

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS**

CRISTIANE RICHARD DE MIRANDA

**PASTAS DE CIMENTO DE ALTA COMPACIDADE PARA POÇOS DE PETRÓLEO -
PROCESSO DE FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES REOLÓGICAS, RESISTÊNCIA
MECÂNICA E QUÍMICA**

Rio de Janeiro

2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CRISTIANE RICHARD DE MIRANDA

**PASTAS DE CIMENTO DE ALTA COMPACIDADE PARA POÇOS DE
PETRÓLEO - PROCESSO DE FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES
REOLÓGICAS, RESISTÊNCIA MECÂNICA E QUÍMICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Clélio Thaumaturgo – D.C.

Rio de Janeiro

2008

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

CRISTIANE RICHARD DE MIRANDA

**PASTAS DE CIMENTO DE ALTA COMPACIDADE PARA POÇOS DE
PETRÓLEO - PROCESSO DE FORMULAÇÃO, PROPRIEDADES
REOLÓGICAS, RESISTÊNCIA MECÂNICA E QUÍMICA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência de Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Clélio Thaumaturgo – D.C.

Aprovada em 29 de maio de 2008 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Clélio Thaumaturgo, D.C. do IME

Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, Dr. Ing.

Prof. Romildo Toledo Dias Filho, D.C. da UFRJ

Prof. Felipe José Silva, D.C. do IME

Prof. Eduardo Sousa Lima, D.C. do IME

Rio de Janeiro

2008

Aos meus pais, Antonio e
Cândida, à minha irmã,
Cláudia, e aos meus filhos,
Bruno e Bia.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha irmã e ao meu cunhado pelo incentivo, pelo enorme apoio e suporte e pela preocupação. Aos meus filhos pela torcida e pela compreensão pelo tempo que não pude dedicar a eles.

Aos meus amigos participantes da tese, Aline Vargas, Gabriel Oliveira, Ronaldo Ferreira e Cláudio Braga sempre dedicados, eficientes e prestativos e ao Kleber Teixeira, sempre presente. Sem vocês, não daria.

Ao Prof. Clélio Thaumaturgo, pela orientação, dedicação e disponibilidade, aos professores Eduardo Fairbairn e Romildo Toledo por terem me apresentado ao mundo da compacidade de partículas e pelas discussões técnicas, sempre motivadoras. Ao Prof. Felipe Silva pela dedicação, pelo auxílio e pela boa vontade com que sempre me auxiliou.

Ao meu chefe Lage, pelo apoio que possibilitou a conclusão desta tese.

À Petrobras que permitiu a realização desta etapa.

Aos meus professores do IME pelo conhecimento transmitido. À Heloísa, secretária da seção, sempre solícita e eficiente.

À Alessandra Rangel e à Flávia Oliveira e Flávia Muniz pelas análises termogravimétricas.

Aos meus amigos Rosana, João Carlos, Lage e Clemente pela amizade e pelo suporte. Ao Osmond por sempre acreditar e me incentivar.

À Cristina, José Marcelo e Pedro pelo apoio que sempre me deram.

Aos meus anjos da guarda no IME, Cláudia, Fernando e Vivienne.

À Ana Paula e ao Flávio pela acolhida na Fazenda do Serrote onde tantas vezes trabalhei, com todo o suporte e carinho de vocês,

Aos meus amigos Patrícia e Alexandre pela amizade e pela convivência,

Aos meus afilhados Ildemar e Simone pelo carinho e amizade e ao meu amigo de toda a vida, Evandro,

À Graça e à Maria Luíza pela minha formação na área de cimentação de poços de petróleo, e pela companhia. Embora distantes, foram e são muito importantes para mim,

Ao Prof. Pandolfelli, pelo livro que gentilmente me presenteou e que me foi tão útil.

A Annie Audibert e Eric Lécolier pelas excelentes teses que me enviaram.

Às minhas eternas cunhadas, Jô e Iêda, pela amizade, pela torcida e pelo incentivo.

Ao Habib por ficar sempre ao meu lado.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11	
LISTA DE TABELAS	21	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	25	
LISTA DE SIGLAS	28	
1	INTRODUÇÃO	31
1.1	Motivação.....	31
1.2	Objetivos	32
2	CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO.....	33
3	CIMENTO PORTLAND.....	38
4	HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	43
4.1	Hidratação dos Constituintes do Cimento.....	43
4.2	Hidratação do Cimento à Temperatura Ambiente.....	46
4.3	Efeito da Temperatura.....	49
4.4	Reação Pozolânica.....	50
5	TECNOLOGIA DE CONCRETO / PASTAS DE CIMENTO DE ALTO DESEMPENHO	53
6	MODELAGEM DE EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS.....	58
6.1	Histórico	58
6.2	Modelo de Empacotamento Compressível (MEC)	62
6.2.1	Introdução.....	62
6.2.2	Primeiro Módulo – Modelo de Empacotamento Virtual.....	67
6.2.2.1	Mistura Binária.....	67

6.2.2.2	Mistura Polidispersa.....	74
6.2.3	Segundo Módulo – Modelo de Empacotamento Real.....	77
6.2.3.1	Mistura Polidispersa Composta Por M Materiais Com N Classes.....	82
7	DISPERSÃO DE PARTÍCULAS	84
7.1	Dispersantes	85
7.1.1	Histórico	85
7.1.2	Composição Química dos Dispersantes	86
7.2	Mecanismo de Estabilização da Dispersão	91
7.2.1	Mecanismo de Estabilização Eletrostática	92
7.2.2	Mecanismo de Estabilização Estérica	98
7.2.3	Mecanismo de Estabilização Eletroestérica	99
7.3	Mecanismo de Ação dos Dispersantes nas Partículas de Cimento	100
8	REOLOGIA.....	106
8.1	MODELOS REOLÓGICOS	108
8.1.1	MODELO NEWTONIANO	108
8.1.2	MODELO DE BINGHAM	109
8.1.3	Modelo de Potência.....	110
8.1.4	Modelo de Herschel-Bulkley	111
8.1.5	Limite de Escoamento e Gel	112
8.1.6	Tixotropia.....	112
8.2	Efeito da Concentração de Sólidos.....	113
8.3	Parâmetros Que Influenciam o Comportamento Reológico da Pasta de Cimento	114
8.3.1	Teor de Água.....	115
8.3.2	Características do Cimento.....	115
8.3.3	dispersante.....	115
8.3.4	Presença de Microssílica	116
8.3.5	Temperatura e Pressão	116
8.4	Reologia de Pastas de Cimento Ricas em Sólido.....	116
8.4.1	Quebra De Estrutura.....	118

9	MATERIAIS E MÉTODOS.....	122
9.1	Materiais.....	122
9.2	Métodos.....	122
9.2.1	Distribuição Granulométrica.....	123
9.2.1.1	Difração a Laser.....	123
9.2.1.2	Sedigrafia.....	124
9.2.2	Massa Específica.....	124
9.2.3	Compacidade – Ensaio de Demanda d’água.....	125
9.2.4	Preparo de Pasta de Cimento.....	129
9.2.4.1	Procedimento Tradicional.....	130
9.2.4.2	Preparo de Pasta de Contendo Microesfera.....	131
9.2.5	Homogeneização da Pasta.....	132
9.2.6	Resistência à Pressão de Microesferas.....	133
9.2.7	Determinação de Parâmetros Reológicos.....	134
9.2.7.1	Procedimento - Taxa Ascendente / Descendente.....	136
9.2.7.2	Procedimento - Taxa Descendente.....	137
9.2.7.3	Histerese.....	138
9.2.8	Determinação de Resistência à Compressão.....	138
9.2.8.1	Método Destrutivo.....	139
9.2.8.2	Método Não Destrutivo Por Ultra-Som.....	140
9.2.9	Determinação da Estabilidade.....	141
9.2.10	Determinação de Resistência ao Ataque Ácido.....	142
9.2.11	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	142
9.2.12	Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica.....	143
9.2.13	Porosimetria por intrusão de Mercúrio.....	144
9.2.14	Programa Computacional Para Otimização de Compacidade de Partículas.....	145
9.2.14.1	Entrada de dados dos Materiais.....	146
9.2.14.2	Simulação de misturas.....	148
9.2.14.3	Relatório.....	150
9.2.14.4	Gráficos.....	152

10	RESULTADOS E DISCUSSÃO	155
10.1	Caracterização dos Materiais	155
10.1.1	Cimento	155
10.1.2	Microesfera.....	160
10.1.2.1	Microesferas Ocas de Vidro	161
10.1.2.2	Microesferas Ocas Cerâmicas	163
10.1.2.3	Microesferas sólidas Cerâmicas	166
10.1.2.4	Resistência à Pressão de Microesferas	167
10.1.2.5	Resistência ao Cisalhamento de Microesferas	171
10.1.3	Sílica.....	177
10.1.4	Dispersante	180
10.2	Processo De Formulação de Pastas de Compacidade Otimizada.....	180
10.3	Processo Para Formulação de Misturas Secas de Compacidade Otimizada	181
10.3.1	Formulações de Mistura Seca Contendo Cimento Classe G, Microesfera G200 e HGS 6000 – Classe A.....	182
10.3.2	Formulações de Mistura Seca Contendo Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 - Classe B.....	185
10.3.3	Formulações de mistura seca contendo Cimento Portland Especial Sílica Ativa e Microesfera SG 2 – CLASSE C.....	188
10.3.4	Formulações de Mistura Seca Contendo Cimento Portland Classe G, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 - Classe D.....	192
10.3.5	Formulações de Mistura Seca Contendo Cimento Especial, Sílica Ativa, Sílica 120# e Microesfera SG 1 - Classe E	197
10.4	Processo Para Formulação De Pastas De Cimento De Compacidade Otimizada	199
10.4.1	Determinação da Concentração Ótima de Dispersante	201
10.4.1.1	40% Cimento Portland Classe G, 30% Microesfera SG 2 e 30% Sílica Ativa - Subclasse 1	202
10.4.1.2	60% Cimento Portland Classe G, 20% Sílica Ativa e 20% Microesfera - Subclasse 2.....	207
10.4.1.3	80% Cimento Portland Classe G, 10% Sílica Ativa e 10% Microesfera SG 2 - Subclasse 3	213
10.4.1.4	80% cimento Portland Classe G e 20% sílica Ativa - Subclasse 4	218

10.4.2	Considerações sobre Determinação da Concentração Ótima de Dispersante de Formulações de Compacidade Otimizada.....	222
10.4.2.1	Procedimento Para Determinação da Concentração Ótima de Dispersante.....	225
10.5	Determinação de Propriedades Reológicas de Pastas de Cimento de Compacidade Otimizada	226
10.6	Particularidades Sobre Reologia de Pastas de Compacidade Otimizada	239
10.7	Propriedades Mecânicas e Físico-Químicas de Pastas de Cimento Curadas de Compacidade Otimizada	242
10.7.1	Resistência à Compressão	243
10.7.1.1	Resistência à Compressão – Método Destrutivo.....	243
10.7.1.2	Resistência à Compressão – Método Ultra-sônico.....	251
10.7.1.3	Comparação entre Resistências de pastas Leves - Pasta de Compacidade Otimizada e Pasta Convencional.....	253
10.7.2	Determinação da Porosidade por Intrusão de Mercúrio.....	255
10.7.3	Avaliação da Reação Pozolânica pela Quantificação de Portlandita	267
10.7.4	Resistência ao Ácido	273
11	CONCLUSÕES	277
12	TRABALHOS FUTUROS.....	281
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	282

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	(a) Desenho Esquemático de Revestimentos em um Poço de Petróleo, (b) de Cimentação no Anular.	33
FIG. 4.1	Cinética de Hidratação dos minerais puros (C_3A com e sem adição de gipsita) na Temperatura Ambiente. [NELSON e GUILLOT, 2006].	45
FIG. 4.2	Taxa de Evolução de Calor Gerado Durante as Reações de Hidratação do Cimento Portland [YOUNG ET AL., 1998].	47
FIG. 4.3	Condição de Formação de Compostos de Silicato de Cálcio [NELSON e GUILLOT, 2006]	51
FIG. 5.1	Ilustração do Conceito de Empacotamento de Partículas [NELSON e GUILLOT, 2006].	53
FIG. 6.1	Partículas Esféricas de Tamanhos Variados. [STROEVEN e STROEVEN, 1999]	60
FIG. 6.2	Arranjo de Cubos – Compacidade Virtual de 100%	63
FIG. 6.3	Arranjo de Esferas Monodispersas – Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) – Compacidade de 74%.	63
FIG. 6.4	Mistura Binária Sem Interação. Partículas de Maior Dimensão Dominantes [DE LARRARD, 1999].	64
FIG. 6.5	Mistura Binária Sem Interação. Partículas de Menor Dimensão Dominantes [DE LARRARD, 1999].	64
FIG. 6.6	Efeito Parede Exercido pelo Grão de Diâmetro Maior (d_1) no Grão de Diâmetro Menor (d_2) - Classe 2 dominante [FORMAGINI, 2005].	65
FIG. 6.7	Efeito de Afastamento Exercido pelo Grão de Menor Diâmetro (d_2) no Grão de Maior Diâmetro (d_1) – Classe 1 Dominante [FORMAGINI, 2005].	66
FIG. 6.8	Mistura Binária sem Interação. (a) Classe 1 Dominante, (b) Classe 2 Dominante [FORMAGINI, 2005].	68
FIG. 6.9	Evolução da Compacidade em Função da Proporção de Partículas Finas em Mistura Binária sem Interação [FORMAGINI, 2005].	70
FIG. 6.10	Mistura Binária com Interação Total [DE LARRARD, 1999].	71

FIG. 6.11	Evolução da Compacidade em Função da Proporção de Partículas Finas em uma Mistura Binária com Interação Total, Parcial e sem Interação [FORMAGINI, 2005].	73
FIG. 6.12	Perturbações Exercidas na Classe Intermediária (Dominante) pelos Grãos Maiores e pelos Grãos Menores em uma Mistura Binária [DE LARRARD, 1999].	76
FIG. 6.13	Evolução da Função $f(C)$ para uma Mistura Binária. [FORMAGINI, 2005].	80
FIG. 6.14	Evolução da Função $f(C)$ para uma Mistura Quaternária. [FORMAGINI, 2005].	81
FIG. 6.15	Evolução da Compacidade de Uma Mistura Binária com Diferentes Valores de K . [FORMAGINI, 2005].	82
FIG. 7.1	Estrutura Química do Lignossulfonato.	86
FIG. 7.2	Estrutura Química do Lignossulfonato Modificado. [NELSON e GUILLOT, 2006].	87
FIG. 7.3	Estrutura Química do Polinaftaleno Sulfonato. [RIXON e MAILVAGANAM, 1999].	88
FIG. 7.4	Estrutura Química e Processo de Produção da Polimelamina Sulfonato [RIXON e MAILVAGANAM, 1999].	88
FIG. 7.5	Estrutura Química do Poliestireno Sulfonato [NELSON e GUILLOT, 2006].	89
FIG. 7.6	Estrutura Química dos Dispersantes do Tipo PA [RIXON e MAILVAGANAM, 1999].	90
FIG. 7.7	Ilustração dos mecanismos de repulsão entre partículas (a) eletrostática, (b) estérica, (c) eletroestérica. [PANDOLFELLI ET AL., 2000].	91
FIG. 7.8	Desenho Esquemático da Dupla Camada Elétrica de uma Partícula Carregada em um meio líquido [Zeta-Meter Catálogo].	93
FIG. 7.9	Potencial elétrico de superfície em função da distância. [PANDOLFELLI ET AL., 2000].	94
FIG. 7.10	Energias Potenciais de Interação Atrativa, Repulsiva e Total em Função da Distância entre as Partículas. [JAFELICCI JR, 1999].	95

FIG. 7.11	Efeito da Concentração dos Íons da Solução na Curva de Energia Potencial Total de Interação entre as partículas para um potencial de Stern de 50 mV. [PANDOLFELLI ET AL., 2000].	98
FIG. 7.12	Efeito do Mecanismo Eletroestérico sobre a Energia Potencial de Interação em Função da Distância entre Partículas.[MORENO, 1992]. ..	100
FIG. 7.1	Ligação dos Dispersantes a base de PA, PNS e PMS aos sítios de SiO^- pelo íon Cálcio. [BONNEAU, 1997].	102
FIG. 7.14	Isotermas de Adsorção do PNS em cada Componente do Cimento. [YOSHIOKA, ET AL., 2002].	103
FIG. 7.15	Isotermas de Adsorção do PC em cada Componente do Cimento. [YOSHIOKA, ET AL., 2002].....	103
FIG. 7.16	Esquema de uma micela. [SCHRAMM, 2000]	104
FIG. 7.17	Adsorção de PNS em pasta de cimento pura (OPC) e pasta de cimento com 8% de microssílica ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) em função da concentração de PNS. [JOLICOEUR E SIMARD, 1998]	105
FIG. 8.1	Comportamento Reológico de Fluidos - (1) Newtoniano, (2) Newtoniano com Limite de Escoamento (de Bingham), (3) Pseudoplástico, (4)Pseudoplástico com Limite de Escoamento, (5) Dilatante e (6) Dilatante com Limite de Escoamento . [PANDOLFELLI ET AL., 2000].	107
FIG. 8.2	Contribuições da Fase Sólida e da Fase Líquida à Resistência ao Cisalhamento [DE LARRARD, 1999].	110
FIG. 8.3	Representação Esquemática do Efeito na Tensão em Função da Taxa (a) Decrescente e (b) Crescente [LAPASIN ET AL, 1983].	118
FIG. 8.4	Modelo de Quebra de Estrutura em Pastas de Cimento. [BANFILL, 1997].	119
FIG. 8.5	Torque X Velocidade Rotacional – Medidas a 5, 10 e 25 s a Cada Velocidade. Torque Estimado a Partir dos 50% Valores Mais Baixos nos Intervalos de Tempo de Amostragem (TA) Selecionados [GEIKER ET AL., 2002].	121
FIG. 8.6	Limite de Escoamento Calculado por Regressão Desprezando as Taxas Menores (a) e Utilizando Todas as Medidas. [HU E DE LARRARD, 1995].....	121
FIG. 9.1	Granulômetro a Laser.	123

FIG. 9.2	Picnômetro a Hélio.....	125
FIG. 9.3	Fases do Empacotamento durante o Ensaio para Determinação da Demanda d'água do Material.	126
FIG. 9.4	Etapas do Procedimento de Demanda d'água com a Adição de Água. (a) Material Seco, (b) e (c) Estados Intermediários, (d) Ponto de Demanda d'água.	127
FIG. 9.5	Batedeira Industrial.	128
FIG. 9.6	Ponto final do Procedimento de Demanda d'água	129
FIG. 9.7	Misturador de Pasta de Cimento.....	130
FIG. 9.8	Consistômetro Atmosférico.	132
FIG. 9.9	Balança de Lama Pressurizada.	133
FIG. 9.10	Consistômetro Alta Temperatura Alta Pressão	134
FIG. 9.11	Desenho Esquemático de um Viscosímetro Cilíndrico Coaxial [NELSON e GUILLOT, 2006].	135
FIG. 9.12	Viscosímetro Coaxial.	137
FIG. 9.13	Prensa para Determinação de Resistência à Compressão.....	139
FIG. 9.14	Analizador Ultra-Sônico de Cimento.	140
FIG. 9.15	Molde para Ensaio de Estabilidade.....	141
FIG. 9.16	Microscópio Eletrônico de Varredura.	143
FIG. 9.17	Fluxograma do Simulador Computacional.	146
FIG. 9.18	Planilha Simulação de Misturas.	149
FIG. 9.19	Planilha Simulação de Misturas após Especificação de um Teor Mínimo de Cimento.	149
FIG. 9.20	Exemplo de Relatório.....	151
FIG. 9.21	Exemplo de Tabela e Gráfico para Compacidade de Mistura Binária	152
FIG. 9.22	Exemplo de Gráfico de Compacidade de Mistura Ternária contendo Cimento Portland Classe G, Microesfera G3500 e HGS 6000.....	153

FIG. 9.23	Exemplo de Gráfico de superfície de mistura ternária e sua projeção em um plano XY.....	154
FIG. 10.1	Distribuição de Partículas – Cimento Portland Classe G e Classe Especial.	158
FIG. 10.2	Cimento Portland Classe G - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura Aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 Vezes.	159
FIG. 10.3	Cimento Portland Especial - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura Aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 Vezes.	160
FIG. 10.4	Distribuição Granulométrica de Microesferas de Vidro	162
FIG. 10.5	Microscopia ótica de Microesfera Oca de Vidro HGS 6000.	162
FIG. 10.6	Distribuição Granulométrica de Microesferas Ocas Cerâmicas – SG 1, SG 2 e G3500	164
FIG. 10.7	Microesferas SG - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura Aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 vezes.....	165
FIG. 10.8	Distribuição Granulométrica de Microesferas Cerâmicas	167
FIG. 10.9	Micrografias de Pasta Contendo Microesfera SG 1 – (a) Sem Aplicação de Pressão e (b) Após Aplicação de 20,7 MPa (3000 psi). Aumentos de 200, 500 e 1000 Vezes.	169
FIG. 10.10	Micrografias de Pasta Contendo Microesfera Spherichel 60P18. (a) Sem Aplicação de Pressão, (b) Após Aplicação de 20,7 MPa (3000 psi). Aumentos de 100, 500 e 1000 Vezes.	170
FIG. 10.11	Micrografias por MEV de Pasta Misturada a 4000 rpm por 15 s + 3000 rpm por 9min 22s – $\rho = 1,37 \text{ g/cm}^3$ (11,4 lb/gal) - Ensaio B.	174
FIG. 10.12	Micrografias por MEV de Pasta Misturada a 3000 rpm por 9min 50s. – $\rho = 1,35 \text{ g/cm}^3$ (11,3 lb/gal) - Ensaio C.....	175
FIG. 10.13	Micrografias por MEV de Pasta Misturada a 4000 rpm por 15 s + 3000 rpm por 9min 22s + 12000 rpm por 1 min - $\rho = 1,45 \text{ g/cm}^3$ (12,1 lb/gal) – Ensaio D.....	176
FIG. 10.14	Distribuição Granulométrica de Sílica 325#, Sílica 100#, Sílica Ativa e Cimento Classe G.....	178
FIG. 10.15	Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe G, Microesferas G200 e HGS 6000.	182

FIG. 10.16	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento G, Microesferas G200 e HGS 6000 – Classe A.....	183
FIG. 10.17	Micrografia obtida por MEV de Pasta Contendo Cimento Portland Classe G (partículas irregulares), microesferas HGS6000 (esferas maiores) e G200 (esferas menores) - Classe A.....	185
FIG. 10.18	Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.....	186
FIG. 10.19	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.....	187
FIG. 10.20	Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 – Classe C.....	188
FIG. 10.21	Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Sílica Ativa na Mistura com Cimento Portland Classe Especial – Classe C.....	189
FIG. 10.22	Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Microesfera na mistura com Cimento Portland Classe Especial – Classe C.....	189
FIG. 10.23	Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Sílica Ativa na Mistura com Cimento Especial caso a Compacidade da Sílica Ativa fosse Igual a da Microesfera - Classe C.....	190
FIG. 10.24	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Sílica ativa, Microesfera SG 2 e Cimento Especial na Mistura - Classe C.....	191
FIG. 10.25	Distribuição Granulométrica de Cimento G, Sílica ativa e Microesfera SG 2 – Classe D.....	193
FIG. 10.26	Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Sílica ativa na mistura com Cimento Portland Classe G - Formulação Classe D.....	194
FIG. 10.27	Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Microesfera SG 2 na mistura com Cimento Portland Classe G – Classe D.....	194
FIG. 10.28	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração Cimento Portland Classe G, Sílica ativa e Microesfera SG 2 - Classe D.....	196
FIG. 10.29	Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa, Sílica 120# e Microesfera SG 1 – Classe E.....	198

FIG. 10.30	Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 1.	203
FIG. 10.31	Coeficiente de Correlação (R) para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração de Dispersante (em Rel. à Massa de Cimento) – Subclasse 1.....	204
FIG. 10.32	Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 1	205
FIG. 10.33	Viscosidade Aparente (mPa.s) X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 1.....	206
FIG. 10.34	Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 2.	209
FIG. 10.35	Coeficiente de Correlação para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 2.....	210
FIG. 10.36	Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 2.....	210
FIG. 10.37	Viscosidade Aparente (mPa.s) X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 2.....	211
FIG. 10.38	Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 3.	214
FIG. 10.39	Coeficiente de Correlação para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 3.....	215
FIG. 10.40	Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) –Subclasse 3.....	215
FIG. 10.41	Viscosidade Aparente (mPa.s) em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 3.....	216
FIG. 10.42	Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 4.	219

FIG. 10.43	Coeficiente de Correlação para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 4.	220
FIG. 10.44	Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 4.	220
FIG. 10.45	Valores Médios de Viscosidade Aparente (mPa.s) em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 4.	221
FIG. 10.46	Concentração Ótima de Dispersante em Relação à Massa de Cimento, à Massa de Cimento e Sílica Ativa e à Massa Total de Sólidos.	223
FIG. 10.47	Concentração Ótima de Dispersante em Relação à Massa de Cimento, à Massa de Cimento e Sílica Ativa e à Massa Total de Sólidos.	224
FIG. 10.48	Tensão X Taxa de Cisalhamento – Aplicação de Taxa na Sequência Ascendente e Descendente – Pasta Pura.	228
FIG. 10.49	Tensão X Taxa de Cisalhamento – Aplicação de Taxa na Sequência Ascendente e Descendente – Pasta de Cimento Classe G e 35% de Sílica 325#.	229
FIG. 10.50	Tensão X Taxa de Cisalhamento – Taxas na Sequência Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 3%.	231
FIG. 10.51	Tensão X Taxa de Cisalhamento – Taxas na Sequência Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 3,5%.	232
FIG. 10.52	Tensão X Taxa de Cisalhamento – Taxas Ascendentes e Descendentes. Conc. Dispersante = 4%.	233
FIG. 10.53	Tensão X Taxa de Cisalhamento – Taxas na Sequência Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 4,5%.	234
FIG. 10.54	Área entre as Curvas Ascendente e Descendente. Formulação Cimento Especial 40%, Sílica ativa 30% e Microesfera 30%.	235
FIG. 10.55	Tensão até Estabilização em Função do Tempo e da Taxa de Cisalhamento- Pasta contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Microesfera, 30% de Sílica Ativa e 4,5% de Dispersante.	237
FIG. 10.56	Tensão até 60 s em Função da Taxa de Cisalhamento - Sequência Taxa Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 2,5; 3 e 4,5%. ..	238

FIG. 10.57	Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 1.....	245
FIG. 10.58	Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 2.....	245
FIG. 10.59	Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 3.....	246
FIG. 10.60	Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 4.....	246
FIG. 10.61	Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasses 1 a 4.....	247
FIG. 10.62	Influência da Compacidade da Mistura Seca na Resistência à Compressão – Subclasses (SC) 1 a 4- Cura por 7 dias a 76°C.....	249
FIG. 10.63	Influência do Teor de Cimento na Resistência à Compressão – Subclasses 1 a 4 – Cura por 7 dias a 76°C.....	249
FIG. 10.64	Influência do Teor de Cimento Equivalente na Resistência à Compressão – Subclasses 1 a 4 – Cura por 7 dias a 76°C.	250
FIG. 10.65	Determinação de Resistência à Compressão por Ultra-som – Formulações Subclasse 1 a 4. Cura por 9 dias a 76°C.....	251
FIG. 10.66	Determinação de Resistência à Compressão por Ultra-som – Formulações Subclasse 1 a 4 – Cura por 24 horas a 76°C.	252
FIG. 10.67	Resistência à Compressão de Pasta de Compacidade Otimizada (Classe A) e Pasta com Bentonita.	254
FIG. 10.68	Porosidade Pasta Pura após cura por 7 dias a 76°C	260
FIG. 10.69	Porosidade Pasta com Sílica 325# após cura por 7 dias a 76°C	261
FIG. 10.70	Porosidade Formulação Subclasse 1 - Cimento Portland Classe G (40%), Microesfera (30%) e Sílica Ativa (30%) após cura por 7 dias a 76°C.....	262
FIG. 10.71	Porosidade Formulação Subclasse 2 - Cimento Portland Classe G (60%), Microesfera (20%) e Sílica Ativa (20%) após cura por 7 dias a 76°C	263
FIG. 10.72	Porosidade Formulação Subclasse 3 - Cimento Portland Classe G (80%), Microesfera (10%) e Sílica Ativa (10%) após cura por 7 dias a 76°C.....	264

FIG. 10.73	Porosidade Formulação Subclasse 4 - Cimento Portland Classe G (80%) e Sílica Ativa (20%) após cura por 7 dias a 76°C.	265
FIG. 10.74	Porosidade de Pastas Convencionais e de Pastas de Compacidade Otimizada Subclasses 1 a 4 - Cura por 7 dias a 76°C.	266
FIG. 10.75	Termograma – Pasta Pura após Cura a 76°C por 7 dias.	270
FIG. 10.76	Termograma – Pasta com Sílica 325# após Cura a 76°C por 7 dias.	270
FIG. 10.77	Termograma – Pasta Subclasse 1 após Cura a 76°C por 7 dias – Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,75.	271
FIG. 10.78	Termograma ATG – Pasta Subclasse 2 após Cura a 76°C por 7 dias Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,33.	271
FIG. 10.79	Termograma – Pasta Subclasse 3 após Cura a 76°C por 7 dias - Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,13.	272
FIG. 10.80	Termograma – Pasta Subclasse 4 após Cura a 76°C por 7 dias - Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,25.	272

LISTA DE TABELAS

TAB. 3.1	Nomeclatura de Química de Cimento.....	38
TAB. 3.2	Composição Mineralógica do Clínquer de Cimento Portland.	39
TAB. 3.3	Especificação do Cimento Portland Classe G e Classe Especial [NBR 9831, 2006]	40
TAB. 6.1	Notações Utilizadas no Modelo de Empacotamento Compressível. ...	67
TAB. 6.2	Fator de Correlação entre Compacidade Medida e Compacidade Real.	78
TAB. 9.1	Materiais Utilizados na Composição de Pastas de Compacidade Otimizada	122
TAB. 9.2	Planilha ENTRADA DE DADOS – Distribuição Granulométrica, Massa Específica e Compacidade.....	147
TAB. 10.1	Caracterização Química das Amostras do Cimento Portland Classe G e Especial frente aos Requisitos da Norma NBR 9831, 2006	155
TAB. 10.2	Caracterização Física das Amostras do Cimento Portland Classe G e Especial frente aos Requisitos da Norma NBR 9831, 2006.	156
TAB. 10.3	Dados de Distribuição Granulométrica de Amostras de Cimento Portland Classe G e Classe Especial.....	157
TAB. 10.4	Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Portland Classe G e Classe Especial.	158
TAB. 10.5	Dados de Compacidade e Massa Específica de Microesferas Ocas de Vidro.....	161
TAB. 10.6	Dados de Compacidade e Massa Específica de Microesferas Ocas Cerâmicas.	163
TAB. 10.7	Dados de Compacidade e Massa Específica da Microesferas Sólida Cerâmica.....	166
TAB. 10.8	Características das Microesferas Utilizadas quanto à Resistência à Pressão.	168
TAB. 10.9	Formulação Avaliada Quanto à Quebra de Microesfera por Cisalhamento.	172
TAB. 10.10	Variação da Massa Específica da Pasta em Função do Cisalhamento.	172

TAB. 10.11	Composição Química em Termos de Óxidos de Sílica - FRX	177
TAB. 10.12	Dados de Distribuição Granulométrica, Massa Específica e Compacidade de Sílica Ativa, Sílica 120# e Sílica 325#.	179
TAB. 10.13	Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento G, Microesferas G200 e HGS 6000 – Classe A.	182
TAB. 10.14	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Portland Classe G e Microesferas G200 e HGS 6000 – Classe A.	183
TAB. 10.15	Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca– Classe A.	184
TAB. 10.16	Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.	185
TAB. 10.17	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.	186
TAB. 10.18	Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca – Classe B.	187
TAB. 10.19	Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 – Classe C.	188
TAB. 10.20	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 na Mistura Seca– Classe C.	191
TAB. 10.21	Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca – Classe C.	192
TAB. 10.22	Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 – Classe D	193
TAB. 10.23	Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Portland Classe G, Sílica ativa e Microesfera SG 2 na Mistura Seca – Classe D.	195
TAB. 10.24	Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca – Classe D.	197
TAB. 10.25	Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Especial, Sílica Ativa, Sílica 120# e Microesfera SG 1 - Classe E.	197

TAB. 10.26	Composição de Maior Compacidade – Mistura entre Cimento Especial, Sílica Ativa, Sílica 120# e Microesfera SG 1 - Classe E.....	198
TAB. 10.27	Composições de Mistura Seca (Cimento Portland Classe G, Sílica Ativa e/ou Microesfera SG 2) – Classe D.	200
TAB. 10.28	Formulações de Pasta Contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Sílica Ativa e 30% de Microesfera SG 2 - Subclasse 1.	202
TAB. 10.29	Estabilidade de Pastas Contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Sílica ativa e 30% de Microesfera SG 2 - Subclasse 1.	207
TAB. 10.30	Formulações de Pasta Contendo 60% de Cimento Portland Classe Especial, 20% de Sílica ativa e 20% de Microesfera - Subclasse 2.	208
TAB. 10.31	Estabilidade de Pastas Contendo 60% de Cimento Classe G, 20% de Sílica Ativa e 20% de Microesfera SG 2 - Subclasse 2.	212
TAB. 10.32	Formulações de Pasta contendo 80% de Cimento Portland Classe G, 10% de Sílica ativa e 10% de Microesfera SG 2 - Subclasse 3.	213
TAB. 10.33	Estabilidade de Pastas Contendo 80% de Cimento Classe G, 10% de Sílica Ativa e 10% de Microesfera SG 2 - Subclasse 3.	217
TAB. 10.34	Formulações de Pasta contendo 80% de Cimento Portland Classe Especial e 20% de Sílica ativa - Subclasse 4.	218
TAB. 10.35	Estabilidade de Pastas Contendo 80% de Cimento Classe G e 20% de Sílica Ativa - Subclasse 4.	222
TAB. 10.36	Parâmetros Reológicos de Pastas Estabilidade de Pastas de Compacidade Otimizada – Concentração Ótima de Dispersante - Subclasses 1 a 4.....	224
TAB. 10.37	Resultados do Ensaio de Reologia de Pasta Pura – Taxas de Cisalhamento na Sequência Ascendente e Descendente.....	227
TAB. 10.38	Resultados do Ensaio de Reologia - Pasta de Cimento Classe G e 35% de Sílica 325# - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.	228
TAB. 10.39	Formulações de Pasta Contendo 40% de Cimento Portland Classe Especial, 30% de Sílica Ativa e 30% de Microesfera SG 2.	230
TAB. 10.40	Pastas contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Sílica Ativa e 30% de Microesfera - 3% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.	230

TAB. 10.41	Pastas Contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Sílica Ativa e 30% de Microesfera - 3,5% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.	231
TAB. 10.42	Pasta Contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Microesfera SG 2, 30% de Sílica Ativa e 4% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.	232
TAB. 10.43	Formulação contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Microesfera SG2, 30% de Sílica Ativa e 4,5% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.	233
TAB. 10.44	Pastas contendo 40% de Cimento Classe G, 30% Sílica ativa e 30% de Microesfera S G2.	235
TAB. 10.45	Tensão de Cisalhamento até Estabilização – Pastas Contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Sílica ativa e 30% de Microesfera SG 2 – Dispersante = 4,5%.	236
TAB. 10.46	Resistência à Compressão de Formulações de Pasta Contendo Cimento G, Sílica Ativa e/ou Microesfera SG – Classe D - Subclasses 1 a 4.	242
TAB. 10.47	Resistência à Compressão de Formulações de Pasta Contendo Cimento G, Microesfera SG 2 e/ou Sílica Ativa– Subclasses 1 a 4... ..	244
TAB. 10.48	Composição de Pastas Leves – Convencional e de Compacidade Otimizada.	254
TAB. 10.49	Porosidade de Formulações de Pasta Pura e Pasta com Sílica 325#.	258
TAB. 10.50	Porosidade de Pastas de Compacidade Otimizada contendo Cimento Portland Classe G, Sílica Ativa e/ou Microesfera SG Subclasses 1 a 4.. ..	258
TAB. 10.51	Percentual de Portlandita em Pastas de Compacidade Otimizada – Subclasses 1 a 4, Pasta Pura e Pasta com Sílica.....	269
TAB. 10.52	Perda de Massa por Ataque Ácido (HCl 15% - HF 3%), Porosidade e Teor de Portlandita – Formulações Curadas a 76°C.....	275

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

CAD	-	Concreto de Alto Desempenho
CONAD	-	Concreto de Altíssimo Desempenho
CPR	-	Concreto de Pós Reativos
CRC	-	<i>Compact Reinforced Concrete</i>
DSP	-	<i>Densified Small Particles</i>
DTA	-	Análise Térmica Diferencial
DTG	-	Análise Termogravimétrica Diferencial
Gi	-	Gel Inicial
Gf	-	Gel Final
LE	-	Limite de Escoamento
MDF	-	<i>Macro Deffect Free</i>
MEV	-	Microscopia eletrônica de Varredura
MSCC	-	<i>Multi-Scale Fibre Reinforced Concrete</i>
RPC	-	<i>Reactive Powder Concrete</i>
TG	-	Análise Termogravimétrica
UHPC	-	<i>Ultra High Performance Concrete</i>
UHPFRC	-	<i>Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete</i>
VA	-	Viscosidade Aparente
VP	-	Viscosidade Plástica

SÍMBOLOS

SÍMBOLOS LATINOS

#	-	<i>Mesh</i>
A	-	Área da placa (m ²)
a	-	Raio da partícula
$a_{1,2}$	-	Coefficiente de efeito de afastamento
A	-	Constante de Hamaker
$b_{2,1}$	-	Coefficiente de efeito de parede
C	-	Compacidade Real
D	-	Distância de separação entre as superfícies das partículas
E	-	Energia de mistura (KJ)
F	-	Força aplicada, N
<i>i</i>	-	Classe
K	-	Fator de Compactação
<i>m</i>	-	Material
m_a	-	Massa de água (g)
m_s	-	Massa do sólido (g)
M	-	Massa da pasta (kg)
n	-	Índice de comportamento
N _A	-	Número de Avogadro,
p _k	-	Fração volumétrica do material <i>k</i>
P	-	Porosidade da pasta em estado líquido
r	-	Raio da partícula,
V	-	Volume da pasta (L), no caso 0,6L
V _L	-	Volume de líquido
V _S	-	Fração volumétrica de sólidos na suspensão
V _{SM}	-	Máxima fração volumétrica que a suspensão pode suportar
V _T	-	Volume total
t	-	Tempo de mistura (s)

SÍMBOLOS GREGOS

β	-	Compacidade virtual
β_{kj}	-	Compacidade virtual da classe j que é parte do material k
y_{kj}	-	Fração volumétrica da classe j que pertence ao material k
$\dot{\gamma}$	-	Taxa de deformação ou cisalhamento
θ	-	Leitura do viscosímetro em graus.
κ	-	Função da composição iônica
μ	-	Viscosidade (Pa.s)
μ_R	-	Viscosidade relativa
$[\mu]$	-	Constante denominada viscosidade intrínseca, em geral tem o valor de 2,5
ξ	-	Potencial zeta
π	-	Permeabilidade do solvente
ρ	-	Densidade da partícula
ρ_s	-	Massa específica do sólido (g/cm^3)
τ	-	Tensão de cisalhamento ($\text{Pa} = \text{N/m}^2$)
Ω	-	Velocidade de rotação do viscosímetro (rpm)

LISTA DE SIGLAS

ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
ISO	<i>International Standardization Organization</i>
MCT	Ministério de Ciência e Tecnologia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro

RESUMO

Foi utilizado o Modelo de Empacotamento Compressível (MEC) para formular pastas de cimento de alta compactidade para poços de petróleo. Esse modelo havia sido desenvolvido na França pelo *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* para formular composições de concreto de alta compactidade e ainda não havia sido utilizado para formular pastas de cimento.

Diferentes materiais foram utilizados para formular cinco misturas secas (misturas de cimento com outros materiais sólidos) utilizando o Modelo de Empacotamento Compressível. Foi avaliada a influência da distribuição de tamanho de partículas, da compactidade e da concentração de cada sólido na compactidade da mistura.

A partir de três materiais, cimento Portland classe G, microesfera oca cerâmica e sílica ativa (microsílica), foram selecionadas quatro misturas de diferentes compactidades, com diferentes proporções de cada material, para formular pastas de cimento. Esses materiais foram utilizados por apresentarem tamanhos de partícula diferentes entre si, o que favorece o empacotamento.

Foram elaborados critérios para determinação da concentração ótima de dispersante para permitir a completa dispersão da pasta e a utilização de baixos teores de água na composição, o que é muito importante para a obtenção de melhores resistências mecânicas e químicas. Foram formuladas pastas de massa específica entre 1,60 (13,2 lb/gal) e 1,98 g/cm³ (16,5 lb/gal).

As pastas de cimento de compactidade otimizada foram avaliadas quanto aos parâmetros reológicos, à resistência à compressão, à porosidade por intrusão de mercúrio, à resistência ao ácido (HCl 15% / HF 3%) e quanto ao teor de portlandita presente após a cura, por meio de análise térmica diferencial e termogravimétrica.

Verificou-se que a resistência mecânica e química é função de um conjunto de fatores: compactidade dos materiais sólidos, teor de cimento, teor de água / sólido na formulação, compostos presentes após a cura da pasta, que por sua vez é função das condições de cura e do teor de material pozzolânico presente na formulação, no caso sílica ativa.

A maior resistência à mistura ácida exibida pelas pastas de compactidade otimizada, em relação às pastas convencionais (pasta pura e pasta com sílica 325 *Mesh*), foi correlacionada à ausência ou ao baixo teor de portlandita presente, devido à reação pozzolânica, e à baixa porosidade em termos de diâmetro de poro crítico, que é consequência da alta compactidade da mistura e também da reação pozzolânica.

Foi verificado que é possível utilizar o modelo de empacotamento compressível para a formulação de pastas de cimento para poços de petróleo, de maior resistência mecânica e química, a partir de diversos materiais sólidos.

ABSTRACT

The Compressible Packing Model (CPM) was used to design cement slurries for oilwell. This model was developed in France at the *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* to design high packing construction concretes and had not previously been used for modeling oilwell cements.

Various materials were used to design blends of solids using the Compressible Packing Model. The influences of particle size distribution, packing arrangement and concentration of each material were each evaluated.

Based on three materials--class G Portland cement, hollow ceramic microspheres and fume silica--four mixtures representing different packing values, with variable proportions of each material, were selected to design cement slurries. These materials were selected due to their different range of particle sizes, which improved the mixture packing.

Several criteria were evaluated to determine the optimum dispersant concentration to achieve complete slurry dispersion and also to allow the use of reduced water content in the composition; which can result in improved mechanical properties and chemical resistances. The resulting cement slurries densities ranged from 1,60 g/cm³ (13,2 lb/gal) to 1,98 g/cm³ (16,5 lb/gal).

The high packing cement slurries were evaluated for rheological parameters, compressive strength, porosity by mercury intrusion, acid resistance (HCl 15% / HF 3%). The pozzolanic reaction was evaluated by portlandite content determination after the cement set. Portlandite content was determined by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric (TG) and differential thermogravimetric analysis (DTG).

The mechanical properties and chemical resistance were correlated to the solid blend's packing, cement content, water / solid ratio and portlandite content in cured samples.

The enhanced chemical resistance exhibited by the high packing cement slurries compared to the resistance of the conventional cement slurries (neat cement - cement / 44% water - and cement with silica - 74% cement / 26% 325 mesh size silica / 42% water / solid ratio) was correlated to several factors: the low porosity and the reduction of the portlandite content by pozzolanic reaction. This porosity reduction resulted from management of the size distribution of the solids present in the slurry to obtain low critical pore diameter. Additionally, the product resulting from the pozzolanic reaction occupied a larger portion of the porosity than the portlandite it replaced.

The investigation described herein verifies it is possible to use the Compressible Packing Model to design cement slurries for oilwells that achieve improved mechanical properties and enhanced chemical resistance using a variety of solid particulate additives.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MOTIVAÇÃO

A cimentação de poços de petróleo consiste de uma etapa crítica durante a fase de perfuração de um poço, pois problemas durante a operação de bombeio da pasta e um preenchimento incompleto do espaço anular, entre o revestimento e a parede do poço, podem causar a perda do poço.

As propriedades requeridas das pastas de cimento utilizadas nas operações de cimentação dependem das características do poço. A utilização de aditivos nas pastas, tais como estendedores, aceleradores ou retardadores de pega, dispersantes, adensantes, entre outros, tem como objetivo adequar as propriedades da pasta às condições do poço, tais como, profundidade, temperatura, pressão, tipo de formação, operações futuras no poço, entre outras.

Na tecnologia de pastas de cimento de compactidade otimizada, as propriedades da pasta são influenciadas fortemente pelos materiais sólidos presentes na formulação. Nessa tecnologia, que teve origem na área de construção civil, a quantidade de sólidos é maximizada por meio da seleção de materiais em função da distribuição granulométrica e em função da proporção relativa de cada material na formulação.

Pastas de cimento e concretos formulados com essa tecnologia apresentam propriedades superiores em relação às propriedades de pastas e concretos convencionais, tais como, maior resistência mecânica, menor permeabilidade e maior durabilidade. Para pastas de cimento de baixo valor de massa específica, denominadas pastas leves, o benefício desta tecnologia é ainda maior, pois pastas leves convencionais apresentam baixíssimas resistências mecânicas e químicas, devido à alta razão água / cimento.

A motivação principal desta tese é formular pastas de alta compactidade para poços de petróleo a partir de um modelo científico desenvolvido inicialmente para concreto, além de avaliar as pastas de cimento quanto à reologia, porosidade, resistência mecânica e química.

A ampliação do conhecimento, aliada à flexibilidade de materiais que podem ser utilizados para a composição de pastas e à redução de custos em comparação ao de pastas

comercialmente disponíveis, deve difundir a utilização de pastas de cimento de compacidade otimizada em operações de cimentação no país.

1.2 OBJETIVOS

Os principais objetivos são:

- Validar e utilizar o Modelo de Empacotamento Compressível, que foi desenvolvido para concreto, para otimizar a compacidade de misturas de sólidos na composição de pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo.
- Elaborar procedimentos específicos de preparo de pastas (procedimento de mistura, determinação de teor de água e concentração de dispersante).
- Determinar propriedades reológicas de pastas de cimento de compacidade otimizada.
- Determinar resistência mecânica, química e a porosidade de pastas de compacidade otimizada e correlacionar com as propriedades de pastas convencionais.

2 CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

A cimentação de poços de petróleo é considerada uma operação crítica, não só durante a perfuração de poços de petróleo, como também por toda a vida do poço. A cimentação denominada primária consiste no bombeio de pasta de cimento para o anular compreendido entre a formação e o tubo de revestimento.

Os principais objetivos da cimentação são: promover isolamento entre diferentes zonas da formação para evitar a migração de fluidos no anular, suportar os tubos de revestimento, e proteger o revestimento da corrosão por fluidos da formação.

Falhas na cimentação podem ocasionar problemas, tais como flambagem e colapso do revestimento devido à concentração de tensões em regiões sem cimento, podendo ocasionar até mesmo a perda do poço. Outro problema gerado por falhas na cimentação é o fluxo pelo anular de fluido ou gás proveniente da formação.

A FIG. 2.1 (a) apresenta um desenho esquemático de um poço de petróleo, em que foram perfuradas diversas fases (diferentes diâmetros), descidos diferentes tipos de revestimento que foram posteriormente cimentados e a FIG. 2.1 (b) apresenta um desenho esquemático de uma operação de cimentação, onde o cimento é bombeado pelo interior do revestimento e sobe pelo anular formado entre o revestimento e o poço.

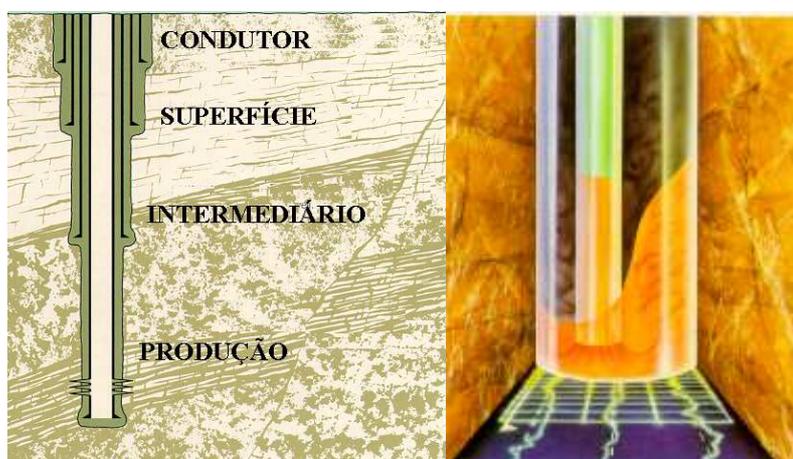


FIG. 2.1 Desenho Esquemático (a) Revestimentos em um Poço de Petróleo, (b) Cimentação no Anular.

Os revestimentos são classificados como revestimento condutor, de superfície, intermediário e de produção. Suas principais características são descritas a seguir:

O revestimento condutor é o menos extenso dos revestimentos descidos no poço, tem como objetivo evitar a erosão das camadas superficiais inconsolidadas. No mar ele pode ou não ser cimentado, há casos em que ele é simplesmente cravado no solo, sem a necessidade de se executar a operação de cimentação.

O revestimento de superfície é o segundo revestimento descido no poço. Além de manter a integridade do poço, esse tipo de revestimento previne a contaminação de formações contendo água doce, salmoura, óleo ou gás pelo fluido de perfuração.

O revestimento intermediário pode isolar zonas com pressões anormalmente baixas ou altas, zonas fraturadas e que apresentem perda de circulação.

O revestimento, ou liner, de produção é o último a ser descido no poço. Esse revestimento tem como objetivo isolar as diferentes zonas abaixo e acima da(s) zona(s) de interesse, que é a zona de produção.

Após a descida de cada tipo de revestimento é executada a operação de cimentação. Para se projetar a pasta de cimento específica para cada operação devem-se conhecer os seguintes dados: profundidade vertical e medida, ângulo do poço em função da profundidade, tipo de revestimento (diâmetro externo e interno), diâmetro do poço, temperatura de circulação e estática, pressão de poros e de fratura, tipo de formação e presença ou não de gás na formação.

A pressão de poros e de fratura da formação limita a massa específica que a pasta deve apresentar. A massa específica da pasta deve ser maior do que a pressão correspondente à pressão de poros para impedir a invasão de fluidos da formação para o poço e menor do que a pressão correspondente à pressão de fratura, para evitar a fratura da formação e a conseqüente invasão da pasta para o interior da formação.

Portanto, as propriedades requeridas para uma pasta de cimento no estado fluido e da pasta após sua solidificação dependem dos objetivos e condições de cada operação de cimentação. Para uma determinada operação a pasta de cimento deve [DOWELL SCHLUMBERGER, 1984]:

- Apresentar massa específica de acordo com os dados de pressão de poros e de fratura da formação,
- Ser de fácil mistura e de fácil bombeio,

- Apresentar propriedades reológicas apropriadas não só para deslocar eficientemente o fluido de perfuração presente no poço, que será substituído pela pasta, como também para evitar a fratura da formação pela perda de carga gerada durante o deslocamento da pasta,
- Ser impermeável ao gás, caso presente,
- Desenvolver resistência à compressão rapidamente após o término de seu deslocamento,
- Desenvolver aderência nas interfaces formação / cimento / revestimento,
- Apresentar baixa permeabilidade para evitar a migração de fluidos e gás pela pasta solidificada,
- Apresentar baixo valor de perda de fluido no caso de formação permeável, para evitar a invasão de fluido da pasta para a formação.

Para ajustar as propriedades da pasta de cimento para as condições de cada operação, podem ser utilizadas diferentes classes de aditivos, tais como:

- Acelerador de pega – utilizado para reduzir o tempo de solidificação da pasta. É geralmente utilizado em operações em baixa temperatura.
- Retardador de pega – utilizado para retardar a solidificação da pasta de modo a permitir o bombeio de toda a pasta para a profundidade desejada sem que haja solidificação ou viscosificação durante o deslocamento da pasta no poço.
- Dispersante – utilizado para aumentar a fluidez da pasta.
- Estentedor – utilizado para reduzir a massa específica da pasta,
- Adensante – utilizado para aumentar a massa específica da pasta, consiste de material de alto valor de massa específica.
- Controlador de filtrado – utilizado para reduzir a perda de fluido da pasta de cimento para formações permeáveis.
- Antiespumante – utilizado para reduzir a formação de espuma nas pastas de cimento.

Algumas pastas de cimento podem ser classificadas em função de suas características ou de aplicações específicas, tais como pastas de cimento tixotrópicas, pastas expansivas, salinas, modificadas por látex, à base de escória de alto-forno e pastas de compacidade otimizada.

Operações de cimentação frente a formações inconsolidadas, em zonas de baixa pressão, ou em casos em que é necessário utilizar uma extensa coluna de cimento, onde a pressão

exercida pela pasta seria muito alta caso se utilizasse pasta de cimento de massa específica normal ($1,89 \text{ g/cm}^3 - 15,8 \text{ lb/gal}$) requerem a utilização de pastas de cimento de baixa massa específica. Tradicionalmente para se preparar pastas de baixa massa específica é necessário o uso de aditivos estendedores, que são classificados como:

- Estendedores por água: consistem de aditivos que permitem a adição de água em excesso à pasta sem ocasionar sedimentação. Argilas são exemplos de estendedores por água.
- Estendedores por materiais leves: consistem de aditivos de massa específica menor do que a massa específica do cimento. A pasta de cimento torna-se mais leve pela utilização desses aditivos.
- Estendedores gasosos: consistem de nitrogênio ou ar utilizado no preparo de pasta de cimento gerando a denominada pasta espumada.

Pastas de cimento leves podem ser classificadas em: pasta de cimento espumada, estendida com argilas, estendida com terra diatomácea, pasta de cimento com microesfera e pasta de cimento de distribuição otimizada de partículas, também denominada pasta empacotada ou de compactidade otimizada.

Pastas de cimento espumadas consistem de mistura de nitrogênio ou ar e pasta de cimento. As vantagens desse sistema são: obtenção de pastas extremamente leves (mínimo de $0,7 \text{ g/cm}^3 - 6 \text{ lb/gal}$) com resistências relativamente altas, controle de migração de gás, controle de fluxo de água superficial e tenacidade maior do que de pastas de cimento convencionais. As desvantagens desse sistema são: dificuldades operacionais para o preparo da pasta comparado com sistemas convencionais e a necessidade de um controle preciso para assegurar que a pasta base e o nitrogênio, ou ar, sejam misturados na proporção projetada e de forma homogênea. [BIEZEN e RAVI 1999, DAVIES e HARTOG, 1999, WHITE ET AL, 2000, REDDY ET AL, 2002, RAE e DI LULLO, 2004, RAE, 2004b].

A bentonita é a argila mais utilizada na composição de pastas de cimento estendidas com argila. A bentonita é constituída por montmorilonita de sódio e expande várias vezes o seu volume original quando em contato com água, resultando em maior viscosidade, gel e habilidade em suspender os sólidos. A adição de argila permite a adição de um maior teor de água à pasta sem ocasionar a sua sedimentação [NELSON e GUILLOT, 2006].

Pastas estendidas com terra diatomácea são leves devido à baixa massa específica desse material e também devido à grande quantidade de água requerida pela terra diatomácea (diatomita). [NELSON e GUILLOT, 2006].

Em pastas de cimento com microesferas são utilizadas microesferas ocas de vidro ou cerâmica. A massa específica pode atingir o mínimo de 1 g/cm^3 (8 lb/gal). A microesfera pode ser adicionada ao cimento, mas devido à grande diferença de massa específica entre os dois materiais, pode ocorrer segregação fazendo com que a microesfera fique concentrada no topo da mistura, ocasionando problemas de não homogeneidade à pasta. Para evitar esses problemas, a microesfera pode ser adicionada à água de mistura (água e aditivos)[SMITH, 2003].

Pastas leves de compacidade otimizada são obtidas utilizando-se materiais leves em concentrações definidas com base na distribuição de partículas dos sólidos constituintes. O teor de água utilizado nesse sistema é reduzido em comparação ao teor utilizado em pastas convencionais, ocasionando menor permeabilidade e maior resistência mecânica e química. Essa tecnologia é descrita mais detalhadamente no item 5. Microesferas também podem ser utilizadas para se obter pastas leves de compacidade otimizada, no entanto, nesse caso não ocorrem problemas de segregação.

As pastas leves mais comumente utilizadas no Brasil são pastas estendidas com bentonita. A vantagem desse sistema de pasta é o baixo custo, no entanto essas pastas apresentam baixíssimas resistências mecânicas. Pastas de compacidade otimizada são comercializadas por companhias de serviço, e nesse caso a desvantagem é o custo, que é muito elevado.

3 CIMENTO PORTLAND

O cimento consiste de um ligante hidráulico ativo, ou seja, é um material que liga partículas sólidas em uma massa (ligante), que solidifica pela interação com água e é capaz de solidificar mesmo imerso em água (hidráulico) e sem a adição de um ativador (ativo).

O cimento Portland é produzido pela moagem do clínquer, que é um material formado pela calcinação das matérias primas que devem conter quantidades apropriadas de cálcio, sílica, alumina e ferro. As principais matérias primas utilizadas na fabricação de cimento são: calcário, argila e algum minério contendo óxido de ferro e/ou alumínio, caso esses óxidos não estejam presentes em quantidade suficiente na argila. A nomenclatura utilizada na química de cimento é apresentada na TAB. 3.1 e na TAB. 3.2.

TAB. 3.1 Nomeclatura de Química de Cimento.

Notação	Composto
A	Al_2O_3
C	CaO
F	Fe_2O_3
H	H_2O
K	K_2O
M	MgO
N	Na_2O
P	P_2O_5
S	SiO_2
\bar{S}	SO_3
T	TiO_2

TAB. 3.2 Composição Mineralógica do Clínquer de Cimento Portland.

Composição do Óxido	Notação	Denominação
$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	Alita
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	Belita
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	Aluminato
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Ferrita

A faixa usual de concentração dos óxidos presentes no cimento é descrita a seguir [NELSON e GUILLOT, 2006]:

CaO 60-70%

SiO₂ 18-22%

Al₂O₃ 4-6%

Fe₂O₃ 2-4%

Podem também ser encontrados os seguintes compostos em baixa concentração: CaO (cal livre), MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂, Mn₂O e SO₃.

Cimento Portland utilizado em operações de cimentação de poços de petróleo é regulado por normas específicas e apresenta algumas particularidades: é permitida apenas a adição de gesso durante a sua fabricação, e o teor de C₃A permitido no cimento é menor do que nos cimentos comuns.

No Brasil são utilizados dois tipos de cimento: Cimento Portland Classe G, que é padronizado pelo Instituto Americano de Petróleo (API), pela Organização de Padronização Internacional (ISO) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e o Cimento Portland Classe Especial, que é padronizado pela ABNT.

O Cimento Portland CPP-Classe G, assim como o Cimento Portland CPP-Classe Especial, podem ser definidos conforme descrito na norma NBR-9831 da ABNT, de 2006:

"Aglutinante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte por silicatos de cálcio hidráulicos e que apresenta características especiais para uso em poços de petróleo, assim como produzido. Na fabricação, a única adição permitida é a de sulfato de cálcio durante a moagem".

A TAB. 3.3 apresenta a especificação do cimento Portland classe G e do cimento Portland classe Especial de acordo com a Norma NBR 9831.

TAB. 3.3 Especificação do Cimento Portland Classe G e Classe Especial [NBR 9831, 2006]

Requisitos Físicos	Especial	Classe G
Relação Água / Cimento (% massa)	0,46	0,44
Finura # 325- %	17,5 – 20,5	-
Tempo de espessamento @ 52°C (125°F) - min	90 – 120	90 – 120
Consistência em 15-30 min. – Uc*	máx. 30	máx. 30
Resistência à Compressão, 8h @ 38 °C psi / (MPa)	min. 300 / (2,1)	min. 300 / (2,1)
Resistência à Compressão, 8h @ 60 °C psi / (MPa)	min. 1500 / (10,3)	min. 1500 / (10,3)
Água Livre - %	máx. 5,90	máx. 5,90
Reologia @ 27°C (80°F)		
Viscosidade Plástica cP / (Pa.s)	máx. 55 / (0,055)	máx. 55 / (0,055)
Limite de Escoamento lbf/100 pé ² / (Pa)	30 – 70 (14,4 – 33,5)	30 – 70 (14,4 – 33,5)
Gel Inicial lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 25 / (12)	máx. 25 / (12)
Gel Final lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 35 / (16,8)	máx. 35 / (16,8)
Reologia @ 52°C (125°F)		
Viscosidade Plástica cP / (Pa.s)	máx. 55 / (0,055)	máx. 55 / (0,055)
Limite de Escoamento lbf/100 pé ² / (Pa)	30 – 80 (14,4 – 38,3)	30 – 80 (14,4 – 38,3)
Gel Inicial lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 25 / (12)	máx. 25 / (12)
Gel Final lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 35 / (16,8)	máx. 35 / (16,8)
Requisitos Químicos	Média Resistência a Sulfato (MRS)	Alta Resistência a Sulfato (ARS)
MgO - % máximo	6,0	6,0
SO ₃ - % máximo	3,0	3,0
Perda ao Fogo - % máximo	2,0	3,0
Resíduo Insolúvel - % máximo	0,75	0,75
Cal livre - % máximo	2,0	2,0
C ₃ S - %	50 a 60	48 a 65
C ₃ A - % máximo	7	3
2 X C ₃ A + C ₄ AF - % máximo	24	24
Conteúdo alcalino total (Na ₂ O equivalente) - % máximo	1,0	0,75

* Uc- Unidade de Consistência.

Os cálculos realizados para a determinação das fases do cimento são apresentados a seguir [NBR 9831, 2006]:

- Quando a razão entre os percentuais de Al_2O_3 e Fe_2O_3 for igual ou menor do que 0,64, o teor de C_3A é zero.
- Quando a razão entre Al_2O_3 e Fe_2O_3 for maior ou igual a 0,64, os compostos devem ser calculados como segue:
 - $C_3A = 2,65 Al_2O_3 - 1,69 Fe_2O_3$
 - $C_4AF = 3,04 Fe_2O_3$
 - $C_3S = 4,07(CaO \text{ total} - CaO \text{ livre}) - 7,60 SiO_2 - 6,72 Al_2O_3 - 1,43 Fe_2O_3 - 2,85 SO_3$
- Quando a razão entre Al_2O_3 e Fe_2O_3 for menor do que 0,64 é formada uma solução sólida ferro alumina-cálcio, expressa como:
 - $(C_4AF + C_2F) = 2,10 Al_2O_3 + 1,70 Fe_2O_3$
 - $C_3S = 4,07 (CaO \text{ total} - CaO \text{ livre}) - 7,60 SiO_2 - 4,48 Al_2O_3 - 2,86 Fe_2O_3 - 2,85 SO_3$
- O equivalente alcalino (Na_2O equivalente) deve ser calculado pela fórmula:
 - $Na_2O \text{ EQ.} = 0,658 K_2O + Na_2O$

As principais características das fases constituintes do cimento são descritas a seguir:

- **SILICATO TRICÁLCICO (C_3S)**

Também denominado como alita, é o composto mais abundante e o mais importante da composição do cimento. O C_3S tem papel fundamental no controle da pega e no desenvolvimento de resistência inicial do cimento. Depois do C_3A , é o constituinte que apresenta maior velocidade de hidratação.

- **SILICATO BICÁLCICO (C_2S)**

Também denominado belita, é o composto do cimento que apresenta menor velocidade de hidratação. Exerce pouca influência no desenvolvimento da resistência inicial do cimento, mas é muito importante no desenvolvimento da resistência final.

- **ALUMINATO TRICÁLCICO (C₃A)**

É o composto do cimento que apresenta maior velocidade de hidratação. A adição de gesso na fabricação de cimento tem como função controlar a hidratação desta fase para evitar a pega imediata da pasta. É importante que o teor de C₃A seja baixo para evitar o ataque do cimento por sulfato. O C₃A pode se apresentar em diferentes formas cristalinas: cúbica, ortorrômbica e monoclinica, que apresentam diferentes reatividades.

- **FERRO-ALUMINATO TETRACÁLCICO (C₄AF)**

A real composição do dessa fase é Ca₄Fe_(2-x)Al_xO₁₀, onde x varia de 0 a 1,4. C₄AF consiste de um ferro-aluminato tetracálcico quando x=1. Esse constituinte contribui muito pouco para o desenvolvimento da resistência do cimento.

4 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Na área química, hidratação significa uma reação entre um composto anidro e água gerando um novo composto, que consiste em um hidrato. Na química de cimento, a hidratação é uma reação de um cimento não hidratado, ou de seus constituintes, com água, gerando mudanças químicas e físico-mecânicas, tendo como consequência a pega e solidificação do cimento [HEWLETT, 2001].

O progresso e a cinética da hidratação são influenciados por vários fatores:

- Composição das fases do cimento e presença de diferentes íons no interior das redes cristalinas das fases do clínquer,
- Finura do cimento, em especial a sua distribuição granulométrica e superfície específica,
- Razão água / cimento,
- Temperatura de cura,
- Presença de aditivos químicos.

O contato entre o cimento Portland e a água dá início a uma série de reações complexas por meio de vários mecanismos. Como a solubilidade dos compostos anidros é muito mais alta do que a solubilidade dos compostos hidratados, o cimento é totalmente hidratado, desde que haja água suficiente para tal.

Devido à complexidade das reações do cimento Portland, pesquisas relacionadas à hidratação foram realizadas avaliando-se a hidratação de cada fase constituinte do clínquer do cimento, para então relacionar os diferentes processos de hidratação com o comportamento do cimento como um todo.

4.1 HIDRATAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO CIMENTO

As fases de silicato são as mais abundantes na composição do cimento, cerca de 80%, sendo que C_3S é o principal constituinte, representando até cerca de 70% do total. As EQ. 4.1 e 4.2 mostram esquematicamente as reações de hidratação em temperaturas menores do que

100°C para o C_3S e para o C_2S . Os produtos de hidratação para os dois constituintes da fase silicato consistem de silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio cristalino, também conhecido por portlandita.



O hidrato de silicato de cálcio não tem exatamente a composição $C_3S_2H_3$, pois as razões C: S e H:S dependem de vários fatores, tais como concentração de cálcio na fase aquosa, temperatura, presença de aditivos, além de tempo de hidratação. Esse produto é praticamente amorfo e é conhecido como gel C-S-H, considerado o principal ligante do cimento solidificado na temperatura ambiente [NELSON e GUILLOT, 2006].

O hidróxido de cálcio (CH, pela notação de química de cimento) é altamente cristalino e ocorre sob a forma de placas hexagonais. A sua concentração no cimento hidratado é geralmente entre 15 e 20%.

A fase aluminato, especialmente o C_3A , é a mais reativa em tempos curtos de hidratação, como pode ser visto na FIG. 4.1. Apesar do pequeno teor da fase aluminato, esta fase exerce uma influência significativa nas propriedades reológicas da pasta de cimento e no desenvolvimento inicial de resistência do cimento solidificado.

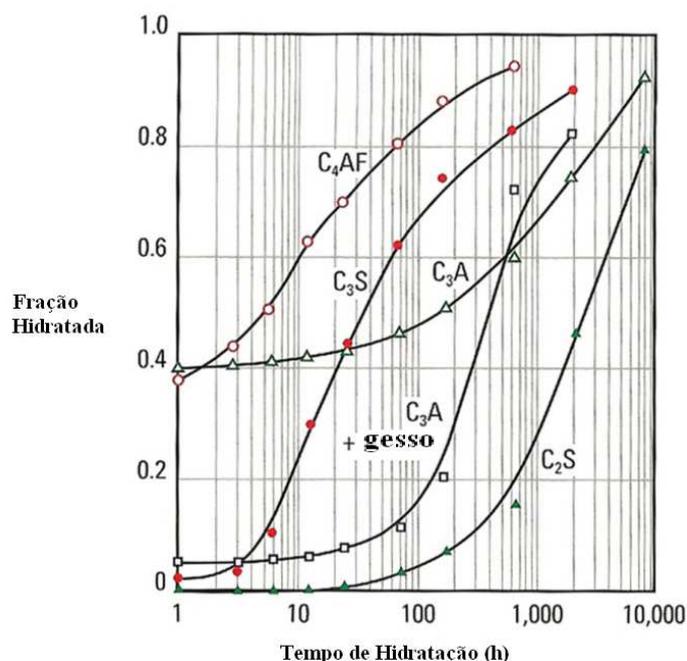
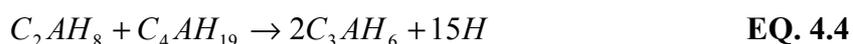


FIG. 4.1 Cinética de Hidratação dos minerais puros (C₃A com e sem adição de gipsita) na Temperatura Ambiente. [NELSON e GUILLOT, 2006].

A hidratação do C₃A sem a adição de gesso ocorre de acordo com a EQ. 4.3 formando hidratos de aluminato de cálcio, que são compostos cristalinos metaestáveis, que podem se converter em uma forma mais estável (C₃AH₆), conforme EQ. 4.4.

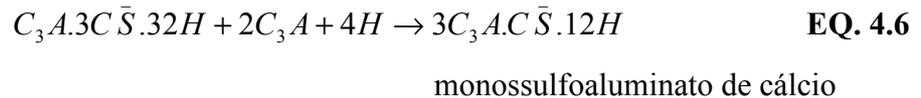


Os produtos de hidratação do C₃A são cristalinos e não formam uma camada protetora na superfície do C₃A, com isso a hidratação ocorre de forma muito rápida, ocasionando uma viscosificação intensa, denominada pega rápida (*flash set*).

Para controlar a hidratação do C₃A, é adicionado gesso (C \bar{S} H₂) ao clínquer, na concentração entre 3 e 5%. Ao entrar em contato com a água, parte do gesso se dissolve e os íons cálcio e sulfato em solução reagem com os íons aluminato e hidroxila liberados pelo aluminato tricálcico formando o trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido por etringita (EQ. 4.5).



A etringita ocorre na forma de agulhas que precipitam na superfície do C_3A , inibindo a hidratação, evitando os problemas de pega rápida. Quando todo o gesso é consumido e o íon sulfato não se encontra mais disponível em solução, a etringita se torna instável e se converte a monossulfoaluminato de cálcio (EQ. 4.6).



4.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO À TEMPERATURA AMBIENTE

A hidratação do cimento é mais complexa do que a hidratação das fases puras. As reações de cada fase ocorrem simultaneamente em diferentes taxas, e há influência na hidratação das fases pelos produtos de hidratação de outras fases. Como por exemplo, a hidratação do C_3A é influenciada pela portlandita, gerada na hidratação da fase silicato, que reforça o efeito retardante do gesso. Além disso, as fases do clínquer não são puras, o que afeta a reatividade, e os produtos de hidratação também não são puros.

Como as reações de hidratação do cimento são exotérmicas, é possível monitorar as taxas de reação por meio da quantidade de calor liberado em função do tempo de reação, como mostra a FIG. 4.2, onde são identificados cinco estágios do processo de hidratação:

- I – Período de Pré-Indução,
- II - Período de Indução,
- III – Período de Aceleração,
- IV – Período de Desaceleração,
- V – Período de Difusão.

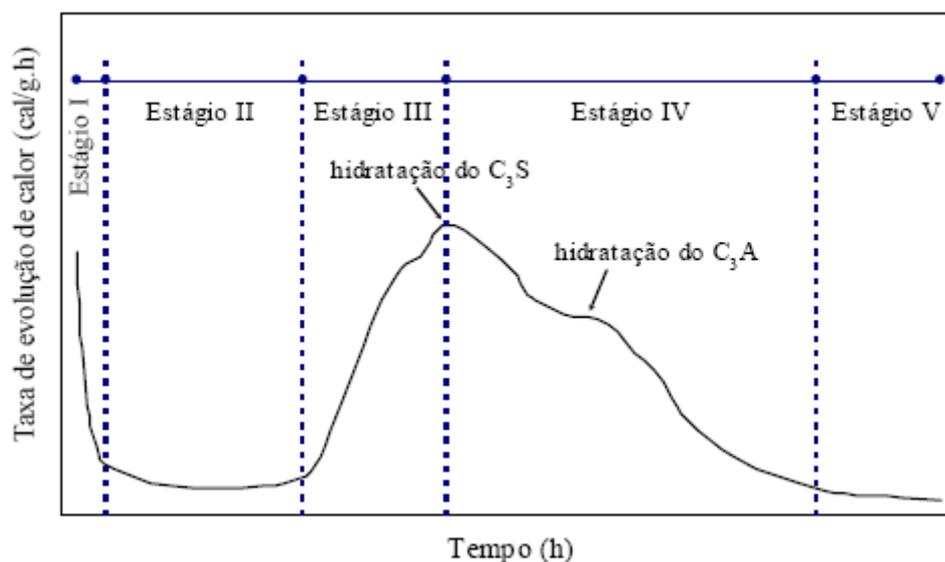


FIG. 4.2 Taxa de Evolução de Calor Gerado Durante as Reações de Hidratação do Cimento Portland [YOUNG ET AL., 1998].

Os diferentes períodos do processo de hidratação do cimento são apresentados a seguir:

- **ESTÁGIO I - PERÍODO DE PRÉ-INDUÇÃO**

No período de pré-indução, imediatamente após o contato entre o cimento e a água, ocorre rápida dissolução das espécies iônicas na fase líquida com a formação das fases hidratadas, gerando uma intensa liberação de calor. Em segundos os álcalis se dissolvem completamente, liberando os íons K^+ , Na^+ e SO_4^{-2} . O sulfato de cálcio dissolve-se até a saturação, liberando os íons Ca^{+2} e os íons SO_4^{-2} adicionais. Nesta etapa o C_3S se dissolve, com precipitação de uma camada de C-S-H sobre a superfície da partícula de cimento, e como a razão CaO / SiO_2 do hidrato produzido é menor do que a razão no C_3S , ocorre aumento na concentração dos íons Ca^{+2} e OH^- na fase líquida. Íons de silicato também entram na fase líquida, mas sua concentração permanece muito baixa, provavelmente entre 2 e 10%.

O C_3A dissolve-se e reage com íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} presentes na fase líquida, formando a Etringita (AFt), que também precipita na superfícies das partículas de cimento. O teor de C_3A hidratado neste período varia entre 5 e 25%, em função do tipo de cimento e a concentração de Al^{+3} na fase líquida permanece muito baixa. A fase ferrita reage de forma similar à fase de aluminato.

Apenas uma pequena fração de C_2S reage na fase de pré-indução, com precipitação de C-S-H e com liberação de íons Ca^{+2} e SO_4^{-2} para a fase líquida.

A rápida hidratação inicial parece ser reduzida pela deposição de uma camada de produtos hidratados na superfície do cimento, formando uma barreira entre o material não-hidratado e a solução, o que causa aumento na concentração dos íons dissolvidos na fase líquida em contato com o material não hidratado [HEWLETT, 2001].

• ESTÁGIO II - PERÍODO DE INDUÇÃO

O período de pré-indução, também denominado por período de dormência, é caracterizado por redução significativa da taxa de hidratação por um período de algumas horas, e, conseqüentemente, a taxa de liberação de calor cai drasticamente. A concentração de SO_4^{-2} permanece constante já que a fração consumida para a formação de etringita é repostada pela dissolução de teores adicionais de sulfato de cálcio [HEWLETT, 2001]. Neste período a fase C-S-H precipita lentamente enquanto que a concentração de hidróxido de cálcio na fase líquida continua a aumentar. A precipitação do hidróxido de cálcio inicia quando a supersaturação crítica é atingida. A hidratação volta a ocorrer em taxas significativas, marcando o final do período de indução [NELSON e GUILLOT, 2006]

O mecanismo do período de indução não é ainda totalmente compreendido, no entanto, as teorias existentes são em geral complementares. A transição do período de dormência para o de aceleração é análogo ao observado na hidratação de C_3S puro, nesse caso são consideradas as seguintes teorias [JOLICOEUR e SIMAR, 1998]:

- Ruptura da camada protetora de hidrato por transformações físico-químicas dos hidratos, como por exemplo, mudança na composição ou na estrutura.
- Ruptura da camada protetora por efeitos de pressão osmótica.
- Nucleação e crescimento de produtos C-S-H.
- Nucleação e crescimento de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

• ESTÁGIO III - PERÍODO DE ACELERAÇÃO

Neste período a hidratação é novamente acelerada e é controlada pela nucleação e crescimento dos produtos de reação. A taxa de hidratação do C_3S aumenta e o segundo estágio de C-S-H é formado. Ocorre também significativa hidratação do C_2S . O hidróxido de cálcio cristalino (portlandita) precipita e a concentração de íon Ca^{+2} na fase líquida começa a reduzir. O sulfato de cálcio é totalmente dissolvido e a concentração de íons SO_4^{-2} na fase

líquida diminui gradualmente, em função da formação de etringita e da adsorção de SO_4^{-2} na superfície da fase C-S-H formada [HEWLETT, 2001].

- **ESTÁGIO IV E V - PERÍODO DE PÓS-ACELERAÇÃO**

Neste período a taxa de hidratação diminui gradualmente em função da redução da quantidade de material que ainda não reagiu. O processo de hidratação passa a ser controlado por difusão. A fase C-S-H continua a ser formada tanto pela hidratação de C_3S , como de C_2S , sendo que a contribuição da hidratação do C_2S aumenta com o tempo, e conseqüentemente, a taxa em que o hidróxido de cálcio adicional é formado diminui.

Como todo o sulfato de cálcio foi consumido, a concentração de SO_4^{-2} diminui na fase líquida, e, conseqüentemente a etringita formada nos períodos precedentes começa a reagir com o C_3A e com o $\text{C}_2(\text{A},\text{F})$ gerando monossulfoaluminato de cálcio (AFm).

4.3 EFEITO DA TEMPERATURA

As reações detalhadas anteriormente se referem à hidratação à temperatura ambiente, no entanto, a taxa de hidratação, a natureza, a estabilidade e a morfologia dos produtos de hidratação do cimento são fortemente dependentes da temperatura de hidratação.

A temperatura reduz a duração dos períodos de indução, de aceleração e de desaceleração (estágios II, III e IV). Até cerca de 40°C os produtos de hidratação são os mesmos formados à temperatura ambiente, no entanto, a temperaturas maiores ocorrem mudanças na composição, na microestrutura e na morfologia da fase C-S-H. Acima de 110°C , a fase C-S-H deixa de ser estável e hidratos de silicato de cálcio cristalinos são formados.

A hidratação da fase aluminato também é afetada pela temperatura: a conversão dos hidratos de aluminato hexagonais para a forma cúbica (EQ.4-4) é fortemente acelerada e acima de 80°C o produto C_3AH_6 , de estrutura cúbica, é diretamente formado. Acima de 60°C a etringita deixa de ser estável e se decompõe em monossulfoaluminato de cálcio e gesso [NELSON, 2006].

4.4 REAÇÃO POZOLÂNICA

Pozolanas são materiais que contêm sílica ou sílica e alumina, que possuem pouco ou nenhum valor cimentício, mas quando finamente divididos, na presença de água, reagem com hidróxido de cálcio gerando produtos com propriedades cimentíceas. As reações que ocorrem entre pozolanas e o hidróxido de cálcio são denominadas reações pozolânicas.

Na reação pozolânica, os vários íons da pozolana são dissolvidos pelo alto valor de pH ocasionado pela hidrólise do hidróxido de cálcio. Os íons Ca^{+2} reagem com os íons dissolvidos da pozolana formando silicatos de cálcio e aluminatos de cálcio hidratados. Enquanto os aluminatos de cálcio hidratados precipitam na solução dos poros, os silicatos de cálcio hidratados precipitam sobre as partículas da pozolana, que, após um determinado tempo, tornam-se totalmente cobertas com os produtos hidratados. As reações pozolânicas, que inicialmente são do tipo dissolução – precipitação, passam a ser governadas pela difusão dos íons Ca^{+2} e OH^- através da camada do produto hidratado (reações topoquímicas) [TAYLOR, 1997].

Na área de construção civil, considera-se que materiais pozolânicos devem ser amorfos devido à baixa reatividade de sílica cristalina [NEVILLE, 2002]. No entanto, na área de cimentação de poços de petróleo, em pastas que serão submetidas a temperaturas superiores a 110°C utiliza-se sílica 325#, que consiste de um material cristalino (quartzo), que reage com a portandita gerada na hidratação do cimento [EILERS e ROOT, 1976, MIRANDA e MOREIRA, 1992 e 1994].

REGO, 2004 avaliou a atividade pozolânica de duas amostras de cinza de casca de arroz, com valores de diâmetro médio muito próximos, sendo uma 100% amorfa e outra composta de 93,65% de sílica cristalina. As duas amostras apresentaram alto grau de atividade pozolânica. O autor verificou que o tamanho de partícula tem grande influência na atividade pozolânica, as duas amostras apresentaram aumento de atividade pozolânica com a diminuição do diâmetro médio das partículas.

A utilização de sílica em pastas de cimento nessas condições evita a formação do produto cristalino $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, de alta permeabilidade e baixa resistência, e promove a formação de tobermorita ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$) ou xonotlita ($\text{C}_6\text{S}_6\text{H}$), que consistem de produtos cristalinos que apresentam baixa permeabilidade e alta resistência à compressão. Os produtos a base de

silicato de cálcio formados na hidratação do cimento, em função da temperatura e da razão CaO / SiO₂ presente na mistura seca (cimento e adições), são apresentados na FIG. 4.3.

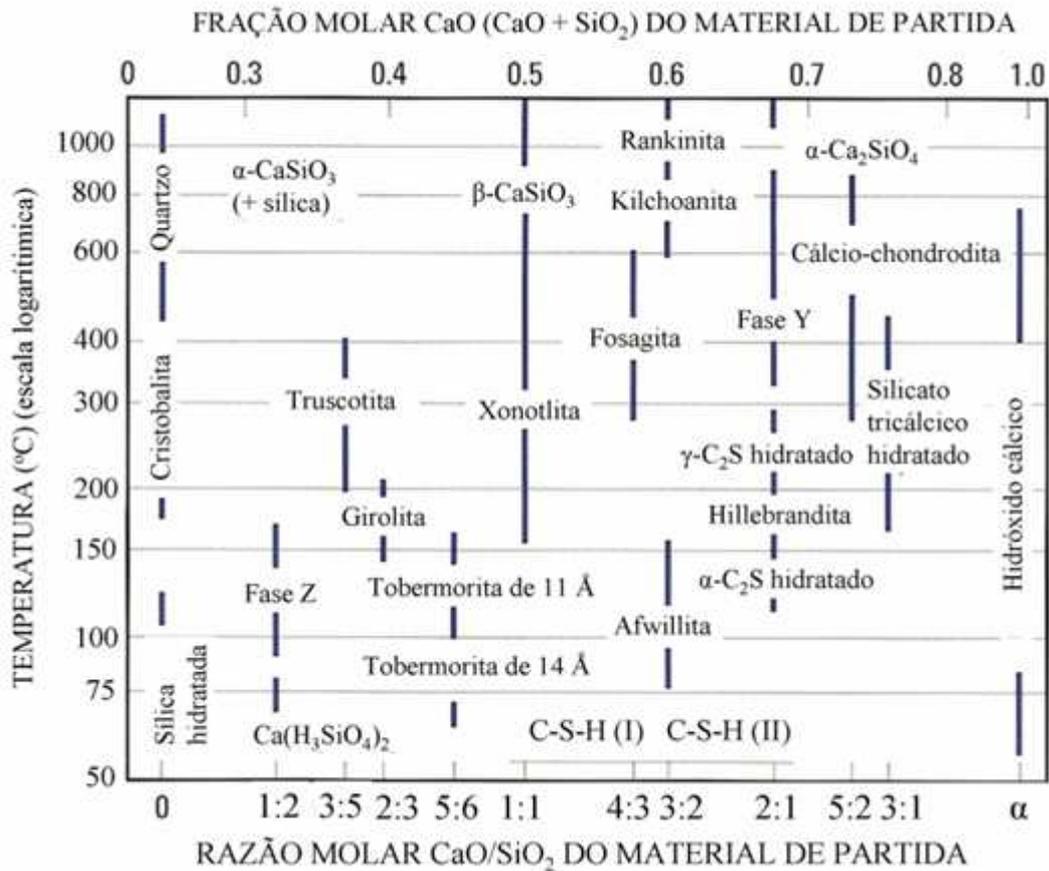


FIG. 4.3 Condição de Formação de Compostos de Silicato de Cálcio [NELSON e GUILLOT, 2006]

São exemplos de materiais pozolânicos: sílica fume (também denominada sílica ativa ou microsilica), cinza volante, diatomita, sílica 325# (sob alta temperatura), entre outros. A Norma ASTM C-618/2008 classifica as pozolanas em três classes, N, C e F, de acordo com a origem e a composição potencial.

A reação pozolânica aumenta a resistência à compressão da pasta de cimento. A contribuição de cada tipo de material pozolânico no aumento da resistência dependerá do grau de reação da pozolana com a portlandita. A quantificação da contribuição de cada material pozolânico no aumento da resistência da pasta é calculada com o auxílio de um fator, denominado fator de eficiência de pozolana, que é a fração da pozolana considerada como equivalente ao cimento Portland.

Um dos métodos para determinar o valor de fator de eficiência de pozolana (k) tem como base a determinação do efeito da pozolana no aumento da resistência à compressão. São utilizadas fórmulas empíricas para correlacionar a resistência à compressão de concretos sem pozolana (EQ. 4-7) com a resistência à compressão de concretos com pozolana (EQ. 4.8) [PAPADAKIS e TSIMAS, 2002 e PAPADAKIS ET AL., 2002].

$$f_c = K \left(\frac{1}{W / C} - a \right) \quad \text{EQ. 4.7}$$

$$f_c = K \left(\frac{1}{W / (C + kP)} - a \right) \quad \text{EQ. 4.8}$$

Onde:

f_c = resistência à compressão em MPa,

K= parâmetro em função do tipo de cimento (MPa)

W= teor de água no concreto (kg/m^3),

C = teor de cimento no concreto (kg/m^3),

a = parâmetro dependente do tempo e da cura,

k = fator de eficiência de pozolana,

P = Teor de pozolana no concreto (kg/m^3).

Foi obtido o valor três para o fator de eficiência de pozolana (k) para a microssílica, que é uma pozolana extremamente reativa, após cura de concretos por 28 dias sob temperatura ambiente [PAPADAKIS ET AL., 2002].

A ASTM C 311/2007a recomenda um método de determinação da reatividade da pozolana pela mistura com o cimento Portland, expressa por meio do *Strength Activity Index*.

A Norma ABNT NBR 5751/92 estabelece um método para determinação do chamado Índice de Atividade Pozolânica (IAP) com a cal. O método fixa os requisitos químicos e físicos para o hidróxido de cálcio, as proporções de mistura dos constituintes em argamassa normal e os procedimentos de cura e ruptura dos corpos de prova.

5 TECNOLOGIA DE CONCRETO / PASTAS DE CIMENTO DE ALTO DESEMPENHO

Na década de 90 começou a ser utilizada a tecnologia de otimização de compacidade de partículas em formulações de pastas de cimento para utilização em poços de petróleo, tendo em vista que pastas de alta compacidade apresentam propriedades mecânicas e resistências químicas muito superiores às apresentadas por pastas de cimento convencionais. [MOULIN ET AL., 1997, NOIK e RIVERAU, 1998 e 1999 e POKHRIAL, J. ET AL., 2001].

O aumento da compacidade de partículas sólidas implica em preencher os vazios da pasta com sólidos de granulometria adequada, sendo que a otimização da compacidade é realizada, em geral no caso de pastas, utilizando-se um material de maior granulometria e outro de menor granulometria em relação ao cimento [NELSON e GUILLOT, 2006].

A FIG. 5.1 apresenta uma ilustração da utilização de materiais de tamanhos distintos no empacotamento. Nessa figura é mostrado esquematicamente que as partículas menores se encaixam nos vazios das partículas médias, que por sua vez ocupam os vazios das partículas grossas. A otimização da compacidade em formulações de pasta de cimento é realizada em geral utilizando-se um material de maior granulometria e outro de menor granulometria em relação ao cimento [NELSON e GUILLOT, 2006].

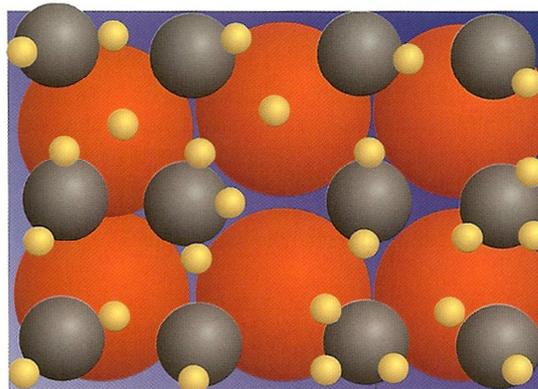


FIG. 5.1 Ilustração do Conceito de Empacotamento de Partículas [NELSON e GUILLOT, 2006].

A tecnologia de otimização de compacidade de partículas é proveniente da área de concretos. Devido a exigências cada vez maiores em termos de resistência e de durabilidade, há uma evolução contínua da tecnologia de sua dosagem.

A seguir é descrito um histórico da evolução da tecnologia de concreto, a partir do desenvolvimento do concreto de alto desempenho [BONNEAU, 1997, FONOLLOSA, 2002].

Vale ressaltar que a classificação das classes de concreto não é absoluta na literatura, variando de acordo com as resistências que delimitam estas classes.

a. CAD – CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO

É denominado em francês como BPH, *Béton à Hautes Performances*, ou em inglês como HPC, *High Performance Concrete*.

Concretos de alto desempenho consistem de formulações de concreto com menor teor água / cimento devido à utilização de superplastificante (dispersante). Com isso parte da fluidez é proporcionada pelo superplastificante e pelo aumento da compacidade. Assim é possível reduzir o teor de água na formulação, tendo como consequência menor porosidade do material endurecido, o que induz a maiores valores de resistência frente ao concreto convencional.

b. CONAD – CONCRETO DE ALTÍSSIMO DESEMPENHO

Denominado em francês como BTHP, *Béton à Très Hautes Performances*, ou em inglês como VHPC, *Very-High Performance Concrete*. É obtido por meio do aumento de compacidade e pela utilização de superplastificante, reduzindo o teor necessário de água em relação ao cimento, e também pela utilização de microssílica, que traz benefícios ao concreto, tanto pelo preenchimento de poros, por apresentar pequenas dimensões em relação ao cimento, como também, por seu efeito pozolânico. Atinge valores de resistência de até cerca de 75 MPa.

c. CONCRETO DE ULTRA-ALTA RESISTÊNCIA

Denominado em francês como BUHP, *Béton à Ultra Hautes Performances*, ou em inglês como UHPC, *Ultra High Performance Concrete*. Caracterizado por apresentar maiores valores de resistência não só pela maior compactidade de sólidos, baixo teor água cimento, e utilização de microssílica, como também por ser curado sob temperatura e pressão acima da ambiente, 250° C e 345 MPa, respectivamente. Esse tipo de concreto atinge cerca de 650 MPa de resistência à compressão, podendo atingir resistências maiores pela adição de fibras.

Concretos de Ultra Alta Resistência podem ser classificados como frágeis e dúteis. Os frágeis são os concretos denominados Livres de Macro Defeitos (MDF, em inglês, *Macro Deffect Free*), em que é utilizada uma resina em sua composição e os Sistemas Densificados de Partículas (DSP, em inglês, *Densified Small Particles*), em que são utilizados microssílica, superplastificante. Com agregados de alumina esses concretos podem atingir 270 MPa.

Nos concretos dúteis são adicionadas fibras metálicas ou sintéticas. São denominados Concretos reforçados por fibra de altíssimo desempenho (UHPFRC, *Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete*).

Algumas classes de UHPFRC são definidas a seguir:

- Concreto Reforçado Compacto (CRC, *Compact Reinforced Concrete*) – contém fração volumétrica de 5 a 10% de fibras de aço de 6 mm de comprimento e 0,15 mm de diâmetro.
- Concreto de Pós Reativos (CPR), denominado em francês como BPR, *Béton à Poudres Réactives*, e em inglês como *Reactive Powder Concrete* (RPC) - contém fração volumétrica de no máximo 2,5% de fibras de aço de 13 mm de comprimento e 0,16 mm de diâmetro. É classificado como Concreto de Ultra Alta Resistência dútil por ser curado sob pressão e temperatura acima da ambiente, e utilizar o conceito de otimização de compactidade, baixa razão água / cimento, adição de microssílica, e fibras. A resistência à compressão dessa classe varia entre 200 a 810 MPa.
- Concreto reforçado por fibras de diferentes tamanhos, denominado MSCC (*Multi-Scale Fibre Reinforced Concrete*) – Contém 5% de fibras curtas (5 mm) e 2% de fibras longas (25 mm) de aço de 0,25 e 0,30 mm de diâmetro, respectivamente.

Nas classes apresentadas observa-se que a obtenção de maiores resistências, e também maior durabilidade, tem como base: a) redução do teor de água na formulação, que é possível pela utilização de materiais de distribuição granulométrica distinta (aumento da compactidade) e também pela utilização de superplastificante;

b) Utilização de microssílica, que atua não só para o aumento da compactidade da mistura, como também pelo efeito pozolânico, gerando produtos que conferem resistência ao material;

c) Cura em temperaturas acima da ambiente, utilizada em algumas classes, gerando produtos de hidratação que conferem maior resistência ao material.

Nas pastas de cimento utilizadas na área de cimentação, utiliza-se o termo Fração de Empacotamento em Volume, ou PVF ou f_{pv} , abreviatura de *Packing Volume Fraction*, que consiste no volume ocupado por partículas sólidas (volume absoluto) dividido pelo volume total de partículas sólidas mais o espaço vazio entre elas (volume aparente), conforme EQ. 5.1 [NELSON, 2006].

$$f_{pv} = \frac{(V_a)_{sólidos}}{V_{aparente}} \quad \text{EQ. 5.1}$$

Onde:

f_{pv} = Fração de empacotamento em volume,

$(V_a)_{sólidos}$ = Volume absoluto dos sólidos,

$V_{aparente}$ = Volume aparente.

Ao se maximizar a fração de empacotamento em volume (PVF), reduz-se a quantidade de água requerida para se preparar uma pasta bombeável. [NELSON, 2006]. Obviamente o teor necessário de água para formular pastas de cimento, mesmo de compactidade otimizada, é maior do que o teor necessário para formular concretos de compactidade otimizada.

A maioria das publicações sobre pastas de cimento de compactidade otimizada para cimentação de poços de petróleo não cita a composição da mistura. NOIK, 1998 é uma das poucas exceções e descreve os materiais utilizados e as faixas de concentração para cada material. A composição apresentada é constituída por cimento Portland classe G, areia (20 a 25% em relação à massa de cimento) e microssílica (10 a 30% em relação à massa de cimento). Em termos de percentual em relação à mistura tem-se: cimento Portland classe G (65 a 75%), areia (cerca de 15%) e microssílica (8 a 20%).

No item 6.1 são apresentados os modelos atualmente utilizados na área de concreto e na área de cimentação para se obter a compactidade máxima de sólidos. É apresentado também o modelo denominado Modelo de Empacotamento Compressível (MEC) que foi originalmente desenvolvido para dosagem de concreto e que foi utilizado para formular pastas de cimento de compactidade otimizada no presente trabalho.

6 MODELAGEM DE EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

6.1 HISTÓRICO

A influência da distribuição granulométrica dos materiais cimentantes (aglomerantes) e agregados no desempenho de concretos é conhecida na área de construção civil desde o início do século passado. Houve uma evolução desde então passando de métodos empíricos a modelos matemáticos simplificados chegando a modelos matemáticos mais complexos na década de 90. Muitos dos modelos consideram os materiais como monodispersos ou caracterizam cada material por um só diâmetro, como por exemplo, o diâmetro médio, sem considerar toda a distribuição granulométrica.

Alguns dos primeiros estudos de empacotamento de esferas de diferentes tamanhos foram publicados nas décadas de 20 e 30 por Furnas em 1929 e por Westmann e Hugill em 1930 [GOLTERMANN, ET AL., 1997].

Dentre os modelos citados na literatura, encontra-se o modelo de Aim [AIM e GOFF, 1967], que foi considerado como o mais adequado para partículas pequenas e o modelo de Toufar [TOUFAR, ET AL., 1976 e 1977), considerado como o mais adequado para partículas de maior diâmetro [GOLTERMANN, ET AL., 1997].

No modelo de Aim são descritos dois casos: no primeiro a quantidade de partículas finas é muito menor do que a de partículas grossas, onde as partículas finas preenchem os vazios entre as partículas grossas, no segundo caso a quantidade de partículas finas é muito maior do que a quantidade de partículas grossas, e as partículas finas atuam como um meio no qual as partículas grossas estão embebidas.

O modelo de Toufar considera que as partículas finas são posicionadas entre quatro partículas grossas. Foi criado um modelo de Toufar modificado para corrigir esta consideração irreal.

Tanto no modelo de Aim quanto no modelo de Toufar são consideradas duas classes de agregados (finos e grossos) constituídas por esferas perfeitas de um mesmo diâmetro. Esses

modelos otimizam o empacotamento apenas dos agregados, é considerado que o cimento ocupará os espaços vazios deixados pelos agregados.

A otimização de empacotamento de misturas ternárias, contendo agregados finos, médios e grossos, é obtida no modelo de Toufar modificado em duas etapas. Na primeira são consideradas apenas duas classes para se obter uma mistura binária otimizada e na segunda etapa uma nova simulação de empacotamento binário é realizada entre a mistura previamente otimizada e a terceira classe de agregado.

De acordo com DUBOIS, 1999, Caquot desenvolveu em 1937 um modelo teórico para obter composições ideais, minimizando a quantidade de vazios no concreto, com base na razão entre duas dimensões (Eq. 6.1).

$$V = V_0 \left(\frac{d}{D} \right)^{1/5} \quad \text{EQ. 6.1}$$

Onde,

d = dimensão da menor partícula,

D = dimensão da maior partícula,

V = Volume de vazios,

V_0 = Constante determinada experimentalmente.

Caquot considera também a influência do cimento e de partículas finas, mas não considera nenhum efeito de interferência entre as partículas.

Füller e Thompson concluíram que existem certas curvas granulométricas ideais, parabólicas, de acordo com a EQ. 6.2 [DUBOIS, 1999].

$$P_t = \left(\frac{x}{D} \right)^{1/2} \quad \text{EQ. 6.2}$$

Onde:

P_t = fração de sólidos de dimensão inferior a x,

D = diâmetro máximo de partículas.

Popovics considera que o modelo de Füller, que consiste de uma curva parabólica, é um caso particular de uma família de curvas de diferentes graus e propõe a EQ. 6.3 [DUBOIS, 1999]:

$$P_t = \left(\frac{x}{D}\right)^q = \left(\frac{x}{D}\right)^{\frac{1}{r}} \quad \text{EQ. 6.3}$$

JOISEL, 1952 apresentou um método gráfico para determinar a composição do concreto. São considerados quatro casos: (a) a granulometria é contínua, ou seja, o tamanho máximo de um componente corresponde ao mínimo do outro componente, (b) a granulometria é descontínua, ou seja, há *gaps* na distribuição granulométrica, onde não há partículas de determinados tamanhos, (c) as curvas granulométricas da areia e do agregado graúdo se sobrepõem, e (d) há mais que dois tipos de agregados presentes.

Outro modelo desenvolvido para otimização de empacotamento de partículas em concreto foi desenvolvido por Stroeven. No modelo computacional denominado SPACE - *Software Package for the Assessment of Compositional Evolution* [STROEVEN e STROEVEN, 1999] considera-se que os elementos (agregados) estão dispersos em uma argamassa homogênea em um recipiente cúbico ou cilíndrico, onde são avaliadas a fase estática e a fase dinâmica.

Na situação estática é considerada a localização, orientação e forma dos vários elementos e na situação dinâmica é considerado o movimento dos elementos e a colisão entre eles. Quando certas condições, definidas pelo investigador, são atingidas, chega-se à situação final com o máximo de empacotamento (FIG. 6.1).

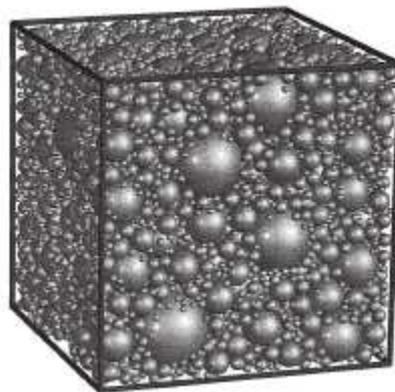


FIG. 6.1 Partículas Esféricas de Tamanhos Variados. [STROEVEN e STROEVEN, 1999]

Um algoritmo que considera a hidratação do cimento foi implementado ao simulador SPACE [STROEVEN e STROEVEN, 2001], possibilitando avaliar a variação de volume gerado pela formação de material hidratado.

Outro método descrito na literatura [YAHIA, ET AL., 2002] é o denominado Método Racional de Lee, ou de menor volume de vazios, que consiste em um método dinâmico para classificação de agregados, que tem como objetivo, como o nome sugere, se obter uma densidade de volume de sólidos máxima. Esse modelo otimiza duas classes (em termos de tamanho de partícula) de agregados por vez, e considera um diâmetro característico para cada classe. Caso haja mais de duas classes, inicia-se a otimização com as duas classes de maior diâmetro característico. Em seguida, considera-se a mistura otimizada como uma nova classe de agregado e procede-se à otimização com uma terceira classe, e assim sucessivamente. A forma, carga superficial e a compactação de cada tipo de material são consideradas por meio de um fator chamado de porosidade e utilizado para a determinação da otimização de partículas.

Os modelos e/ou condições utilizadas para se formular composições de concreto e de pasta de cimento são em geral simplificadas, ou não há um maior detalhamento para se conhecer a modelagem utilizada.

Para determinar a composição de Concretos de Pós Reativos (CPR), RICHARD e CHEYREZI, 1995 utilizam materiais que apresentem uma estreita distribuição granulométrica. Os materiais de duas classes consecutivas devem apresentar uma alta razão entre os diâmetros médios (maior do que 13).

MOULIN, 1997 descreve a utilização de pastas de cimento leves (massa específica entre 10,5 e 13 lb/gal) em operações de cimentação de poço de petróleo, formuladas com base na otimização de compacidade. É mencionada a utilização de um modelo desenvolvido para determinar a composição das pastas, que considera a distribuição de partículas dos materiais, mas não são detalhadas as considerações do modelo utilizado.

Na otimização de pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo, realizada por NOIK, 1998, os materiais são caracterizados em termos de diâmetro médio, D50. O parâmetro D50 representa a mediana, ou seja, 50% das partículas apresentam diâmetro menor do que o valor denominado como D50. Os materiais utilizados, cimento, areia e microssílica, são bem diferentes em termos de tamanho e apresentam diâmetro médio de 14, 42 e 3 μm , respectivamente. É mencionado que mais importante do que o diâmetro médio é a distribuição

granulométrica e a sobreposição de faixas de tamanho de partículas, ou seja, uma distribuição contínua. A definição de concentração de areia e de microssílica é realizada com base na reologia da pasta. A razão entre os dois materiais que proporciona a menor viscosidade de pasta é utilizada na formulação. No caso, essa razão é na faixa entre 0,7 e 1,0.

Dubois, 1999 avaliou propriedades reológicas de composições de compacidade otimizada de pasta para cimentação de poços de petróleo, denominadas *bétons à ultra performances* (BUHP), que consistem de misturas de cimento, água, sílica (areia ou microssílica ou quartzo moído) e, eventualmente aditivos poliméricos. A concentração dos materiais secos é determinada em função da compacidade da mistura binária, cimento e areia, e o terceiro componente, no caso microssílica é então adicionada a esse sistema.

De Larrard, 1999 desenvolveu um modelo de empacotamento aplicável a um número qualquer de frações granulométricas individuais, denominado Modelo de Empacotamento Compressível visando a aplicação em concretos, que foi o modelo selecionado para ser aplicado para otimização de pastas de cimento para poços de petróleo no presente trabalho, e é detalhado no item 6.2. Esse modelo foi utilizado por FORMAGINI, 2005 na dosagem científica de concretos de altíssimo desempenho e por SILVA, 2004, que comparou o modelo científico de de Larrard com o modelo simplificado de Aïtcin e Faury. O modelo também foi utilizado para dosagem de concretos compactados ao rolo por FARIAS, 2006.

6.2 MODELO DE EMPACOTAMENTO COMPRESSÍVEL (MEC)

6.2.1 INTRODUÇÃO

O Modelo de Empacotamento Compressível, desenvolvido por de Larrard [DE LARRARD, 1999], consiste de um modelo com base científica desenvolvido para dosagem de concreto. No modelo de empacotamento compressível os materiais são caracterizados por toda distribuição de tamanho de partícula, e não só pelo diâmetro médio, como a maioria dos métodos existentes, e a interação entre as partículas também é considerada.

O modelo de empacotamento compressível é dividido em dois módulos. No primeiro é calculado o empacotamento virtual (γ), que é o máximo empacotamento possível, para uma

dada mistura, que seria obtido empilhando-se os grãos um a um. Se os grãos são de uma mesma natureza e se a classe granular tem apenas um diâmetro (sem variação granulométrica) o empacotamento virtual é denominado de β , ou seja, neste caso $\gamma=\beta$. O parâmetro β , denominado densidade virtual de empacotamento é, dentro do quadro do MEC, uma propriedade de empacotamento intrínseca a uma determinada classe de grãos. Por exemplo, para partículas cúbicas idênticas a densidade virtual de empacotamento (β) seria 100% caso os cubos fossem empilhados um a um (FIG. 6.2). A densidade virtual de empacotamento de partículas esféricas iguais no arranjo CFC, cúbico de face centrada, é de 0,74. Esse arranjo ocorre na natureza, como por exemplo, nos elementos ferro, tungstênio, entre outros, e é a máxima compacidade possível para esferas monodispersas (FIG. 6.3).

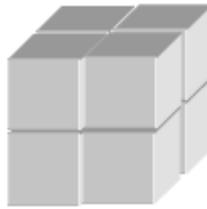


FIG. 6.2 Arranjo de Cubos – Compacidade Virtual de 100%.

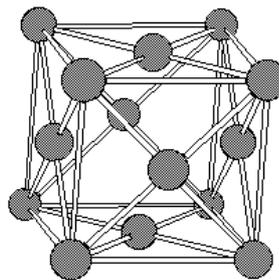


FIG. 6.3 Arranjo de Esferas Monodispersas – Estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC) – Compacidade de 74%.

O empacotamento real (C) consiste na compacidade de grãos medida por meio de um procedimento físico, tais como vibração, vibração e compactação, incorporação de água, entre outros. Como não é possível se obter a compacidade máxima (virtual) em um procedimento usual de compactação, no segundo módulo do modelo são estabelecidas correlações entre a

compacidade virtual e a compacidade real por meio de um fator, denominado fator de compactação (K).

No modelo de empacotamento compressível considera-se que há uma classe dominante de grãos, que consiste na classe que assegura a continuidade sólida. Quando as partículas de maior dimensão são as dominantes, elas preenchem o volume como se os grãos de menor dimensão não estivessem presentes, como mostra a FIG. 6.4. Quando as partículas de menor dimensão são as dominantes, elas se encontram empacotadas na porosidade dos grãos de maior dimensão, conforme mostra a FIG. 6.5. Há sempre uma classe dominante em misturas empacotadas, caso contrário, a mistura seria constituída por uma suspensão e não por um empacotamento,

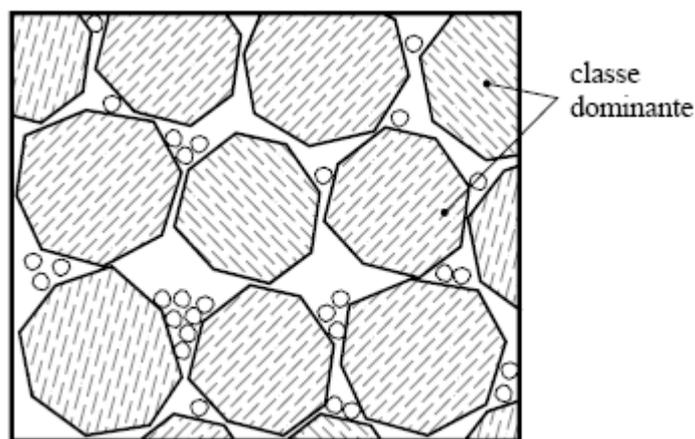


FIG. 6.4 Mistura Binária Sem Interação. Partículas de Maior Dimensão Dominantes [DE LARRARD, 1999].

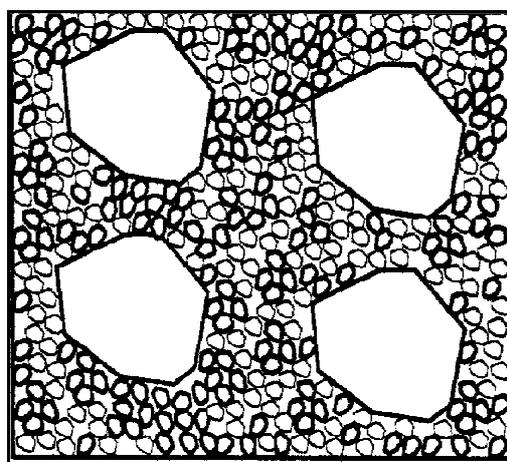


FIG. 6.5 Mistura Binária Sem Interação. Partículas de Menor Dimensão Dominantes [DE LARRARD, 1999].

Devido à interação entre os grãos, dois efeitos que ocorrem em misturas com alto grau de empacotamento são considerados na presente modelagem: efeito parede e o efeito de afastamento. Essas interações diminuem a compacidade da mistura.

É adotada a seguinte notação:

- . Classe 1: consiste de partículas de maior diâmetro,
- . Classe 2: consiste de partículas de menor diâmetro.

O efeito parede ocorre quando a classe 2 é dominante. Na vizinhança das partículas maiores a porosidade é maior do que no restante do volume. Isso ocorre quando a diferença de tamanho entre as partículas é de tal magnitude que em relação à partícula fina, a superfície de contato da partícula maior é praticamente plana (parede), como mostra a FIG. 6.6.

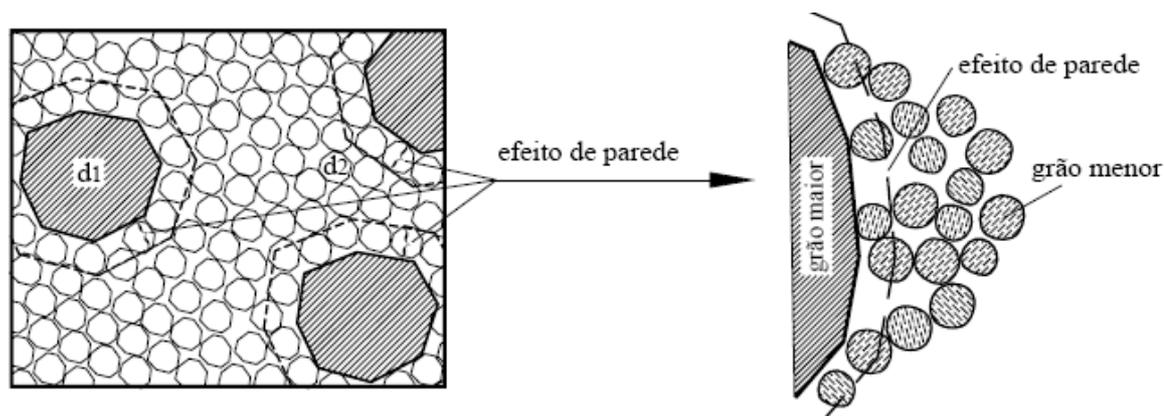


FIG. 6.6 Efeito Parede Exercido pelo Grão de Diâmetro Maior (d_1) no Grão de Diâmetro Menor (d_2) - Classe 2 dominante [FORMAGINI, 2005].

O efeito de afastamento ocorre quando a classe 1 é a dominante e a partícula menor, que se encontra inserida na porosidade das partículas maiores, é maior do que o vazio entre os grãos da classe 1, ocasionando um afastamento, conforme mostra a FIG. 6.7.

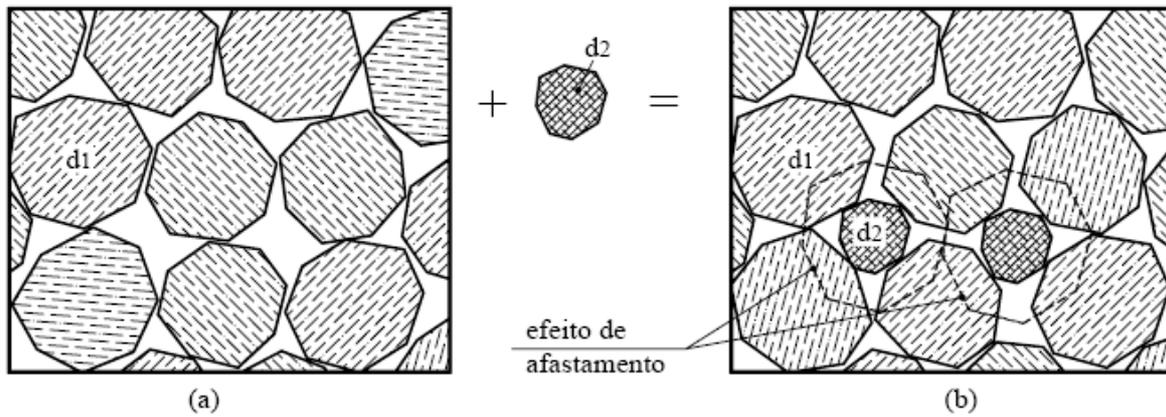


FIG. 6.7 Efeito de Afastamento Exercido pelo Grão de Menor Diâmetro (d_2) no Grão de Maior Diâmetro (d_1) – Classe 1 Dominante [FORMAGINI, 2005].

No item 6.2.2 são descritas as equações que permitem realizar a modelagem do empacotamento de misturas. São apresentadas as equações para misturas binárias com e sem interação e para misturas polidispersas.

A notação utilizada na Modelagem de Empacotamento Compressível é descrita na TAB. 6.1.

TAB. 6.1 Notações Utilizadas no Modelo de Empacotamento Compressível.

Notação	Definição
n	Número de classes granulares da mistura
d_i	Diâmetro médio da classe i
β_i	Compacidade virtual da classe i tomada individualmente
y_i	Proporção em volume da classe i na mistura
ϕ_i^*	Teor em volume máximo da classe i em presença das outras classes em um volume unitário da mistura.
ϕ_i	Teor em volume da classe i em um volume unitário da mistura
$\gamma^{(i)}$	Compacidade virtual da mistura sendo a classe i a classe predominante
γ	Compacidade virtual da mistura
C	Compacidade experimental da mistura
π	Porosidade: $\pi = 1 - C$
e	Índice de vazios: $e = \pi/C = 1/C - 1$
K_i	Índice de compactação parcial devido à classe i
K	Índice de compactação para a mistura

6.2.2 PRIMEIRO MÓDULO – MODELO DE EMPACOTAMENTO VIRTUAL

6.2.2.1 MISTURA BINÁRIA

A mistura binária de partículas é composta por duas classes de diâmetro, d_1 e d_2 , onde $d_1 > d_2$. Para realizar o cálculo da compacidade virtual é necessário conhecer a compacidade virtual de cada uma das classes (β_1 e β_2) e também calcular as frações volumétricas correspondentes a cada classe (y_1 e y_2) conforme EQ. 6.4 e 6.5. Os volumes parciais ϕ_1 e ϕ_2 correspondem aos volumes ocupados pelas classes 1 e 2, respectivamente, em um volume unitário de mistura.

$$y_i + y_2 = 1 \quad \text{EQ. 6.4}$$

$$y_i = \frac{\phi_i}{\phi_1 + \phi_2} \quad \text{EQ. 6.5}$$

A compacidade virtual da mistura (γ) é calculada pela EQ. 6.6.

$$\gamma = \phi_1 + \phi_2 \quad \text{EQ. 6.6}$$

6.2.2.1.1 MISTURA BINÁRIA SEM INTERAÇÃO

Considera-se uma mistura binária sem interação quando grãos de um determinado tamanho não são afetados pela presença de um grão de tamanho diferente. Isso só ocorre quando a diferença de tamanho entre os grãos é muito grande, ou seja, $d_1 \gg d_2$. São analisados dois casos: no primeiro a classe 1 é a dominante (partículas de maior diâmetro) e no segundo, a classe 2 é a dominante (partículas de menor diâmetro), conforme a FIG. 6.8a e b, respectivamente.

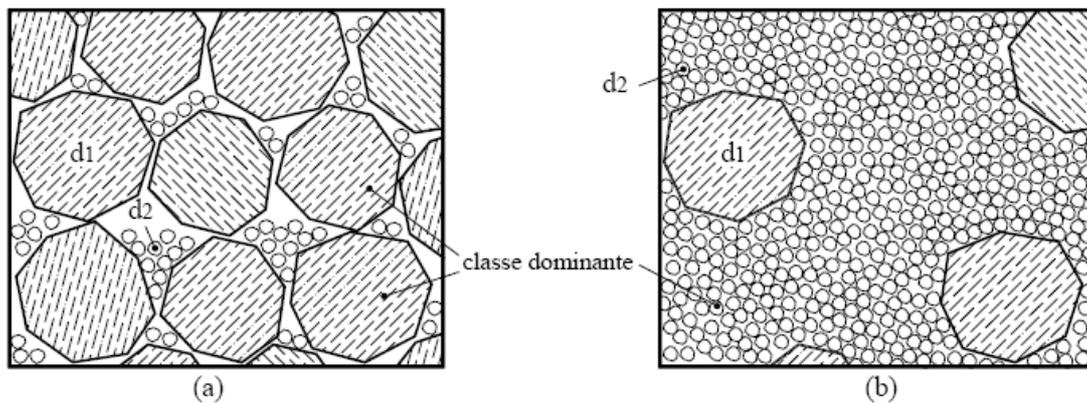


FIG. 6.8 Mistura Binária sem Interação. (a) Classe 1 Dominante, (b) Classe 2 Dominante [FORMAGINI, 2005].

Classe 1 Dominante

Quando a classe 1 é dominante, o teor em volume da classe 1 (ϕ_1) é equivalente à compacidade virtual dessa classe (β_1). A compacidade da mistura ($\gamma = \gamma^{(1)}$) é calculada pelas EQ. 6-7 e 6-8. O sobrescrito (1) indica que a classe 1 é a dominante.

$$\gamma = \phi_1 + \phi_2 = \beta_1 + (\phi_1 + \phi_2)y_2 = \beta_1 + y_2\gamma \quad \text{EQ. 6.7}$$

$$\gamma = \gamma^{(1)} = \frac{\beta_1}{1 - y_2} \quad \text{EQ. 6.8}$$

Classe 2 Dominante

Quando a classe 2 é dominante, os grãos dessa classe ocupam todo o espaço deixado pelos grãos da classe 1. Portanto, o teor em volume da classe 2 (ϕ_2) é calculado pela EQ. 6.9 e a compacidade virtual da mistura ($\gamma = \gamma^{(2)}$) é calculada pela EQ. 6.11.

$$\phi_2 = \beta_2(1 - \phi_1) \quad \text{EQ. 6.9}$$

$$\gamma = \phi_1 + \phi_2 = y_1\gamma + \beta_2(1 - y_1\gamma) \quad \text{EQ. 6.10}$$

$$\gamma = \gamma^{(2)} = \frac{\beta_2}{1 - y_1(1 - \beta_2)} \quad \text{EQ. 6.11}$$

A FIG. 6.9 apresenta a evolução da compacidade virtual (γ) de uma mistura binária com classes 1 e 2, sem interação, em que $\beta_1 = \beta_2 = 0,74$. A abscissa representa a fração do material fino y_2 . Quando todos os espaços vazios da classe 1 são preenchidos por grãos da classe 2 obtém-se o máximo de compacidade. A partir deste ponto, qualquer incremento de grãos finos só é possível se forem retirados grãos maiores, reduzindo a compacidade virtual da mistura (γ) até atingir a compacidade virtual da classe 2 (β_2), quando só existirem grãos desta classe.

De acordo com a FIG. 6.9, a compacidade virtual máxima ocorre quando $y_2 = 0,205$, que é o ponto onde ocorre a mudança de dominância entre as classes 1 e 2. Até o ponto máximo, para fração volumétrica de y_2 entre 0 e 0,205, onde a classe 1 é dominante, a EQ. 6.8 é válida. A EQ. 6.11 é válida quando a classe 2 se torna dominante, ou seja, para y_2 entre 0,205 e 1. Portanto, pode-se afirmar que a compacidade da mistura é sempre menor ou igual à compacidade onde uma das classes é dominante, conforme EQ. 6.12.

$$\gamma = \text{MIN}(\gamma^{(1)}, \gamma^{(2)}) \quad \text{EQ. 6.12}$$

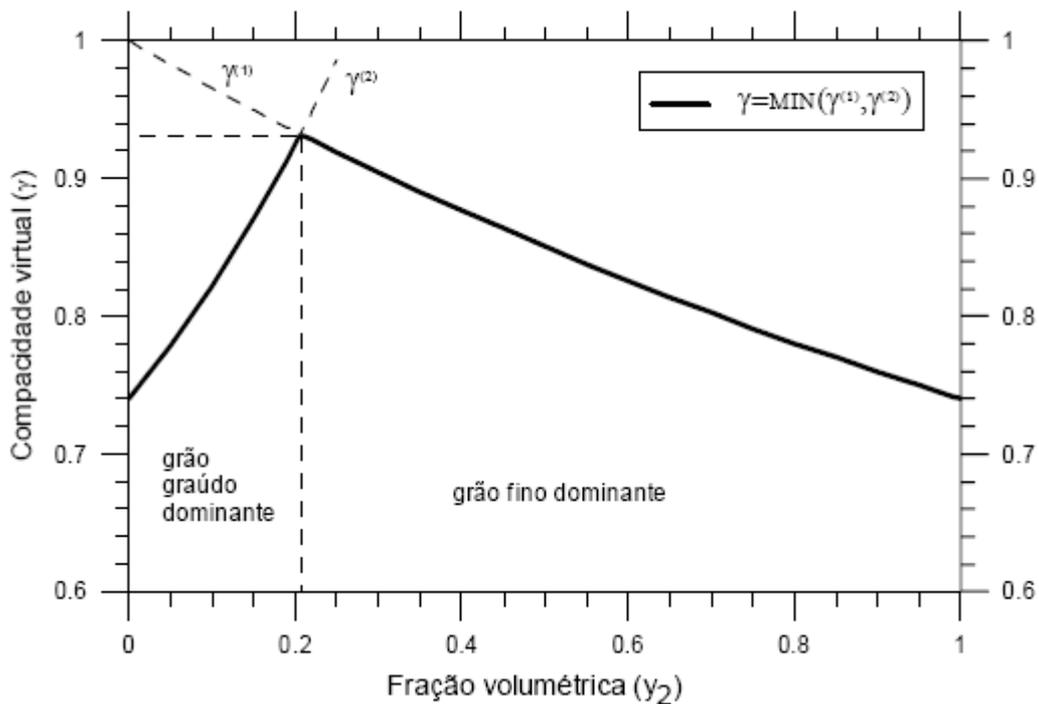


FIG. 6.9 Evolução da Compacidade em Função da Proporção de Partículas Finas em Mistura Binária sem Interação [FORMAGINI, 2005].

6.2.2.1.2 MISTURA BINÁRIA COM INTERAÇÃO TOTAL

Quando os tamanhos de partícula são iguais ($d_1 = d_2$) tem-se uma mistura binária com interação total. Nesse caso as compacidades $\gamma^{(1)}$ e $\gamma^{(2)}$ são iguais, conforme mostra a EQ. 6.13.

$$\gamma = \gamma^{(1)} = \frac{\beta_1}{1 - y_2 \left(1 - \frac{\beta_1}{\beta_2}\right)} = \gamma^{(2)} = \frac{\beta_2}{1 - y_1 \left(1 - \frac{\beta_2}{\beta_1}\right)} \quad \text{EQ. 6.13}$$

A FIG. 6.10 mostra um caso de interação total, onde a compactação média da mistura não se altera, mesmo ocorrendo uma segregação total, onde parte do volume é preenchido totalmente por grãos da classe 1 e o restante do volume é preenchido por grãos da classe 2.

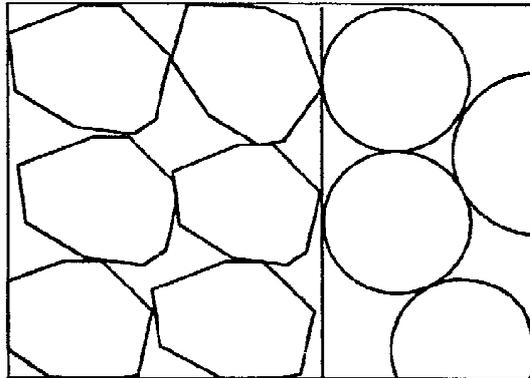


FIG. 6.10 Mistura Binária com Interação Total [DE LARRARD, 1999].

6.2.2.1.3 MISTURA BINÁRIA COM INTERAÇÃO PARCIAL

Em uma mistura binária ocorrem efeitos de parede e de afastamento, quando o valor de d_2 não é muito menor do que o valor de d_1 .

No efeito de afastamento, o diâmetro da classe 2 seria maior do que os espaços deixados pelos grãos da classe 1. O efeito do afastamento dos grãos da classe 1 causado pelos grãos da classe 2 na compacidade virtual da mistura é calculado pela EQ. 6.14.

$$\gamma = \gamma^{(1)} = \frac{\beta_1}{1 - y_2 \underbrace{\left(1 - a_{1,2} \frac{\beta_1}{\beta_2} \right)}_{\text{efeito de afastamento}}} \quad \text{EQ. 6.14}$$

Onde $a_{1,2}$ é o coeficiente de efeito de afastamento e pode variar entre zero e um. Esse coeficiente é igual a zero quando $d_1 \gg d_2$ e, conseqüentemente não há interação e é igual a um quando $d_1 = d_2$ e a interação é total.

Quando grãos isolados graúdos (classe 1) são inseridos em uma mistura em que a classe 2 é dominante, surgem vazios nas interfaces de contato entre as duas classes. Esse efeito é denominado efeito parede, que é exercido pelos grãos da classe 1 sobre os grãos da classe 2 ($b_{2,1}$). A compacidade virtual da mistura considerando-se o efeito parede é calculada pela EQ.6.15.

$$\gamma = \gamma^{(2)} = \frac{\beta_2}{1 - y_1 \underbrace{\left(1 - \beta_2 + b_{2,1} \beta_2 \left(1 - \frac{1}{\beta_1} \right) \right)}_{\text{efeito de parede}}} \quad \text{EQ. 6.15}$$

Onde $b_{2,1}$ é o coeficiente de efeito de parede e pode variar entre zero e um. O coeficiente é igual a zero quando $d_1 \gg d_2$ e, conseqüentemente não há interação e é igual a um quando $d_1 = d_2$ e a interação é total.

Assim como na mistura binária sem interação, a compacidade da mistura segue a EQ.6.16.

$$\gamma = \text{MIN}(y^{(1)}, y^{(2)}) \quad \text{EQ. 6.16}$$

A FIG. 6.11 apresenta a evolução da compacidade virtual (γ) de uma mistura binária com classes 1 e 2, em que $\beta_1 = \beta_2 = 0,74$. A abscissa representa a fração do material fino y_2 . São apresentados os casos de mistura binária sem interação, com interação parcial e com interação total. A curva superior é referente a uma mistura binária sem interação, onde $d_1 \gg d_2$, e, portanto os coeficientes de afastamento e de parede têm o valor zero. A curva intermediária representa uma mistura binária de interação parcial, onde se adotou como coeficiente de afastamento e de parede o valor de 0,5. A curva inferior representa uma mistura binária com interação total, onde $d_1 = d_2$, portanto os coeficientes de afastamento e de parede são iguais a um.

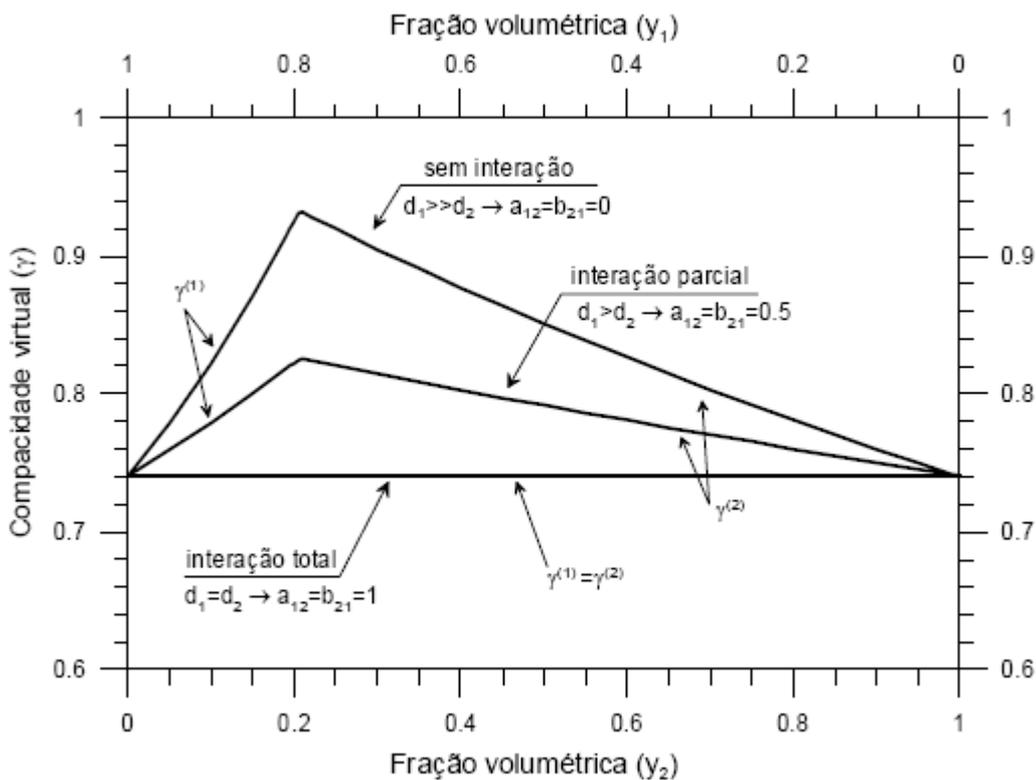


FIG. 6.11 Evolução da Compacidade em Função da Proporção de Partículas Finas em uma Mistura Binária com Interação Total, Parcial e sem Interação [FORMAGINI, 2005].

Na FIG. 6.11 observa-se a ocorrência de pontos de máxima compacidade nas curvas sem interação e com interação parcial. Na curva com interação parcial, o ramo ascendente é

dominado pelo efeito de afastamento, exercido pelos grãos da classe 2 sobre os grãos da classe 1. No ponto de máxima compacidade, o efeito de afastamento é igual ao efeito de parede, a partir deste ponto, o ramo descendente é influenciado pelo efeito de parede dos grãos da classe 1 sobre os grãos da classe 2. Observa-se que os efeitos de afastamento e de parede estão relacionados à inclinação da função $\gamma(y_2)$ em $y_2 = 0$ e $y_2 = 1$.

Utilizando a função índice de vazios (EQ. 6.17) os parâmetros a_{12} e b_{21} podem ser calculados pelas EQ. 6.18 e 6.19.

$$e(y_2) = 1 - \phi(y_2) \quad \text{EQ. 6.17}$$

$$a_{12} = \beta_2 \left[\left. \frac{\partial e}{\partial y_2} \right|_{y_2=0} + \frac{1}{\beta_1} \right] \quad \text{EQ. 6.18}$$

$$b_{21} = \frac{\frac{1}{\beta_2} - 1 - \left. \frac{\partial e}{\partial y_2} \right|_{y_2=1}}{\frac{1}{\beta_1} - 1} \quad \text{EQ. 6.19}$$

Alternativamente os coeficientes de afastamento e de parede podem ser calculados pelas EQ. 6.20 e 6.21, com uma razoável aproximação.

$$a_{ij} = \sqrt{1 - (1 - d_i/d_j)^{1,02}} \quad \text{EQ. 6.20}$$

$$b_{ij} = 1 - (1 - d_i/d_j)^{1,50} \quad \text{EQ. 6.21}$$

6.2.2.2 MISTURA POLIDISPERSA

A mistura é considerada polidispersa quando é constituída por mais de duas classes de grão. São descritos os processos de empacotamento para misturas polidispersas com e sem interação e para misturas compostas por M materiais, onde cada material corresponde a uma mistura polidispersa de N classes.

6.2.2.2.1 MISTURA POLIDISPERSA SEM INTERAÇÃO

Para a mistura polidispersa ser considerada como sem interação, a diferença entre os tamanhos de partícula deve ser muito grande: $d_1 \gg \gg d_2 \dots \gg \gg d_N$. Considerando uma classe i dominante, a compacidade virtual da mistura é dada pela EQ. 6.22, que é uma generalização das EQ. 6-8 e 6-11.

$$\gamma = \gamma^{(i)} = \frac{\beta_i}{1 - (1 - \beta_i) \sum_{j=1}^{i-1} y_j - \sum_{j=i+1}^N y_j} \quad \text{EQ. 6.22}$$

A compacidade da mistura para $1 \leq i \leq N$ segue a EQ.6.23.

$$\gamma = \underset{1 \leq i \leq N}{\text{Min}}(y_i) \quad \text{EQ. 6.23}$$

6.2.2.2.2 MISTURA POLIDISPERSA COM INTERAÇÃO

Neste caso a mistura polidispersa é composta por N classes onde $d_1 \geq d_2 \geq d_3 \gg \gg \geq d_N$. Considerando uma classe i dominante, grãos dessa classe são submetidos ao efeito de afastamento exercido pelos grãos da classe menor e também ao efeito de parede exercido pelos grãos da classe de maior tamanho. Na FIG. 6.12, os grãos da classe 2 seriam dominantes, e os grãos da classe 1 e 3 seriam os grãos maiores e menores, respectivamente.

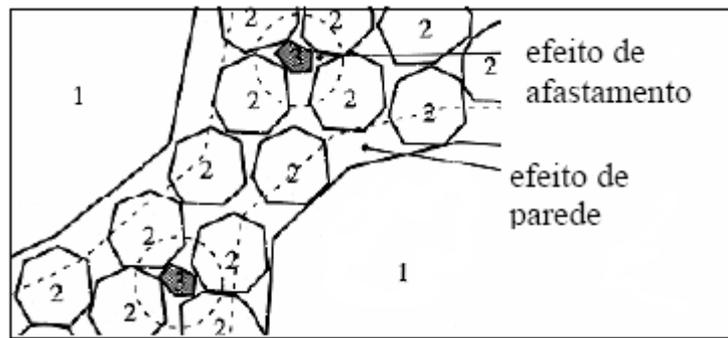


FIG. 6.12 Perturbações Exercidas na Classe Intermediária (Dominante) pelos Grãos Maiores e pelos Grãos Menores em uma Mistura Binária [DE LARRARD, 1999].

A compacidade virtual da mistura é dada pela EQ. 6.24, obtida por operações similares às desenvolvidas para o caso de misturas binárias.

$$\gamma_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} [1 - \beta_i + b_{ij} \beta_i (1 - 1/\beta_j)] y_j - \sum_{j=i+1}^N [1 - a_{ij} \beta_i / \beta_j] y_j} \quad \text{EQ. 6.24}$$

A compacidade virtual da mistura é dada pela Eq 6-25

$$\gamma = \underset{1 \leq i \leq N}{\text{Min}}(y_i) \quad \text{EQ. 6.25}$$

6.2.2.2.3 MISTURA POLIDISPERSA COMPOSTA POR M MATERIAIS COM N CLASSES

Para o cálculo da compacidade virtual de uma mistura polidispersa composta por M materiais divididos em N classes cada um, considera-se que a faixa de cada classe é sempre fixa, e são variadas as proporções (p) do material que contribui para cada faixa, ou seja, o teor das classes não pode variar no interior do material a que pertence. A fração de cada classe de um dado material só pode ser alterada se for variado o teor do material como um todo [SILVA, 2004].

Todos os materiais são compostos pelas mesmas classes granulares (mesmas faixas granulométricas), mesmo que algumas classes apresentem fração volumétrica zero em alguns

materiais. Denomina-se i a classe, p_k a fração volumétrica do material k , e y_{kj} a fração volumétrica da classe j que pertence ao material k .

A seguinte relação deve ser obedecida (EQ. 6.26):

$$\sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N p_k y_{kj} = 1 \quad \text{EQ. 6.26}$$

A compacidade virtual da mistura, considerando a classe i como dominante, é obtida pela EQ. 6.27.

$$\gamma_i = \frac{1}{\sum_{k=1}^M p_k \delta_{ki}} \quad \text{EQ. 6.27}$$

Sendo que δ_{ki} é dado pela EQ.6.28.

$$\delta_{ki} = \sum_{j=1}^i \left[1 - b_{ij} \left(1 - \frac{1}{\beta_{kj}} \right) \right] y_{kj} + \sum_{j=i+1}^n \frac{a_{ij} y_{kj}}{\beta_{kj}} \quad \text{EQ. 6.28}$$

Onde β_{kj} é a compacidade virtual da classe j que é parte do material k .

A compacidade virtual da mistura também é dada pela EQ.6.25.

6.2.3 SEGUNDO MÓDULO – MODELO DE EMPACOTAMENTO REAL

A compacidade virtual (γ) não pode ser diretamente utilizada para prever o empacotamento de misturas, já a compacidade real (C), onde $C < \gamma$, depende do método utilizado para sua determinação, que é chamado de protocolo de compactação. Para se correlacionar a compacidade virtual (γ) e a real (C) utiliza-se um índice K , denominado índice de compactação, que é função do método utilizado para se determinar o empacotamento real. Quanto maior esse índice, mais próximo o empacotamento real está do virtual.

O empacotamento real é definido como volume ocupado pelos sólidos em um volume unitário. A porosidade (e) pode ser descrita em função da compacidade, de acordo com a EQ. 6.29.

$$e = 1 - C \quad \text{EQ. 6.29}$$

O índice de compactação K é definido de acordo com a EQ. 6.30. Para um empacotamento monodisperso essa Equação seria reduzida à EQ. 6.31.

$$K = \sum_{i=1}^n K_i = \sum_{i=1}^n \frac{y_i / \beta_i}{1/C - 1/\gamma^{(i)}} \quad \text{EQ. 6.30}$$

$$K = \frac{1}{\beta/C - 1} \quad \text{EQ. 6.31}$$

A TAB. 6.2 apresenta os valores determinados por de Larrard, 1999 para o índice de compactação K em função do método utilizado.

TAB. 6.2 Fator de Correlação entre Compacidade Medida e Compacidade Real.

Procedimento	Fator K
Lançamento Simples do Material	4,1
Lançamento + golpes com bastão	4,5
Vibração	4,75
Demanda d'água	6,7
Vibração + Compactação	9
Empacotamento Virtual	∞

Mais recentemente, verificou-se que o procedimento de compactação do concreto compactado ao rolo utilizado para barragens e pavimentação de estradas que utiliza um rolo compressor vibratório sobre um concreto umedecido pode ter índices compactação K de ordem de grandeza igual a 12 [FARIAS, 2006, POULIOT et al, 2001].

Utilizando um determinado protocolo de empacotamento, com valor de K previamente determinado, determina-se o valor da compacidade virtual β de uma determinada classe granular por meio da EQ. 6.32, que foi obtida pela inversão da EQ. 6.31.

$$\beta = \frac{1+K}{K}C \quad \text{EQ. 6.32}$$

A compacidade não é uma grandeza intrínseca, mas é função da mistura analisada e do procedimento adotado. O método de vibração com compactação ($K=9$) é o mais adequado para misturas de diâmetro maior do que 100 μm e o método de demanda d'água é o mais adequado para misturas de diâmetro menor do que 100 μm . [SEDRAN, 1999].

No presente trabalho, a compacidade experimental dos materiais é determinada pelo método denominado “Compacidade por Demanda D'água”, desenvolvido por SEDRAN, 1999, que constatou que esse método é o mais adequado para partículas finas. O autor realizou numerosas simulações variando o índice K para o ensaio de demanda d'água, e verificou que os melhores resultados foram obtidos com o índice de compactação igual a 6,7.

O método de determinação de compacidade por demanda d'água se baseia na quantificação da massa de água necessária para transformar o material seco em uma mistura homogênea. Essa quantidade de água equivale à quantidade necessária para o preenchimento dos vazios e é denominada demanda d'água do material. O procedimento para determinação da demanda d'água é descrito no item 9.2.3.

O cálculo da compacidade real (C) de uma mistura granular dispersa é realizado por meio da resolução da EQ. 6.30, implícita em C , onde os valores de y_i , β_i e K são conhecidos e $\gamma^{(i)}$ é calculado em função dos parâmetros anteriores.

Inicialmente a solução da EQ. 6.30 será tratada para uma mistura binária, em seguida esta solução será generalizada para o caso de diversas classes de grãos. Desse modo, essa equação é reescrita, passando-se o índice K para o lado direito e reescrevendo a EQ. 6.30 como $f(C) = 0$. Portanto, para uma mistura binária, tem-se a EQ. 6.33.

$$f(C) = \frac{y_1/\beta_1}{1/C - 1/\gamma^{(1)}} + \frac{y_2/\beta_2}{1/C - 1/\gamma^{(2)}} - K = 0 \quad \text{EQ. 6.33}$$

Como $\gamma^{(i)} = f(y_i, \beta_i, j=1, n)$ e como o valor da compacidade (C) está compreendido entre 0 e 1, é traçada a função $f(C)$ para alguns valores arbitrados a y_i, β_i e K . A FIG. 6.13 apresenta o gráfico da função $f(C)$ para uma mistura binária de esferas com $y_1=0,8, y_2=0,2, d_1=10, d_2=1, \beta_1= \beta_2=0,74$ e $K=9$.

O objetivo é determinar o valor de C que torna a função igual a zero. Existem dois valores (C_1 e C_2) que são raízes de $f(C)$. Além disso, outros dois valores (C_a e C_b) correspondem à descontinuidade de $f(C)$, o que era esperado, já que como se verifica na EQ. 6.33, $f(C)$ é indefinida para a condição:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{\gamma^{(1)}} \quad \text{e} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{\gamma^{(2)}}$$

Portanto, $C_a = \gamma^{(1)}$ e $C_b = \gamma^{(2)}$.

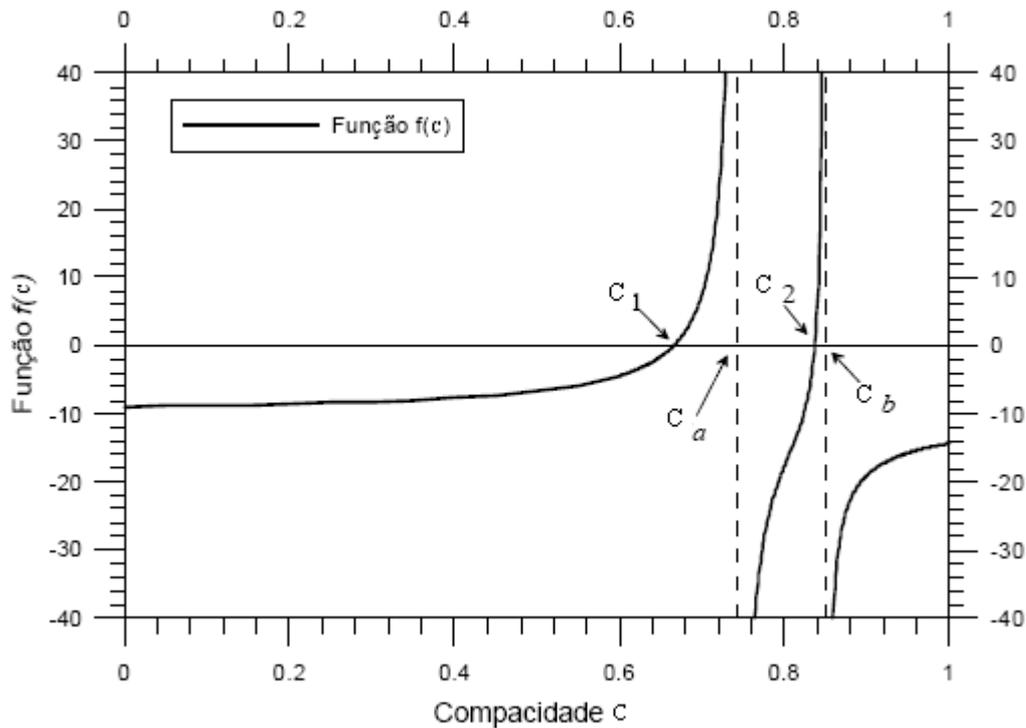


FIG. 6.13 Evolução da Função $f(C)$ para uma Mistura Binária. [FORMAGINI, 2005].

Como a compacidade real (C) é sempre menor do que a compacidade virtual da mistura (γ) e como a compacidade virtual da mistura é sempre o valor mínimo em relação aos valores de compacidade virtual de cada classe, chega-se à EQ. 6.34.

$$C < \gamma < \left\{ \begin{matrix} \gamma^{(1)} \\ \gamma^{(2)} \end{matrix} \right\} \quad \text{EQ. 6.34}$$

Para resolver a EQ. 6.33 iterativamente, o domínio de busca da Compacidade (C) será limitado entre zero e a compacidade virtual da mistura (γ). Portanto a solução é igual a C_1 (FIG. 6.13).

Utiliza-se o mesmo raciocínio para uma mistura polidispersa. A FIG. 6.14 apresenta um exemplo de uma mistura quaternária como os seguintes dados: $K = 9$, $y_1 = 0,4$, $y_2 = 0,3$, $y_3 = 0,2$, $y_4 = 0,1$, $d_1 = 100$, $d_2 = 50$, $d_3 = 10$, $d_4 = 1$, $\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_4 = 0,74$.

Utilizando-se as mesmas premissas consideradas para o caso anterior, em que se assegura que exista apenas uma raiz que satisfaça a função $f(C)$ dentro do intervalo $0 < C < \gamma$, chega-se à determinação de C (FIG. 6.14).

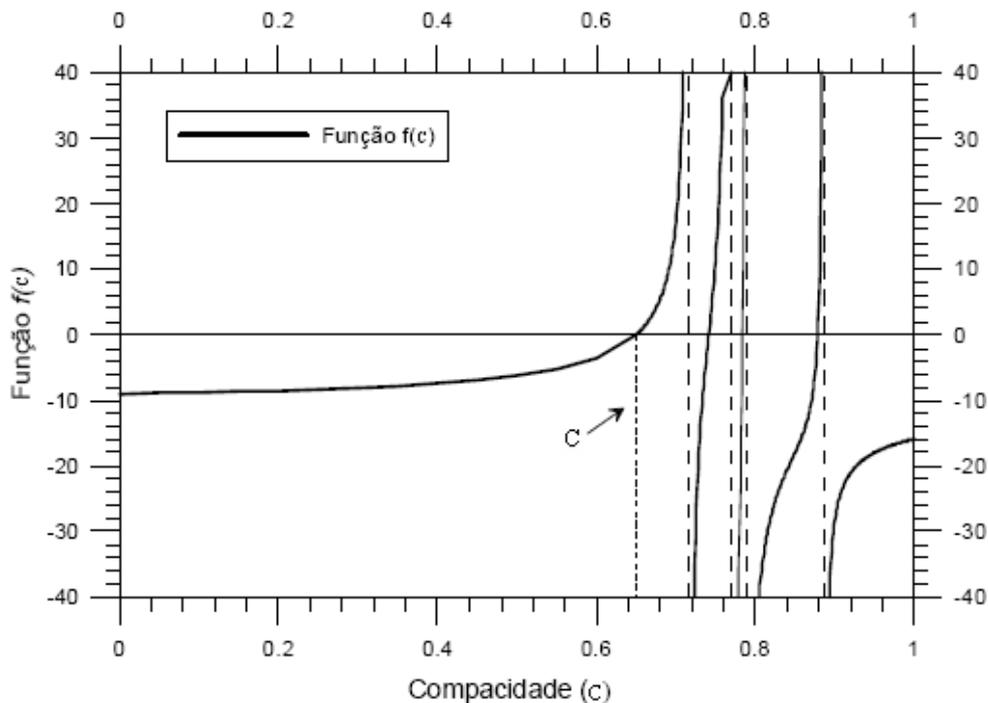


FIG. 6.14 Evolução da Função $f(C)$ para uma Mistura Quaternária. [FORMAGINI, 2005].

A FIG. 6.15 mostra curvas para quatro diferentes valores de K (4,1; 6,7; 9; 50 e ∞), para $\beta_1 = 0,66$, $\beta_2 = 0,702$, $a_{12} = 0,101$ e $b_{21} = 0,015$. Observa-se que independente do valor de K , as inclinações em $y_2 = 0$ e $y_2 = 1$ são praticamente as mesmas, mas o ponto de compacidade máxima não é coincidente. O fato das inclinações serem independentes do fator K indica que os coeficientes a e b também o são.

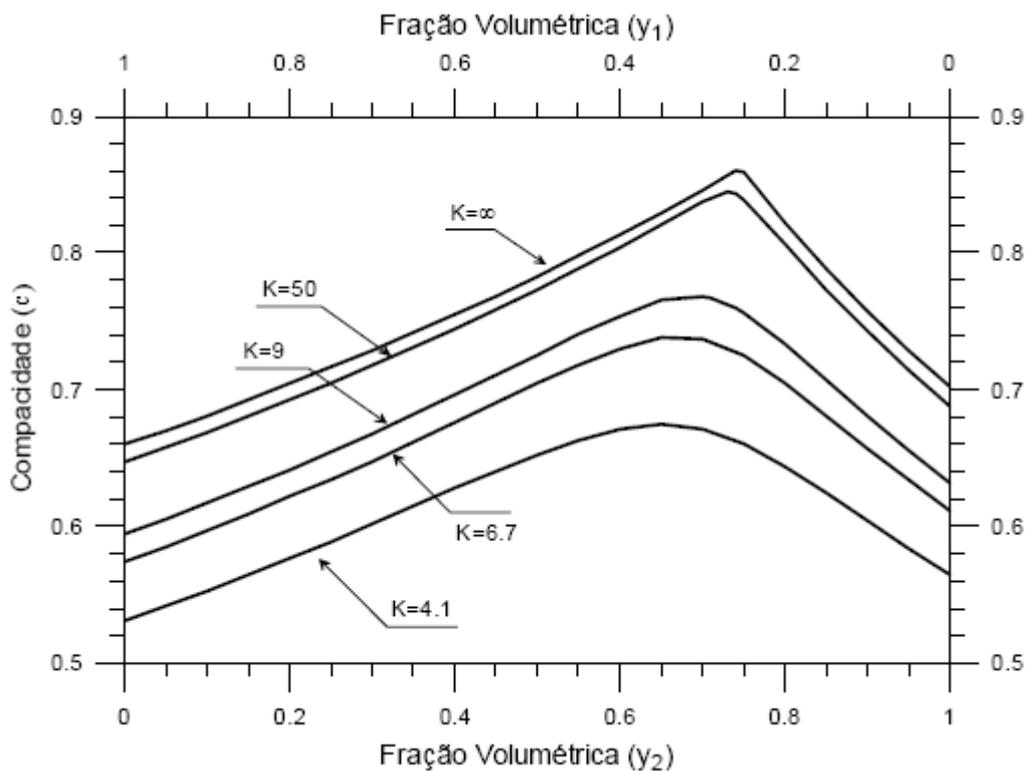


FIG. 6.15 Evolução da Compacidade de Uma Mistura Binária com Diferentes Valores de K . [FORMAGINI, 2005].

6.2.3.1 MISTURA POLIDISPERSA COMPOSTA POR M MATERIAIS COM N CLASSES

No item 6.2.2.2.3 foi visto o empacotamento virtual de uma mistura composta por M materiais com N classes cada uma. Neste item é apresentado o cálculo para determinação da compacidade real para esse tipo de mistura.

$$K = \sum_{i=1}^M \frac{\sum_{m=1}^M \frac{p_m y_{mi}}{\beta_{mi}}}{\frac{1}{C} - \frac{1}{\gamma^{(i)}}} \quad \text{EQ. 6.35}$$

A compacidade real (C) pode ser calculada pela resolução da EQ. 6.35 na forma da função descrita na EQ. 6.36.

$$f(C) = \sum_{i=1}^M \frac{\sum_{m=1}^M \frac{p_m y_{mi}}{\beta_{mi}}}{\frac{1}{C} - \frac{1}{\gamma^{(i)}}} - K = 0 \quad \text{EQ. 6.36}$$

A solução da EQ. 6.35 requer um processo iterativo para o caso de mais de duas classes. Além disso, a expressão terá tantas raízes quantas forem as classes que compõem a mistura. Também é definido um espaço de busca delimitado a um intervalo conhecido para a solução da EQ. 6.36, assim como foi delimitado para a solução da EQ. 6.33.

7 DISPERSÃO DE PARTÍCULAS

Partículas de cimento apresentam forte tendência à floculação quando misturadas com água devido a vários tipos de interação: forças de van der Waals entre as partículas, interações eletrostáticas entre sítios contendo cargas opostas e interações fortes entre moléculas de água ou hidratos. [LEGRAND e WIRQVIN, 1992]

No estado floculado, os vazios prendem parte da água, que permanece indisponível para fluidificação da mistura, resultando em um aumento da viscosidade aparente da mistura. Para que se obtenha uma distribuição homogênea da água e um ótimo contato cimento – água, é necessário que as partículas de cimento se apresentem desfloculadas e que sejam mantidas em alto grau de dispersão [AÏTCIN ET AL., 1994].

As propriedades reológicas de pastas de cimento dependem da reologia da fase líquida, da fração volumétrica de sólidos e das interações entre as partículas. A fração volumétrica de sólidos pode variar de aproximadamente 0,2 para pastas estendidas até cerca de 0,7 para pastas ricas em sólido.

Na maior parte dos casos, é necessário utilizar dispersante na formulação de pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo a fim de possibilitar o seu bombeio para o poço, principalmente em poços de grandes profundidades, altas temperaturas, em casos de anulares estreitos ou em poços extensos e inclinados.

A eliminação de aglomeração das partículas em uma pasta de cimento resulta em uma série de benefícios. Os aglomerados, por serem significativamente maiores do que as partículas que os originaram, causam uma maior perturbação nas linhas de fluxo durante o escoamento das suspensões, aumentando sua viscosidade [PANDOLFELLI ET AL., 2000], podendo ocasionar problemas na operação de cimentação.

A obtenção de dispersão das partículas é fundamental para a formulação de pastas com alto teor de sólidos, que é o caso de pastas de compacidade otimizada, além disso, as partículas não aglomeradas são pouco influenciadas pela força da gravidade, aumentando a sua estabilidade. [PANDOLFELLI ET AL. 2000].

7.1 DISPERSANTES

Pastas de cimento consistem de suspensões concentradas de sólidos e água. As propriedades reológicas estão relacionadas às propriedades do líquido, à fração em volume dos sólidos e às interações interpartículas [NELSON e GUILLOT, 2006].

Essas interações dependem da distribuição de cargas na superfície e dos efeitos estéricos causados pelas moléculas orgânicas (dispersantes) adsorvidas na superfície das partículas sólidas.

Os dispersantes de cimento são denominados plastificantes ou superplastificantes na área de construção civil.

7.1.1 HISTÓRICO

Em 1936 foram utilizados pela primeira vez sais do ácido sulfúrico e do ácido naftaleno sulfônico como dispersantes [MIELENZ, 1984]. Em 1938 foi depositada uma patente [TUCKER, 1938] reivindicando a utilização de um dispersante à base de ácido aromático sulfônico condensado com formaldeído (polinaftalenos sulfonato). No entanto, como na época as resistências requeridas para o concreto eram baixas, podia-se ajustar a fluidez do concreto pela adição de água. Os primeiros redutores de água adotados na indústria de concreto foram os dispersantes a base de lignina, os lignossulfonatos.

Esses compostos são obtidos a partir do tratamento da madeira feita com bissulfito, e são utilizados como dispersante na área de construção civil desde a década de 50. No entanto esse subproduto da indústria de papel apresenta glicose, que é um forte retardador de pega e a variação em sua composição é grande.

Na década de 60, os dispersantes à base de polinaftaleno sulfonato (PNS) foram reavaliados e o seu desenvolvimento foi continuado, principalmente no Japão. Foi patenteada na Alemanha outra família de polímeros sintéticos, os de polimelamina sulfonatos, designados por PMS como superplastificantes para concreto. [AÏTCIN ET AL., 1994].

7.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS DISPERSANTES

Os denominados dispersantes na área de petróleo podem ser classificados da seguinte forma:

- Plastificantes, conforme denominação na área de construção civil, ou dispersantes de primeira geração, conforme denominação na área de petróleo. Fazem parte desta classificação lignossulfonatos, lignossulfonatos modificados, ácidos hidrocarboxílicos, tais como ácido cítrico, tartárico, salicílico, glucônico e glucoheptônico.
- Superplastificantes, conforme denominação da construção civil, ou dispersantes de segunda geração, conforme denominação na área de petróleo. Fazem parte desta classificação: policondensado de formaldeído e naftaleno sulfonato, também chamado de polinaftaleno sulfonato (PNS), policondensado de formaldeído e melanina sulfonato, também chamado de polimelamina sulfonato, e outros polímeros contendo grupos sulfonato, tais como sulfonato de poliestireno.
- Superplastificantes de terceira geração, tais como, polímeros acrílicos ou poliácridatos (PA).

Os lignossulfonatos, que pertencem à primeira geração de dispersantes, não devem ser utilizados em baixas temperaturas, por atuarem também como retardadores de pega do cimento. Aqueles que apresentam elevados teores de açúcar em sua composição são muito sensíveis à qualidade do cimento, podendo ocasionar problemas de gelificação, o que é atribuído à forte aceleração da hidratação da fase intersticial (C₃A e C₄AF). [MICHAUX e NELSON, 1982]. A estrutura química dos lignossulfonatos é apresentada na FIG. 7.1.

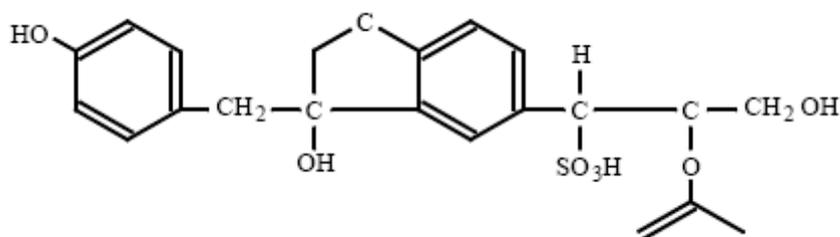


FIG. 7.1 Estrutura Química do Lignossulfonato.

Lignossulfonatos modificados consistem em lignossulfonatos dos quais os açúcares, que causam retardamento excessivo, foram removidos. Um lignossulfonato modificado, com peso molecular entre 60.000 e 120.000, foi patenteado como dispersante biodegradável para aplicações *offshore* [CHATTERJI ET AL., 2000], cuja estrutura química é apresentada na FIG. 7.2.

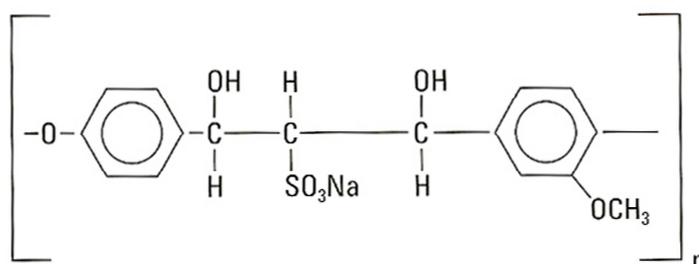


FIG. 7.2 Estrutura Química do Lignossulfonato Modificado. [NELSON e GUILLOT, 2006]

Os polinaftalenos sulfonatos (PNS), pertencentes à classe de superplastificantes ou dispersantes de segunda geração, são produzidos por meio de sulfonação do naftaleno, seguido por polimerização com formaldeído. O ácido sulfônico é neutralizado com hidróxido de sódio (FIG. 7.3). O valor de n é tipicamente baixo, cerca de 10 a 20, mas podem ser obtidos produtos de alto peso molecular (cerca de 100.000).

São os dispersantes mais comumente utilizados em cimentos para petróleo, no entanto, eles não podem mais ser aplicados em alguns ambientes marinhos devido a sua toxidez em relação a algas e a sua não biodegradabilidade em água do mar.

Outra limitação é a utilização de PNS em pastas de cimento contendo altas concentrações de cloreto de sódio. Nesses casos esse dispersante aumenta a viscosidade da pasta, ao invés de reduzi-la [GEORGE e GERKE, 1985].

O dispersante constituído por condensado de formaldeído cetona sulfonato é produzido pela condensação, catalisada por meio de hidróxido de sódio, de formaldeído e acetona, ou outra substância deriva de cetonas, que foi parcialmente sulfonatada. Este dispersante é adequado ao uso em pastas de cimento salinas [GEORGE e GERKE, 1985] e foi utilizado no presente trabalho.

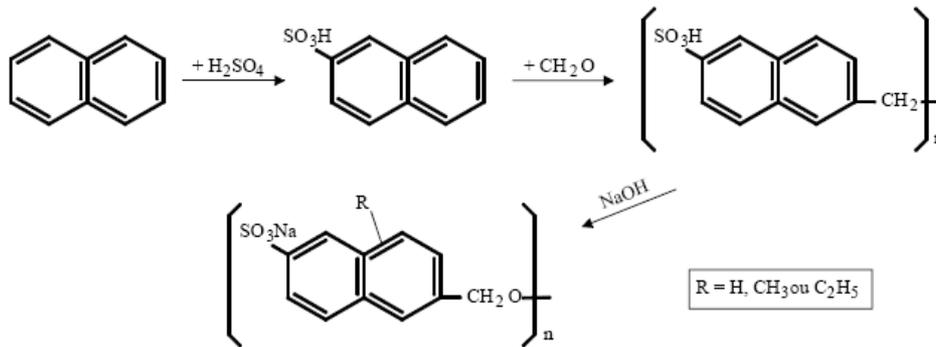


FIG. 7.3 Estrutura Química do Polinaftaleno Sulfonato. [RIXON e MAILVAGANAM, 1999].

Polimelamina sulfonato (PMS), também pertencente à classe de superplastificantes ou dispersantes de segunda geração, consiste de um produto aniônico derivado da resina melamínica. É produzido pela reação da melamina com formaldeído para gerar trimetil melamina, que é então sulfonatada com bissulfito e condensada para formar o polímero (FIG. 7.4). O PMS é frequentemente utilizado na área de construção civil, mas é pouco utilizado em cimentos para poços de petróleo, devido ao seu custo ser muito superior ao do PNS.

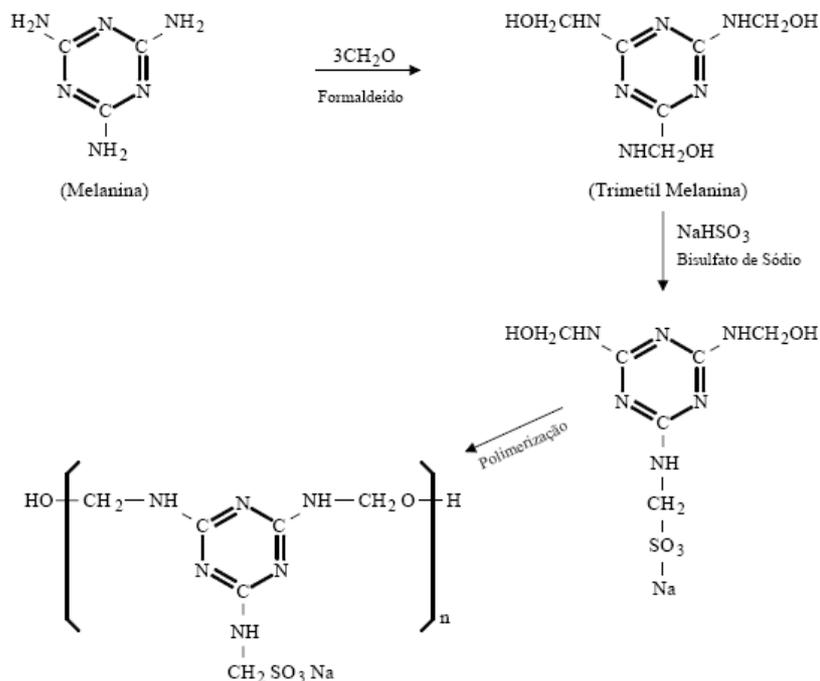


FIG. 7.4 Estrutura Química e Processo de Produção da Polimelamina Sulfonato [RIXON e MAILVAGANAM, 1999].

Poliestireno Sulfonato (PSS), cuja estrutura química é apresentada na FIG. 7.5, é um dispersante de segunda geração muito efetivo, mas devido ao seu alto custo é raramente utilizado.

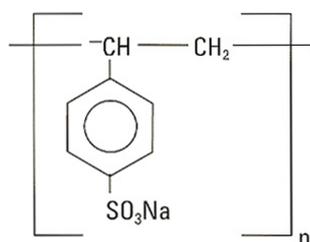


FIG. 7.5 Estrutura Química do Poliestireno Sulfonato [NELSON e GUILLOT, 2006].

Os dispersantes mais importantes à base de polímeros acrílicos ou poliacrilatos são os copolímeros à base de éster de ácido acrílico (CAE), éster policarboxílico (PC) e polímero acrílico com cadeia transversal (CLAP) [RIXON e MAILVAGANAM, 1999].

Os produtos à base de policarboxilato são compostos de uma estrutura com grupos carboxílicos nos quais cadeias laterais de óxido de polietileno [(OCH₂CH₂)_n] são enxertadas. Grupos sulfonatos também podem fazer parte da estrutura. A estrutura química dos dispersantes tipo PA é apresentada na FIG. 7.6.

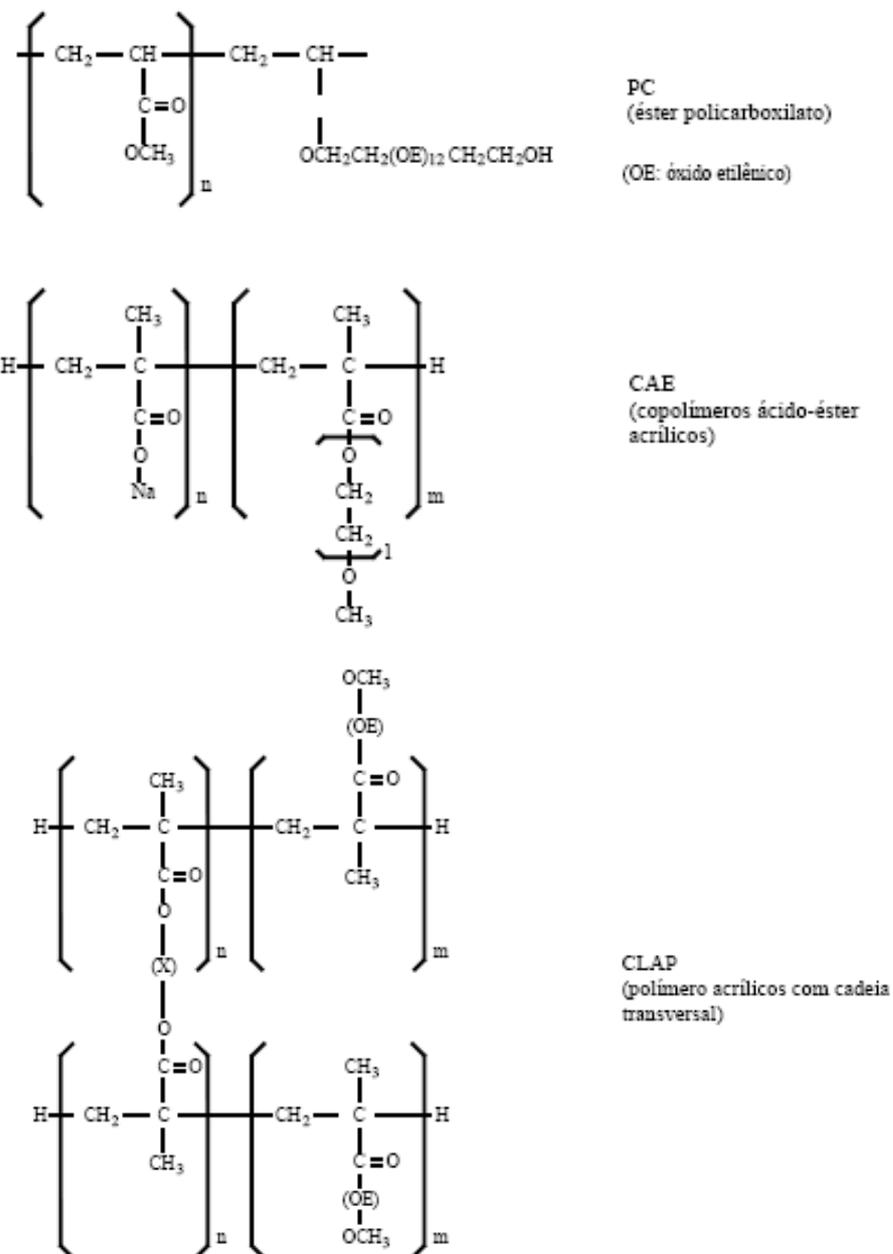


FIG. 7.6 Estrutura Química dos Dispersantes do Tipo PA [RIXON e MAILVAGANAM, 1999].

7.2 MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO DA DISPERSÃO

Para obter pastas dispersas, é necessário que as forças repulsivas entre as partículas sejam maiores do que as forças atrativas. As forças repulsivas dependem da estrutura química do dispersante e são basicamente originadas por [NELSON e GUILLOT, 2006 e UCHIKAWA ET AL., 1997, PANDOLFELLI ET AL., 2000]:

- **Repulsões eletrostáticas** - causadas pela adsorção das moléculas do dispersante na superfície dos grãos de cimento durante a hidratação inicial até a pega do cimento, alterando o potencial elétrico das partículas,
- **Repulsões Estéricas** - causadas pela adsorção superficial de cadeias longas, que dificultam a aproximação das partículas por impedimento mecânico (estérico)
- **Repulsões Eletroestéricas** - originadas quando os efeitos eletrostáticos e estéricos atuam para a dispersão das partículas em conjunto.

A FIG. 7.7 ilustra o efeito da repulsão eletrostática, estérica e eletroestérica entre duas partículas.

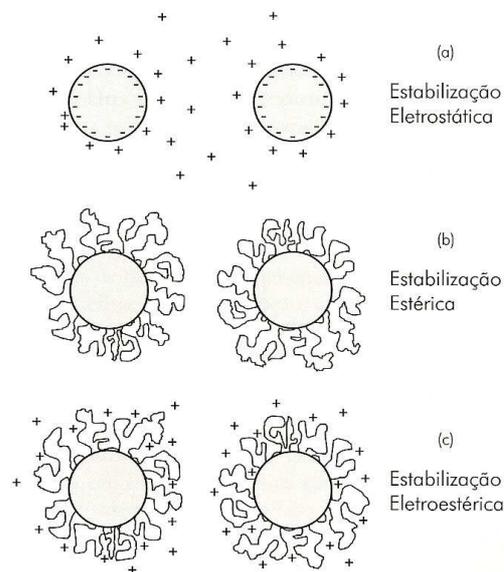


FIG. 7.7 Ilustração dos mecanismos de repulsão entre partículas (a) eletrostática, (b) estérica, (c) eletroestérica. [PANDOLFELLI ET AL., 2000].

Os fundamentos relativos à estabilização da dispersão com base na repulsão eletrostática, estérica e eletroestérica são descritos a seguir.

7.2.1 MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO ELETROSTÁTICA

Os dispersantes aniônicos são atraídos e adsorvidos nas partículas de cimento de sinal contrário, alterando o potencial da superfície, resultando na dispersão das partículas que tenderiam a se agregar pela forte atração eletrostática entre as fases carregadas de sinais opostos. Os dispersantes causam conseqüentemente redução nos parâmetros reológicos da pasta de cimento. [KONG, 2006].

A estabilização eletrostática pode ser explicada por meio da formação da dupla camada elétrica. O potencial elétrico gerado na superfície das partículas sólidas atrai íons de carga contrária, que são chamados de contra-íons, presentes na solução ao seu redor. Devido às dimensões das partículas, apenas um número limitado de contra-íons consegue se adsorver na superfície, fazendo com que a carga da partícula não seja totalmente neutralizada com a adsorção da primeira camada. Os contra-íons, que se encontram rigidamente fixos à partícula, formam a denominada camada de Stern [PANDOLFELLI ET AL., 2000].

O potencial elétrico da superfície (ψ_0) é reduzido linearmente para o potencial de Stern (ψ_δ) ao final da primeira camada, que tem o mesmo sinal do potencial da superfície. O potencial de Stern atrai contra-íons de mesma carga da primeira camada, que são fracamente ligados às partículas devido ao efeito repulsivo dos íons de mesma carga da camada de Stern e ao movimento browniano das moléculas do meio líquido, formando a denominada camada difusa. O potencial elétrico decai suavemente até que a concentração de cargas positivas e negativas seja igualada. A FIG. 7.8 mostra a representação da dupla camada e FIG. 7.9 mostra a queda de potencial elétrico em função da distância devido à formação da dupla camada elétrica.

O denominado potencial zeta (ψ_ζ) é determinado pela medida da mobilidade eletroforética, que consiste na medida da velocidade das partículas suspensas em um meio submetido a um campo elétrico. O potencial zeta corresponde ao potencial no plano de cisalhamento, que representa o limite de separação entre os contra-íons da dupla camada que se deslocam com a partícula e os que não se deslocam sob um campo elétrico. Como a camada de Stern e o plano de cisalhamento são próximos, o potencial zeta é considerado como um indicativo do potencial de Stern. O potencial zeta é relacionado com a mobilidade eletroforética por meio da equação de Henry (EQ.7.1).

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{EQ. 7.1}$$

Onde:

U_E = mobilidade eletroforética,

ζ = potencial zeta,

ε = constante dielétrica,

η = viscosidade,

$f(\kappa a)$ = função de Henry.

A força de repulsão entre partículas é causada pela sobreposição de suas duplas camadas elétricas. Quanto maior a redução do potencial elétrico na camada difusa, menor é a distância de separação entre as partículas.

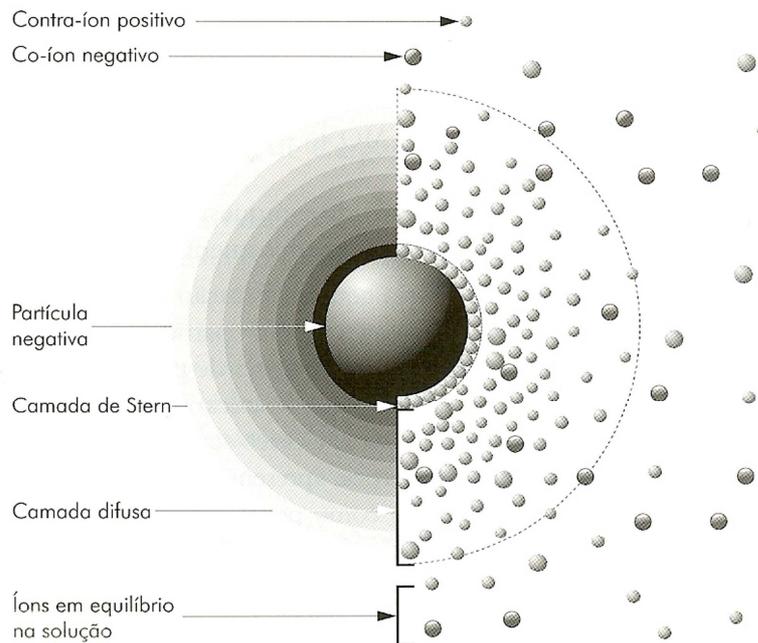


FIG. 7.8 Desenho Esquemático da Dupla Camada Elétrica de uma Partícula Carregada em um meio líquido [Zeta-Meter Catálogo].

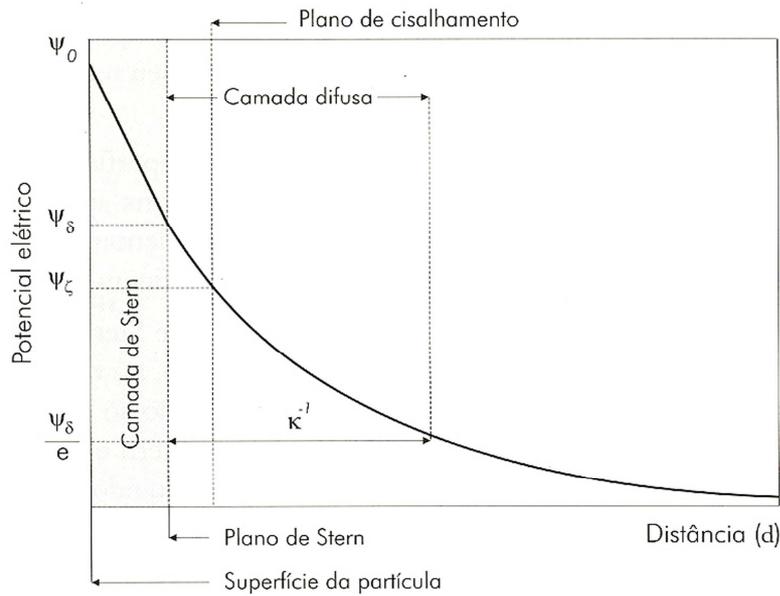


FIG. 7.9 Potencial elétrico de superfície em função da distância. [PANDOLFELLI ET AL., 2000].

A “Teoria da Estabilidade de Colóides Liofílicos”, também conhecida por teoria DLVO (Derjaguin e Landau, e Verwey e Overbeek) afirma que o estado de dispersão de um sistema de partículas carregadas eletricamente em um líquido é governado pela soma das energias potenciais de atração e de repulsão.

A força de atração devido à força de van der Waals é causada pela interação entre os dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, presentes no interior das partículas. A energia potencial de atração (U_A) devido à força de van der Waals se relaciona com a distância entre partículas esféricas conforme a EQ. 7.2.

$$U_A(D) = -\frac{Ar}{12D} \quad \text{EQ. 7.2}$$

Onde:

A = constante de Hamaker,

r = raio da partícula,

D = distância de separação entre as superfícies das partículas.

A constante de Hamaker depende das características do material e é calculado de acordo com a EQ. 7.3.

$$A = \left[\frac{\rho N_A \pi}{M} \right] \beta \quad \text{EQ. 7.3}$$

Onde:

ρ = densidade da partícula

β = inclui valores de dipolo, polarizabilidade, frequência de vibração, etc.

N_A = número de Avogadro,

M = peso molecular do sólido,

A FIG. 7.10 mostra um exemplo da variação da energia potencial de atração, de repulsão e a energia potencial resultante em função da distância entre partículas. Como a energia de atração depende apenas da partícula (dimensão, densidade, peso molecular, além da polarizabilidade, momento de dipolo, etc) e não pode ser alterada, pode-se modificar a energia resultante apenas alterando-se o potencial de Stern.

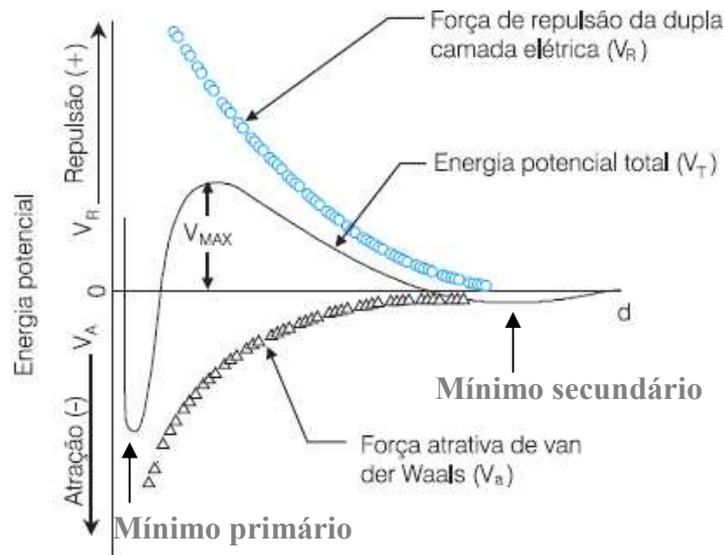


FIG. 7.10 Energias Potenciais de Interação Atrativa, Repulsiva e Total em Função da Distância entre as Partículas. [JAFELICCI JR,1999].

Se o máximo de energia potencial da barreira energética contra a aglomeração, representada por V_{MAX} na FIG. 7.10, for grande em comparação com a energia térmica kT

das partículas, o sistema deverá ser estável, caso contrário ocorrerá a formação de agregados. A intensidade dessa barreira energética que se opõe à agregação depende da magnitude de ψ e do alcance das forças de repulsão, isto é, depende da espessura da camada difusa ($1/k$).

Em alguns casos encontra-se um mínimo secundário a uma distância relativamente grande entre as partículas nas curvas de energia potencial total de interação. Na região de mínimo secundário ocorre a floculação, que consiste em uma agregação reversível pela formação de uma estrutura termodinamicamente metaestável, que pode ser destruída, em maior ou menor grau, pela aplicação de tensão. Essa estrutura pode ser restituída após a interrupção da aplicação da tensão [MEWIS, 1976].

O parâmetro limite de escoamento é uma grandeza reológica macroscópica diretamente relacionada com a fraca agregação provocada pelo mínimo secundário, diferente do que ocorre no mínimo primário, onde acontece a coagulação, que consiste em uma agregação irreversível, considerando-se a aplicação de técnicas convencionais de mistura. [PANDOLFELLI ET AL., 2000].

O estado de repouso de uma suspensão faz com que as partículas tendam a migrar para a região do mínimo secundário, mais estável, podendo formar uma extensa estrutura tridimensional, que é rompida pela aplicação de uma tensão, que é o limite de escoamento.

A barreira de energia, correspondente a V_{MAX} . na FIG. 7.10, deve ser suficientemente alta para que não seja alcançado o ponto de mínimo primário. Os fatores que contribuem para a barreira são: o potencial zeta, concentração de íons na solução e tamanho de partícula [HOTZA, 1999].

De acordo com a aproximação de Debye-Hückel, a queda do potencial ao longo da distância no interior da camada difusa é calculada pela EQ. 7.4 e o parâmetro de Debye é calculado por meio da EQ. 7.5.

$$\psi = \psi_{\delta} \exp(-\kappa d) \quad \text{EQ. 7.4}$$

$$\kappa = \left(\frac{4\pi e^2 \sum_i z_i^2 n_{i0}}{\epsilon K T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{EQ. 7.5}$$

Onde:

Ψ = potencial,

ψ_δ = potencial da camada de Stern,

d = distância a partir do plano de Stern,

κ^{-1} = espessura da camada difusa,

κ = parâmetro de Debye,

e = carga do elétron ($1,60 \times 10^{-19} \text{C}$),

ϵ = constante dielétrica do meio,

K = constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$)

z = valência dos íons presentes no meio líquido,

n_{i0} = concentração volumétrica do íons presentes no meio líquido,

$\sum_i z_i^2 n_{i0}$ = força iônica do meio líquido.

O aumento da força iônica do meio, que é função da valência e da concentração dos íons presentes no meio líquido, acentua a queda do potencial elétrico da camada difusa, reduzindo a força de repulsão.

A FIG. 7.11 mostra a redução da barreira energética com o aumento da concentração dos íons da solução, quanto menor a barreira energética, maior a tendência a ocorrer aglomeração do sistema. O gráfico interno destaca a influência da concentração do eletrólito sobre a profundidade do mínimo secundário.

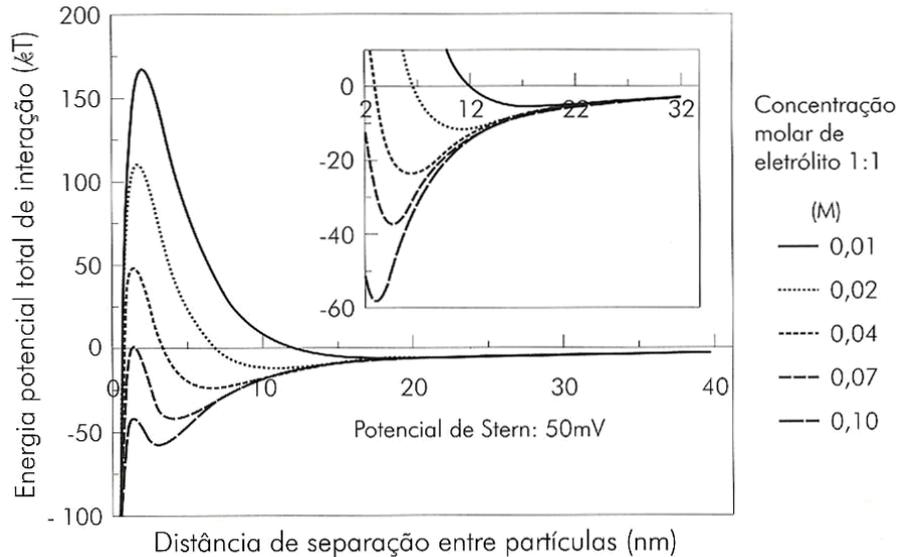


FIG. 7.11 Efeito da Concentração dos Íons da Solução na Curva de Energia Potencial Total de Interação entre as partículas para um potencial de Stern de 50 mV. [PANDOLFELLI ET AL., 2000].

7.2.2 MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO ESTÉRICA

A estabilização estérica impede que as partículas se aproximem por meio de impedimento físico, que ocorre devido à adsorção de um polímero neutro de cadeia longa à superfície da partícula. A ligação entre a partícula e o polímero deve ser forte para evitar a ocorrência de desorção, e a camada adsorvida do polímero deve ter espessura maior do que a distância em que as forças de van der Waals são atuantes.

Os polímeros que atuam para estabilização estérica devem apresentar afinidade com as partículas, para favorecer a adsorção, e com o meio líquido, para que o polímero apresente uma conformação mais estendida, aumentando o efeito estérico. No entanto, a utilização de cadeias poliméricas muito longas pode provocar o aparecimento de pontes, conhecido como efeito *bridging*, que consiste na adsorção da mesma cadeia polimérica em parte da superfície de várias partículas, causando uma aglomeração das partículas, denominada floculação.

Outro problema que pode ocorrer é a interação entre camadas de polímeros adsorvidas em partículas diferentes, ocasionando floculação das partículas, assim como no efeito *bridging*.

O impedimento estérico independe da força iônica do meio líquido, diferente da estabilização eletrostática, além disso, uma suspensão aglomerada pode ser redispersa, pois os sistemas estabilizados estericamente são termodinamicamente estáveis, já as suspensões estabilizadas eletrostaticamente encontram-se em equilíbrio metaestável, sendo o estado aglomerado sempre o de menor energia, o que dificulta a redispersão.

7.2.3 MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO ELETROESTÉRICA

Quando a estabilização da dispersão ocorre por estabilização eletrostática e estérica, o mecanismo é denominado eletroestérico. Nesse mecanismo, moléculas com grupos ionizáveis, tais como citratos, fosfatos, sulfatos ou moléculas poliméricas, tais como poliacrilatos e polimetacrilatos, denominadas de polieletrólitos, que consistem de polímeros com grupos ionizáveis repetidos, são adsorvidas às partículas [PANDOLFELLI ET AL., 2000 e HOTZA, 1999]. Dessa forma ocorre o efeito eletrostático, pela adsorção às partículas dos grupos ionizáveis, e o efeito estérico, pela repulsão física provocada pela cadeia polimérica.

A carga superficial da partícula no mecanismo de estabilização eletroestérica é função também da carga elétrica da molécula ou polieletrólito adsorvido. A carga superficial é então determinada pela carga que seria gerada no mecanismo eletrostático, ou seja, a carga originada pela ação do meio na superfície da partícula, e também pela carga elétrica gerada pela molécula ou do polieletrólito adsorvido.

No mecanismo puramente eletrostático o potencial elétrico da superfície (ψ_0) influencia os íons presentes no meio, já no mecanismo eletroestérico o potencial elétrico resultante da adsorção do polímero é o que governa. No mecanismo eletrostático o plano interno da camada de Stern, denominado plano de carga, é o mesmo plano da superfície da partícula, já no mecanismo eletroestérico o plano de carga é deslocado para uma distância equivalente à espessura da camada de moléculas adsorvida (L).

O potencial resultante da adsorção, que é o potencial no plano de carga, (ψ_{pc}), atrai os íons da solução no mecanismo eletroestérico de forma equivalente ao potencial elétrico de superfície (ψ_0) no mecanismo puramente eletrostático, originando a queda de potencial elétrico ao longo das camadas de Stern e difusa.

A FIG. 7.12 mostra a força atrativa (V_A), repulsiva pelo efeito eletrostático (V_R), repulsiva pelo efeito estérico (V_S) e a resultante em função da distância entre partículas no mecanismo eletroestérico. A repulsão eletrostática fornece uma barreira de energia potencial para longas distâncias e a estabilização estérica evita o contato entre as partículas em curtas distâncias.

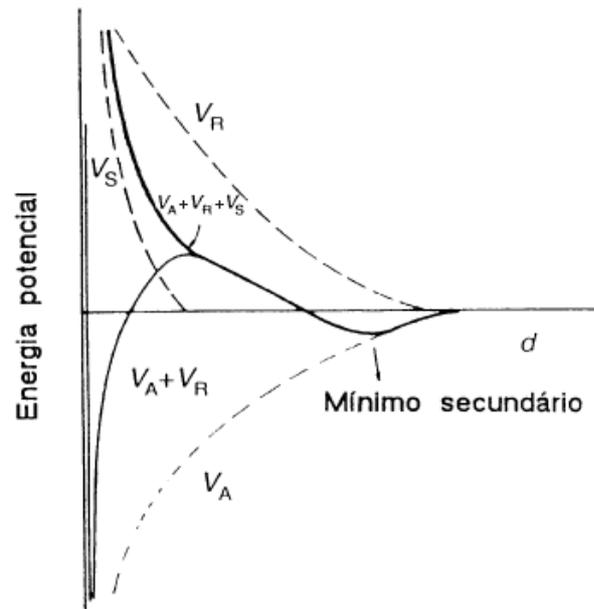


FIG. 7.12 Efeito do Mecanismo Eletroestérico sobre a Energia Potencial de Interação em Função da Distância entre Partículas.[MORENO, 1992].

7.3 MECANISMO DE AÇÃO DOS DISPERSANTES NAS PARTÍCULAS DE CIMENTO

Além do aumento da repulsão entre as partículas por repulsões eletrostáticas e estéricas, há outras causas que afetam em maior ou menor grau dispersão e a fluidez da pasta de cimento [AÏTCIN ET AL., 1994]:

- Redução da tensão superficial da água,
- Lubrificação do filme entre as partículas de cimento,
- Inibição da reação de hidratação, liberando água para a fluidez da pasta,
- Alteração da morfologia dos produtos de hidratação.

MICHAUX e DEFOSSE, 1986 citam que a carga positiva da superfície de cimento consiste de uma carga média. Como a superfície do cimento na fase de hidratação é provavelmente composta por partes carregadas positivamente separadas por regiões neutras ou até talvez carregadas negativamente, as forças resultantes criam uma estrutura tridimensional. A resistência desta estrutura é medida macroscopicamente pelo limite de escoamento.

Posteriormente foram determinados os potenciais zeta de cada constituinte do cimento, confirmando o previsto. De acordo com KONGO ET AL., 2002, partículas de cimento são compostas por fases de silicato que apresentam um potencial negativo de aproximadamente -10 mV e por fases intersticiais (C_3A e C_4AF) que apresentam um potencial positivo na faixa entre 20 e 40 mV. A medida do potencial do cimento indica um valor positivo de 8 mV.

O potencial elétrico positivo nas fases intersticiais resultam da adsorção preferencial de Ca^{+2} ou $Ca(OH)^+$ nos componentes de ferrita ou nos sulfoaluminatos de cálcio hidratados, já os componentes da fase silicato com menor grau de hidratação (SiO_4^{-4}) têm menor afinidade por cálcio e permanecem então negativamente carregados [KONG, 2006]. Portanto, na ausência de dispersantes, os sinais opostos da fase de silicato (negativamente carregada) e da fase intersticial (positivamente carregada) devem proporcionar uma coagulação das partículas de cimento. No entanto, na presença de dispersante, todos os componentes minerais do cimento passam a apresentar potencial elétrico negativo [YOSHIOKA ET AL., 2002].

A adsorção dos dispersantes é causada por ligações iônicas entre íons cálcio, que se encontram adsorvidos na superfície do cimento, e os grupos aniônicos (carboxilato ou sulfonato) dos dispersantes [BONNEAU, 1997]. Essa adsorção altera o potencial da superfície, resultando na dispersão das partículas que tenderiam a se agregar pela forte atração eletrostática entre as fases carregadas de sinais opostos, causando consequentemente uma redução nos parâmetros reológicos [KONG ET AL., 2006].

A FIG. 7.13 apresenta a ligação entre sítios de TiO^- (ou de SiO^-) e a terminação orgânica dos dispersantes do tipo poliacrilato (PA), polinaftaleno sulfonato (PNS) e polimelamina sulfonato (PMS).

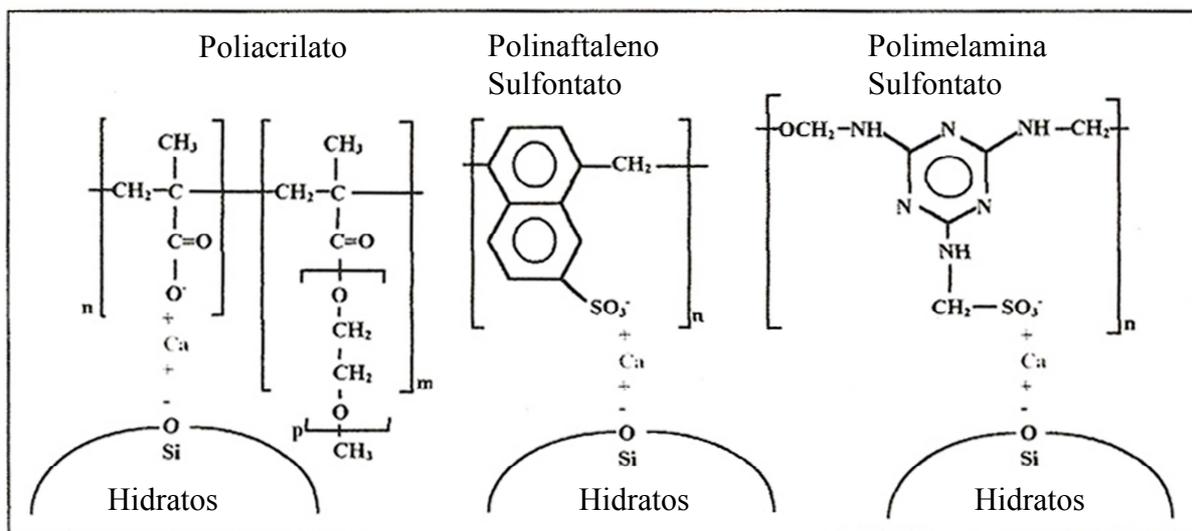


FIG. 7.13 Ligação dos Dispersantes a base de PA, PNS e PMS aos sítios de SiO⁻ pelo íon Cálcio. [BONNEAU, 1997].

YOSHIOKA ET AL., 2002 realizaram medidas de adsorção e de potencial zeta dos componentes minerais do cimento utilizando vários tipos de dispersantes, entre eles o polinaftaleno sulfonato de sódio (PNS) e o policarboxilato (PC) com cadeias de óxido de polietileno $[(OCH_2CH_2)_n]$ enxertadas. Tanto para as medidas de adsorção quanto para as medidas de potencial zeta é necessário utilizar pastas extremamente diluídas. O percentual de água em relação ao sólido foi cerca de 2000 nas medidas de adsorção, e a diluição da pasta foi de até 1500 vezes na determinação do potencial zeta.

As Figuras 7-14 e 7-15 mostram as isotermas de adsorção do PNS e do PC, respectivamente, nas seguintes fases: C₃A e C₄AF (com e sem adição de gipsita), C₃S e C₂S.

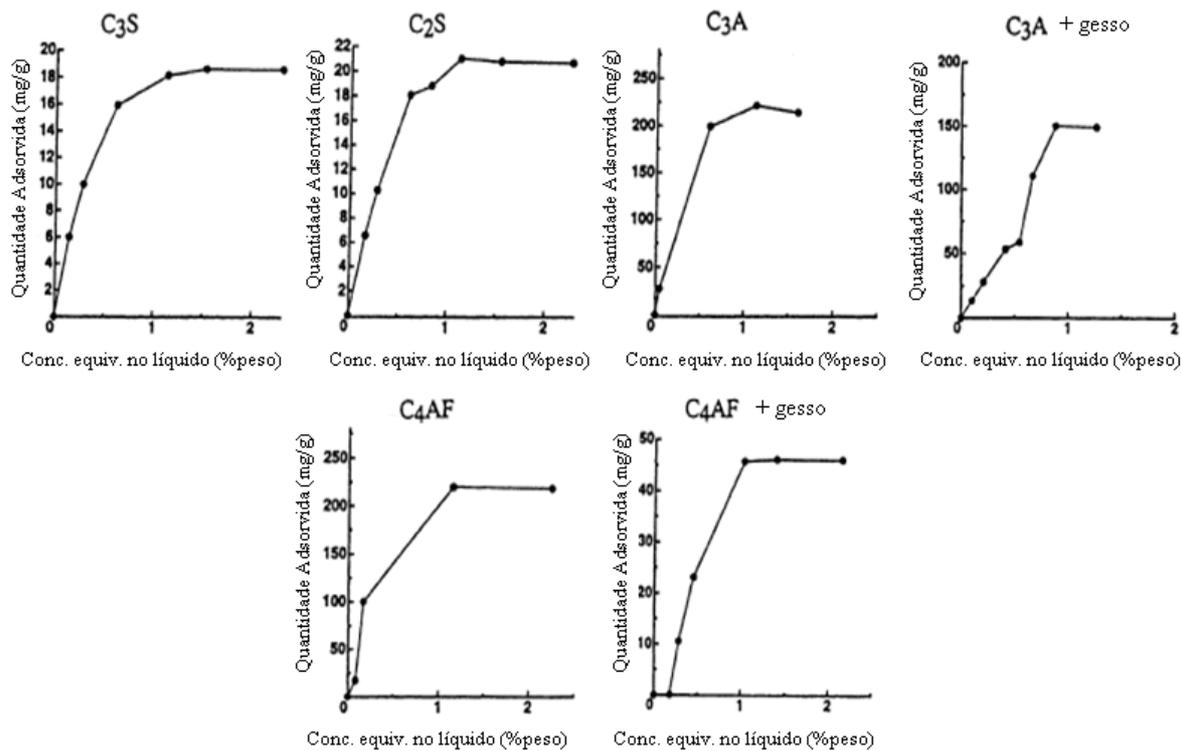


FIG. 7.14 Isothermas de Adsorção do PNS em cada Componente do Cimento. [YOSHIOKA, ET AL., 2002].

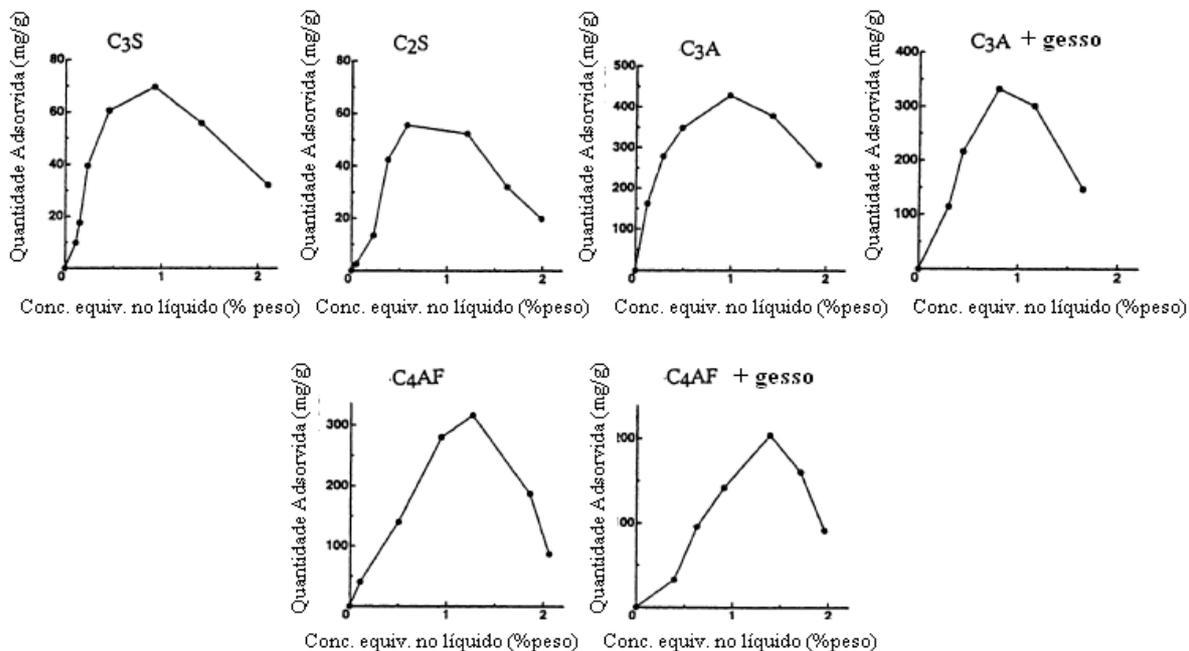


FIG. 7.15 Isothermas de Adsorção do PC em cada Componente do Cimento. [YOSHIOKA, ET AL., 2002].

A forma da isoterma de adsorção variou em função do tipo de dispersante. Para o PNS, o valor de adsorção aumentou gradualmente até atingir um valor que permaneceu constante com o acréscimo da concentração de dispersante. A isoterma de adsorção para o dispersante do tipo PC apresentou um aumento de adsorção com o aumento na concentração de dispersante até um valor máximo, quando então a adsorção passou a sofrer uma redução. O mesmo comportamento foi observado para todas as fases do cimento. Este tipo de comportamento pode ser atribuído à formação de micelas, que consiste na interação entre as moléculas de dispersante, como mostra a FIG. 7.16, ou à separação de dispersante durante o processo de filtração utilizado no método.

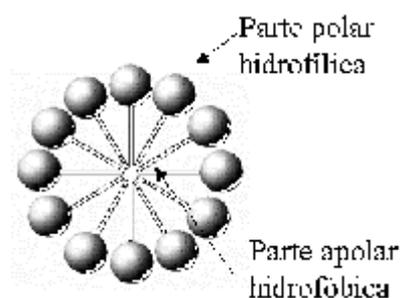


FIG. 7.16 Esquema de uma micela. [SCHRAMM, 2000]

Observa-se também que a fase intersticial (C_3A e C_4AF) adsorve muito mais dispersante do que a fase de silicato [MICHAUX ET AL, 1986, YOSHIOKA ET AL., 2002], e que a adição de gipsita ao C_3A e ao C_4AF reduz a adsorção do dispersante. [YOSHIOKA ET AL., 2002].

JOLICOEUR e SIMARD, 1998 verificaram que a adsorção de dispersante PNS em uma pasta de cimento pura e em uma pasta contendo 8% de microssílica, que apresenta uma área superficial maior do que o cimento, foi equivalente. Isso foi atribuído à influência dos íons cálcio que promovem a adsorção na sílica e em outros minerais inertes (FIG. 7.17). Os valores de adsorção foram normalizados para unidade de área superficial BET dos sólidos secos.

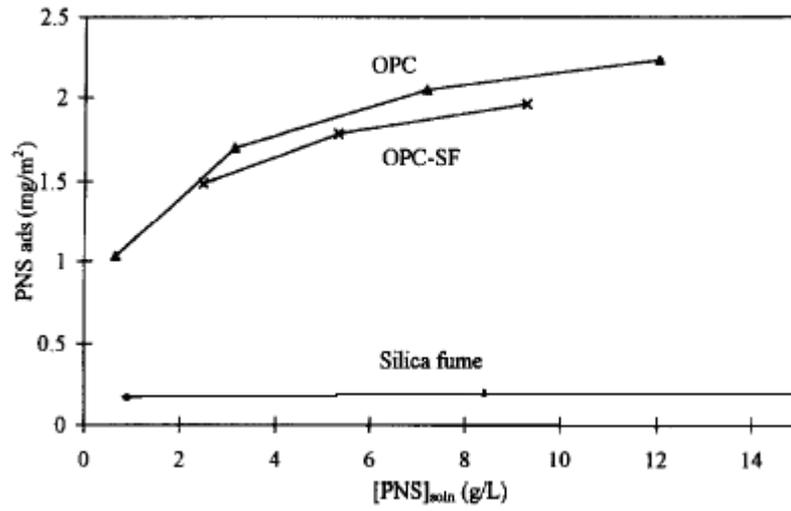


FIG. 7.17 Adsorção de PNS em pasta de cimento pura (OPC) e pasta de cimento com 8% de microssílica ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) em função da concentração de PNS. [JOLICOEUR E SIMARD, 1998]

8 REOLOGIA

É essencial determinar o comportamento reológico de pastas de cimento para projetar operações de cimentação de poços de petróleo. O comportamento reológico de pastas com alto teor de sólidos apresenta algumas peculiaridades em relação às pastas convencionais que devem ser mais bem entendidas.

Pastas de cimento são suspensões são misturas do tipo sólido / líquido formadas por um conjunto de partículas de forma relativamente uniforme através de um meio líquido, sem que haja dissolução significativa do material particulado em função do tempo.

A presença de partículas em um líquido faz com que se crie uma maior dificuldade para o fluxo de líquido. Considerando-se que a viscosidade é uma medida de resistência que o fluido oferece ao escoamento, a presença de partículas sólidas aumenta a viscosidade.

Quando a concentração de sólidos é bastante reduzida (<5% em volume), a frequência de colisões entre as partículas é relativamente baixa e a suspensão ainda se comporta como um fluido Newtoniano. Os principais fatores que afetam a viscosidade da suspensão são [PANDOLFELLI, ET AL.]:

- a) Concentração Volumétrica de Sólidos,
- b) Características do meio líquido (viscosidade, densidade, etc.),
- c) Temperatura.

Quando a concentração de sólidos é maior, começa a ocorrer interação entre as partículas e o comportamento reológico deixa de ser Newtoniano. Nesse caso, outras características também afetam a reologia da suspensão:

- d) Características físicas das partículas (distribuição granulométrica, densidade, formato, área superficial específica, rugosidade, etc.)
- e) Tipo de interação entre partículas (por ex.: repulsão, atração).

No caso de uso de dispersantes, os seguintes fatores também influenciam na reologia:

- f) Concentração do dispersante no meio líquido,
- g) Composição química do dispersante,
- h) Peso molecular e conformação espacial da molécula de dispersante,
- i) Espessura da camada de dispersante adsorvida em torno das partículas.

Os comportamentos dos fluidos que independem do tempo podem ser classificados em:

- a) Newtoniano – quando a viscosidade é uma característica intrínseca do material e depende apenas da temperatura e, de forma menos significativa, da pressão. Há uma relação direta de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento e a tensão. A constante de proporcionalidade é a viscosidade.
- b) Pseudoplástico – Quando a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Segue o Modelo de Potência.
- c) Dilatante – Quando ocorre aumento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Segue o modelo de Potência.

Os comportamentos descritos nos itens seguintes (d, e, f) apresentam as mesmas características dos comportamentos Newtonianos, pseudoplástico e dilatante, respectivamente, com a particularidade de apresentarem limite de escoamento (τ_0), ou seja, exigirem uma tensão mínima de cisalhamento para o início do movimento:

- d) Newtoniano com limite de escoamento (LE). Segue o modelo de Bingham.
- e) Pseudoplástico com limite de escoamento. Segue o modelo de Hershel-Bulkley.
- f) Dilatante com limite de escoamento. Segue o modelo de Hershel-Bulkley.

As propriedades do fluxo de cada comportamento reológico são representadas na FIG. 8.1 por curvas de tensão de cisalhamento (τ) e viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

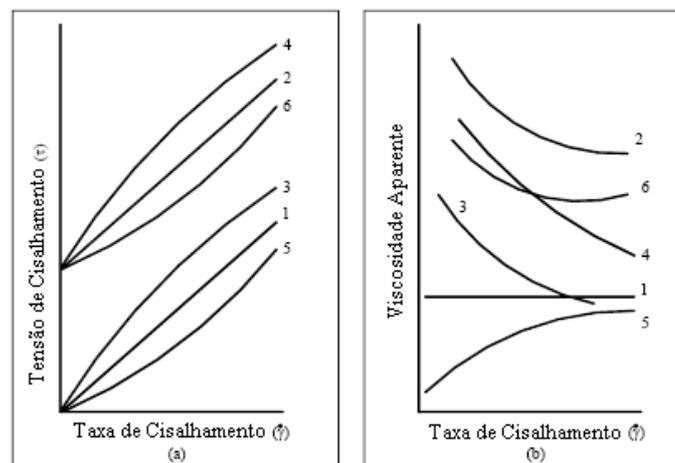


FIG. 8.1 Comportamento Reológico de Fluidos - (1) Newtoniano, (2) Newtoniano com LE (de Bingham), (3) Pseudoplástico, (4) Pseudoplástico com LE, (5) Dilatante e (6) Dilatante com LE . [PANDOLFELLI ET AL., 2000].

8.1 MODELOS REOLÓGICOS

Os modelos reológicos expressam correlações entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. São descritos os seguintes modelos [NELSON e GUILLOT, 2006]:

- Newtoniano
- Bingham
- Potência
- Herschel-Bulkley

8.1.1 MODELO NEWTONIANO

Fluidos que seguem o modelo Newtoniano apresentam uma relação direta de proporcionalidade entre a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (τ). A constante de proporcionalidade corresponde à viscosidade do fluido (μ), conforme a EQ. 8.1.

A viscosidade nesse modelo é função apenas da temperatura e da pressão, e é independente das condições de fluxo. Fluidos Newtonianos iniciam o fluxo quando uma tensão é aplicada.

$$\tau = \frac{F}{a} = \mu \frac{dv}{dx} = \mu \dot{\gamma} \quad \text{EQ. 8.1}$$

Onde:

τ = tensão de cisalhamento, Pa = N/m²,

F = Força aplicada, N,

a = área da placa (m²),

μ = viscosidade, Pa.s.

8.1.2 MODELO DE BINGHAM

Fluidos que seguem o modelo de Bingham apresentam limite de escoamento. Portanto, enquanto a tensão aplicada não atinge o valor desse limite, não há movimento do fluido.

Esse modelo é definido por dois parâmetros:

- **Limite de escoamento (τ_0)** - é o valor da tensão (τ) quando a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é zero. Parâmetro obtido por meio do coeficiente linear da curva tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.
- **Viscosidade Plástica (μ_p)** – parâmetro obtido por meio do coeficiente angular da curva tensão cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad \text{EQ. 8.2}$$

$$\mu = \mu_p + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad \text{EQ. 8.3}$$

A viscosidade do fluido de Bingham diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (fluidos do tipo “shear thinning”).

A viscosidade plástica é uma viscosidade generalizada para uma faixa de taxa de cisalhamento. Como seria muito difícil criar modelos utilizando a viscosidade aparente para cada taxa, a viscosidade plástica torna-se um parâmetro muito útil [NEHDI e RAHMAN, 2004].

O termo τ_0 (limite de escoamento) descreve a contribuição da fase sólida e é controlado pelo número e pela natureza dos contatos entre grãos e o termo $\mu_p \dot{\gamma}$ (produto da viscosidade plástica e a taxa de cisalhamento) está ligado à contribuição da fase líquida, conforme mostra a FIG. 8.2.

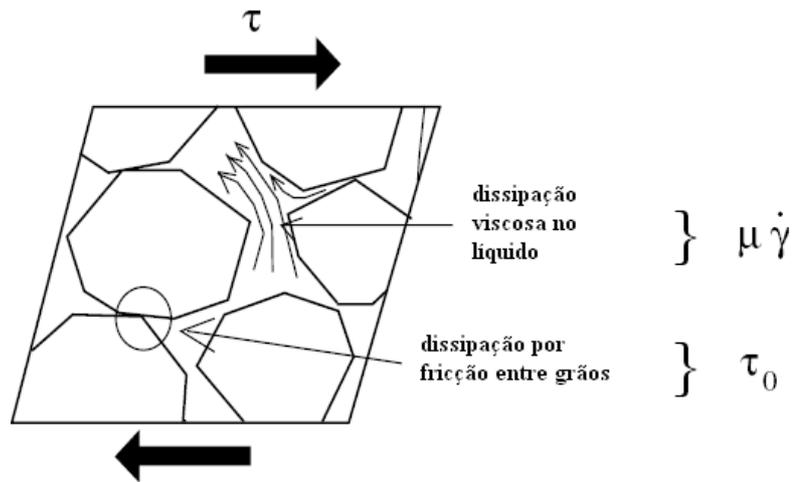


FIG. 8.2 Contribuições da Fase Sólida e da Fase Líquida à Resistência ao Cisalhamento [DE LARRARD, 1999].

8.1.3 MODELO DE POTÊNCIA

Os fluidos que seguem o modelo de Potência apresentam uma relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não linear e escoam assim que é aplicada uma taxa de cisalhamento, ou seja, não apresentam limite de escoamento.

Fluidos de Potência podem ser pseudoplásticos ou dilatantes e são descritos pelas EQ. 8.4 e 8.5.

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad \text{EQ. 8.4}$$

$$\mu = k(\dot{\gamma})^{n-1} \quad \text{EQ. 8.5}$$

O modelo de Potência é definido pelos parâmetros:

- Índice de Consistência (k),
- Índice de Comportamento (n).

Quando $n < 1$, o fluido é pseudoplástico, quando $n > 1$ o fluido é dilatante e quando $n = 1$ o fluido tem comportamento Newtoniano.

8.1.4 MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY

Esse modelo combina as características do fluido de Potência com as do fluido de Bingham. Assim como no modelo de Bingham, deve-se atingir uma tensão mínima para que haja escoamento do fluido, acima desse limite a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento é a mesma do modelo de Potência.

As EQ. 8.6 e 8.7 são relativas ao Modelo de Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad \text{EQ. 8.6}$$

$$\mu = \frac{\tau_0 + k(\dot{\gamma})^n}{\dot{\gamma}} \quad \text{EQ. 8.7}$$

O modelo de Herschel-Bulkley é definido por três parâmetros:

- Índice de Consistência (k),
- Índice de Comportamento (n),
- Limite de escoamento (τ_0).

Os itens subseqüentes descrevem o limite de escoamento e géis (item 8.1.5) e a tixotropia (item 8.1.6).

8.1.5 LIMITE DE ESCOAMENTO E GEL

Limite de escoamento, também chamado de tensão de escoamento, consiste na tensão mínima de cisalhamento necessária para que o fluxo inicie, abaixo dessa tensão o fluido se comporta como um sólido. Portanto, o limite de escoamento pode ser considerado como uma propriedade do material que representa a transição entre o comportamento de um sólido para o comportamento de um líquido [CLARK e SHAUGHNESSY III].

Alguns fluidos apresentam limite de escoamento, e esse comportamento é originado por uma fraca aglomeração das partículas, gerando uma estrutura tridimensional. O principal fator que contribui para a formação dessas estruturas rígidas é a atração entre partículas, portanto partículas de elevada área superficial, que apresentam cargas elétricas de cargas opostas, são mais propensas à aglomeração. Outro fator que contribui para a aglomeração das partículas é a presença de partículas assimétricas e com alta rugosidade, o que favorece o ancoramento das partículas.

O limite de escoamento é obtido pela intercepção da curva tensão *versus* taxa de cisalhamento no eixo y, esse procedimento é bastante sensível à faixa de pontos utilizada na extrapolação, deve-se avaliar com cuidado os pontos utilizados para a determinação desse parâmetro.

Os valores de gel correspondem às forças de atração das partículas geradas após um período estático do fluido. São realizadas medidas de tensão de cisalhamento, a uma taxa de $5,1 \text{ s}^{-1}$, após 10 segundos (gel inicial) e 10 minutos (gel final) de repouso da suspensão.

Tanto o limite de escoamento quanto os valores de gel são expressos em Pa (SI) ou em lbf/100 pé² (unidade utilizada na área de petróleo).

8.1.6 TIXOTROPIA

Fluidos são considerados tixotrópicos quando [ROUSSEL, 2005]:

- Após um longo tempo do fluido em repouso, quando um cisalhamento é aplicado e mantido constante, a viscosidade aparente diminui em função do tempo,

- O fluido recupera o seu estado inicial e o conserva por um longo tempo após a interrupção do fluxo.

Esse decréscimo na viscosidade em função do tempo pode ser explicado por uma mudança reversível na microestrutura do fluido durante o cisalhamento. Portanto, o limite de escoamento e o comportamento pseudoplástico podem ser considerados como casos particulares da tixotropia, onde ocorre a quebra de estrutura e a sua reconstrução.

Alguns autores quantificam o tixotropia por meio da área entre a curva de máxima de tensão de cisalhamento e a de equilíbrio.

A tixotropia é um fenômeno reversível. Quando uma pasta é deixada em repouso, ocorrerá floculação e esta floculação é revertida quando se mistura a pasta com energia suficiente, o que é um fenômeno diferente da hidratação da pasta, em que o aumento da viscosidade ocorre de forma irreversível.

8.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS

Einstein verificou que a viscosidade relativa de suspensões de partículas esféricas depende diretamente da concentração de sólidos, de acordo com a EQ. 8.8 [STEIN, 1986], no entanto ela só é válida para suspensões muito diluídas, onde não ha interação entre as partículas.

$$\mu_R = 1 + 2,5V_S \quad \text{EQ. 8.8}$$

Onde:

μ_R = Viscosidade relativa,

V_S = Fração volumétrica de sólidos na suspensão.

Para suspensões mais concentradas várias equações têm sido propostas baseadas na Equação de Einstein. Dentre as mais utilizadas pode-se citar a Equação de Mooney (EQ. 8.9) e a de Dougherty (EQ. 8.10).

$$\mu_R = \exp \left[\frac{2,5V_S}{1 - (V_S / V_{Sm})} \right] \quad \text{EQ. 8.9}$$

Onde:

V_S = Volume de sólidos,

V_{Sm} = Máxima fração volumétrica que a suspensão pode suportar,

μ_R = Viscosidade Relativa.

$$\mu_R = \left(1 - \frac{V_S}{V_{Sm}}\right)^{-[\mu]V_{Sm}} \quad \text{EQ. 8.10}$$

Onde: V_S = Volume de sólidos,

$[\mu]$ = Constante denominada viscosidade intrínseca, em geral tem o valor de 2,5.

Apesar das EQ. 8-9 e 8-10 se referirem apenas ao volume de sólidos (V_S) e ao volume máximo que a suspensão pode suportar (V_{Sm}), os fatores que afetam as características reológicas de suspensões concentradas são refletidas nas equações por meio do termo V_{Sm} : se houver partículas aglomeradas e/ou se a distribuição granulométrica das partículas for estreita, o valor de V_{Sm} será baixo, e conseqüentemente a viscosidade relativa será alta. No caso de suspensões dispersas e com partículas que apresentam uma ampla faixa de distribuição granulométrica, o valor de V_{Sm} é maior, e conseqüentemente o valor da viscosidade relativa será menor.

8.3 PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM O COMPORTAMENTO REOLÓGICO DA PASTA DE CIMENTO

Os principais parâmetros que influenciam o comportamento reológico da pasta de cimento são descritos a seguir [BONNEAU,1997, DUBOIS, 1999]:

8.3.1 TEOR DE ÁGUA

O teor de água atua na dissolução dos grãos de cimento e no afastamento dos grãos (alto teor) ou aproximação dos grãos (baixo teor), reduzindo ou aumentando os atritos intergranulares, respectivamente. O aumento do atrito entre os grãos causa o aumento da viscosidade da pasta. A água também atua na lubrificação dos grãos. O limite de escoamento aumenta quando a razão água / cimento diminui.

8.3.2 CARACTERÍSTICAS DO CIMENTO

Várias características do cimento afetam a reologia da pasta, tais como composição química, superfície específica e a granulometria.

Quanto à composição química do cimento, o teor de C_3A e a sua mineralogia afetam a reologia. Quanto maior o teor de C_3A , menos sensível é o cimento à ação de dispersante. As forças coloidais e de gravidade, que são função da natureza e da dimensão dos grãos, também afetam o comportamento reológico das pastas.

8.3.3 DISPERSANTE

A reologia de uma pasta de cimento é afetada pela natureza e pela concentração do dispersante. Os mecanismos de ação dos dispersantes são descritos no item 7.2.

8.3.4 PRESENÇA DE MICROSSÍLICA

A utilização de microssílica, também chamada de sílica ativa, na formulação de pasta ocasiona uma redução dos parâmetros reológicos devido à sua forma esférica. É necessário, no entanto, a utilização de um dispersante para evitar a aglomeração das partículas de microssílica.

A adição de microssílica permite reduzir a razão água / cimento e aumentar a compacidade da pasta.

Devido à pequena dimensão das partículas desse material, os parâmetros reológicos da pasta são afetados pela taxa de cisalhamento e pela energia aplicada ao sistema.

8.3.5 TEMPERATURA E PRESSÃO

A temperatura apresenta um maior efeito na reologia de pastas de cimento do que a pressão. O aumento da temperatura aumenta o limite de escoamento no caso de um fluido de Bingham.

8.4 REOLOGIA DE PASTAS DE CIMENTO RICAS EM SÓLIDO

Pastas de cimento de compacidade otimizada são ricas em sólido e são formuladas de forma tal a reduzir o teor de água presente. Com isso se obtêm propriedades mecânicas e resistências químicas superiores às apresentadas por pastas de cimento convencionais. No entanto, essa diminuição da razão água / cimento (A/C) afeta a reologia de duas formas: quimicamente e mecanicamente [BONNEAU, 1997].

- **Quimicamente:** uma concentração mais alta de íons na solução intersticial provoca uma compressão da dupla camada elétrica, o que diminui as forças de repulsão eletrostáticas. Além disso, uma menor quantidade de água pode tornar mais lenta a solubilização do sulfato de cálcio, provocando a formação de monossulfoaluminato, ocasionando o risco de uma falsa pega do cimento.
- **Mecanicamente:** um menor volume de fase aquosa aumenta o atrito pela aproximação dos grãos inicialmente presentes e pelo emaranhamento da etringita formada.

Esses problemas podem ser atenuados utilizando um cimento com menor teor de C_3A e menor superfície específica, além da utilização de materiais com menor rugosidade e preferencialmente esféricos.

NEHDI ET AL., 1997 realizaram uma série de experimentos com partículas esféricas ultrafinas para avaliar o efeito na reologia. Em geral, a substituição de parte do cimento por partículas ultrafinas reduziu os parâmetros reológicos e também a quantidade necessária de dispersante quando comparado com uma pasta sem adição de finos.

Na verdade, esse comportamento é mais evidente para concretos, provavelmente porque as partículas finas atuam como um importante lubrificante para as partículas maiores. Ao se comparar calcáreos de 0,7 e de 3 μm e microssílica de 0,26 μm , verificou-se que ao contrário dos calcáreos, a microssílica demandava maior quantidade de dispersante para fluidificação do concreto de alto desempenho, mostrando que não só a granulometria atua na reologia e na demanda de dispersante.

A microssílica deve apresentar uma forte afinidade por adsorção multicamada de dispersante. O material adicionado ao cimento pode influenciar as forças eletrostáticas dependendo da sua composição química, e como as forças coloidais dependem também da distância média entre partículas, a interposição de partículas finas pode afetar a atração eletrostática e, portanto a sua floculação. A substituição de parte do cimento por materiais de maior superfície específica mudaria também a área superficial molhável por água e também a quantidade de água adsorvida. Além disso, alguns materiais que tenham alguma solubilidade em água podem modificar a força iônica, e conseqüentemente, as forças eletrostáticas.

8.4.1 QUEBRA DE ESTRUTURA

Foram observados reflexos nas medidas de relogia de quebra de estrutura em pastas convencionais e em pastas ricas em sólidos.

O comportamento de fluxo de pastas de cimento é muito sensível ao histórico de cisalhamento tanto na pré-mistura, como durante o histórico de cisalhamento no ensaio no reômetro [STRUBLE, 1990]. BOMBLED, 1974 mostrou que a pré-mistura da pasta reduz o limite de escoamento e a tixotropia,

LAPASIN e PAPO, 1983 realizaram medidas de tensão em função da taxa a partir de taxas de cisalhamento decrescentes (FIG. 8.3a) e crescentes (FIG. 8.3b), utilizando um viscosímetro coaxial.

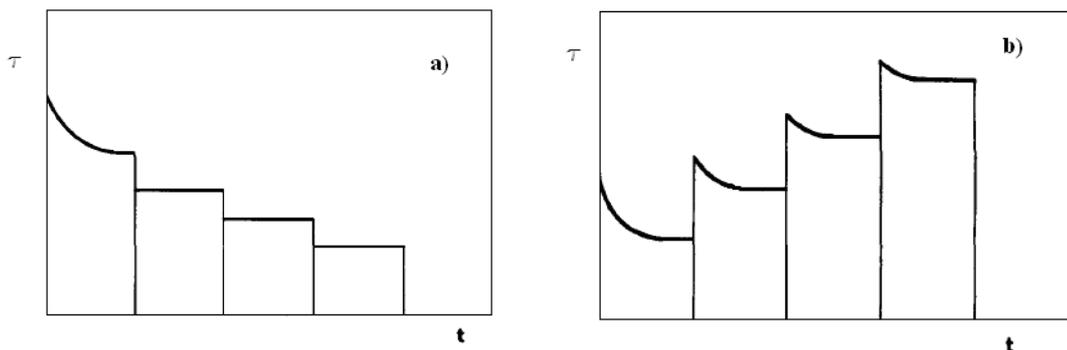


FIG. 8.3 Representação Esquemática do Efeito na Tensão em Função da Taxa (a) Decrescente e (b) Crescente [LAPASIN ET AL, 1983].

A FIG. 8.3a mostra que no ensaio onde foram aplicadas taxas decrescentes não houve um aumento de tensão quando a amostra era cisalhada em uma tensão inferior em relação à inicialmente aplicada, indicando que o processo de reconstrução da estrutura é um processo desprezível em relação ao processo de quebra de estrutura. Já a FIG. 8.3b mostra que quando se passa de uma taxa menor para uma maior ocorre quebra da estrutura em cada taxa. Esse comportamento é atribuído a diferentes graus de floculação do sistema e à existência de

diferentes condições de equilíbrio em função da taxa de cisalhamento [LAPASIN ET AL, 1983].

TATTERSALL E BANFILL, 1993 propuseram que grupos de aglomerados de cimento dividem uma mesma membrana hidratada. Sob cisalhamento esses aglomerados são quebrados e uma nova membrana é rapidamente formada em volta das partículas dispersas, como mostra a FIG. 8.4. A presença de uma membrana foi confirmada por meio de microscopia eletrônica de varredura. [SUJATA, 1992 e YANG, 1995].

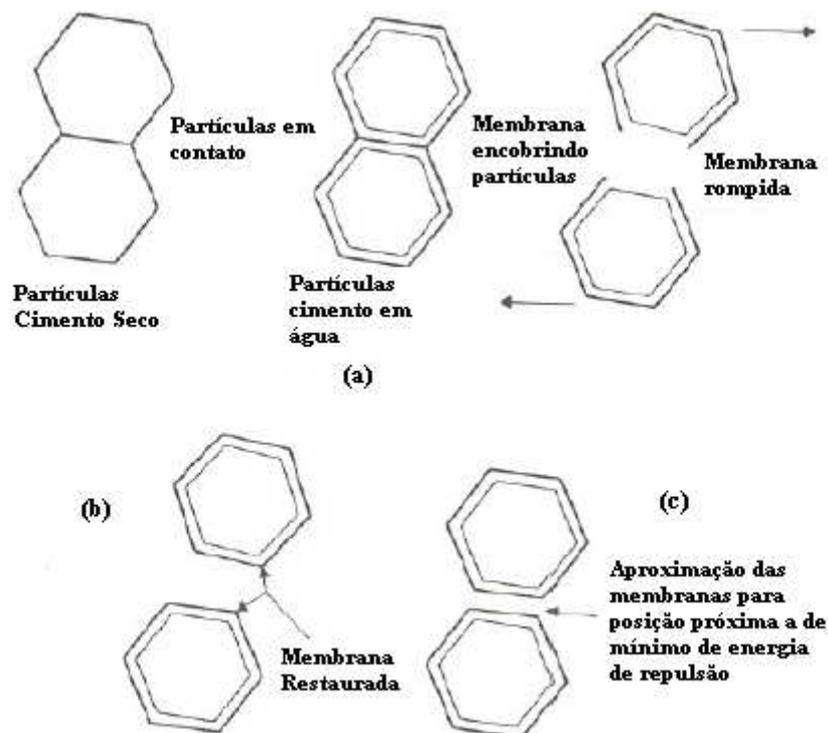


FIG. 8.4 Modelo de Quebra de Estrutura em Pastas de Cimento. [BANFILL, 1997].

BANFILL, 1997 verificou que, ao contrário de pastas de cimento, concretos não exibem quebra de estrutura significativa devido ao efeito de diluição pela presença de partículas inertes de areia e cascalho. O efeito de quebra de estrutura se torna mais acentuado quanto mais finas forem as partículas presentes no sistema.

WILLIAMS ET AL, 1999 avaliaram a histerese na determinação de reologia em função da quebra da estrutura proporcionada pela energia de pré-mistura da pasta. No procedimento utilizado a pasta era pré-cisalhada por um minuto, em seguida, aumentava-se a taxa de 0 a

300s^{-1} durante um minuto e imediatamente se iniciava a redução da taxa para zero, também em um minuto. A área entre as curvas de acréscimo e de decréscimo de taxa de cisalhamento foi utilizada para avaliar o efeito da taxa de pré-cisalhamento na quebra da estrutura. Quanto maior a energia de pré-cisalhamento, menor a área e menor a viscosidade plástica. A pré-mistura variou desde mistura manual até 2.500 rpm.

De acordo com HELMUT, 1980, no procedimento para mistura de pastas de cimento para poços de petróleo são aplicadas energias muito superiores (4000 rpm por 35 s e 12000 rpm por 15 s) em relação às utilizadas por WILLIAMS na pré-mistura, portanto o número de aglomerados deve ser mínimo. O item 10.5 mostra evidências de formação de aglomerados na pasta mesmo utilizando energias de mistura altas (4.000 rpm).

GEIKER ET AL., 2002 também observaram a ocorrência de quebra de estrutura de suspensões contendo partículas coloidais e de reconstrução da estrutura em função da taxa de cisalhamento. Os autores avaliaram concretos auto compactados (“self-compacting concretes”), que contêm baixa razão água / cimento, cinza volante, microssílica e dispersante de terceira geração. Suspensões que contêm partículas coloidais exibiram quebra de estrutura ou refloculação quando submetidas a taxas de cisalhamento. Quanto maior a taxa de cisalhamento, maior o número de flocos quebrados. Já em taxas mais baixas as partículas voltaram a flocular.

A FIG. 8.5 mostra a redução de torque em função do aumento do tempo na maioria das taxas de cisalhamento (as mais altas). Observa-se que em baixas taxas, os torques aumentam com o tempo, mostrando que a taxa não é suficiente para quebrar a estrutura ou para mantê-la dispersa.

Para maiores tempos de medida, a viscosidade plástica é reduzida e o limite de escoamento aumenta. Portanto, o tempo total em cada taxa de cisalhamento deve ser longo o suficiente para proporcionar um estado de equilíbrio. No entanto, tempos longos podem ocasionar a segregação da mistura.

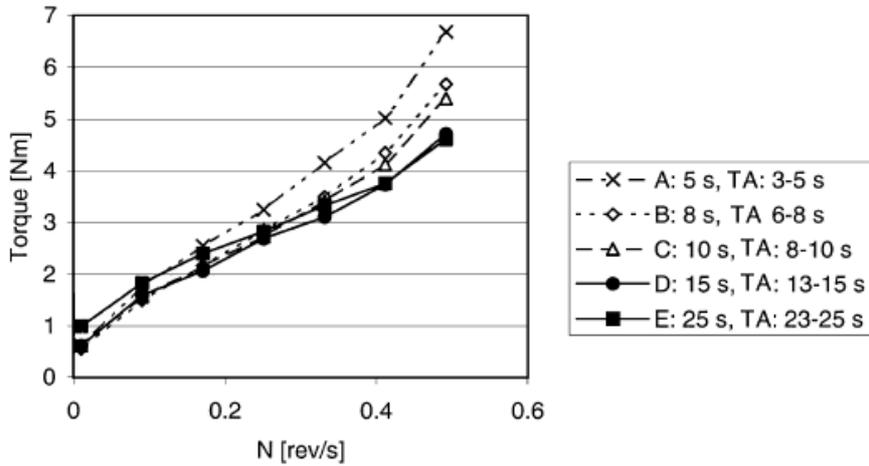


FIG. 8.5 Torque X Velocidade Rotacional – Medidas a 5, 10 e 25 s a Cada Velocidade. Torque Estimado a Partir dos 50% Valores Mais Baixos nos Intervalos de Tempo de Amostragem (TA) Selecionados [GEIKER ET AL., 2002].

HU e de LARRARD, 1995 avaliaram a reologia de concreto de alto desempenho contendo microssilica. Esses concretos se comportavam de acordo com o modelo de Bingham e os limites de escoamento determinados por regressão quando se utilizavam taxas muito baixas ($< 0,5 \text{ s}^{-1}$) eram maiores do que os valores extrapolados a partir de taxas maiores ($\geq 0,8 \text{ s}^{-1}$). Esse comportamento também foi atribuído a uma quebra de ligações entre as partículas em taxas maiores, que eram refeitas em baixas taxas (FIG. 8.6).

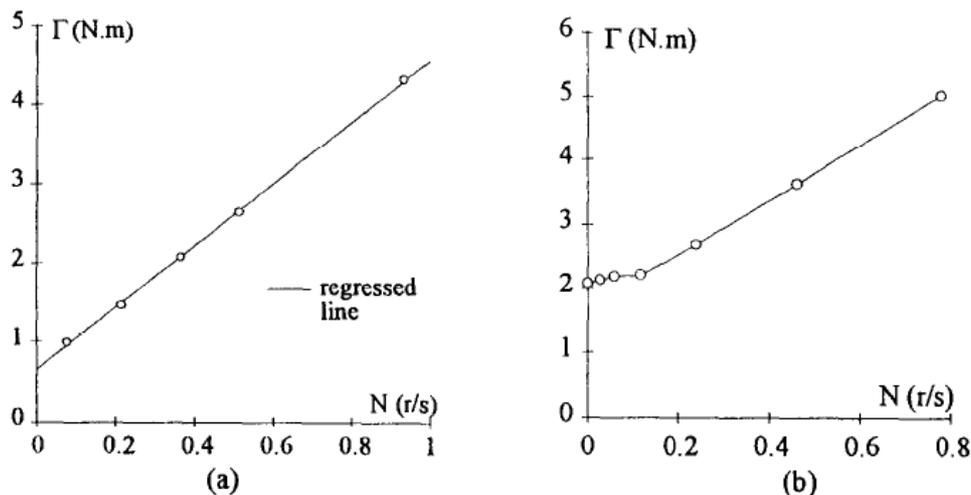


FIG. 8.6 Limite de Escoamento Calculado por Regressão Desprezando as Taxas Menores (a) e Utilizando Todas as Medidas. [HU E DE LARRARD, 1995].

9 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos utilizados no presente trabalho são apresentados nos itens 9.1 e 9.2, respectivamente. A caracterização dos materiais é apresentada no item 10.1.

9.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a formulação de pastas de compacidade otimizada são descritos na TAB. 9.1.

TAB. 9.1 Materiais Utilizados na Composição de Pastas de Compacidade Otimizada.

CLASSE	MATERIAL	FABRICANTE / FORNECEDOR
CIMENTO	Cimento G	Holcim
	Cimento Especial	Cimesa
MICROESFERA	HGS 6000	3M
	G200	
	G3500	
	SG	PQ Corporation/ RD International
	Spherichel 60P18	
SÍLICA	Sílica 325#	BR
	Sílica Ativa	Camargo Correia
	Sílica 120#	Mineração Jundu

9.2 MÉTODOS

Neste item são apresentados os métodos utilizados na caracterização dos materiais, nos ensaios da pasta de cimento no estado fluido e no estado sólido.

9.2.1 DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

São apresentados dois métodos utilizados para a determinação de distribuição granulométrica: análise por difração a laser e por sedigrafia.

9.2.1.1 DIFRAÇÃO A LASER

A distribuição granulométrica foi determinada por difração a laser. O ensaio consiste na difração do raio laser pelas partículas dispersas em um meio líquido. É fundamental que o sólido apresente baixa solubilidade no meio líquido selecionado.

O ensaio fornece a distribuição granulométrica do material, o diâmetro médio e os parâmetros $D(0,1)$, $D(0,5)$ e $D(0,9)$ que representam o diâmetro máximo em que se encontram 10, 50 e 90% da amostra, respectivamente.

O meio líquido utilizado para análise de cimento foi álcool etílico e para análise de sílica e de microesferas foi utilizado água.

O equipamento utilizado para a análise de distribuição granulométrica é o granulômetro a laser Mastersizer X da marca Malvern (FIG. 9.1).



FIG. 9.1 Granulômetro a Laser.

9.2.1.2 SEDIGRAFIA

O procedimento de determinação da distribuição granulométrica por sedigrafia se baseia na velocidade de sedimentação de partículas em suspensão, com intervalo de leitura do diâmetro de partículas entre 0,25 μm e 70 μm .

Essa técnica foi utilizada para a análise da sílica ativa. A análise por difração a laser gera resultados não coerentes para a sílica ativa, por não ser possível a adequada dispersão desse material.

A sílica ativa foi dispersa em uma solução de 0,05 g/l de hexametáfosfato de sódio em água destilada.

Este ensaio foi realizado no laboratório do CETEM / MCT (Centro de Tecnologia Mineral do Ministério de Ciência e Tecnologia).

9.2.2 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica foi determinada por meio do picnômetro a hélio, modelo AccuPyc 1330 da marca Micrometrics (FIG. 9.2).

Este método consiste na determinação do volume ocupado pelo sólido de massa conhecida. A amostra é colocada em uma cubeta, de volume conhecido, onde o gás hélio é injetado. Por meio de cálculos utilizando-se a pressão de injeção, calcula-se o volume de vazios, e com base na massa da amostra, calcula-se a sua massa específica



FIG. 9.2 Picnômetro a Hélio.

9.2.3 COMPACIDADE – ENSAIO DE DEMANDA D'ÁGUA

Como este método não é normalizado, ele é descrito mais detalhadamente.

A compacidade dos materiais não é uma grandeza intrínseca, mas depende da mistura e do procedimento adotado para determiná-la [SEDRAN, 1999] Utilizou-se no presente trabalho o método denominado “Compacidade por Demanda D’água”, desenvolvido por DE LARRARD, 1999 para determinar a compacidade de materiais finos.

Este método se baseia na quantificação da massa de água necessária para transformar o material seco em uma mistura homogênea. Essa quantidade de água equivale à quantidade necessária para o preenchimento dos vazios, que é denominada demanda d’água do material. A compacidade corresponde à razão entre o volume de sólidos e o volume total (sólido + água).

Durante a adição de água ao material ocorrem quatro fases assim denominadas: seca, pendular, funicular e capilar, mostradas na FIG. 9.3.

O estado pendular é caracterizado pela presença de pequenas pontes líquidas entre os grãos. Com a continuação da adição de água aumenta o número de pontes, e a tensão superficial da água tende a unir os grãos, empacotando-os aleatoriamente. A fase funicular ocorre quando todos os grãos se encontram molhados por água e há bolhas de ar no interior da mistura.

A demanda d’água do material corresponde ao início do estado capilar, quando todos os vazios estão completamente preenchidos por água, chamado de ponto de saturação. A partir

deste ponto um leve incremento de água produz um afastamento entre os grãos, diminuindo a compacidade e tornando a mistura fluida. Este ponto é facilmente determinado experimentalmente. As diferentes etapas do empacotamento do material durante o procedimento experimental são apresentadas na FIG. 9.4.

A demanda d'água do material, além de todas as fases pelas quais o material passa no ensaio para se determinar a sua compacidade, é função principalmente da forma geométrica, da distribuição granulométrica, das propriedades físicas e químicas dos grãos e de sua interação com a fase líquida.

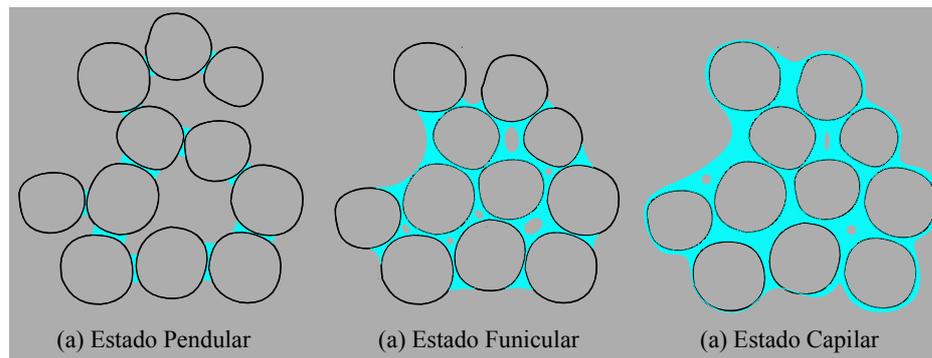


FIG. 9.3 Fases do Empacotamento durante o Ensaio para Determinação da Demanda d'água do Material.

É importante que o material se encontre disperso para se determinar a sua compacidade, caso contrário os resultados obtidos não são verdadeiros, por esse motivo utiliza-se dispersante em todas as medidas de compacidade.

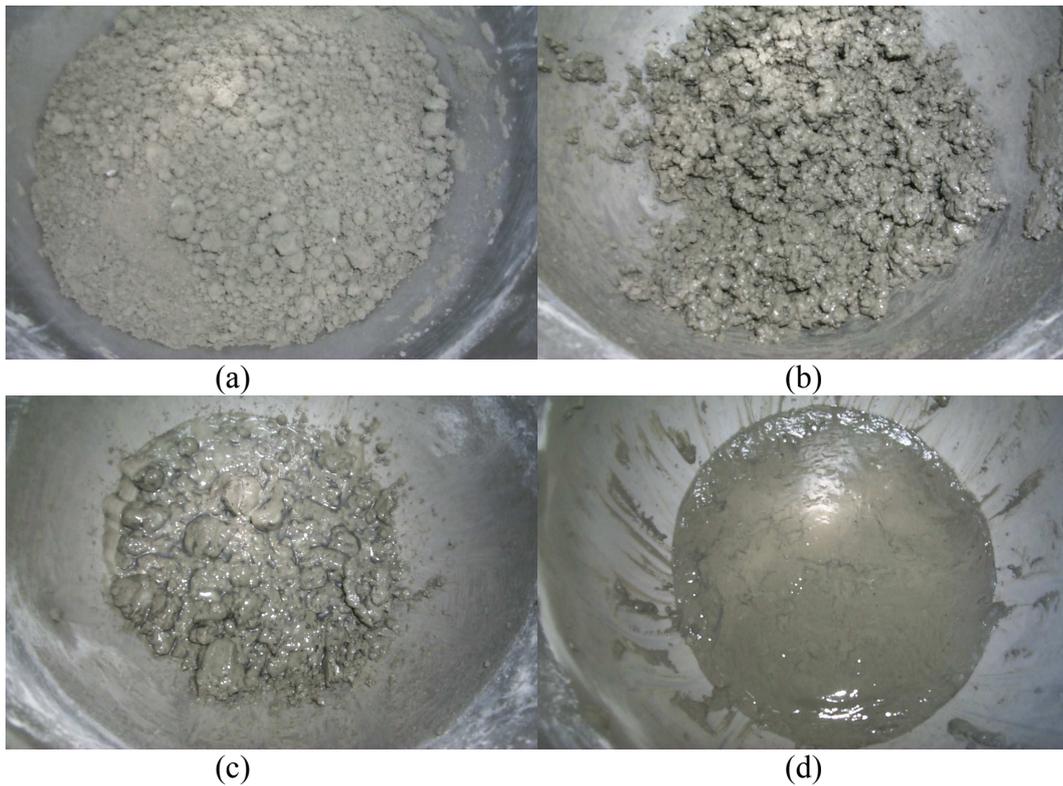


FIG. 9.4 Etapas do Procedimento de Demanda d'água com a Adição de Água. (a) Material Seco, (b) e (c) Estados Intermediários, (d) Ponto de Demanda d'água.

Para a determinação da compactação por demanda d'água são utilizados os seguintes materiais:

- a) Batedeira industrial, conforme FIG. 9.5;
- b) Balança com precisão de 0,01g;
- c) Pissete de capacidade para 500 mL;
- d) Espátula.



FIG. 9.5 Batedeira Industrial.

As etapas para a realização do ensaio para determinação da compacidade por meio do método de demanda d'água são descritas a seguir:

- a) Determinar o ponto de saturação do dispersante no material, que é o ponto em que não há mais mudança na compacidade pelo acréscimo na concentração do dispersante;
- b) Pesar 350 g do material sólido contendo dispersante na concentração de saturação,
- c) Colocar o material sólido no misturador;
- d) Adicionar água em pequenos volumes e após cada adição ligar o misturador por 1 minuto em velocidade baixa. Utilizar velocidade média apenas quando o material se encontrar suficientemente umedecido a ponto de não haver liberação de partículas sólidas pela agitação;
- e) A cada interrupção da agitação utilizar a espátula para retirar o material das paredes do misturador e observar o estado do material sólido;
- f) Quando houver a formação de uma pasta homogênea brilhante, conforme FIG. 9.6, finalizar o teste;
- g) Registrar a massa de água adicionada.

Obs.: Para determinar a compacidade de uma mistura, pesar dois ou mais materiais de forma que a massa total seja 350 g.



FIG. 9.6 Ponto final do Procedimento de Demanda d'água

Para determinar o valor da compactidade utiliza-se a EQ. 9.1.

$$C = \frac{V_s}{V_T} = \frac{m_s / \rho_s}{m_a + m_s / \rho_s} \quad \text{EQ. 9.1}$$

Onde:

V_s = volume de sólido,

V_T = volume total,

ρ_s = massa específica do sólido (g/cm^3),

m_s = massa do sólido (g),

m_a = massa de água(g).

9.2.4 PREPARO DE PASTA DE CIMENTO

O procedimento para o preparo de pastas de cimento para poços de petróleo é documentado na Norma ISO 10.426-2, 2003 e no Manual PROCELAB, 2005.

9.2.4.1 PROCEDIMENTO TRADICIONAL

O procedimento para o preparo de pastas de cimento para poços de petróleo é documentado na Norma API RP10B, 1997, ISO 10.426-2, 2003 e no Manual interno PETROBRAS - PROCELAB, 2005.

Para o preparo de pasta é utilizado o Misturador Waring Blendor, com controlador de velocidade e tempo de mistura da marca Chandler (FIG. 9.7).



FIG. 9.7 Misturador de Pasta de Cimento.

A quantidade de cada material é calculada para gerar uma pasta de 600 mL de volume. Os aditivos são adicionados à água no copo do misturador. Após a completa dispersão dos aditivos, o material sólido, constituído por cimento ou por uma mistura de cimento com outros materiais sólidos, é adicionado à denominada água de mistura (água e aditivos) sob rotação de $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$ em 15 s. Terminada a adição do material sólido, muda-se a velocidade para $12.000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$, que é mantida por mais 35 s.

O procedimento padrão de mistura indica que a energia de mistura deve ser equivalente a $5,9 \text{ kJ/kg}$ de pasta, o que equivale à mistura a 4000 rpm por 15s e a 12000 rpm por 35s.

9.2.4.2 PREPARO DE PASTA DE CONTENDO MICROESFERA

As microesferas podem sofrer quebra pela pressão, que é um dado fornecido pelo fabricante, no entanto, observa-se também uma quebra devido ao cisalhamento. Por este motivo, mistura-se a pasta de cimento que contém microesfera em menores rotações por maior tempo, de modo a se obter energia de mistura equivalente ao procedimento padrão descrito na Norma ISO 10.426-2, 2003 e no Manual Petrobras PROCELAB, 2005. No documento ISO 10.426-3, 2003, item 5.2, é prevista a utilização de alterações nos procedimentos de preparo de pastas que utilizam microesferas, conforme descrito a seguir:

5.2 Preparation of speciality cement slurries

Cementing operations in deepwater environments may require the use of speciality cements, including foamed cement or microsphere-containing cement formulations. The preparation and testing of these speciality cement formulations should be undertaken using the best available methods or methods mutually agreed upon by the service provider and the end user.

Vorkinn e Sanders apresentam a forma de cálculo para a determinação de energia de mistura em função da rotação e do tempo de mistura em cada rotação, apresentada pela EQ. 9.2.

$$\frac{E}{M} = \frac{k}{V} \times \sum [(2\pi \times rpm/60)^2 \times t] \quad \text{EQ. 9.2}$$

Onde:

E = Energia de mistura (kJ)

M = Massa da pasta (kg)

K = Constante determinada experimentalmente = $6,1 \times 10^{-8}$

V = Volume da pasta (L), no caso 0,6L

t = Tempo de mistura (s)

A energia de mistura obtida conforme procedimento padrão, ou seja, mistura da pasta a 4000 rpm por 15s e a 12000 rpm por 35s, equivale a 5,9 kJ/kg de pasta.

Após diferentes procedimentos de mistura de pastas com microesfera, optou-se por utilizar o seguinte procedimento:

- a) Mistura dos constituintes sólidos em saco de plástico;

- b) Adição dos sólidos pré-misturados à água de mistura durante o tempo necessário a 4000 rpm, o que em geral é feita entre 30 segundos e 1 minuto.
- c) Agitação da pasta a 4000 rpm por 5 minutos.

9.2.5 HOMOGENEIZAÇÃO DA PASTA

Após o preparo da pasta e antes de alguns ensaios, tais como o de reologia e de estabilidade, deve-se realizar a homogeneização da pasta de cimento.

O procedimento de homogeneização é realizado no consistômetro atmosférico (FIG. 9.8), que consiste de um recipiente com um banho de água no qual são alojadas duas células cilíndricas, que devem girar a 150 ± 15 rpm. Cada célula apresenta internamente uma palheta estacionária imersa na pasta de cimento. Esta palheta transmite o torque imposto pela pasta a uma mola acoplada a um dial, que indica a consistência da pasta. O equipamento é dotado de um elemento aquecedor que possibilita elevar e controlar a temperatura do banho, a partir da ambiente, até $82\text{ }^{\circ}\text{C}$ [PROCELAB, 2005]. O consistômetro atmosférico utilizado foi o modelo 1200 da marca Chandler.

A homogeneização das pastas de cimento foi realizada a 27°C .

O procedimento consiste em verter a pasta recém preparada para a célula e condicioná-la por 20 minutos. Após esse período a palheta é retirada da célula e agitada por mais 5 segundos com o auxílio de uma espátula.



FIG. 9.8 Consistômetro Atmosférico.

9.2.6 RESISTÊNCIA À PRESSÃO DE MICROESFERAS

A avaliação da resistência da microesfera à pressão é realizada por meio de medidas de massa específica de uma pasta de cimento com grande concentração de microesfera. A primeira medida é realizada logo após o preparo da pasta e a segunda medida é realizada após a aplicação de pressão. Devido à baixa massa específica da microesfera oca, um aumento da massa específica da pasta após a aplicação de pressão é um indicativo da quebra da microesfera.

O procedimento utilizado para determinação de resistência à pressão de microesferas é descrito a seguir:

- a) Preparo da pasta de cimento, conforme item 9.2.4.2, com percentual de microesfera em torno de 40% na mistura, percentual de água em relação à massa de cimento em torno de 50%, dispersante e retardador, em concentração suficiente para se obter uma pasta dispersa e para manter a pasta fluida durante todo o ensaio, respectivamente;
- b) Determinação da massa específica da pasta;
- c) Aplicação da pressão na pasta no consistômetro de alta temperatura alta pressão por 30 minutos;
- d) Determinação da massa específica da pasta após aplicação da pressão.

Os equipamentos necessários para essa determinação são:

- a) Misturador de Pasta (FIG. 9.7);
- b) Balança de Lama Pressurizada (FIG. 9.10);
- c) Consistômetro Pressurizado de alta temperatura, alta pressão (FIG. 9.10).



FIG. 9.9 Balança de Lama Pressurizada.



FIG. 9.10 Consistômetro Alta Temperatura Alta Pressão,

9.2.7 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS REOLÓGICOS

O equipamento normalmente utilizado para determinação de propriedades reológicas de pastas de cimento consiste de um viscosímetro rotacional, conforme mostra a FIG. 9.11.

Atualmente os viscosímetros rotacionais são os mais utilizados para determinação de propriedades reológicas de pastas de cimento, sendo os coaxiais cilíndricos e os de cone-placa os mais comuns. Como as pastas de cimento são sistemas dispersos, os viscosímetros coaxiais são preferidos em relação aos do tipo cone-placa, porque dessa forma evita-se fricção entre as partículas e as condições de fluxo são mais próximas aos fluxos viscométricos [LAPASIN, 1983].

A FIG. 9.11 apresenta um desenho esquemático de um viscosímetro cilíndrico rotacional. O fluido, que fica no interior do copo, é cisalhado entre a camisa externa (rotor) e o cilindro interno (“bob”). O rotor gira em várias velocidades e o “bob” transmite o torque, gerado pelo

fluido, à mola à qual o “bob” está conectado. Quando a rotação atinge um estado de equilíbrio, o torque causado pela viscosidade do fluido se equilibra com o torque de rotação causado pela torsão da mola, e essa torsão é proporcional à viscosidade do fluido [HANEHARA, 2007].

Portanto, nesse método mede-se o torque gerado pelo fluido no contato com a haste do viscosímetro em rotação. Quando o torque é aplicado à haste, a mola sofre deflexão, que é indicada no mostrador [RAGO e CINCOTTO, 1999]. O torque medido e a velocidade rotacional são convertidos para tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, respectivamente [NELSON e GUILLOT, 2006].

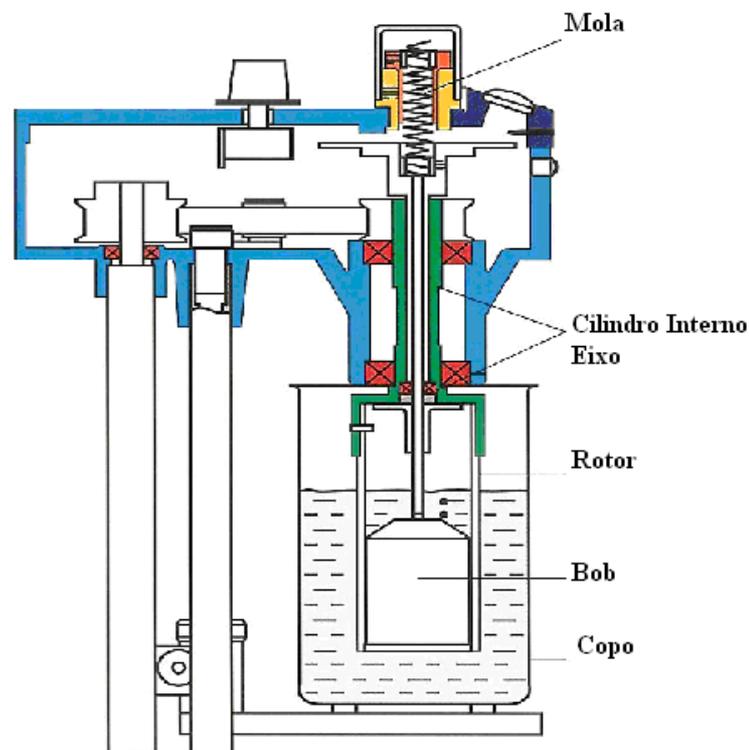


FIG. 9.11 Desenho Esquemático de um Viscosímetro Cilíndrico Coaxial [NELSON e GUILLOT, 2006].

Para a configuração de rotor R1 e “bob” B1, que apresentam raios de 1,8415 cm e 1,7245 cm, respectivamente, e para mola do tipo F1, são utilizadas as EQ. 9-3 e 9-4 para conversão de rotação em rpm para taxa de deformação em s^{-1} e para conversão de torque para tensão de cisalhamento em Pa, respectivamente.

$$\dot{\gamma} = 1,7023\Omega \quad \text{EQ. 9.3}$$

$$\tau = 0,511\theta \quad \text{EQ. 9.4}$$

Onde:

- $\dot{\gamma}$ = taxa de deformação ou cisalhamento (s^{-1});
- Ω = velocidade de rotação do viscosímetro (rpm);
- τ = tensão de cisalhamento (Pa);
- θ = leitura do viscosímetro em graus.

9.2.7.1 PROCEDIMENTO - TAXA ASCENDENTE / DESCENDENTE

O procedimento para a determinação de parâmetros reológicos é documentado nas Normas API RP10B, 1997, ISO 10.426-2, 2003 e no manual PETROBRAS [PROCELAB, 2005].

A pasta de cimento, preparada conforme item 9.2.4 e homogeneizada conforme item 9.2.5, é vertida no copo do viscosímetro. As taxas são aplicadas na seqüência ascendente e mantidas por 10 segundos, quando são registrados os torques, que são transformados em tensões de cisalhamento.

As taxas utilizadas são 5,1; 10,2; 51,1; 102,2; 170,3; 340,7 e 511,0 s^{-1} (3, 6, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm, respectivamente). Após registrar o torque correspondente à taxa de 511,0 s^{-1} aplicam-se as mesmas taxas na seqüência descendente, até 5,1 s^{-1} (3 rpm).

Após a realização das leituras dos torques em função das taxas aplicadas, agita-se a pasta por um minuto a 511,0 s^{-1} (300 rpm) e procede-se a leitura dos géis. O denominado gel inicial corresponde à tensão de cisalhamento máxima sob taxa de 5,1 s^{-1} obtida após 10 segundos da pasta em repouso. Após a determinação do gel inicial, a pasta é deixada em repouso por 10 minutos. Após este tempo novamente se aplica a taxa de 5,1 s^{-1} e a tensão correspondente ao torque registrado nessa taxa corresponde ao gel final.

Foi utilizado o viscosímetro coaxial 35-A da marca FANN (FIG. 9.12).



FIG. 9.12 Viscosímetro Coaxial.

9.2.7.2 PROCEDIMENTO - TAXA DESCENDENTE

O procedimento anteriormente adotado para a determinação de propriedades reológicas é descrito na primeira edição do manual de Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinado a Cimentação de Poços Petrolíferos – PROCELAB, 1990. Este procedimento difere do atual na seqüência e no tempo das taxas aplicadas.

Neste procedimento as taxas são aplicadas apenas na seqüência descendente e o período em cada taxa é de 20 segundos, com exceção da taxa mais alta ($511,0 \text{ s}^{-1}$) que é mantida por um minuto.

Após submeter a pasta de cimento à taxa de $511,0 \text{ s}^{-1}$ (300 rpm) por um minuto, deve-se registrar o torque correspondente a esta taxa. Em seguida a taxa é reduzida para as taxas subseqüentes de 340,7; 170,3; 102,2; 51,1; 10,2; e $5,1 \text{ s}^{-1}$ (200, 100, 60, 30, 6 e 3 rpm, respectivamente). As leituras de torque são realizadas após 20 segundos em cada taxa.

Os valores de gel inicial e final são determinados da mesma maneira do procedimento anterior (item 9.2.7.1)

9.2.7.3 HISTERESE

Para avaliar a histerese na reologia de pastas de cimento adotou-se o seguinte procedimento não normalizado: foi aplicada taxa de cisalhamento de $340,7 \text{ s}^{-1}$ (300 rpm) por um minuto, em seguida foram aplicadas taxas na seqüência ascendente a partir de $5,1 \text{ s}^{-1}$ (3 rpm). Cada taxa foi mantida por 60 segundos e o torque foi registrado a cada 10 segundos. Após ter sido atingida a taxa de $340,7 \text{ s}^{-1}$, que foi mantida por 60 segundos, foram aplicadas taxas na seqüência descendente, até atingir novamente a taxa de $5,1 \text{ s}^{-1}$.

As taxas aplicadas foram 5,1; 10,2; 51,1; 102,2; 170,3; 340,7 e $511,0 \text{ s}^{-1}$ (3, 6, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm, respectivamente).

9.2.8 DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O procedimento é normalizado pelo API [API RP10B, 1997] e pela ISO [ISO 10.426-2, 2003] e também descrito no manual PETROBRAS [PROCELAB, 2005].

A pasta de cimento é preparada conforme item 9.2.4.2. A resistência à compressão é determinada após o processo de cura de pastas de cimento por um tempo desejado a uma determinada temperatura e pressão. No presente trabalho as pastas foram curadas por 1 e por 7 dias, em duas temperaturas, 27 e 76°C , sob pressão atmosférica.

A temperatura de 76°C corresponde a um poço vertical de 2440 m com gradiente geotérmico de 2°C por 100 m de profundidade, conforme dados tabelados no padrão API RP 10B, 1997.

A resistência à compressão pode ser determinada pelo método destrutivo e pelo método não destrutivo por ultra-som.

9.2.8.1 MÉTODO DESTRUTIVO

No método destrutivo, a pasta de cimento recém preparada é vertida em moldes cilíndricos de aresta de 5,08 cm. Os moldes são colocados em banho atmosférico na temperatura de cura. Aproximadamente 45 minutos antes do término do período de cura, os moldes são retirados do banho, os corpos de prova são desmoldados e colocados em um banho de água a 27°C até o momento da ruptura.

Os corpos de prova são medidos e rompidos por meio de uma prensa aplicando-se as seguintes cargas: 71,7kN \pm 7,2 kN (4.000 psi \pm 400 psi) por minuto para corpos de prova de resistência superior a 3,5 MPa (500 psi) e 17,9kN \pm 1,8 kN (1.000 psi \pm 100 psi) por minuto para corpos de prova de resistência inferior ou igual a 3,5 MPa (500 psi).

A resistência à compressão é obtida pela razão entre a carga de ruptura e a menor área da face do corpo de prova em contato com os pratos da prensa. A resistência à compressão da formulação analisada é a média de pelos menos três corpos de prova, o erro em relação à média deve ser de no máximo 10%, caso contrário o ensaio deve ser repetido.

Foi utilizada a prensa hidráulica 4207 da marca Chandler para a ruptura dos corpos de prova.



FIG. 9.13 Prensa para Determinação de Resistência à Compressão.

9.2.8.2 MÉTODO NÃO DESTRUTIVO POR ULTRA-SOM

A determinação de resistência à compressão por ultra-som tem como princípio a medida do tempo que uma onda ultra-sônica atravessa o cimento, denominado tempo de trânsito. Esse tempo é correlacionado com a resistência à compressão por meio de algoritmos internos do equipamento. O método permite acompanhamento contínuo da resistência à compressão com o tempo.

Para se determinar a resistência à compressão por ultra-som, a pasta é preparada conforme item 9.2.4.2 e vertida para a célula do equipamento. O aparelho deve ser programado com a pressão e com a rampa de aquecimento do ensaio.

O equipamento utilizado foi o Analisador Ultra-Sônico de cimento modelo 4265 da marca Chandler (FIG. 9.14). A temperatura de ensaio foi de 76°C e o tempo de aquecimento de 27°C até a temperatura final foi de 240 minutos. A pressão utilizada foi de 6,9 Mpa (1.000 psi) e não de 20,7 MPa (3000 psi), como seria adequado para o ensaio, devido à quebra apresentada pela microesfera utilizada sob pressão de 20,7 MPa.



FIG. 9.14 Analisador Ultra-Sônico de Cimento.

9.2.9 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE

O ensaio de estabilidade tem como objetivo avaliar a sedimentação da pasta nas condições do poço de petróleo. No ensaio é possível determinar a retração da pasta, além da ocorrência de sedimentação sob temperatura e pressão.

O procedimento para a determinação da estabilidade de pastas de cimento para poços de petróleo é documentado na Norma API RP10B, 1997, ISO 10.426-2, 2003 e no Manual interno PETROBRAS - PROCELAB, 2005.

Para determinar a estabilidade, a pasta de cimento é preparada conforme item 9.2.4.2 e vertida para um molde cilíndrico de 20,3 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro interno, conforme FIG. 10.2.



FIG. 9.15 Molde para Ensaio de Estabilidade.

O tubo cilíndrico é então posicionado no banho atmosférico na temperatura de ensaio. Pode ser realizada também a cura sob pressão e temperatura na câmara de cura, no entanto, no presente trabalho a cura foi realizada sob pressão atmosférica.

Após 24 horas de cura, a tampa superior deve ser retirada e deve ser medido o rebaixamento, caso haja, por meio de adição de água até completar o volume total do cilindro. O volume de água é medido e transformado em altura de rebaixamento. O corpo de prova é retirado do tubo cilíndrico e é imerso em água. Em seguida, o corpo de prova é cortado em quatro partes. A diferença de massa específica entre o topo e a base indica a ocorrência ou não de sedimentação da pasta, ou seja, indica a estabilidade da pasta.

São consideradas estáveis as pastas que apresentam retração (redução de altura) menor do que 5 mm e diferença entre o topo e a base de no máximo $0,06 \text{ g/cm}^3$ (0,5 lb/gal).

9.2.10 DETERMINAÇÃO DE RESISTÊNCIA AO ATAQUE ÁCIDO

Este ensaio tem como objetivo quantificar a resistência ao ácido de pastas de cimento curadas. O método utilizado é descrito por MIRANDA e SILVA, 1997 e também pelo Manual PETROBRAS [PROCELAB, 2005].

No ensaio são utilizados corpos de prova curados por 7 dias em moldes cilíndricos, como os utilizados para determinação de resistência à compressão (item 9.2.8.1). Terminado o período de cura, os corpos de prova são desmoldados, pesados (massa inicial) e imersos em um béquer contendo 3 litros de solução ácida na temperatura de 65°C. No presente trabalho foi utilizada a mistura HCl 12% e HF 3%.

O corpo de prova permanece imerso na solução ácida por 40 minutos, quando então é retirado do béquer e novamente pesado até que se obtenham valores constantes (massa final). O resultado é expresso em termos de perda de massa após a exposição do corpo de prova ao ácido em relação a sua massa inicial, conforme EQ. 9.5.

O resultado de perda de massa de uma formulação de pasta de cimento é obtido pela média de pelo menos dois ensaios. O erro em relação à média deve ser menor ou igual a 10%.

$$\text{Perda de massa (\%)} = ((\text{Massa Inicial} - \text{Massa Final}) / \text{Massa Inicial}) \times 100 \quad \text{EQ. 9.5}$$

9.2.11 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) por elétrons retro espalhados por meio do equipamento MEV modelo JSM-6460LV, marca JEOL (FIG. 9.16).

Os materiais puros (cimento, sílica ativa e microesfera) não foram metalizados e foram analisados aplicando-se baixo vácuo (50 Pa).

As amostras de pasta de cimento curadas, previamente secas e isentas de fluidos, foram fragmentadas em pedaços de 1 cm³, aproximadamente, de modo a fornecer uma superfície

fresca para ser observada ao Microscópio Eletrônico de Varredura. As amostras foram montadas sobre suportes cilíndricos de latão de 12 mm de altura por 10 mm de diâmetro, utilizando cola condutora à base de grafite. Para torná-las condutoras, as amostras foram recobertas por delgada película (cerca de 150 Å de espessura) da liga ouro-paládio, através do metalizador, tipo sputtering, EMITECH K575X.

As amostras foram observadas ao MEV por meio por elétrons secundários, com distância de trabalho variando entre 12 e 16 mm, e voltagem de 20 kV.



FIG. 9.16 Microscópio Eletrônico de Varredura.

9.2.12 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMÉTRICA

A termogravimetria é uma técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. A amostra pode ser aquecida, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura constante (modo isotérmico). O resultado da análise, em geral, é mostrado sob forma de um gráfico cuja abscissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. Ao sofrer degradação, o material perde massa sob a forma de produtos voláteis e o sensor vai registrando essa perda de massa.

As análises foram realizadas para a quantificação do hidróxido de cálcio de pastas curadas. Foram utilizadas as seguintes condições de ensaio:

Equipamento SDTQ600, TA Instruments

Cápsula de platina

Aquecimento Temperatura ambiente - 1000 °C, taxa 20 °C/min

Atmosfera inerte N₂ - 100 mL/min

9.2.13 POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

Esse método consiste na intrusão de mercúrio nos poros da amostra por meio de pressão. Esta técnica se baseia na consideração que um líquido que apresenta elevada tensão superficial (ângulo de contato maior do que 90°) em relação a um sólido poroso, somente penetra no material sob pressão. Os incrementos de pressão são relacionados aos volumes de mercúrio que penetram a amostra, sendo esses dados os que geram os cálculos para a determinação de tamanho de poros [DIAMOND, 2000].

A determinação da porosidade total e da distribuição de tamanho de poros pela técnica da intrusão de mercúrio apresenta limitações. O modelo usual, denominado modelo de Washburn, considera que os poros são cilíndricos e que são igualmente e inteiramente acessíveis à superfície externa da amostra, e, portanto ao mercúrio [DIAMOND, 2000].

A tensão superficial do mercúrio é de 0,485 N/m e o ângulo de contato com pastas de cimento considerado no ensaio é 130°.

A equação de Washburn (EQ. 9.6) mostra a correlação entre a pressão de injeção de mercúrio e o diâmetro de poro.

$$d = -4g \cos \theta / P \quad \text{EQ. 9.6}$$

Onde,

d = diâmetro do poro cilíndrico;

g = tensão superficial do mercúrio;

θ = ângulo de contato entre o mercúrio e o sólido;

P = pressão aplicada.

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio foram realizados na ABCP (Associação Brasileira de Cimento Portland). Foi utilizado o porosímetro AUTOPORE II-9215 da Micrometrics Instruments Corporation,

No procedimento de análise, as amostras são colocadas em estufa a 105°C até obtenção de massa constante. Após resfriamento à temperatura ambiente, as amostras são colocadas no porta-amostra do equipamento. Em seguida o conjunto é submetido a condições de baixa pressão para preencher o porta-amostra com mercúrio. A etapa seguinte consiste no aumento contínuo de pressão até atingir aproximadamente 400 MPa (60.000 psi) para forçar a intrusão do mercúrio nos poros abertos. A capacidade teórica de intrusão alcança os poros de diâmetro superiores a 25Å (0,0025µm).

O princípio da metodologia consiste em medir o volume de intrusão de mercúrio por grama de amostra (mL/g), característico de cada pressão aplicada, possibilitando expressar esse volume em função do diâmetro dos poros, de acordo com a EQ. 9.6.

9.2.14 PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA OTIMIZAÇÃO DE COMPACIDADE DE PARTÍCULAS

Neste item são apresentadas as linhas gerais do simulador computacional que foi utilizado para determinar a compacidade de misturas secas (cimento e outros materiais sólidos) no presente trabalho. Esse simulador tem como base o Método de Empacotamento Compressível de de Larrard e foi desenvolvido pela UFRJ durante um projeto em conjunto com a PETROBRAS.

O simulador é composto pelas seguintes etapas: entrada de dados dos materiais, simulação de misturas, emissão de relatório e saída de resultados de compacidade por meio gráfico, conforme mostra a FIG. 9.17.

Simulador do CPM (*Compressive Packing Model*)

Modelagem da compacidade de misturas granulares

Fluxograma da simulação:

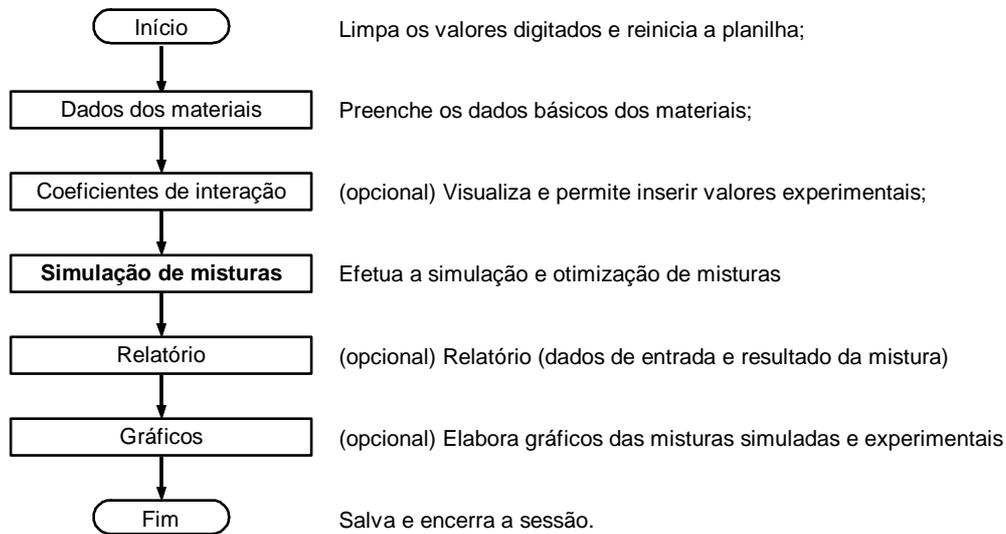


FIG. 9.17 Fluxograma do Simulador Computacional.

A seguir são detalhadas as etapas necessárias para se realizar a simulação computacional para a obtenção da compacidade em função da composição da mistura seca.

9.2.14.1 ENTRADA DE DADOS DOS MATERIAIS

Os dados dos materiais secos relativos à distribuição granulométrica, massa específica e compacidade devem ser alimentados na planilha Entrada de Dados. A distribuição granulométrica deve ser expressa com base nas frações percentuais pertencentes a cada classe de diâmetro.

A compacidade consiste na razão entre o volume de sólidos e o volume total da amostra, podendo variar de 0 a 1. Este parâmetro pode ser obtido por vários métodos, sendo que cada método está associado a um índice de compactação (K). No presente trabalho foi utilizado o ensaio de demanda d'água, descrito no item 9.2.3. O índice de compactação (K) associado a este ensaio é igual a 6,7.

A TAB. 9.2 apresenta um exemplo de banco de dados contendo a distribuição granulométrica, massa específica e compacidade dos seguintes materiais: cimento Portland classe G, microesferas G200, G3500 e HGS 6.000.

TAB. 9.2 Planilha ENTRADA DE DADOS – Distribuição Granulométrica, Massa Específica e Compacidade.

Diâmetros			Materiais			
Mínimo	Máximo	Médio	cimento G	G3500	HGS 6000	G200
0,03150	0,04	0,04	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,04000	0,05	0,04	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,05000	0,06	0,06	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,06300	0,08	0,07	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,08000	0,10	0,09	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,10000	0,13	0,11	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,12500	0,16	0,14	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,16000	0,20	0,18	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
0,20000	0,25	0,22	0,12%	0,00%	0,00%	0,00%
0,25000	0,32	0,28	0,14%	0,00%	0,00%	0,00%
0,31500	0,40	0,35	0,14%	0,00%	0,00%	0,00%
0,40000	0,50	0,45	0,33%	0,00%	0,00%	0,00%
0,50000	0,63	0,56	1,05%	0,00%	0,00%	0,02%
0,63000	0,80	0,71	2,11%	0,00%	0,00%	0,12%
0,80000	1,00	0,89	1,89%	0,00%	0,00%	0,31%
1,00000	1,25	1,12	1,22%	0,00%	0,00%	0,73%
1,25000	1,60	1,41	0,70%	0,00%	0,00%	1,88%
1,60000	2,00	1,79	0,64%	0,00%	0,00%	4,06%
2,00000	2,50	2,24	1,14%	0,00%	0,00%	6,85%
2,50000	3,15	2,81	2,01%	0,00%	0,07%	10,63%
3,15000	4,00	3,55	3,09%	0,04%	0,33%	14,26%
4,00000	5,00	4,47	4,09%	0,08%	0,09%	15,58%
5,00000	6,30	5,61	4,91%	0,14%	0,14%	15,07%
6,30000	8,00	7,10	5,79%	0,20%	0,38%	13,14%
8,00000	10,00	8,94	6,19%	0,26%	0,79%	9,03%
10,00000	12,50	11,18	6,55%	0,35%	1,32%	4,91%
12,50000	16,00	14,14	7,86%	0,52%	2,28%	2,12%
16,00000	20,00	17,89	9,18%	0,76%	3,59%	0,50%
20,00000	25,00	22,36	9,73%	1,03%	5,21%	0,19%
25,00000	31,50	28,06	9,74%	1,55%	8,00%	0,35%
31,50000	40,00	35,50	8,29%	2,52%	12,22%	0,26%
40,00000	50,00	44,72	5,54%	4,07%	16,34%	0,00%
50,00000	63,00	56,12	3,34%	6,38%	18,19%	0,00%
63,00000	80,00	70,99	2,18%	9,97%	16,38%	0,00%
80,00000	100,00	89,44	1,39%	13,47%	9,93%	0,00%
100,00000	125,00	111,80	0,62%	15,34%	3,66%	0,00%
125,00000	160,00	141,42	0,00%	15,71%	0,13%	0,00%
160,00000	200,00	178,89	0,00%	12,43%	0,06%	0,00%
200,00000	250,00	223,61	0,00%	7,85%	0,00%	0,00%
250,00000	315,00	280,62	0,00%	4,61%	0,15%	0,00%
315,00000	400,00	354,96	0,00%	2,20%	0,48%	0,00%
400,00000	500,00	447,21	0,00%	0,50%	0,27%	0,00%

Diâmetros			Materiais			
Mínimo	Máximo	Médio	cimento G	G3500	HGS 6000	G200
500,00000	630,00	561,25	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
630,00000	800,00	709,93	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
800,00000	1000,00	894,43	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
1000,00000	1250,00	1118,03	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
1250,00000	1600,00	1414,21	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
1600,00000	2000,00	1788,85	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
2000,00000	2500,00	2236,07	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
			0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Total			100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
Massa específica			3,15	0,70	0,46	2,50
Compacidade			0,5900	0,6400	0,6600	0,5908
Índice de compactação			6,7	6,7	6,7	6,70

9.2.14.2 SIMULAÇÃO DE MISTURAS

Com base nas equações do Modelo de Empacotamento Compressível (MEC) descritas no item 6.2, o programa calcula a compacidade em função das características dos materiais.

Na planilha Simulação de Misturas é calculada a formulação (materiais e concentração) que apresenta a maior compacidade. É apresentado um exemplo da planilha de Simulação de Misturas (FIG. 9.18) obtida a partir da Entrada de Dados descrita na TAB. 9.2 . Na planilha de Simulação de Misturas é fornecida a formulação que apresenta a maior compacidade.

Essa planilha permite que sejam fixados limites mínimos e máximos para cada material, sempre que o percentual de cimento apresentado nessa planilha for zero, deve-se limitar um valor mínimo para este material. É realizada então nova formulação em que os valores de limite mínimo e/ou máximo são considerados.

A FIG. 9.19 mostra a nova simulação realizada após ter sido selecionado um limite mínimo para o cimento.

Simulação de misturas
 Dadas as proporções em **massa**, a compactidade é calculada.
 Ou pode-se clicar "Otimizar" para obter a compactidade máxima.
 Pressione **OK** para voltar ao fluxograma principal

Índice de compactação	6,70	
Compactidade virtual- \emptyset	0,8455	
Compactidade	0,7470	
Convergência:	0,000	(Correto)

Material	Proporção	Proporção (%)	Proporção (vol)	Proporção (vol%)	Limites (massa)	Limites (%)
cimento G	0,000	0,00%	0,00	0,00%		
G3500	1,000	24,11%	1,43	55,39%		
HGS 6000	1,295	31,24%	0,41	15,90%		
G200	1,851	44,65%	0,74	28,72%		

FIG. 9.18 Planilha SIMULAÇÃO DE MISTURAS.

Simulação de misturas
 Dadas as proporções em **massa**, a compactidade é calculada.
 Ou pode-se clicar "Otimizar" para obter a compactidade máxima.
 Pressione **OK** para voltar ao fluxograma principal

Índice de compactação	6,70	
Compactidade virtual γ	0,8280	
Compactidade	0,7233	<input type="button" value="Otimizar"/>
Convergência:	0,000	(Correto)

Material	Proporção	Proporção (%)	Proporção (vol)	Proporção (vol%)	Limites (massa)	Limites (%)
cimento G	0,983	40,00%	0,33	20,38%		40,0%
G3500	0,697	28,34%	1,00	60,65%		
HGS 6000	0,000	0,00%	0,00	0,00%		
G200	0,778	31,66%	0,31	18,97%		

FIG. 9.19 Planilha SIMULAÇÃO DE MISTURAS após Especificação de um Teor Mínimo de Cimento.

9.2.14.3 RELATÓRIO

É possível gerar um relatório com dados de granulometria, massa específica e compactidade de cada material e a formulação otimizada de acordo com a obtida na planilha Simulação de Misturas (FIG. 9.20).

Relatório de Simulação de Mistura

Propriedades da Mistura

Compacidade:	0,7233
Índ. compactação:	6,7

Componentes:	cimento G	G3500	HGS 6000	G200
Proporções				
Massa	0,98	0,70		0,78
% Massa	40,00%	28,34%		31,66%
Volume	0,33	1,00		0,31
% Volume	20,38%	60,65%		18,97%

Propriedades dos materiais

Massa específica	2,940	0,700	3,160	2,500
Compacidade	0,590	0,640	0,660	0,591
Índ. Compactação	6,700	6,700	6,700	6,700

Granulometria

Diâmetro \ %

0,04				
0,04				
0,06				
0,07				
0,09				
0,11				
0,14				
0,18				
0,22	0,12%			
0,28	0,14%			
0,35	0,14%			
0,45	0,33%			
0,56	1,05%			0,02%
0,71	2,11%			0,12%
0,89	1,89%			0,31%
1,12	1,22%			0,73%
1,41	0,70%	0,00%		1,88%
1,79	0,64%	0,00%		4,06%
2,24	1,14%	0,00%		6,85%
2,81	2,01%	0,00%	0,07%	10,63%
3,55	3,09%	0,04%	0,33%	14,26%
4,47	4,09%	0,08%	0,09%	15,58%
5,61	4,91%	0,14%	0,14%	15,07%
7,10	5,79%	0,20%	0,38%	13,14%
8,94	6,19%	0,26%	0,79%	9,03%
11,18	6,55%	0,35%	1,32%	4,91%
14,14	7,86%	0,52%	2,28%	2,12%
17,89	9,18%	0,76%	3,59%	0,50%
22,36	9,73%	1,03%	5,21%	0,19%
28,06	9,74%	1,55%	8,00%	0,35%
35,50	8,29%	2,52%	12,22%	0,26%
44,72	5,54%	4,07%	16,34%	0,00%
56,12	3,34%	6,38%	18,19%	0,00%
70,99	2,18%	9,97%	16,38%	
89,44	1,39%	13,47%	9,93%	
111,80	0,62%	15,34%	3,66%	
141,42		15,71%	0,13%	
178,89		12,43%	0,06%	
223,61		7,85%	0,00%	
280,62		4,61%	0,15%	
354,96		2,20%	0,48%	
447,21		0,50%	0,27%	
561,25				
709,93				
894,43				
1118,03				
1414,21				
1788,85				
2236,07				

FIG. 9.20 Exemplo de RELATÓRIO.

9.2.14.4 GRÁFICOS

Para visualizar como a compacidade varia em função da composição da mistura, são traçados gráficos de misturas binárias e/ou ternárias. Na planilha denominada **Gráficos** são selecionados os materiais que serão avaliados.

São apresentados exemplos de saída de resultados de compacidade da mistura em função da concentração dos materiais. A FIG. 9.21 apresenta a compacidade da mistura binária composta por cimento Portland classe G e microesfera G3500 e a FIG. 9.22 apresenta a compacidade da mistura ternária composta por cimento Portland classe G, microesfera G3500 e HGS 6000. Os resultados gerados pelo programa são expressos em forma de tabela e em forma gráfica.

A partir dos gráficos são determinadas as formulações de mistura seca que proporcionam os maiores valores de compacidade.

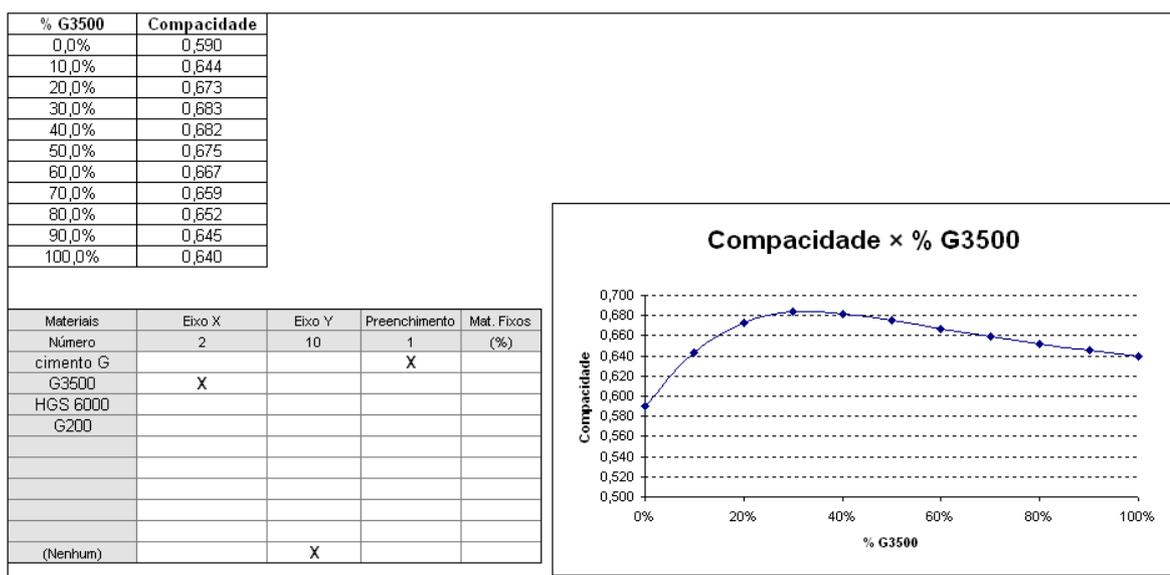


FIG. 9.21 Exemplo de Tabela e Gráfico para Compacidade de Mistura Binária.

Compacidade x % cim 1076 & % G3500

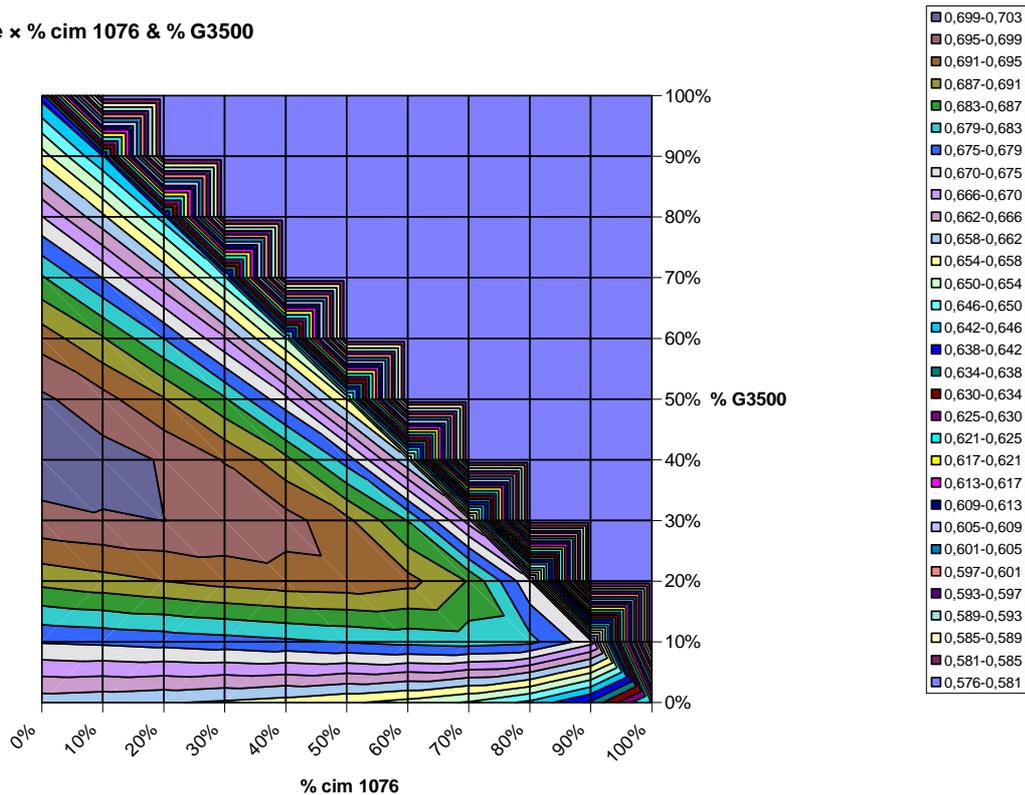


FIG. 9.22 Exemplo de Gráfico de Compacidade de Mistura Ternária contendo Cimento Portland Classe G, Microesfera G3500 e HGS 6000.

Na interpretação do Gráfico de compacidade em função da composição da mistura ternária (FIG. 9.22), deve-se considerar que a mistura total é composta pelos dois materiais mostrados nos eixos X e Y do Gráfico, no caso do exemplo, cimento e microesfera G3500, além do terceiro material que foi selecionado, no caso HGS 6000. A concentração do terceiro material é determinada pela diferença entre 100% e a soma das concentrações dos dois materiais mostrados no gráfico.

No caso exemplificado na FIG. 9.22, para 40% de cimento, 30% de G3500, há 30% de HGS 6000, o que proporciona uma compacidade entre 0,695 e 0,699.

O gráfico ternário que se obtém no simulador computacional é na verdade uma projeção de um gráfico de superfície, onde o eixo z corresponde à compacidade da mistura, conforme mostrado na FIG. 9.23.

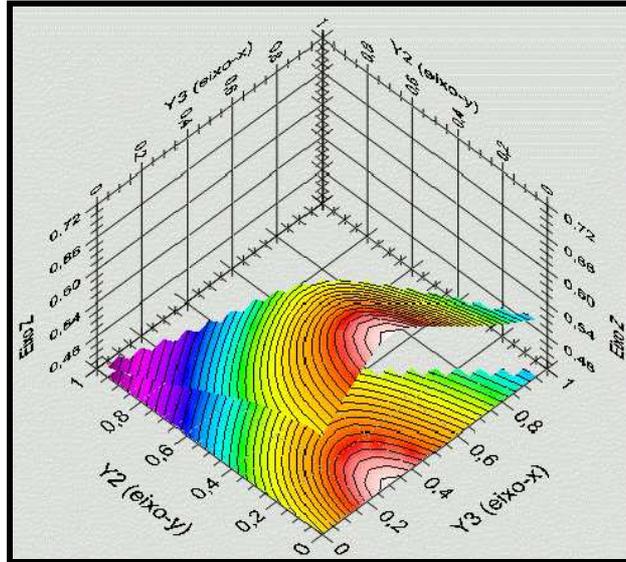


FIG. 9.23 Exemplo de Gráfico de superfície de mistura ternária e sua projeção em um plano XY.

10 RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

10.1.1 CIMENTO

Foram utilizados dois tipos de cimento:

- Cimento Portland classe G;
- Cimento Portland Especial.

A análise química, determinada por fluorescência de raios X, foi fornecida pelas respectivas fábricas. As Tabelas 10-1 e 10-2 apresentam as características químicas e físicas das amostras de cimento Portland classe G e especial frente aos requisitos da Norma NBR 9831, respectivamente.

TAB. 10.1 Caracterização Química das Amostras do Cimento Portland Classe G e Especial frente aos Requisitos da Norma NBR 9831, 2006.

Requisitos Químicos	Cimento Portland Classe G		Cimento Portland Classe Especial	
	Requisitos Norma NBR 9831 (%)	Amostra (%)	Requisitos Norma NBR 9831 (%)	Amostra (%)
Perda ao Fogo (%)	≤ 3,00	0,89	≤ 2,00	nd
MgO (%)	≤ 6,00	2,31	≤ 6,00	3,01
SO ₃ (%)	≤ 3,00	2,32	≤ 3,00	2,77
Resíduo Insolúvel (%)	≤ 0,75	0,13	≤ 0,75	nd
CaO Livre (%)	≤ 2,00	nd	≤ 1,60	nd
Conteúdo Alcalino Total (Na ₂ O equivalente) - %	≤ 0,75	0,47	≤ 1,00	0,68
C3S (%)	48-65	52,7	50 - 60	55,1
C3A (%)	≤ 3,0	2,0	≤ 7,00	6,7
2C3A+C4AF (%)	≤ 24,00	19,3	≤ 24,00	23,4

TAB. 10.2 Caracterização Física das Amostras do Cimento Portland Classe G e Especial frente aos Requisitos da Norma NBR 9831, 2006.

Requisitos Físicos	Cimento Portland Classe G		Cimento Portland Classe Especial	
	Requisitos Norma NBR 9831 (%)	Amostra (%)	Requisitos Norma NBR 9831 (%)	Amostra (%)
Tempo de espessamento @ 52°C (125°F) - min	90 – 120	111	90 – 120	90
Resistência à Compressão, 8h @ 38 °C - psi / (MPa)	min. 300 / (2,1)	780 / (5,4)	min. 300 / (2,1)	896 / (6,2)
Resistência à Compressão, 8h @ 60 °C - psi / (MPa)	min. 1500 / (10,3)	1917 / (13,2)	min. 1500 / (10,3)	2361 / (16,3)
Água Livre - %	máx. 5,90	3,75	máx. 5,90	5,74
Reologia @ 27°C (80°F)				
Viscosidade Plástica cP / (Pa.s)	máx. 55 / (0,055)	51 / (0,051)	máx. 55 / (0,055)	36 / (0,036)
Limite de Escoamento lbf/100 pé ² / (Pa)	30 – 70 (14,4 – 33,5)	66 / (32)	30 – 70 (14,4 – 33,5)	30 / (14,4)
Gel Inicial lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 25 / (12)	20 / (10)	máx. 25 / (12)	15 / (7,2)
Gel Final lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 35 / (16,8)	21 / (10)	máx. 35 / (16,8)	18 / (8,6)
Reologia @ 52°C (125°F)				
Viscosidade Plástica cP / (Pa.s)	máx. 55 / (0,055)	42 / (0,042)	máx. 55 / (0,055)	24 / (0,024)
Limite de Escoamento lbf/100 pé ² / (Pa)	30 – 80 (14,4 – 38,3)	56 / (27)	30 – 80 (14,4 – 38,3)	31 / (14,9)
Gel Inicial lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 25 / (12)	14 / (7)	máx. 25 / (12)	15 / (7,2)
Gel Final lbf/100 pé ² / (Pa)	máx. 35 / (16,8)	31 / (15)	máx. 35 / (16,8)	31 / (14,9)

A TAB. 10.3 e a FIG. 10.1 apresentam a distribuição granulométrica determinada pelo granulômetro a laser, conforme procedimento descrito no item 9.2.1.1.

TAB. 10.3 Dados de Distribuição Granulométrica de Amostras de Cimento Portland Classe G e Classe Especial.

Diâmetro (µm)			Material (%)	
Mínimo	Máximo	Médio	Cimento G	Cim Especial
0,03	0,04	0,04	0,00%	0,00%
0,04	0,05	0,04	0,00%	0,00%
0,05	0,06	0,06	0,00%	0,00%
0,06	0,08	0,07	0,00%	0,00%
0,08	0,10	0,09	0,00%	0,00%
0,10	0,13	0,11	0,00%	0,00%
0,13	0,16	0,14	0,00%	0,00%
0,16	0,20	0,18	0,00%	0,00%
0,20	0,25	0,22	0,12%	0,00%
0,25	0,32	0,28	0,14%	0,00%
0,32	0,40	0,35	0,14%	0,00%
0,40	0,50	0,45	0,33%	0,00%
0,50	0,63	0,56	1,05%	0,19%
0,63	0,80	0,71	2,11%	0,13%
0,80	1,00	0,89	1,89%	0,11%
1,00	1,25	1,12	1,22%	0,22%
1,25	1,60	1,41	0,70%	0,78%
1,60	2,00	1,79	0,64%	2,03%
2,00	2,50	2,24	1,14%	2,11%
2,50	3,15	2,81	2,01%	2,01%
3,15	4,00	3,55	3,09%	1,97%
4,00	5,00	4,47	4,09%	2,23%
5,00	6,30	5,61	4,91%	2,97%
6,30	8,00	7,10	5,79%	4,24%
8,00	10,00	8,94	6,19%	5,30%
10,00	12,50	11,18	6,56%	6,16%
12,50	16,00	14,14	7,87%	7,63%
16,00	20,00	17,89	9,18%	8,90%
20,00	25,00	22,36	9,73%	9,52%
25,00	31,50	28,06	9,74%	10,42%
31,50	40,00	35,50	8,29%	10,68%
40,00	50,00	44,72	5,54%	9,15%
50,00	63,00	56,12	3,34%	6,52%
63,00	80,00	70,99	2,18%	3,77%
80,00	100,00	89,44	1,39%	1,51%
100,00	125,00	111,80	0,62%	0,40%
125,00	160,00	141,42	0,00%	0,09%
160,00	200,00	178,89	0,00%	0,19%
200,00	250,00	223,61	0,00%	0,36%
250,00	315,00	280,62	0,00%	0,41%
315,00	400,00	354,96	0,00%	0,00%

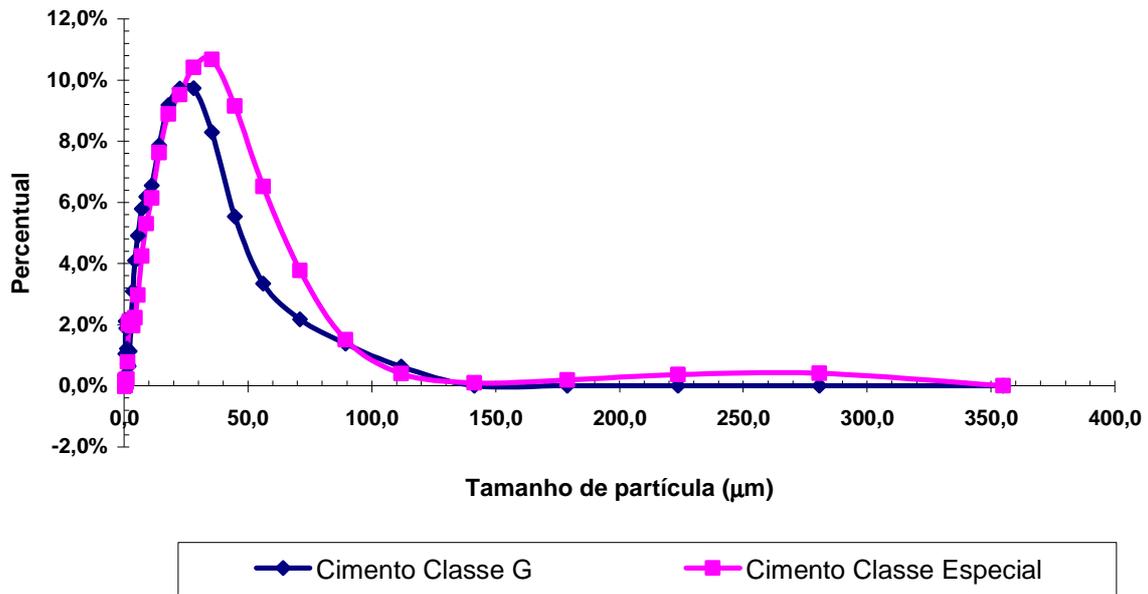


FIG. 10.1 Distribuição de Partículas – Cimento Portland Classe G e Classe Especial.

A TAB. 10.4 apresenta a massa específica, determinada pelo picnômetro a hélio (item 9.2.2) e a compacidade, determinada pelo método de demanda d’água (item 9.2.3) das amostras de cimento Portland classe G e classe especial. utilizadas nos ensaios descritos nos itens 10.4 a 10.7.

TAB. 10.4 Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Portland Classe G e Classe Especial.

Propriedade	Cimento	
	Classe G	Classe Especial
Massa específica	3,22	3,15
Compacidade	0,59	0,62

Outras amostras de cimento com massa específica e compacidade diferentes das apresentadas na TAB. 10.4 foram utilizadas em alguns dos cálculos teóricos de compacidade de misturas secas (item 10.3). Os valores de compacidade e massa específica considerados para os cálculos teóricos são especificados nos itens correspondentes (item 10.3.1 ao 10.3.5).

As Figuras 10-2 e 10-3 mostram micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, conforme procedimento descrito no item 9.2.11, com aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 vezes de uma mesma região das amostras de cimento Portland classe G e especial, respectivamente. Observa-se que há uma grande dispersão em relação ao tamanho de partículas e que a forma das partículas é bastante irregular para as duas classes de cimento.

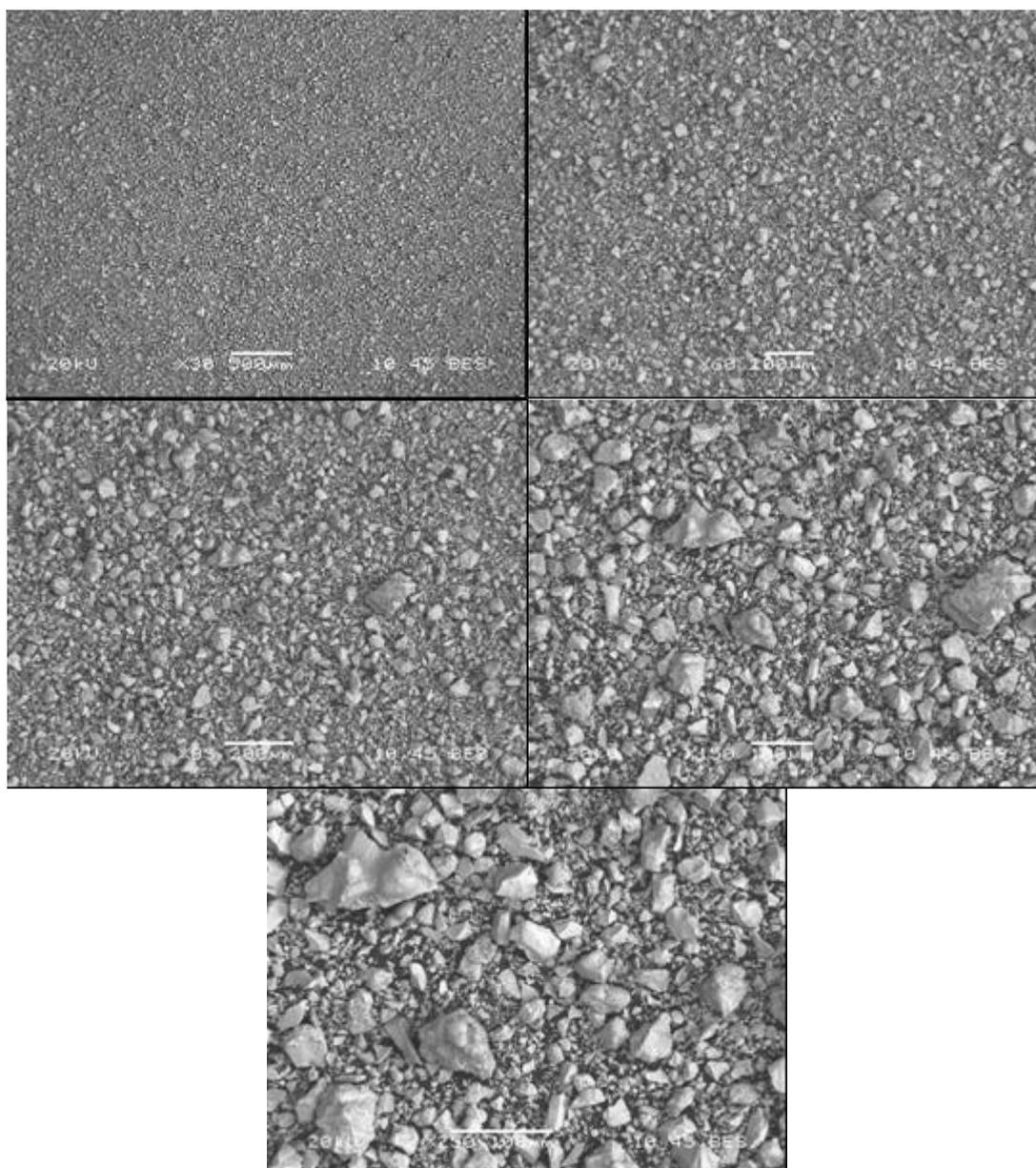


FIG. 10.2 Cimento Portland Classe G - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura Aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 Vezes.

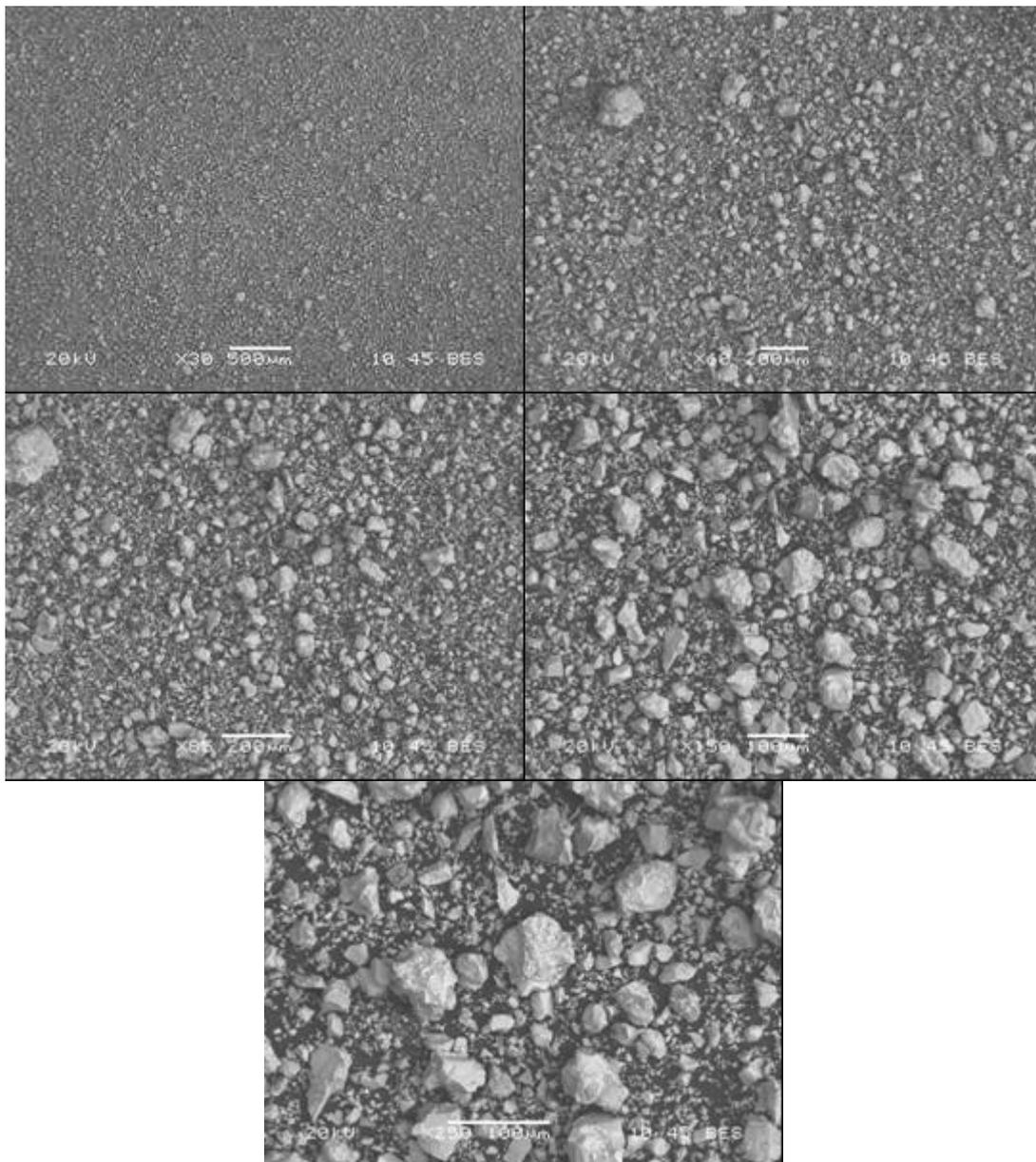


FIG. 10.3 Cimento Portland Especial - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura Aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 Vezes.

10.1.2 MICROESFERA

As microesferas utilizadas consistem de partículas esféricas ocas ou sólidas cujas paredes podem ser constituídas por cerâmica ou por vidro. Como critério de seleção do tipo de

microesfera deve-se considerar não só sua densidade e distribuição granulométrica, mas também a sua resistência à quebra em função da pressão esperada no poço.

As microesferas são classificadas em função do material que as constituem e em função de serem sólidas ou ocas, conforme descrito a seguir:

10.1.2.1 MICROESFERAS OCAS DE VIDRO

Microesferas ocas de vidro são constituídas por uma parede fina composta por borossilicato, que confere ao produto estabilidade química e resistência às altas temperaturas e à água.

A classificação da 3M para esse tipo de microesfera é 3M Scotchlite™ Glass Bubbles. As microesferas SG e Spherichel 60P18 da PQ Corporation são denominadas como Extendspheres™ SG e Spherichel® 60P18 Hollow Glass Spheres, respectivamente.

Foram testadas as seguintes microesferas ocas de vidro: HGS 6000 e 18000 da 3M e SG e Spherichel 60P18 da PQ Corporation.

A TAB. 10.5 apresenta os dados de compactidade e de massa específica de microesferas ocas de vidro.

TAB. 10.5 Dados de Compactidade e Massa Específica de Microesferas Ocas de Vidro.

Propriedade	HGS 6000	HGS 18000	Spherichel 60P18
Massa específica	0,46	0,60	0,60
Compactidade	0,66	0,66	0,65

A FIG. 10.4 apresenta a distribuição granulométrica das microesferas de vidro. A FIG. 10.5 mostra imagens obtidas por microscopia ótica da microesfera HGS 6000.

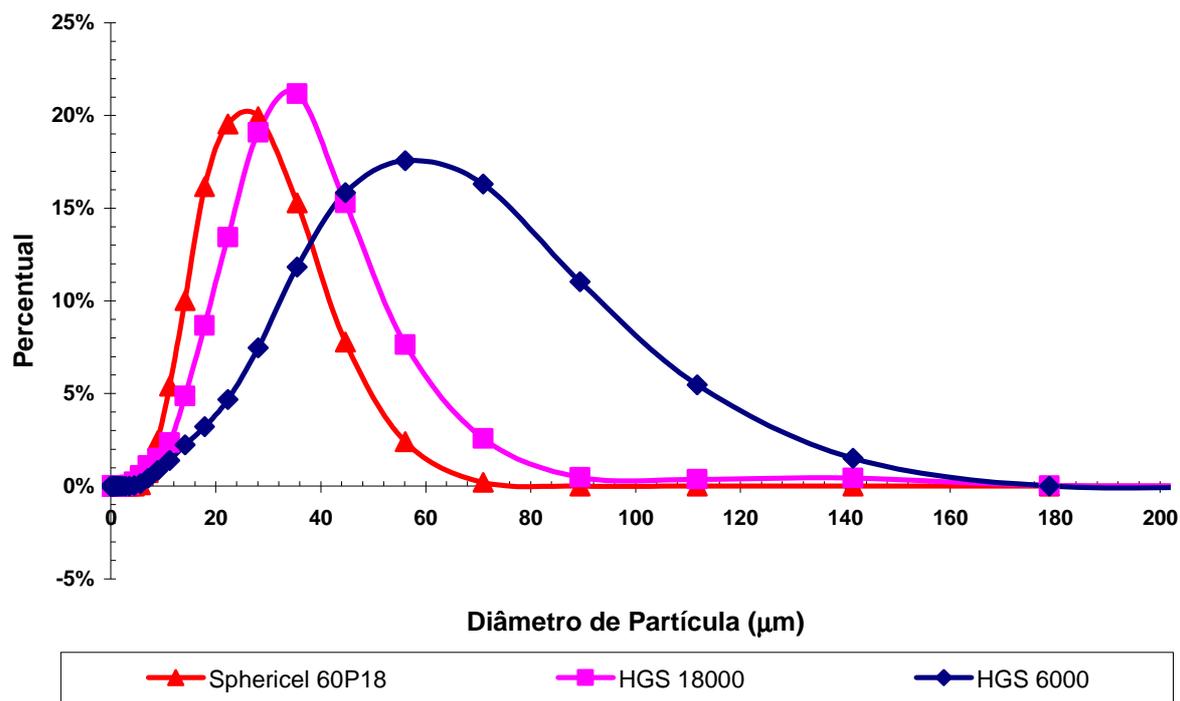


FIG. 10.4 Distribuição Granulométrica de Microesferas de Vidro.

A FIG. 10.4 mostra o maior espalhamento em termos de tamanho de partícula da microesfera HGS 6000. A distribuição granulométrica das microesferas Spherichel 60P18 e HGS 18.000 é próxima, sendo que as microesferas Spherichel 60P18 são um pouco menores.

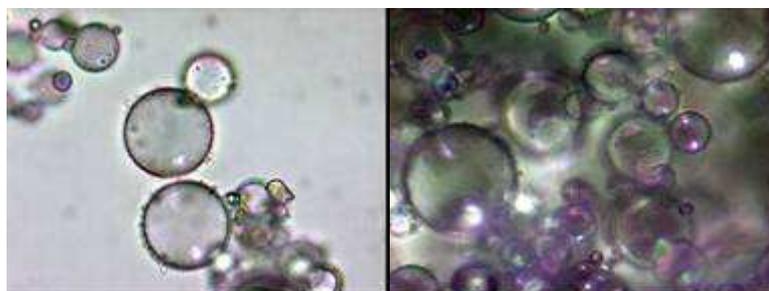


FIG. 10.5 Microscopia óptica de Microesfera Oca de Vidro HGS 6000.

A FIG. 10.5 mostra a forma esférica e os diferentes tamanhos de partícula apresentados pelo produto HGS 6000.

10.1.2.2 MICROESFERAS OCAS CERÂMICAS

São constituídas por cerâmica de sílica-alumina de paredes finas. Apresentam baixa densidade, e, de acordo com o fornecedor, apresentam baixos valores de condutividade térmica e de constante dielétrica.

As microesferas ocas de cerâmica utilizadas no presente trabalho foram a microesfera G3500 e a microesfera SG. Foram avaliadas duas amostras distintas da microesfera SG, denominadas no presente trabalho por SG 1 e SG 2.

A FIG. 10.6 apresenta a distribuição granulométrica das microesferas SG (1 e 2) e G3500. A microesfera G3500 apresenta uma maior variação de tamanho de partícula, e tem um percentual maior de partículas grossas em relação à microesfera SG 1. A microesfera SG 2 apresenta os maiores tamanhos de partícula.

Para avaliar a forma e a distribuição de tamanho de partículas, é apresentada na FIG. 10.7 a análise por meio de microscopia eletrônica de varredura da microesfera SG 1 com os aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 vezes de uma mesma região da amostra. Observa-se nessa Figura que as partículas esféricas de cerâmica apresentam tamanhos variados, com pouca quebra, e com algumas partículas pequenas recobrando as microesferas.

A TAB. 10.6 apresenta os dados de compactidade e de massa específica de microesferas ocas de vidro.

TAB. 10.6 Dados de Compactidade e Massa Específica de Microesferas Ocas Cerâmicas.

Propriedade	SG 1	SG 2	G3500
Massa específica	0,75	0,90	0,70
Compactidade	0,67	0,56	0,64

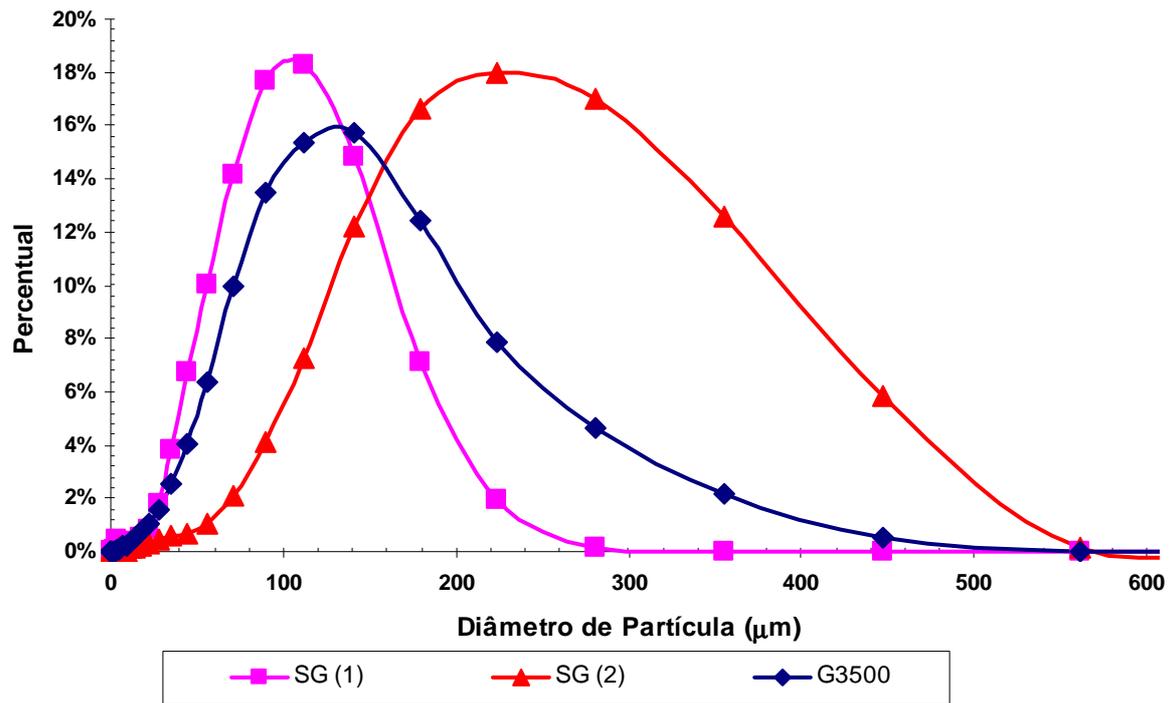


FIG. 10.6 Distribuição Granulométrica de Microesferas Ocas Cerâmicas – SG 1, SG 2 e G3500

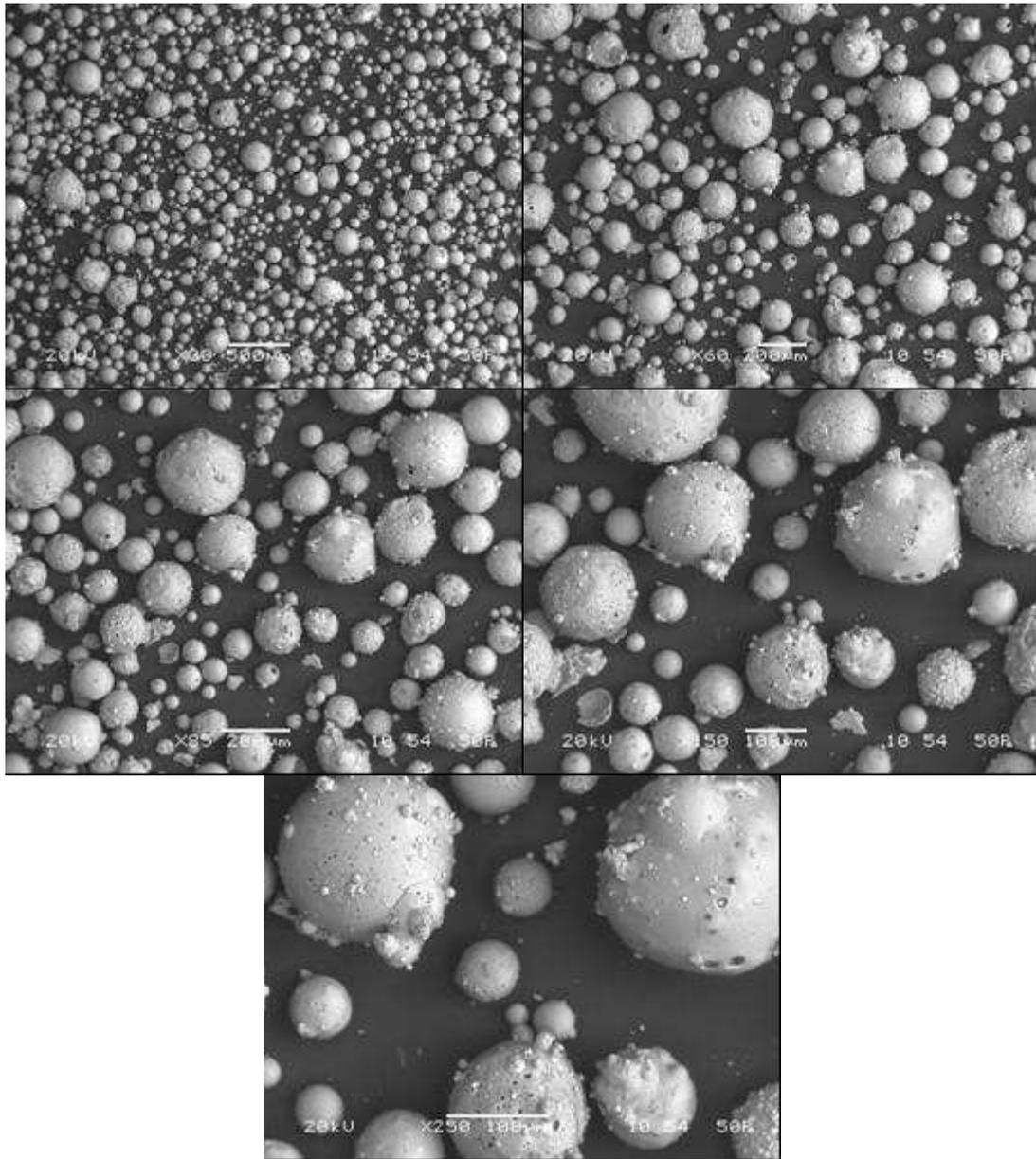


FIG. 10.7 Microesferas SG - Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura Aumentos de 30, 60, 85, 150 e 250 vezes.

10.1.2.3 MICROESFERAS SÓLIDAS CERÂMICAS

As microesferas sólidas são constituídas por cerâmica de sílica-alumina e apresentam pequeno tamanho de partícula. De acordo com os dados dos fabricantes, elas apresentam alta resistência à compressão, grande estabilidade química e resistência à alta temperatura. A densidade de microesferas sólidas é obviamente maior do que a densidade de microesferas ocas.

A microesfera sólida cerâmica analisada é a denominada G200, fabricada pela empresa 3M e classificada como 3M Zeeospheres™ Ceramic Microspheres.

A TAB. 10.7 apresenta os dados de compactidade e de massa específica da microesfera sólida cerâmica G200.

TAB. 10.7 Dados de Compactidade e Massa Específica da Microesferas Sólida Cerâmica.

Propriedade	G200
Massa específica	2,5
Compactidade	0,59

Para facilitar a comparação da distribuição granulométrica da microesfera cerâmica sólida (G200) com a distribuição das microesferas cerâmicas ocas (G3500 e SG 1 e 2), são apresentadas em um mesmo gráfico as distribuições das quatro microesferas cerâmicas (FIG. 10.8). As partículas da microesfera sólida são muito menores do que as partículas das microesferas ocas.

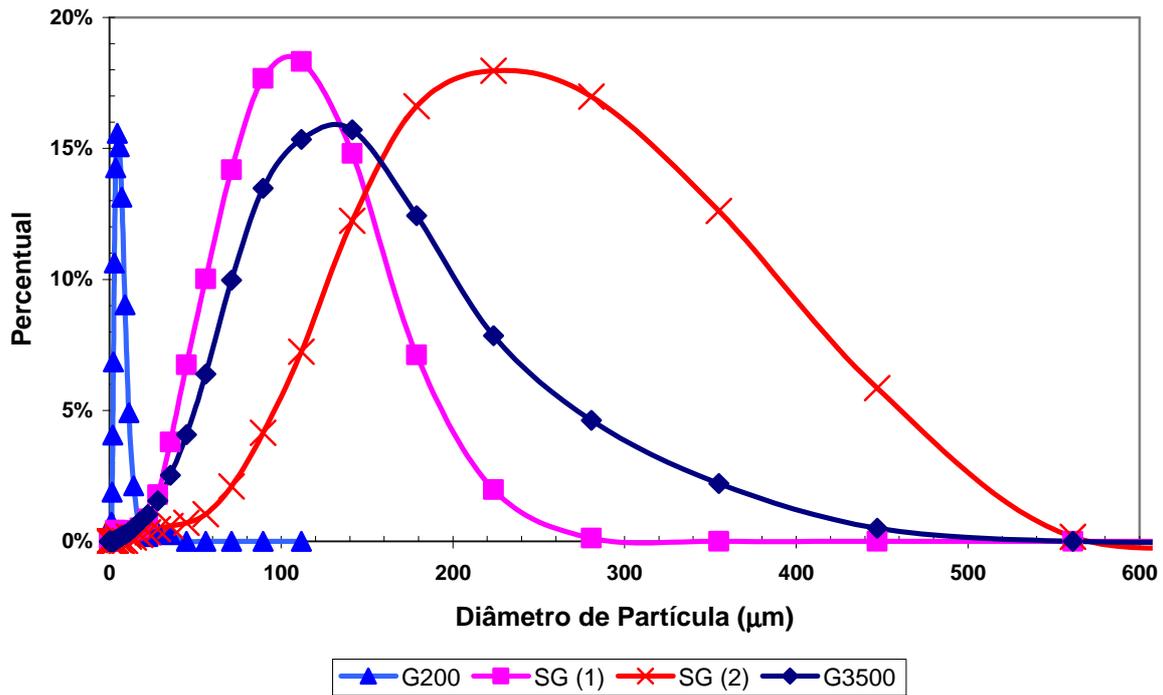


FIG. 10.8 Distribuição Granulométrica de Microesferas Cerâmicas.

10.1.2.4 RESISTÊNCIA À PRESSÃO DE MICROESFERAS

Os fabricantes informam a resistência à pressão das microesferas, que é a pressão na qual cerca de 95% das microesferas permanecem íntegras.

Para avaliar a resistência à pressão das microesferas em laboratório utilizou-se uma técnica indireta. A partir de uma pasta de cimento contendo teor elevado de microesfera (acima de 40% na mistura) determina-se a massa específica da pasta após o seu preparo e após a aplicação de pressão por 30 minutos. Como a massa específica da microesfera é muito baixa, a sua quebra ocasiona aumento na massa específica final da pasta. O procedimento utilizado é descrito no item 9.2.6. A TAB. 10.8 apresenta a resistência à pressão informada pelo fabricante e o aumento de massa específica da pasta determinado para diferentes pressões das microesferas de vidro e de cerâmica.

Como critério para classificar microesferas como resistentes à pressão aplicada, considerou-se o limite máximo de aumento de massa específica de $0,06 \text{ g/cm}^3$ ($0,5 \text{ lb/gal}$) após aplicação da pressão.

TAB. 10.8 – Características das Microesferas Utilizadas quanto à Resistência à Pressão.

MICROESFERA							
Tipo	Oca de vidro			Oca Cerâmica			Sólida Cerâmica
Nome	HGS 6000 (K46)	HGS 18000	Spherichel 60P18	SG 1	SG 2	G3500	G200
Res. à pressão - mPa (psi)	Dados do Fabricante						
	41 MPa (6.000)	124 MPa (18.000)	76 MPa (11.000)	14 MPa (2000)	14 MPa (2000)	14 MPa (2000)	>414 MPa (>60.000)
Resistência à Pressão	Ensaio de Laboratório -Aumento de Massa Específica – g/cm^3 (lb/gal)						
14 MPa (2.000 psi)	nr	nr	nr	nr	0,10 (0,8)	nr	nr
21 MPa (3.000 psi)	nr	nr	0,02 (0,2)	0,02 (0,2)	nr	0,06 (0,5)	0,06 (0,5)
41 MPa (6.000 psi)	0,18 (1,5)	nr	0,05 (0,4)	0	nr	nr	nr
69 MPa (10.000 psi)	nr	0,04 (0,3)	nr	nr	nr	nr	nr

nr = não realizado.

Foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para observação do estado das microesferas SG1 (FIG. 10.9) e Spherichel 60P18 (FIG. 10.10) antes e após a aplicação de pressão de $20,7 \text{ MPa}$ (3.000 psi) por 30 minutos .

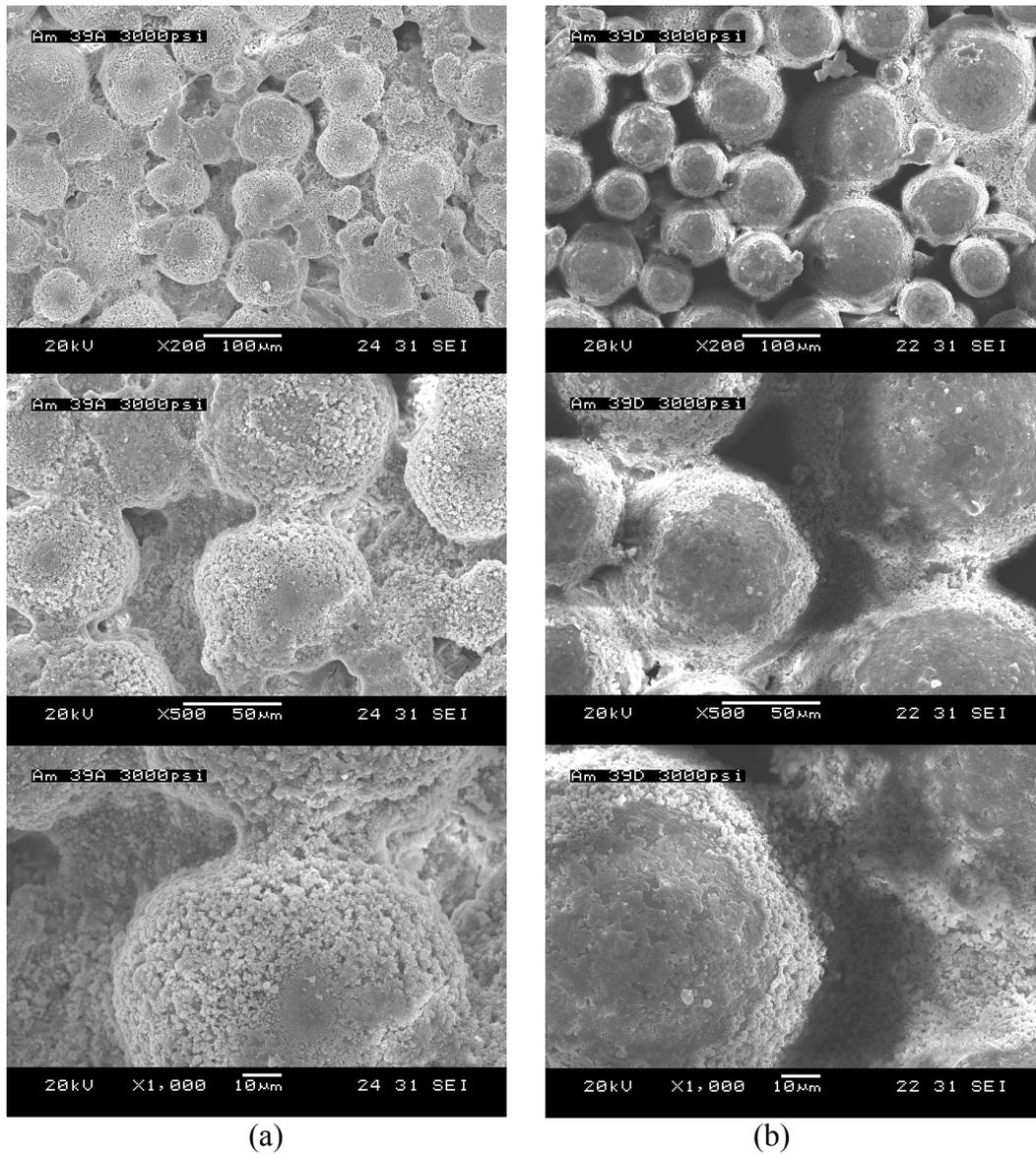
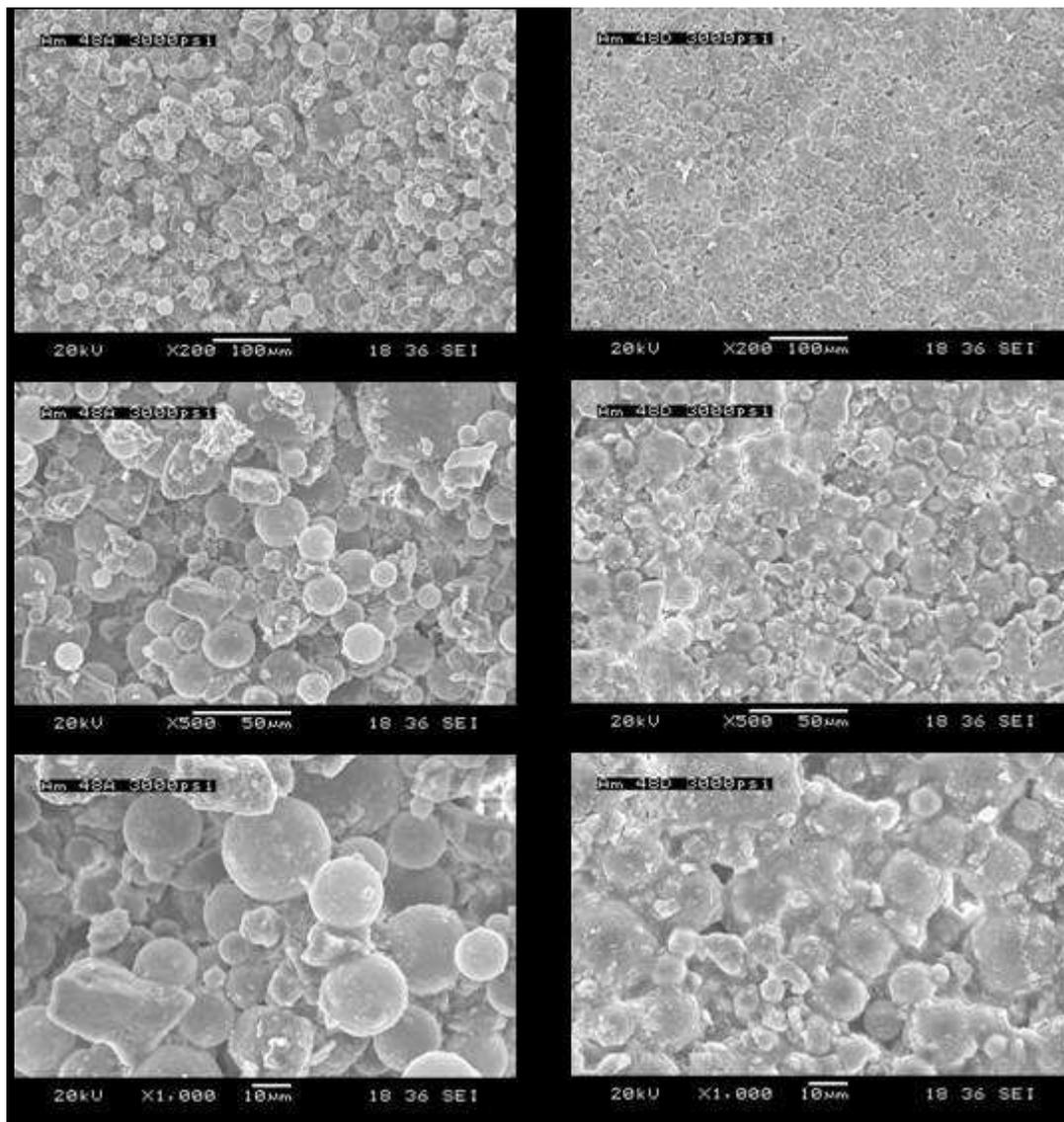


FIG. 10.9 Micrografias de Pasta Contendo Microesfera SG 1 – (a) Sem Aplicação de Pressão e (b) Após Aplicação de 20,7 MPa (3000 psi). Aumentos de 200, 500 e 1000 Vezes.



(a)

(b)

FIG. 10.10 Micrografias de Pasta Contendo Microesfera Spherical 60P18. (a) Sem Aplicação de Pressão, (b) Após Aplicação de 20,7 MPa (3000 psi). Aumentos de 100, 500 e 1000 Vezes.

De acordo com a FIG. 10.9 e a FIG. 10.10, observa-se que não ocorreram quebras significativas de microesferas após aplicação de 20,7 MPa (3000 psi) de pressão nas pastas contendo microesfera SG 1 e Spherical 60P18, o que concorda com o pequeno aumento de massa específica provocado pelo aumento da pressão.

A microesfera HGS 18000 apresenta alta resistência sob pressão de 69 MPa (10.000 psi). Houve aumento de apenas 0,04 g/cm³ (0,3 lb/gal) após aplicação de pressão, conforme TAB. 10.8.

10.1.2.5 RESISTÊNCIA AO CISALHAMENTO DE MICROESFERAS

Foram realizados ensaios para avaliar a resistência da microesfera ao cisalhamento de microesfera. Esse procedimento, descrito no item 9.2.4.2, foi utilizado após ter sido observado que a pasta de cimento recém preparada com uma determinada microesfera apresentava massa específica maior do que a teórica.

O procedimento padrão de preparo de pasta de cimento, descrito no item 9.2.4.1, consiste na adição de cimento por 15 segundos sob agitação de 4.000 rpm e mistura por 35 segundos a 12.000 rpm. A forma de mistura utilizada para pastas com microesfera já havia sido alterada, para evitar a quebra durante a mistura, para rotação de 4.000 rpm por 5,5 minutos, o que gera a mesma energia de mistura, conforme mostra a EQ. 9.3 apresentada no item de preparo de pasta (item 9.2.4.2) .

Para avaliar a resistência ao cisalhamento, foram realizadas várias misturas de uma mesma formulação de pasta (TAB. 10.9) com diferentes valores de rotação e de tempo de agitação. Os parâmetros de mistura utilizados em cada ensaio são apresentados na TAB. 10.10.

Os ensaios A, B e D resultam na mesma energia de mistura padrão (5,9 kJ/kg pasta). Como o aumento da massa específica está relacionado à quebra de microesferas, foi utilizado esse parâmetro para avaliar a quebra de microesfera por cisalhamento (TAB. 10.10). A microestrutura resultante das pastas após a cura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura nos ensaios B, C e D, foram aplicados aumentos de 100, 300 e 1000 vezes em dois pontos de cada amostra (a) e (b).

TAB. 10.9 Formulação Avaliada Quanto à Quebra de Microesfera por Cisalhamento.

FORMULAÇÃO	
Cimento G	60%
Microesfera	30%
Sílica Ativa	10%
Dispersante	2,5%*
CaCl₂	0,8% *
Massa Específica - g/cm³(lb/gal)	1,3 (11,0)
% Água/ Sólidos	38
Compacidade Mistura Seca	0,71
Porosidade da pasta (K)	0,36

*Percentual em relação à massa de cimento.

TAB. 10.10 Variação da Massa Específica da Pasta em Função do Cisalhamento.

Ensaio	Parâmetros da Mistura		Massa Específica (ρ) g/cm ³ / (lb/gal)		Energia de Mistura (kJ/kg pasta)	Figura
	Rotação (rpm)	Tempo	Teórica	Medida		
A	4000	5,5 min	1,32 / (11,0)	1,38 / (11,5)	5,9	-
B	4000	15 s		1,37 / (11,4)	5,9	FIG. 10.11
	3000	9 min 22 s		1,35 / (11,3)	5,9	
C	3000	9 min 50s		1,45 / (12,1)	9,7	FIG. 10.13
D	4000	15 s				
	3000 12000	9 min 22 s 1 min				

De acordo com a TAB. 10.10, no procedimento adotado como padrão para o preparo de pasta com microesferas, que consiste na mistura da pasta por 5,5 minutos a 4.000 rpm (ensaio A), houve um aumento de 0,06 g/cm³ (0,5 lb/gal) em relação à massa específica teórica.

Nos ensaios B e C, em que se utilizou a mesma energia de mistura, mas com rotações menores em relação ao ensaio A, foram obtidas menores diferenças de massa específica em relação à massa específica teórica.

A menor rotação (3.000 rpm) aplicada por um maior tempo (9 minutos e 50 segundos), utilizada no ensaio C, provocou a menor quebra de microesferas em relação aos ensaios com

maiores rotações, representada pela menor massa específica obtida, mesmo com a energia de mistura total sendo igual para os três ensaios (A, B e C).

No ensaio D foram utilizadas as mesmas rotações e tempos de mistura do ensaio B, no entanto, ao final aplicou-se uma rotação de 12.000 rpm por um minuto para se avaliar o efeito na massa específica da pasta. Essas condições resultaram na maior massa específica da pasta em relação à massa específica obtidas nos demais ensaios, e em relação à massa específica teórica.

As Figuras 9-11, 9-12 e 9-13 mostram o aspecto das microesferas em duas regiões (a) e (b) de cada amostra nos aumentos de 100, 300 e 1000 vezes (ensaio B, C e D, respectivamente). Observa-se que as microesferas estão mais íntegras no ensaio C, onde se aplicou a menor rotação, e que ocorre alguma quebra no ensaio B. A quebra de microesfera é bastante pronunciada no ensaio D, onde se aplicou a rotação de 12.000 rpm, o que está de acordo com o observado na avaliação da massa específica das amostras.

Com base nesses ensaios se constatou a importância de sempre se avaliar a massa específica da pastas em relação à massa específica teórica como um indicativo de quebra de microesferas por cisalhamento.

Para as demais microesferas utilizadas no presente trabalho o tempo de 5,5 minutos a 4000 rpm foi considerado adequado para o preparo de pastas sem ocasionar quebra por cisalhamento, sendo o procedimento adotado no presente trabalho, conformen descrito no item 9.2.4.2.

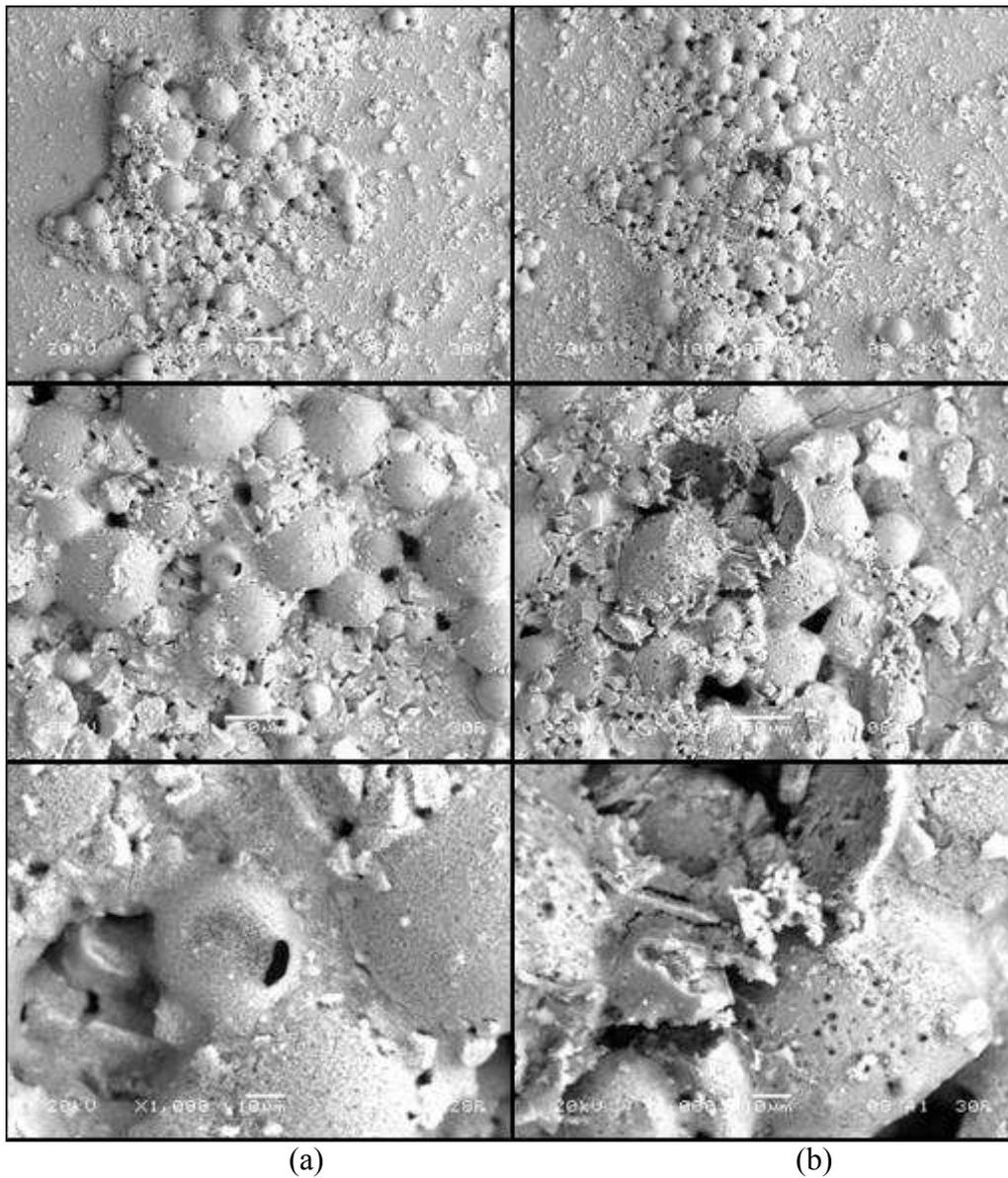


FIG. 10.11 Micrografias por MEV de Pasta Misturada a 4000 rpm por 15 s + 3000 rpm por 9min 22s - $\rho = 1,37 \text{ g/cm}^3$ (11,4 lb/gal) - Ensaio B.

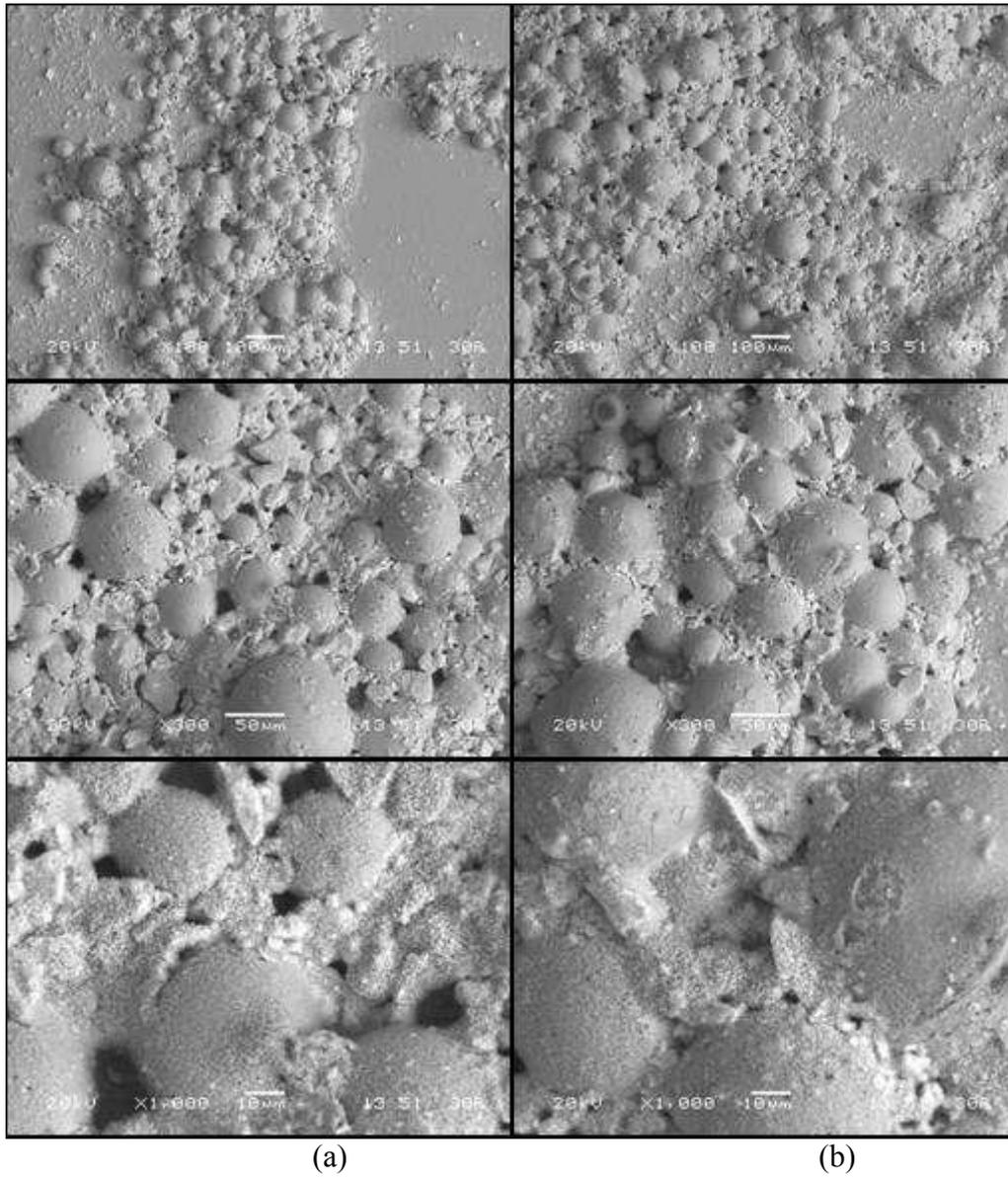
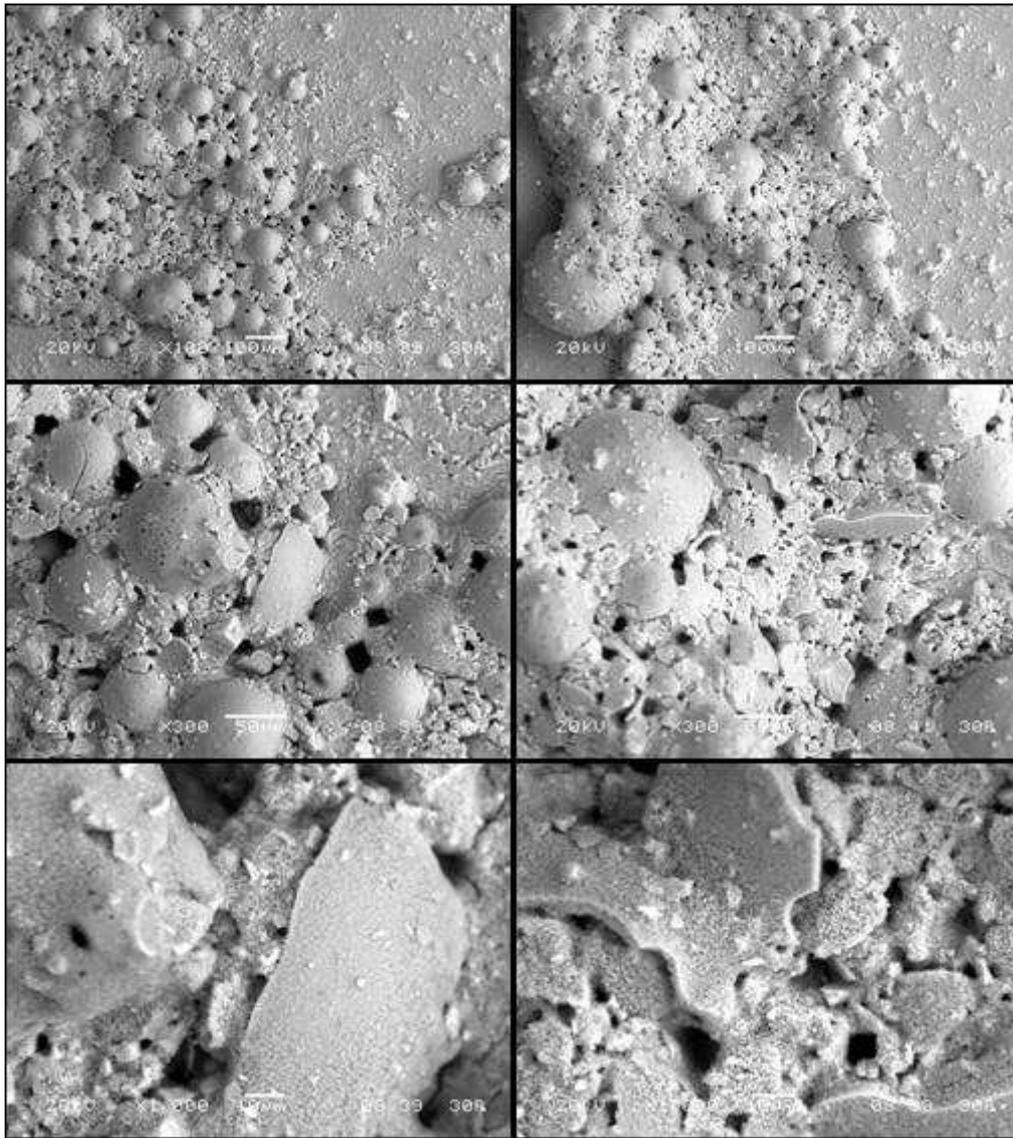


FIG. 10.12 Micrografias por MEV de Pasta Misturada a 3000 rpm por 9min 50s. – $\rho=1,35 \text{ g/cm}^3$ (11,3 lb/gal) - Ensaio C.



(a)

(b)

FIG. 10.13 Micrografias por MEV de Pasta Misturada a 4000 rpm por 15 s + 3000 rpm por 9min 22s + 12000 rpm por 1 min - $\rho=1,45 \text{ g/cm}^3$ (12,1 lb/gal) – Ensaio D.

10.1.3 SÍLICA

Foram utilizados três tipos de sílica: sílica 325 *mesh* (#), sílica 120# e sílica ativa, também denominada sílica *fume* ou microssílica.

A análise química foi realizada pela Universidade de São Paulo (USP) por fluorescência de raios-X (FRX) e é apresentada na TAB. 10.11. Todas as amostras apresentam alto percentual de óxido de silício.

TAB. 10.11 Composição Química em Termos de Óxidos de Sílica - FRX

Sílica	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	PF
Ativa	94,4	<0,10	<0,10	0,48	0,35	<0,10	0,91	0,10	3,69
325#	99,1	<0,10	0,11	<0,10	0,26	<0,10	<0,10	<0,10	0,40
120#	96,9	<0,10	2,44	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	0,10

As amostras de sílica 325 e 120#, fornecidas pela Mineração Jundu, foram caracterizadas em termos de distribuição granulométrica por meio de granulômetro a laser, conforme procedimento descrito no item 9.2.1.1, já a sílica ativa foi caracterizada por meio de sedigrafia, conforme item 9.2.1.2

A distribuição granulométrica desses materiais é apresentada na FIG. 10.14. A fim de se comparar os tamanhos de partícula das amostras de sílica com o cimento, a distribuição granulométrica do cimento classe G também é apresentada no mesmo gráfico.

A distribuição de tamanho de partículas da sílica 325# é muito parecida com a do cimento, o que não favorece o empacotamento. Já a sílica ativa e a sílica 120# apresentam tamanhos de partícula muito diferentes entre si e também muito diferentes em relação ao cimento, o que favorece o empacotamento de partículas.

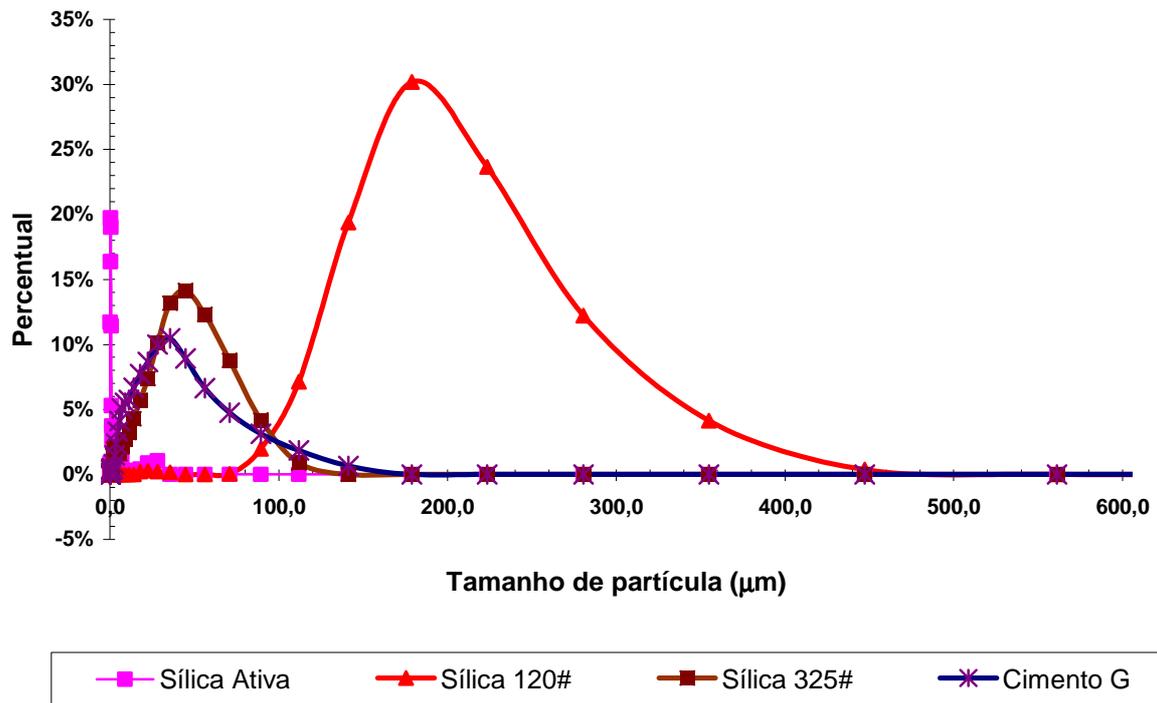


FIG. 10.14 Distribuição Granulométrica de Sílica 325#, Sílica 100#, Sílica Ativa e Cimento Classe G.

A distribuição granulométrica, a massa específica e a compactidade das amostras de sílica 120 e 325# e sílica ativa são apresentados na TAB. 10.12.

TAB. 10.12 Dados de Distribuição Granulométrica, Massa Específica e Compacidade de Sílica Ativa, Sílica 120# e Sílica 325#.

Diâmetro (µm)			Material		
Mínimo	Máximo	Médio	Síl. Ativa	Síl 120#	Síl 325#
0,03	0,04	0,04	0,00%	0,00%	0,00%
0,04	0,05	0,04	0,00%	0,00%	0,00%
0,05	0,06	0,06	0,00%	0,00%	0,00%
0,06	0,08	0,07	0,00%	0,00%	0,00%
0,08	0,10	0,09	0,00%	0,00%	0,00%
0,10	0,13	0,11	0,00%	0,00%	0,00%
0,13	0,16	0,14	0,00%	0,00%	0,00%
0,16	0,20	0,18	0,00%	0,00%	0,00%
0,20	0,25	0,22	0,88%	0,00%	0,00%
0,25	0,32	0,28	11,70%	0,00%	0,00%
0,32	0,40	0,35	16,36%	0,00%	0,00%
0,40	0,50	0,45	19,74%	0,00%	0,00%
0,50	0,63	0,56	19,00%	0,00%	0,19%
0,63	0,80	0,71	11,44%	0,00%	0,71%
0,80	1,00	0,89	5,28%	0,00%	1,12%
1,00	1,25	1,12	3,72%	0,00%	1,20%
1,25	1,60	1,41	2,59%	0,00%	1,25%
1,60	2,00	1,79	0,82%	0,00%	1,18%
2,00	2,50	2,24	1,36%	0,00%	1,12%
2,50	3,15	2,81	1,25%	0,00%	1,27%
3,15	4,00	3,55	0,51%	0,00%	1,53%
4,00	5,00	4,47	0,92%	0,00%	1,79%
5,00	6,30	5,61	0,61%	0,00%	2,11%
6,30	8,00	7,10	1,12%	0,00%	2,59%
8,00	10,00	8,94	0,32%	0,00%	2,98%
10,00	12,50	11,18	0,00%	0,00%	3,44%
12,50	16,00	14,14	0,05%	0,00%	4,65%
16,00	20,00	17,89	0,41%	0,00%	6,39%
20,00	25,00	22,36	0,89%	0,00%	8,36%
25,00	31,50	28,06	1,05%	0,00%	10,98%
31,50	40,00	35,50	0,00%	0,00%	12,91%
40,00	50,00	44,72	0,00%	0,00%	12,08%
50,00	63,00	56,12	0,00%	0,00%	9,44%
63,00	80,00	70,99	0,00%	0,02%	6,59%
80,00	100,00	89,44	0,00%	0,00%	3,80%
100,00	125,00	111,80	0,00%	1,77%	1,81%
125,00	160,00	141,42	0,00%	8,02%	0,47%
160,00	200,00	178,89	0,00%	23,23%	0,00%
200,00	250,00	223,61	0,00%	32,79%	0,00%
250,00	315,00	280,62	0,00%	22,93%	0,00%
315,00	400,00	354,96	0,00%	9,13%	0,00%
400,00	500,00	447,21	0,00%	2,11%	0,00%
500,00	630,00	561,25	0,00%	0,00%	0,00%
Massa específica			2,220	2,660	2,650
Compacidade			0,4141	0,5962	0,5779

10.1.4 DISPERSANTE

Foi utilizado o dispersante sólido comercial, denominado CD33B da empresa BJ Services, constituído por condensado de formaldeído cetona sulfonato de massa específica igual a $1,16 \text{ g/cm}^3$.

10.2 PROCESSO DE FORMULAÇÃO DE PASTAS DE COMPACIDADE OTIMIZADA

O presente item descreve o processo para se formular pastas de cimento de compacidade otimizada. São realizadas as seguintes etapas:

- Caracterização dos materiais quanto à compacidade, distribuição granulométrica e massa específica. (item 9.1),
- Pré-seleção dos materiais que apresentam distribuição de tamanho de partículas distintas entre eles para a composição das misturas secas.
- Utilização do programa computacional, desenvolvido com base na teoria de de Larrard, 1999, para determinar a compacidade de misturas secas, que é função das características de cada material. (item 9.2.14)
- Obtenção da compacidade das misturas em função da concentração de cada material (item 10.3).
- Formulação de pastas de cimento de compacidade otimizada a partir das misturas secas de maior compacidade que sejam adequadas ao uso em relação ao teor de cimento, massa específica de pasta desejada, e também em relação ao teor ótimo de água e de dispersante na pasta. (item 10.4)

10.3 PROCESSO PARA FORMULAÇÃO DE MISTURAS SECAS DE COMPACIDADE OTIMIZADA

Neste item é apresentada a influência das características dos materiais sólidos (distribuição granulométrica e compacidade) na compacidade da mistura seca em função da concentração de cada material na composição, utilizando o simulador computacional descrito no item 9.2.14.

No item 10.4 é apresentado o processo de formulação de pastas de cimento, o que inclui a adição de água e dispersante à mistura seca selecionada em função da compacidade da mistura e das características dos materiais constituintes. Por exemplo, para a obtenção de pastas leves (massa específica $< 1,7 \text{ g/cm}^3$ (14 lb/gal)) são utilizados materiais leves, tais como microesferas ocas, e para a formulação de pastas definidas como normais (massa específica em torno de $1,8 \text{ g/cm}^3$ (15 lb/gal)) e pesadas (massa específica $> 1,92 \text{ g/cm}^3$ (16 lb/gal)) são selecionados materiais de maior massa específica, compatível com a massa específica de pasta requerida para a operação de cimentação.

É apresentada a compacidade em função da composição, determinada por meio do simulador computacional descrito no item 9.2.14, de diferentes misturas secas:

- Classe A – Cimento Portland classe G, microesferas G200 e HGS 6000 (item 10.3.1);
- Classe B – Cimento Portland classe especial, microesfera G3500 e sílica ativa (item 10.3.2);
- Classe C - Cimento Portland classe especial, microesfera SG 2 e sílica ativa (item 10.3.3);
- Classe D - Cimento Portland classe G, microesfera SG 2 e sílica ativa (item 10.3.4);
- Classe E – Cimento Portland classe G, microesfera SG 1, sílica ativa e sílica 120# (item 10.3.5).

As características dos materiais utilizados são apresentadas no item 9.1.

Em cada classe de mistura seca é discutida a influência da distribuição granulométrica e da compacidade dos materiais na compacidade final da mistura seca.

10.3.1 FORMULAÇÕES DE MISTURA SECA CONTENDO CIMENTO CLASSE G, MICROESFERA G200 E HGS 6000 – CLASSE A

A FIG. 10.15 apresenta a distribuição granulométrica do Cimento Portland Classe G, Microesferas G200 e HGS 6000. A TAB. 10.13 apresenta os valores de compacidade, determinada pelo método de demanda d'água e de massa específica dos materiais sólidos. A FIG. 10.16 e a TAB. 10.14 apresentam a variação da compacidade da mistura seca em função da concentração dos materiais sólidos na mistura ternária.

TAB. 10.13 Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento G, Microesferas G200 e HGS 6000 – Classe A.

Propriedade	Material		
	Cimento G	Microesfera	
		G200	HGS 6000
Massa específica	3,14	0,46	0,46
Compacidade	0,62	0,59	0,66

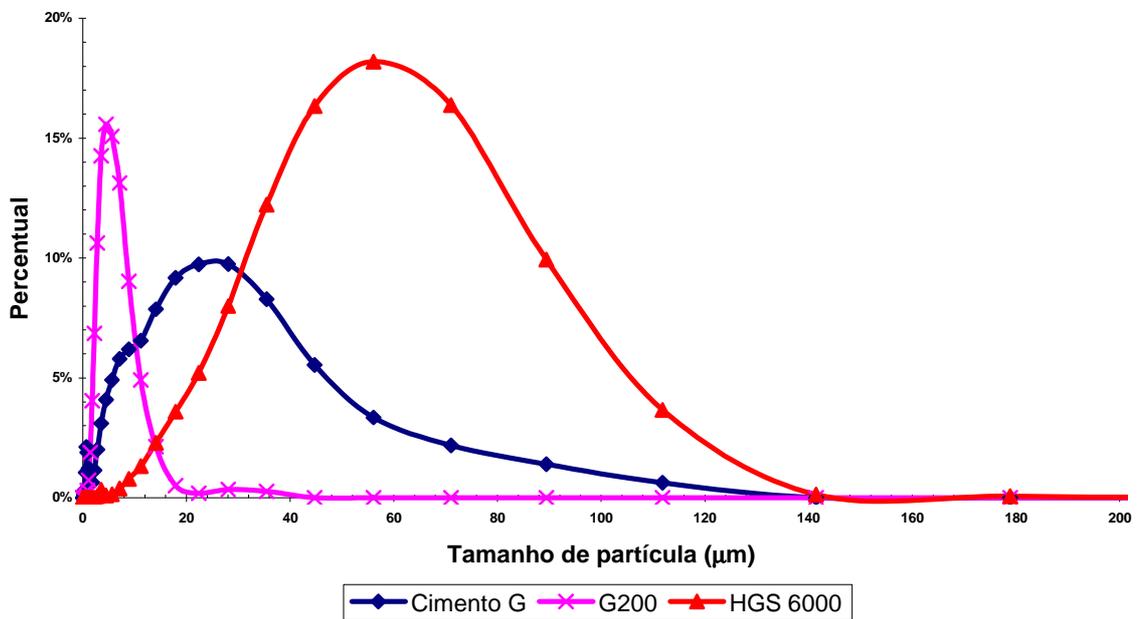


FIG. 10.15 Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe G, Microesferas G200 e HGS 6000.

TAB. 10.14 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Portland Classe G e Microesferas G200 e HGS 6000 – Classe A.

Cimento G	G200										
	0	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
0%	0,660	0,662	0,664	0,666	0,669	0,673	0,678	0,684	0,692	0,693	0,591
10%	0,659	0,661	0,663	0,666	0,669	0,674	0,680	0,687	0,692	0,611	
20%	0,659	0,660	0,663	0,666	0,670	0,675	0,682	0,688	0,632		
30%	0,658	0,660	0,662	0,665	0,670	0,676	0,683	0,650			
40%	0,656	0,658	0,661	0,665	0,670	0,677	0,662				
50%	0,655	0,657	0,660	0,664	0,670	0,667					
60%	0,653	0,655	0,658	0,662	0,664						
70%	0,649	0,651	0,654	0,656							
80%	0,645	0,646	0,645								
90%	0,637	0,633									
100%	0,620										

Obs.: A diferença entre 100% e a soma dos dois materiais (cimento e microesfera G200) corresponde à concentração de microesfera HGS 6000.

Compacidade
Cimento G, G200 e HGS 6000

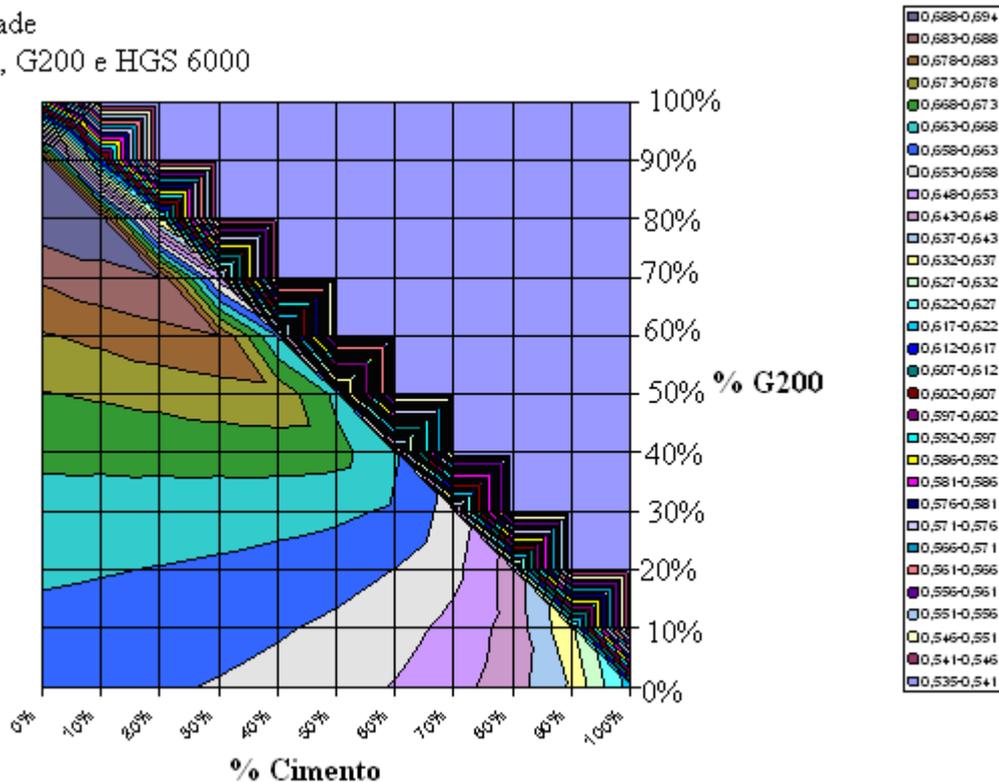


FIG. 10.16 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento G, Microesferas G200 e HGS 6000 – Classe A.

De acordo com a TAB. 10.14 e a FIG. 10.16, conforme se aumenta a concentração da microesfera G200 na mistura e se reduz a concentração de HGS 6000, a compacidade da

mistura ternária aumenta (FIG. 10.16), apesar da compacidade da segunda microesfera ser maior em relação aos demais componentes. Isso ocorre pelo fato da microesfera HGS 6000 e o cimento Portland classe G apresentarem uma extensa faixa de tamanhos de partícula coincidentes, o que provoca a redução da compacidade da mistura na presença dos dois materiais.

A TAB. 10.15 apresenta um resumo sobre a compacidade em função da composição da mistura seca. A maior compacidade (0,69) é obtida com misturas contendo de 10 a 20% de cimento e de 80 a 70% de microesfera G200 (Mistura Ternária 1 e 2 - TAB. 10.15). Como obviamente deve haver cimento em quantidade suficiente para promover a solidificação da pasta, é necessário, neste caso, trabalhar com misturas de composição fora da faixa máxima de compacidade, como por exemplo, misturas secas contendo 50%, 30% e 20% (Mistura Ternária 3) ou 60%, 20% e 20% (Mistura Ternária 4) de cimento Portland Classe G, microesferas G200 e HGS 6000, respectivamente. As duas misturas secas apresentam compacidade de 0,66.

TAB. 10.15 Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca– Classe A.

Mistura	Percentual na Mistura Seca			Compacidade Mistura
	Cimento G	G200	HGS 6000	
Ternária 1	10	80	10	0,69
Ternária 2	20	70	10	0,69
Ternária 3	50	30	20	0,66
Ternária 4	60	20	20	0,66

Portanto, a utilização de materiais com extensa faixa de tamanhos de partícula coincidentes, como nesse caso cimento Portland classe G e microesfera HSG 6000, não contribui para o aumento do empacotamento da mistura.

É apresentada na FIG. 10.17 análise por microscopia eletrônica de varredura de uma formulação de pasta contendo 60% de cimento classe G, 20% de microesfera HGS6000 (esferas maiores) e 20% de microesfera G200 (esferas menores) para exemplificar a distribuição das partículas na mistura.

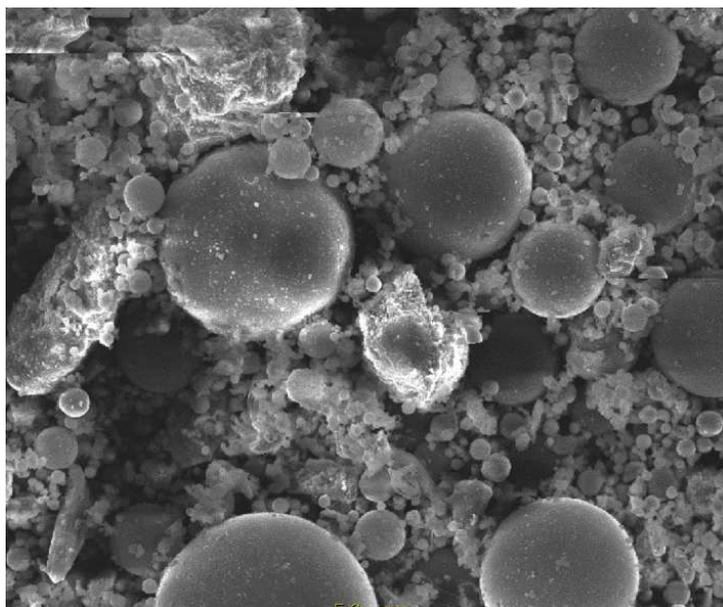


FIG. 10.17 - Micrografia obtida por MEV de Pasta Contendo Cimento Portland Classe G (partículas irregulares), microesferas HGS6000 (esferas maiores) e G200 (esferas menores) - Classe A.

10.3.2 FORMULAÇÕES DE MISTURA SECA CONTENDO CIMENTO PORTLAND CLASSE ESPECIAL, SÍLICA ATIVA E MICROESFERA G3500 - CLASSE B

A TAB. 10.16 apresenta os dados de compactidade e de massa específica e a FIG. 10.18 apresenta a distribuição granulométrica de cimento Portland especial, sílica ativa e microesfera G3500. A variação da compactidade da mistura seca em função da concentração dos materiais sólidos na mistura é mostrada na FIG. 10.19.

TAB. 10.16 Dados de Compactidade e Massa Específica de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.

Propriedade	Material		
	Cimento Especial	Microesfera	
		G3500	Sílica Ativa
Massa específica	3,15	0,70	2,22
Compactidade	0,65	0,64	0,44

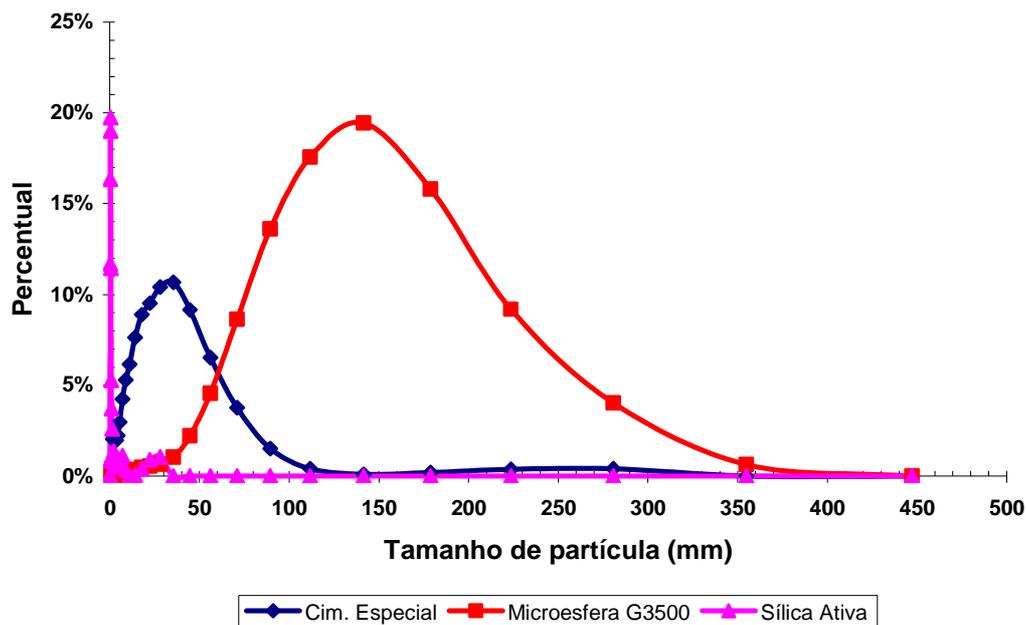


FIG. 10.18 Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.

TAB. 10.17 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.

Cimento Especial	G3500										
	0	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
0%	0,438	0,510	0,575	0,634	0,683	0,716	0,718	0,699	0,677	0,657	0,640
10%	0,455	0,531	0,599	0,659	0,706	0,726	0,712	0,688	0,665	0,646	
20%	0,475	0,555	0,626	0,686	0,726	0,725	0,701	0,675	0,653		
30%	0,498	0,583	0,656	0,714	0,736	0,716	0,686	0,661			
40%	0,524	0,614	0,690	0,738	0,732	0,700	0,671				
50%	0,556	0,651	0,723	0,745	0,716	0,682					
60%	0,594	0,691	0,746	0,731	0,695						
70%	0,638	0,727	0,738	0,706							
80%	0,682	0,727	0,709								
90%	0,689	0,693									
100%	0,650										

Obs.: A diferença entre 100% e a soma dos dois materiais (cimento e microesfera G3500) corresponde à concentração de sílica ativa.

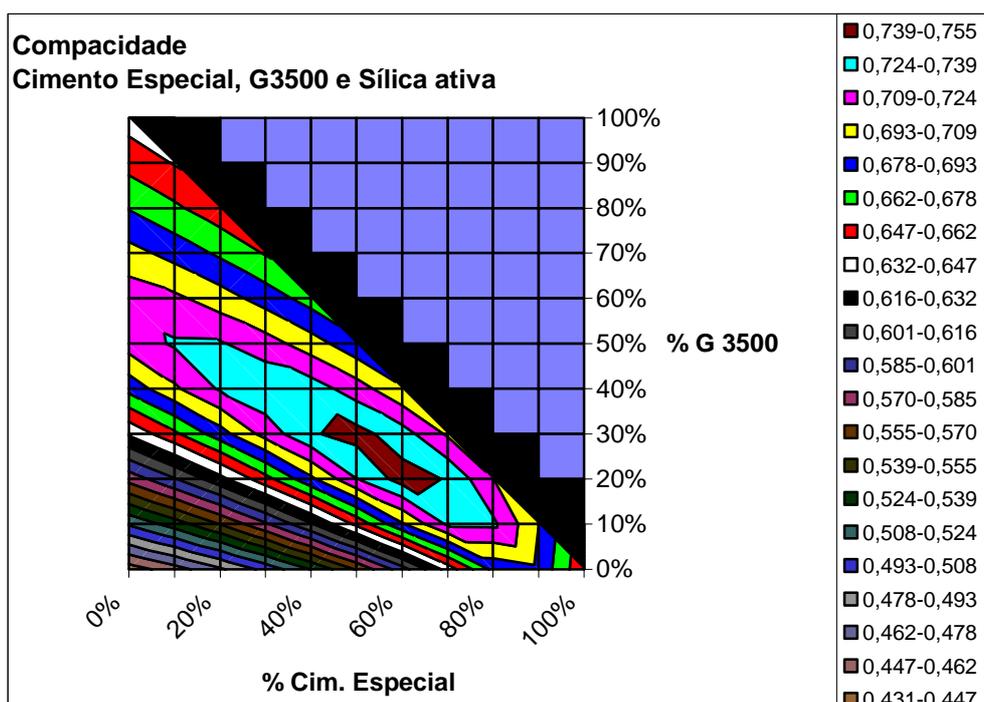


FIG. 10.19 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera G3500 – Classe B.

A TAB. 10.19 apresenta um resumo sobre a compacidade em função da composição da mistura seca, obtido a partir da FIG. 10.19. Observa-se que a compacidade máxima da mistura seca é obtida em uma região que compreende as misturas contendo 60%, 20% e 20% (mistura ternária 1) e 50%, 20% e 30% (mistura ternária 2) de cimento Especial, sílica ativa e microesfera G3500, respectivamente. Devido à diferença entre os tamanhos de partícula dos três materiais, altos valores de compacidade podem ser obtidos (até 0,75).

TAB. 10.18 Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca – Classe B.

Mistura	Percentual na Mistura Seca			Compacidade Mistura
	Cimento Especial	Sílica Ativa	G3500	
Ternária 1	60	20	20	0,75
Ternária 2	50	20	30	0,75

Devido à diferença entre os tamanhos de partícula dos três materiais, altos valores de compacidade podem ser obtidos (até 0,75).

10.3.3 FORMULAÇÕES DE MISTURA SECA CONTENDO CIMENTO PORTLAND ESPECIAL SÍLICA ATIVA E MICROESFERA SG 2 – CLASSE C

A TAB. 10.19 apresenta os dados de compactidade e de massa específica e a FIG. 10.20 apresenta a distribuição granulométrica de cimento Portland Classe Especial, microesfera SG 2 e sílica ativa.

Como se pode observar, os materiais selecionados apresentam tamanhos de partícula bem distintos, o que favorece o empacotamento.

TAB. 10.19 Dados de Compactidade e Massa Específica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 – Classe C.

Propriedade	Material		
	Cimento Especial	Sílica Ativa	Microesfera SG 2
Massa específica	3,15	2,20	0,90
Compactidade	0,62	0,41	0,56

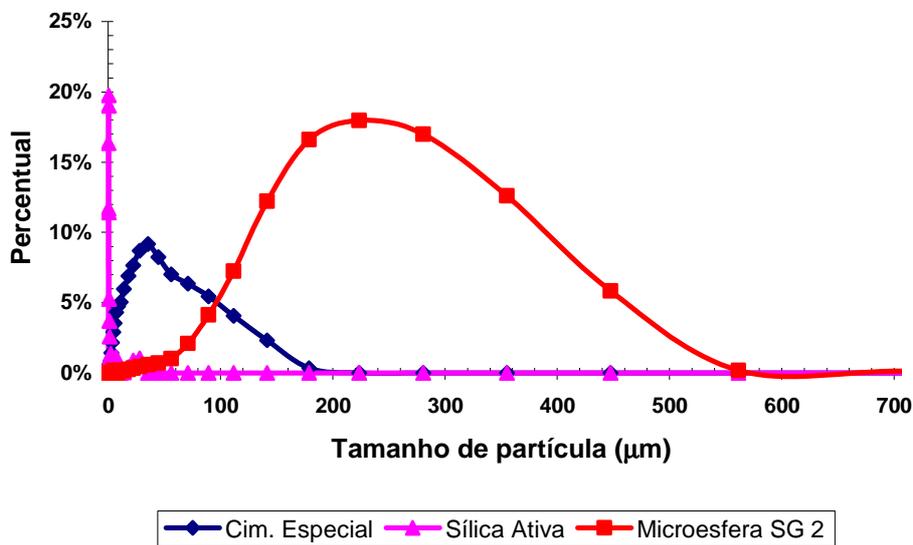


FIG. 10.20 Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 – Classe C.

São apresentadas as curvas correspondentes à variação de compacidade em função da concentração de sílica ativa (FIG. 10.21) e da concentração de microesfera (FIG. 10.22) na mistura com cimento Portland Classe Especial (misturas binárias).

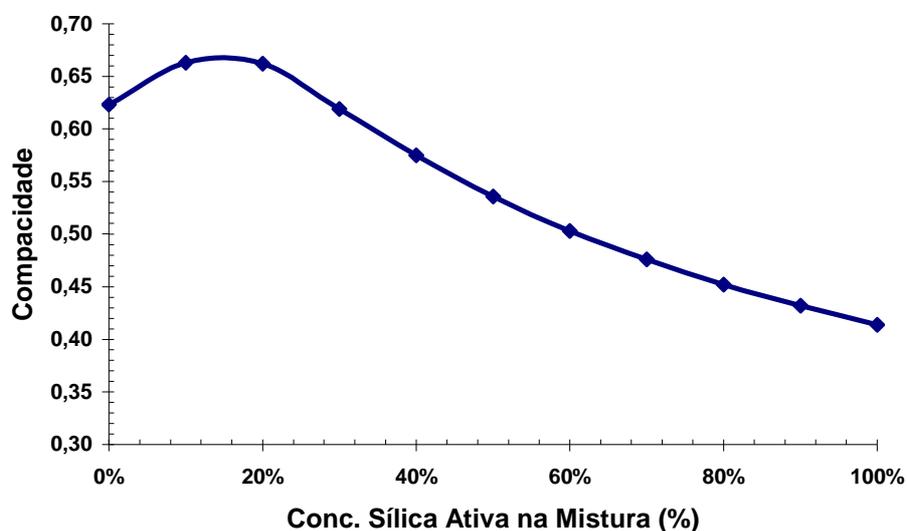


FIG. 10.21 Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Sílica Ativa na Mistura com Cimento Portland Classe Especial – Classe C.

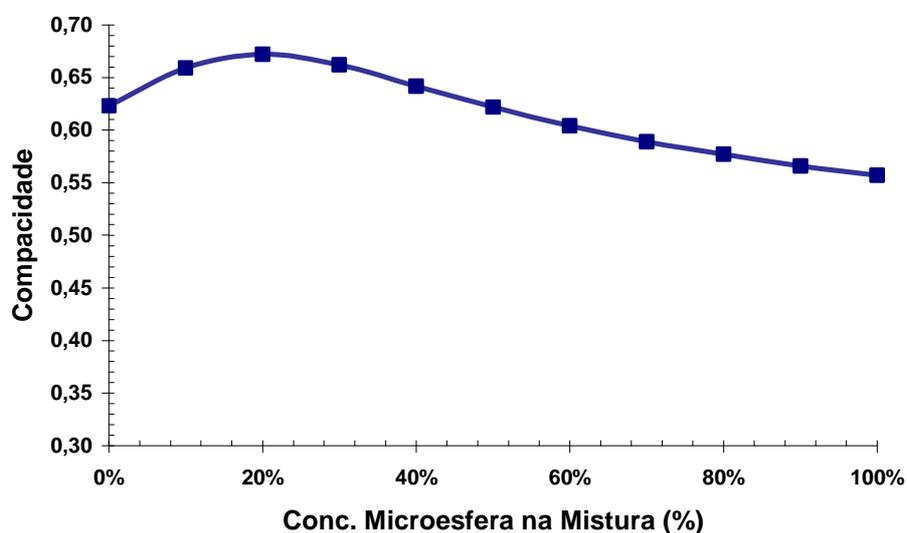


FIG. 10.22 Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Microesfera na mistura com Cimento Portland Classe Especial – Classe C.

De acordo com a FIG. 10.21, observa-se que os materiais puros, cimento Portland classe especial e sílica ativa, apresentam valores de compacidade de 0,62 e 0,41, respectivamente.

Na concentração entre 10 e 20% de sílica ativa ocorre um aumento da compacidade da mistura, resultando em um valor superior (0,66) em relação à compacidade dos constituintes puros.

O mesmo ocorre para a mistura binária contendo microesfera e cimento especial (FIG. 10.22). O valor de compacidade da microesfera é 0,56, mas entre 10 e 40% desse material, os valores de compacidade da mistura são maiores do que os apresentados pelos materiais puros, sendo que o máximo de compacidade (0,67) ocorre na concentração de 20% de microesfera na mistura.

A maior compacidade da mistura binária com cimento foi obtida com a utilização de microesfera. Como grande faixa da distribuição granulométrica do cimento é distinta tanto da distribuição granulométrica da microesfera e quanto da sílica ativa e como a sílica ativa apresenta menor valor de compacidade (0,41) do que a microesfera (0,56), a compacidade dos materiais isolados deve estar sendo determinante para a compacidade da mistura.

Para verificar a influência da compacidade dos materiais na compacidade da mistura, é apresentado o resultado de simulação alterando-se o valor da compacidade da sílica ativa para o mesmo valor da microesfera. A FIG. 10.23 confirma o previsto, caso a sílica ativa apresentasse maior compacidade (0,56), sua mistura com o cimento proporcionaria maior compacidade à mistura (0,72) do que a microesfera (0,67).

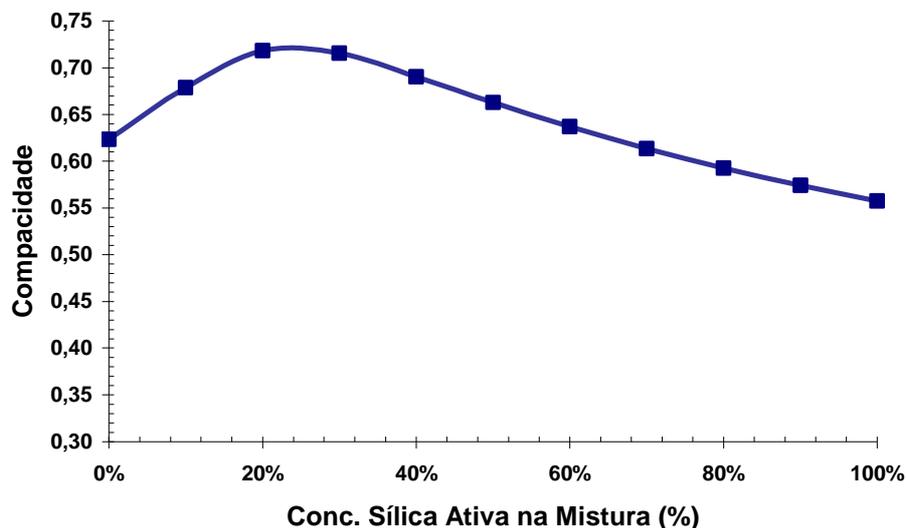


FIG. 10.23 Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Sílica Ativa na Mistura com Cimento Especial caso a Compacidade da Sílica Ativa fosse Igual a da Microesfera - Classe C.

A TAB. 10.20 e a FIG. 10.24 apresentam a compacidade da mistura ternária em função da composição da mistura.

TAB. 10.20 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 na Mistura Seca– Classe C.

% Cim. Especial	% Sílica Ativa										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	0,557	0,577	0,601	0,629	0,656	0,663	0,632	0,584	0,53	0,473	0,414
10	0,566	0,589	0,616	0,648	0,672	0,657	0,611	0,555	0,495	0,432	
20	0,577	0,603	0,635	0,669	0,679	0,641	0,583	0,519	0,452		
30	0,589	0,62	0,657	0,689	0,672	0,615	0,548	0,476			
40	0,604	0,641	0,682	0,698	0,651	0,581	0,503				
50	0,622	0,665	0,705	0,688	0,619	0,536					
60	0,642	0,689	0,712	0,661	0,575						
70	0,662	0,703	0,697	0,619							
80	0,672	0,695	0,662								
90	0,659	0,663									
100	0,623										

Obs.: A diferença entre 100% e a soma dos dois materiais (cimento e microesfera SG 2) corresponde à concentração de sílica ativa.

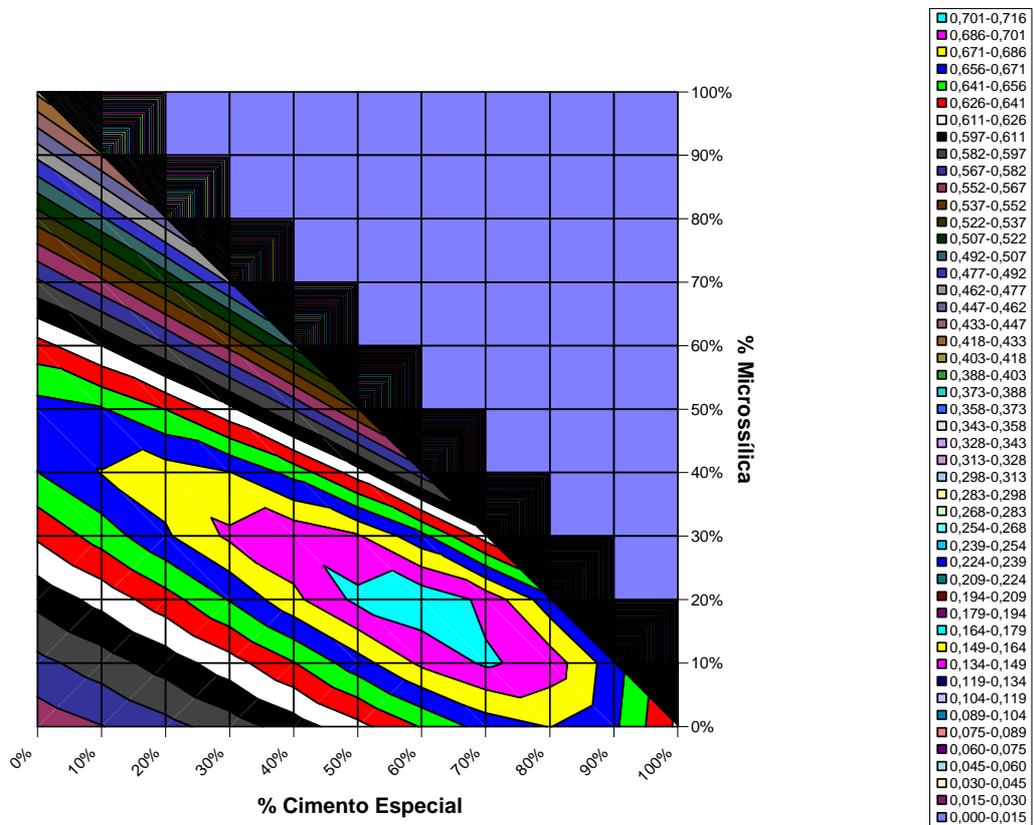


FIG. 10.24 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Sílica ativa, Microesfera SG 2 e Cimento Especial na Mistura - Classe C.

De acordo com a FIG. 10.24, entre 45 e 70% de cimento obtém-se a compacidade máxima da mistura seca. Devido à diferença entre os tamanhos de partícula dos três materiais, altos valores de compacidade podem ser obtidos (até 0,74). Como a compacidade da microesfera utilizada nessa classe é maior do que a compacidade da sílica ativa, com um mesmo percentual de cimento, concentrações maiores de microesfera produzem mistura de maior compacidade.

A TAB. 10.21 mostra como a adição de um terceiro componente à mistura binária proporciona maior compacidade à mistura nesta classe (mistura ternária 1, $C=0,71$) em relação à compacidade máxima das misturas binárias, cimento especial e microesfera SG 2 (mistura binária 1, $C=0,67$) e cimento especial e sílica ativa (mistura binária 2, $C=0,66$). A maior compacidade obtida pela mistura ternária é devido à possibilidade de se melhor empacotar materiais com propriedades distintas, tanto em relação à compacidade, quanto à distribuição granulométrica.

TAB. 10.21 Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca – Classe C.

Mistura	Percentual na Mistura Seca			Compacidade Mistura
	Cimento Especial	Sílica Ativa	SG 2	
Binária 1	80	-	20	0,67
Binária 2	80	20	-	0,66
Ternária 1	50	20	30	0,71

10.3.4 FORMULAÇÕES DE MISTURA SECA CONTENDO CIMENTO PORTLAND CLASSE G, SÍLICA ATIVA E MICROESFERA SG 2 - CLASSE D

A TAB. 10.22 apresenta os dados de compacidade e a massa específica de cimento Portland classe G, sílica ativa e microesfera SG 2 e a FIG. 10.25 apresenta a distribuição granulométrica desses materiais.

TAB. 10.22 Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Especial, Sílica Ativa e Microesfera SG 2 – Classe D.

Propriedade	Material		
	Cimento G	Sílica Ativa	Microesfera SG 2
Massa específica	3,22	2,20	0,90
Compacidade	0,59	0,41	0,56

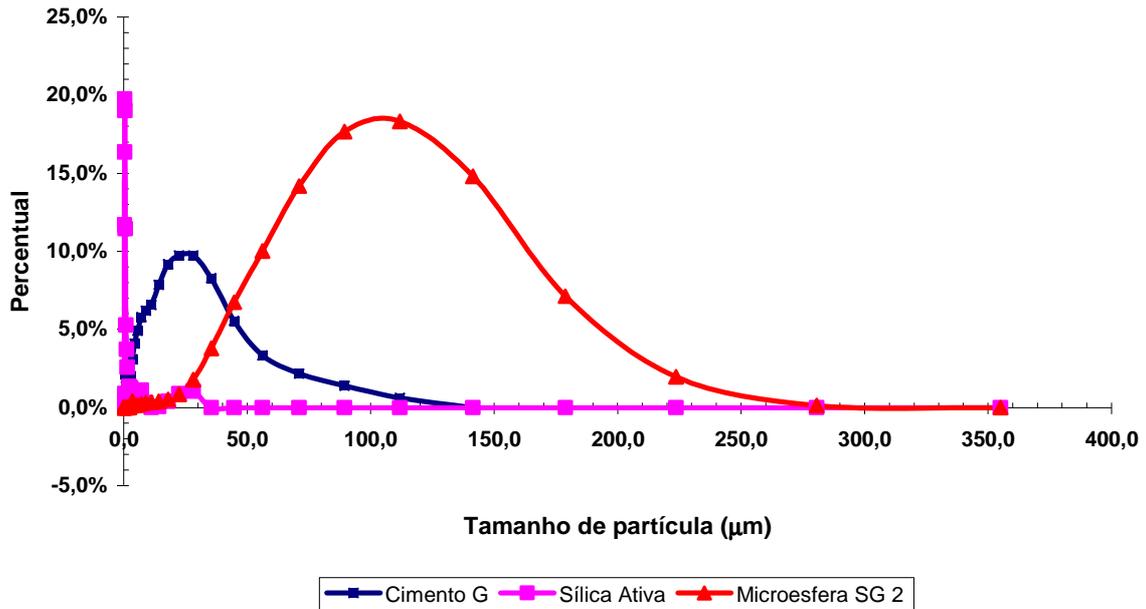


FIG. 10.25 Distribuição Granulométrica de Cimento G, Sílica ativa e Microesfera SG 2 – Classe D.

A FIG. 10.26 e a FIG. 10.27 apresentam a variação da compacidade da mistura binária em função do teor de sílica ativa e de microesfera, respectivamente, em relação à mistura com cimento Portland classe G.

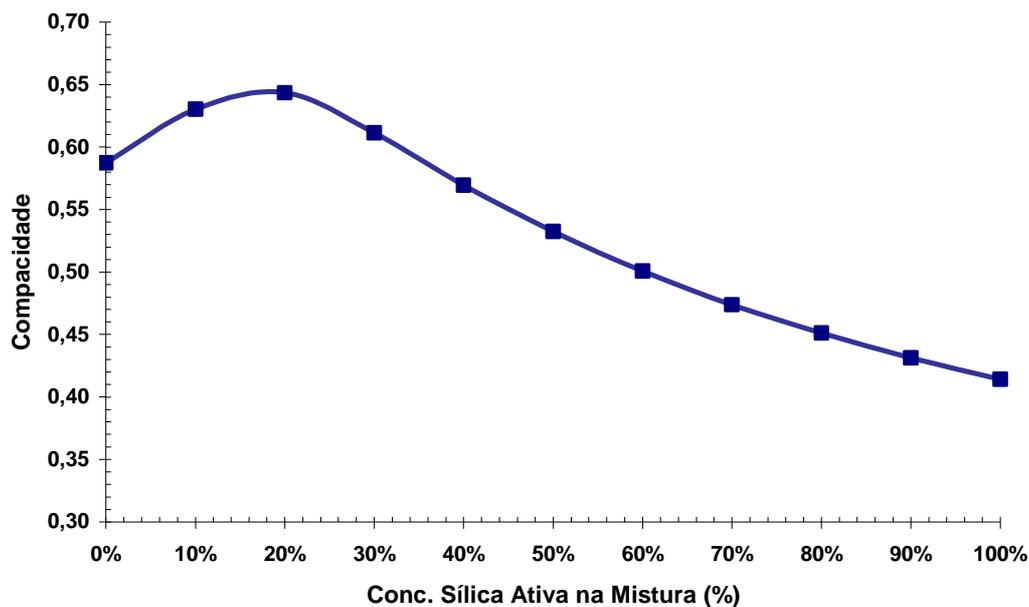


FIG. 10.26 Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Sílica ativa na mistura com Cimento Portland Classe G - Formulação Classe D.

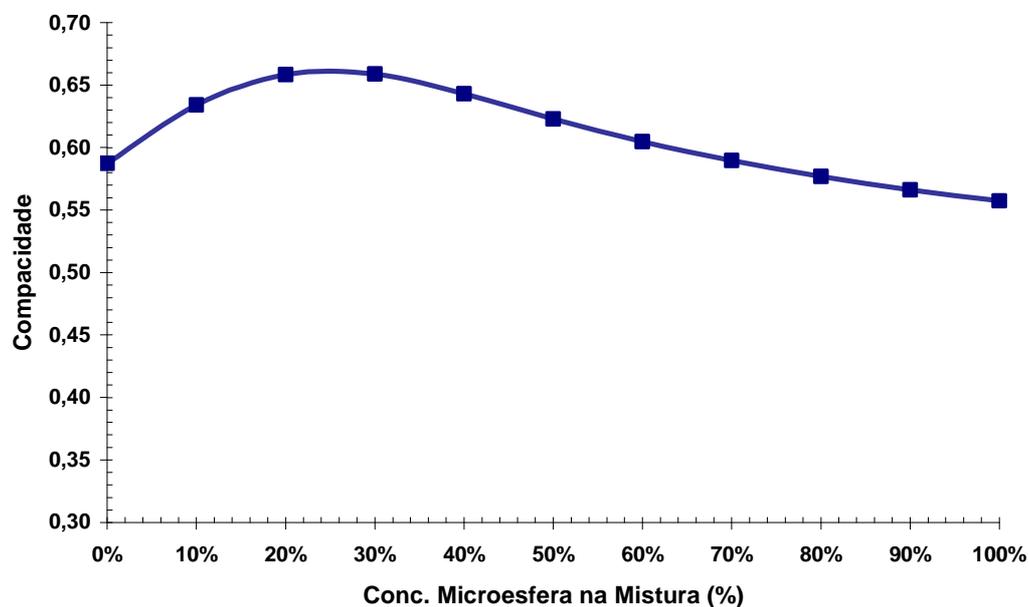


FIG. 10.27 Compacidade da Mistura Binária em Função da Concentração de Microesfera SG 2 na mistura com Cimento Portland Classe G – Classe D.

Os materiais puros, cimento G e sílica ativa, apresentam valores de compacidade de 0,59 e 0,41, respectivamente. A presença de sílica ativa na concentração entre 10 e 30% na mistura proporciona aumento na compacidade em relação aos materiais puros. O valor máximo de compacidade (0,64) é obtido na concentração de 20%, como mostra a FIG. 10.26. O mesmo ocorre para a mistura binária microesfera e cimento especial (FIG. 10.27), entre 10 e 60% de microesfera a compacidade da mistura é maior do que a dos materiais puros, e o ponto máximo de compacidade (0,66) é obtido na concentração entre 20 e 30% de microesfera.

Assim como na classe C, a maior compacidade da mistura binária com cimento é obtida com a utilização de microesfera devido à maior compacidade desse material em relação à compacidade da sílica ativa.

A compacidade da mistura ternária em função da composição da mistura é apresentada na TAB. 10.23 e na FIG. 10.28.

TAB. 10.23 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração de Cimento Portland Classe G, Sílica ativa e Microesfera SG 2 na Mistura Seca – Classe D.

% Cim. G	% Microesfera SG 2										
	0%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
0	0,414	0,473	0,530	0,584	0,632	0,663	0,656	0,629	0,601	0,577	0,557
10	0,431	0,494	0,555	0,611	0,657	0,672	0,648	0,617	0,589	0,566	
20	0,451	0,518	0,582	0,640	0,679	0,669	0,636	0,604	0,577		
30	0,474	0,546	0,614	0,671	0,689	0,658	0,621	0,590			
40	0,501	0,578	0,649	0,696	0,683	0,642	0,605				
50	0,532	0,615	0,684	0,703	0,665	0,623					
60	0,569	0,655	0,705	0,687	0,643						
70	0,611	0,685	0,692	0,659							
80	0,644	0,673	0,658								
90	0,630	0,634									
100	0,588										

Obs.: A diferença entre 100% e a soma dos dois materiais (cimento e microesfera SG 2) corresponde à concentração de sílica ativa.

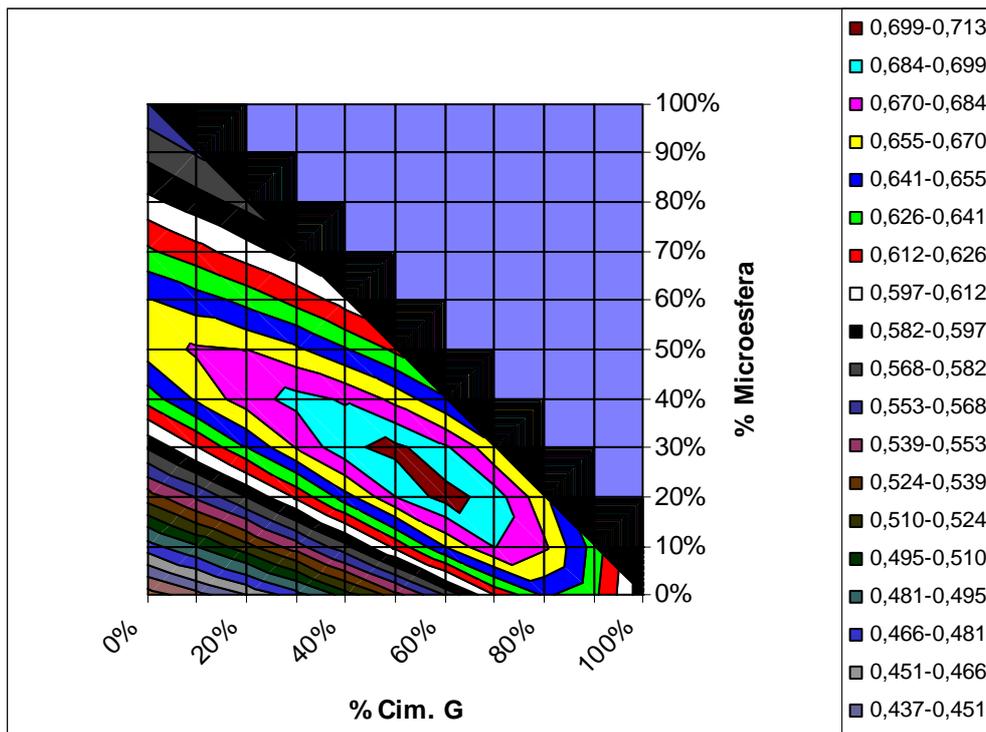


FIG. 10.28 Compacidade da Mistura Ternária em Função da Concentração Cimento Portland Classe G, Sílica ativa e Microesfera SG 2 - Classe D.

A TAB. 10.24 mostra como a adição de um terceiro componente à mistura binária proporciona maior compacidade à mistura nesta classe, assim como ocorreu na classe C. A compacidade máxima de misturas ternárias (1 e 2) é 0,70 e a compacidade máxima das misturas binárias é 0,66 para a mistura de cimento especial e microesfera SG 2 (mistura binária 1) e 0,64 para a mistura de cimento especial e sílica ativa (mistura binária 2). A maior compacidade obtida pela mistura ternária é devido à possibilidade de se melhor empacotar materiais com propriedades distintas, tanto em relação à compacidade, quanto à distribuição granulométrica.

TAB. 10.24 Compacidade em Função da Composição da Mistura Seca – Classe D.

Mistura	Percentual na Mistura Seca			Compacidade Mistura
	Cimento G	Sílica Ativa	SG 2	
Binária 1	80	-	20	0,64
Binária 2	80	20	-	0,66
Ternária 1	50	20	30	0,70
Ternária 2	60	20	20	0,70

A diferença na composição dos materiais utilizados na classe C e na classe D é apenas o tipo de cimento, na classe C é utilizado o cimento Portland classe Especial e na classe D é utilizado o cimento Portland classe G. As compacidades das misturas da classe D (TAB. 10.24) são pouco menores do que os apresentados pela classe C (TAB. 10.21) devido à menor compacidade do cimento Portland Classe G (0,59) em comparação com o cimento Especial (0,62).

10.3.5 FORMULAÇÕES DE MISTURA SECA CONTENDO CIMENTO ESPECIAL, SÍLICA ATIVA, SÍLICA 120# E MICROESFERA SG 1 - CLASSE E

A TAB. 10.16 apresenta os dados de compacidade e de massa específica e a FIG. 10.29 apresenta a distribuição granulométrica do cimento especial, sílica ativa, sílica 120# e microesfera SG 1.

TAB. 10.25 Dados de Compacidade e Massa Específica de Cimento Especial, Sílica Ativa, Sílica 120# e Microesfera SG 1 - Classe E.

Propriedade	Material			
	Cimento Especial	Sílica Ativa	Microesfera SG 1	Sílica 120#
Massa específica	3,15	2,2	0,75	2,66
Compacidade	0,65	0,41	0,67	0,60

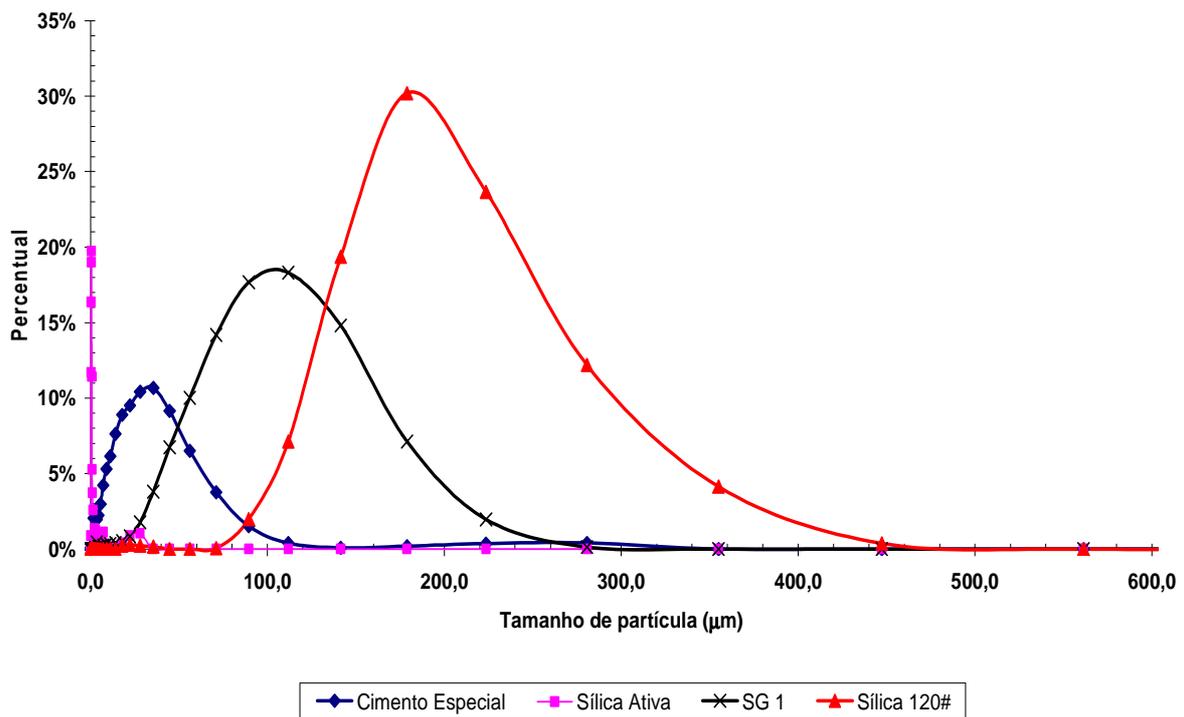


FIG. 10.29 Distribuição Granulométrica de Cimento Portland Classe Especial, Sílica Ativa, Sílica 120# e Microesfera SG 1 – Classe E.

Para uma mistura quaternária não é possível traçar o gráfico da compacidade em função da composição. A composição de maior compacidade é apresentada na TAB. 10.26.

TAB. 10.26 Composição de Maior Compacidade – Mistura entre Cimento Especial, Sílica Ativa, Sílica 120# e Microesfera SG 1 - Classe E.

Mistura	Percentual na Mistura Seca				Compacidade Mistura
	Cimento Especial	Sílica Ativa	Sílica 120#	SG1	
Quaternária 1	38	10	27	25	0,74

A alta compacidade obtida da mistura seca (0,74) se deve aos materiais apresentarem distribuições granulométricas distintas e altos valores de compacidade, com exceção da sílica ativa (TAB. 10.26).

10.4 PROCESSO PARA FORMULAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO DE COMPACIDADE OTIMIZADA

A partir da formulação de mistura seca de maior compactidade, determinada pelo simulador computacional que tem como base o Modelo de Empacotamento Compressível (item 10.3), que seja viável, ou seja, que contenha teor de cimento em quantidade suficiente para a solidificação das pastas, inicia-se o processo de formulação de pastas de cimento. Estipulou-se a concentração mínima de cimento na mistura em 40% para assegurar a solidificação do sistema e o desenvolvimento de resistência à compressão.

No processo de formulação de pastas de cimento de compactidade otimizada é necessário determinar o percentual de água e de dispersante para ser adicionado à mistura seca, formulada de acordo com o item 10.3.

Para que as resistências mecânicas e químicas de pastas de compactidade otimizada sejam superiores às apresentadas por formulações de pasta de cimento convencionais é necessária a utilização de um teor mínimo de água, suficiente para que a pasta esteja desfloculada e para que seja bombeável, possibilitando uma operação de cimentação segura. A adição de água em excesso aumenta a porosidade e a permeabilidade da pasta curada. Para se obter um teor mínimo de água a partir de uma mistura seca de compactidade otimizada, é necessário adicionar dispersante em uma concentração tal que proporcione fluidez ao sistema.

Com base na literatura, pastas de cimento de compactidade otimizada devem conter um teor de água que gere uma porosidade na pasta líquida entre 0,35 e 0,45. A porosidade (P) é calculada como volume de líquido (V_L) em relação ao volume total da pasta, que corresponde à soma do volume de sólidos e do volume de líquido (V_L+V_S), conforme EQ. 10.1.

$$P = \frac{V_L}{(V_L + V_S)} \quad \text{EQ. 10.1}$$

Com base em vários ensaios preliminares, verificou-se que em geral pastas de porosidade em torno de 0,35 apresentavam-se muito pouco fluidas, e que pastas de porosidade em torno de 0,45 em geral decantavam. Teores de água suficientes para se obter porosidades em torno de 0,4 geravam pastas com maior fluidez e sem tendência à decantação. Obviamente, a concentração de dispersante influencia essas características da pasta.

Por esse motivo, no processo de formulação de pastas de compacidade otimizada o teor inicial de água na formulação é o correspondente ao volume necessário para resultar em porosidade da pasta igual a 0,4. São realizados alguns ajustes caso se verifique que a quantidade de água utilizada é excessiva ou insuficiente.

A partir do teor de água estabelecido, é necessário definir a concentração de dispersante que promova a defloculação das partículas da pasta.

Foram selecionadas algumas composições de mistura seca contendo cimento Portland classe G, microesfera SG 2 e sílica ativa para se formular pastas de cimento. A avaliação da compacidade em função da concentração desses materiais é apresentada no item 10.3.4 (formulação classe D).

A TAB. 10.27 apresenta as composições de mistura seca binária e ternária de diferentes compacidades utilizadas para o processo de formulação de pastas de cimento. As quatro diferentes composições selecionadas a partir da formulação classe D foram denominadas subclasses.

TAB. 10.27 Composições de Mistura Seca (Cimento Portland Classe G, Microesfera SG e / ou Sílica Ativa) – Classe D.

Subclasse	Cimento G	Microesfera	Sílica ativa	Compacidade
1	40	30	30	0,696
2	60	20	20	0,705
3	80	10	10	0,673
4	80	0	20	0,644

A partir das formulações de mistura seca contendo cimento Portland classe G, sílica ativa e / ou microesfera SG 2, subclasse 1 a 4, foi determinada a concentração ótima de dispersante para cada formulação, conforme descrito no item 10.4.1.

10.4.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE DISPERSANTE

É necessário determinar a concentração ótima de dispersante para cada formulação de pasta de compacidade otimizada, a fim de conferir fluidez necessária à pasta para o seu bombeio durante a operação de cimentação, com a utilização de um teor mínimo de água na composição.

A concentração ótima de dispersante foi determinada partindo da composição da mistura seca e de um teor de água suficiente para se obter uma porosidade de pasta de cerca de 0,4.

Na literatura sobre concretos de alto desempenho determina-se o denominado ponto de saturação, que seria a concentração máxima de dispersante, acima da qual não haveria nenhuma redução nos parâmetros reológicos, ou ao menos, nenhuma redução significativa [AÏTCIN,1994].

No entanto, há casos em que a fluidez aumenta continuamente em toda a faixa de concentração de dispersante analisada [BONNEAU, 1997]. Para casos como esse de LARRARD, 1997 desenvolveu outro método para determinar o ponto de saturação de dispersante para concretos de alto desempenho, utilizando a fluidez medida por meio de cone Marsh, onde é determinado o tempo (T) necessário para escoar 500 mL de argamassa por um bocal de 12,5 mm de diâmetro.

A partir de vários ensaios de fluidez com diferentes concentrações de dispersante em relação ao cimento, é traçado um gráfico $\log(T)$ versus $\log(\text{concentração de dispersante})$. É considerado como ponto de saturação o ponto de tangência com uma reta de inclinação igual a $2/5$, sendo que o valor de $2/5$ foi escolhido como o que conduz a concentrações razoáveis de dispersante. SHWARTZENTRUBER ET AL., 2006 utilizaram o mesmo método para definir a concentração de dispersante para concretos auto compactados.

No presente trabalho o ponto de saturação é denominado concentração ótima de dispersante e para determiná-la foi avaliada a influência da concentração de dispersante na reologia e na estabilidade da pasta de cimento a partir das misturas secas compostas por Cimento Portland Classe G, sílica ativa e/ou microesfera SG 2, subclasses 1 a 4 da formulação classe D, descritas na TAB. 10.27.

A partir dos resultados obtidos nos itens 10.4.1.1 ao 10.4.1.4, foi elaborada uma metodologia para se determinar a concentração de dispersante para pastas de cimento de compacidade otimizada, que é descrita no item 10.4.2.1.

10.4.1.1 40% CIMENTO PORTLAND CLASSE G, 30% MICROESFERA SG 2 E 30% SÍLICA ATIVA - SUBCLASSE 1

São apresentadas formulações de pasta de cimento de massa específica de $1,40 \text{ g/cm}^3$ (11,7 lb/gal) contendo 40% de cimento Portland classe G, 30% de microesfera SG 2 e 30% de sílica ativa (TAB. 10.28). Foi utilizado na formulação teor de água suficiente para resultar em uma porosidade de pasta próxima a 0,4.

Para determinar a concentração ótima de dispersante foram preparadas pastas contendo dispersante na faixa entre 2,5 e 4,5% em relação à massa de cimento.

TAB. 10.28 Formulações de Pasta Contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Microesfera SG 2 e 30% de Sílica Ativa - Subclasse 1.

Conc. Dispersante (%)*	Compacidade Mistura Seca	ρ (g/cm^3 / (lb/gal))	Porosidade Pasta (P)	Água/sólido (% massa)
2,5	0,70	1,40 / (11,7)	0,42	43
3,0				
3,5				
4,0				
4,5				

- Percentual em relação à massa de cimento.

Foram realizados quatro ensaios para determinação de parâmetros reológicos para caracterização de cada formulação, utilizando o procedimento descrito no item 9.2.7.2, com aplicação de taxas de cisalhamento na sequência descendente. A discussão sobre os motivos que conduziram à definição do método é exposta no item 10.5.

Os resultados em função da concentração do dispersante (em relação à massa de cimento) são apresentados nos seguintes gráficos: valores de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (FIG. 10.30), coeficiente de correlação de ajuste ao modelo de Bingham (FIG. 10.31), parâmetros reológicos de Bingham (viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE)), além de gel inicial (Gi) e final (Gf) (FIG. 10.32) e viscosidade aparente (VA) em função da taxa de cisalhamento (FIG. 10.33).

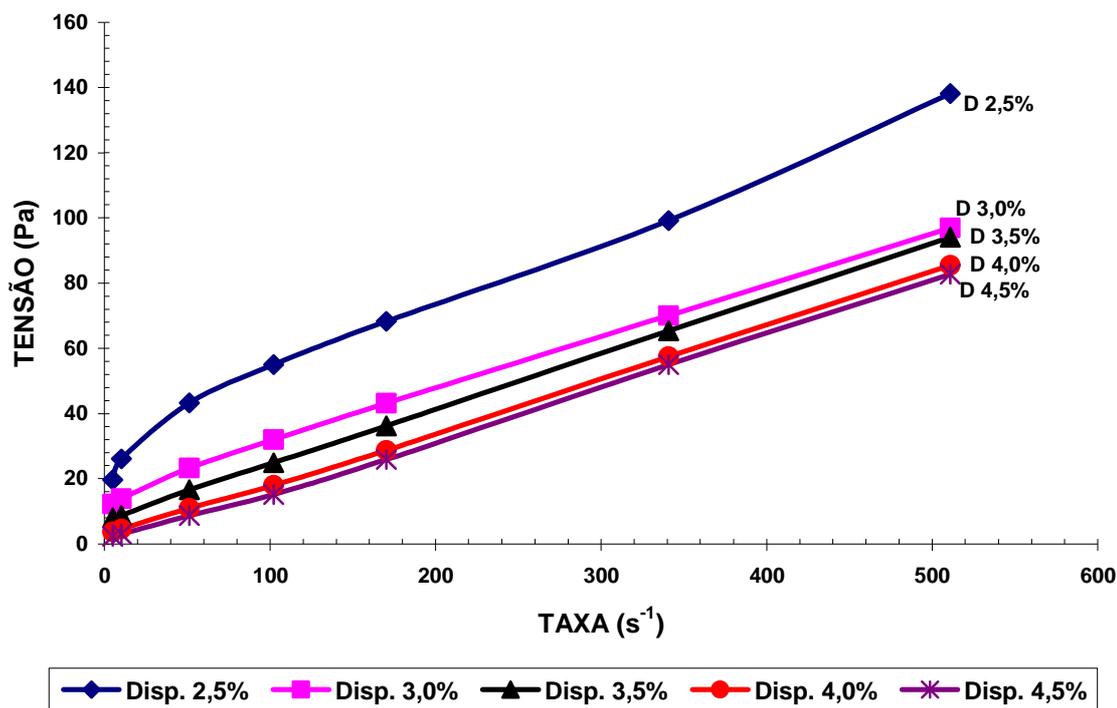


FIG. 10.30 Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 1.

Houve redução dos valores de tensão de cisalhamento conforme se aumentou a concentração de dispersante na formulação (FIG. 10.30). A maior diferença entre as curvas de tensão *versus* taxa de cisalhamento ocorreu quando se aumentou a concentração de 2,5 para 3,0%. Observa-se também que houve afastamento da linearidade em baixas taxas na menor concentração de dispersante (2,5%).

A FIG. 10.31 apresenta coeficientes de correlação das curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento ao modelo de Bingham em função da concentração do dispersante. São apresentadas duas curvas: uma relativa às tensões obtidas entre as taxas 511,1 e 51,1 s⁻¹ (300 e 30 rpm), que consiste na parte da curva utilizada para a determinação da viscosidade plástica e do limite de escoamento, e a segunda que corresponde a toda a faixa medida, ou seja, de 511,1 a 5,1 s⁻¹ (300 e 3 rpm), o que permite avaliar o afastamento da linearidade que ocorreu em taxas menores quando foram utilizada baixas concentrações de dispersante (FIG. 10.30). Observa-se que na concentração de 2,5% de dispersante os valores

de correlação foram muito baixos quando foi avaliada toda a faixa de taxa de cisalhamento (511,1 a 5,1 s⁻¹), mostrando a perda de linearidade ocorrida nas taxas mais baixas.

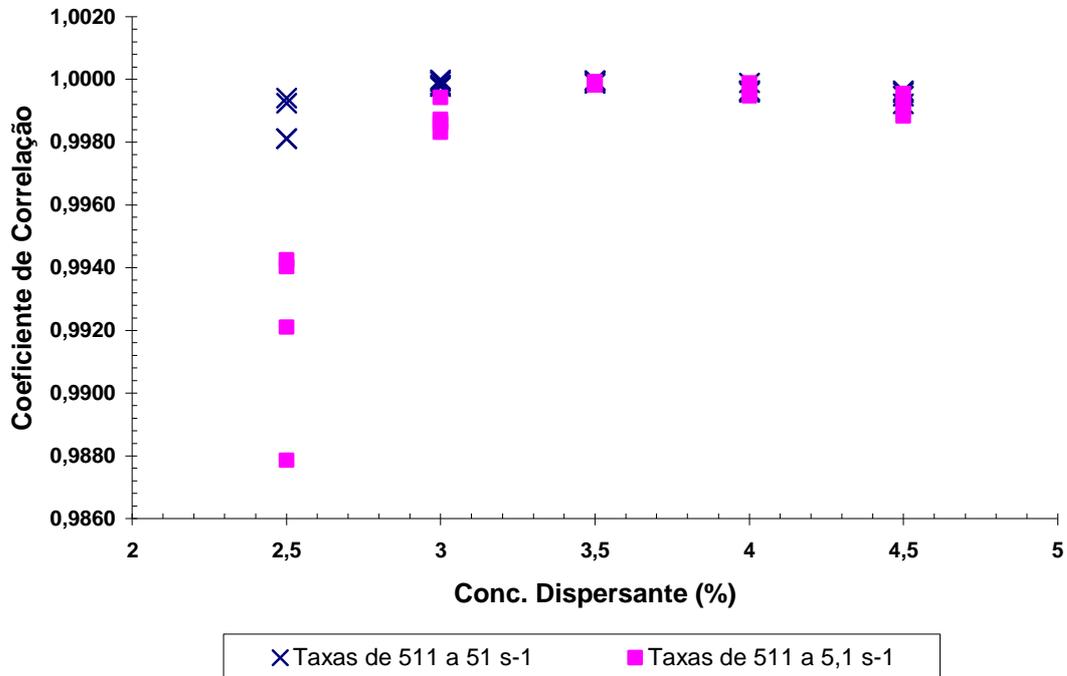


FIG. 10.31 Coeficiente de Correlação (R) para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração de Dispersante (em Rel. à Massa de Cimento) – Subclasse 1.

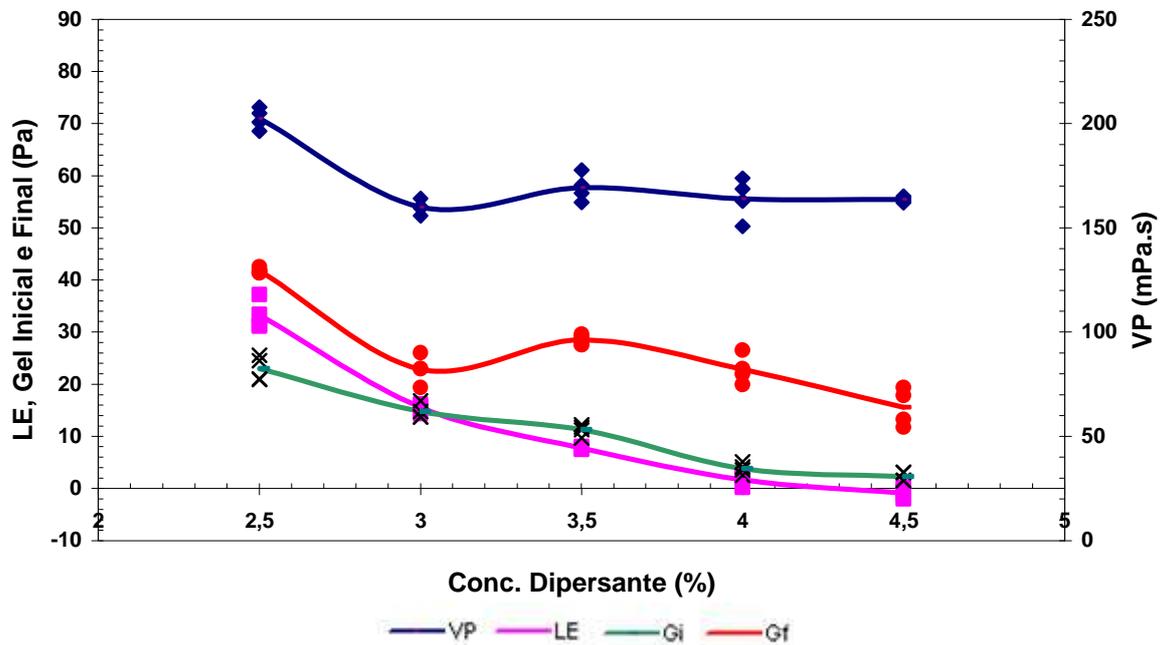


FIG. 10.32 Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 1.

O aumento na concentração de dispersante de 2,5 até 4,5% ocasionou redução dos parâmetros limite de escoamento (LE), gel inicial (Gi) e final (Gf). No entanto, a viscosidade plástica (VP) permaneceu praticamente constante a partir da concentração de 3,0% de dispersante. A redução de todos os parâmetros foi mais acentuada quando se aumentou a concentração de 2,5 para 3,0% de dispersante e o valor mínimo de limite de escoamento (1,7 Pa) foi atingido na concentração de 4,0% (FIG. 10.32).

O aumento de 4,0 para 4,5% de dispersante ocasionou redução pouco significativa dos parâmetros limite de escoamento e gel final. O gel final foi o parâmetro que ainda foi reduzido na concentração de 4,5% (FIG. 10.32).

Observa-se também que a dispersão dos resultados de viscosidade plástica, limite de escoamento e géis é baixa, o coeficiente de variação (desvio padrão / média) em geral é menor do que 10%.

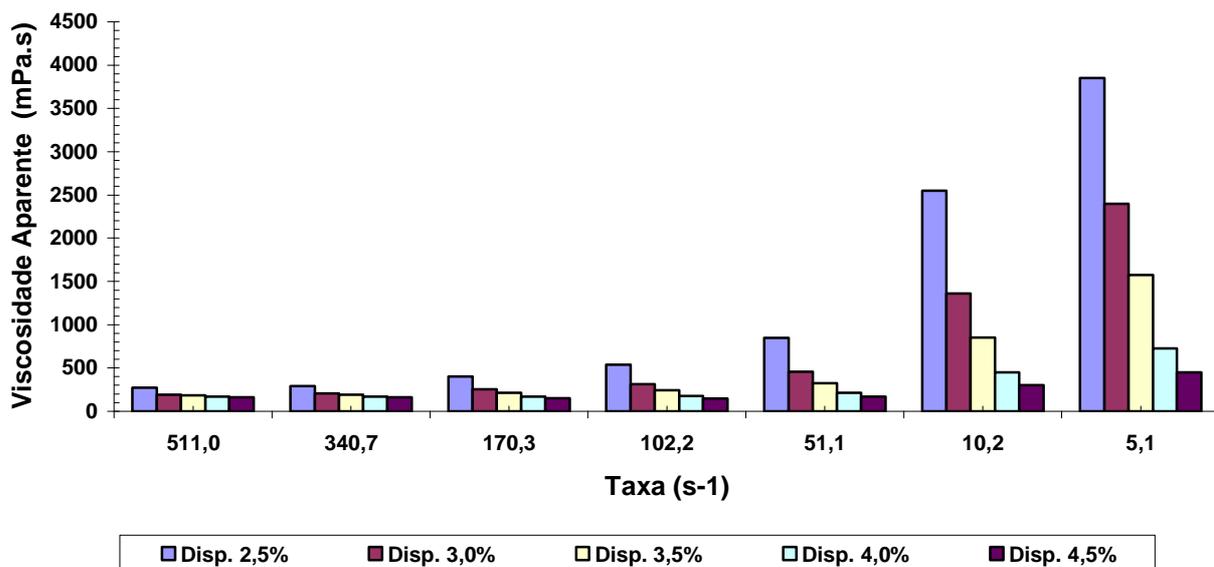


FIG. 10.33 Viscosidade Aparente (mPa.s) X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 1.

De acordo com a FIG. 10.33, pastas com menor concentração de dispersante apresentaram altos valores de viscosidade aparente em baixas taxas de cisalhamento (10,2 e 5,1s⁻¹). Nessas taxas, o aumento da concentração de dispersante provocou redução acentuada de viscosidade aparente. Em taxas maiores, também houve redução desse parâmetro com o aumento da concentração do dispersante, porém a diferença entre os valores foi bem menos significativa do que em baixas taxas. KONG, 2006 também observou redução acentuada de viscosidade em baixas taxas em pastas ricas em sólido.

É importante que as pastas se mantenham estáveis não só durante a fase fluida, como também durante a sua solidificação. Para avaliar a estabilidade da pasta durante a sua solidificação, realizou-se o ensaio de estabilidade, cujo procedimento é descrito no item 9.2.9. A estabilidade nesse ensaio é medida em função da diferença de massa específica entre o topo e a base de uma pasta curada em molde cilíndrico. A diferença de massa específica está relacionada à ocorrência ou não de sedimentação da pasta. São consideradas estáveis as pastas que apresentam retração (redução de altura) menor do que 5 mm e diferença entre o topo e a base de no máximo 0,06 g/cm³ (0,5 lb/gal).

Todas as formulações apresentaram estabilidade após cura por 24 horas a 76°C, conforme mostra a TAB. 10.30.

TAB. 10.29 Estabilidade de Pastas Contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Microesfera SG e 30% de Sílica Ativa - Subclasse 1.

Conc. Disp. (% cimento)	Retração (mm)	$\Delta\rho$ g/cm³ / (lb/gal)
2,5	0	0,006 / (0,05)
3,0	0	0,02 / (0,17)
3,5	0	0,006 / (0,05)
4,0	0	0,02 / (0,13)
4,5	0	0,02 / (0,16)
Máximo permitido	5	0,06 / (0,5)

Para determinar a concentração ótima de dispersante foram avaliados todos os resultados obtidos.

A concentração de dispersante de 4,0% em relação à massa de cimento foi considerada como a concentração ótima para a formulação contendo 40% de cimento Portland classe G, 30% de de sílica ativa e 30% microesfera SG 2 e 43% de água em relação à massa de sólidos. A partir dessa concentração não houve mudanças significativas dos parâmetros reológicos e a curva tensão versus taxa de cisalhamento exibiu alta correlação com o modelo de Bingham (FIG. 10.31).

10.4.1.2 60% CIMENTO PORTLAND CLASSE G, 20% MICROESFERA SG 2 E 20% SÍLICA ATIVA - SUBCLASSE 2

A partir da mistura seca, de compacidade igual a 0,70, contendo 60% de cimento Portland classe G, 20% de sílica ativa e 20% de microesfera SG 2 (TAB. 10.27), foram formuladas pastas de cimento de massa específica de 1,6 g/cm³ (13,2 lb/gal), com razão de água / sólido (A/S) entre 36 e 37%. Para se determinar a concentração ótima de dispersante foram preparadas pastas contendo dispersante na faixa entre 1 e 3,5% em relação à massa de cimento. (TAB. 10.30).

TAB. 10.30 Formulações de Pasta Contendo 60% de Cimento Portland Classe Especial, 20% de Microesfera e 20% de Sílica Ativa - Subclasse 2.

Dispersante (%) *	Compacidade Mistura Seca	ρ (g/cm ³ (lb/gal))	Porosidade (P)	Água/sólido (% massa)
1,0	0,70	1,6 (13,2)	0,43	36 a 37%
1,5				
2,0				
2,5				
3,0				
3,5				

* Percentual em relação à massa de cimento.

Foram realizados quatro ensaios para determinação de parâmetros reológicos para caracterização de cada formulação, utilizando o procedimento descrito no item 9.2.7.2.

Os resultados em função da concentração do dispersante são apresentados nos seguintes gráficos: valores de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (FIG. 10.34) coeficiente de correlação de ajuste ao modelo de Bingham (FIG. 10.35), parâmetros reológicos de Bingham (viscosidade plástica e limite de escoamento), além de gel inicial e final (FIG. 10.36) e viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento (FIG. 10.37).

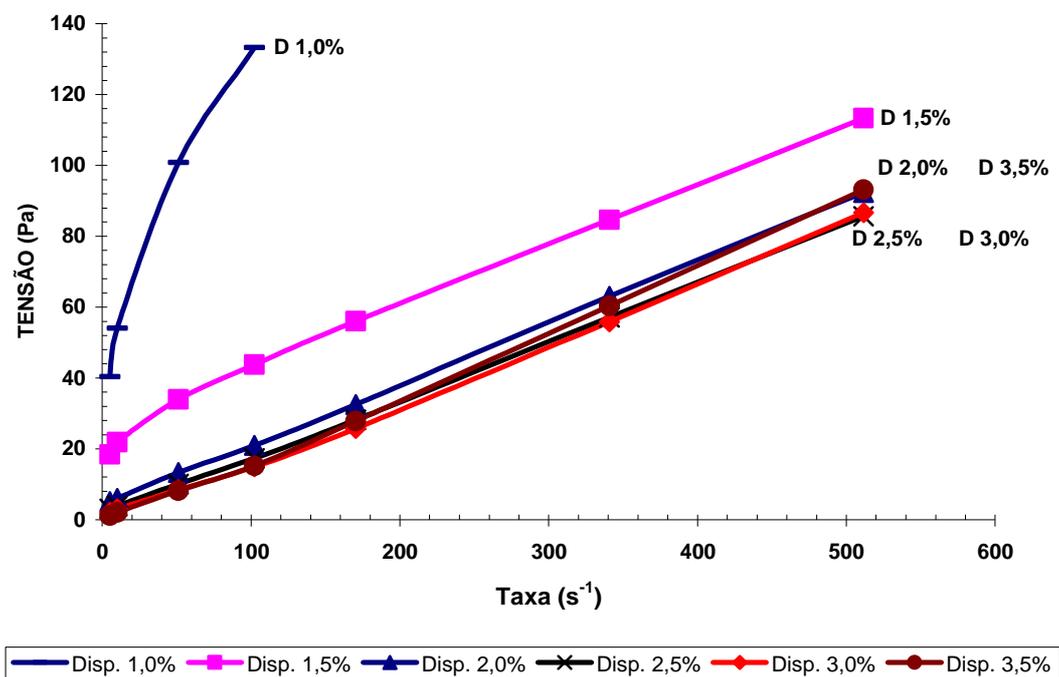


FIG. 10.34 Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 2.

A FIG. 10.34 mostra que houve redução dos valores de tensão quando se aumentou a concentração de dispersante de 1,0 até 2,5%, o aumento para 3,0% de dispersante praticamente não alterou os valores de tensão, já o aumento para 3,5% ocasionou o efeito contrário, houve aumento dos valores de tensão de cisalhamento.

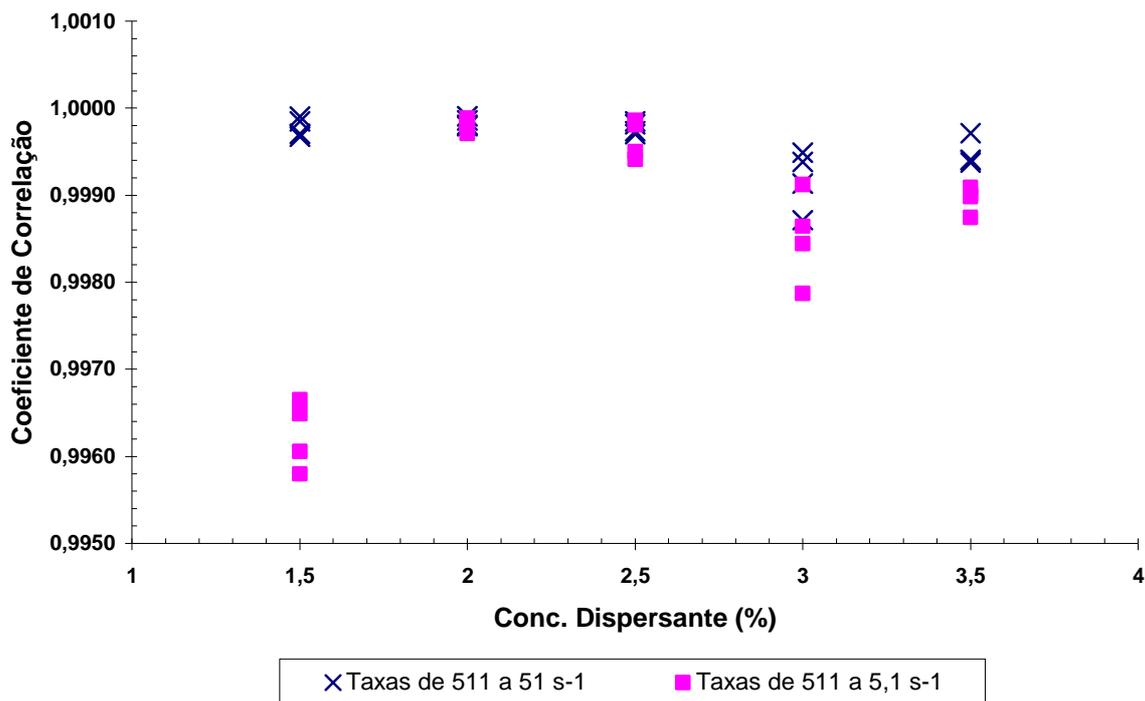


FIG. 10.35 Coeficiente de Correlação para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 2.

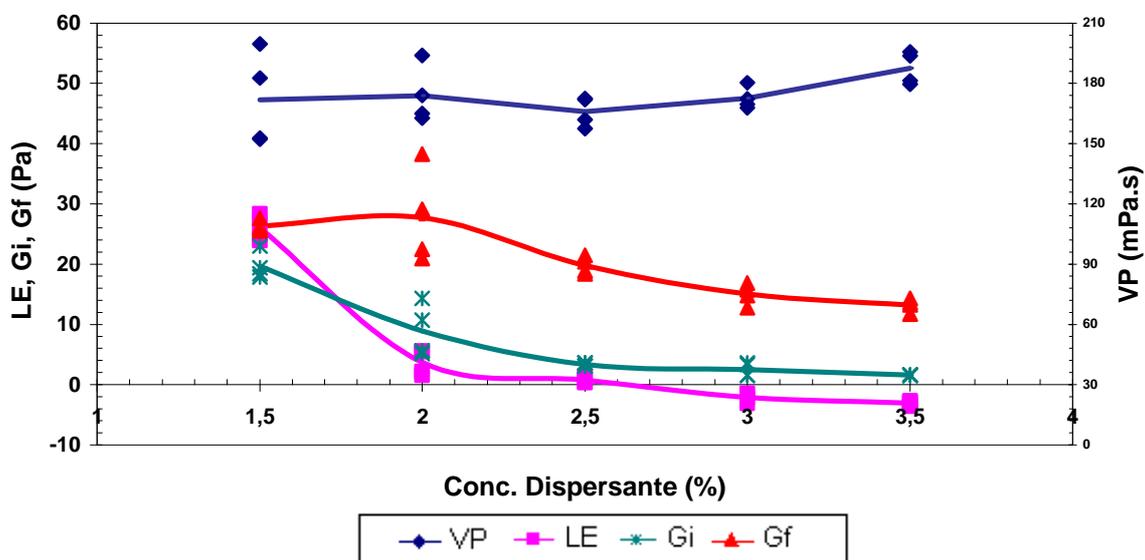


FIG. 10.36 Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 2.

A FIG. 10.35 mostra que quando a concentração de dispersante é muito baixa, no caso 1,5% em relação à massa de cimento, o coeficiente de correlação da curva com o modelo de

Bingham é muito baixo quando se considera toda a faixa de taxa de cisalhamento (de 511 a $5,1s^{-1}$), o que indica a perda da linearidade nas taxas mais baixas. Na mesma concentração de dispersante (1,5%) o coeficiente é próximo de 1 para a faixa de taxa entre 511 e $51s^{-1}$. Esse comportamento pode ser observado diretamente na FIG. 10.34.

A adição de 2,0% de dispersante fez com que o coeficiente de correlação se aproximasse de 1 em toda a faixa de taxa de cisalhamento. A partir da concentração de 3,0% de dispersante houve um decréscimo do coeficiente, indicando que há um excesso de dispersante.

A FIG. 10.36 mostra que houve uma redução significativa de limite de escoamento e de gel inicial quando se aumentou a concentração de dispersante de 1,5 para 2,0%. Aumentos subsequentes não ocasionaram alteração significativa de viscosidade plástica e nem de limite de escoamento.

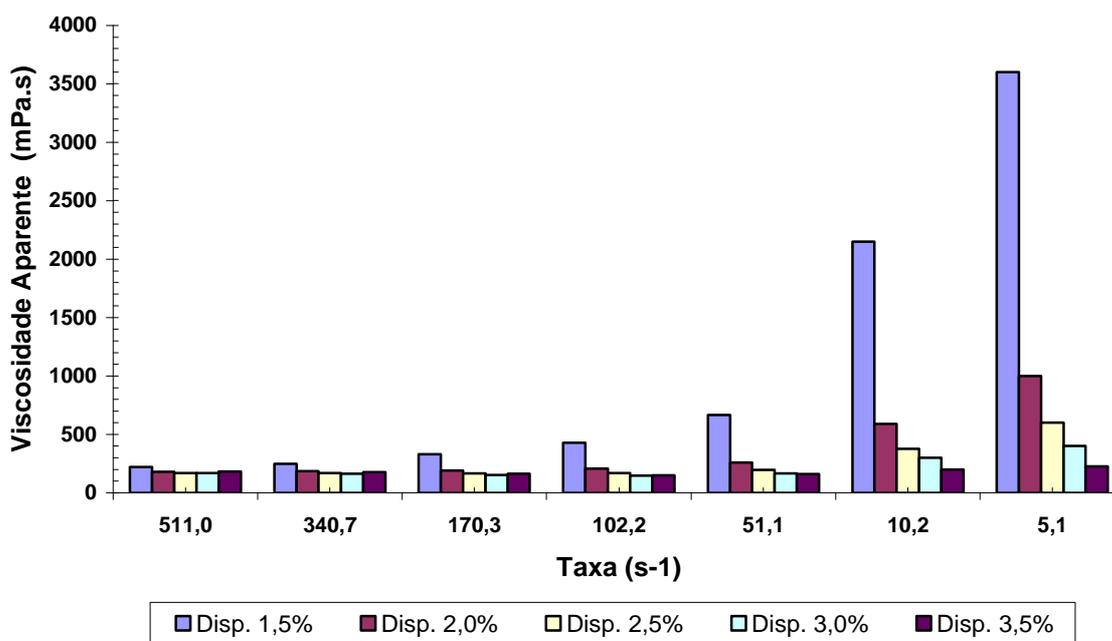


FIG. 10.37 Viscosidade Aparente (mPa.s) X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração do Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 2.

A FIG. 10.37 apresenta a mesma tendência apresentada na FIG. 10.33 (subclasse 1), onde pastas com menor concentração de dispersante apresentaram altos valores de viscosidade aparente em baixas taxas de cisalhamento ($10,2$ e $5,1s^{-1}$). Nessas taxas o aumento da concentração de dispersante provocou redução bem mais acentuada neste parâmetro do que

em altas taxas. O aumento da concentração de dispersante de 1,5 para 2,0% ocasionou redução significativa de viscosidade aparente nas taxas mais baixas. Aumentos subsequentes de dispersante ainda proporcionaram redução desse parâmetro, mas de forma menos significativa.

Todas as formulações da subclasse 2 apresentaram estabilidade conforme procedimento descrito no item 9.2.9. Os resultados do ensaio de estabilidade são descritos na TAB. 10.31.

TAB. 10.31 Estabilidade de Pastas Contendo 60% de Cimento Classe G, 20% de Microesfera SG e 20% de Sílica Ativa - Subclasse 2.

Conc. Disp. (% cimento)	Retração (mm)	$\Delta\rho$ g/cm³ / (lb/gal)
1,0	0	nd
1,5	0	0 / (0,04)
2,0	0	0,006 / (0,05)
2,5	0	0,008 / (0,07)
3,0	0	0,006 / (0,05)
3,5	0	0,03 / (0,28)
Máximo permitido	5	0,06 / (0,5)

nd = não determinado.

Com base nos resultados de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento, parâmetros reológicos, coeficiente de correlação da curva ao modelo de Bingham e viscosidade aparente foi considerada a concentração de 2,0% de dispersante como ótima para a formulação de pasta que contém 60% de cimento, 20% de sílica ativa, 20% de microesfera SG 2 e 37% de água em relação à massa de sólidos.

10.4.1.3 80% CIMENTO PORTLAND CLASSE G, 10% MICROESFERA SG 2 E 10% SÍLICA ATIVA - SUBCLASSE 3

A partir da mistura seca contendo 80% de cimento Portland classe G, 10% de sílica ativa e 10% de microesfera SG 2, de compacidade igual a 0,67 (TAB. 10.27), foram formuladas pastas de cimento de massa específica de $1,8 \text{ g/cm}^3$ (14,9 lb/gal) com razão de água / sólido (A/S) em torno de 35%. Para se determinar a concentração ótima de dispersante foram preparadas pastas contendo dispersante sólido na faixa entre 0,5 e 5,0% em relação ao cimento (TAB. 10.32).

São apresentados os seguintes parâmetros em função da concentração de dispersante: valores médios de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (FIG. 10.38), coeficiente de correlação de ajuste ao modelo de Bingham (FIG. 10.39), parâmetros reológicos de Bingham (viscosidade plástica e limite de escoamento), além de gel inicial e final (FIG. 10.40) e viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento (FIG. 10.41).

TAB. 10.32 Formulações de Pasta contendo 80% de Cimento Portland Classe G, 10% de Microesfera e 10% SG de Sílica Ativa - Subclasse 3.

Dispersante (%)	Compacidade Mistura Seca	ρ (g/cm ³ (lb/gal))	Porosidade (P)	Água/sólido (% massa)
0,5	0,67	1,8 (14,9)	0,46 a 0,47	34 a 35%
1,0				
1,5				
2,0				
2,5				
3,0				
4,0				
5,0				

* Percentual em relação à massa de cimento.

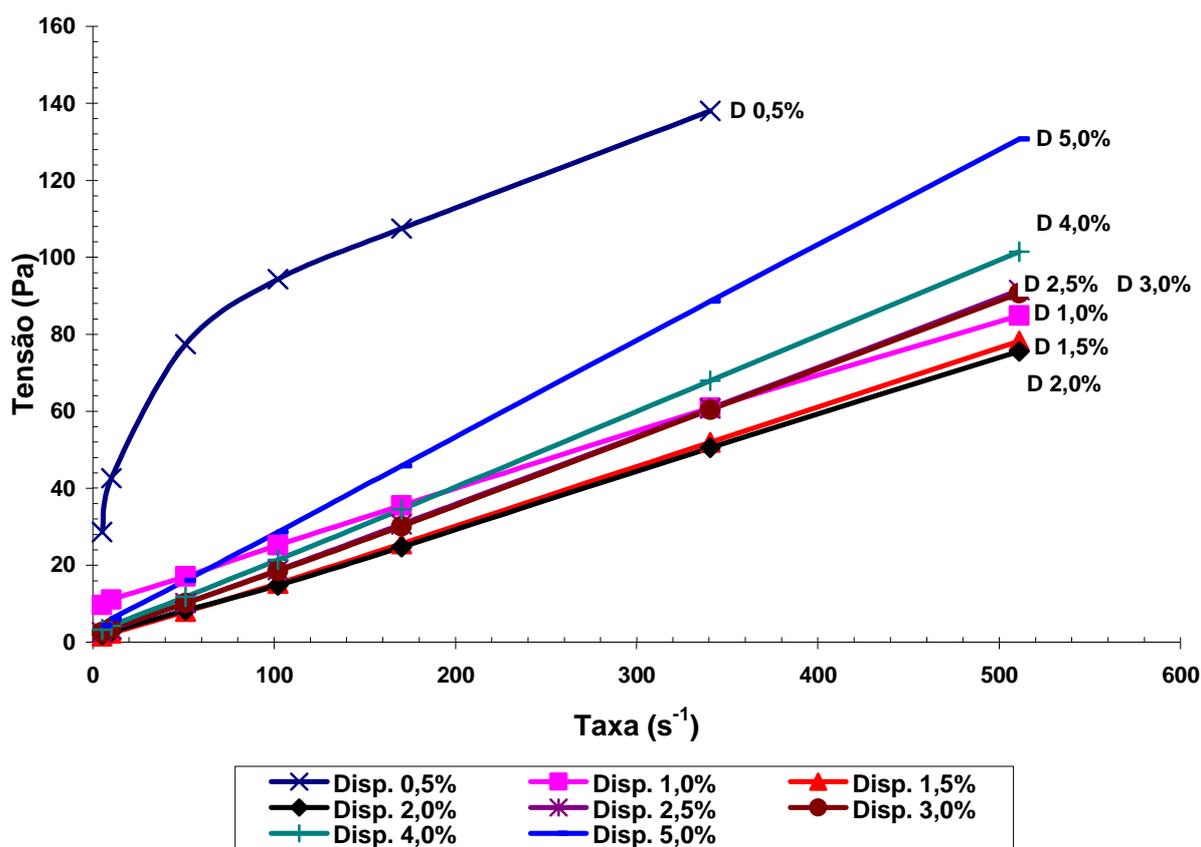


FIG. 10.38 Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 3.

A FIG. 10.38 mostra que houve redução dos valores de tensão de cisalhamento entre 0,5 e 2,0% de dispersante, sendo que de 0,5 para 1,0% a redução dos valores de tensão foi bastante acentuada.

No entanto, com o aumento da concentração de dispersante a partir de 2,0%, ao invés de ocorrer redução contínua das tensões, houve aumento desse parâmetro até a concentração de 5,0%.

Observa-se também que na concentração de 0,5% houve forte afastamento da linearidade.

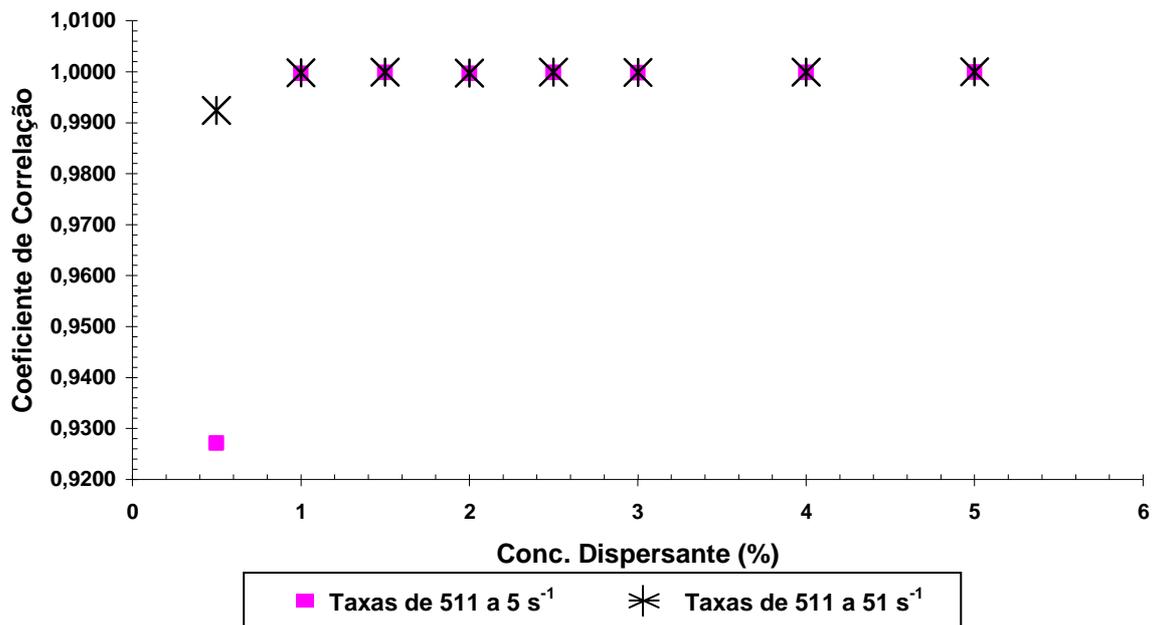


FIG. 10.39 Coeficiente de Correlação para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 3.

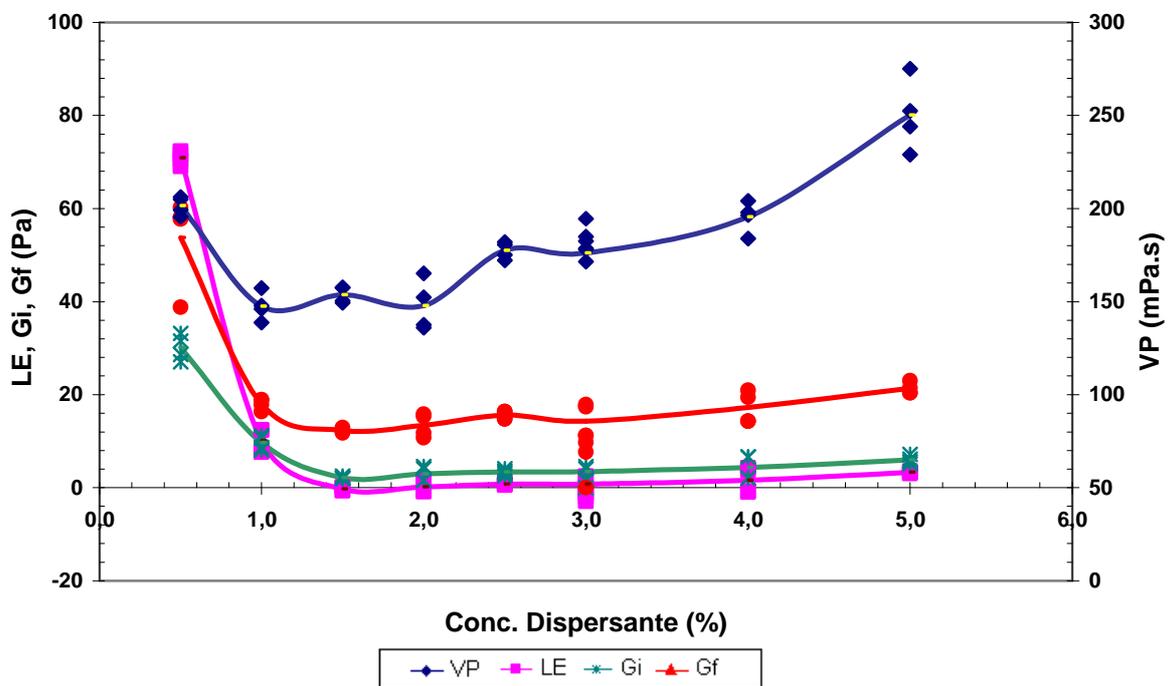


FIG. 10.40 Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 3.

A FIG. 10.40 mostra que a concentração de 1,0% de dispersante em relação à massa de cimento causou redução acentuada nos parâmetros de viscosidade plástica, limite de escoamento, gel inicial e final. A adição de mais 0,5% de dispersante provocou redução do limite de escoamento e géis.

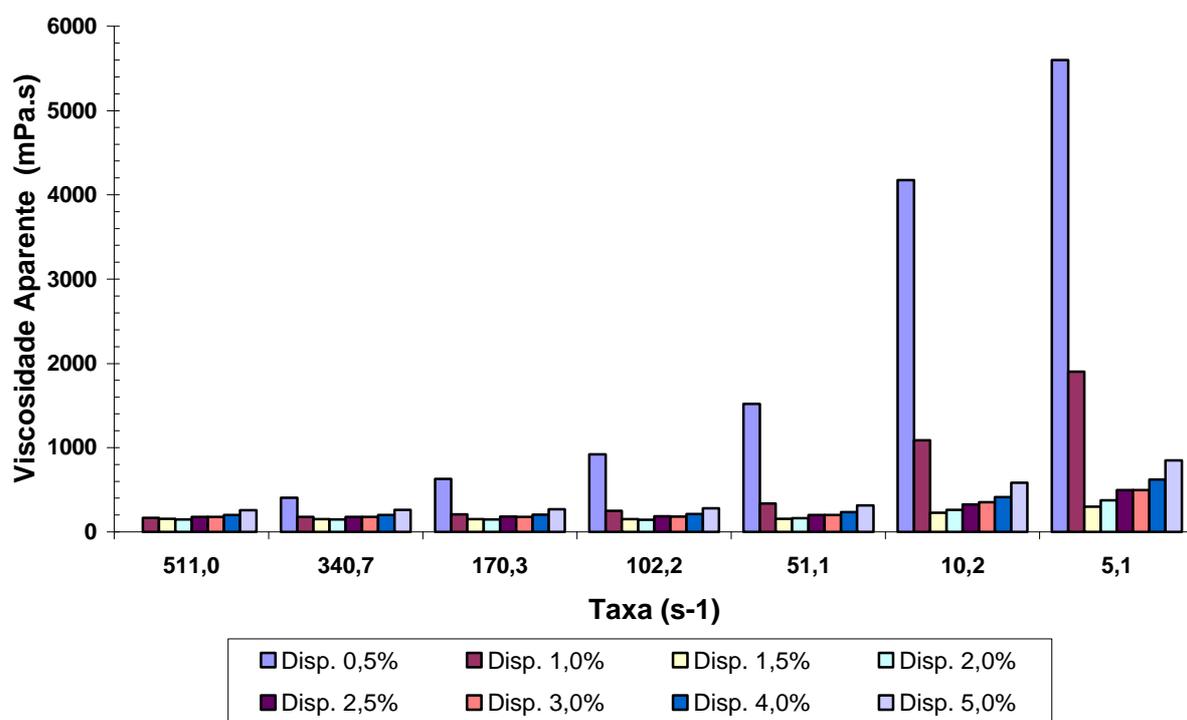


FIG. 10.41 Viscosidade Aparente (mPa.s) em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 3.

A FIG. 10.41 mostra que até a concentração de 1,5% houve redução de viscosidade aparente com o aumento da concentração. Acima dessa concentração a viscosidade aumentou com o acréscimo de dispersante.

Todas as formulações avaliadas da subclasse 3 com base no procedimento descrito no item 9.2.9 foram estáveis, conforme mostra a TAB. 10.33.

TAB. 10.33 Estabilidade de Pastas Contendo 80% de Cimento Classe G, 10% de Silica Ativa e 10% de Microesfera SG 2 - Subclasse 3.

Conc. Disp. (% cimento)	Retração (mm)	$\Delta\rho$ g/cm³ / (lb/gal)
0,5	0	0,001 / (0,01)
1,0	0	0,020 / (0,17)
1,5	0	0,028 / (0,23)
2,0	0	0,019 / (0,16)
2,5	0	0,008 / (0,07)
3,0	0	0,018 / (0,15)
4,0	0	0,016 / (0,13)
5,0	0	0,012 / (0,10)
Máximo permitido	5	0,06 / (0,5)

Foi considerada a concentração de 1,5% de dispersante (em relação à massa de cimento) como a concentração ótima de dispersante para pasta contendo 80% de cimento Portland classe G, 10% de silica ativa, 10% de microesfera SG 2 e 35% de água em relação à massa de sólidos. Nessa concentração todos os parâmetros (viscosidade plástica e aparente, limite de escoamento, gel inicial e final) apresentaram valores mínimos em relação aos parâmetros obtidos com as demais concentrações de dispersante avaliadas.

10.4.1.4 80% CIMENTO PORTLAND CLASSE G E 20% SÍLICA ATIVA - SUBCLASSE 4

A mistura seca da subclasse 4, de compactidade igual a 0,64, é composta por dois componentes, cimento Portland classe G (80%) e sílica ativa (20%). As formulações de pasta de cimento preparadas a partir dessa mistura binária apresentam massa específica de 2,0 g/cm³ (16,5 lb/gal). Foi utilizada uma razão de água / sólido (A/S) em torno de 30%. Para se determinar a concentração ótima de dispersante foram preparadas pastas contendo dispersante na faixa entre 1,0 e 4,0% em relação à massa de cimento. (TAB. 10.34).

São apresentados os seguintes parâmetros em função da concentração de dispersante: valores médios de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento (FIG. 10.42), coeficiente de correlação de ajuste ao modelo de Bingham (FIG. 10.43), parâmetros reológicos de Bingham (viscosidade plástica e limite de escoamento), gel inicial e final (FIG. 10.44) e viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento (FIG. 10.45).

TAB. 10.34 Formulações de Pasta contendo 80% de Cimento Portland Classe Especial e 20% de Sílica ativa - Subclasse 4.

Dispersante (%)	Compacidade Mistura Seca	ρ (g/cm ³ (lb/gal))	Porosidade (P)	Água/sólido (% massa)
1,0	0,64	2,0 (16,5)	0,5	32 a 34%
1,5				
2,0				
3,0				
4,0				

* Percentual em relação à massa de cimento.

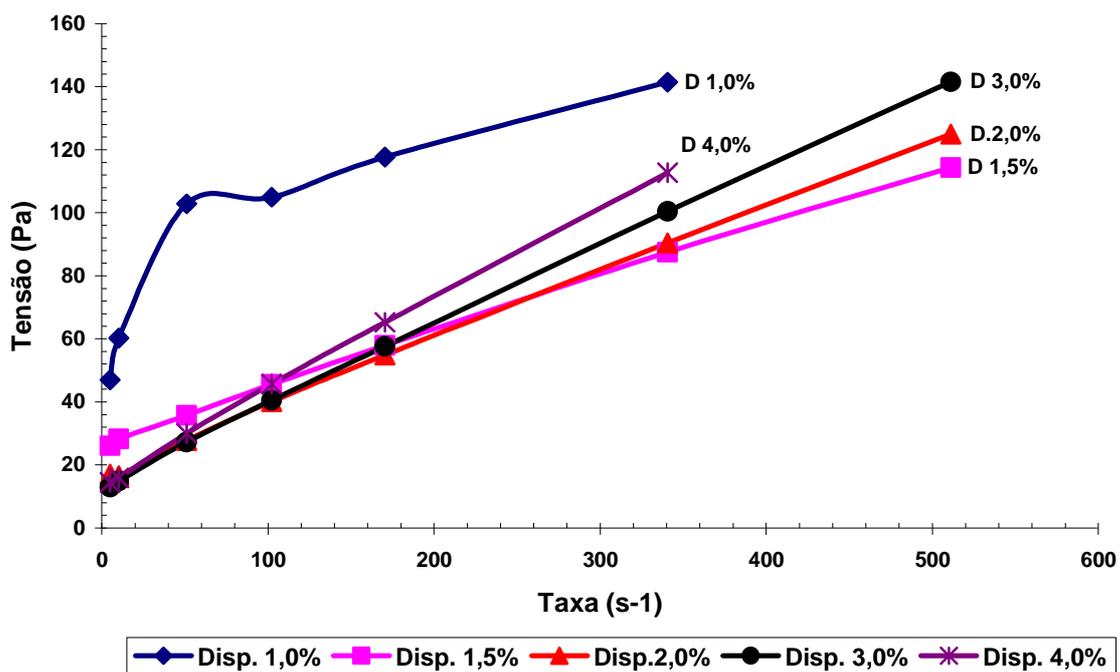


FIG. 10.42 Tensão X Taxa de Cisalhamento em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 4.

Houve acentuada redução dos valores de tensão de cisalhamento entre 1,0 e 1,5% de dispersante. Com o aumento da concentração de dispersante a partir de 1,5%, ao invés de ocorrer redução das tensões, houve aumento desse parâmetro até a concentração de 4,0% (FIG. 10.42).

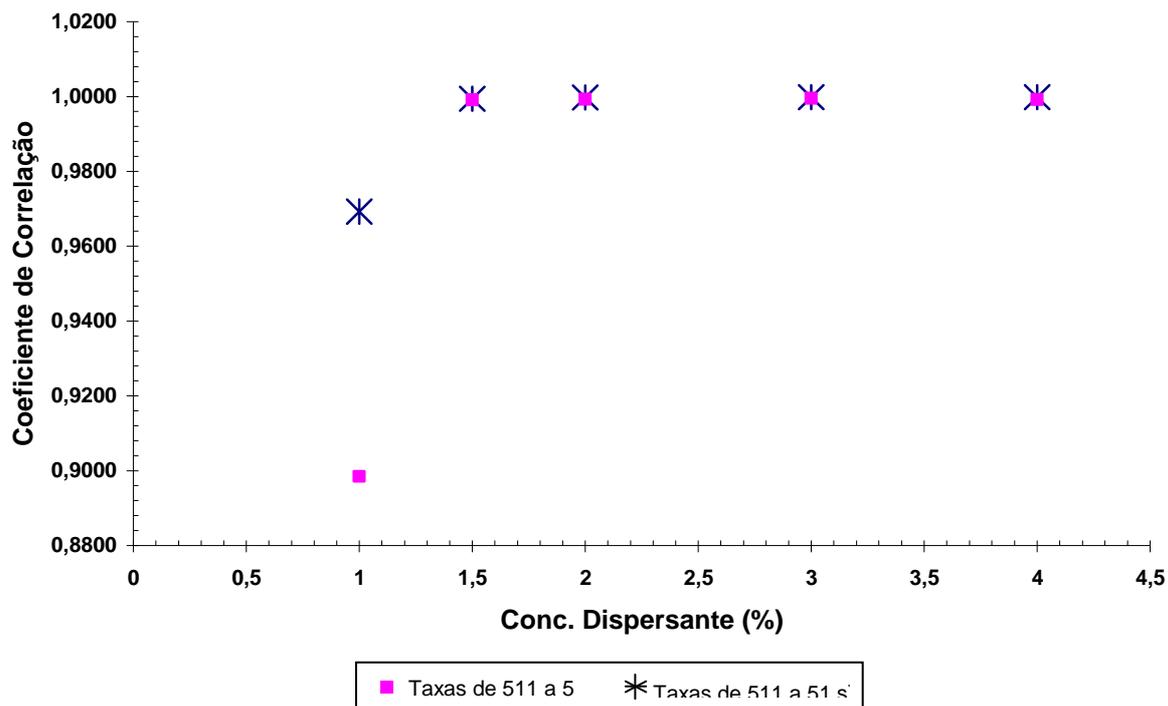


FIG. 10.43 Coeficiente de Correlação para Ajuste do Modelo de Bingham em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 4.

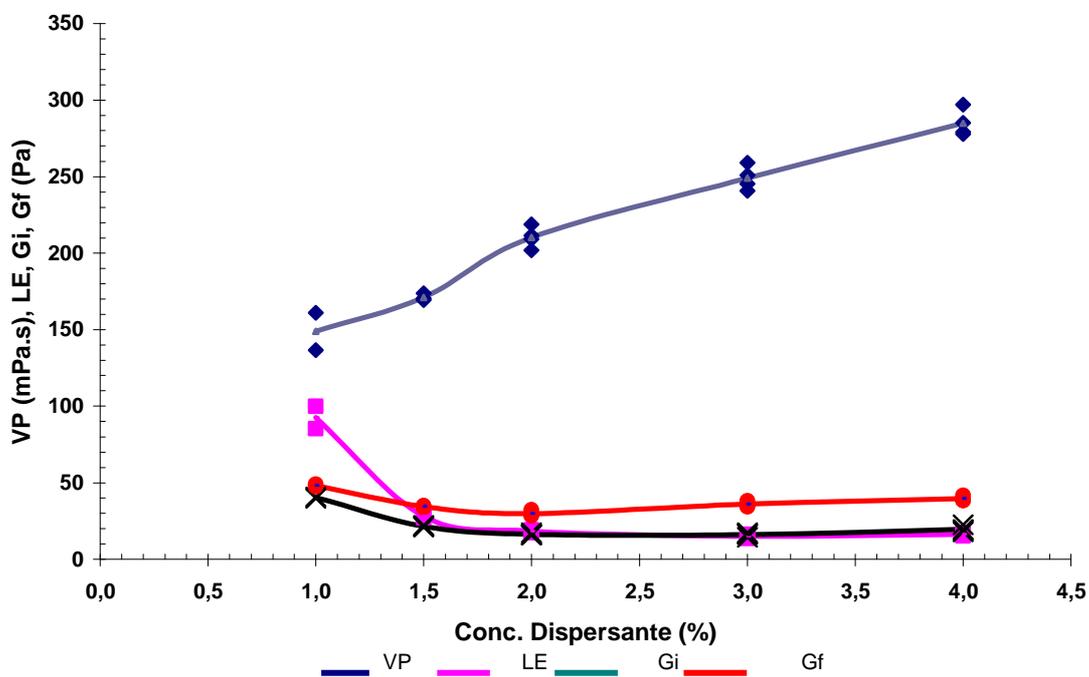


FIG. 10.44 Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Final em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) – Subclasse 4.

A partir da concentração de 1,5% de dispersante houve um bom ajuste das curvas tensão versus taxa de cisalhamento ao modelo de Bingham (FIG. 10.43).

O aumento da concentração de dispersante para 1,5% ocasionou redução acentuada de limite de escoamento e de géis. Concentrações superiores a 1,5% provocaram aumento contínuo de viscosidade plástica e praticamente nenhum efeito nos valores de limite de escoamento, gel inicial e final (FIG. 10.44).

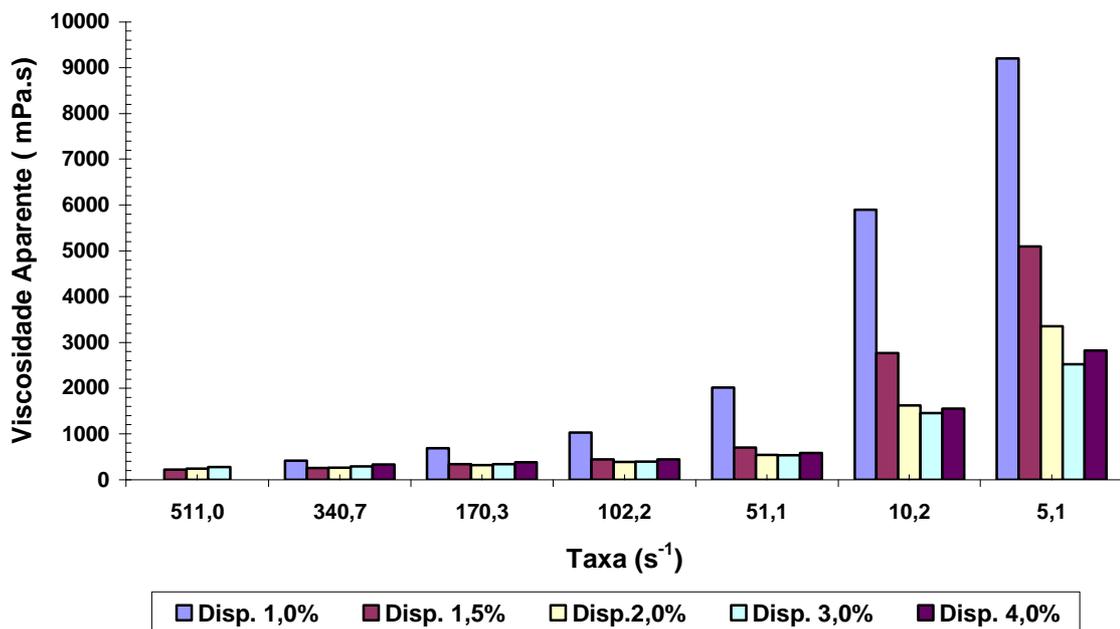


FIG. 10.45 Valores Médios de Viscosidade Aparente (mPa.s) em Função da Concentração de Dispersante (em Relação à Massa de Cimento) - Subclasse 4.

O aumento da concentração de dispersante ocasionou redução da viscosidade aparente nas taxas de cisalhamento entre 170,3 e 5,1 s⁻¹ até a concentração de 3%. O aumento para 4% de dispersante ocasionou um aumento de viscosidade aparente em todas as taxas. (FIG. 10.45) Como nas subclasses anteriores, houve também na subclasse 4 maior influência do dispersante em baixas taxas.

Todas as formulações avaliadas apresentaram estabilidade após a cura por 24 horas a 76°C, conforme procedimento descrito no item 9.2.9. Os resultados do ensaio de estabilidade são descritos na TAB. 10.35.

TAB. 10.35 Estabilidade de Pastas Contendo 80% de Cimento Classe G e 20% de Sílica Ativa - Subclasse 4.

Conc. Disp. (% cimento)	Retração (mm)	$\Delta\rho$ g/cm³ / (lb/gal)
1,0	0	0,013 / (0,11)
1,5	0	0,014 / (0,12)
2,0	0	0,010 / (0,08)
3,0	0	0,006 / (0,05)
4,0	0	0,007 / (0,06)
Máximo permitido	5	0,06 / (0,5)

A partir da concentração de 1,5% de dispersante, em relação ao cimento, o limite de escoamento e os géis permaneceram praticamente estáveis, enquanto que a viscosidade plástica aumentou continuamente com o dispersante. A concentração de 1,5% foi selecionada como concentração ótima de dispersante para formulações de pasta contendo 80% de cimento, 20% de sílica ativa e 33% de água em relação à massa de sólidos.

10.4.2 CONSIDERAÇÕES SOBRE DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE DISPERSANTE DE FORMULAÇÕES DE COMPACIDADE OTIMIZADA

Os valores determinados como concentração ótima de dispersante para as subclasses 1 a 4 variaram de 1,5 a 4% com base na massa de cimento, conforme apresentado nos itens 10.4.1.1 a 10.4.1.4.

Como os teores de cimento na mistura foram diferentes em cada subclasse, os valores de concentração ótima de dispersante foram recalculados com base no material cimentante, considerando que o material cimentante é composto por cimento e sílica ativa, e com base em todo o material sólido (cimento, sílica ativa e microesfera), como mostra a FIG. 10.46.

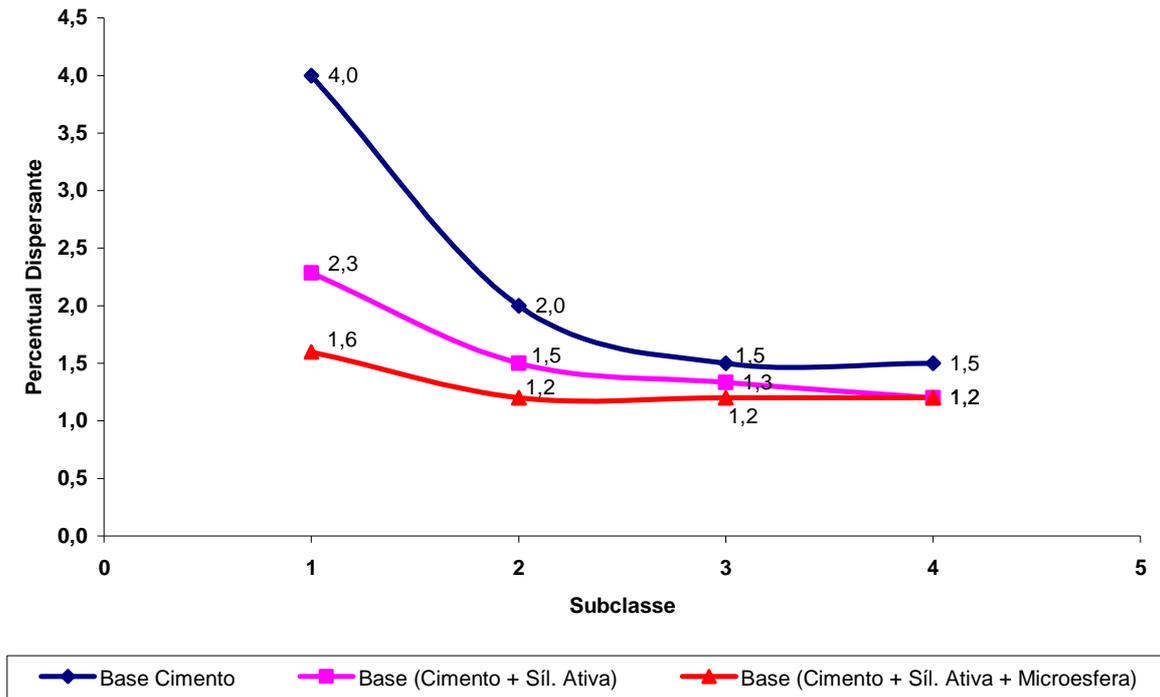


FIG. 10.46 Concentração Ótima de Dispersante em Relação à Massa de Cimento, à Massa de Cimento e Sílica Ativa e à Massa Total de Sólidos.

Com base na FIG. 10.46 se observa que a concentração ótima de dispersante expressa em função de todo o material sólido (cimento, sílica ativa e microesfera) apresenta menor variação do que quando expressa em função do cimento. Para as subclasses 2 a 4 este valor é constante (1,2%) e na subclasse 1 a concentração ótima em função da massa total de sólidos foi cerca de 30% maior do que nas demais subclasses (1,6%). Portanto deve-se avaliar a concentração ótima de dispersante em função da massa total de sólidos.

A TAB. 10.36 e a FIG. 10.47 apresentam os valores de viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE) obtidos na concentração ótima de dispersante nas subclasses 1 a 4, a fim de avaliar a influência da concentração ótima de dispersante nos parâmetros reológicos obtidos nas formulações contendo cimento Portland classe G, microesfera e/ou sílica ativa,

TAB. 10.36 Parâmetros Reológicos de Pastas Estabilidade de Pastas de Compacidade Otimizada – Concentração Ótima de Dispersante - Subclasses 1 a 4.

Subclasse	Concentração Ótima de Dispersante		VP (mPa.s)	LE (Pa / (lbf/100 pé ²))
	em relação à massa de cimento	em relação à massa total de sólidos		
1	4,0%	1,6%	164	2 / (3)
2	2,0%	1,2%	177	4 / (8)
3	1,5%	1,2%	154	-1 / (0)
4	1,5%	1,2%	171	28 / (59)

Subclasse 1 – Cimento Classe G (40%), Microesfera (30%), e Sílica Ativa (30%), Água/Sólido (43%) – Massa Específica 1,40 g/cm³ (11,7 lb/gal).

Subclasse 2 – Cimento Classe G (60%), Microesfera (20%), e Sílica Ativa (20%), Água/Sólido (37%) – Massa Específica 1,60 g/cm³ (13,2 lb/gal).

Subclasse 3 – Cimento Classe G (80%), Microesfera (10%), e Sílica Ativa (10%), Água/Sólido (35%) – Massa Específica 1,80 g/cm³ (14,9 lb/gal).

Subclasse 4 – Cimento Classe G (80%) e Sílica Ativa (20%), Água/Sólido (33%) – Massa Específica 1,98 g/cm³ (16,5 lb/gal).

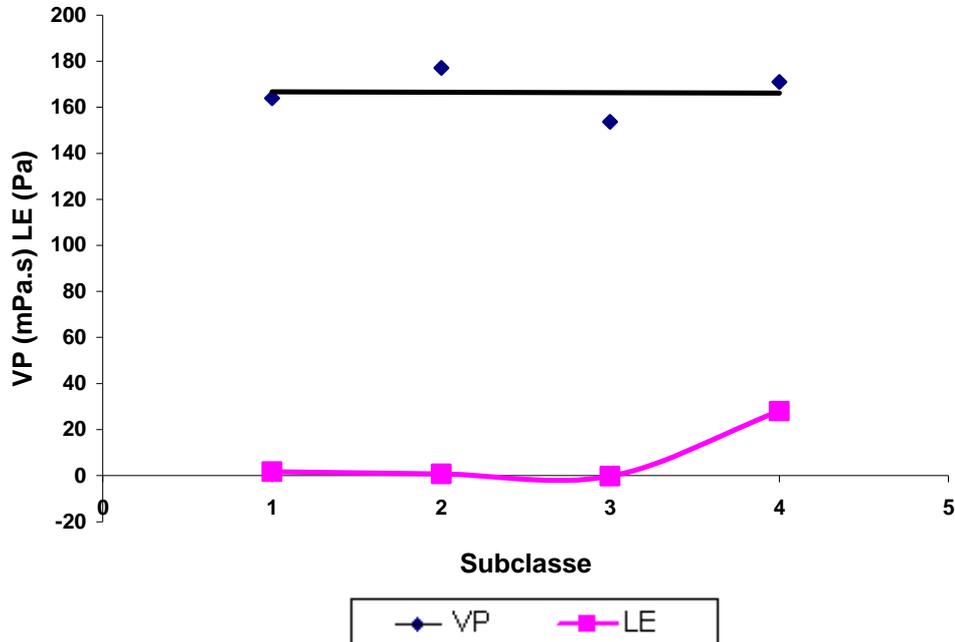


FIG. 10.47 Concentração Ótima de Dispersante em Relação à Massa de Cimento, à Massa de Cimento e Sílica Ativa e à Massa Total de Sólidos.

Observa-se que na concentração ótima de dispersante nas formulações contendo cimento Portland classe G, sílica ativa e microesfera em diferentes teores (subclasses 1 a 4) a viscosidade plástica obtida foi praticamente a mesma, o valor médio desse parâmetro foi $166 \text{ mPa}\cdot\text{s} \pm 6\%$. Quanto ao limite de escoamento, na concentração ótima de dispersante os valores obtidos foram próximos e abaixo de 4 Pa para as formulações que contêm microesfera. Na formulação em que não há microesfera na composição (subclasse 4), o limite de escoamento foi maior (28 Pa). A presença de microesferas auxilia na redução desse parâmetro.

Apesar dos baixos valores de limite de escoamento apresentados, as pastas eram estáveis. Em geral o limite de escoamento igual a zero ou negativo indica decantação de pastas de cimento convencionais, mas pastas de cimento de compacidade otimizada apresentam-se estáveis mesmo com limite de escoamento zero ou negativo.

10.4.2.1 PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE DISPERSANTE

Com base no item 10.4.1, foi verificado que a concentração ótima deve ser determinada para cada formulação de mistura seca, a partir de pastas com teor de água que forneça porosidade (volume de líquido / volume total da pasta) em torno de $0,40$. A concentração ótima é obtida quando os seguintes itens são atingidos:

- Redução significativa de limite de escoamento.
- Ponto mínimo, ou próximo ao mínimo, de viscosidade plástica e de limite de escoamento.
- Curva de tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento de maior linearidade (curva com maior índice de correlação).
- Pastas estáveis durante a fase líquida e após solidificação (sem ocorrência de sedimentação).

De acordo com as Normas API RP 10B, 1997, ISSO 10.426-2, 2003 e com o Manual PETROBRAS [PROCELAB, 2005], a reologia é preferencialmente calculada com base em pelo menos cinco taxas de cisalhamento, sendo que as taxas mais baixas (10 e 5 s^{-1}) podem ser desprezadas pela menor repetibilidade das tensões obtidas nessas taxas.

No entanto, para a avaliação da linearidade da curva tensão *versus* taxa é importante que as tensões obtidas nessas baixas taxas sejam consideradas, mesmo não tendo sido utilizadas para o cálculo dos parâmetros reológicos, no caso, viscosidade plástica e limite de escoamento. Pastas com concentração insuficiente de dispersante mostraram um desvio na curva tensão *versus* taxa nas taxas de cisalhamento mais baixas, com valores de tensão de cisalhamento menores do que o esperado.

10.5 DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE PASTAS DE CIMENTO DE COMPACIDADE OTIMIZADA

Os ensaios para determinação das propriedades reológicas são realizados durante o período de hidratação do cimento denominado como período de indução ou dormência, descrito no item 4.2. As taxas de reação são reduzidas nessa fase da hidratação, e, por este motivo se considera que durante a execução dos ensaios não ocorrem alterações da pasta devido às reações de hidratação.

O procedimento adotado até 1997 para determinação da reologia de pastas de cimento para utilização em operações de cimentação consistia na aplicação de taxas de cisalhamento de forma descendente, a partir de 511 s^{-1} até $5,1 \text{ s}^{-1}$, conforme descrito no item 9.2.7.2

Na Norma API RP 10B, 1997 foi proposta uma mudança no procedimento: as tensões seriam obtidas a partir da média entre as tensões registradas a partir de uma seqüência ascendente de taxas (de $5,1$ a 511 s^{-1}) e outra seqüência descendente (511 a $5,1 \text{ s}^{-1}$). Este novo procedimento também foi adotado pela Norma ISO (International Standardization Organization) 10.426-2, 2003 e pelo manual interno da PETROBRAS de procedimentos de laboratório da área de cimentação, revisado em 2005.

De acordo com o novo procedimento, descrito no item 9.2.7.1, a razão próxima a 1 entre as leituras (torques) obtidas na rampa de taxa crescente e decrescente seria obtida por pastas estáveis na temperatura de teste, sem a ocorrência de sedimentação.

O procedimento também cita que a ocorrência de razões maiores do que 1 entre as leituras obtidas na rampa de taxa crescente e decrescente estaria relacionado à sedimentação da pasta. Caso a diferença entre as leituras (ascendente menos descendente) obtidas em uma mesma taxa fosse superior a 5 (para mola 1) seria mais uma indicação de sedimentação da pasta. Caso

a maioria das razões fosse menor do que 1, a pasta estaria apresentando gelificação (desenvolvimento de gel).

Essas normas / procedimentos citam que diferenças significativas nas leituras indicam que a pasta de cimento é instável, ou seja, que ela tende à sedimentar ou à formar gel de forma excessiva. Neste caso, ajustes na composição da pasta deveriam ser realizados.

Para pastas de cimento convencionais esta avaliação se aplica, pastas estáveis apresentam razão entre as leituras próxima de 1 e pastas instáveis, que exibem sedimentação durante o ensaio, apresentam razão entre as leituras maior do que 1.

São apresentados resultados de ensaios de reologia realizados utilizando o procedimento de rampa de taxa ascendente e descendente de duas pastas de cimento convencionais estáveis: pasta pura, constituída por cimento classe G e 44% de água em relação à massa de cimento (TAB. 10.37 e FIG. 10.48) e pasta com sílica 325#, constituída por cimento classe G, 35% de sílica 325# e 57% de água em relação à massa de cimento (TAB. 10.38 e FIG. 10.49). As duas formulações convencionais apresentam compacidade de mistura seca igual a 0,59.

TAB. 10.37 Resultados do Ensaio de Reologia de Pasta Pura – Taxas de Cisalhamento na Sequência Ascendente e Descendente.

Taxa (s ⁻¹)	Leitura (grau) / Tensão (Pa)				Razão
	Seqüência Taxa		Média	Diferença	
	Ascendente	Descendente			
5,1	14 / (7)	15 / (8)	14,5 / (7)	-1 / (-1)	0,9
10,2	21 / (11)	22 / (11)	21,5 / (11)	-1 / (0)	1,0
51,1	62 / (32)	61 / (31)	61,5 / (31)	1 / (1)	1,0
102,2	84 / (43)	84 / (43)	84 / (43)	0 / (0)	1,0
170,3	106 / (54)	102 / (52)	104 / (53)	4 / (2)	1,0
340,7	140 / (71)	136 / (69)	138 / (70)	4 / (2)	1,0
511,0	166 / (85)	166 / (85)	166 / (85)	-	-

1 grau = 0,511 Pa

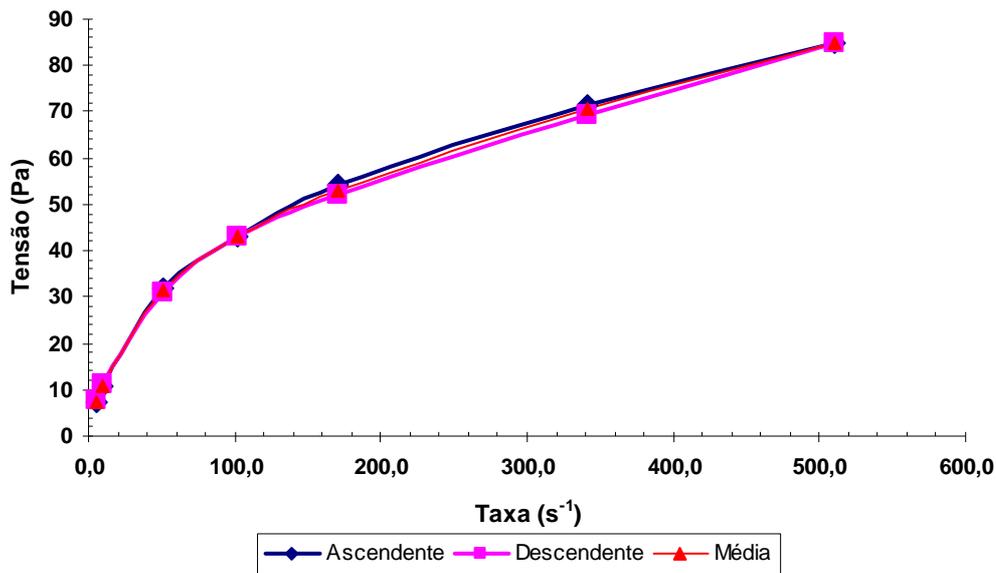


FIG. 10.48 Tensão X Taxa de Cisalhamento – Aplicação de Taxa na Sequência Ascendente e Descendente – Pasta Pura.

TAB. 10.38 Resultados do Ensaio de Reologia - Pasta de Cimento Classe G e 35% de Sílica 325# - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.

Taxa (s ⁻¹)	Leitura (grau) / Tensão (Pa)				Razão
	Sequência Taxa		Média	Diferença	
	Ascendente	Descendente			
5,1	11 / (6)	14 / (7)	12,5 / (6)	-3 / (-1)	0,8
10,2	23 / (11)	22 / (11)	22,5 / (11)	1 / (0)	1,0
51,1	58 / (30)	56 / (29)	57 / (29)	2 / (1)	1,0
102,2	79 / (40)	79 / (40)	79 / (40)	0 / (0)	1,0
170,3	99 / (51)	98 / (50)	98,5 / (50)	1 / (1)	1,0
340,7	133 / (68)	131 / (67)	132 / (67)	2 / (1)	1,0
511,0	161 / (82)	161 / (82)	161 / (82)	0 / (0)	1,0

1 grau = 0,511 Pa

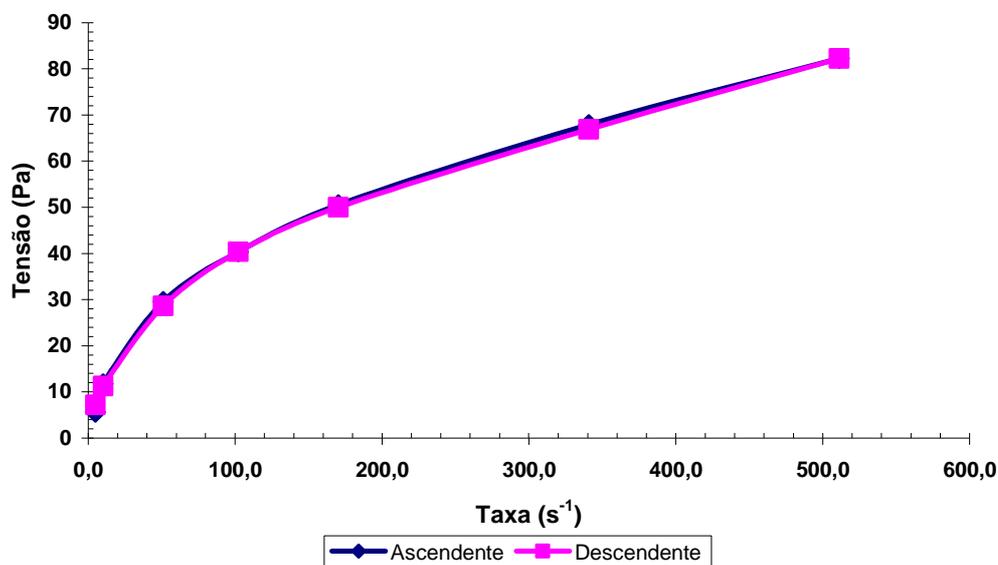


FIG. 10.49 Tensão X Taxa de Cisalhamento – Aplicação de Taxa na Sequência Ascendente e Descendente – Pasta de Cimento Classe G e 35% de Sílica 325#.

Na determinação de reologia de pastas de cimento convencionais, no caso, pasta pura e pasta com sílica, as leituras ou tensões foram praticamente iguais nas sequências ascendentes e descendentes de taxas de cisalhamento. Em nenhuma taxa a diferença entre as leituras obtidas na sequência ascendente e descendente foi maior do que cinco (TAB. 10.37 e TAB. 10.38) e as curvas de tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento nas duas sequências são praticamente coincidentes (FIG. 10.48 e FIG. 10.49). A comparação entre as leituras e tensões obtidas na sequência ascendente e descendente está de acordo com o comportamento estável das pastas.

Ao realizar ensaios com pastas de compactidade otimizada com taxas de cisalhamento na sequência ascendente e descendente, as leituras obtidas na rampa descendente foram muito menores do que as obtidas na rampa ascendente, o que seria um indicativo de sedimentação da pasta. No entanto, essas pastas não apresentavam sinais de decantação durante o estado líquido, nem após a solidificação, com base no ensaio de estabilidade realizado conforme procedimento descrito no item 9.2.9.

Foi utilizado o mesmo procedimento para determinação de reologia por aplicação de taxas de cisalhamento na sequência ascendente e descendente na avaliação de pastas de

compacidade otimizada. Foram avaliadas formulações contendo 40% de cimento Portland classe especial, 30% de microesfera e 30% de sílica ativa (classe C, item 10.3.3), com concentração de dispersante variando entre 3 e 4,5%, conforme descrito na TAB. 10.39.

As Tabelas 10-36 a 10-39 mostram os valores obtidos de leitura e de tensão correspondentes a cada taxa de cisalhamento e as Figuras 10-55 a 10-58 ilustram a grande diferença entre as tensões obtidas na taxa ascendente e descendente.

TAB. 10.39 Formulações de Pasta Contendo 40% de Cimento Portland Classe Especial, 30% de Microesfera SG2 e 30% de Sílica Ativa.

Dispersante (%)	ρ g/cm ³ (lb/gal)	Porosidade (P)	Água/sólido (% massa)
3,0	1,41 (11,8)	0,42	41
3,5			
4,0			
4,5			

* Percentual em relação à massa de cimento.

TAB. 10.40 Pastas contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Microesfera SG 2 e 30% de Sílica Ativa - 3% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.

Taxa (s ⁻¹)	Leitura (grau) / Tensão (Pa)				Razão
	Seqüência Taxa		Média	Diferença	
	Ascendente	Descendente			
5,1	25 / (13)	37 / (19)	31 / (16)	12 / (6)	0,7
10,2	32 / (16)	44 / (22)	38 / (19)	12 / (6)	0,7
51,1	100 / (51)	79 / (40)	89,5 / (46)	21 / (11)	1,3
102,2	130 / (66)	107 / (55)	118,5 / (60)	23 / (11)	1,2
170,3	160 / (82)	144 / (74)	152 / (78)	16 / (8)	1,1
340,7	235 / (120)	225 / (115)	230 / (117)	10 / (5)	1,0
511,0	>300 / (>153)	>300 / (> 153)	-	-	-

1 grau = 0,511 Pa

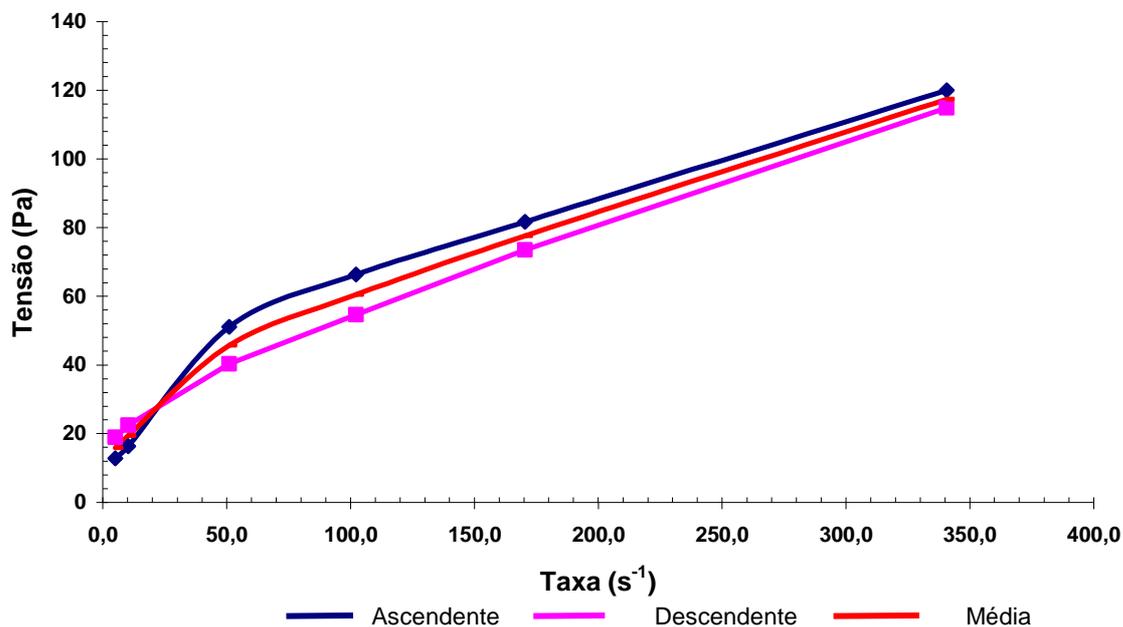


FIG. 10.50 Tensão X Taxa de Cisalhamento –Taxas na Sequência Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 3%.

TAB. 10.41 Pastas Contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Microesfera SG2 e 30% de Sílica Ativa - 3,5% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.

Taxa (s ⁻¹)	Leitura (grau) / Tensão (Pa)				Razão
	Seqüência Taxa		Média	Diferença	
	Ascendente	Descendente			
5,1	36 / (18)	25 / (13)	31 / (16)	11 / (5)	1,4
10,2	41 / (21)	37 / (19)	39 / (20)	4 / (2)	1,1
51,1	100 / (51)	77 / (39)	89 / (45)	23 / (12)	1,3
102,2	145 / (74)	108 / (55)	127 / (65)	37 / (19)	1,3
170,3	176 / (90)	147 / (75)	162 / (82)	29 / (15)	1,2
340,7	256 / (131)	240 / (123)	248 / (127)	16 / (8)	1,1
511,0	>300 / (>153)	>300 / (>153)	-	-	-

1 grau = 0,511 Pa

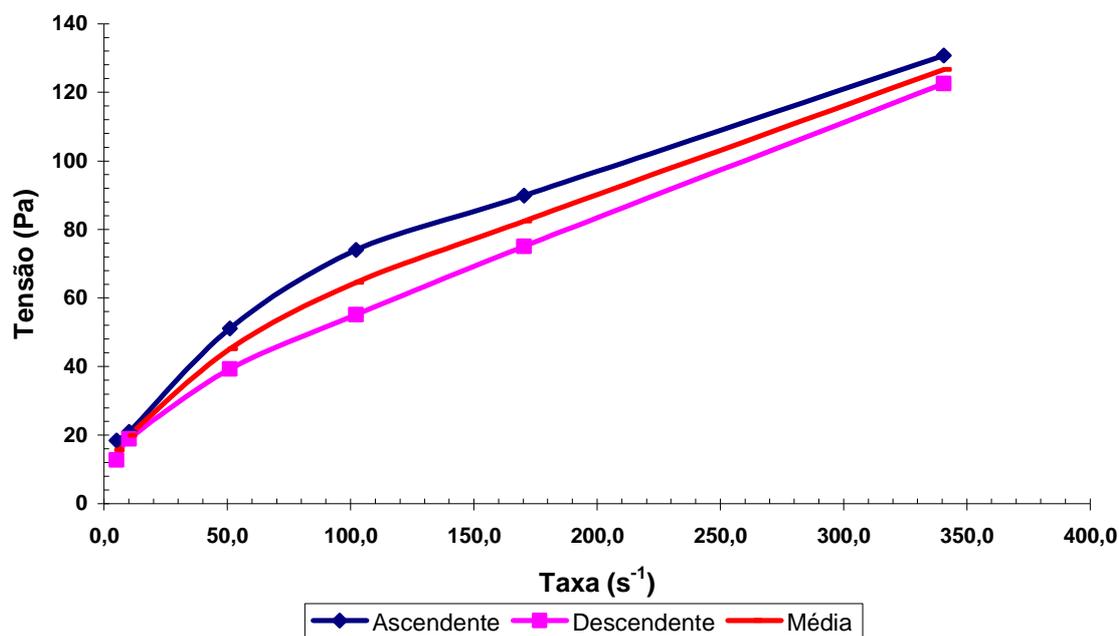


FIG. 10.51 Tensão X Taxa de Cisalhamento – Taxas na Sequência Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 3,5%.

TAB. 10.42 Pasta Contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Microesfera SG2 , 30% de Sílica Ativa e 4% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.

Taxa (s ⁻¹)	Leitura (grau) / Tensão (Pa)				Razão
	Seqüência Taxa		Média	Diferença	
	Ascendente	Descendente			
5,1	22 / (11)	11 / (6)	17 / (8)	11 / (5)	2,0
10,2	29 / (15)	14 / (7)	22 / (11)	15 / (8)	2,1
51,1	55 / (28)	35 / (18)	45 / (23)	20 / (10)	1,6
102,2	80 / (41)	58 / (30)	69 / (35)	22 / (11)	1,4
170,3	110 / (56)	87 / (44)	99 / (50)	23 / (12)	1,3
340,7	186 / (95)	164 / (84)	175 / (89)	22 / (11)	1,1
511,0	245 / (125)	245 / (125)	245 / (125)	0 / (0)	1,0

1 grau = 0,511 Pa

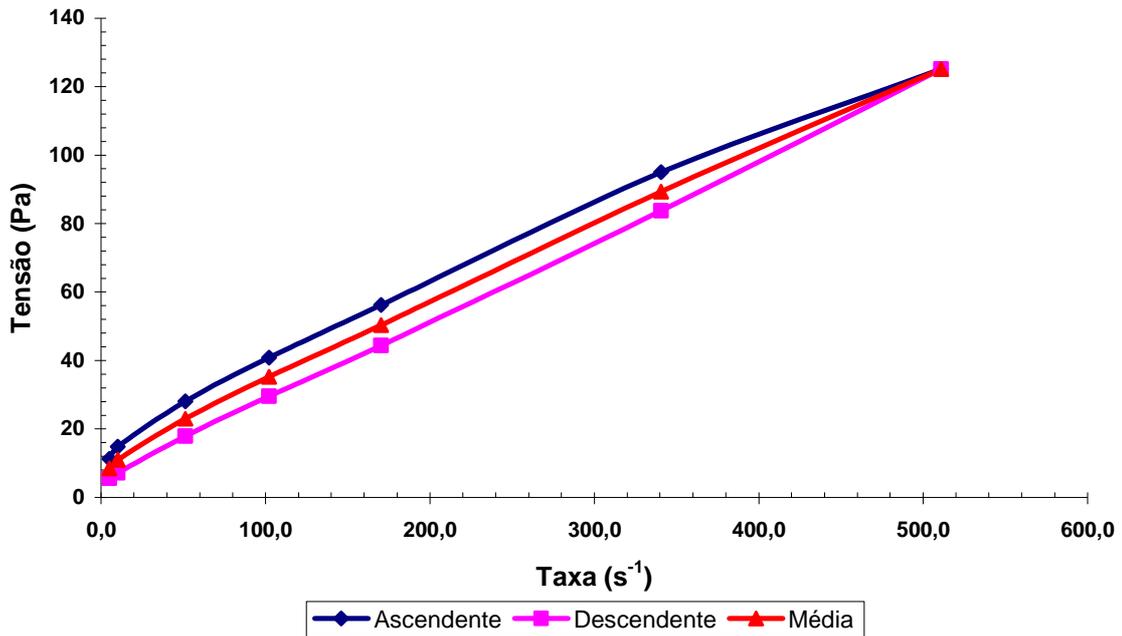


FIG. 10.52 Tensão X Taxa de Cisalhamento – Taxas Ascendentes e Descendentes. Conc. Dispersante = 4%.

TAB. 10.43 Formulação contendo 40% de Cimento Especial, 30% de Microesfera SG2, 30% de Silica Ativa e 4,5% de Dispersante - Taxas na Sequência Ascendente e Descendente.

Taxa (s ⁻¹)	Leitura (grau) / Tensão (Pa)				Razão
	Sequência Taxa		Média	Diferença	
	Ascendente	Descendente			
5,1	17 / (9)	7 / (4)	12 / (6)	10 / (5)	2,4
10,2	22 / (11)	9 / (5)	156 / (8)	13 / (6)	2,4
51,1	45 / (23)	26 / (13)	36 / (18)	19 / (10)	1,7
102,2	72 / (37)	45 / (23)	59 / (30)	27 / (14)	1,6
170,3	100 / (51)	78 / (40)	89 / (45)	22 / (11)	1,3
340,7	178 / (91)	153 / (78)	166 / (84)	25 / (13)	1,2
511,0	230 / (117)	230 / (117)	230 / (117)	0 / (0)	1,0

1 grau = 0,511 Pa

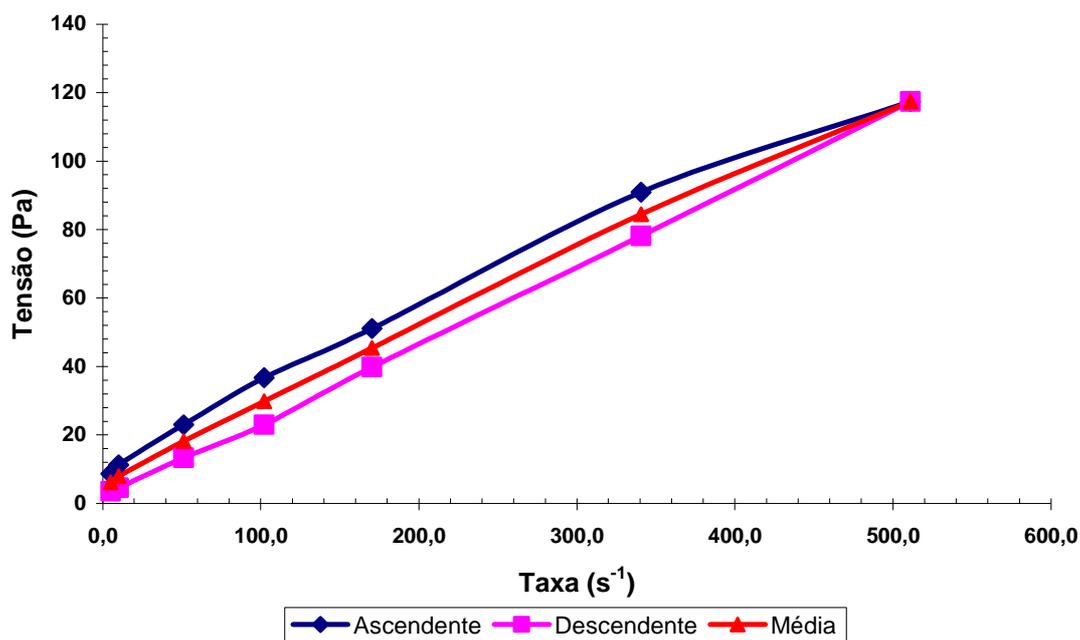


FIG. 10.53 Tensão X Taxa de Cisalhamento – Taxas na Sequência Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 4,5%.

As formulações contendo 40% de Cimento Especial, 30% de microesfera e 30% de sílica ativa, com dispersante entre 3,0 e 4,5% em relação ao cimento, conforme as Tabelas 10-35 a 10-38 e as Figuras 10-55 a 10-58, apresentaram diferenças entre as leituras obtidas na sequência ascendente e descendente, que excedem o limite de 5 graus (2,6 Pa) em uma mesma taxa. Essa diferença seria um indicativo de sedimentação da pasta, de acordo com os procedimentos descritos nas Normas API RP 10B, 1997, ISO 10.426-2, 2003 e no Manual PROCELAB, 2005, o que não ocorreu em nenhuma das formulações.

Portanto, esse critério não pode ser utilizado para caracterizar a sedimentação de pastas para pastas ricas em sólido contendo material fino.

A FIG. 10.55 mostra a área determinada entre a curva ascendente e descendente das formulações analisadas com concentração de dispersante variando entre 3,0 e 4,5%, conforme Figuras 10-55 a 10-58. Observa-se que quanto maior a concentração de dispersante, maior a área entre as curvas, o que poderia levar a conclusão de um aumento na sedimentação com o aumento da concentração de dispersante, o que não ocorreu, nem durante o ensaio (análise visual) nem após a solidificação das pastas, pelo ensaio de estabilidade, conforme procedimento descrito no item 9.2.9.

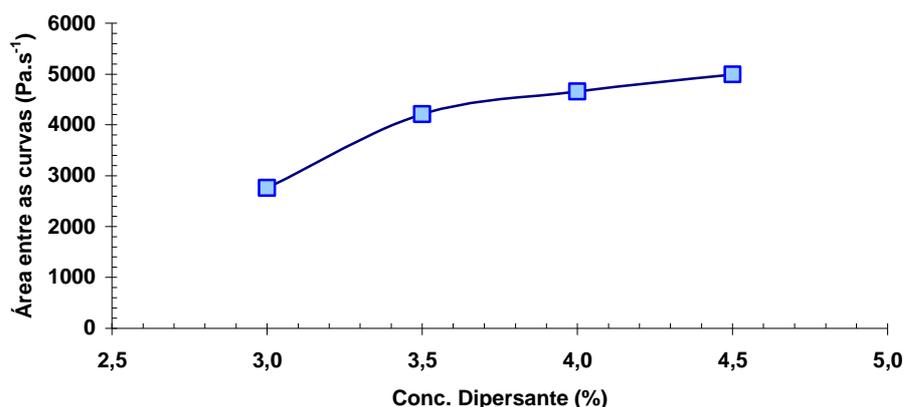


FIG. 10.54 Área entre as Curvas Ascendente e Descendente. Formulação Cimento Especial 40%, Microesfera SG2 30% e Sílica Ativa 30%.

Para melhor avaliar o comportamento exibido por pastas de compacidade otimizada foram realizados ensaios com medidas ascendentes e descendentes de taxas, mas ao invés de se permanecer apenas 10 segundos em cada taxa, conforme o procedimento descrito no item 9.2.7.1, a taxa foi mantida até que três leituras consecutivas fossem iguais, após a estabilização da leitura a taxa era alterada.

A TAB. 10.45 e a FIG. 10.55 apresentam as medidas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento e do tempo decorrido da formulação contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de sílica ativa e 30% de microesfera com 4,5% de dispersante (classe D, subclasse 1).

TAB. 10.44 Pastas contendo 40% de Cimento Classe G, 30% Microesfera SG2 e 30% de Sílica Ativa.

Dispersante (%)	ρ g/cm ³ (lb/gal)	Porosidade (P)	Água/sólido (% massa)
2,5	1,40 (11,7)	0,42	43
3,0			
3,5			
4,5			

* Percentual em relação à massa de cimento.

TAB. 10.45 Tensão de Cisalhamento até Estabilização – Pastas Contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Microesfera SG e 30% de Sílica Ativa – Dispersante = 4,5%.

Taxa (s ⁻¹)	Tensão de Cisalhamento (Pa) em Função do Tempo (s)																						
	10s	20s	30s	40s	50s	60s	70s	80s	90s	100s	110s	120s	130s	140s	150s	160s	170s	180s	190s	200s	210s	220s	230s
5,1	11	11	11	11																			
10,2	18	17	16	16	16																		
51,1	51	44	41	38	37	35	35	34	33	33	33	33	32	32	32	32	32						
102,2	52	50	49	47	46	46	45	45	45														
170,3	66	65	63	62	61	61	60	60	60	59	59	59	59	58	58	57	57	57	57	57			
340,7	87	85	82	80	78	77	76	75	75	74	74	74	73	73	73								
511,0	99	96	96	93	91	91	91	91															
340,7	61	63	63	64	65	65	65	66	66	67	68	68	69	69	70	70	70	70					
170,3	38	38	38	39	40	41	42	42	43	44	45	45	46	46	46	47	47	48	48	48	50	50	50
102,2	33	34	35	36	36	37	37																
51,1	22	23	24	24	25	25	26	28	28	28	28	28	29	30	30	30							
10,2	10	11	12	12	13	13	14	14	15	15	15	15	15										
5,1	11	12	12	12	12																		

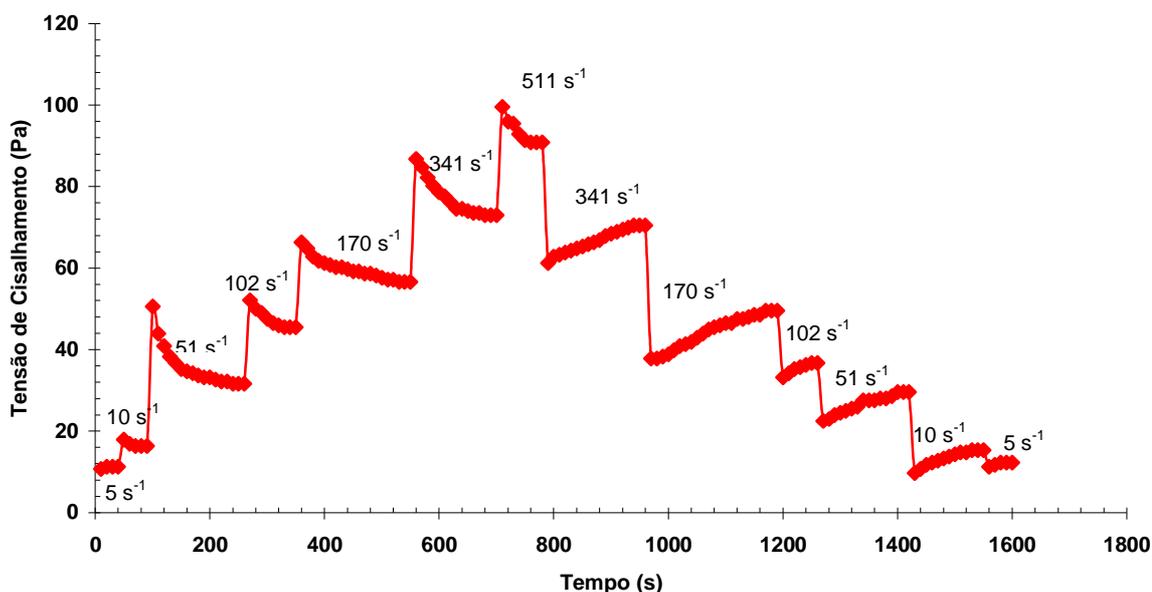


FIG. 10.55 Tensão até Estabilização em Função do Tempo e da Taxa de Cisalhamento- Pasta contendo 40% de Cimento Classe G, 30% de Microesfera, 30% de Sílica Ativa e 4,5% de Dispersante.

Com base na FIG. 10.55, verifica-se que:

- Na seqüência ascendente de taxa de cisalhamento houve redução da tensão de cisalhamento ao longo do tempo em cada taxa, já na seqüência descendente houve aumento da tensão em cada taxa.
- Os valores obtidos de tensão na rampa descendente foram menores do que os obtidos na rampa ascendente, com exceção da taxa mais baixa (5 s^{-1}).

O histórico de cisalhamento influenciou na defloculação do sistema, o que explica não só a diferença entre os valores obtidos durante a aplicação de taxa na rampa ascendente e na rampa descendente, como também explica a redução da tensão em uma mesma taxa na rampa ascendente.

Cada aumento no valor da taxa ocasionou uma maior defloculação das partículas, representado pela redução da tensão com o tempo em uma mesma taxa. Na seqüência descendente, a pasta passa de um estado onde recebeu maior energia, portanto se

encontra mais dispersa, para um de menor energia, que não foi suficiente para manter a mesma dispersão, o que justifica o aumento da tensão com o tempo.

A defloculação provocada pela taxa de cisalhamento está relacionada com a existência do mínimo secundário representado no gráfico de energia potencial versus distância entre partículas (FIG. 7.10).

Na taxa de 5 s^{-1} , a tensão obtida na rampa descendente foi maior do que na rampa ascendente, pois no início do ensaio a pasta foi cisalhada por um minuto a 511 s^{-1} , portanto a pasta encontra-se mais desfloculada na rampa ascendente sob taxa de $5,1\text{ s}^{-1}$ do que na rampa descendente.

Para evitar a influência do processo de hidratação da pasta na reologia, novos ensaios foram realizados reduzindo-se o tempo de ensaio para 60 segundos em cada taxa de cisalhamento.

A FIG. 10.56 mostra a evolução das tensões de cisalhamento com o tempo, em função da taxa e da seqüência (ascendente e descendente) aplicada em pastas de mesma formulação contendo dispersante na concentração de 2,5, 3 e 4,5% (classe D, subclasse 1).

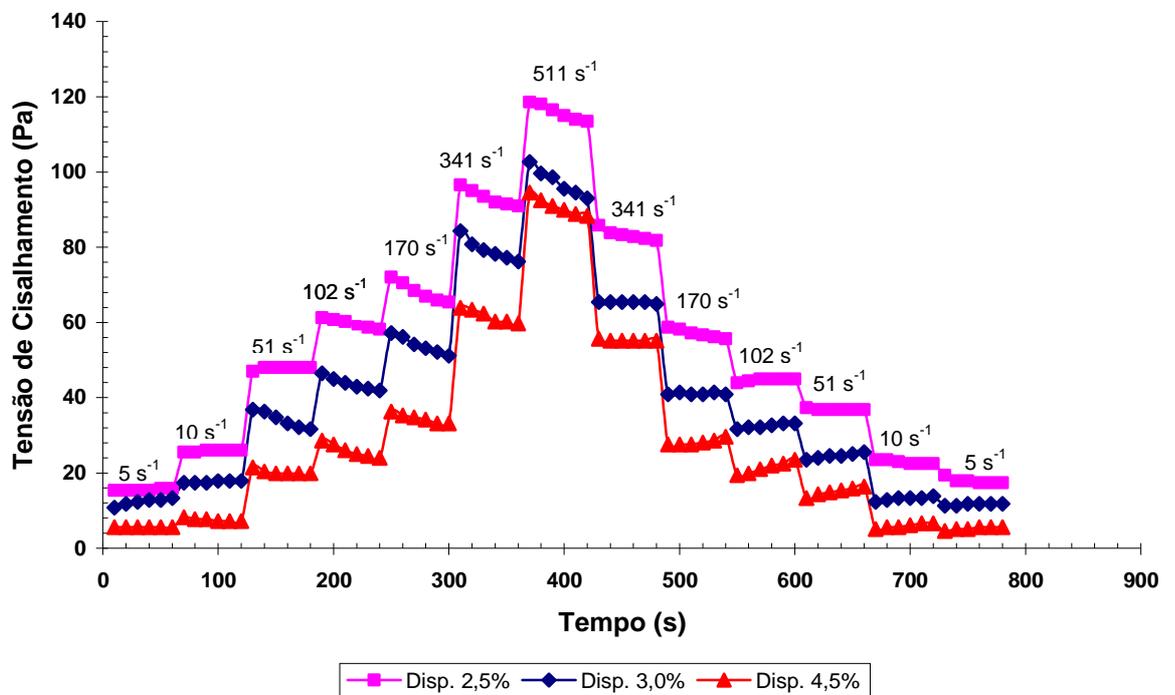


FIG. 10.56 Tensão até 60 s em Função da Taxa de Cisalhamento - Seqüência Taxa Ascendente e Descendente. Conc. Dispersante = 2,5; 3 e 4,5%.

Com base na FIG. 10.55 e na FIG. 10.56, conclui-se que a concentração do dispersante na formulação, além do histórico de cisalhamento, exerce uma grande influência na defloculação do sistema. A defloculação de pastas de cimento de compactidade otimizada contendo partículas coloidais (sílica ativa) é função da concentração de dispersante, da taxa aplicada e da quantidade de energia a que a pasta foi submetida anteriormente.

O aumento da área entre as curvas ascendentes e descendentes em função do aumento da concentração de dispersantes (FIG. 10.54) também evidencia a maior quebra de estrutura provocada pelo dispersante e pela sequência de taxa aplicada.

A ocorrência de quebra de estrutura de pastas de cimento ricas em sólidos e/ou com a presença de partículas finas está de acordo com o apresentado na literatura (item 8.4.1).

Portanto, a diferença entre as tensões obtidas na sequência ascendente e descendente de taxas de cisalhamento não indica uma decantação do sistema, mas é o resultado da quebra de estrutura de pastas ricas em sólido contendo partículas muito finas. Por esse motivo, no procedimento adotado para a determinação de propriedades reológicas no presente trabalho são aplicadas taxas decrescentes a partir de 511 s^{-1} com o tempo de 20 segundos em cada taxa, conforme o procedimento anteriormente padronizado para pastas de cimento para poços de petróleo e descrito no item 9.2.7.2.

10.6 PARTICULARIDADES SOBRE REOLOGIA DE PASTAS DE COMPACIDADE OTIMIZADA

Este item apresenta algumas particularidades apresentadas na reologia de pastas ricas em sólido contendo partículas finas.

Todas as formulações apresentaram melhor ajuste ao modelo de Bingham, quando comparado ao modelo de Potência e de Herschel- Bulkley.

O histórico de taxas de cisalhamento aplicadas à pasta de cimento afeta significativamente a tensão. Pastas submetidas a taxas em rampa decrescente exibem menores valores de tensão devido à quebra da estrutura, e pastas submetidas a taxas em rampa crescente mostram sinais de floculação, devido aos maiores valores de tensão apresentados. No procedimento para determinar propriedades reológicas devem ser aplicadas taxas na rampa decrescente, caso contrário, pode-se concluir erroneamente que a pasta não é estável devido à diferença entre as tensões na rampa crescente e na rampa decrescente. (item 10.5).

Como a quebra da estrutura (defloculação) é função não só da taxa de cisalhamento, como também da concentração de dispersante, quando as taxas aplicadas são baixas e a concentração de dispersante é insuficiente para a completa dispersão da pasta, a viscosidade aparente nessas taxas é muito maior do que nas taxas mais altas.

Os gráficos de tensão *versus* taxa de cisalhamento obtidos quando a concentração de dispersante é insuficiente, em que as tensões obtidas em baixas taxas são menores do que as esperadas (item 10.4.1), apresentam similaridade em relação às curvas tensão *versus* taxa de cisalhamento apresentadas na literatura, onde o fenômeno é denominado escorregamento (“slip”),

O fenômeno de escorregamento seria causado pela formação de uma camada isenta de sólidos próxima às paredes lisas do viscosímetro (ou de um tubo) e atuaria como um lubrificante [NGUYEN e BOGER, 1983, MANHEIMER, 1983].

No entanto, com base nos resultados apresentados no item 10.5, esse comportamento está relacionado à baixa energia aplicada (baixa taxa de cisalhamento) associada a baixas concentrações de dispersante, provocando floculação da pasta. Quando a concentração de dispersante é suficiente para dispersar adequadamente a pasta, o gráfico de tensão *versus* taxa é linear em toda a faixa de taxa de cisalhamento aplicada.

A concentração em excesso de dispersante ocasionou aumento na viscosidade plástica, já o limite de escoamento apresentou a tendência de queda contínua até um patamar. O dispersante atuou na redução / eliminação de atração entre as partículas pela estabilização eletrostática, o que era esperado, representado pela redução do limite de escoamento. De acordo com MICHAUX, ET AL., 1986 o aumento de dispersante está ligado à redução de limite de escoamento até um patamar, onde todas as partículas se encontram carregadas negativamente, causando repulsão entre elas. Nesse ponto não há mais sustentação dos sólidos.

O aumento observado de viscosidade plástica a partir de uma determinada concentração de dispersante é avaliado frente às seguintes teorias:

Vários autores, entre eles FLATT, 1999, PANDOLFELLI ET AL., 2000 e KONG ET AL., 2006, citam a ocorrência de depleção da floculação (*depletion flocculation*) de sistemas contendo dispersantes. Esse fenômeno provoca aglomeração de partículas causando a viscosificação do sistema. A depleção de floculação ocorre quando duas partículas se aproximam e comprimem o polímero (dispersante) existente entre elas, o que aumenta a energia interna desses polímeros, ocasionando a expulsão dos polímeros existentes entre as partículas, gerando uma menor concentração de moléculas nessa região em relação ao restante do sistema. Esse processo é favorecido quando existe uma repulsão, ou fraca atração, entre o polímero e a superfície.

No entanto, esse fenômeno estaria associado também ao aumento de limite de escoamento, o que não ocorreu com o aumento da concentração de dispersante.

Outra hipótese é a do aumento da força iônica pelo aumento da concentração de dispersante, o que levaria à redução da dupla camada elétrica e conseqüentemente à redução da repulsão e à floculação do sistema, conforme discutido no item 7.2.1. Como o aumento da força iônica também deveria ocasionar reflexos no limite de escoamento, essa hipótese foi desconsiderada.

Uma possível causa é a viscosificação do fluido entre as partículas causada pelo aumento da concentração do dispersante acima da concentração denominada como ótima para cada formulação. CYR ET AL., 2000 observaram viscosificação de pastas de cimento na presença de dispersantes com o aumento da taxa, o que pode estar relacionada à ação do dispersante como um componente físico da pasta. Possivelmente o aumento da taxa aumenta a desordem não só das partículas de cimento como também das cadeias poliméricas dos dispersantes.

A viscosificação com o aumento do dispersante além da concentração ótima no presente trabalho foi observada em todas as taxas.

10.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DE PASTAS DE CIMENTO CURADAS DE COMPACIDADE OTIMIZADA

São apresentadas neste item as seguintes propriedades / características de pastas de cimento de compacidade otimizada após o processo de cura:

- Resistência à compressão (item 10.7.1);
- Porosidade (item 10.7.2);
- Teor de hidróxido de cálcio (item 10.7.3);
- Resistência ao ácido (item 10.7.4).

Foram utilizadas as formulações de pasta de cimento de compacidade otimizada contendo cimento Portland classe G, sílica ativa e/ou microesfera SG 2, classe D, subclasses 1 a 4, que foram avaliadas quanto às propriedades reológicas no item 10.4.1. As formulações são apresentadas na TAB. 10.46.

TAB. 10.46 Resistência à Compressão de Formulações de Pasta Contendo Cimento G, Microesfera SG e/ou Sílica Ativa– Classe D - Subclasses 1 a 4.

Subclasse	1	2	3	4
Cimento G	40	60	80	80
Microesfera SG 2	30	20	10	0
Sílica Ativa	30	20	10	20
Água/ Sólido (% massa)	43	37	35	33
ρ (g/cm³ /(lb/gal))	1,40 / (11,7)	1,6 / (13,2)	1,8 / (14,9)	2,0 / (16,5)
Compacidade Mistura Seca	0,70	0,70	0,67	0,64
Razão Sílica Ativa / Cimento	0,75	0,33	0,13	0,25
Porosidade da Pasta	0,42	0,43	0,47	0,5

10.7.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

A resistência à compressão de pastas de cimento é influenciada pelo grau de reação do cimento, pelo efeito do empacotamento e pela reação pozolânica.

Foram realizadas determinações de resistência à compressão pelo método destrutivo (item 10.7.1.1) e pelo método ultra-sônico (item 10.7.1.2). No método ultra-sônico o corpo de prova foi curado a 76°C por 9 dias e as condições de cura utilizadas no método destrutivo foram as seguintes:

- Temperatura de 27°C – 1 e 7 dias,
- Temperatura de 76°C – 1 e 7 dias.

O item 10.7.1.3 mostra comparação realizada entre as resistências desenvolvidas por uma formulação da pasta leve de compactidade otimizada e uma pasta de cimento leve convencional contendo bentonita.

10.7.1.1 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO – MÉTODO DESTRUTIVO

A TAB. 10.47 apresenta a resistência à compressão determinada pelo método destrutivo, com base no procedimento descrito no item 9.2.8.1, desenvolvida por pastas constituídas por cimento Portland classe G, microesfera e/ou sílica ativa.

TAB. 10.47 Resistência à Compressão de Formulações de Pasta Contendo Cimento G, Microesfera SG 2 e/ou Sílica Ativa– Subclasses 1 a 4.

Subclasse		1	2	3	4
Cimento G		40	60	80	80
Microesfera		30	20	10	0
Sílica ativa		30	20	10	20
Conc. Disp. (% rel. cimento)		4,0	2,0	1,5	1,5
Água/sólido (% massa)		43	37	35	33
ρ (g/cm³ / (lb/gal))		1,40 / (11,7)	1,6 / (13,2)	1,8 / (14,9)	2,0 / (16,5)
Compacidade Mistura Seca		0,70	0,70	0,67	0,64
Razão Sílica Ativa / Cimento		0,75	0,33	0,13	0,25
Porosidade Pasta		0,42	0,43	0,47	0,5
Resistência à Compressão - MPa / (psi) (Coeficiente de Variação %)	27°C – 1 dia	6 / 810 (6%)	12 / 1698 (4%)	20 / 2870 (0,4%)	21 / 3101 (5%)
	27°C – 7 dias	18 / 2653 (7%)	26 / 3707 (5%)	32 / 4612 (4%)	36 / 5210 (7%)
	76°C – 1 dia	19 / 2709 (7%)	18 / 2668 (5%)	28 / 4109 (4%)	36 / 5168 (10%)
	76°C – 7 dias	18 / 2543 (3%)	21 / 3066 (8%)	29 / 4186 (2%)	46 / 6606 (12%)

As Figuras 10.57 a 10.60 apresentam a resistência à compressão média das pastas das subclasses 1 a 4 e a FIG. 10.61 mostra os valores das quatro subclasses em um mesmo gráfico.

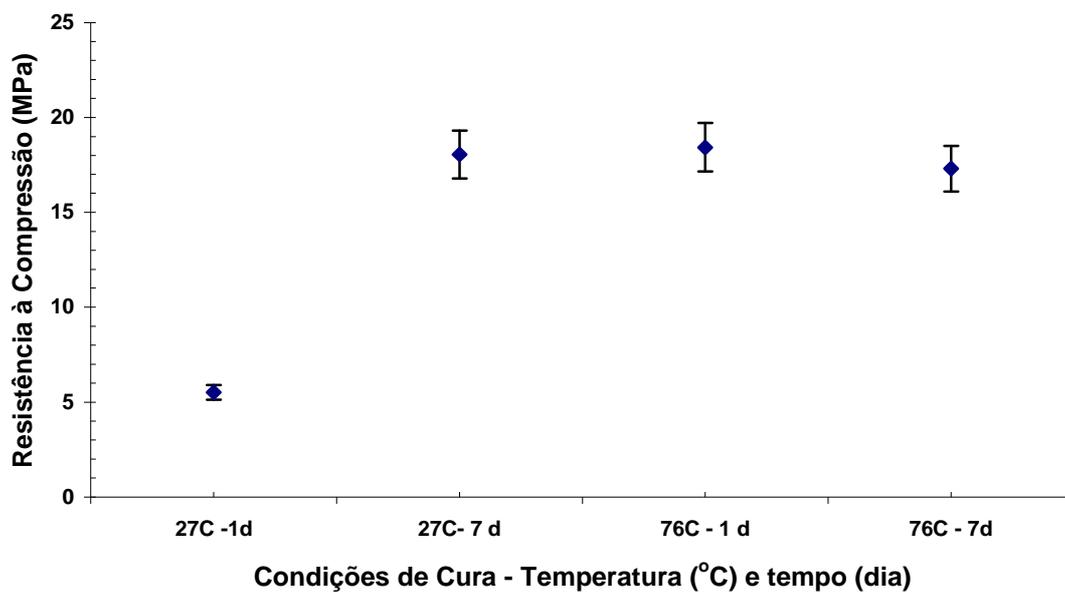


FIG. 10.57 Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 1.

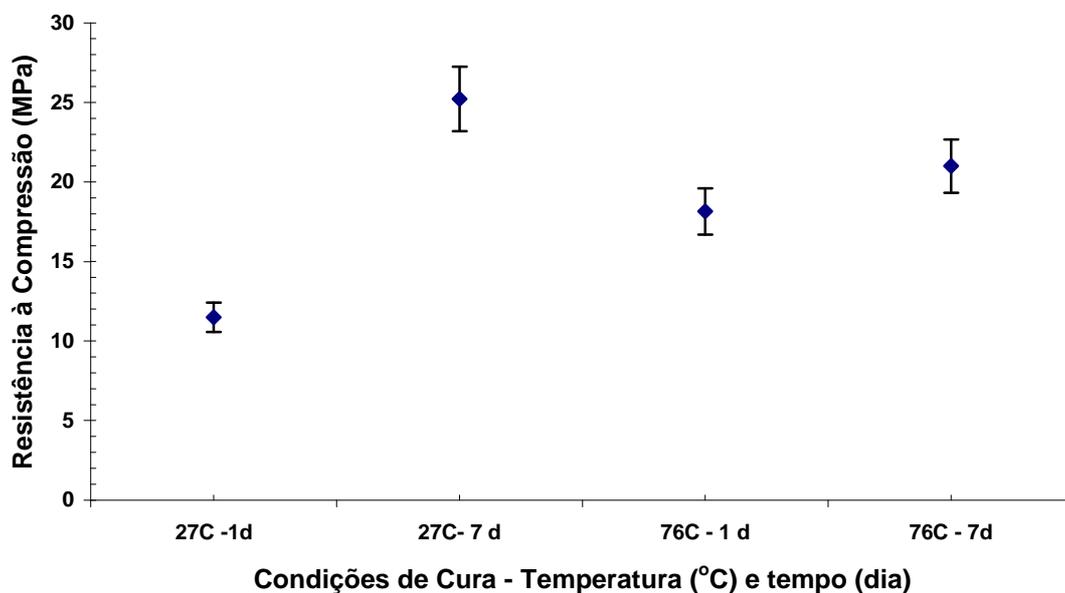


FIG. 10.58 Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 2.

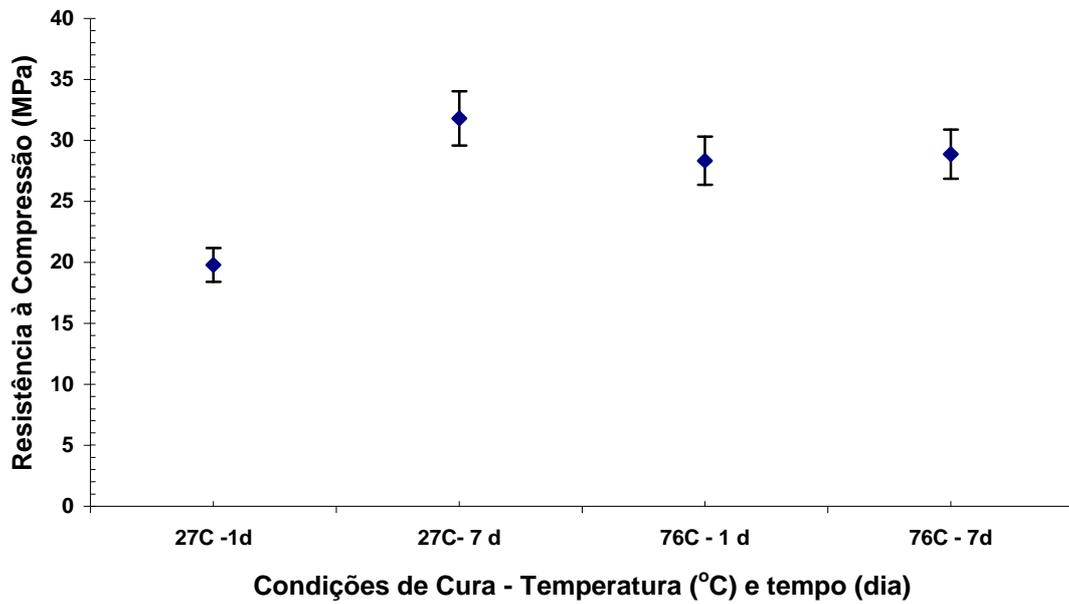


FIG. 10.59 Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 3.

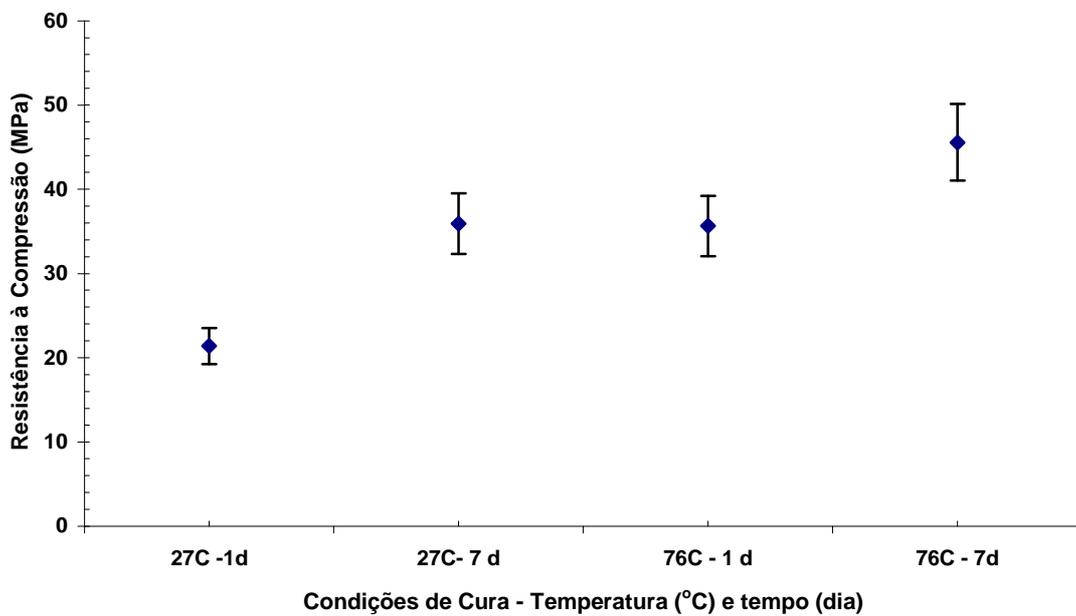


FIG. 10.60 Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasse 4.

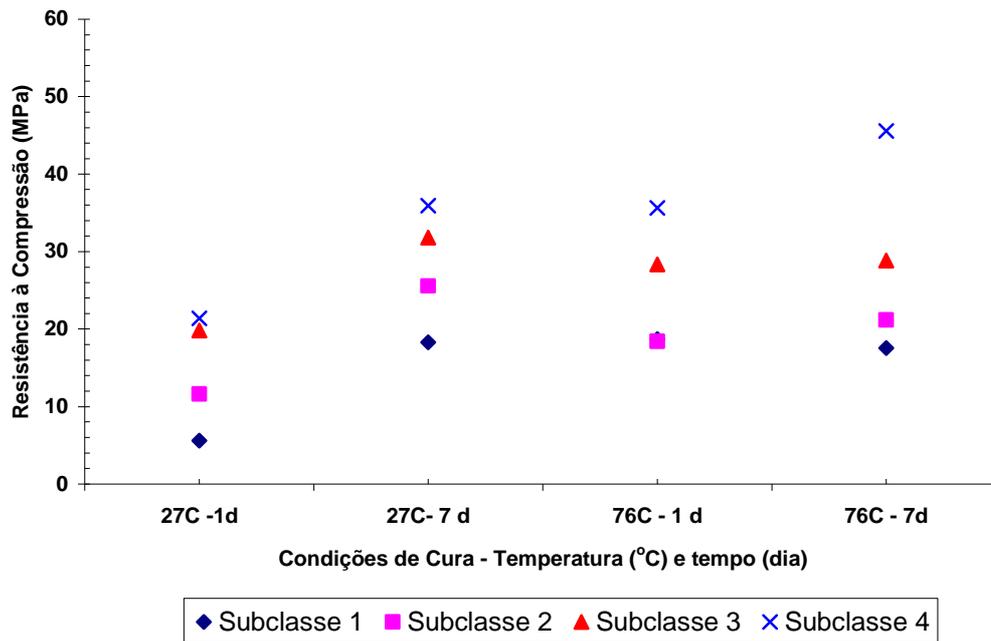


FIG. 10.61 Resistência à Compressão após 1 dia e após 7 dias a 27 e a 76°C - Subclasses 1 a 4.

As formulações das subclasses 1 a 4 apresentaram valores de resistência na seguinte ordem:

$$27^{\circ}\text{C}: RC_{SC4} > RC_{SC3} > RC_{SC2} > RC_{SC1}$$

$$76^{\circ}\text{C}: RC_{SC4} > RC_{SC3} > RC_{SC2} \sim RC_{SC1}$$

Na temperatura de cura de 27°C houve grande aumento de resistência à compressão de 1 para 7 dias em todas as subclasses devido à menor taxa de hidratação provocada pela baixa temperatura. Já na temperatura de 76°C, o tempo de cura influencia bem menos a resistência, pois a taxa de hidratação nessa condição é mais elevada (FIG. 10.57 a FIG. 10.61).

Não houve diferença entre as resistências desenvolvidas pela formulação da subclasse 3 após 1 dia e após 7 dias de cura na temperatura de 76°C. A subclasse 3 é constituída por 80% de cimento, 10% de sílica ativa e 10% de microesfera.

A formulação da subclasse 4, que contém 80% de cimento e 20% de sílica ativa, foi a única que apresentou aumento significativo de resistência à compressão na temperatura de 76°C após 7 dias de cura, em relação à resistência desenvolvida após 1 dia de cura (aumento de cerca de 30%).

A diferença principal entre as formulações da subclasse 4 e da subclasse 3 é a maior concentração de sílica ativa e a ausência de microesfera na subclasse 4. Como o teor de cimento é o mesmo nas duas formulações, o aumento de resistência exibido pela subclasse 4 na temperatura de 76°C ao longo do tempo é atribuído à continuação da reação pozolânica. Na formulação da subclasse 3 a reação pozolânica deve ter ocorrido mais rapidamente devido ao menor teor de sílica ativa presente.

Na temperatura de 27°C, a formulação da subclasse 2, que contém 60% de cimento, apresentou resistências maiores do que a formulação da subclasse 1. O maior teor de cimento contribuiu para a obtenção de maiores resistências nessa temperatura. No entanto, na temperatura de 76°C, os valores apresentados pelas subclasses 1 e 2 foram muito próximos.

A formulação da subclasse 2 ainda apresentou aumento de resistência à compressão de 15% a 76°C após 7 dias, em relação à resistência desenvolvida após 1 dia de cura, o que não ocorreu com a formulação da subclasse 1. Esse comportamento é atribuído ao maior teor de cimento presente na subclasse 2, que não reagiu completamente após um dia de cura.

É avaliada a influência dos seguintes parâmetros na resistência à compressão: compactidade da mistura seca, teor de cimento (FIG. 10.63) e teor de cimento equivalente, que no caso foi considerado como a soma do teor de cimento e da sílica ativa (FIG. 10.64).

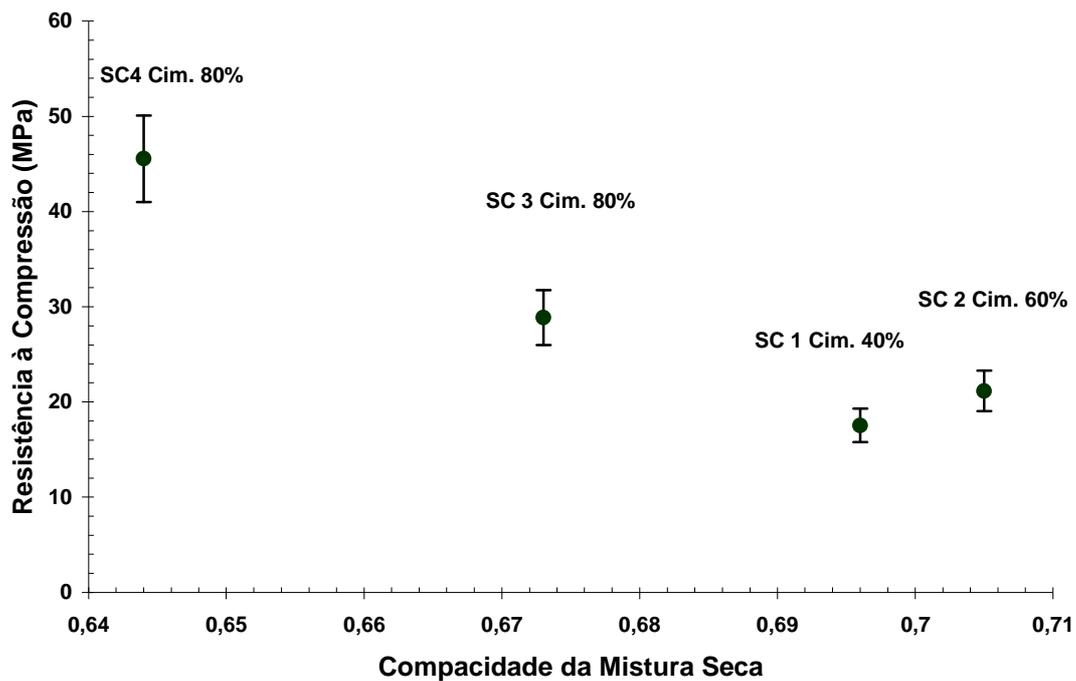


FIG. 10.62 Influência da Compacidade da Mistura Seca na Resistência à Compressão – Subclasses (SC) 1 a 4- Cura por 7 dias a 76°C.

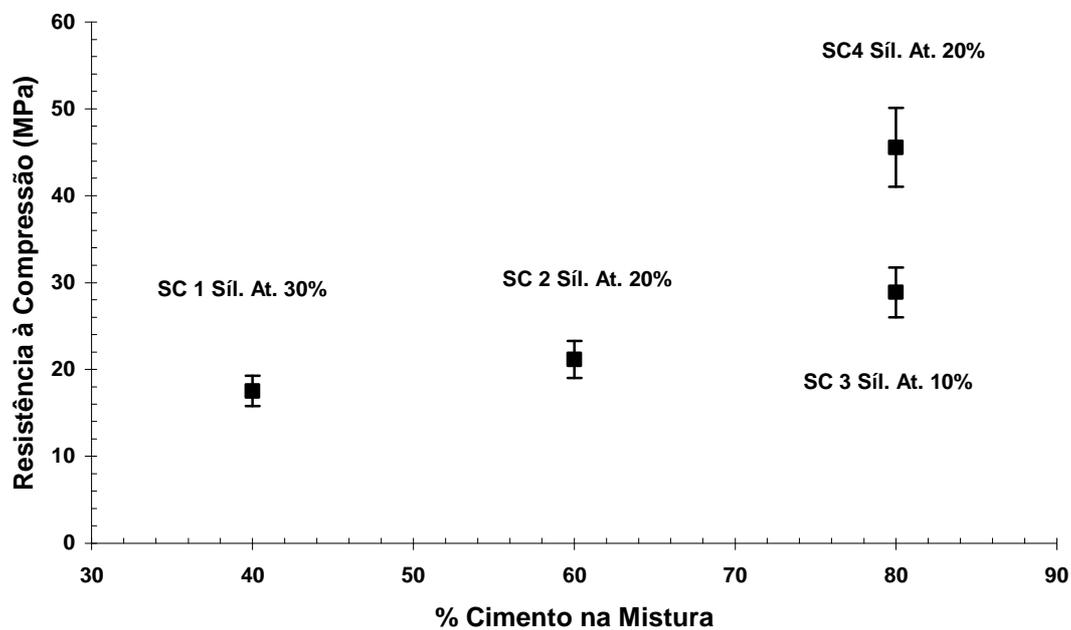


FIG. 10.63 Influência do Teor de Cimento na Resistência à Compressão – Subclasses 1 a 4 – Cura por 7 dias a 76°C.

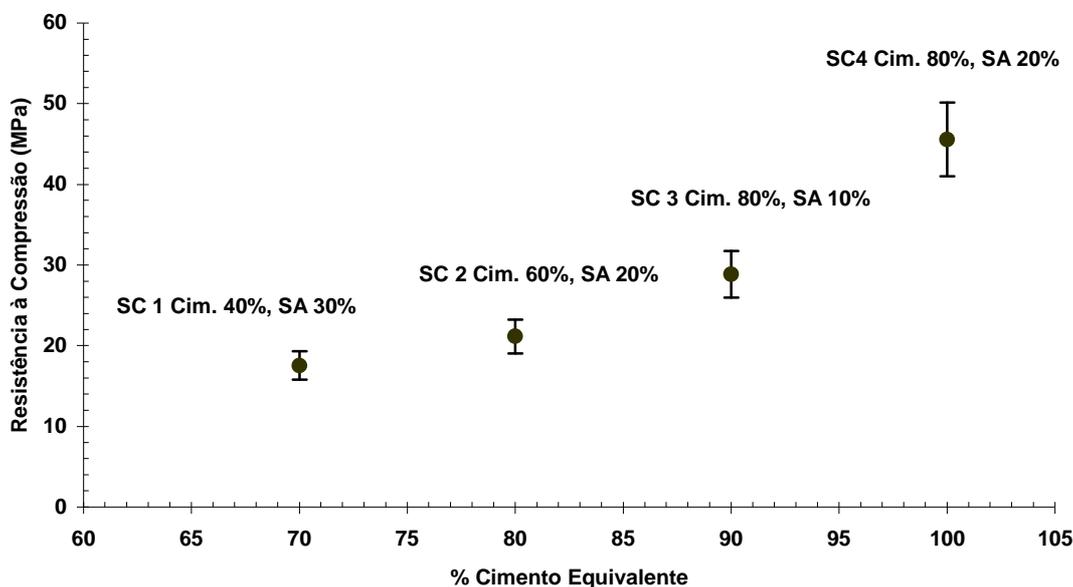


FIG. 10.64 Influência do Teor de Cimento Equivalente na Resistência à Compressão – Subclasses 1 a 4 – Cura por 7 dias a 76°C.

A resistência desenvolvida é resultado de um conjunto de fatores, o aumento da compactação isoladamente não proporcionou aumento na resistência (FIG. 10.62), pois as pastas são compostas por diferentes teores de cimento na mistura (desde 40% até 80%). Além disso, há o efeito da reação pozolânica que ocorre entre a sílica ativa e a portlandita, gerada na hidratação do cimento, que ocasiona aumento na resistência.

Portanto, há alguns fatores que contribuem para o aumento de resistência: menor razão água / cimento, que é possibilitado pela utilização de misturas secas de alta compactidade e alto teor de cimento equivalente. No caso foi considerado como cimento equivalente a soma entre o teor de cimento e o de sílica ativa.

O aumento de 60 para 80% causou aumento de resistência à compressão. As formulações contendo 80% de cimento (subclasse 3 e 4) apresentaram valores distintos de resistência, apesar do mesmo teor de cimento. A FIG. 10.64 mostra que essa diferença foi devido a diferentes concentrações de sílica ativa presente nas duas

subclasses. O cimento equivalente para a subclasse 3 foi 90% e para a subclasse 4 foi 100%.

Houve alta correlação entre as resistências obtidas e o teor de cimento equivalente (FIG. 10.64). No item 10.7.3 é avaliada a reação pozolânica das formulações de pasta e a ação da sílica ativa é relacionada com a resistência desenvolvida.

10.7.1.2 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO – MÉTODO ULTRA-SÔNICO

A taxa de desenvolvimento de resistência à compressão sob temperatura de 76°C foi avaliada por meio da análise por ultra-som, conforme procedimento descrito no item 9.2.8.2. Esse método possibilita a análise da evolução da resistência à compressão ao longo do tempo.

A FIG. 10.65 apresenta o desenvolvimento de resistência à compressão ao longo do tempo de formulações das subclasses 1 a 4, descritas na TAB. 10.47. Os ensaios foram conduzidos por 9 dias. A FIG. 10.66 destaca a evolução da resistência nas primeiras 24 horas.

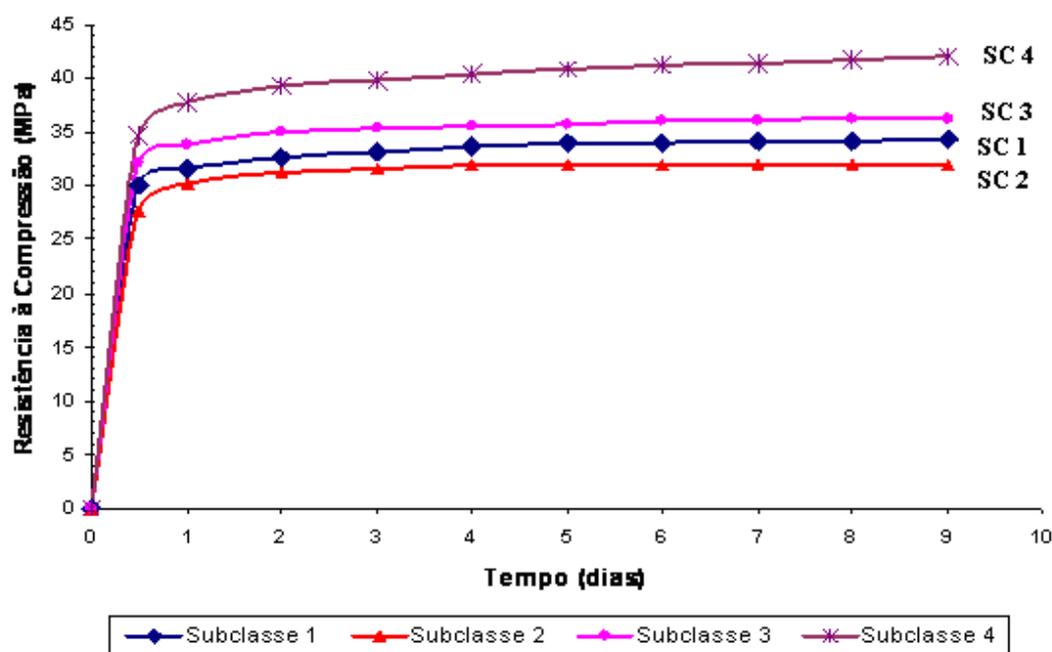


FIG. 10.65 Determinação de Resistência à Compressão por Ultra-Som – Formulações Subclasse 1 a 4. Cura por 9 dias a 76°C.

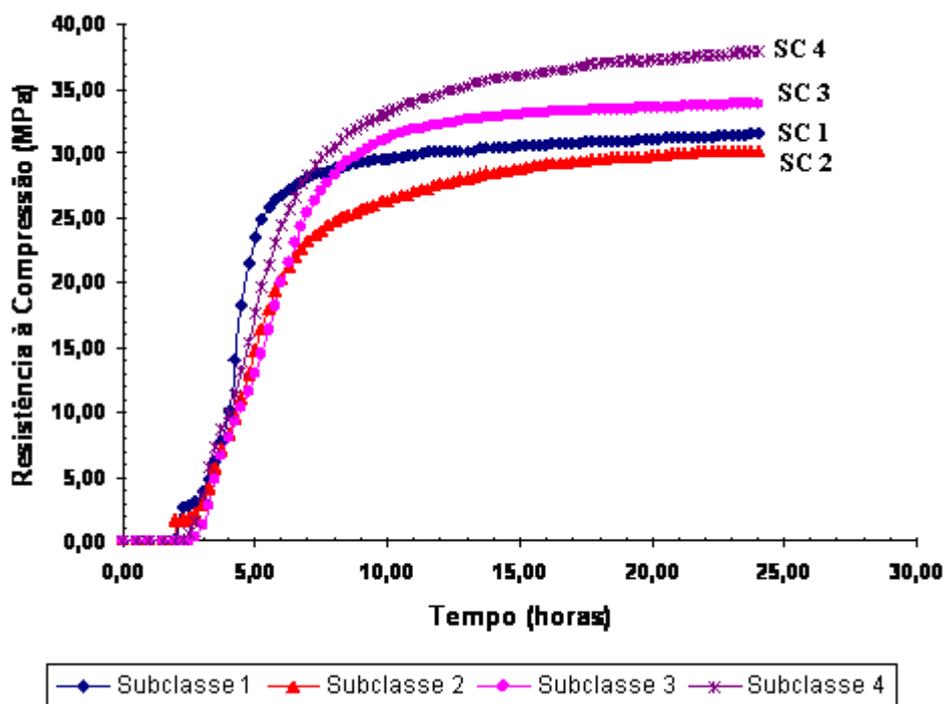


FIG. 10.66 Determinação de Resistência à Compressão por Ultra-Som – Formulações Subclasse 1 a 4 – Cura por 24 horas a 76°C.

O desenvolvimento de resistência teve início entre 2 e 3 horas de cura, após esse período houve rápido ganho de resistência, em seguida a taxa de aumento de resistência diminuiu até a resistência atingir um valor praticamente constante.

A formulação da subclasse 1, que contém 40% de cimento, 30% de microesfera e 30% de sílica ativa, apresentou desenvolvimento de resistência mais rápido do que as demais subclasses, após cerca de 5 horas de cura o aumento de resistência ocorreu de forma mais lenta. Nas demais subclasses a redução da taxa de aumento de resistência ocorreu a partir de cerca de 7 horas (subclasse 2) e 8 horas (subclasses 3 e 4). Apesar do desenvolvimento mais rápido de resistência apresentada pela subclasse 1, a resistência final, após atingir o patamar, foi mais baixa do que as apresentadas pelas subclasses 3 e 4, devido ao menor teor de cimento presente na subclasse 1. Apesar do maior teor de cimento presente na subclasse 2, o valor da resistência final apresentado por essa subclasse foi um pouco menor do que o apresentado pela subclasse 1.

Após 3 dias de cura, as resistências apresentadas pelas subclasses 1 a 3 praticamente não sofreram mais alteração até o final do ensaio. A subclasse 4, que contém 80% de cimento e 20% de sílica ativa, ainda apresentou uma pequena taxa de

aumento de resistência até o final do ensaio. Esse comportamento é atribuído ao alto teor de cimento e à reação pozolânica. A subclasse 3, que contém o mesmo teor de cimento, apresentou maior estabilização de resistência pelo fato de conter menor teor de material pozolânico (10% de sílica ativa).

Com base nos resultados do desenvolvimento de resistência nas diversas condições de cura (FIG. 10.57 a FIG. 10.60) e com base no desenvolvimento de resistência ao longo do tempo na temperatura de 76°C (FIG. 10.65), selecionou-se a condição de cura na temperatura de 76°C por 7 dias, para realizar os demais ensaios. Nessa condição, a resistência à compressão já está praticamente estabilizada, que é consequência do alto grau de hidratação das pastas.

10.7.1.3 COMPARAÇÃO ENTRE RESISTÊNCIAS DE PASTAS LEVES - PASTA DE COMPACIDADE OTIMIZADA E PASTA CONVENCIONAL

Quando são comparadas pastas convencionais com pastas de compactidade otimizada de mesma massa específica, observa-se que as pastas convencionais desenvolvem resistências muito mais baixas do que as pastas de compactidade otimizada.

O alto valor de resistência de pastas de alta compactidade não é somente consequência da presença de material pozolânico, no caso, sílica ativa. Foram comparadas duas formulações, uma pasta leve convencional de bentonita e outra de compactidade otimizada sem material pozolânico, contendo dois tipos de microesfera, que foi apresentada no item 10.3.1 como classe A. As formulações são descritas na TAB. 10.48.

TAB. 10.48 Composição de Pastas Leves – Convencional de Bentonita e de Compacidade Otimizada.

Composição	Pasta Convencional	Pasta de Compacidade Otimizada
Cimento Classe G	96%	60%
Bentonita	4%	-
Microesfera HGS 6000	-	
Microesfera G200	-	
Água / Sólido	115%	50%
Compacidade Mistura Seca	0,59	0,66
Massa Específica g/cm³ / (lb/gal)	1,46 / (12,2)	1,25 / (10,4)

A FIG. 10.67 mostra o desenvolvimento de resistência ao longo do tempo das duas formulações medido por ultra-som.

Apesar da menor massa específica e da ausência de material pozolânico, a resistência desenvolvida pela pasta de compacidade otimizada foi quase 6 vezes maior do que a apresentada pela pasta convencional.

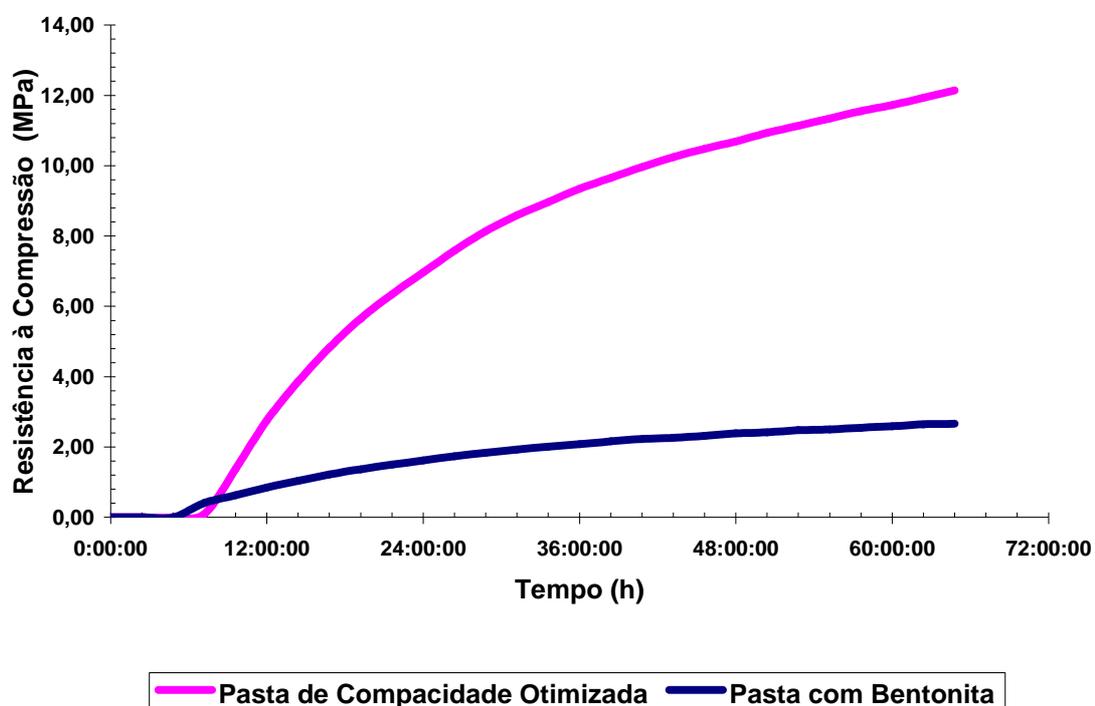


FIG. 10.67 Resistência à Compressão de Pasta de Compacidade Otimizada (Classe A) e Pasta com Bentonita.

Em relação à formulação da subclasse 1, apesar do baixo teor de cimento (40% na mistura) e de sua menor massa específica ($1,40 \text{ g/cm}^3 - 11,4 \text{ lb/gal}$) em relação à pasta de bentonita (96% de cimento e massa específica de $1,46 \text{ g/cm}^3 - 12,2 \text{ lb/gal}$), a pasta da subclasse 1 desenvolveu resistências muito maiores.

A pasta de cimento de bentonita apresentou resistência após 24 horas de cura a 27°C de apenas 1,4 MPa (200 psi). A resistência após estabilização nessa temperatura foi cerca de 2,7 MPa (400 psi), que é uma resistência típica para esse tipo de pasta leve. A pasta de subclasse 1 atingiu 6 MPa (810 psi) após 24 h e 18 MPa (2543 psi) após 7 dias de cura.

O menor percentual de água presente na formulação de pasta de compactidade otimizada em relação à pasta com bentonita, possível pela maior compactidade da mistura seca, foi o fator principal que contribuiu para o seu melhor desempenho.

10.7.2 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO

A determinação da porosidade total e da distribuição de tamanho de poros pela técnica da intrusão de mercúrio apresenta limitações. O modelo usual, denominado modelo de Washburn, considera que os poros são cilíndricos e que são igualmente e inteiramente acessíveis à superfície externa da amostra, e, portanto ao mercúrio [DIAMOND, 2000].

No entanto, podem ser obtidas algumas informações importantes e coerentes utilizando-se este método, considerando que o mercúrio penetra não só nos poros acessíveis como também promove a percolação entre os poros presentes no material [WISLOW ET AL., 1993]. A indicação da percolação entre os poros é um dado que pode ser utilizado para comparação de diferentes sistemas.

Como o sistema de poros não é contínuo, após o preenchimento dos poros acessíveis ao mercúrio, a continuação da entrada de mercúrio na amostra é possível pela quebra de paredes entre poros. Por meio do acompanhamento das pressões e volumes de mercúrio durante o ensaio, é possível determinar até que diâmetro ocorre a conexão de poros em um sistema contínuo e quando ocorre a quebra de paredes entre os poros, (sistema descontínuo) [COOK E HOOVER, 1999]. O diâmetro de poro crítico (*threshold* ou *critical pore diameter*) é obtido na mudança da inclinação (aumento) da

curva volume de mercúrio versus diâmetro de poro e corresponde ao momento de quebra de paredes entre poros.

O diâmetro de poro crítico pode ser considerado como o menor diâmetro de poro de um subconjunto de poros maiores que têm uma conexão [HALAMICKOVA ET AL., 1995], que é relacionado à durabilidade do material, já que exerce uma grande influência na permeabilidade e nas características de difusão da pasta de cimento [GARBOCZI, 1990].

Por meio de medidas de condutividade elétrica de amostras durante o ensaio de determinação de porosidade por intrusão de mercúrio, foi verificado que quando o mercúrio formava um caminho por toda a amostra, a condutividade elétrica mudava bruscamente de zero para um valor diferente de zero, indicando a conexão metálica por toda a amostra. Esse ponto era coincidente com o diâmetro de poro crítico [GARBOCZI, 1990].

Foi avaliada a porosidade por intrusão de mercúrio após 7 dias de cura sob 76°C das pastas de compacidade otimizada contendo cimento Portland classe G, microesfera SG 2 e / ou sílica ativa (classe D, subclasses 1 a 4) e pastas de cimento convencionais (pasta pura e pasta com sílica 325 mesh) descritas a seguir:

- **Subclasse 1** – Cimento Classe G (40%), Microesfera (30%), e Sílica Ativa (30%), Dispersante (4%), Água/Sólido (43%), Compacidade Mistura Seca = 0,70, Massa Específica 1,40 g/cm³ (11,7 lb/gal).
- **Subclasse 2** – Cimento Classe G (60%), Microesfera (20%), e Sílica Ativa (20%), Dispersante (2%), Água/Sólido (37%), Compacidade Mistura Seca = 0,70, Massa Específica 1,60 g/cm³ (13,2 lb/gal).
- **Subclasse 3** – Cimento Classe G (80%), Microesfera (10%), e Sílica Ativa (10%), Dispersante (1,5%), Água/Sólido (35%), Compacidade Mistura Seca = 0,67, Massa Específica 1,80 g/cm³ (14,9 lb/gal).
- **Subclasse 4** – Cimento Classe G (80%) e Sílica Ativa (10%), Dispersante (1,5%), Água/Sólido (33%), Compacidade Mistura Seca = 0,64, Massa Específica 1,98 g/cm³ (16,5 lb/gal).
- **Pasta Pura** – Cimento Classe G (100%), Água / Sólido (46%), Compacidade Mistura Seca = 0,59, Massa Específica 1,9 g/cm³ (15,8 lb/gal).
- **Pasta com Sílica 325#** – Cimento Classe G (74%), Sílica 325# (26%) Água / Sólido (42%), Compacidade Mistura Seca = 0,59, Massa Específica 1,9 g/cm³ (15,8 lb/gal).

As formulações convencionais (pasta pura e pasta contendo sílica 325#) foram avaliadas como referência.

A TAB. 10.49 apresenta os valores de porosidade total, a mediana e a média de diâmetro de poros, além do diâmetro de poro crítico, das formulações de pasta pura e pasta com sílica 325#, de composição não otimizada.

A TAB. 10.50 apresenta os mesmos dados de porosidade referentes às formulações de compacidade otimizada contendo cimento Portland Classe G, microesfera e/ou sílica ativa. As Figuras correspondentes aos ensaios de porosimetria são listados nas Tabelas 10.44 e 10.45.

TAB. 10.49 Porosidade de Formulações de Pasta Pura e Pasta com Sílica 325#.

Formulação	Água / Sólido (%)	Temp. (°C) Cura	Diâmetro de Poros (µm)		Diâm. Poro Crítico (µm)	Porosidade Total (%)	Figura
			Mediana (em Volume)	Média (em volume)			
Pasta Pura	46	76	$4,70 \times 10^{-2}$	$1,97 \times 10^{-2}$	$12,89 \times 10^{-2}$	28,4	10.68
Pasta com Sílica 325#	35	76	$4,79 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$	$14,88 \times 10^{-2}$	32,3	10.69

TAB. 10.50 Porosidade de Pastas de Compacidade Otimizada contendo Cimento Portland Classe G, Microesfera SG e/ou Sílica Ativa Subclasses 1 a 4..

Sub-classe	Composição (% em rel. à mistura)			% Água / Sólido	Razão Sílica Ativa / Cimento	Temp. (°C) Cura	Diâmetro de Poros		Diâm. Poro Crítico (µm)	Porosidade Total (%)	Figura
	Cimento G	Sílica Ativa	Microesfera				Mediana (em Volume)	Média (em volume)			
1	40	30	30	43	0,75	76	$1,01 \times 10^{-2}$	$0,93 \times 10^{-2}$	$3,29 \times 10^{-2}$	51,2	10.70
							$1,24 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{-2}$	$3,30 \times 10^{-2}$	50,4	
2	60	20	20	37	0,33	76	$1,34 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$3,30 \times 10^{-2}$	49,4	10.71
3	80	10	10	35	0,13	76	$1,41 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$3,29 \times 10^{-2}$	31,2	10.72
							$1,7 \times 10^{-2}$	$1,24 \times 10^{-2}$	$3,29 \times 10^{-2}$	38,7	
4	80	20	0	33	0,25	76	$0,44 \times 10^{-2}$	$0,52 \times 10^{-2}$	$1,21 \times 10^{-2}$	16,3	
							$0,67 \times 10^{-2}$	$0,65 \times 10^{-2}$	$1,65 \times 10^{-2}$	20,0	10.73

A porosidade de pastas de cimento de compacidade otimizada contendo sílica ativa e microesfera subclasses 1 e 2 apresentaram porosidade total maior do que as formulações convencionais com poucos sólidos (pasta pura e pasta com sílica 325#). A pasta de compacidade otimizada da subclasse 3 apresentou porosidade total equivalente à apresentada pela pasta pura e pela pasta com sílica 325# e a formulação da subclasse 4 foi a única que apresentou menor porosidade total em relação às pastas convencionais.

A porosidade em função do diâmetro de poros e a porosidade acumulada são apresentadas nas Figuras 10.68 a 10.73 para as formulações descritas nas Tabelas 10.49 e 10.50.

O diâmetro de poro crítico (D.P.C.), obtido no ponto onde ocorre uma mudança brusca de inclinação da curva porosidade *versus* diâmetro é indicado tanto nas Tabelas 10.49 e 10.50 quanto nos gráficos de porosidade (FIG. 10.68 a FIG. 10.73). A FIG. 10.74 apresenta a porosidade de todas as formulações.

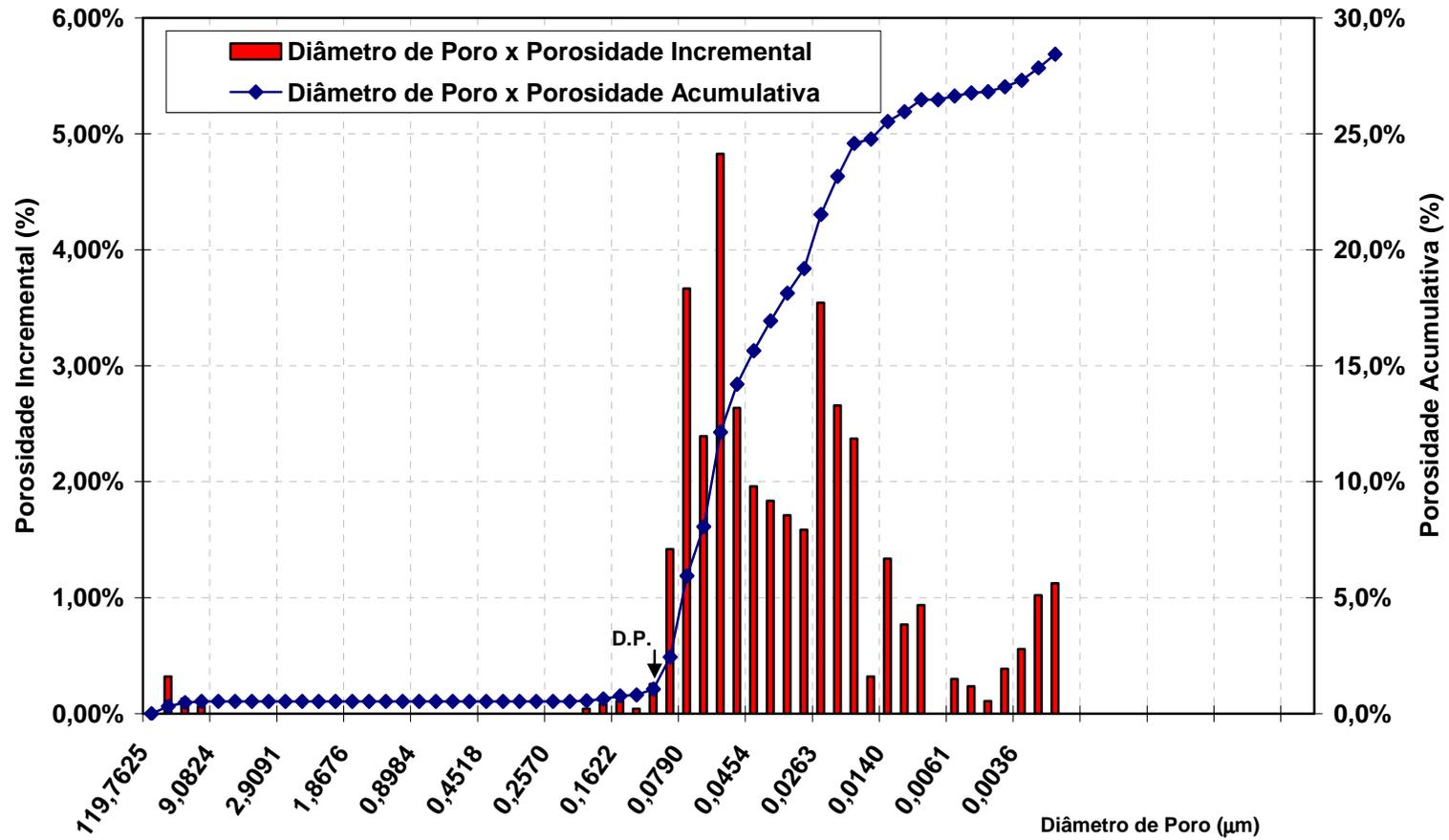


FIG. 10.68 Porosidade Pasta Pura após cura por 7 dias a 76°C.

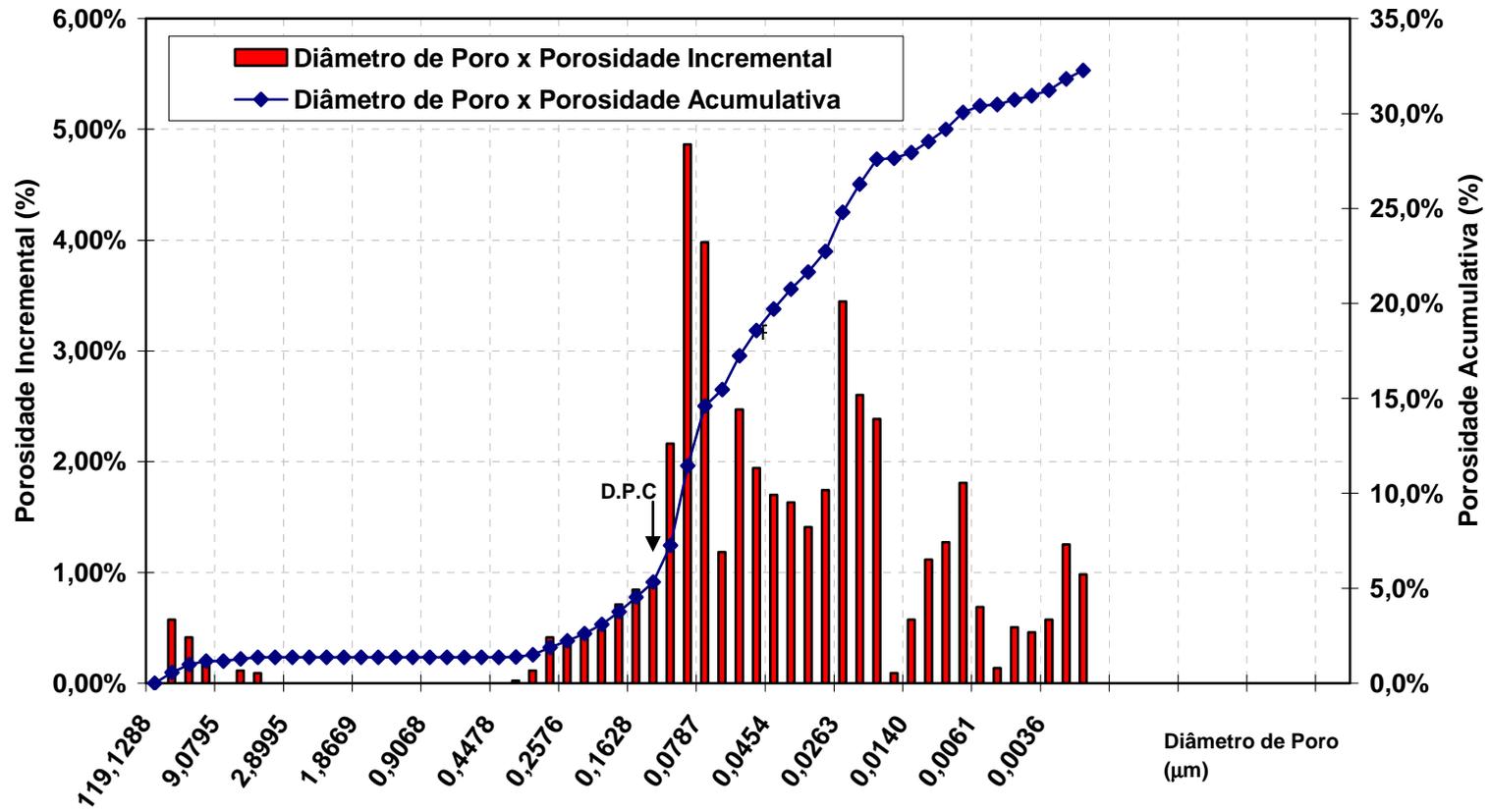


FIG. 10.69 Porosidade Pasta com Sílica 325# após cura por 7 dias a 76°C.

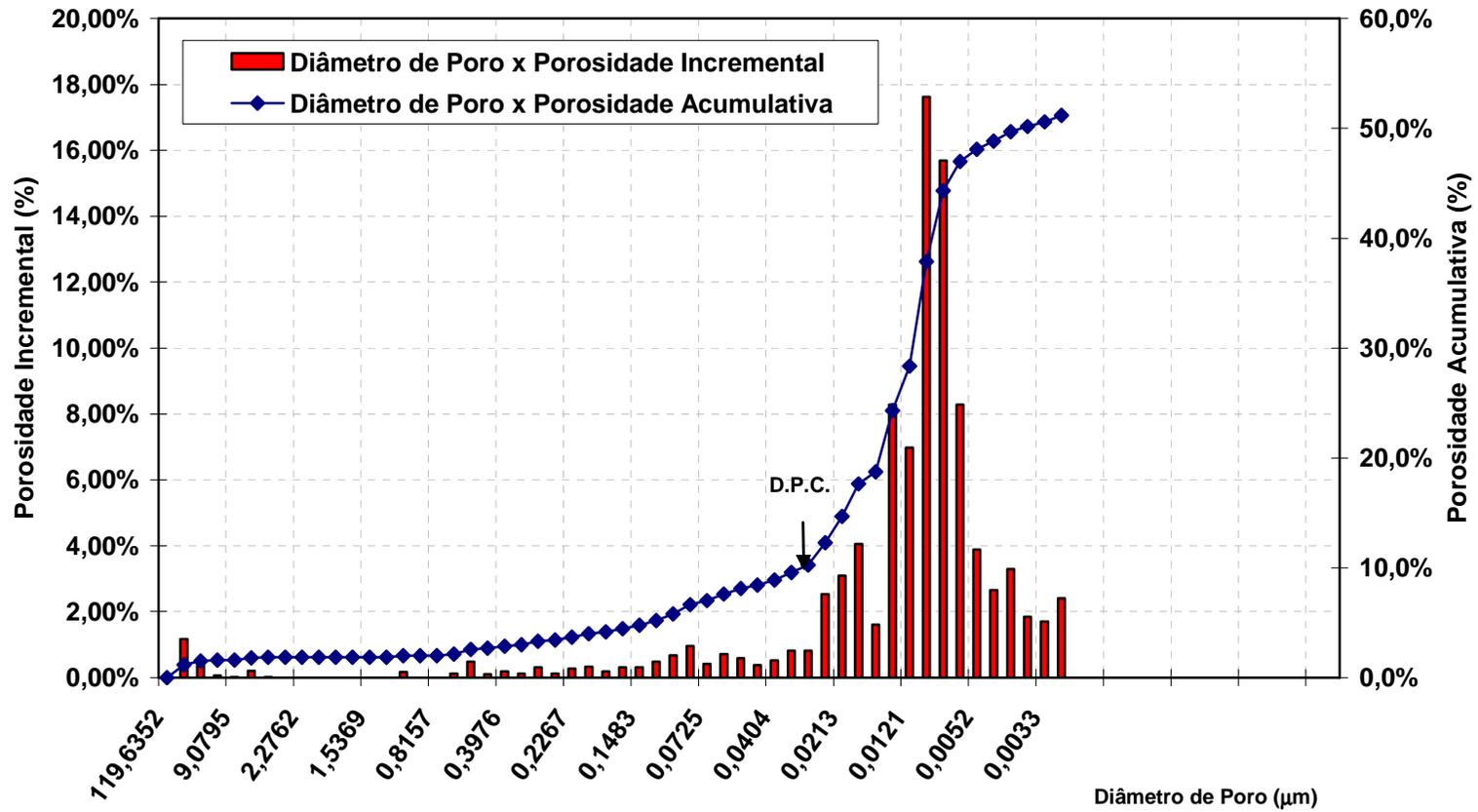


FIG. 10.70 Porosidade Formulação Subclasse 1 - Cimento Portland Classe G (40%), Microesfera (30%) e Sílica Ativa (30%) após cura por 7 dias a 76°C.

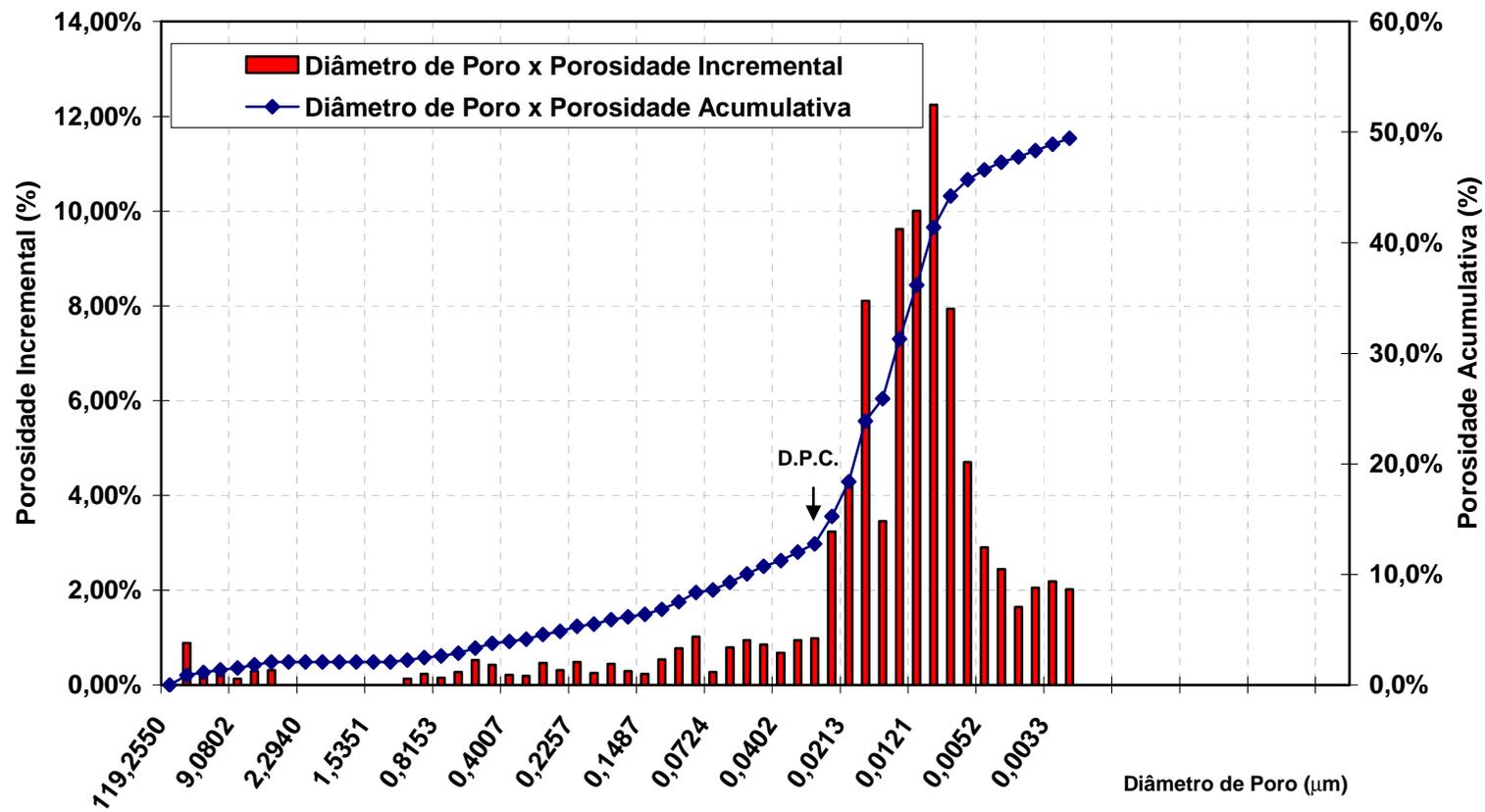


FIG. 10.71 Porosidade Formulação Subclasse 2 - Cimento Portland Classe G (60%), Microesfera (20%) e Sílica Ativa (20%) após cura por 7 dias a 76°C.

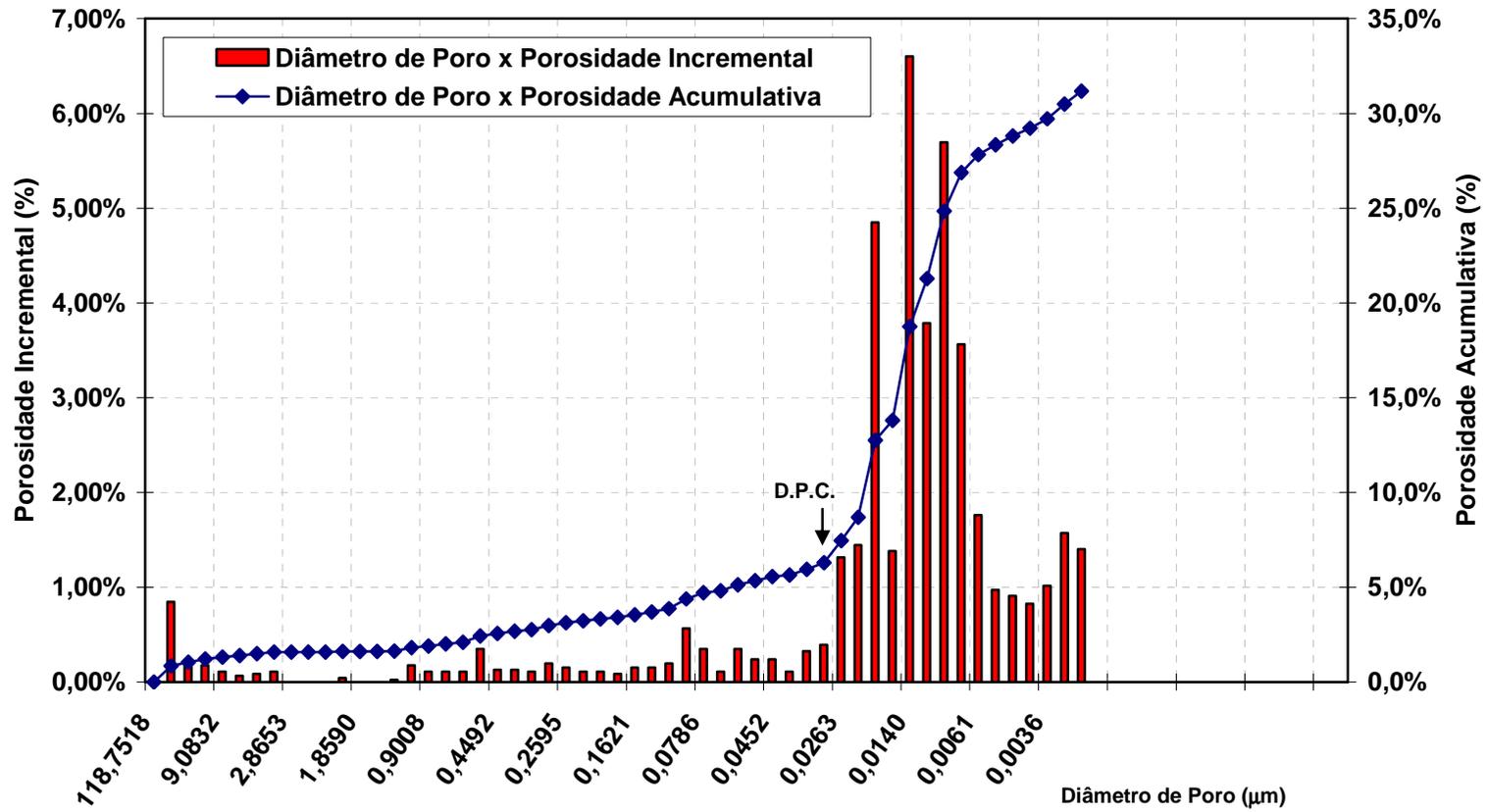


FIG. 10.72 Porosidade Formulação Subclasse 3 - Cimento Portland Classe G (80%), Microesfera (10%) e Sílica Ativa (10%) após cura por 7 dias a 76°C.

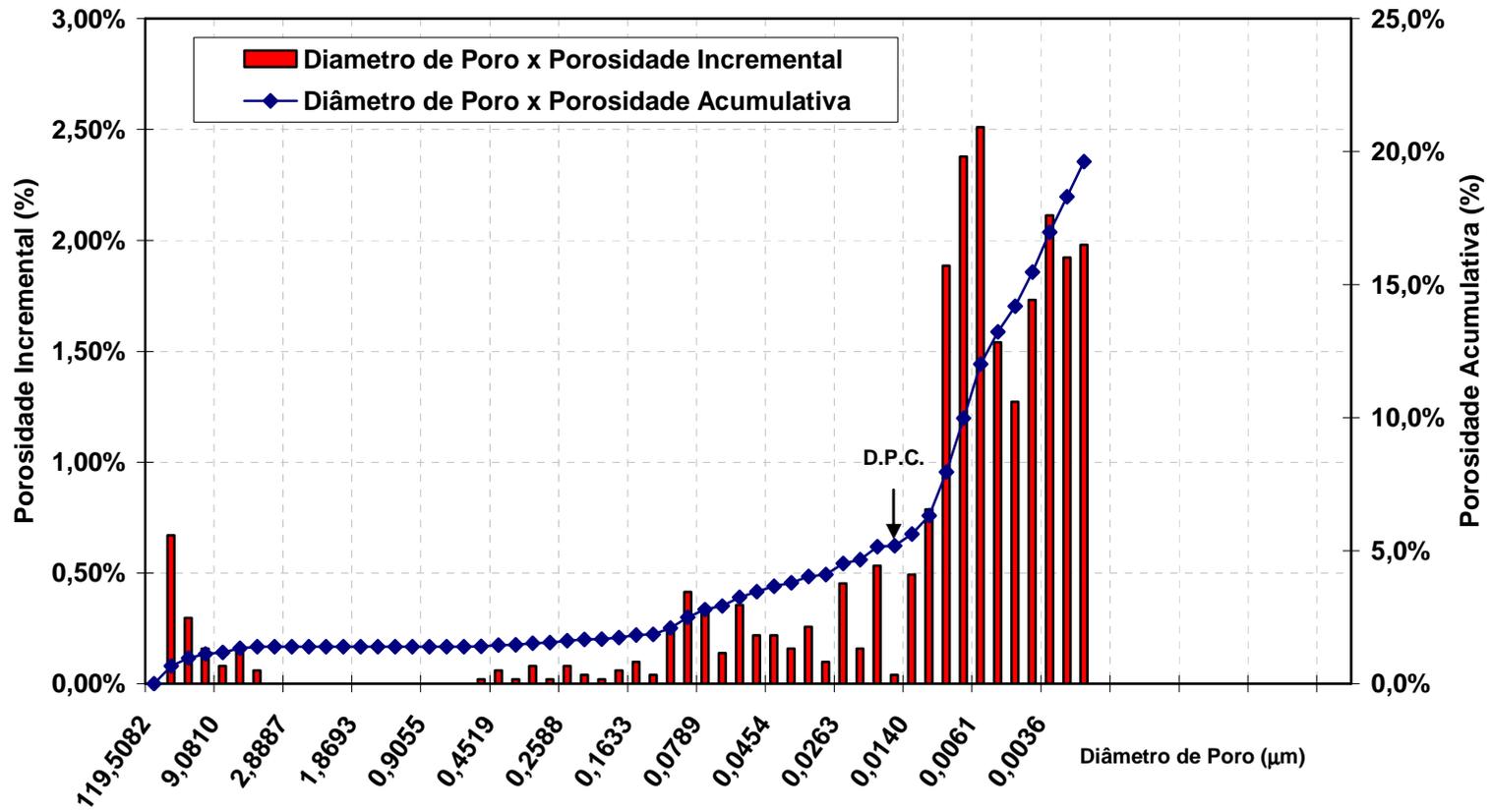


FIG. 10.73 Porosidade Formulação Subclasse 4 - Cimento Portland Classe G (80%) e Sílica Ativa (20%) após cura por 7 dias a 76°C.

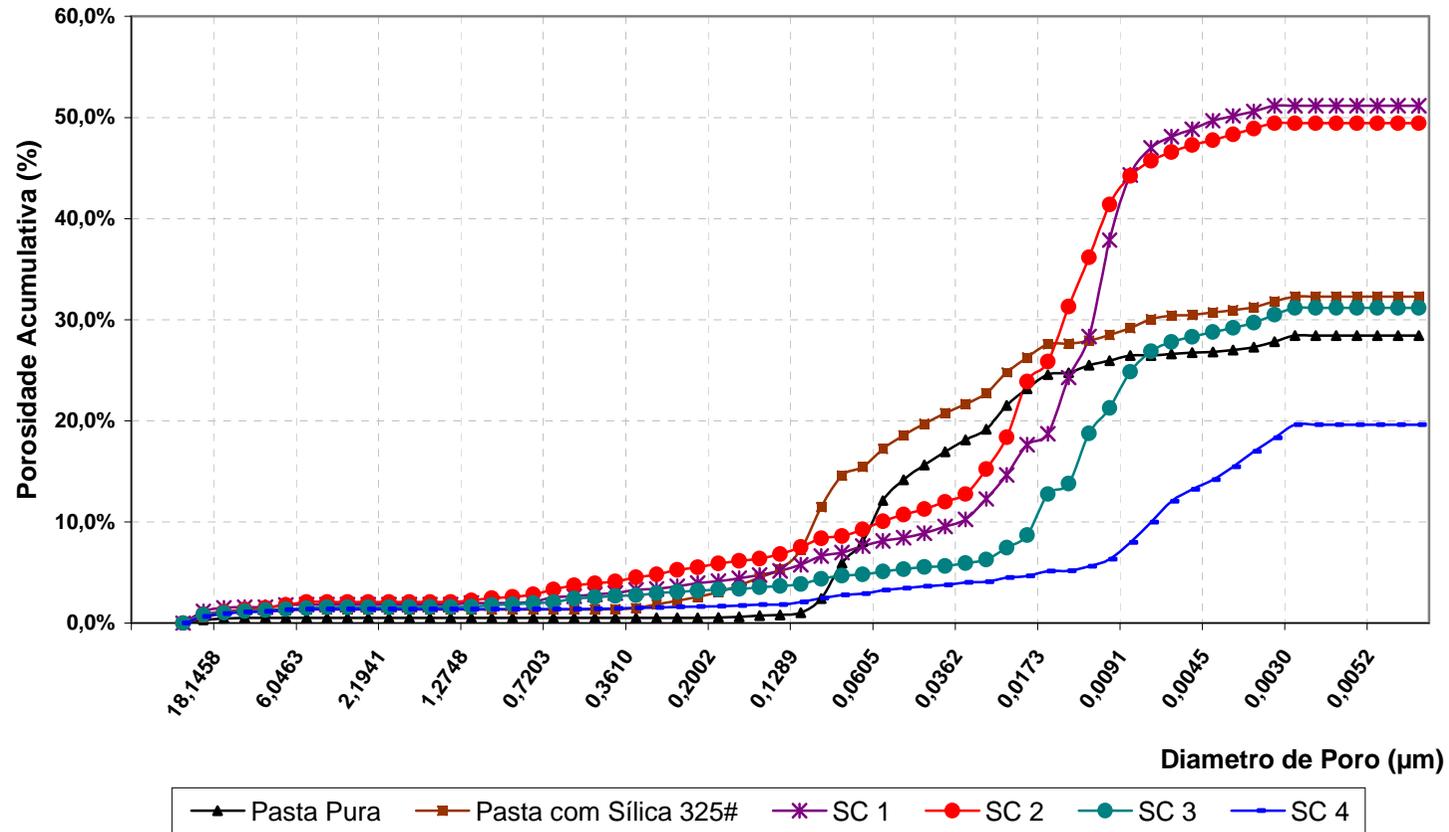


FIG. 10.74 Porosidade de Pastas Convencionais e de Pastas de Compacidade Otimizada Subclasses 1 a 4 - Cura por 7 dias a 76°C.

As pastas de compacidade otimizada (subclasse 1 a 4) apresentaram poros de pequeno diâmetro. Os valores de mediana, diâmetro médio e diâmetro de poro crítico das pastas das subclasses 1 a 3 foram aproximadamente 2 a 4 vezes menores do que os respectivos valores das pastas convencionais. (TAB. 10.49 e TAB. 10.50).

Observa-se que quanto menor o diâmetro de poro crítico, menores são os poros presentes na amostra.

A formulação da subclasse 4 apresentou os menores tamanhos de poro em relação às demais formulações avaliadas (menor diâmetro médio, menor mediana e menor diâmetro de poro crítico).

De acordo com as análises realizadas, conclui-se que:

- A reprodutibilidade do ensaio é bastante elevada.
- O valor de porosidade total não deve ser utilizado como um parâmetro para avaliação da formulação, pois o método de determinação de porosidade por intrusão de mercúrio não é capaz de quantificar poros muito pequenos, além de informar poros menores do que os reais em alguns casos.
- Os valores de diâmetro médio de poros, mediana e diâmetro de poro crítico mostraram-se mais relevantes para caracterizar as formulações.
- O menor tamanho de poros observado para pastas de compacidade otimizada está relacionado a alguns fatores: alto teor de sólidos e reação pozolânica entre sílica ativa e a portlandita. O C-S-H gerado por reação pozolânica apresenta menor razão molar Ca/Si em relação à razão apresentada pelo C-S-H formado durante a hidratação convencional do cimento. A porosidade do C-S-H pozolânico é de aproximadamente 19%, enquanto que a porosidade do C-S-H formado na hidratação é de cerca de 28% [BENTZ, ET AL.,2000].

10.7.3 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO POZOLÂNICA PELA QUANTIFICAÇÃO DE PORTLANDITA

A reação que ocorre entre pozolanas, utilizadas na formulação de pastas, e a portlandita (hidróxido de cálcio), formada pela hidratação do cimento, gera silicatos de

cálcio que proporcionam maior resistência mecânica e química à pasta curada do que a portlandita.

Para quantificar o hidróxido de cálcio não consumido após a cura das pastas por 7 dias a 76°C, foi utilizada a técnica de termogravimetria, descrita no item 9.2.12. A perda de água do hidróxido de cálcio nas amostras ocorre de forma abrupta entre 400 e 550°C. [ANTIOHOS e TSIMAS, 2003]. A análise térmica diferencial e termogravimétrica é uma técnica aplicada com sucesso para a estimativa de hidróxido de cálcio em um sistema de silicatos hidratados [RAMACHANDRAN, BEAUDOIN, 2001].

Outros autores, além de ANTIOHOS e TSIMAS, 2003, utilizaram a técnica de análise térmica diferencial e termogravimétrica para avaliar a reação pozolânica, como MOROPOULOU, A ET AL, 2004 PAYÁ, J. ET AL., 2003 e CABRERA e ROJAS, 2001.

A TAB. 10.51 apresenta o percentual de portlandita presente e de portlandita consumida em função da composição de pasta e da temperatura de cura

A massa perdida entre cerca de 400 e 500°C corresponde à massa de água liberada pela desidratação do hidróxido de cálcio. Essa massa de água é convertida em massa de hidróxido de cálcio.

O percentual de água é determinado pela divisão da massa de água perdida entre 400 e 500°C e a massa final da amostra após 1000°C.

A portlandita consumida pela reação pozolânica é determinada de acordo com a EQ. 10.2.

$$Ca(OH)_2 \text{ cons.} = \frac{\left(\frac{\%Ca(OH)_{2(PP)}}{100} X \%Cim_{(X)} \right) - \%Ca(OH)_{2(X)}}{\left(\frac{\%Ca(OH)_{2(PP)}}{100} X \%Cim_{(X)} \right)} X 100 \quad \text{EQ. 10.2}$$

Onde:

$Ca(OH)_2 \text{ cons.}$ = hidróxido de cálcio consumido pela reação pozolânica (%),

$Ca(OH)_{2(PP)}$ = hidróxido de cálcio presente na pasta pura (%),

$Ca(OH)_{2(X)}$ = hidróxido de cálcio presente na pasta analisada (%),

$Cim_{(X)}$ = cimento presente na formulação analisada (%).

TAB. 10.51 Percentual de Portlandita em Pastas de Compacidade Otimizada – Subclasses 1 a 4, Pasta Pura e Pasta com Sílica.

Form.	Razão Sílica Ativa / Cimento	Portlandita presente * (%)	Portlandita Consumida (%)
Subclasse 1	0,75	-	100
Subclasse 2	0,33	-	100
Subclasse 3	0,13	13,4	40
Subclasse 4	0,25	-	100
Pasta Pura	-	27,8	-
Pasta com Sílica 325#	-	19,4	10

* % Portlandita Presente = % Água perdida x Peso Molecular Ca(OH)_2 / Peso Molecular H_2O .

Subclasse 1 – Cimento Classe G (40%), Microesfera (30%) e Sílica Ativa (30%), Dispersante (4%), Água/Sólido (43%), Compacidade Mistura Seca = 0,70, Massa Específica $1,40 \text{ g/cm}^3$ (11,7 lb/gal).

Subclasse 2 – Cimento Classe G (60%), Microesfera (20%) e Sílica Ativa (20%), Dispersante (2%), Água/Sólido (37%), Compacidade Mistura Seca = 0,70, Massa Específica $1,60 \text{ g/cm}^3$ (13,2 lb/gal).

Subclasse 3 - Cimento Classe G (80%), Microesfera (10%) e Sílica Ativa (10%), Dispersante (1,5%), Água/Sólido (35%), Compacidade Mistura Seca = 0,67, Massa Específica $1,80 \text{ g/cm}^3$ (14,9 lb/gal).

Subclasse 4 - Cimento Classe G (80%) e Sílica Ativa (10%), Dispersante (1,5%), Água/Sólido (33%), Compacidade Mistura Seca = 0,64, Massa Específica $1,98 \text{ g/cm}^3$ (16,5 lb/gal).

Pasta Pura - Cimento Classe G (100%), Água / Sólido (46%), Compacidade Mistura Seca = 0,59, Massa Específica $1,9 \text{ g/cm}^3$ (15,8 lb/gal).

Pasta com Sílica 325# – Cimento Classe G (74%), Sílica 325# (26%) Água / Sólido (42%), Compacidade Mistura Seca = 0,59, Massa Específica $1,9 \text{ g/cm}^3$ (15,8 lb/gal).

São apresentados os termogramas obtidos pela análise térmica diferencial (DTA), termogravimétrica (TG) e análise termogravimétrica diferencial (DTG) de pastas curadas por 7 dias a 76°C . Foram avaliadas formulações de pasta pura (FIG. 10.75), pasta com sílica 325# (FIG. 10.76), pasta da subclasse 1 (FIG. 10.77), subclasse 2 (FIG. 10.78), subclasse 3 (FIG. 10.79) e subclasse 4 (FIG. 10.80).

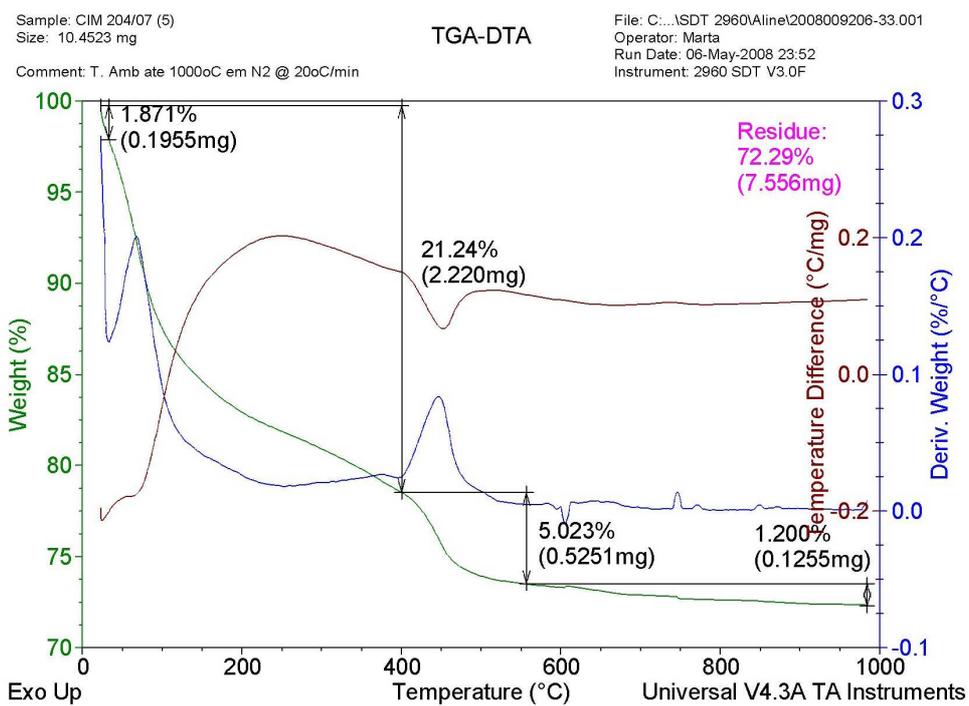


FIG. 10.75 Termograma – Pasta Pura após Cura a 76°C por 7 dias.

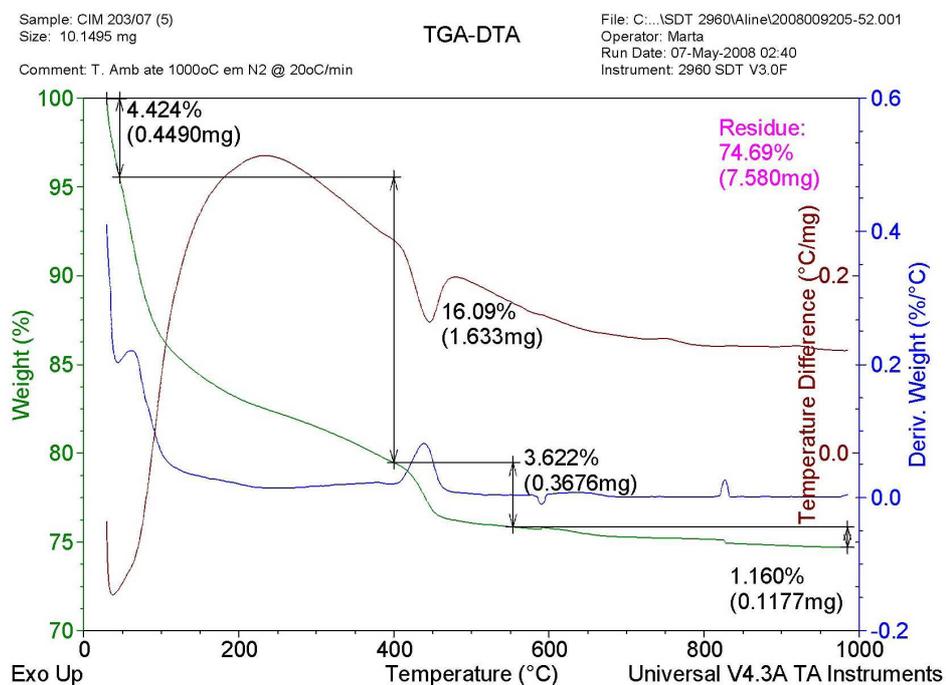


FIG. 10.76 Termograma – Pasta com Sílica 325# após Cura a 76°C por 7 dias.

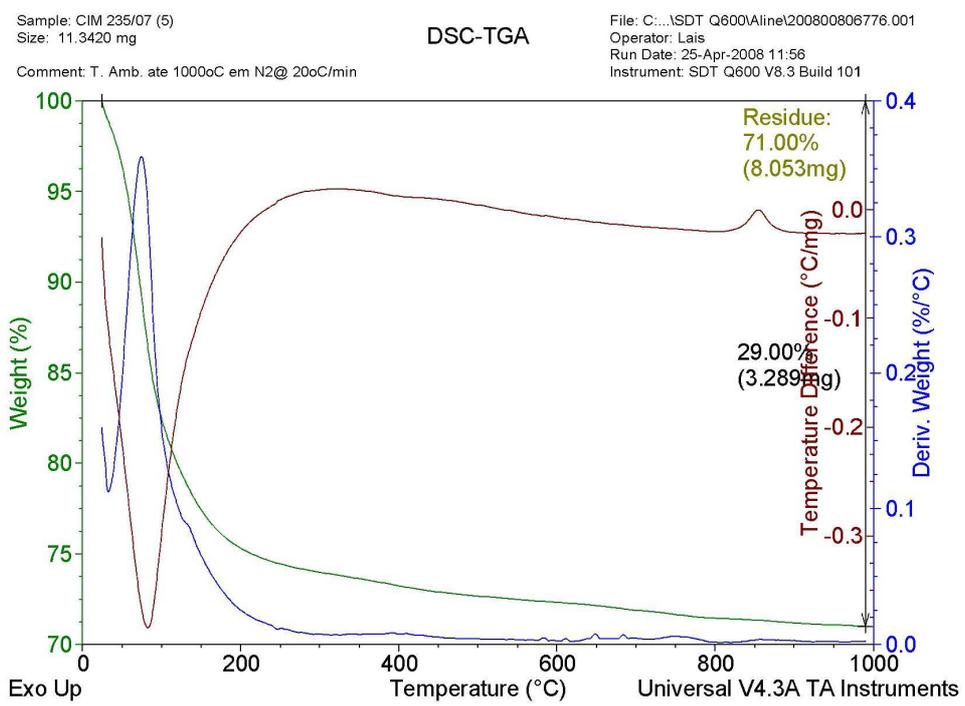


FIG. 10.77 Termograma – Pasta Subclasse 1 após Cura a 76°C por 7 dias – Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,75.

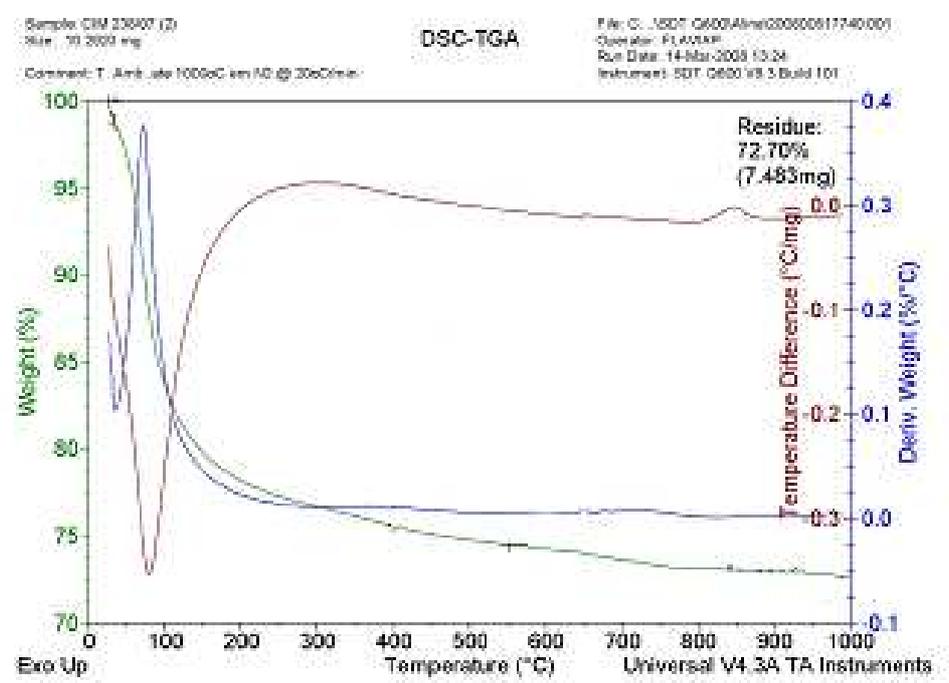


FIG. 10.78 Termograma ATG – Pasta Subclasse 2 após Cura a 76°C por 7 dias Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,33.

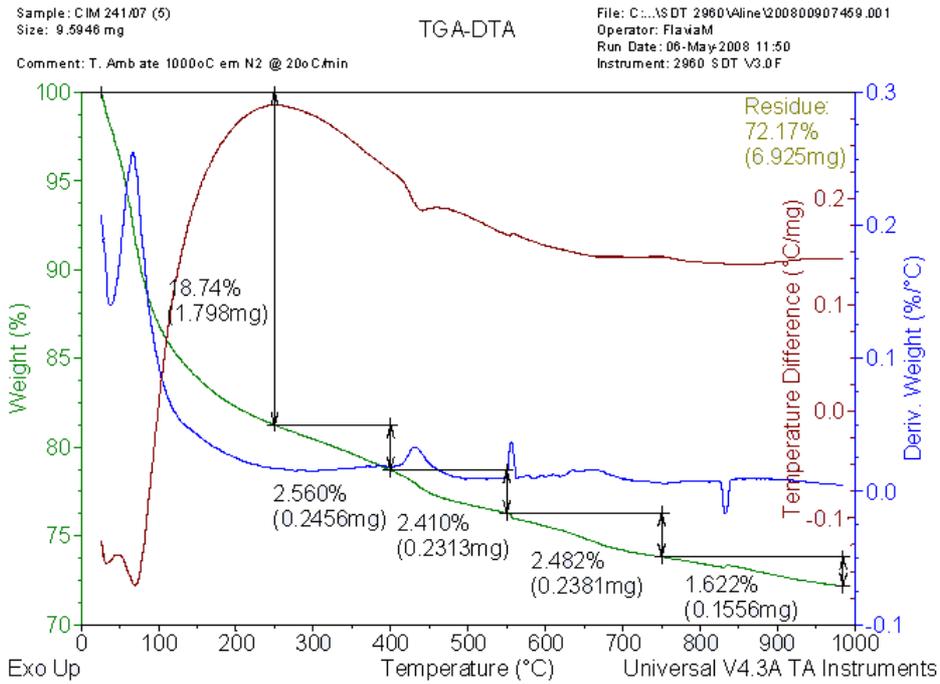


FIG. 10.79 Termograma – Pasta Subclasse 3 após Cura a 76°C por 7 dias - Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,13.

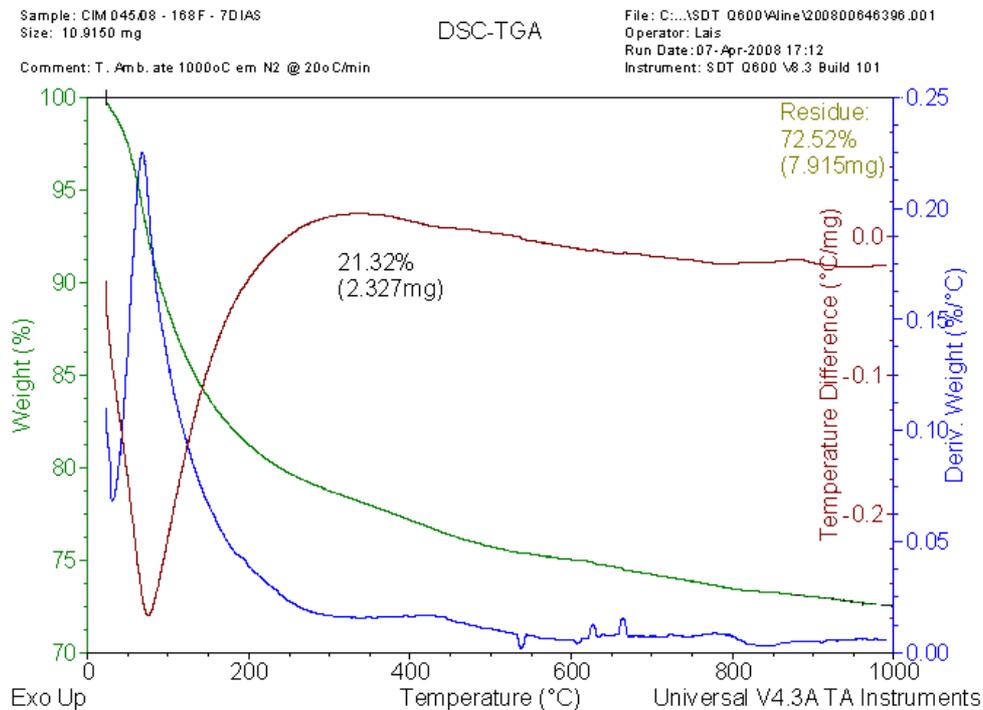


FIG. 10.80 Termograma – Pasta Subclasse 4 após Cura a 76°C por 7 dias - Razão Sílica Ativa / Cimento = 0,25.

O teor de portlandita foi determinado com base na perda de massa ocorrida no pico característico da desidratação do hidróxido de cálcio. Apenas as formulações de pasta pura, pasta com sílica 325# e da subclasse 3 apresentaram pico correspondente a esse composto.

A pasta pura apresentou o maior percentual de portlandita (5%), como se esperava. Com base nos cálculos de portlandita consumida pela reação pozolânica (EQ. 9.8) verifica-se que a sílica 325# consumiu apenas cerca de 10% da portlandita. A temperatura de reação não foi suficientemente alta para que a sílica cristalina apresentasse maior grau de reação com a portlandita.

A formulação da subclasse 3, que apresenta teor de sílica ativa / cimento de 0,13, foi a única formulação que contém sílica ativa que apresentou portlandita após o processo de cura. O consumo de portlandita pela sílica ativa para essa subclasse foi de 40%. A partir da razão sílica ativa / cimento de 0,25 (subclasse 4) toda a portlandita gerada na hidratação do cimento foi consumida.

Portanto conclui-se que nas subclasses 1 e 2, com razão sílica ativa de 0,75 e 0,33, respectivamente, foi utilizado sílica ativa em excesso em relação à capacidade de reação com a portlandita. Nesses casos, o excesso de sílica ativa contribui para o aumento de resistência apenas pelo aumento da compacidade da mistura.

10.7.4 RESISTÊNCIA AO ÁCIDO

Em poços de petróleo que têm a sua produção reduzida devido à presença de sólidos que bloqueiam os poros da formação, pode-se utilizar uma técnica denominada acidificação, que consiste na injeção de ácido na formação para dissolver estes sólidos e possibilitar o aumento da produção.

A origem destes sólidos é frequentemente ligada às operações realizadas no poço, incluindo a própria perfuração e cimentação. Pequenas partículas provenientes dos fluidos bombeados para o poço ou até mesmo gerados pela interação dos fluidos injetados com os minerais da rocha ou fluidos da própria formação podem danificar o poço.

Uma desvantagem da operação de acidificação é a solubilização, que muitas vezes ocorre, do cimento existente no anular do poço, prejudicando o isolamento. Diferentes

tipos de ácido são utilizados em operações de acidificação, no entanto o mais agressivo ao cimento consiste na mistura entre ácido clorídrico 15% e ácido fluorídrico 3% (em peso) [MIRANDA, 1995].

Por este motivo, foi quantificada a resistência ao ácido proporcionada pelas pastas de compacidade otimizada, subclasse 1 a 4 e da pasta pura e da pasta com sílica 325#, que são as mesmas composições de pasta avaliadas quanto à porosidade (item 10.7.2).

Foi utilizado o procedimento de ataque ácido descrito no item 9.2.10. As formulações de pasta foram curadas por 7 dias a 76°C.

Os resultados de perda de massa do corpo de prova devido ao ataque da mistura ácida constituída por HCl 15% e HF 3% são apresentados na TAB. 10.52. Os ensaios foram realizados ao menos duas vezes, e o erro em relação à média foi sempre menor do que 10%.

TAB. 10.52 Perda de Massa por Ataque Ácido (HCl 15% - HF 3%), Porosidade e Teor de Portlandita – Formulações Curadas a 76°C.

Formulação	% Água / Sólido	Razão Sílica Ativa ou Sílica 325# / Cimento	Ataque Ácido	Termogravimetria Teor de Portlandita		Porosimeria		Res. à Compressão MPa / (psi)
			Perda de Massa (%)	Presente (%)	Consumida (%)	Diâm. Poro Crítico (µm)	Porosidade Total (%)	
SC 1	43	0,75	10	-	100	$3,30 \times 10^{-2}$	50,4	18 / (2543)
SC 2	37	0,33	8	-	100	$3,30 \times 10^{-2}$	49,4	21 / (3066)
SC 3	35	0,13	10	13,4	40	$3,29 \times 10^{-2}$	38,7	29 / (4186)
SC 4	33	0,25	9	-	100	$1,65 \times 10^{-2}$	20,0	45 (6606)
Pasta Pura	46	-	25	27,8	-	$12,89 \times 10^{-2}$	28,4	21 / (3126)
Pasta com Sílica 325#	42	0,25	16	19,4	10	$14,88 \times 10^{-2}$	32,3	22 / (3219)

A perda de massa causada pela exposição de formulações de pasta de cimento à mistura HCl 15% e HF 3% foi de no máximo 10% para as pastas de compacidade otimizada, e não houve diferenças significativas entre as perdas de massa sofridas pelas subclasses 1 a 4. A pasta pura apresentou a menor resistência ao ácido (perda de massa de 25%), seguida da pasta com sílica 325# (perda de massa de 16%) (TAB. 10.52).

Como se pode verificar, não houve correlação entre a porosidade total com a resistência ao ácido, formulações que apresentaram os maiores valores de porosidade total, exibiram alta resistência ao ácido (formulações de compacidade otimizada subclasse 1 e 2). A mesma alta resistência ao ácido foi exibida pela formulação de menor porosidade total (subclasse 4). Também não houve correlação entre a resistência à compressão e a resistência ao ácido das pastas avaliadas

Todas as formulações de compacidade otimizada apresentaram diâmetro de poro crítico igual ou menor a $3,30 \times 10^{-2} \mu\text{m}$, já as pastas convencionais apresentaram diâmetro de poro crítico superior a $12 \times 10^{-2} \mu\text{m}$.

COOK e HOOVER, 1996 consideram que o diâmetro de raio crítico está relacionado à durabilidade, o que foi coerente com o observado. As formulações com baixo valor de diâmetro crítico, que foram as pastas de compacidade otimizada, apresentaram maior resistência ao ácido, já as pastas convencionais, de maior diâmetro de poro crítico, foram menos resistentes ao ácido (TAB. 10.52).

Outra diferença é o teor de portlandita presente nas amostras. A portlandita é altamente solúvel em ácido, já o C-S-H formado pela reação pozolânica é mais resistente ao ácido do que a portlandita [HEWLET, P., 2001]. A pasta pura e a pasta com sílica 325#, além de apresentarem maior diâmetro de poro crítico, contêm portlandita, ocasionando menor resistência à mistura HCl / HF.

A resistência à compressão de pasta contendo 60% de cimento (subclasse 2) foi equivalente à resistência de pastas convencionais contendo 76 e 100% de cimento (pasta com sílica 325# e pasta pura, respectivamente). A resistência à compressão de pastas contendo 80% de cimento (subclasse 3 e 4) foi muito maior do que a de pastas convencionais analisadas.

11 CONCLUSÕES

O Modelo de Empacotamento Compressível (MEC), inicialmente desenvolvido para a dosagem de concretos de alto desempenho, foi utilizado para formular pastas de cimento de alta compacidade para operações de cimentação em poços de petróleo.

Para determinar a compacidade da mistura seca em função da proporção entre os materiais sólidos na mistura, utilizando o Modelo de Empacotamento Compressível, foram caracterizados os seguintes materiais: dois tipos de cimento (Portland classe G e classe especial), cinco tipos de microesfera, com diferentes constituições e tamanhos de partícula e três tipos de sílica (sílica 120 mesh, 325 mesh e sílica ativa).

Foi avaliada a compacidade da mistura seca em função da composição de cinco classes de mistura, sendo quatro misturas ternárias e uma quaternária. Foi avaliada a influência do tamanho de partículas e da compacidade dos sólidos constituintes na compacidade da mistura. A maior compacidade do material e a diferença de tamanho de partículas entre os sólidos constituintes favorecem o empacotamento da mistura.

Após determinar a compacidade da mistura em função de sua composição, foi selecionada uma das classes de mistura seca, constituída por cimento Portland classe G, microesfera oca cerâmica e sílica ativa (microsílica), para formular pastas de cimento de compacidade otimizada. A partir de quatro diferentes composições de mistura seca, com diferentes proporções entre os sólidos e conseqüentemente diferentes compacidades, foram formuladas pastas de cimento pela adição de água e de dispersante.

Devido às características de pastas de alta compacidade utilizadas no presente trabalho, utilização de microesferas e microsíllica (sílica ativa), e obviamente alto teor de sólidos, foi necessário alterar procedimentos para o preparo da pasta e para a determinação de propriedades reológicas.

No preparo de pastas foram utilizadas rotações mais baixas do que as padronizadas, a fim de evitar a quebra de microesferas. Para manter a energia de mistura equivalente ao procedimento convencional, a rotação foi mantida por um tempo maior.

No procedimento para determinação de propriedades reológicas foram aplicadas taxas na seqüência descendente, e não na seqüência ascendente / descendente, como padronizado. Essa alteração foi necessária para evitar a floculação observada quando se passava de um estado de menor energia para um de maior energia, que ocorre durante a aplicação de taxas de cisalhamento na seqüência ascendente. Esse comportamento foi observado nas pastas de compacidade otimizada e não foi observado em pastas de cimento convencionais.

Foram criados critérios para se determinar a concentração ótima de dispersante em formulações de pastas de cimento de compacidade otimizada, não só para permitir a defloculação do sistema, como também para possibilitar a utilização de baixo teor água / sólido, que é de grande importância para a obtenção de altos valores de resistência mecânica e química.

Foram avaliadas as seguintes formulações de pasta de cimento de compacidade otimizada:

- Cimento Portland classe G (40%), microesfera (30%), sílica ativa (30%), compacidade da mistura seca igual a 0,696, razão água / sólido igual a 0,43 e massa específica da pasta igual a $1,40 \text{ cm}^3$ (11,7 lb/gal) – subclasse 1,
- Cimento Classe G (60%), microesfera (20%), e sílica ativa (20%), compacidade da mistura seca igual a 0,705, razão água / sólido igual a 0,37 e massa específica da pasta igual a $1,60 \text{ g/cm}^3$ (13,2 lb/gal) – subclasse 2,
- Cimento classe G (80%), microesfera (10%), e sílica ativa (10%), compacidade da mistura seca igual a 0,673, razão água / sólido igual a 0,35 e massa específica da pasta igual a $1,80 \text{ g/cm}^3$ (14,9 lb/gal) – subclasse 3,
- Cimento classe G (80%) e sílica ativa (20%), compacidade da mistura seca igual a 0,644, razão água / sólido igual a 0,35 e massa específica da pasta igual a $1,98 \text{ g/cm}^3$ (16,5 lb/gal) – subclasse 4.

Foram avaliadas, como referência, duas pastas de cimento convencionais, pasta pura e pasta com sílica 325 *mesh* (#), com a seguinte composição:

- Pasta pura – cimento classe G (100%), compacidade da mistura seca igual a 0,590, razão água / sólido igual a 0,46 e massa específica igual a $1,9 \text{ g/cm}^3$ (15,8 lb/gal),

- Pasta com sílica 325# – cimento classe G (74%), sílica 325# (26%), compactidade da mistura seca igual a 0,590, razão água / sólido (46%) e massa específica igual a 1,9 g/cm³ (15,8 lb/gal).

As formulações de compactidade otimizada foram caracterizadas quanto às propriedades reológicas das pastas no estado fluido. As pastas de compactidade otimizada e as pastas convencionais curadas foram avaliadas quanto ao desenvolvimento de resistência à compressão, resistência ao ácido (mistura de HCl 15% / HF 3%) e porosidade. Por meio de análise térmica (DTA / TG / TGA) foi avaliado o consumo de portlandita da pasta hidratada pela reação com a sílica ativa (reação pozolânica). As pastas foram curadas por sete dias na temperatura de 76°C.

Quanto à reologia, na concentração ótima de dispersante nas formulações de compactidade otimizada contendo cimento Portland classe G, sílica ativa e microesfera em diferentes teores (subclasses 1 a 4), a viscosidade plástica obtida foi praticamente a mesma, o valor médio desse parâmetro foi 166 mPa.s ± 6%. Quanto ao limite de escoamento, na concentração ótima de dispersante os valores obtidos foram próximos entre si e abaixo de 4 Pa (8 lbf/100 pé²) para as formulações com microesfera (subclasses 1 a 3). O limite de escoamento foi maior (28 Pa / (59 lbf/100 pé²)) na formulação em que não havia microesfera na composição (subclasse 4) A presença de microesfera auxiliou na redução do limite de escoamento.

Apesar dos baixos valores de limite de escoamento apresentados, as pastas eram estáveis. Em geral o limite de escoamento igual a zero ou negativo indica decantação de pastas de cimento convencionais, mas pastas de cimento de compactidade otimizada apresentaram-se estáveis mesmo com limite de escoamento zero ou negativo.

A alta resistência à compressão desenvolvida por pastas de compactidade otimizada foi atribuída a vários fatores: baixa razão água / cimento, que é possibilitado pela utilização de misturas secas de alta compactidade e pela utilização de dispersante; e alto teor de cimento equivalente (teor de cimento e de material pozolânico, no caso, sílica ativa).

A sílica ativa atua para o aumento da compactidade da mistura seca, devido ao pequeno tamanho de partículas em relação aos demais constituintes, e também pela reação com a portlandita produzida na hidratação do cimento (reação pozolânica), formando produtos mais resistentes e menos porosos do que a portlandita.

Para avaliar a reação pozolânica, a portlandita presente nas pastas curadas foi quantificada por análise térmica. Foi verificado que a razão sílica ativa / cimento igual a 0,13 (subclasse 3) não foi suficiente para reagir com toda portlandita gerada na hidratação do cimento. A partir da razão igual a 0,25 (subclasse 4) toda a portlandita foi consumida. Portanto, nas razões sílica ativa / cimento 0,33 (subclasse 2) e 0,75 (subclasse 1), o excesso de sílica ativa contribuiu para o aumento de resistência apenas pelo aumento da compacidade da mistura.

Verificou-se que as formulações de compacidade otimizada apresentaram baixa porosidade em termos de diâmetro de poro crítico (menor ou igual a $3,3 \times 10^{-2} \mu\text{m}$), enquanto que pastas convencionais apresentaram valores no mínimo três vezes maiores. O baixo valor de diâmetro crítico de pastas de compacidade otimizada é consequência da alta compacidade da mistura e também da reação pozolânica, pela formação de C-S-H pozolânico de menor porosidade em relação ao C-S-H formado pela hidratação do cimento.

Pastas de compacidade otimizada apresentaram maior resistência à mistura ácida (HCl 15% / HF 3%) em relação às pastas convencionais. A maior resistência química foi atribuída aos baixos valores de diâmetro de poro crítico e à ausência ou ao baixo teor de portlandita presente, que apresenta maior solubilidade ao ácido do que os silicatos hidratados.

A maior estabilidade, maior resistência mecânica e química apresentada por pastas de compacidade otimizada, formuladas utilizando misturas secas de alta compacidade obtidas pelo Modelo de Empacotamento Compressível, comprovou a adequação desse Modelo à formulação de pastas de cimento para operações de cimentação de poços de petróleo.

12 TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar outras classes de dispersante no preparo de pastas de compacidade otimizada.
- Adicionar materiais, tais como fibras e/ou polímeros em formulações de pastas de compacidade otimizada.
- Modelar propriedades mecânicas e propriedades reológicas de pastas curadas de compacidade otimizada em função da compacidade da mistura seca, razão água / sólido, teor de dispersante.
- Avaliar pastas de compacidade otimizada e pastas convencionais curadas sob temperatura superior a 110°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT NBR 9831, **Cimento Portland Destinado à Cimentação de Poços Petrolíferos – Requisitos e Métodos de Ensaio**, 2006.
- AÏTCIN, P.C., JOLICOEUR, C. e MacGregor, J.G. Superplasticizers: **How They Work and Why They Occasionally Don't**, *Concrete International*, Vol. 16, nº5, p. 45-52, 1994.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), C311/2007, **Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete**, 2007
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, ASTM 618-08, **Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for in Concrete**, *Annual Book of ASTM Standards*, 2008.
- ANTIOHOS, S. & TSIMAS, S., **Activation of Fly Ash Cementitious Systems in the Presence of Quicklime Part I. Compressive Strength and Pozzolanic Reaction Rate**, *Cement and Concrete Research*, V. 32, p. 769-779, 2004.
- API RP 10B, **Recommended Practice for Testing Well Cements**, API Recommended Practice 10B, 22nd Ed. Dec. 1997.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR5751/92, **Materiais pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cal**, 1992.
- BANFILL, P.F.G, **Structural Breakdown and Rheology in Cement Based Systems**, 2nd RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon, 1997.
- BENTZ, D.P., JENSEN, O.M., COATS, A.M., GLASSER, F.P., **Influence of Silica Fume on Diffusivity in Cement-Based Materials I. Experimental and Computer Modeling Studies on Cement Pastes**, *Cement and Concrete Research* V. 30, p. 953-962, 2000.
- BIEZEN E. & RAVI, K.: **Designing Effective Zonal Isolation for High-Temperature and Low Temperature Wells**, paper SPE 57583 presented at the SPE / IADC Middle East Drilling Technology Conference, Abu Dhabi, UAE, November 8-10, 1999.
- BOMBLED, J.P., **Rheology of Mortars and Fresh Concrete Studies of the Interstitial Cement Paste**, *Cim. Betons Plâtres Chaux*, 137-155, 1974.
- BONNEAU, O., **Etude des Effets Physico-Chimiques des Superplastifiants en Vue D'optimiser le Comportement Rheologique des Bétons à Ultra-Hautes Performances**, Thèse, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 1997.

- CABRERA J. & ROJAS, M.F., **Mechanism of Hydration of the Metakaolin-Lime-Water System**, Cement and Concrete Research, V. 31, p. 177-182, 2001.
- CHATTERJI, ET AL, **Cement Compositions and Biodegradable Dispersants Therefore**, US Patent 6.019.833, Fev., 2000.
- CLARK, P.E.e SHAUGHNESSY III, R.J., **Rheological Evaluation of Dense Suspensions: Simulation of a Fresh Cement Paste**, Society of Petroleum Engineers, Maio 1990.
- COLLEPARDI, M., **Admixtures Used to Enhance Placing Characteristics of Concrete. Cement and Concrete Composites**, Volume 20, 1998, p. 103-112.
- COOK, R.A. & HOVER, K.C., **Mercury Porosimetry of Hardened Cement Pastes**, Cement and Concrete Research, V. 29, p.933-943, 1999.
- CYR, M., LEGRAND, C.e MOURET, M., **Study of the Shear Thickening Effect of Superplasticizers on the Rheological Behaviour of Cement Pastes Containing or not Mineral Additives**. Cement and Concrete Research, V. 30, p. 1477-1483, 2000.
- DAVIES, D.R. & HARTOG, J. J.: **Foamed Cement – a Cement with many Applications**, SPE 9598 presented at the SPE Middle East Oil Technical Conference, Bahrain March 9-12, 1981.
- DE LARRARD, F., BOSCH, F., CATHERINE, C. e DEFLORENE, F., **The AFREM Method of the Mix-Design of High Performance Concrete**, Materials and Structures V. 30 Parte 201, p. 439-446, 1997.
- De LARRARD, F.: **Concrete Mixture Proportioning: a Scientific Approach**, I&FN SPON, 1999.
- DIAMOND, S., **Mercury Porosimetry – An Innapropriate Method for the Measurement of Pore Size Distributions in Cement Based Materials**. Cement and Concrete Research, V. 30, pp 1517-1525, 2000.
- DOWELL SCHLUMBERGER, **Cementing Technology**, Ed. Nova Communications Ltd, London, England, 1984.
- DUBOIS, N., **Comportement d'un Nouveau Matériau pour la Cimentation de Puits de Pétrole – Relations entre la Structure Particulaire et les Propriétés Rhéologiques**, Thèse de Doctorat de l'Université d'Orléans, 1999.
- EILERS, L. H., ROOT, R.L., **Long-Term Effects of High Temperature on Strength Retrogression of Cements**. SPE 5871, 1976.
- FARIAS, L.A., **Implementação de Método de Dosagem Científica para Concreto Compactado com Rolo de Barragens. Dissertação** (Engenharia Civil) - Universidade Federal de Goiás, 2006.

- FLATT, R.J. e HOUST, Y.F., **A Simplified View on Chemical Effects Perturbing the Action of Superplasticizers**, Cement and Concrete Research V. 31, p. 1169 - 1176, 2001.
- FLATT, R.J., **Interparticle Forces and Superplasticizers in Cement Suspensions**, PhD Thesis No. 2040, EPFL, Lausanne, Switzerland, 1999.
- FONOLLOSA, P., **Propriétés Mécaniques et Microstructurales de Nouvelles Matrices à Ultra Haute Performance (M.U.H.P.)**, Thèse de Doctorat des Sciences Appliquées, Spécialité: Genie Civil, Université de Sherbrooke, Canada, 2002.
- FORMAGINI, S., **Dosagem Científica e Caracterização Mecânica de Concretos de Altíssimo Desempenho**, Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, 2005.
- GARBOCZI, E.J., Permeability, **Diffusivity, and Microstructural Parameters: a Critical Review**, Cement and Concrete Research, V. 20, p. 591-601, 1990.
- GARBOCZI, E.J., Permeability, **Diffusivity, and Microstructural Parameters: a Critical Review**, Cement and Concrete Research, V. 20, p. 591-601, 1990.
- GEIKER, M.R., BRANDL, M., THRANE, L.N. BAGER, D.H., WALLEVIK, O., **The Effect of Measuring Procedure on the Apparent Rheological Properties of Self-Compacting Concrete**, Cement and Concrete Research, V. 32, p. 1791-1795, 2002.
- GEORGE, C. & GERKE, R.R., **Dispersant and Fluid Loss Additives for Oil Field Cements**, Patente US 4.557.763.
- GOLTERMANN, P, JOHANSEN V., PALBOL, L., **Packing of Aggregates: an Alternative Tool to Determine the Optimal Aggregate Mix**, ACI Materials Journal, 1997.
- HALAMICKOVA, P., DETVILER, R.J., BENTZ, D.P. GARBOCZI, E.J., **Water Permeability and Chloride Ion Diffusion in Portland Cement Mortars: Relationship to Sand Content and Critical Pore Diameter**, Cement and Concrete Research, V. 25, pp 790-8802, 1995.
- HANEHARA, S. e YAMADA, K., **Rheology and Early Age Properties of Cement Systems**. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Julho 2007.
- HELMUT, R.A., **Structure and Rheology of Fresh Cement Paste**, In: Proc. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, 1980.
- HEWLET, P.C. (Ed.), **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, 4th Ed., London, England, Butterworth-Heinemann, 2001.
- HOTZA, D., **Colagem de Folhas Cerâmicas**. Cerâmica V. 43, p. 283-284, 1999.

- HU, C. e DE LARRARD, F., **The Rheology of Fresh High-Performance Concrete**, Cement and Concrete Research, V. 26, N^o2, p. 283-294, 1996.
- ISO 10.426-2, **Cements and Materials for Well Cements – Part 2: Testing of Well Cements**, 1st Ed, 2003.
- ISO 10.426-3: **Cementing and Materials for Well Cementing – Part 3 - Testing of Deepwater Well Cement Formulations**. 2003.
- ISO 10426-1, **Cements and Materials for Well Cementing – Part 1 Specification**. 2005.
- JAFELICCI JUNIOR, M. e VARANDA, L.C., **O Mundo dos Colóides – Química Nova na Escola**, n^o9, Maio 1999.
- JOISEL, A., **Composition des Bétons hydrauliques**, Ann. Inst. Tech. Bóatim. Trav. Publics, Vol. 5, N^o. 58, pp. 991-1065, 1952.
- JOLICOEUR, C. & SIMARD, M.A., **Chemical Admixture – Cement Interactions: Phenomenology and Physico-Chemical Concepts**. Cement and Concrete Composites, V. 20, p. 87-101. 1998.
- KONG, H. J., BIKE, S. G. e LI, V. C., **Effects of a Strong Polyelectrolyte on the Rheological Properties of Concentrated Cementitious Suspensions**. Cement and Concrete Research V. 36, pg. 851-857, 2006.
- KONG, H. J., BIKE, S. G. e LI, V. C., **Effects of a Strong Polyelectrolyte on the Rheological Properties of Concentrated Cementitious Suspensions**. Cement and Concrete Research V. 36, pg. 851-857, 2006.
- LAPASIN, R., PAPO, A. e RAJEGELJ, S., **Flow Behaviour of Fresh Cement Pastes, a Comparison of Different Rheological Instruments and Techniques**, Cement and Concrete Research, V. 13, p. 349-356, 1983.
- LAPASIN, R., PAPO, A. e RAJEGELJ, S., **The Phenomenological Description of the Thixotropi Behaviour of Fresh Cement Pastes**, Rheological Acta. 22. pp410-416, 1983.
- LEGRAND, C. & WIRQVIN, E. **Effects of the Initial Structure of the Cement Paste in Fresh Concrete on the First Development of Strength. Influence of Superplasticizer**. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Nova Deli, V.5, pp.95-101, 1992.
- MANHEIMER, R.J., **Effect of Slip on Flow Properties of Cement Slurries can Flaw Resistance Calculations**, Oil & Gas Journal, Dec. 5, 1983.
- MEWIS, J., **Rheology of Concentrated Dispersions**, **Advances in Colloid and Interface Science**, Vol. 6, pg. 173-200, 1976.

- MICHAUX, M, OBERSTE-PADTBERG, R. e DEFOSSE, C., **Oil Well Cement Slurries. II. Adsorption Behaviour of Dispersants**, Cement and Concrete Research, V. 16, pg. 921-930, 1986.
- MICHAUX, M. e DEFOSSE, C., **Oil Well Cement Slurries. I. Microstructural Approach of Their Rheology**, Cement and Concrete Research, V. 16, pg. 23-30, 1986.
- MICHAUX, M. e NELSON, E.B.: **Flash-set Behaviour of Oil Well Cement Slurries Containing Lignosulfonates**, Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, 4, 584-590, 1992.
- MIELENZ, R., **History of Chemical Admixtures for Concrete**, Concrete International, Vol. 6, N.4, p. 40-53, 1984.
- MIRANDA, C. R., MOREIRA, M.L.M., **Características da Sílica para Utilização em Pastas de Cimento para Altas Temperaturas**, Relatório Final PETROBRAS, 1994.
- MIRANDA, C.R. & SILVA, M.G.P., **Método de Laboratório para Quantificação de Ataque Ácido ao Cimento**, 4^o Congresso Brasileiro de Cimento, São Paulo, 1998.
- MIRANDA, C.R., **Estudo da Resistência do Cimento ao Ataque de Soluções Ácidas**, Tese de Mestrado, PUC-RJ, 1995.
- MIRANDA, C.R., MOREIRA, M.L.M., **Adição de Sílica ao Cimento Submetido a Altas Temperaturas. Seminário de Revestimento e Cimentação** - PETROBRAS, Aracaju, 1992.
- MORENO, R., **The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology – Part 1 – Solvents and Dispersants**, Am. Ceram. Soc. Bul., V. 71 (10) 1521-1531- 1992.
- MOROPOULOU, A., BAKOLAS, A, AGGELAKOPOULOU, E., **Evaluation of Pozzolanic Activity of Natural and Artificial Pozzolans by Thermal Analysis**, Thermochemica Acta V. 420, p. 135-140, 2004.
- MOULIN, E., REVIL, P. e JAIN, B.: **Using Concrete Technology to Improve the Performance of Lightweight Cements**, SPE / IADC 39276, SPE/IADC Middle East Drilling Technology Conference, Bahrain, 1997.
- NEHDI, M., MINDESS, S. E AİTCIN, A.-C., **Rheology of High-Performance Concrete: Effect of Ultrafine Particles**, Cement and Concrete Research V. 28, p. 287-697, 1997.
- NEHDI, M., RAHMAN, M.-A., **Estimating Rheological Properties of Cement Pastes Using Various Rheological Models for Different Test Geometry, Gap and Surface Friction**. Cement and Concrete Research V. 34, p. 1993-2007, 2004.
- NELSON, E. & GUILLOT, D. (Ed.), **Well Cementing**, 2nd Ed., Schlumberger, 2006.

- NEVILLE, A.M., **Properties of Concrete**, 4th Ed., Pearson Education Limited, England, 2002, 844 p.
- NGUYEN, Q. D. & BOGER, D.V., **Yield Stress for Concentrated Suspensions**, The Society of Rheology, V. 27 (4) 321-349, 1983.
- NOIK, C. & RIVERAU, A., **Novel Cement Materials for High-Pressure / High Temperature Wells**, Paper SPE 50589, SPE European Petroleum Conference, The Hague, The Netherlands, 1998.
- NOIK, C. & RIVERAU, A., **Oilwell Cement Durability**, Paper SPE 56538, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 1999.
- PANDOLFELLI, V.C. OLIVEIRA, I., STUART e A.R. PILEGGI, R.G., **Dispersão e Empacotamento de Partículas – Princípios e Aplicações em Processamento Cerâmico**, 2^a Ed., São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000. 224 p., ISBN 85-86425-15-X .
- PAPADAKIS, S., TSIMAS, S., **Supplementary Cementing Materials in Concrete Part I – Efficiency and Design**, Cement and Concrete Research, V. 32, p. 1525-1532, 2002.
- PAPADAKIS, V.G., ANTIOHOS, S., TSIMAS, S., **Supplementary Cementing Materials in Concrete Part II – A Fundamental Estimation of the Efficiency Factor**, Cement and Concrete Research, V. 32, p. 1533-1538, 2002.
- PAYÁ, J., MONZÓ, J., BORRACHERO, M.V. VELÁSUEZ, S., BONILLA, M., **Determination of the Pozzolanic Activity of Fluid Catalytic Cracking Residue. Thermogravimetric Analysis Studies on FC3R-Lime Pastes**, Cement and Concrete Research, V. 33, p. 1085-1091, 2003.
- POKHRIYAL, J., GAUDLIP, T. e SUTER, W. R.: **Use of Concrete Technology for High- Density Cement Systems in South Texas**, SPE 67259, SPE Production and Operations Symposium, Oklahoma City, 2001.
- POULIOT, N., SEDRAN, T., DE LARRARD, F., MARCHAND, J., **Prédiction de la Compacité des Bétons Compactés au Rouleau à l'Aide d'un Modèle d'Empilement Granulaire**, Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, 233, p. 23-36, jul-ago 2001.
- PROCELAB, **Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos**. PETROBRAS, Revisão 0, 1990.
- PROCELAB, **Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos**. PETROBRAS, Revisão 2, 2005.
- RAE, P. & DI LULLO, G., **A Comparative Study of Mechanical Properties of Density-Reduced Cement Compositions**, paper SPE 90068 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA, September 26-29, 2004 (b).

- RAE, P. & DI LULLO, G., **Lightweight Cement Formulations for Deep Water Cementing: Fact and Fiction**, paper SPE 91002 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA, September 26-29, 2004.
- RAGO, F. & CINCOTTO, M.A., **Influência do Tipo de Cal Hidratada na Reologia de Pastas**, Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/233, 1999.
- RAMACHANDRAN, V.S.& BEAUDOIN, J.J. (Ed.), **Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology**, Noyes Publications, USA, 2001, 964 p.
- REDDY, B.R. et al., **Value Created Through Versatile Additive Technology and Innovation for Zonal Isolation in Deepwater Environment**, paper SPE 77757 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, USA, 29 September 26- 3 October 2002.
- REGO, J. H. S., **As Cinzas de Casca de Arroz (CCAs) Cristalina e Amorfa como Adição Mineral ao Cimento – Aspectos das Microestruturas das Pastas**, Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Universidade de Brasília, DF, 2004, 274p.
- RIXON, R. e MAILVAGANAM, N., **Chemical Admixture for Concrete**. 3rd Ed., E&FN Spon, London, 1999.
- ROUSSEL, N., **Steady and Transient Flow Behaviour of Fresh Cement Pastes**, Cement and Concrete Research V. 35, p.1656-1664, 2004.
- SCHRAMM, L.L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, Cambridge University Press, Cambridge. 2000.
- SEDRAN, T., **Rheologie et Rheometrie des Betons. Applications aux Betons Autonivelants**. Tese de Doutorado, Ecole des Ponts et Chaussées, França, 1999, 220 pgs.
- SHWARTZENTRUBER, L.D., LE ROY, R., CORDIN, J., **Rheological Behaviour of Fresh Cement Paste Formulated from a Self Compacting Concrete (SCC)**, Cement and Concrete Research V. 36, p. 1203 - 1213, 2006.
- SILVA, A. S. M., **Dosagem de Concreto pelos Métodos de Empacotamento Compressível e Aïtcin-Fauri Modificado**, Tese de Doutorado, COPPE-UFRJ, 2004.
- SMITH, D.K., **Cementing**, SPE Monograph 4, 5th Printing, 2003.
- STEIN, H.N., **Rheological Behaviour of Suspensions** In: Cheremisinoff, N.P. (Ed.) Encyclopedia of Fluid Mechanics: Slurry Flow Technology. Houston: Gulf Publishing, V.5, p, 3-47, 1986.

- STROEVEN P. & STROEVEN, M., **Assessment of Packing Characteristics by Computer Simulation**. Cement and Concrete Research Vol. 29, pp. 1201 – 1206, 1999.
- STROEVEN P. & STROEVEN, M.: **Reconstruction by SPACE of the Interfacial Transition Zone**. Cement and Concrete Composites Vol. 23, p. 189 – 200, 2001.
- STRUBLE, L.J., **The Rheology of Fresh Cement Paste**, American Society of Ceramic Trans. Vol. 16, pp. 7-29, 1990.
- SUJATA, K. e JENNINGS, H.M., **Formation of a Protective Layer during the Hydration of Cement**, Journal of American. Ceramics. Society. 75, V. 6, p. 1669-1673, 1992.
- TATTERSAL, G.H. e BANFILL, P.F.G., **The Rheology of Fresh Concrete**, Pitman Advanced Publishing, Boston, 1993.
- TAYLOR, H. F. W., **Cement Chemistry**, 2nd. Ed., London, Thomas Telford, 1997,
- TOUFAR, W., BORN, M., KLOSE, E., **Beitrag zur Optimierung der Packungsdichte Polydispenser Körniger Systeme**, Freieberger Forschungsheft A 558, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, p. 29-44, 1976,
- TOUFAR, W., KLOSE, E., BORN, M., **Berechnung der Packungsdichte von Korngemischen**, Aufbereitung-Technique, 11, p 603-608, 1977.
- TUCKER, G.R., U.S. Patent 2 141 569, **Concrete and Hydraulic Cement**, 1938, 5 pgs., 1938.
- UCHIKAWA, H. HANKARA, S. E SAWAKI, D. **The role of Steric Repulsive Force in the Dispersion of Cement Particles in Fresh Paste Prepared with Organic Admixture**. Cement and Concrete Research Vol. 27, n^o1, pg. 37-50, 1997.
- UCHIKAWA, H., SAWAKI, D. e HANEHARA, S., **Influence of Kind and Added Timing of Organic Admixture on the Composition, Structure and Property of Fresh Cement Paste**, Cement and Concrete Research, V. 25, n.2, p. 335-364, 1995.
- VORKINN, P.B & SANDERS, G.S., **Cement Slurry Qualification, Field Mixing and Quality Assurance Procedures for Coiled-Tubing Squeeze Operations in Prudhoe Bay, Alaska**. SPE 26089, 1993.
- WHITE, J, ET AL., **Foaming Cement as a Deterrent to Compaction Damage in Deepwater Production**, paper SPE 59136 presented at the IADC / SPE Drilling Conference, New Orleans, Louisiana, USA, February 23-25, 2000.
- WILLIAMS, D.A., SAAK, A.W e JENNINGS, M., **The Influence of Mixing on the Rheology of Fresh Cement Paste**. Cement and Concrete Research, V. 29, p. 1491-1496, 1999.

- WISLOW, D.M., COHEN, M.D., BENTZ, D.P. SNYDER, K.A.e GARBOCZI, E.J., **Percolation and Pore Structure in Mortars and Concrete**, Cement and Concrete Research, V. 24, p. 25-37, 1993.
- YAHIA, A, ABDEL-JAWAD, ABDULLAH, W. S., **Design of Maximum Density Aggregate Grading**. Construction and Building Materials. 2002.
- YANG, M. e JENNINGS, H.M., **Influence of Mixing Methods on the Microstructure and Rheological Behaviour of Cement Paste**, Advance Cement Based Materials, V.2, p. 70-78, 1995.
- YOSHIOKA, K., TAZAWA, E.I., KAWAI, K, ENOHATA, T., **Adsorption Characteristics of Superplasticizers on Cement Component Minerals**, Cement and Concrete Research, V. 32, pg. 1507-1513, 2002.
- YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R.J., BENTUR, A., **The Science and technology of Civil Engineering Materials**, 1. Ed., New Jersey, Prentice Hall, 384p, 1998.
- ZETA POTENCIAL: **A Complete Course in 5 Minutes**. 8p. Catálogo do Equipamento Zeta-Meter.
- ZHANG, T., SHANG, S. YIN, F. AISHAH, A., **Adsorptive Behaviour of Surfactants on Surface of Portland Cement**, Cement and Concrete Research, V. 31, p. 1009-1015, 2001.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)