2,5CCA e 90BX 500 10CCA) apresentaram menor número de poros em relação a amostra sem adição de CCA (100 BX 500 0CCA), sendo notável também a redução da quantidade de poros da amostra com adição de 10 % de CCA em relação a amostra com adição de 2,5 % de CCA.

Notam-se cristais de diferentes aspectos nas diferentes amostras, cristais com arestas retilíneas e alongados, cristais com formatos retangulares, circulares e arestas indefinidas. Os diferentes tipos de cristais indicam as diferentes fases formadas, neste caso tendo relação com a adição de CCA, e os diferentes percentuais adicionados.

Figura 24 - Micrografias da análise de microscopia eletrônica de varredura de amostras de BX, sem adição de CCA e com adição de CCA em percentuais de 2,5% e 10%



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 9 , com auxílio da ferramenta ImajeJ foram medidos os tamanho dos poros. Foram feitas medidas do comp. e larg. de um grânulo de 3 amostras diferentes, referentes as imagens b, e e h da Figura 24. Nota-se pelos resultados das medidas que a amostra onde não foi adicionada CCA apresenta poros maiores em relação as amostras que tiveram adição de 2,5 % e 10 % de CCA, a tendência foi de redução do tamanho dos poros a medida que foi adicionado aumentado percentual de CCA. O comp. médio dos poros do grânulo da amostra 100BX 500 0CCA é aproximadamente 42,33 % maior que o comp. médio do grânulo da amostra 97,5BX 500 2,5CCA e aproximadamente 61,23 % maior que o comp. médio do grânulo da amostra 90BX 500 10CCA. As medidas médias da larg. das amostras apresentaram a mesma tendência

das medidas do comp. médio; a amostra 100BX 500 0CCA apresentou larg. média 39,79 % maior que a larg. média da amostra 97,5BX 500 2,5CCA e aproximadamente 59,23 % maior que a larg. média dos poros do grânulo da amostra 90BX 500 10CCA.

Tabela 9 - Medidas realizadas em 3 poros visualizados em 1 grânulo da amostra 100BXAS 500 0CCA , 1 grânulo da amostra 97,5BX 500 2,5CCA e 1 grânulo da amostra 90BXAS 500 10CCA . As medidas apresentadas foram realizadas em poros visualizados nas imagens B, E e H da Figura 24

	100BX 500 0CCA		97,5BX 500 2,5CCA		90BX 500 10CCA	
	coluna 1	coluna 2	coluna 3	coluna 4	Coluna 5	coluna 6
	comp. (µm)	larg. (µm)	comp. (µm)	larg. (µm)	comp. (µm)	larg. (µm)
poro 1	90,58	39,53	62,97	29,43	41,80	30,02
poro 2	82,98	52,65	50,76	23,71	37,76	14,61
poro 3	74,70	44,82	29,43	29,37	16,67	11,23
média	82,75	45,67	47,72	27,50	32,08	18,62

Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 10, são apresentados resultados das medidas de comp. e larg. feitas em 3 cristais de um grânulo da amostra 100BX 500 0CCA e 3 cristais de um grânulo da amostra 90BX 500 10CCA. Percebe-se pelas medidas realizadas e também pela avaliação visual das imagens c e l (Figura 24), que os cristais da amostra 100BX 500 0CCA são mais alongados e também apresentam menor diversidade do tamanho e formatos. Os resultados mostram que a CCA inibiu do crescimento dos cristais, gerando uma estrutura com cristais menores de formatos variados deixando o material mais denso e com maior RE.

Tabela 10 - Medidas realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 500 0CCA, em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 95BX 500 5CCA. As medidas foram apresentadas foram realizadas nas C e I da Figura 24

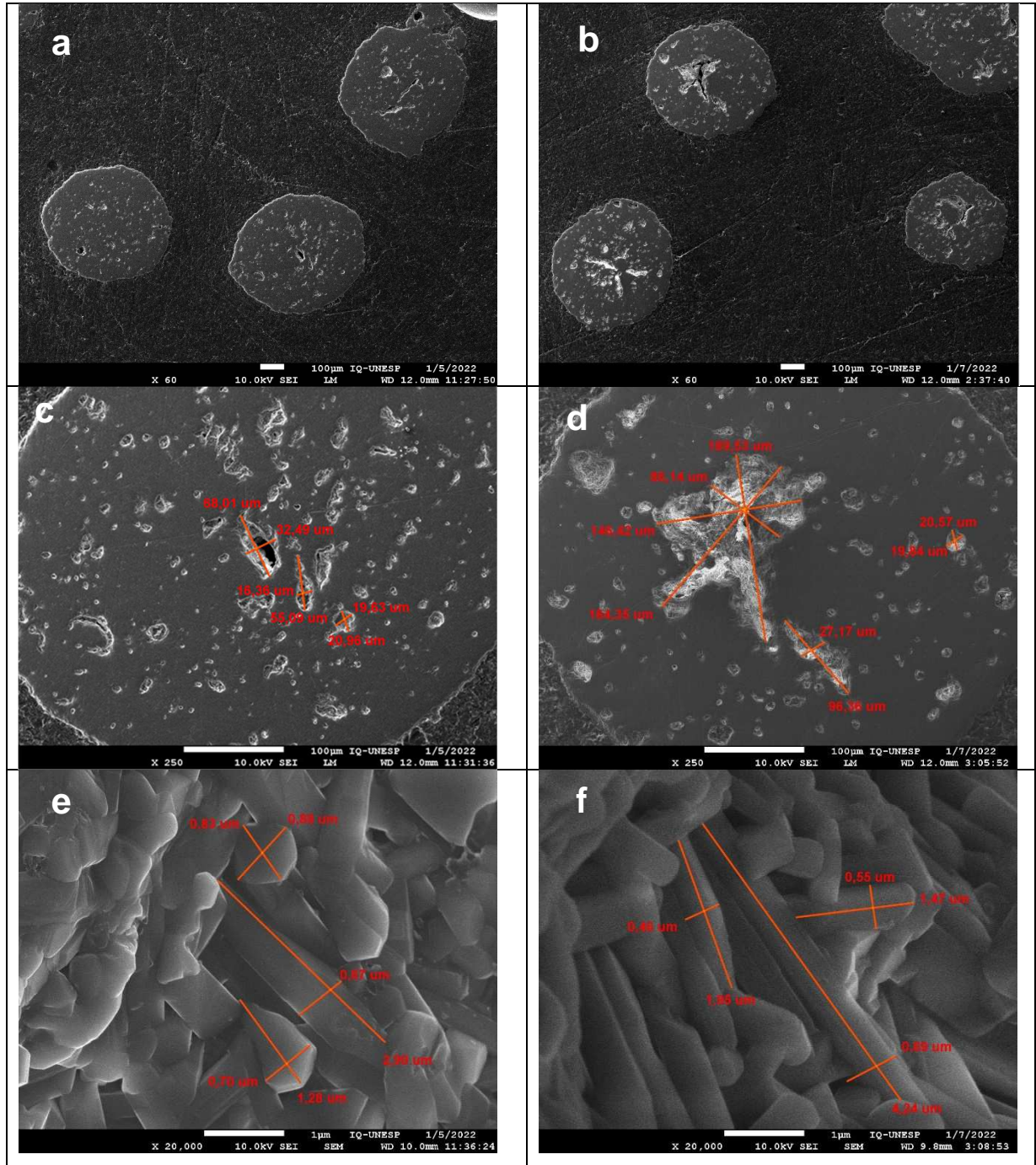
	100BX 500 1 0CCA		90BX 500 1 10CCA	
	Coluna 1	coluna 2	coluna 3	coluna 4
	comp. ( $\mu\text{m}$ )	larg. ( $\mu\text{m}$ )	comp. ( $\mu\text{m}$ )	larg. ( $\mu\text{m}$ )
cristal 1	2,53	0,49	1,40	0,34
cristal 2	1,96	0,49	1,31	0,94
cristal 3	1,27	0,44	1,16	1,12
média	1,92	0,47	1,29	0,80

Fonte: Autor (2022).

A Figura 25 apresenta micrografias em magnificações de 60 , 250 e 20.000 x das amostras 100BX 500 0CCA e 97,5BX 500 2,5CCA ,conforme esquema de identificação de amostra(Figura 22);ambas foram submetidas a TT a 500 °C por 1h durante processamento e sinterizadas a 1510 °C por 1 h. A partir da avaliação visual das micrografias das Figura 25 a ,b, c e d nota-se o formato dos grânulos e tamanho dos poros. Também pode-se avaliar a morfologia dos cristais formados; nota-se cristais de diferentes aspectos, cristais com arestas retilíneas e alongadas são percebidos na micrografia da Figura 25 f , cristais com formatos retangulares, circulares e arestas indefinidas são percebidos na micrografia da Figura 25 e. A análise de EDS não foi realizada devida a indisponibilidade de laboratório, não sendo possível a determinação das fases dos cristais com formatos variados que podem ser de diferentes mulitas como de outras fases formadas.

Figura 25 - Micrografias da análise de MEV de 1 grânulo das amostra código 100BX 0CCA e um grânulo da amostra 97,5BX 2,5CCA. As magnificações utilizadas foram de 60x (micrografias A e B), 250x (micrografias C e D) e 20000x (micrografias E e F)

<b>100BX 500 0CCA</b>	<b>97,5BX 500 2,5CCA</b>
<b>DABS: 3,00 g/cm<sup>3</sup></b> <b>RE:6,47%</b>	<b>DABS: 2,91 g/cm<sup>3</sup></b> <b>RE:6,94%</b>



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 11, são apresentados resultados das medidas de comp. e larg. feitas em 3 poros de 1 grânulo da amostra 100BX 500 0CCA, imagem c (Figura 25), e 3 poros de 1 grânulo da amostra 97,5BX 500 2,5CCA, imagem d (Figura 25). Pela análise visual percebe-se a presença de poros maiores no grânulo da amostra 97,5BX

2,5CCA as medidas apresentadas na tabela são coerentes com o que pode ser visualizado na imagem da amostra 100BX 0CCA, notando-se maior número de poros.

Tabela 11 - Medidas realizadas em 3 poros de 1 grânulo da amostra 100BX 500 0CCA; em 3 poros de 1 grânulo da amostra 97,5BX 500 2,5CCA. As medidas foram realizadas nas imagens c e d da Figura 25

	<b>100BX 500 0CCA</b>		<b>97,5BX 500 2,5CCA</b>	
	<b>coluna 1</b>	<b>coluna 2</b>	<b>coluna 3</b>	<b>coluna 4</b>
	comp. (µm)	larg. (µm)	comp. (µm)	larg. (µm)
poro 1	68,01	32,49	189,53	146,42
poro 2	55,09	16,36	96,36	27,17
poro 3	20,96	19,63	20,57	19,84
<b>média</b>	<b>48,02</b>	<b>22,83</b>	<b>102,15</b>	<b>64,48</b>

Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 12, são apresentados resultados das medidas de comp. e larg. feitas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 500 0CCA e 3 cristais de 1 grânulo da amostra 97,5BX 500 2,5CCA. Nota-se que o comp. médio dos cristais da amostra 97,5BX 500 2,5CCA é aproximadamente 33,72% maior que o comp. médio da amostra 100BX 500 0CCA, onde não foi adicionada a CCA.

Tabela 12 - Medidas de comp. e larg. realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 1 0CCA; e em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 97,5BX 2,5CCA. As medidas apresentadas foram realizadas em cristais das micrografias E e F da Figura 25

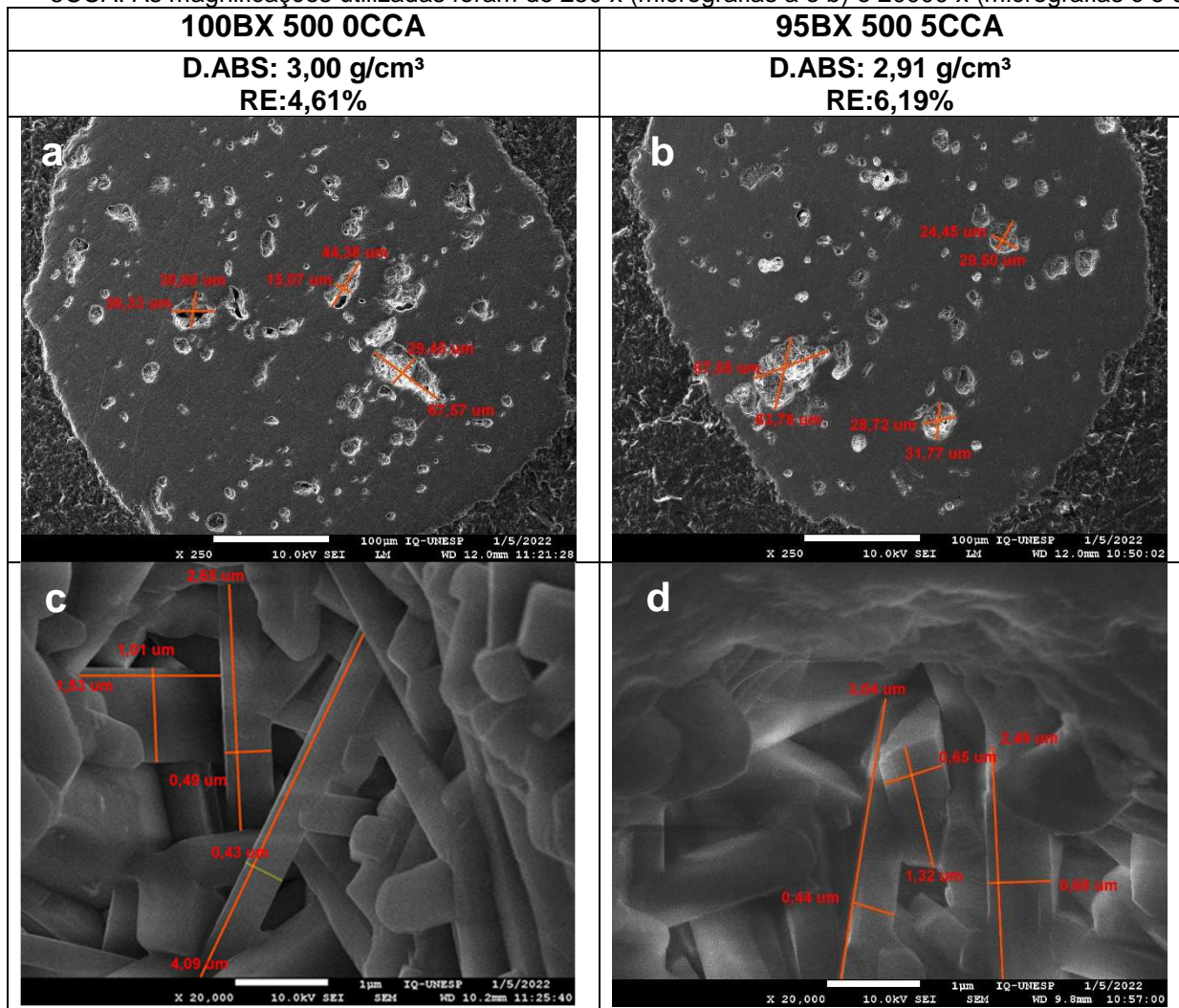
	<b>100BX 500 0CCA</b>		<b>97,5BX 500 2,5CCA</b>	
	<b>Coluna 1</b>	<b>coluna 2</b>	<b>coluna 3</b>	<b>coluna 4</b>
	comp. (µm)	larg. (µm)	comp. (µm)	larg. (µm)
cristal 1	2,90	0,67	4,24	0,69
cristal 2	1,28	0,70	1,95	0,46
cristal 3	0,88	0,83	1,47	0,55
<b>média</b>	<b>1,69</b>	<b>0,73</b>	<b>2,55</b>	<b>0,57</b>

Fonte: Autor (2022).

A Figura 26 , apresenta micrografias em magnificações de 60 , 250 e 20.000 x das amostras 100BX 500 0CCA e 95BX 500 5CCA , ambas foram submetidas a TT a

500 °C por 1h durante processamento e sinterizadas a 1540 °C por 1 h. A partir da avaliação visual das micrografias da Figura 26, imagens a e b nota-se o formato dos grânulos e tamanho dos poros. Nas micrografias da Figura 26 imagens c e d nota-se a morfologia dos cristais ; cristais de diferentes aspectos com arestas retilíneas e alongadas são observados na Figura 26 imagem c ; cristais com formatos retangulares, circulares e arestas indefinidas são observados na Figura 26 imagem d. A amostra 100BX 500 0CCA que apresenta cristais mais alongados apresenta maior valor de D.ABS e também maior RE, e a amostra 95BX 500 5CCA que apresenta cristais com formatos mais diversificados apresenta menor valor de D. ABS e menor valor de RE, pode-se concluir que a CCA inibiu o crescimento dos cristais, tendo impacto na D.ABS e RE.

Figura 26 - Micrografias da análise de MEV de grânulos das amostras 100BX 500 0CCA e 95BX 500 5CCA. As magnificações utilizadas foram de 250 x (micrografias a e b) e 20000 x (micrografias c e d)



Fonte: Autor (2022).

Na Tabela 13, são apresentados resultados das medidas de comp. e larg. feitas em 3 poros de em 1 grânulo da amostra 100BX 500 OCCA,(Figura 26) imagem a, e 3 poros de 1 grânulo da amostra 95BX 500 5CCA (Figura 26) imagem b. A amostra 100BX 500 OCCA apresenta comp. médio dos poros aproximadamente 13,13% maior que o comp. médio dos poros da amostra 95BX 500 5CCA.

Tabela 13 - Medidas de comp. e larg. realizadas em 3 poros de 1 grânulo da amostra 100BX 500 OCCA e em 3 poros de 1 grânulo da amostra 95BX 500 5CCA. As medidas foram realizadas em poros observados nos grânulos apresentados nas micrografias a e b da Figura 26

	<b>100BX 500 OCCA</b>		<b>95BX 500 5CCA</b>	
	<b>coluna 1</b>	<b>coluna 2</b>	<b>Coluna 3</b>	<b>coluna 4</b>
	comp. (µm)	larg. (µm)	comp. (µm)	larg. (µm)
poro 1	67,57	29,45	67,55	63,78
poro 2	44,38	15,07	31,77	28,72
poro 3	36,33	30,66	29,50	24,45
<b>média</b>	<b>49,43</b>	<b>25,06</b>	<b>42,94</b>	<b>38,98</b>

Fonte: Autor (2022).

Na

Tabela 14 são apresentados resultados das medidas de comp. e larg. feitas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra código 100BX 500 OCCA e 3 cristais de 1 grânulo da amostra código 95BX 500 1 5CCA 1540. Os cristais medidos no grânulo da amostra código 100BX 500 OCCA apresenta comp. médio de cristais 17,39 % maior que o comp. médio dos cristais da amostra código 95BX 500 5CCA. Em relação a larg. os cristais do grânulo da amostra 100BX 500 OCCA, apresenta larg. média 7,81 % maior que a larg. média dos cristais da amostra 95BX 500 5CCA.

Tabela 14 - Medidas de comp. e larg. realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 100BX 500 1 0CCA e resultados das medidas de comp. e larg. realizadas em 3 cristais de 1 grânulo da amostra 95BX 500 5CCA. As medidas foram realizadas em cristais observados nas micrografias b e d da Figura 25

	100BX 500 0CCA		95BX 500 5CCA	
	coluna 1	coluna 2	coluna 3	coluna 4
	comp. ( $\mu\text{m}$ )	larg. ( $\mu\text{m}$ )	comp. ( $\mu\text{m}$ )	larg. ( $\mu\text{m}$ )
cristal 1	4,09	0,43	3,04	0,44
cristal 2	2,65	0,49	2,49	0,68
cristal 3	1,53	1,01	1,32	0,65
média	2,76	0,64	2,28	0,59

Fonte: Autor (2022).

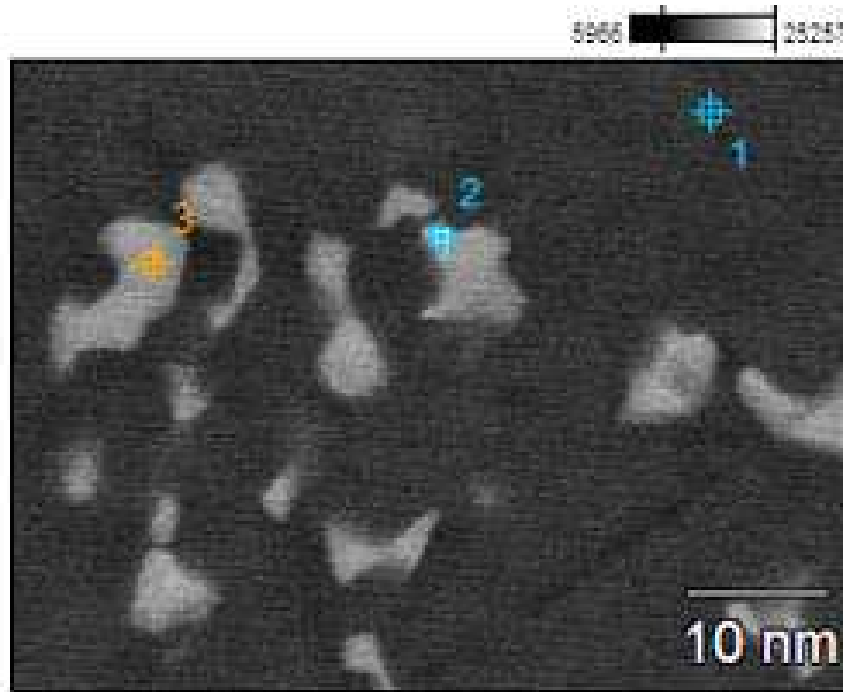
## 6.6. ANÁLISES DE EDS

A espectroscopia de raio X por dispersão de energia (EDS) é a técnica analítica que permite a caracterização química. Uma amostra excitada por uma fonte de energia, dissipa parte da energia absorvida ejetando um elétron do núcleo-camada. Um elétron da camada externa de energia mais alta preenche seu lugar, liberando a diferença de energia como um raio X que possui um espectro característico baseado em seu átomo de origem. Isso permite a análise de composição de um determinado volume de amostra que foi excitado pela fonte de energia. A posição dos picos no espectro identifica o elemento, enquanto a intensidade do sinal corresponde à concentração do elemento (EDUARDA; VIEIRA, 2021). Dessa forma a técnica permite quantificar e identificar os elementos da amostra analisada.

Serão apresentados a seguir resultado de análise de EDS realizado na amostra 90BX 500 10CCA 1480 (ver identificação na Figura 22). A análise de EDS da amostra (Figura 27), apresenta a coleta de 3 pontos de diferentes contrastes, sendo o ponto 1 contendo maior concentração de Al e Si (sem considerar o oxigênio do óxido) e conforme (Tabela 15), o ponto 2, em tom mais claro, contendo Zr e o ponto 3 contendo Fe. A presença do Zr indica uma concentração do elemento e que foi

medida. Podemos notar a segregação das regiões contendo Fe, considerando as regiões de tom claro, na amostra.

Figura 27 – Análise de EDS da amostra 90BX 500 10CCA



Fonte: Autor (2022).

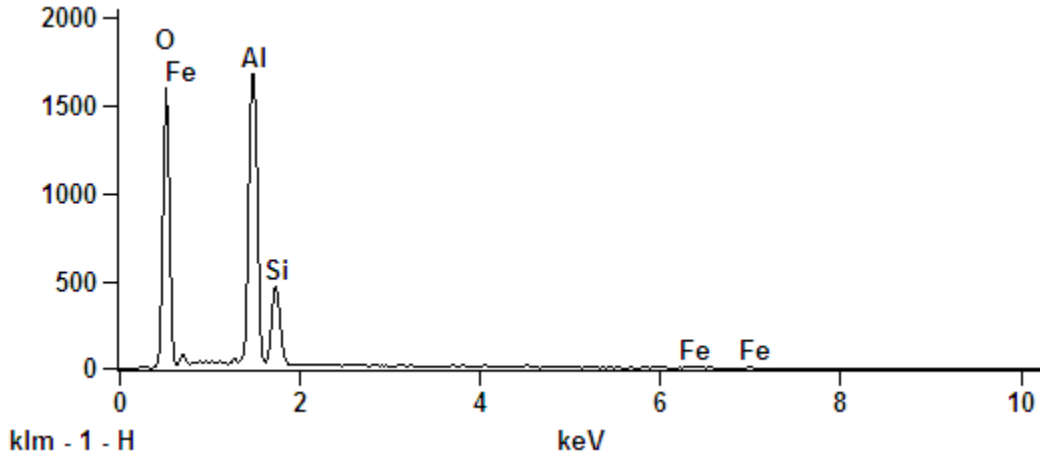
Tabela 15 - Resultados de concentração em massa percentual dos elementos químicos nos 3 pontos conforme Figura 27

elementos	O (%)	Al (%)	Si (%)	Ti (%)	Fe (%)	Zr (%)
ponto 1	43,39	36,69	13,82	0,00	6,10	0,00
ponto 2	35,98	11,48	6,58	1,81	18,44	25,71
ponto 3	30,63	13,33	4,84	3,33	47,87	0,00

Fonte: Autor (2022).

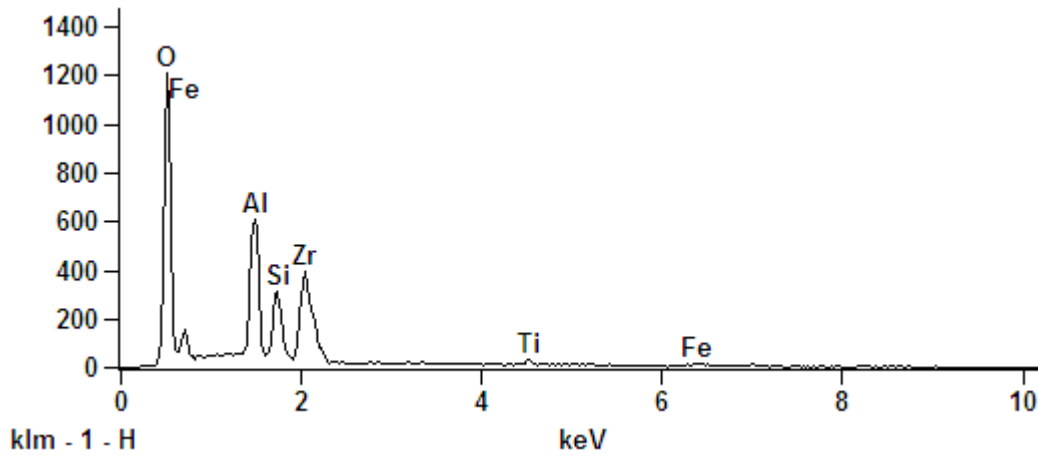
Já a Figura 28, Figura 29 e Figura 30, complementam os dados da tabela acima apresentando os espectros de EDS dos pontos analisados, onde podemos ver as contagens referente a cada elemento identificado.

Figura 28 - Espectro de EDS do ponto 1 da amostra código 90BXAS 500 1 10CCA 1480 1 apresentada na Figura 26 e resultado de composição química apresentada na Tabela 15 , linha ponto 1, indicando maior percentual de concentração de óxido de alumínio, presentes também óxido de ferro e óxido de silício



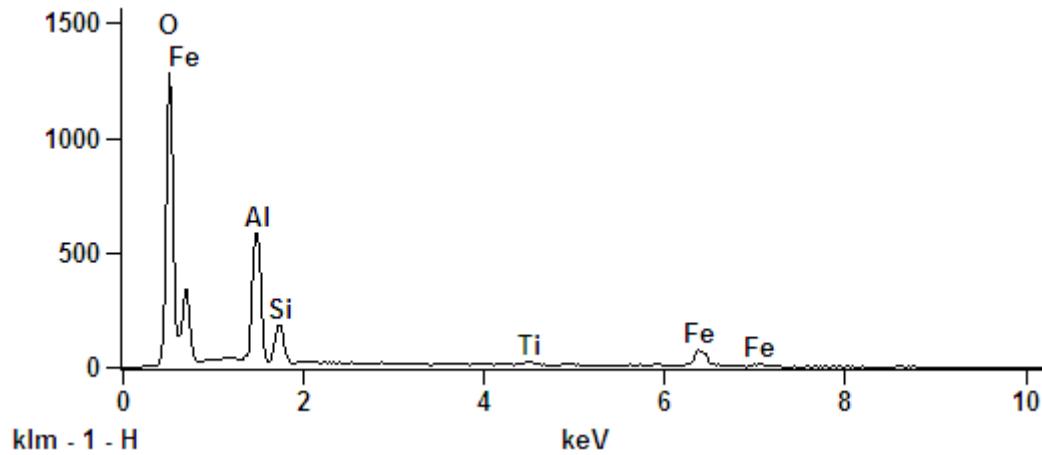
Fonte: Autor (2022).

Figura 29 - Espectro de EDS do ponto 2 da amostra código 90BXAS 500 1 10CCA 1480 1 apresentada na Figura 26 e resultado de composição química apresentada na Tabela 15, linha ponto 2, indicando maior percentual de concentração de óxido de ferro, presentes também óxido de alumínio , óxido de silício e óxido de zircônio



Fonte: Autor (2022).

Figura 30 - Espectro de EDS do ponto 2 da amostra código 90BXAS 500 1 10CCA 1480 1 apresentada na Figura 26 e resultado de composição química apresentada na Tabela 15 , linha ponto 3, indicando maior percentual de concentração de óxido de ferro, presentes também óxido de alumínio , óxido de silício



Fonte: Autor (2022).

Dessa forma, por meio da análise de EDS, podemos notar que a amostra apresenta segregação do ferro em sua estrutura e também a região mais escura composta por silício e alumínio.

## 7. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos conclui-se que à medida que foi aumentado o percentual de CCA adicionado à BX, os percentuais de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram reduzidos e houve aumento dos percentuais de  $\text{SiO}_2$ . Na análise de DRX da BX, as fases observadas foram a gibbsita, caulinita e goethita e na análise de “DSC/DTG” ocorreram transformações a 300 °C, 500 °C e 990 °C temperatura onde ocorreu a nucleação de mulita.

Na análise de DRX da CCA as fases encontradas foram cristobalita e tridimita. Na análise de “DSC/DTG” foram observadas transformações a 434 °C.

A amostra de BX submetida ao TT a 110 °C apresentou como fase majoritária a gibbsita, enquanto a amostra de BX submetida a TT a 500 °C apresentou como fase majoritária a caulinita, devida a maior temperatura utilizada no TT. O TT a 500 °C se apresentou como melhor alternativa, deixando a BX mais reativa, favorecendo a interação com a CCA e tendo como consequência a redução da DABS da BX sinterizada. As alterações dos valores de DABS tem relação com as diferentes estruturas formadas como pode ser visto nas imagens de MEV apresentadas.

A partir dos resultados de análises realizadas nas amostras de BX sinterizada, conclui-se que duas amostras atenderam o objetivo que foi proposto no trabalho. A amostra de BX submetida a TT a 500 °C com adição de 2,5 % CCA e sinterizada a 1510 °C apresentou resultado de DABS de 2,91 g/cm<sup>3</sup> e RE de 6,94 %, enquanto que a amostra de BX sem adição de CCA submetida a mesma temperatura de sinterização apresentou DABS de 3,00 g/cm<sup>3</sup>, e RE de 6,47 %; ou seja, com adição de CCA obteve-se 3 % de redução de DABS, e houve perda de 6,77 % de RE, mesmo a amostra ficando mais frágil com menor RE atendeu os requisitos desejados por conta da redução da DABS.

A amostra de BX que foi submetida a TT de 500 °C com adição de 5 % e sinterizada a 1540 °C por 1 hora apresentou resultado de DABS de 2,91 g/cm<sup>3</sup> e RE de 6,19 %, enquanto a amostra de BX sem adição de CCA submetida as mesmas condições de processamento apresentou DABS de 3,00 g/cm<sup>3</sup> e RE 4,61 g/cm<sup>3</sup>

significando 3 % de redução de DABS e perda de 25,52 % de RE, a amostra se mostrou mais frágil atendendo os requisitos de aprovação desejados por conta da redução da DABS.

Outros pontos observados e importantes para serem mencionados foi a atuação da CCA como fundente, reduzindo temperatura de sinterização na amostra de BX submetida a TT a 500 °C e com adição de 10 % de CCA, sinterizada a 1480 °C.

## REFERÊNCIAS

AL-SADHAN, N. M. **Prediction of short-term and long-term baseline conductivity degradation for proppants of different types and sizes**, 2014.

ALARY, J. A.; PARIAS, T. ( 12 ) **United States Patent**. v. 2, n. 12, 1978.

ALBUQUERQUE NETO, M. A. DA C. C. DE. **Influência do propante de fraturamento hidráulico na produção de reservatório tight gas**. p. 116, 2017.

AQUINO, T. F. DE et al. **Caracterização físico-química e mineralógica da bauxita de Santa Catarina para a produção de refratários com baixo teor de óxido de ferro**. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. **Anais...2006**

**BAUXITE IN BRAZIL RESPONSIBLE MINING AND COMPETITIVENESS.**

Disponível em: <<http://abal.org.br/downloads/publicacoes/bauxita-no-Brasil-mineracao-responsavel-e-competitividade-eng.pdf>>. Acesso em: 23 maio. 2022.

CAMPOS, V. P. P. DE. **Desenvolvimento de propantes cerâmicos sintéticos aditivados com nanomateriais de carbono** , 2019.

CAMPOS, V. P. P. DE; SANSONE, E. C.; SILVA, G. F. B. L. E. **Hydraulic fracturing proppants ( Propantes para fraturamento hidráulico )**. v. 64, p. 219–229, 2018.

CÉSAR, A. A. DA S. et al. **Transformação da casca de arroz em um produto de maior valor agregado: Potencial para produção de painéis particulados**. *Ciência Florestal*, v. 27, n. 1, p. 303, 31 mar. 2017.

DA LUZ, B. A.; ANTONIO, F. L. F. **Rochas & Minerais Industriais usos e especificações**. 2ª Edição ed. Rio de Janeiro: 2008, 2008.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 778–782, nov. 2001.

EDUARDA, M.; VIEIRA, M. **Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X ( EDS ) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura ( MEV )**: fundamentos e aplicações em produtos lácteos X-ray energy dispersive spectroscopy ( EDS ) coupled with scanning electron microscope ( SEM ): f. v. 2021, p. 1–13, 2021.

FADL, A. Proppants Categories for Hydraulic Fracturing Process of Petroleum Wells: A Review. **Global Journal of Engineering Sciences**, v. 2, n. 2, p. 6–7, 2019.

FOLETTTO, E. L. et al. Applicability of rice husk ash. **Quimica Nova**, v. 28, n. 6, p. 1055–1060, 2005.

GRAŽULIS, S. et al. Crystallography Open Database-an open-access collection of crystal structures. **J. Appl. Cryst**, v. 42, p. 726–729, 2009.

HOSS, B.; EBRAHIM, F.; BELYADI, F. **Hydraulic Fracturing in Unconventional Reservoirs**. Cambridge: Hayton, Joe, 2019.

HOSSAIN, S. S.; MATHUR, L.; ROY, P. K. Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 6, n. 4, p. 299–313, 2 out. 2018.

**ICDD. Quantitative Analysis Reference Intensity Ratio ( RIR ) Reference Intensity Ratio ( RIR )**. 2020.

JUNQUEIRA, A.; DUTRA, B. C APÍTULO 14 **Bauxita**, 2008.

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual of Mineral Science**, 2012.

LEDUC, R. **Geologia e Metalurgica**. Boletim n°ed. São Paulo: 1946, 1946.

LIANG, F. et al. A comprehensive review on proppant technologies. **Petroleum**, v. 2, n. 1, p. 26–39, 1 mar. 2016.

M.N, R. **Ceramic processing and sintering**. 2. ed. New York: 2017, 2003.

MARCONCINI, J. M.; OLIVEIRA, R. M. Termogravimetria de Cascas de Arroz. **Embrapa-Comunicado Técnico**, p. 1–6, 2007.

MOUALLEM, C. et al. **Perspectives for use of hydraulic fracturing in oil and gas production Mining Mineração**. v. 67, n. 4, p. 373–378, 2014.

PEREIRA, A. L. et al. Brazilian refractory grade bauxite: A new alternative to refractories makers and users. **Ceramica**, v. 65, p. 40–46, 2019.

SANTOS, P. DE S. **Tecnologia das argilas aplicada às argilas brasileiras**. Vol 2 Apli ed. São Paulo: Ed. da Univesrsidade de São Paulo, 1975.

SCHNEIDER, C. A.; RASBAND, W. S.; ELICEIRI, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. **Nature Methods**, v. 9, n. 7, p. 671–675, 2012.

SILVA, D. et al. Effects of rice husk ash and wollastonite incorporation on the physical and thermal properties of refractory ceramic composites. **Revista Materia**,

v. 25, n. 3, p. 1–10, 2020.

SMITH, M. B.; MONTGOMERY, C. **Hydraulic Fracturing**. 1st. ed. Boca Raton: CRC Press, 2015.

SUCHY, D. R.; NEWELL, K. D. Hydraulic Fracturing of Oil and Gas Wells in Kansas. **Alternative Energy and Shale Gas Encyclopedia**, n. May, p. 697–699, 2016.

TEREZA, M. et al. **Produção De Cimento Composto E / Ou Pozolânico**. 2006.