



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TESE DE DOUTORADO

**ADIÇÃO DO RESÍDUO DE BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR
EM PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS PETROLÍFEROS
PRODUTORES DE ÓLEOS PESADOS**

Marcos Alyssandro Soares dos Anjos

Natal, abril de 2009.

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Marcos Alyssandro Soares dos Anjos

*ADIÇÃO DO RESÍDUO DE BIOMASSA DA CANA-DE-AÇÚCAR EM PASTAS PARA
CIMENTAÇÃO DE POÇOS PETROLÍFEROS PRODUTORES DE ÓLEOS PESADOS*

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Co-Orientador: Prof. Dr. Marcus Antonio Freitas Melo

Natal, abril de 2009.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS-PPGCEM

DECLARAÇÃO

Declaramos, para todos os fins, que **Marcos Alyssandro Soares dos Anjos** defendeu sua tese de Doutorado intitulada "Adição de resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados", no dia 02 de abril de 2009, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido Aprovado, com conceito A pela banca examinadora, composta dos membros relacionados abaixo.

Natal/RN, 02 de abril de 2009.

Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Orientador e Presidente da Banca

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Examinador Interno

Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo
Examinadora Interna

Prof. Dr. Alexandre da Costa Pereira
Examinador Externo

Prof. Dr. Ulisses Targino Bezerra
Examinador Externo

VISTO

Prof. Dr. Wilson Acchar
Coordenador do PPGCEM

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Anjos, Marcos Alyssandro Soares dos.

Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados / Marcos Alyssandro Soares dos Anjos. – Natal, RN, 2009.

171 f.

Orientador: Antonio Eduardo Martinelli.

Co-orientador: Marcus Antonio Freitas Melo.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Pastas cimentícias – Tese. 2. Cinza de biomassa da cana – Tese. 3. Aditivo mineral – Tese. 4. Retrogressão – Tese. I. Martinelli, Antonio Eduardo. II. Melo, Marcus Antonio Freitas. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 622.257.1(043.2)

Ao meu Pai Marcos Pereira dos Anjos (em memória).

A minha paciência e perseverança.

A Michele minha esposa e companheira que sempre esteve ao meu lado, me incentivando e suportando comigo as adversidades encontradas durante o longo caminho percorrido até aqui, obrigado por tudo, sem você tudo seria muito mais difícil.

A minha família, minha mãe Vera Lúcia, minhas irmãs Alyssandra e Yzabelle e meu sobrinho Vitor. Obrigado pelo apoio e incentivo durante todos esses anos.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Antonio Eduardo Martinelli pela confiança e consciente orientação.

Ao professor Marcus Antonio Freitas Melo pela co-orientação.

À professora Dulce Maria de Araújo Melo pela disponibilidade em colaborar.

Ao professor Normando Perazzo por sua colaboração e por ter disponibilizado as instalações do LABEME/UFPB para realização da moagem do resíduo.

Aos funcionários e bolsistas dos laboratórios da UFRN onde foram realizados os ensaios, tornando possível a concretização desta tese.

Aos colegas Tiago, Rodrigo, Daniel e Júlio, pela disponibilidade em colaborar na parte experimental e pelas discussões de assuntos relacionados à cimentação.

Aos professores do programa de pós-graduação que contribuíram valiosamente na minha formação acadêmica.

A FAPERN pela concessão de bolsa durante parte da realização deste trabalho.

MARCOS ALYSSANDRO SOARES DOS ANJOS. “Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados”. Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – Área de concentração: Compósitos e Polímeros, Natal, Brasil.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

RESUMO

A bacia Potiguar tem grandes campos de óleo viscoso, onde o método de recuperação utilizado é a injeção de vapor; essa operação é realizada injetando-se vapor diretamente no poço, sem a proteção do revestimento através de isolamento térmico, o que provoca a dilatação do mesmo, provocando assim falhas no cimento colocado no anular, e conseqüentemente, perda do isolamento hidráulico, esta falha tem origem no fenômeno de retrogressão da resistência à compressão devido a conversão do silicato de cálcio hidratado em fases ricas em cálcio, provocada pelas elevadas temperaturas nos poços, sujeitos à recuperação térmica. O presente trabalho avaliou a aplicação de pastas compósitas com adição de resíduos de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar moídas como aditivo mineral anti-retrogressão para cimentação de poços petrolíferos sujeitos a recuperação térmica. A adição do resíduo mineral foi realizada teores de 10, 20, 30, 40 e 59% em relação a massa do cimento, visando melhorar a microestrutura da pasta, sendo ainda produzidas uma pasta de referência, apenas com cimento e uma pasta com adição de 40% de *silica flour* material consagrado na indústria de petróleo como aditivo anti-retrogressão. Foram avaliados a atividade pozolânica da cinza através de DRX, TG/DTG e resistência à compressão, determinando-se também o comportamento físico e mecânico das pastas submetidas a cura com baixas temperaturas (22 e 38°C), além da avaliação do comportamento das pastas submetidas a dois ciclos de cura a alta temperatura (280°C) e pressão (7 MPa). Verificou-se que a cinza de biomassa da cana apresenta reação pozolânica, tendo grande eficiência na diminuição da permeabilidade da pasta por efeito *filler*, e que as adições de cinza em teores de 10, 20 e 30% aumentam a resistência à compressão das pastas curadas a baixas temperaturas. Constatou-se ainda que a cinza em teores de 40% e 59% tem ótima eficiência como aditivo anti-retrogressão, pois evitam a diminuição da resistência à compressão e formam silicato de cálcio hidratado do tipo xenotlita e tobermorita que se apresentam mais resistentes e estáveis as altas temperaturas.

Palavras-chave: Pastas cimentícias; Cinza de biomassa da cana; Aditivo mineral; Retrogressão.

ABSTRACT

The Potiguar basin has large fields of viscous oil where the used method for recovering is based on vapor injection; this operation is carried out by injecting vapor in the oil-well directly, without the protection of a revetment through thermal insulation, what causes its dilation and, consequently, cracks in the cement placed on the annular, and lost of hydraulic insulation; this crack is occasioned by the phenomenon of retrogression of the compressive resistance due to the conversion of the hydrated calcium silicate in phases calcium-rich, caused by the high temperatures in the wells, subjected to thermal recuperation. This work has evaluated the application of composite pastes with addition of residue of biomass of ground sugar-cane bagasse as anti-retrogression mineral admixture for cementation of oil-wells subjected to thermal recuperation. The addition of the mineral residue was carried out considering a relative amount of 10, 20, 30, 40 and 59% in relation to cement mass, trying to improve the microstructure of the paste, still being developed a reference paste only with cement and a paste with addition of 40% of silica flour - renowned material in the oil industry as anti-retrogression additive. Pozzolanic activity of the ash was evaluated through XRD, TG/DTG, as the resistance to compression, and it was also determined the physical and mechanical behavior of the pastes when submitted to cure at low temperatures (22 and 38° C); besides it was evaluated the behavior of the pastes when submitted to two cycles of cure at high temperature (280°C) and pressure (7 MPa). It was verified that the ash of the sugar-cane biomass presents pozzolanic reaction and has great efficiency in decrease the permeability of the paste by filler effect, as well as that addition of ash in a relative amount of 10, 20 e 30% increases cured compressive resistance at low temperatures. It was also showed that the ash in a relative amount of 40% and 59% has very significant efficiency as anti-retrogression additive, since it prevents the decrease of compressive resistance and forms hydrated calcium silicate type xenotlita and tobermorita which have more resistance and stability in high temperatures.

Keywords: Cement slurries; Ash of sugar-cane biomass; Mineral admixture; Pozzolan; Retrogression.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	
AGRADECIMENTOS	
RESUMO	
ABSTRACT	
SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABELAS	
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	
INTRODUÇÃO	20
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2. Cimento Portland	26
2.1. Composição química	26
2.2. Reações de hidratação	29
2.3. Compostos hidratados	31
2.4. Análise térmica para avaliação da hidratação de pastas cimentícias	38
2.5. Efeito da temperatura em materiais cimentícios	40
3. Aditivos minerais	45
3.1. Introdução	45
3.2. Principais aditivos minerais	46
3.3. Pozolanas	48
3.4. Cinza da biomassa da cana-de-açúcar	50
3.5. Efeito dos aditivos minerais no comportamento dos materiais cimentícios	53
4. Cimentação de poços petrolíferos	56
4.1. Cimentação de poços	56
4.2. Cimentos para poços petrolíferos	58
4.3. Aditivos	60
4.4. Retrogressão em pastas cimentícias	63
MATERIAIS E MÉTODOS	66
5.1. Planejamento dos experimentos	66

5.2.	Materiais e Métodos	69
	5.2.1. Cimento	69
	5.2.2. <i>Silica flour</i>	70
	5.2.3. Cal	70
	5.2.4. Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar	70
5.3.	Ensaio realizados	72
	5.3.1. Cálculo dos materiais, preparação, homogeneização, reologia e filtrado	72
	5.3.2. Cura	72
	5.3.3. Atividade pozolânica com a cal	73
	5.3.4. Resistência à compressão e índice de atividade pozolânica (IAP)	74
	5.3.5. Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA)	75
	5.3.6. Termogravimetria	75
	5.3.7. Difração de Raios X (DRX)	77
	5.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	77
	5.3.9. Granulometria	77
	5.3.10. Área específica BET	77
	5.3.11. Fluorescência de Raios X (FRX)	78
	5.3.12. Permeabilidade	78
	5.3.13. Índices físicos	79
	5.3.14. Método de Rietveld	80
	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	82
6.1.	Caracterização dos precursores da pasta	82
	6.1.1. Cimento Portland	83
	6.1.2. <i>Silica flour</i>	84
	6.1.3. Cal	86
	6.1.4. Caracterização da cinza de biomassa da cana-de-açúcar	88
	6.1.5. Avaliação da atividade pozolânica da cinza de biomassa	94
6.2.	Pastas compósitas submetidas a cura ambiente e pressão atmosférica	98
	6.2.1. Resistência à compressão e atividade pozolânica das pastas com aditivos minerais	98

6.2.1.1. Fator de empacotamento	103
6.2.1.2. Reação pozolânica	109
6.2.2. Avaliação da hidratação das pastas por termogravimetria	111
6.2.3. Avaliação da hidratação das pastas por DRX	119
6.2.4. Permeabilidade da pastas compósitas sob cura ambiente	121
6.3. Pastas cimentícias submetidas à cura com alta temperatura e alta pressão	127
6.3.1. Efeito da alta temperatura e alta pressão nas pastas cimentícias após 28 dias de cura a temperatura ambiente (1º ciclo de cura)	128
6.3.2. Efeito da alta temperatura e alta pressão nas pastas cimentícias após 14 dias de cura a 38°C (2º ciclo de cura)	139
6.4. Reologia, filtrado, espessamento e resistência ultrassônica das pastas	145
CONCLUSÕES	150
7.1. Conclusões	151
7.2. Propostas para trabalhos futuros	155
REFERÊNCIAS	156
APÊNDICE A. Curvas TG/DTG das pastas curadas por 7 dias a 22°C	167
APÊNDICE B. DRX das pastas curadas por 7 e 28 dias a 22°C	170
APÊNDICE C. Determinação da cristalinidade da cinza da biomassa da cana-de-açúcar	171

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Depósito permanente de bagaço da cana-de-açúcar para utilização como biomassa nas caldeiras da Usina Estivas e depósito de resíduo da biomassa (cinza)....	23
Figura 2.1. Esquema das transformações sofridas pela matéria-prima até a transformação em clínquer (COUTINHO, 2002).....	27
Figura 2.2. (a) Fotomicrografia de amostra de clínquer, 600x (TENÓRIO <i>et al</i> , 2003); (b) Difratoograma de raios X de uma amostra de clínquer (MEHTA e MONTEIRO, 2008).....	28
Figura 2.3. Grau de hidratação dos silicatos com o tempo (MICHAUX, <i>et al</i> , 1990).....	30
Figura 2.4. Influência dos compostos do cimento (NEVILLE, 1997).....	31
Figura 2.5. Curva de velocidade de formação de produtos hidratados em uma pasta de cimento Portland (YOUNG <i>et al.</i> , 1998, <i>apud</i> CORDEIRO, 2006).....	32
Figura 2.6. Morfologias típicas do monossulfato e etringita - (a) MEHTA e MONTEIRO (1994); (b) DEMIR e BASPINAR (2008).....	32
Figura 2.7. Morfologias típicas da portlandita - (a) MÉDUCIN, <i>et al.</i> (2007); (b) HOLLIS <i>et al</i> , (2006)	33
Figura 2.8. Morfologias típicas da C-S-H amorfo – (a) PENHA, <i>et al.</i> (2007); (b) QIAO, <i>et al.</i> (2008).....	34
Figura 2.9. Morfologia do C-S-H cristalino: (a) fibras de xenotlita e glóbulos de kichoanite (MÉDUCIN, <i>et al.</i> 2007); (b) tobermorita (JUPE, <i>et al.</i> 2008).....	38
Figura 3.1. Efeito <i>filler</i> dos aditivos minerais (AITCIN, 2000).....	46
Figura 3.2. Micrografia eletrônica de varredura de sílica ativa (MEHTA e MONTEIRO, 2008).....	47
Figura 3.3. Micrografia eletrônica de varredura de cinza volante classe F (MEHTA e MONTEIRO, 2008).....	47
Figura 3.4. Figura esquemática do empacotamento de misturas: (a) apenas cimento Portland; (b) cimento Portland com aditivo mineral de maior finura.....	54

Figura 4.1. Esquema de revestimentos e cimentação de poços (adaptado de SOUZA 2006).....	56
Figura 4.2. Etapas da cimentação de poços (adaptado de SOUZA, 2006).....	57
Figura 4.3. Resistência à compressão e permeabilidade de sistemas de pastas de cimento Portland submetidas a 230°C (NELSON, 1990).....	64
Figura 5.1. Planejamento dos experimentos.....	68
Figura 5.2. Moinho utilizado e aparência da cinza antes e após a moagem.....	71
Figura 5.3. Câmara de cura pressurizada.....	73
Figura 5.4. Máquina de Ensaio Universal.....	74
Figura 5.5. Equipamento <i>Ultrasonic Cement Analyzer</i> (UCA).....	75
Figura 5.6. Permeabilímetro a gás nitrogênio da marca <i>Core Laboratories Instruments</i>	79
Figura 5.7. Amostras utilizadas para determinação da permeabilidade.....	79
Figura 6.1. Granulometria do Cimento Portland Especial (CPE).....	83
Figura 6.2. Curvas TG/DTG do cimento Portland especial.....	84
Figura 6.3. Curvas TG/DTG da <i>silica flour</i>	85
Figura 6.4. DRX da <i>silica flour</i>	85
Figura 6.5. Granulometria da <i>silica flour</i>	86
Figura 6.6. Curvas TG/DTG e DTA da cal.	87
Figura 6.7. DRX cal.....	87
Figura 6.8. Curvas TG/DTG da cinza residual de biomassa da cana-de-açúcar moída.....	90
Figura 6.9. Difractograma de Raios-X da cinza residual de biomassa da cana-de-açúcar moída.....	91
Figura 6.10. Morfologia da cinza de biomassa moída.....	91
Figura 6.11. Morfologia e espectro de EDS da cinza de biomassa moída.....	92
Figura 6.12. Curva granulométrica da cinza residual moída.....	92
Figura 6.13. Comparação das granulométricas da cinza, cimento e <i>silica flour</i>	89
Figura 6.14. DRX de pasta cal-cinza-água após 14 dias de cura.....	95
Figura 6.15. TG/DTG da cal.....	96
Figura 6.16. TG/DTG da mistura cal, cinza de biomassa e água após 7 dias de hidratação.....	96
Figura 6.17. TG/DTG da mistura cal, cinza de biomassa e água após 14 dias de hidratação.....	97

Figura 6.18. TG/DTG da mistura cal, cinza de biomassa e água após 28 dias de hidratação.....	97
Figura 6.19. Resistências à compressão das pastas aos 28 dias após cura a temperatura de 22°C±2°C.....	100
Figura 6.20. Fator água/cimento e índice de atividade pozolânica.....	101
Figura 6.21. Curvas tensão – deslocamento para as pastas PR e P20areia.....	102
Figura 6.22. Curvas tensão – deslocamento para as pastas compósitas.....	103
Figura 6.23. Curva de fator de empacotamento da pasta de referencia (PR)	105
Figura 6.24. Curva de fator de empacotamento da pasta com 10% de cinza (P10CBC).....	105
Figura 6.25. Curva de fator de empacotamento da pasta com 20% de cinza (P20CBC).....	106
Figura 6.26. Curva de fator de empacotamento da pasta com 30% de cinza (P30CBC).....	106
Figura 6.27. Curva de fator de empacotamento da pasta com 40% de cinza (P40CBC).....	107
Figura 6.28. Curva de fator de empacotamento da pasta com 40% de <i>silica flour</i> (P40S).....	107
Figura 6.29. Comparação das curvas de fator de empacotamento da pasta PR, P20CBC, P40CBC e P40S.....	108
Figura 6.30. Detalhe de grão de cinza de biomassa com formação de CSH-P40CBC.....	110
Figura 6.31. Hidróxido de cálcio presente na pastas P40CBC.....	110
Figura 6.32. Hidróxido de cálcio presente na pasta de referência.....	111
Figura 6.33. Curva TG/DTG da pasta de referência aos 28 dias.....	112
Figura 6.34. Curva TG/DTG da pasta com 10% de cinza aos 28 dias.....	113
Figura 6.35. Curva TG/DTG da pasta com 20% de cinza aos 28 dias.....	114
Figura 6.36. Curva TG/DTG da pasta com 30% de cinza aos 28 dias.....	114
Figura 6.37. Curva TG/DTG da pasta com 40% de cinza aos 28 dias.....	115
Figura 6.38. Curva TG/DTG da pasta com 40% de <i>Silica flour</i> aos 28 dias.....	115
Figura 6.39. Perda de massa entre 460-510°C aos 7 e 28 dias.....	117
Figura 6.40. Teor de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio nas pastas aos 7 e 28 dias.....	117
Figura 6.41. Perda de massa entre 105-460°C aos 7 e 28 dias.....	118

Figura 6.42. Teor de água quimicamente combinada com os hidratos nas pastas aos 7 e 28 dias.....	119
Figura 6.43. DRX da pasta de referência (PR) aos 7 e 28 dias.....	120
Figura 6.44. DRX da pasta de com 20% de cinza de biomassa aos 7 e 28 dias.....	122
Figura 6.45. DRX da pasta de com 40% de cinza de biomassa aos 7 e 28 dias.....	122
Figura 6.46. DRX da pasta de com 40% de <i>silica flour</i> aos 7 e 28 dias.....	123
Figura 6.47. Intensidade dos picos de portlandita em $2\theta = 18,1^\circ$ para pastas curadas a 22°C por 7 dias.....	124
Figura 6.48. Distribuição dimensional de poros no concreto.....	125
Figura 6.49. Permeabilidade da pastas cimentícias após 28 dias de cura a 38°C	126
Figura 6.50. Absorção de água (W_a) e porosidade aparente (P_a).....	127
Figura 6.51. Esquema do 1º ciclo de cura a alta temperatura e pressão.....	129
Figura 6.52. Resistência à compressão das pastas submetidas ao 1º ciclo de cura a alta temperatura e pressão.....	130
Figura 6.53. Difratograma de raios X da pasta de referência após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	131
Figura 6.54. Difratograma de raios X da pasta P20CBC após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	132
Figura 6.55. Difratograma de raios X da pasta P40CBC após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	133
Figura 6.56. Difratograma de raios X da pasta P40S após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	133
Figura 6.57. Refinamento dos resultados de DRX da pasta P40CBC após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	134
Figura 6.58. Refinamento dos resultados de DRX da pasta P40S após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	135
Figura 6.59. MEV P40S após o 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	136
Figura 6.60. MEV pasta P40CBC após o 1º ciclo de cura a alta temperatura.....	136
Figura 6.61. TG/DTG da pasta PR submetida a alta temperatura e pressão.....	137
Figura 6.62. TG/DTG da pasta P20CBC submetida a alta temperatura e pressão.....	137
Figura 6.63. TG/DTG da pasta P40CBC submetida a alta temperatura e pressão.....	138
Figura 6.64. TG/DTG da pasta P40S submetida a alta temperatura e pressão.....	138
Figura 6.65. Esquema do 2º ciclo de cura a alta temperatura e pressão.....	139

Figura 6.66. Resistência à compressão das pastas submetidas ao 2º ciclo de cura a alta temperatura e pressão.....	141
Figura 6.67. Difratoograma de raios X da pasta P40CBC após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.....	142
Figura 6.68. Difratoograma de raios X da pasta P59CBC-FAC após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.....	142
Figura 6.69. Difratoograma de raios X da pasta P40S após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.....	143
Figura 6.70. Difratoograma de raios X da pasta PR após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.....	143
Figura 6.71. Refinamento dos resultados de DRX da pasta P59CBC após aplicação do 2º ciclo de cura à 280°C.....	144
Figura 6.72. MEV da pasta P59CBC-FAC após o 2º ciclo de cura a alta temperatura.....	145
Figura 6.73. Curva de tempo de espessamento das pasta P20CBC e P40CBC.....	147
Figura 6.74. Resistência à compressão pelo método ultrassônico da pasta P20CBC.....	148
Figura 6.75. Resistência à compressão pelo método ultrassônico da pasta P40CBC.....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Fases relatadas para o silicato de cálcio hidratados e do aluminossilicato de cálcio hidratado (RICHARDSON, 2008).....	36
Tabela 3.1. Exigências químicas para as pozolanas segundo a NBR 12653.....	49
Tabela 3.2. Exigências físicas para as pozolanas segundo a NBR 12653.....	49
Tabela 3.3. Composição de cinzas de biomassa da cana-de-açúcar determinadas por HERNÁNDEZ (1998), MASSAZZA (2004) e CORDEIRO (2006).....	51
Tabela 4.1. Exigências Químicas para os cimentos.....	59
Tabela 4.2. Requisitos físicos para pastas com 44% de água em relação a massa do cimento (NBR 9831/2006)	60
Tabela 5.1. Composição química e propriedades físicas do cimento Portland.....	69
Tabela 5.2. Propriedades físicas do cimento Portland.....	70
Tabela 5.3. Quantidade de corpos moedores utilizado na moagem.....	71
Tabela 6.1. Composição química e propriedades físicas da <i>silica flour</i>	84
Tabela 6.2. Composição química e propriedades físicas da cal.....	86
Tabela 6.3. Composição química por espectroscopia de fluorescência de raios X e propriedades físicas da cinza residual de biomassa da cana-de-açúcar.....	89
Tabela 6.4. Composição das pastas cimentícias.....	99
Tabela 6.5. Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas das pastas compósitas aos 28 dias.....	116
Tabela 6.6. Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas das pastas compósitas aos 7 dias.	116
Tabela 6.7. Composição das pastas cimentícias.....	128
Tabela 6.8. Composição das pastas cimentícias para o 2º ciclo de cura a alta temperatura.....	140
Tabela 6.9. Parâmetros reológicos, filtrado e resistência à compressão após 8 horas.....	146

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	American Petroleum Institute
BWOC	By weight of cement
°C	Graus Celsius
C₂S	Silicato dicálcico (belita)
C₃A	Aluminato tricálcico (celita)
C₃S	Silicato tricálcico (alita)
C₄AF	Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)
Ca(OH)₂	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
Ca/Si	Relação cálcio/sílica
CBC	Cinza de biomassa da cana-de-açúcar
CH	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
Cp	Centipoises
CPE	Cimento Portland Especial
CPP	Cimento Portland para Poços de Petróleo
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raios X
DTA	Análise térmica diferencial
FAC	Fator água/cimento
FRX	Fluorescência de Raios X
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
H₂SO₄	Ácido sulfúrico
H₃PO₄	Ácido fosfórico
IAP	Índice de atividade pozolânica com o cimento
LABCIM	Laboratório de Cimentos da UFRN - Petrobras, Natal/RN
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mD	mili-Darcy
MPa	megaPascal
NBR	Norma Brasileira Registrada

RC	Resistência à compressão
RHC	Teor de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio
TG	Termogravimetria
TH	Teor de água quimicamente combinada com os hidratos

INTRODUÇÃO

As pastas cimentícias são utilizadas nas etapas de perfuração e completção de poços petrolíferos. A cimentação de poços petrolíferos consiste, basicamente, na etapa de cimentação primária, cujo objetivo é colocar a pasta de cimento entre a camisa de aço e a formação rochosa, de modo a se obter fixação e vedação eficientes e permanentes deste anular com a parede do poço, isolando os diversos intervalos abertos durante a perfuração. Já na etapa de cimentação secundária, o objetivo é realizar operações emergenciais de cimentação para permitir a continuidade das operações de perfuração. A cimentação secundária subdivide-se em operações de tampão de cimento, recimentação e compressão de cimento (*squeeze*).

Para as operações de cimentação de poços petrolíferos, as pastas cimentícias devem apresentar reologia adequada para que esta possa ser bombeada para grandes profundidades, onde as condições de temperatura e pressão quase sempre são elevadas, estas pastas cimentícias devem apresentar propriedades mecânicas de resistência à compressão e à tração, capacidade de aderência, tenacidade à fratura e durabilidade compatíveis com os esforços solicitantes durante as operações de cimentação e ao longo do tempo em que o poço se encontre em operação.

A durabilidade da matriz de cimento está relacionada com sua microestrutura, que deve apresentar baixa porosidade e permeabilidade para evitar a entrada de agentes deletérios na mesma. A adição de materiais pozolânicos em pastas cimentícias tem o intuito de melhorar a microestrutura através da reação pozolânica que ocorre com a formação de hidratos mais resistentes.

Os poços de petróleo apresentam características de aumento de pressão e temperatura de acordo com a profundidade destes. A temperatura e a pressão nos poços também podem ser alteradas por processos de injeção de fluidos aquecido sob alta pressão ou por combustão *in situ*, em poços antigos, com o intuito de diminuir a viscosidade do petróleo em uma determinada área, possibilitando a extração de petróleo em poços antigos, são os chamados métodos térmicos de recuperação.

As pastas cimentícias são utilizadas como sistemas de completção de poços de petróleo, tendo a função de proteger e dar estabilidade à coluna de extração, promovendo maior durabilidade à coluna de aço e evitando a contaminação de reservatórios subterrâneos de água de um eventual vazamento. No entanto a pasta cimentícia sofre alterações na sua microestrutura quando submetida a altas temperaturas. A permeabilidade da referida pasta, a espessura da bainha de cimento, o

grau de hidratação deste, a umidade e a taxa de aumento de temperatura são importantes, pois governam o desenvolvimento de pressões internas dos produtos gasosos de decomposição da pasta, podendo comprometer a integridade estrutural do poço.

A taxa de aquecimento e a quantidade de água evaporável podem causar fissuração, provocando a diminuição da resistência mecânica e conseqüente fratura parcial da pasta (desplacamento), principalmente por sua baixa resistência aos esforços de tração, gerados pela pressão da água presentes nos poros, e pela fissuração térmica. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), quando a temperatura atinge cerca de 300 °C, a água entre as camadas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e parte da água combinada do C-S-H e do sulfoaluminato hidratado também serão perdidas. Assim, os efeitos do aumento da temperatura devem ser estudados para avaliar sua ação no comportamento físico, mecânico e de durabilidade das pastas cimentícias.

Sabe-se que as altas temperaturas em poços de petróleo provocam uma diminuição da resistência à compressão da pasta de cimento e o aumento da permeabilidade da mesma, devido a conversão do silicato de cálcio hidratado em fases ricas em cal, este fenômeno é conhecido como retrogressão da resistência e ocorre para temperaturas acima de 110°C (NELSON, 1990; LUKE, 2004).

Dentro deste contexto, o presente trabalho avaliou a aplicação de pastas compósitas com adição do resíduo da biomassa do bagaço da cana-de-açúcar como aditivo mineral anti-retrogressão para cimentação de poços petrolíferos sujeitos a recuperação térmica. A adição deste resíduo mineral visou melhorar a microestrutura da pasta, através da formação de silicato de cálcio hidratado do tipo xenotlita e tobermorita que se apresentam mais resistente às altas temperaturas e com menor permeabilidade.

Além de avaliar o comportamento químico das pastas sob altas temperaturas pretende-se também analisar a adição do resíduo de biomassa nas propriedades das pastas a temperatura ambiente, verificando sua adequação como pozolana ou como aditivo mineral, com intuito de diminuir o consumo de cimento das pastas convencionais utilizadas em cimentação de poços.

O uso do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar é justificado por sua composição química, que apresenta grande quantidade de sílica cristalina, semelhante à encontrada no aditivo denominado de *silica flour* utilizado pela indústria de petróleo, e pela grande disponibilidade local, pois o Rio Grande do Norte produz, a cada safra, cerca de 11 mil toneladas de resíduo de biomassa, na forma de cinza, figura 1.1,

podendo esta cinza ser utilizada como fonte suplementar de aditivo mineral para produção de pozolana para a construção civil e para a indústria de cimentação de poços.



Figura 1.1. Depósito permanente de bagaço da cana-de-açúcar para utilização como biomassa nas caldeiras da Usina Estivas e depósito de resíduo da biomassa (cinza).

Essas adições minerais e/ou pozolânicas conferem uma maior durabilidade para a pasta compósita, seja em temperatura ambiente ou altas temperaturas, devido ao processo de refinamento dos poros por efeito *filler*, diminuição dos teores de hidróxido de cálcio e modificação da estrutura cristalina das pastas submetidas a altas temperaturas.

A adequação do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar, para uso em cimentação de poços, pode gerar benefícios para as empresas que operam em cimentação de poços, devido à minimização dos custos de operação pela redução do consumo de cimento, e pela diminuição dos custos de manutenção devido à diminuição da ocorrência de falhas na cimentação em virtude das altas temperaturas em poços de recuperação térmica. Estas melhorias são proporcionadas pela reação entre o cimento e o resíduo de biomassa, e como vantagem adicional, tem-se a minimização dos depósitos de resíduos de biomassa nas indústrias sucroalcooleiras acarretando menores danos ambientais.

Assim, o presente trabalho visou obter pastas compósitas para cimentação de poços petrolíferos, a partir da mistura de cimento Portland classe especial com aditivo mineral obtido a partir da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar com o intuito de melhorar o comportamento mecânico e a durabilidade das pastas frente aos esforços gerados pela alta temperatura.

Os objetivos desta tese são o de avaliar a cinza de biomassa da cana-de-açúcar como aditivo mineral pozolânico e como aditivo anti-retrogressão.

Como objetivos específicos este trabalho pretende:

- Preparar e caracterizar os resíduos da biomassa da cana-de-açúcar produzida no Rio Grande do Norte para a produção de pozolanas do ponto de vista químico, microestrutural e granulométrico;
- Formular pastas compósitas (cimento especial + pozolana) com proporções de 10, 20, 30, 40 e 59% de cinza de biomassa da cana;
- Avaliar o comportamento mecânico, físico e microestrutural das pastas compósitas;
- Avaliar a durabilidade dos compósitos frente às altas pressões e temperaturas simulando ciclos de injeção de vapor.

Espera-se obter um novo aditivo mineral para pastas cimentícias que possa atender os requisitos API (American Petroleum Institute) para cimentação de poços de petróleo a temperaturas de 38°C e que também seja eficiente no controle da retrogressão de pastas cimentícias submetidas às altas temperaturas, devido ao melhor comportamento microestrutural de pastas com adições minerais.

Como benefícios adicionais, incluem-se o uso de materiais regionais com baixo consumo energético durante sua obtenção e a reutilização de rejeitos da indústria local, no caso a biomassa da cana-de-açúcar, material sem valor de mercado e disponibilidade regional.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. Cimentos Portland

2.1. Composição química

O cimento Portland é um material inorgânico finamente moído que quando misturado com água forma uma pasta que endurece por reações e processos de hidratação e que, depois de endurecida, conserva a sua resistência e estabilidade em condições normais de temperatura e pressão.

O cimento Portland é obtido a partir de uma mistura de calcário, argila, óxido de ferro, e eventualmente adições, matérias-primas para produção do clínquer de cimento Portland, que é produzido em fornos à temperatura de aproximadamente 1400°C. A composição final do clínquer depende principalmente dos teores dos componentes empregados na mistura e da temperatura de clinquerização.

Na produção do cimento Portland, a matéria-prima ao ser aquecida passa pelos processos de evaporação da água livre a 100°C, liberação da água adsorvida a 450°C, ativação dos silicatos por desidratação e alterações na rede cristalina a 700°C, decomposição do carbonato de cálcio com liberação de cal livre, de 700°C a 900°C e, finalmente, a clinquerização, que ocorre entre 900°C e 1200°C com a formação do silicato bicálcio ($2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), do aluminato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) e do ferro-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$) que consiste na fusão do aluminato e da ferrita. Acima de 1200°C inicia a fase líquida constituída pela combinação de parte dos óxidos de cálcio com os óxidos de alumínio e ferro, que promove a formação do silicato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$), a partir do silicato de bicálcio já formado (COUTINHO, 2002).

A figura 2.1 mostra um esquema da transformação de fase sofrida pelos óxidos para formação dos compostos do clínquer, evidenciando as temperaturas para obtenção de cada um dos compostos cálcicos e suas respectivas proporções em massa aproximadas para os cimentos comuns. Nesta figura e ao longo deste trabalho as seguintes abreviações são utilizadas: $\text{CaO}=\text{C}$; $\text{SiO}_2=\text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3=\text{A}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3=\text{F}$; $\text{MgO}=\text{M}$; $\text{SO}_3=\bar{\text{S}}$; $\text{H}_2\text{O}=\text{H}$.

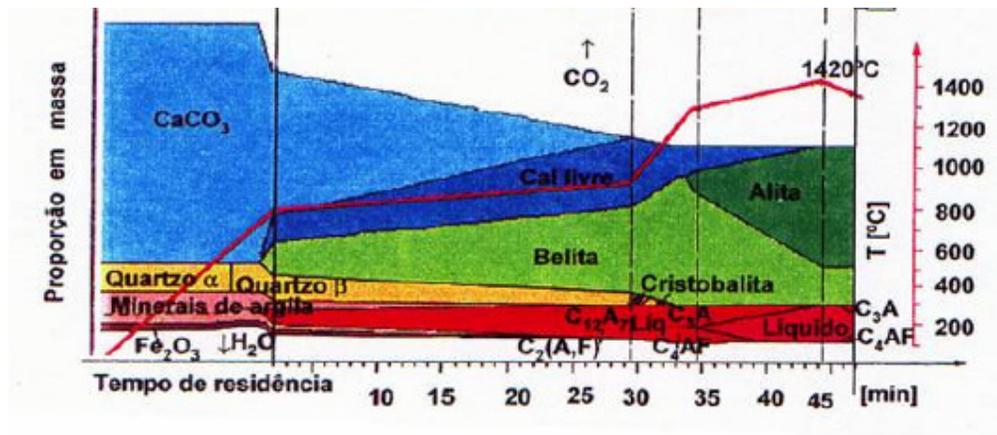


Figura 2.1. Esquema das transformações sofridas pela matéria-prima até a formação do clínquer (COUTINHO, 2002).

Os compostos químicos dos cimentos industriais não são exatamente iguais as comumente utilizadas, pois impurezas, como MgO , TiO_2 , MnO_2 , K_2O e Na_2O estão presentes na forma de soluções sólidas. Os óxidos de potássio e sódio (K_2O e Na_2O), conhecidos como álcalis, são de particular interesse, pois podem alterar a velocidade do aumento de resistência do cimento e provocar reações deletérias com agregados reativos.

O teor de álcalis totais comumente expresso pelo teor de óxido de sódio equivalente (equação 2.1) solúvel em água é limitado em 0,6%, pois acredita-se que teores inferiores a este são suficientes para impedir as reações álcali-sílica reativa (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

$$Na_2O + 0,658K_2O < 0,6\% \quad (2.1)$$

As principais fases do clínquer são os silicatos de cálcio conhecidos como beta-silicato bicálcico ($\beta.C_2S = \beta.SiO_2.2CaO$) e o silicato tricálcico ($C_3S = SiO_2.3CaO$), também denominados de belita e alita respectivamente, e os aluminatos de cálcio ($C_3A = Al_2O_3.3CaO$) e o ferroaluminato de cálcio ($C_4AF = Fe_2O_3.Al_2O_3.4CaO$). Os principais compostos são os silicatos de cálcio, tanto pelo maior teor no cimento, como por suas funções nas propriedades deste.

A composição aproximada ou teórica dos compostos potenciais do cimento pode ser realizada através das equações de Bogue (equações 2.2), ou por equações desenvolvidas por TAYLOR (1990), que são modificações feitas nas equações de Bogue, levando em conta a presença de íons substitutos nos compostos principais puros. Os teores de cada um dos compostos são determinados por estas equações, utilizando os teores de óxidos presentes no cimento, determinados por análises químicas, essa determinação é feita rotineiramente na indústria de cimento por meio de fluorescência de raios X.

$$\begin{aligned} \%C_3S &= 4,071.CaO - 7,600.SiO_2 - 6,718.Al_2O_3 - 1,430.Fe_2O_3 - 2,850.SO_3 \\ \%C_2S &= 2,867.SiO_2 - 0,7544.C_3S \\ \%C_3A &= 2,650.Al_2O_3 - 1,692.Fe_2O_3 \\ \%C_4AF &= 3,043.Fe_2O_3 \end{aligned} \quad (2.2)$$

A determinação direta da composição do clínquer pode ser avaliada utilizando a difração de raios X de amostras pulverizadas e por microscopia ótica de luz refletida em seções polidas e impregnadas, figura 2.2, onde a alita (C_3S) aparece como cristais em placas hexagonais, a belita (C_2S) como grãos arredondados e o C_3A assim como o C_4AF surgem como fases intersticiais. Essas determinações são importantes para indústria de cimento, pois a partir dessas análises é possível calcular o teor dos compostos e controlar a qualidade da produção.

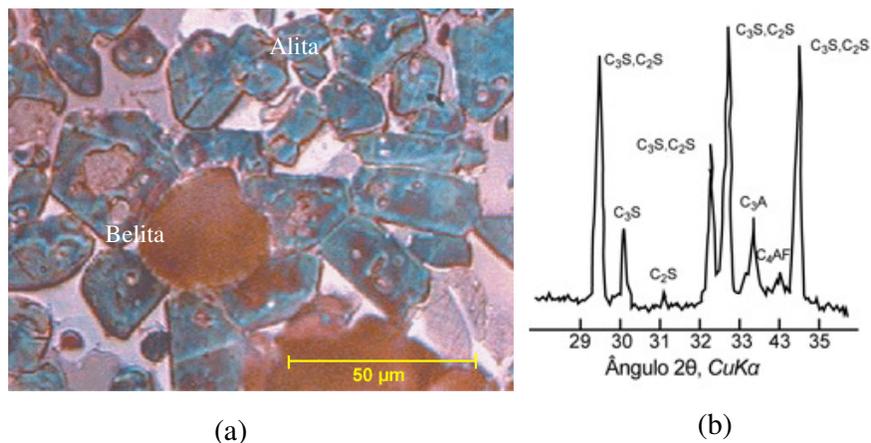


Figura 2.2. (a) Fotomicrografia de amostra de clínquer, 600x (TENÓRIO *et al*, 2003); (b) Difratograma de raios X de uma amostra de clínquer (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

2.2. Reações de hidratação

As reações de hidratação do cimento são reações químicas que ocorrem entre a água e os silicatos e aluminatos presentes no cimento anidro. São dois os mecanismos de hidratação do cimento: o primeiro que ocorre nos estágios iniciais, é o de dissolução-precipitação, onde ocorrem a dissolução dos compostos anidros em seus constituintes iônicos e a formação dos hidratos na solução, onde devido à sua baixa solubilidade acontece a precipitação dos produtos hidratados. No segundo mecanismo, denominado de hidratação no estado sólido do cimento, as reações ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro, sem que estes entrem em solução (MEHTA e MONTEIRO, 1994; MICHAUX *et al*, 1990).

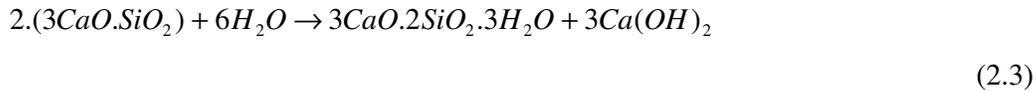
Os diversos compostos do clínquer se encontram misturados em todas as partículas do cimento anidro, ocorrendo reações simultâneas dos compostos do cimento. No entanto a velocidade de reação desses compostos e a formação de seus produtos hidratados são diferentes.

A hidratação do aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) produzem praticamente os mesmo compostos hidratados, quando estes reagem com a água na presença de sulfato, adicionado ao cimento para controlar o tempo de pega. A hidratação do C_4AF , dependendo do teor de sulfato disponível pode produzir $C_6A(F)\bar{S}_3H_{12}$ ou $C_4A(F)\bar{S}H_{18}$, que possuem composições químicas variáveis, mas estruturas similares a etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) e ao monossulfoaluminato ($C_4A\bar{S}H_{18}$), respectivamente (TAYLOR, 1990; MEHTA e MONTEIRO, 1994). A etringita é geralmente o primeiro hidrato a cristalizar-se, mais tarde, depois do sulfato ter sido consumido a etringita pode ser convertida em monossulfato ($C_4A\bar{S}H_{18}$).

A hidratação dos silicatos C_3S e do C_2S produzem uma família de silicatos de cálcio hidratados, geralmente representados por C-S-H, que variam de acordo com a relação cálcio/sílica e o teor de água quimicamente combinada. As composições de alguns dos diferentes tipos de C-S-H presentes numa pasta de cimento hidratada serão discutidas na seção seguinte.

Apesar dos silicatos C_3S e do C_2S produzirem praticamente os mesmos compostos, ocorre uma grande diferença na contribuição de cada um destes silicatos na

taxa de liberação de calor de hidratação, na contribuição na velocidade de ganho de resistência e nos teores de hidratos produzidos, como se pode verificar nas equações 2.3.



Verifica-se que a hidratação do C_3S produz um maior teor de hidróxido de cálcio. Segundo NEVILLE (1997), o C_3S e o C_2S necessitam aproximadamente da mesma quantidade de água para hidratação, no entanto o C_3S produz mais que o dobro da quantidade de hidróxido de cálcio, denominado na química do cimento de portlandita, sendo este um dos produtos de hidratação menos estáveis da pasta de cimento.

A hidratação do C_3S acontece logo após a hidratação dos aluminatos, verifica-se na figura 2.3 que após 24 horas aproximadamente 30% do C_3S já foi hidratado quando realizada cura a uma temperatura de $25^\circ C$, enquanto que apenas 10% do C_2S foram hidratados a mesma temperatura.

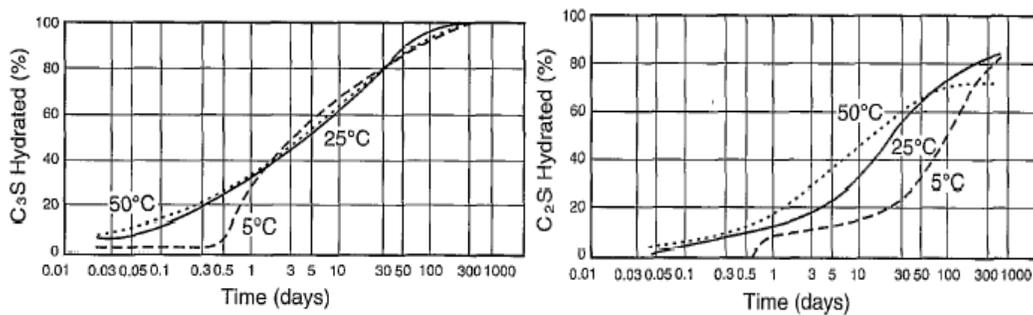


Figura 2.3. Grau de hidratação dos silicatos com o tempo (MICHAUX, *et al*, 1990).

Os silicatos de cálcio, C_3S e C_2S , influenciam de maneira diferente no calor de hidratação e na resistência à compressão do cimento Portland. Cimentos com altos teores de C_3S desenvolverão maiores resistências iniciais e terão maior liberação de calor, conforme se observa na figura 2.4, já o C_2S contribui com a resistência final. A hidratação do C_3S tem grande importância na durabilidade dos cimentos uma vez que

sua reação resulta na formação de grande quantidade de portlandita que é suscetível ao ataque por substâncias ácidas e sulfatadas.

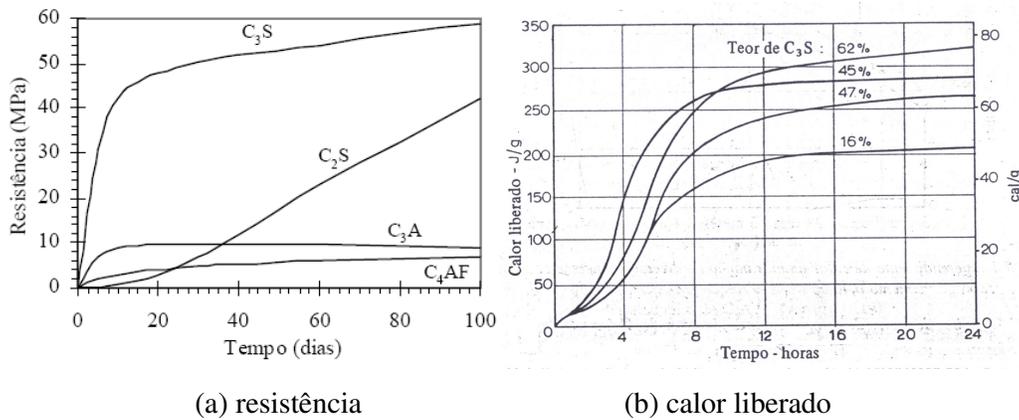


Figura 2.4. Influência dos compostos do cimento (NEVILLE, 1997)

2.3. Compostos hidratados

A estrutura dos compósitos à base de cimento Portland é composta de várias fases, que não estão distribuídas homogeneamente, uma com relação à outra, nem são em si mesmas homogêneas, contudo em algumas áreas a massa de pasta aparece mais densa e em outras é altamente porosa.

Os principais compostos hidratados do cimento Portland são o silicato de cálcio hidratado, o hidróxido de cálcio e os sulfoaluminatos de cálcio, além de partículas de clínquer não hidratadas, a figura 2.5 apresenta uma idéia do percentual de cada um destes compostos com a idade, numa matriz de cimento hidratada e a relação destes compostos com a porosidade da pasta.

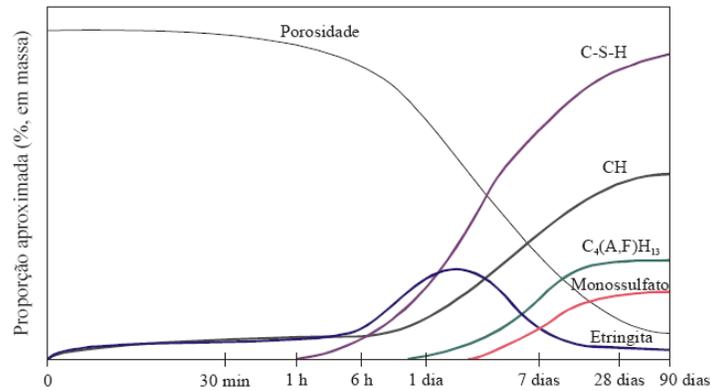


Figura 2.5. Curva de velocidade de formação de produtos hidratados em uma pasta de cimento Portland (YOUNG *et al.*, 1998, *apud* CORDEIRO, 2006)

Sulfoaluminatos de cálcio

Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20% do volume de sólidos de uma pasta de cimento. A formação deste produto ocorre durante os primeiros estágios de hidratação sob a forma de trissulfato hidratado ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), também conhecido como etringita (figura 2.6). Em pastas de cimento Portland a etringita transforma-se eventualmente em monossulfato hidratado ($C_4A\bar{S}H_{18}$), a presença deste composto torna a pasta de cimento vulnerável ao ataque por sulfato.

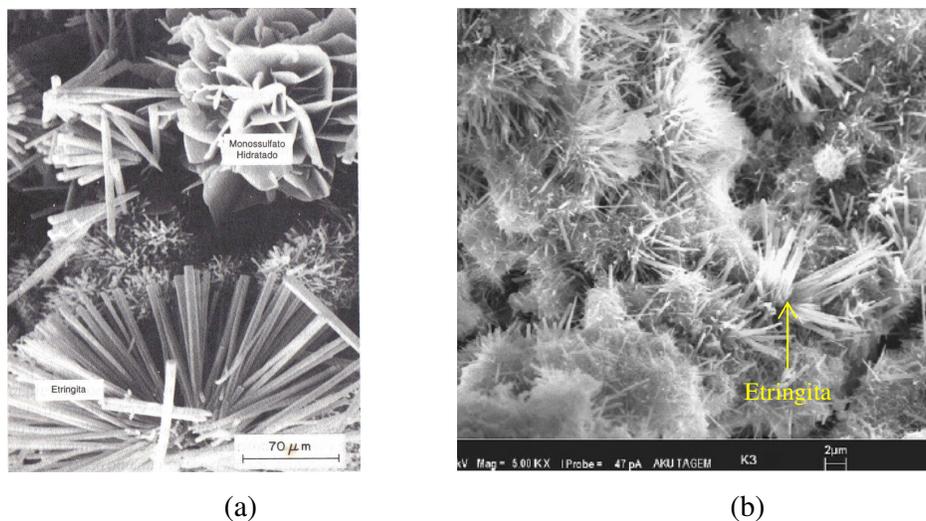
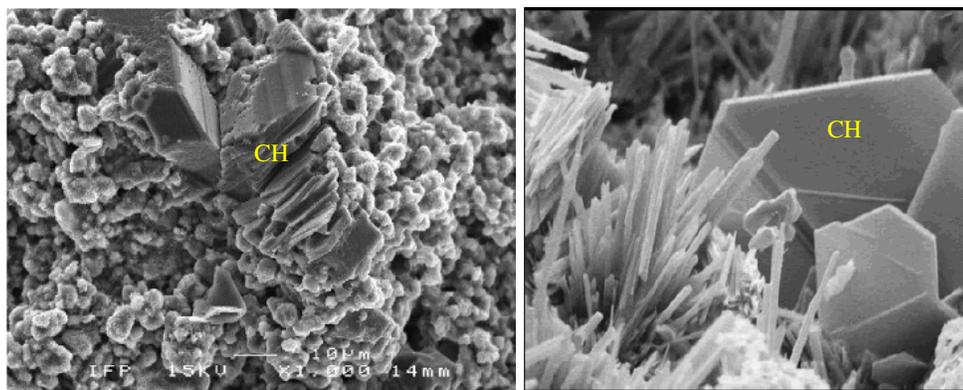


Figura 2.6. Morfologias típicas do monossulfato e etringita - (a) MEHTA e MONTEIRO (1994); (b) DEMIR e BASPINAR (2008)

Hidróxido de cálcio

O hidróxido de cálcio, também conhecido com portlandita, representa 20 a 25% do volume de sólidos de uma pasta de cimento hidratada. O hidróxido tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais distintos como é mostrado na figura 2.7. A morfologia dos cristais pode variar bastante, dependendo da temperatura de hidratação e das impurezas presentes no sistema.

Comparado ao C-S-H o hidróxido de cálcio tem pouca contribuição na resistência, além de ter influencia desfavorável sobre a resistência química da pasta frente a soluções ácidas. Para DAL MOLIN (1995) aparentemente o único aspecto positivo da presença do hidróxido de cálcio na pastas é alcalinidade conferida ao meio, responsável pela passivação das armaduras em concretos.



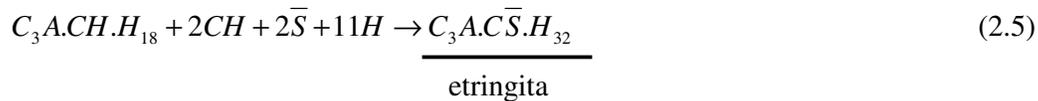
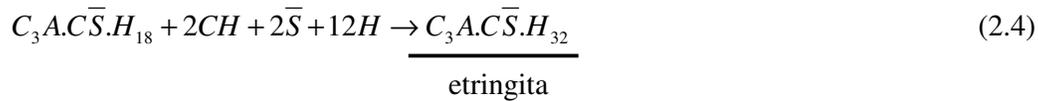
(a)

(b)

Figura 2.7. Morfologias típicas da portlandita - (a) MÉDUCIN, *et al.* (2007); (b) HOLLIS *et al.*, (2006)

A quantidade de hidróxido de cálcio nas pastas para cimentação de poços é particularmente importante devido à presença de ácidos nas formações provenientes da decomposição de processos microbiológicos do petróleo, pois existem inúmeras bactérias que excretam ácidos como produtos de sua atividade celular, podendo estar presentes nos poços ácidos como HCl, HF, H₃PO₄ e H₂SO₄. No caso específico da bacia potiguar há a presença de altas concentrações de H₂S, que podem ser transformados em ácido sulfúrico (H₂SO₄).

O ataque por sulfato ocorre pela reação dos íons sulfatos (\bar{S}) com o hidróxido de cálcio (CH) e as fases portadoras de alumina ($C_3A.C\bar{S}.H_{18}$) (MEHTA e MONTEIRO, 1994), esta reação ocorre com a formação de produtos expansivos (equação 2.4 e 2.5), aumentando o volume em torno de 2,5 vezes em relação ao volume inicial da pasta.



A formação adicional de etringita causa a redução da resistência da pasta, provocando a fissuração. Todos os sulfatos levam a deterioração da pasta de cimento Portland, mas o mecanismo e grau de ataque dependem do tipo de sulfato presente.

Silicato de cálcio hidratado

A fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) constitui de 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland completamente hidratada, sendo o principal responsável pelas propriedades mecânicas da pasta, a figura 2.8 apresenta as morfologias típicas comumente encontradas para este composto quando hidratado a temperatura ambiente.

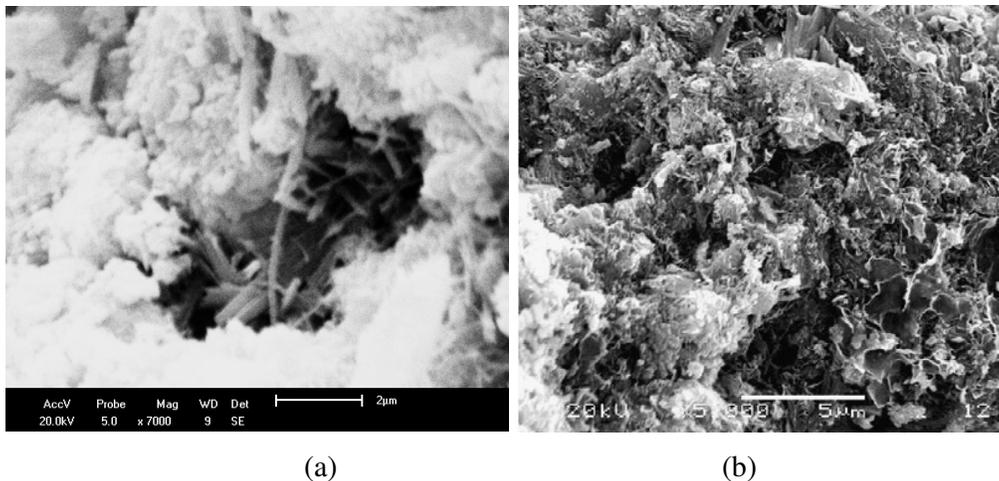


Figura 2.8. Morfologias típicas da C-S-H amorfo – (a) PENHA, *et al.* (2007); (b) QIAO, *et al.* (2008).

O C-S-H não é um composto bem definido podendo assumir variadas estequiometrias, dependendo da relação CaO/SiO₂ do cimento, dos aditivos empregados, do teor de água quimicamente combinada, da temperatura e pressão imposta durante a hidratação (cura).

A estrutura do C-S-H varia desde formas semicristalinas a altamente cristalinas, não tendo sido ainda completamente elucidadas todas as estruturas possíveis para esta fase, embora uma larga gama de C-S-H já seja conhecida, sabe-se que as fases cristalinas do C-S-H são formadas a altas temperaturas (BLACK *et al*, 2003) e as fases semicristalinas estão presentes nas hidratações a temperatura ambiente.

Vários trabalhos (DE CASTRO *et al*, 2005; MARTIRENA *et al*, 2006; BEZERRA, 2006; MANSUR *et al*, 2008), ao analisar a formação de silicato de cálcio hidratado em pastas cimentícias ou concretos apenas citam a formação de um C-S-H sem informar o tipo de silicato formado. Estes silicatos podem assumir estequiometria variável, sendo assim impossível realizar um refinamento da estrutura cristalina de pastas cimentícias e conseqüentemente determinar os percentuais de cada um dos compostos hidratados e assim ter uma avaliação real da relação entre a microestrutura e as propriedades apresentadas.

Esta prática de apenas citar a formação de C-S-H é muito comum quando se analisa a atividade pozolânica de alguns materiais, no entanto deve ser evitada, pois se sabe da influência do tipo de C-S-H formado nas propriedades do cimento.

RICHARDSON (2004) comenta que ao se tentar construir qualquer modelo para se determinar a estrutura do C-S-H é necessário levar em consideração os seguintes aspectos: que as relações Ca/Si da fase C-S-H presente nos cimentos comerciais varia de aproximadamente 0,7-2,3; que o C-S-H exibe uma composição mais homogênea a idades mais avançadas; que o C-S-H presente em alguns tipos de cimentos apresentam quantidades significantes de íons substitutos, sendo o mais comum deles o Al³⁺.

Os tipos mais comuns de C-S-H citados na literatura são os C-S-H tipo I e II, a jennita e o 1,4-nm tobermorita, relatados por TAYLOR (1990), que apresentam as seguintes fórmulas $(CaO)_5.(SiO)_5.(H_2O)_6$, $(CaO)_9.(SiO)_5.(H_2O)_{11}$, $(CaO)_9.(SiO)_6.(H_2O)_{11}$, $(CaO)_6.(SiO)_6.(H_2O)_9$. Verifica-se uma grande diferença entre as relações cálcio/sílica dos silicatos apresentados, o que proporciona estruturas quase amorfas até cristalinas, com propriedades bastante distintas.

Recentemente, RICHARDSON (2008) apresentou um extensivo trabalho sobre a fase silicato de cálcio hidratado e silico-aluminatos de cálcio hidratados, relatando 45 tipos de estruturas para essas fases, informando os nomes utilizados para cada silicato, suas fórmulas, relações Ca/Si, referências relacionadas com cada um dos silicatos, estruturas cristalinas, densidades, entre outros parâmetro. A tabela 2.1 reproduz algumas das estruturas do silicato de cálcio hidratados e do aluminossilicato de cálcio hidratado relatados por RICHARDSON (2008).

Tabela 2.1. Fases relatadas para o silicato de cálcio hidratado e do aluminossilicato de cálcio hidratado (RICHARDSON, 2008).

Nome	Fórmula	Ca/Si	Estrutura cristalina	Densidade
Hillebrandite	$Ca_2.(SiO_3).(OH)_2$	2,00	ortorrômbico	2,700
Wollastonita 1A	$Ca_3.Si_3.O_9$	1,00	triclínico	2,916
Xenotlita	$Ca_6.Si_6.O_{17}.(OH)_2$	1,00	monoclínico	2,700
Clinotobermorita ⁽¹⁾	$Ca_5.Si_6.O_{17}.5H_2O$	0,83	monoclínico	2,611
9 Å Tobermorita ⁽²⁾	$Ca_5.Si_6.O_{16}.(OH)_2$	0,83	ortorrômbico	2,865
Jennita	$Ca_9.Si_6.O_{18}.(OH)_6.8H_2O$	1,50	triclínico	2,325
Calcium chondrodite	$Ca_5.(SiO_4)_2.(OH)_2$	2,50	monoclínico	2,825
Kilchoanite	$Ca_6.(SiO_4).(Si_3O_{10})$	1,50	ortorrômbico	3,003
$\alpha - C_2SH$	$Ca_2.(HSiO_4).(OH)$	2,00	ortorrômbico	2,721
Dellaite	$Ca_6.(Si_2O_7).(SiO_4).(OH)_2$	2,00	triclínico	2,966
Rosenhahnite	$Ca_3.Si_3.O_8.(OH)_2$	1,00	triclínico	2,897
Katoite hydrogarnet ⁽³⁾	$Ca_{1,46}.Al.Si_{0,55}.O_6.H_{3,78}$	0,94 ⁽⁴⁾	cúbico	2,887
Bicchulite	$Ca_2.(Al_2.Si.O_6).(OH)_2$	0,67 ⁽⁴⁾	cúbico	2,818

⁽¹⁾Além deste são citados mais 3 tipos de clinotobermorita; ⁽²⁾Além deste são citados mais 6 tipos de tobermorita; ⁽³⁾Esta composição pode ser variável; ⁽⁴⁾Relação Ca/(Si+Al).

As informações sobre as fórmulas químicas e estrutura cristalina dos silicatos de cálcio dos recentes trabalhos de RICHARDSON (2008), RICHARDSON (2004) BLACK, *et al.* (2003) são importantes, pois na busca por identificação das fases através dos programas de análise de DRX e da utilização do método de Rietveld para refinamento da estrutura cristalina é necessário o conhecimento prévio dos tipos de silicatos presentes no material em estudo.

A difração de raios-X (DRX) representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. Em um material onde os átomos estejam arrançados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X, ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg.

As amostras, ao serem analisadas por difração de raios X, podem estar na forma de monocristais ou policristais. Uma técnica usual de difração emprega uma amostra pulverizada ou policristalina que consiste em muitas partículas finas e aleatoriamente orientadas, expostas a uma radiação X monocromática (CALLISTER JR., 2002).

No método do pó a identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais, disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards), sendo possível também calcular os parâmetros de cela unitária, avaliar o grau de cristalinidade, bem como quantificar fases presentes. A quantificação de fases a partir da difração de raios-X se apóia nas intensidades dos picos do difratograma, as quais, além de guardarem uma relação característica da estrutura cristalina de cada fase componente, refletem a proporção das fases na amostra (GOBBO, 2003).

Na química do cimento a difração de raios X é bastante utilizada para determinação das fases presentes numa pasta de cimento hidratada, e assim avaliar a relação entre a microestrutura da pasta hidratada com as propriedades físicas e mecânicas apresentadas pela mesma.

Conforme discutido anteriormente a pasta hidratada é composta de diversas fases, onde os principais compostos formados são o hidróxido de cálcio e o silicato de cálcio hidratado, para este último existem diversos tipos variando de fases semicristalinas a bastantes cristalinas, no entanto esta última só ocorre em condições

hidrotérmicas especiais (TAYLOR, 1990). Os principais silicatos de cálcio cristalinos encontrados sob condições hidrotérmicas são a xenotlita e a tobermorita, cujas morfologias encontradas por MÉDUCIN, *et al.* (2007) e JUPE, *et al.* (2008) são apresentadas na figura 2.9.

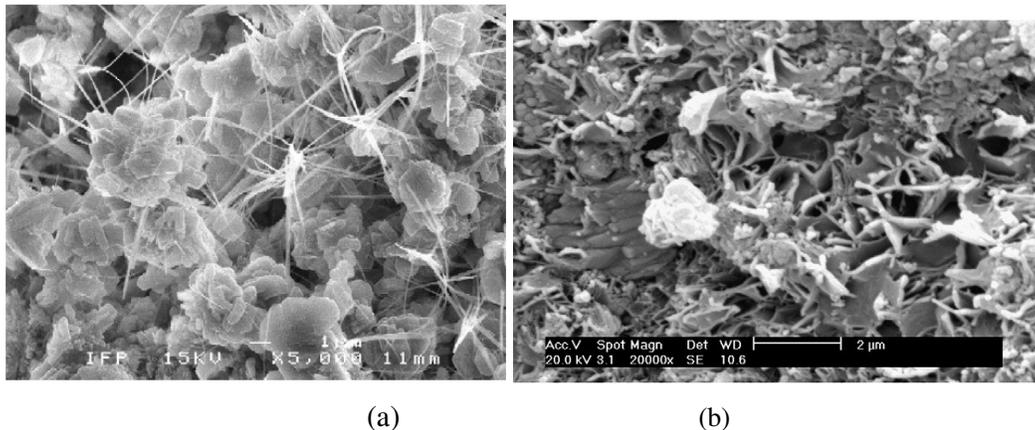


Figura 2.9. Morfologia do C-S-H cristalino: (a) fibras de xenotlita e glóbulos de kichoanite (MÉDUCIN, *et al.* 2007); (b) tobermorita (JUPE, *et al.* 2008)

2.4. Análise térmica para avaliação da hidratação de pastas cimentícias

A análise térmica abrange um grupo de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura, as principais técnicas utilizadas para análise de materiais cimentícios são a análise térmica diferencial (DTA) e a termogravimetria (TG) (IONASHIRO e GIOLITO, 1980).

A termogravimetria é técnica na qual a variação de massa de uma amostra é determinada em função da temperatura e tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da amostra, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que as substâncias presentes adquirem composição química constante, sofrem desidratação, oxidação ou decomposição (MATOS e MACHADO 2003).

A análise térmica diferencial é a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma amostra (material em análise) e o material de referência (termicamente inerte) é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (MACHADO e MATOS 2003).

Os principais produtos de hidratação do cimento podem ser determinados por TG/DTG, como citado por TAYLOR (1990) que considera esta técnica a mais apropriada para quantificação do teor de hidróxido de cálcio de uma pasta de cimento, já que a decomposição do Ca(OH)_2 em $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ é caracterizada por uma perda de massa entre a faixas de temperatura de 425°C a 550°C.

Para FORDHAM e SMALLEY (1985), a decomposição dos produtos hidratados do cimento Portland pode ser separada em sete reações constatadas por termogravimetria, sendo cinco de desidratação, uma de de-hidroxilação e uma de de-carbonatação. Segundo FORDHAM e SMALLEY (1985) as reações ocorrem com maior intensidade a 100°C para desidratação da água livre nos capilares; a 180°C para a desidratação da água facilmente removível do C-S-H; a 350°C para desidratação da água interlamelar do C-S-H; a 400°C para desidratação da água adsorvida do C-S-H; a 600°C para de-hidroxilação do Ca(OH)_2 ; e a 780°C para de-carbonatação do CaCO_3 .

Segundo BHATTY e REID (1985) a decomposição dos produtos hidratados do cimento podem ser divididos em três faixas, primeiro a uma temperatura de 105-440°C onde ocorre a desidratação do C-S-H, sendo esta perda determinada por L_{dh} , seguido da de-hidroxilação do Ca(OH)_2 entre 440-580°C, denominada de L_{dx} e finalmente a de-carbonatação do CaCO_3 que ocorre entre 580-1000°C representada por L_{dc} .

A determinação da quantidade de água quimicamente combinada e do teor de hidróxido de cálcio da pasta podem ser determinadas respectivamente pelas equações 2.7 e 2.8, segundo BHATTY e REID (1985) e KLIMESCH e ABHI (1996):

$$AQC = (L_{dh} + L_{dx}) + 0,41.L_{dc} \quad (2.7)$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = 4,11.L_{dx} + 1,68.L_{dc} \quad (2.8)$$

Para DWECK *et al* (2000; 2002) a quantidade de cada uma das fases presentes numa pasta de cimento hidratada pode ser calculada a partir das perdas de massa verificadas em um ensaio de termogravimetria realizado em pastas de cimento hidratadas. A água quimicamente combinada com todos os hidratos está relacionada

com a perda de massa no intervalo de temperatura de 50°C até temperatura de início de decomposição do hidróxido de cálcio.

DWECK *et al* (2002) ao avaliar por termogravimetria a hidratação de pastas de cimento Portland CP II F-32, com uma semana de cura, verificou pico de máxima decomposição para o silicato de cálcio do tipo $3CaO.2SiO_2.xH_2O$ a uma temperatura de 75°C, a etringita teve máxima decomposição a 121°C, a de-hidroxilação do $Ca(OH)_2$ ocorreu a 437°C e a de-carbonatação do $CaCO_3$ ocorreu a 622°C.

GONÇALVES (2005) utilizou análise termogravimétrica para quantificar os teores dos produtos hidratados de pastas de cimento contendo resíduo cerâmico através das equações 2.9, estas análises foram feitas através de parâmetros como RHC, TH e OH, que representam respectivamente a quantidade de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio, hidratos totais e hidratos excetuando-se o $Ca(OH)_2$ em relação a perda de massa total.

$$RHC = \frac{M_{tich} - M_{tjch}}{M_{1000^\circ C}}$$

$$TH = \frac{M_{105^\circ C} - M_{tich}}{M_{1000^\circ C}} \quad (2.9)$$

$$OH = TH - RHC$$

Verifica-se uma ligeira variação na máxima decomposição ou a faixa em que as decomposições dos produtos hidratados das pastas de cimento ocorre para os diferentes autores citados anteriormente, esta diferença está associada a efeitos de preparação das amostras como teor de água da mistura, teor de cimento, razão de aquecimento na análise, atmosfera do forno e tamanho das partículas da amostra (EL-JAZAIRI e ILLSTON, 1980; MATOS e MACHADO 2003).

2.5. Efeito da temperatura em materiais cimentícios

A microestrutura da pasta de cimento sofre alterações na sua estrutura física, composição química e quantidade de água, quando é exposta a alta temperatura, afetando assim sua durabilidade. Com o aumento gradual da temperatura toda água

capilar evaporável da pasta cimentícia é consumida até 105°C, ocorrendo uma redução da água fisicamente adsorvida e a água de constituição.

A estabilidade dimensional da pasta de cimento é controlada pela perda de água, a evaporação da água livre não está associada a retração significativa, mas a medida que se inicia a perda de água adsorvida, ocorre uma retração considerável. A perda da água fisicamente adsorvida pode ocorrer também por meio da tensão constante aplicada à pasta, sendo dependente da magnitude e da duração desta, podendo ocasionar a retração por fluência.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), a uma temperatura próxima de 300°C inicia-se a desidratação do silicato de cálcio hidratado, chegando a uma desidratação de 70% a uma temperatura de 500°C. O silicato de cálcio hidratado e o sulfoaluminato de cálcio são os primeiros sólidos da pasta a serem afetados pela alta temperatura. O hidróxido de cálcio se decompõe em cal e água a uma temperatura em torno de 350-400°C e a re-hidratação da cal livre pode conduzir a danos na pasta de cimento, caso esta seja colocada em presença de umidade, após o resfriamento da pasta.

Com o aumento gradual da temperatura pode ocorrer o aumento da pressão nos poros da pasta, devido à expansão de volume de origem térmica ou de conversão cristalina, que podem conduzir a microfissuração e fragmentação da pasta. Portanto estes fenômenos devem ser previstos para pastas de cimentação de poços uma vez que estes têm características geotérmicas, ou podem ainda estar sujeito a ciclagem térmica durante as operações de recuperação de óleo viscoso em poços depletados.

O comportamento de materiais cimentícios submetidos a altas temperaturas depende da taxa de elevação da temperatura e da temperatura atingida, do grau de hidratação do cimento, da umidade e composição de material cimentício, ou seja, das composições químicas e mineralogias dos materiais empregados.

O aumento da temperatura durante o período de cura do cimento acelera as reações químicas de hidratação, favorecendo as resistências iniciais, sem efeitos prejudiciais sobre as resistências a idades mais avançadas. Uma temperatura mais alta durante e depois do contato inicial entre o cimento e a água reduz a extensão do período de latência de modo que a estrutura total da pasta hidratada se define mais cedo (NEVILLE, 1997).

Apesar da temperatura de cura elevada aumentar a resistência inicial, como mencionado, a taxa de elevação e o valor da temperatura devem ser moderados, pois temperaturas muito elevadas inicialmente podem prejudicar a resistência e a porosidade

dos materiais cimentícios a idades subseqüentes, pois temperaturas muito altas podem produzir uma distribuição não uniforme dos produtos de hidratação no interior da pasta (KIM *et al.*, 2002).

A cura térmica acelera as reações de hidratação do cimento, no entanto um planejamento para elevação da temperatura deve ser seguido. Segundo CAMARINI e CINCOTTO (1995) esta elevação da temperatura deve compreender um tempo de espera para que o cimento tenha iniciado a pega, seguido da elevação da temperatura de cura até atingir o valor desejado, com a manutenção desta temperatura até o concreto atingir a resistência desejada, denominado de regime isotérmico, para em seguida proceder o esfriamento do concreto até a temperatura ambiente. Estes procedimentos são necessários para evitar danos ao concreto devido a gradientes térmicos entre o interior do material e sua superfície.

Concretos confeccionados com cimento Portland de alto-forno estudados por BARDELLA (2005) e BARBOSA (2006), submetidos a cura com temperatura de 60°C, apresentaram resistência inicial a 24 horas mais elevadas que concretos curados a temperatura ambiente, no entanto as resistências finais aos 28 dias foram mais baixas para os concretos com cura térmica.

Curas térmicas com temperaturas entre 30°C e 80°C são bastante utilizadas para ativação da reação de materiais pozolânicos com o hidróxido de cálcio, pois favorecem a formação de C-S-H a idades mais recentes e conseqüentemente uma melhor resistência, seguindo este princípio a NBR 5752 (ABNT, 1992) especifica que a atividade pozolânica com a cal seja avaliada após cura a 55°C.

MONTANHEIRO *et al.* (2002; 2003) utilizaram a técnica de difração de raios X associada a cura a 30° para avaliar a pozolanicidade de materiais geológicos, sendo possível a identificação de fases hidratadas como C-S-H aos 7 dias, identificados pelos autores como produtos neo-formados já que os picos característicos do C-S-H não aparecem no DRX da cal nem do material geológico.

EZZIANE *et al.* (2007) avaliaram curas a 20 °C, 40 °C e 60°C com o intuito de observar a influência da cura térmica na resistência à compressão de argamassas, constando que para uma adição de 20% de uma pozolana natural a cura mais eficiente foi a de 40°C para idades de 28 e 90 dias.

ESCALANTE-GARCIA e SHARP (2004) observaram que pasta de cimento com a adição de 22% de cinzas vulcânicas curadas a 60°C praticamente não continham Ca(OH)₂ e a porosidade da pasta era consideravelmente menor.

Curas térmicas a pressão atmosférica praticamente não alteram a composição dos produtos hidratados do cimento (CAMARINI e CINCOTTO, 1995). No entanto, a exposição a temperaturas acima de 100°C e pressões maiores que a atmosférica provocam mudanças nas fases hidratadas do cimento, dependendo do tempo de exposição a alta temperatura e da intensidade da mesma, assim como da composição do compósito cimentício.

ALONSO e FERNANDEZ (2004) ao avaliarem a exposição de pastas de cimento Portland comum curadas por 70 dias em temperatura ambiente e em seguida submetidas a diferentes temperaturas durante duas horas, constaram o desaparecimento dos picos de etringita no difratograma de raios X para pastas exposta a 100°C, picos estes presentes no DRX da pasta submetida a cura ambiente.

ALONSO e FERNANDEZ (2004) verificaram ainda que a exposição por duas horas em temperaturas de 450°C e 750°C ocorre o desaparecimento dos picos de silicato de cálcio hidratado ($Ca_{1,5} \cdot SiO_{3,5} \cdot xH_2O$) no difratograma de raios X, com consequente incremento da fase Brownmillerite ($Ca_4 \cdot Al_2 \cdot Fe_2 \cdot O_{10}$), constatando ainda uma redução considerável do pico de $Ca(OH)_2$ para a temperatura de 450°C e o desaparecimento desta fase para temperatura de 750°C com surgimento da fase CaO.

A temperatura tem grande influência na resistência à compressão e na porosidade da pasta de cimento endurecida. Quando a temperatura aumenta, o tamanho médio e a superfície específica interna do poro também aumentam (VELASCO, 2002). O crescimento do volume de poros ocorre devido a desidratação dos produtos hidratados do cimento, criando espaço adicional no poro.

O estudo dos efeitos de temperaturas acima de 100°C em concretos são realizados normalmente para avaliar o resultado de incêndios na integridade de estruturas (COSTA *et al*, 2002), ou então quando são utilizadas curas com vapor a alta pressão, denominadas de autoclavamento. Este tipo de cura é bastante aplicada na fabricação de blocos sílico-calcários, de concretos celulares leves, e de peças pré-moldadas de concreto com adição de sílica finamente moída (NEVILLE, 1997).

Outra área onde a avaliação da temperatura de hidratação do cimento é fundamental é na indústria de refratários, onde são empregados concretos refratários produzidos com cimentos de aluminatos de cálcio, normalmente com adição de sílica, cuja tecnologia empregada difere da utilizada para cimentos Portland comuns, sendo verificado mudanças na composição química do cimento, nos materiais empregados na

formulação do concreto, no teor de água adicionada, normalmente muito inferior aos concretos convencionais, além da formação de produtos hidratados diferentes dos verificados em concretos com cimento Portland.

Em cimentação de poços também torna-se crítico a influência da temperatura uma vez que os poços de petróleo apresentam características geotérmicas de aumento de temperatura com a profundidade dos mesmos, onde em determinadas regiões esta temperatura pode atingir temperaturas superiores a 180°C ao longo do perfil perfurado, são os chamados poços profundos com altas temperaturas e pressão (HPHT).

As temperaturas nos poços podem alcançar intensidades de 280-400°C quando métodos de recuperação térmica são empregados. Para evitar problemas estruturais no poço ou perda do isolamento hidráulico, a pasta de cimento colocada no poço deve ser capaz de suportar estas temperaturas. Os efeitos de temperaturas acima de 110°C em pastas de cimento são discutidas no item 4.4, que trata da retrogressão de pastas cimentícias.

3. Aditivos minerais

3.1. Introdução

O uso do termo aditivo mineral ao invés de adição mineral é utilizado por alguns autores como MEHTA e MONTEIRO (1994), LAWRENCE *et al* (2003) e SAEKI e MONTEIRO (2005), já NEVILLE (1997), TAYLOR (1990) e FIDJESTOL e LEWIS (2004) preferem utilizar o termo adição mineral, os dois termos são aceitos para designação de materiais em pó que são incorporados ao concreto ou argamassa com a finalidade de melhorar algumas de suas propriedades.

No entanto, neste trabalho adota-se o termo aditivo mineral, pois estes materiais são muitas vezes empregados como substitutos parciais do cimento e não só como adição, tendo a capacidade de mudar as propriedades dos materiais cimentícios no estado fluido e endurecido, assim como os aditivos químicos. Além disto, nas operações de cimentação de poços esta é a nomenclatura utilizada, ou seja, aditivos para cimentação.

Os aditivos minerais são geralmente materiais de origem mineral, compostos basicamente de minerais silicosos ou silico-aluminosos finamente moídos. Estes aditivos são adicionados aos materiais cimentícios em quantidades relativamente grandes, geralmente entre 10% a 100% em relação à massa do cimento Portland, com a função de alterar algumas características de concretos e argamassas.

Os aditivos minerais têm a finalidade de melhorar o comportamento dos materiais cimentícios, especialmente os concretos e argamassas no estado fluido, melhorando a consistência e coesão das misturas. No estado endurecido, melhoram a resistência à compressão e diminuem a permeabilidade através de reações químicas como as reações pozolânicas ou cimentícias, ou por efeitos físicos através do preenchimento de poros, conhecido como efeito *filler*.

Segundo MEHTA E MONTEIRO (1994) os aditivos minerais podem ser classificados em: aditivos com propriedades pozolânicas, como a cinza volante com baixo teor de cálcio e a microsílica; aditivos cimentantes, como a escória granulada de alto forno; e aditivos tanto cimentantes como pozolânicos, como a cinza volante com alto teor de cálcio.

A utilização de resíduos industriais e agroindustriais como aditivos minerais em materiais a base de cimento estão cada vez mais sendo analisados e difundidos em tecnologia de materiais devido às melhorias técnicas e econômicas que estes podem proporcionar, além de ser uma solução satisfatória para preocupações de controle ambiental e armazenagem destes resíduos, pois as pastas cimentícias promovem, através de ligação química, um abrigo seguro para muitos dos elementos tóxicos presentes nos resíduos industriais e agroindustriais (SWAMY e BARBOSA, 1998; GANESAN *et al*, 2007).

Os aditivos minerais em compósitos cimentícios promovem melhorias no desempenho das pastas fluidas quanto à diminuição da exsudação e diminuição do calor de hidratação, o que resulta numa diminuição da fissuração por retração, além de melhorar as propriedades de durabilidade quanto ao ataque por sulfatos e penetração de íons cloretos, devido ao refinamento da rede porosa das pastas de cimento, proporcionada pelo preenchimento do espaço entre as partículas de cimento pelo aditivo mineral, este fenômeno é comumente denominado de efeito *filler*, como ilustra a figura 3.1 (AITCIN, 2000).

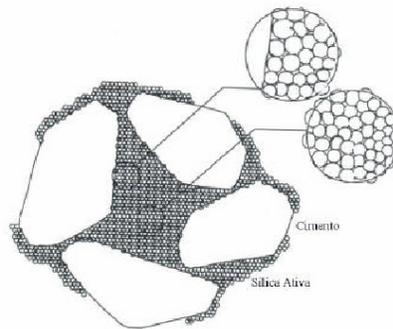


Figura 3.1. Efeito *filler* dos aditivos minerais (AITCIN, 2000).

3.2. Principais aditivos minerais

Os principais aditivos minerais utilizados em materiais cimentícios são os materiais pozolânicos naturais e os materiais de subprodutos como microssilica, as cinzas volantes (*fly ash*), a escória granulada de alto forno e a cinza da casca de arroz.

A microssilica é um subproduto da fabricação de silício metálico ou de ligas de ferro-silício a partir do quartzo de elevada pureza e carvão em fornos elétricos de eletrodos de arco submerso. O óxido de silício (SiO) se desprende na forma de gás e se

oxida condensando-se na forma de partículas esféricas extremamente pequenas de sílica amorfa (SiO_2), como mostra a figura 3.2, cujo diâmetro médio é da ordem de $0,1 \mu\text{m}$ e área específica de 20 a $25 \text{ m}^2/\text{kg}$.

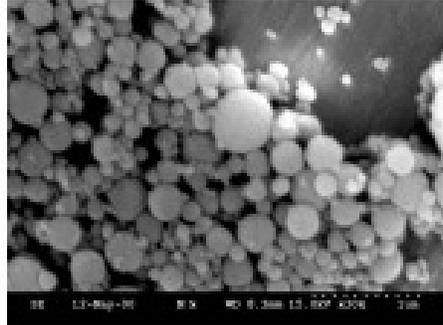


Figura 3.2. Micrografia eletrônica de varredura de sílica ativa (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

As cinzas volantes (fly ash) são obtidas pela combustão do carvão em usinas termoelétricas, a classificação americana para as cinzas volantes é estabelecida pela ASTM C 618-94a, e se baseia no tipo de carvão da qual se origina. A cinza mais comum, a da classe F, proveniente do carvão betuminoso, sendo predominantemente silicosas. A cinza classe C é proveniente do carvão sub-betuminoso e do lignito resultando em cinzas com alto teor de CaO (NEVILLE, 1997; MEHTA e MONTEIRO, 1994; SWAMY e BARBOSA, 1998). Os tamanhos das partículas de cinza volante variam de $< 1 \mu\text{m}$ até $100 \mu\text{m}$ de diâmetro, a figura 3.3 apresenta a micrografia de uma cinza volante classe F.

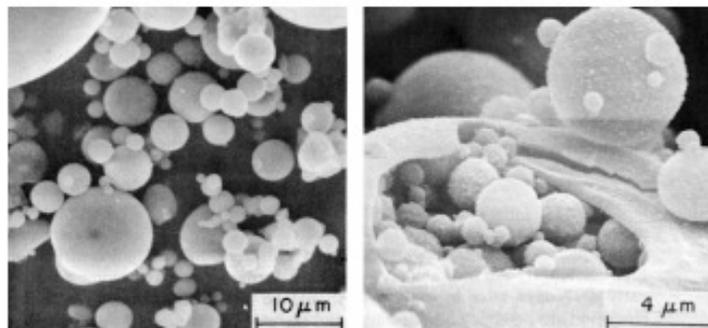


Figura 3.3. Micrografia eletrônica de varredura de cinza volante classe F (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A escória granulada de alto forno é o resíduo não metálico proveniente da produção do ferro-gusa, quando a escória é resfriada, os componentes minerais normalmente presentes são a melilitas cristalinas (soluções sólidas $C_2AS-C_2MS_2$) que não reagem com a água em temperatura ambiente, e quando moído em partículas muito finas torna-se cimentante e pozolânico. O produto de escória resfriado pela água é denominado de escória granulada por ter dimensões de areia, e a escória resfriada rapidamente ao ar com quantidade limitada de água fica em forma de pelotas e é denominada de escória paletizada (MEHTA e MONTEIRO, 2008; DAL MOLIN 2005).

A cinza da casca de arroz é obtida a partir da queima da casca do arroz gerada durante o beneficiamento do arroz colhido. A cinza formada durante a queima por combustão não controlada pode gerar grandes proporções de minerais de sílica não reativos como a tridimita e a cristobalita que devem ser moídos a tamanhos de partículas muito finas (MEHTA e MONTEIRO, 1994; PRUDÊNCIO JR *et al*, 2000).

3.3. Pozolanas

As pozolanas são constituídas basicamente de sílica (SiO_2) na forma não cristalina, com algum teor de alumina (Al_2O_3) e de óxido de ferro (Fe_2O_3), as pozolanas podem ser classificadas em pozolanas naturais, como os materiais de origem vulcânica, e os materiais que tenham sido processados com o propósito de produzir uma pozolana ou em subprodutos com propriedades pozolânicas, como os resíduos industriais ou resíduos agrícolas, requerendo ou não um processamento qualquer como secagem e moagem.

Segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992) materiais pozolânicos são materiais silicosos ou silicoaluminosos, que possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante, mas quando finamente dividido e na presença de água reagem com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes. A NBR 12653 (ABNT, 1992) define as pozolanas naturais como materiais de origem vulcânica ou de origem sedimentar com teor de óxido de silício (SiO_2) maior que 65%, e as pozolanas artificiais como materiais resultantes de processos industriais ou provenientes de tratamento térmico, com atividade pozolânica, sendo esta atividade determinada pelo índice de atividade pozolânica com o cimento determinada de acordo

com a NBR 5752 (ABNT, 1992), ou pelo atividade pozolânica com a cal, de acordo com a NBR 5753 (ABNT, 1992).

Os materiais pozolânicos são classificados pela NBR 12653 (ABNT, 1992) nas classes N, C e E, de acordo com as exigências químicas e físicas apresentadas nas tabelas 3.1 e 3.2. Os materiais vulcânicos, “cherts” silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas são classificadas na classe N, as cinzas volantes produzidas pela queima do carvão vegetal estão na classe C e os outros materiais pozolânicos cujos requisitos diferem das anteriores são englobados na classe E.

Tabela 3.1. Exigências químicas para as pozolanas segundo a NBR 12653(ABNT, 1992).

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % mínima	70	70	50
SO ₃ , % máxima	4,0	5,0	5,0
Teor de umidade, % máxima	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, % máxima	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis em Na ₂ , % máxima	1,5	1,5	1,5

Tabela 3.2. Exigências físicas para as pozolanas segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992).

Propriedades	Classes de material pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira 45 µm, % máx.	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
- com o cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % mín.	75	75	75
- com a cal aos 7 dias, em relação ao controle, em MPa	6,0	6,0	6,0
- água requerida, % máx.	115	110	110

Os materiais pozolânicos reagem com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) resultando na formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). O silicato de cálcio

hidratado constitui de 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento Portland bem hidratada, sendo principal responsável pelas propriedades mecânicas da pasta. O silicato de cálcio (C-S-H) não é um composto bem definido, a relação Ca/Si varia entre 0,7 e 2,3, variando com o teor de água quimicamente combinada, temperatura, e idade de hidratação, podendo assumir diversas composições estequiométricas, conforme discutido no item 2.

A reação pozolânica tem grande importância nas propriedades físicas e mecânicas das pastas cimentícias, pois é uma reação lenta que afeta o processo de liberação de calor e de desenvolvimento da resistência nas primeiras idades, contribui para a durabilidade da pasta endurecida de cimento frente a ataques ácidos devido à ação química (reação pozolânica) e a ação física das pozolanas no preenchimento dos espaços e obstrução dos poros capilares grandes, proporcionando um refinamento do diâmetro dos poros, melhorando assim a resistência e diminuindo a permeabilidade do sistema.

Para MALHOTRA e DAVE (1999) as propriedades hidráulicas e de resistência dos materiais cimentícios com adição de pozolanas a poucas idades são irrelevantes, frente à resistência final alcançada a longas idades, pois estes são os critérios de comportamento mecânico para as estruturas de concreto e argamassas. No entanto, cuidados especiais devem ser tomados para garantir as resistências iniciais requeridas para as pastas de cimentação de poços, uma vez que são solicitadas resistências mínimas a 8 e 24 horas para permitir a continuidade da perfuração após a cimentação.

Diversos materiais têm sido estudados para serem utilizados como pozolanas, entre eles destacam-se as pozolanas altamente reativas, como a microsilica, a metacaulinita e a cinza da casca do arroz, além da escória de alto forno e das cinzas volantes e, recentemente, os resíduos da queima do bagaço da cana-de-açúcar da indústria sucroalcooleira.

3.4. Cinza de biomassa da cana-de-açúcar

O setor sucroalcooleiro do Brasil é uma das atividades econômicas mais antigas, estando ligado aos principais eventos históricos do país, as primeiras plantações de cana-de-açúcar no Brasil surgiram na capitania de Pernambuco de Duarte Coelho, onde foi criado o primeiro centro açucareiro do País. Depois, o plantio se estendeu para as

capitanias da Bahia de Todos os Santos, São Tomé (Rio de Janeiro) e São Vicente (São Paulo).

Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial, seguido por Índia, Tailândia e Austrália. As principais regiões de cultivo são Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste, permitindo duas safras por ano. Portanto, durante todo o ano o Brasil produz açúcar e etanol para os mercados interno e externo (ÚNICA, 2004).

Recentemente, os resíduos de biomassa da cana-de-açúcar da indústria sucroalcooleira têm despertado interesse devido a sua disponibilidade crescente, visto a expansão da demanda por combustíveis menos poluentes e energias renováveis como as geradas pela biomassa. A safra brasileira de cana-de-açúcar em 2006/2007 foi de 428 milhões de toneladas (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2007).

Segundo dados do relatório da FIESP/CIESP (2001) cada tonelada de cana produzida resulta em aproximadamente 6,2 kg de cinza residual, totalizando 2,37 milhões de toneladas de cinza de bagaço geradas na safra de 2007, o que equivale a 5,4% do consumo interno de cimento brasileiro, que foi de 43,8 milhões de toneladas de cimento dos diferentes tipos, segundo o sindicato nacional da indústria de cimento. O resíduo de biomassa não tem nenhuma utilidade para indústria sucroalcooleira, no entanto pode ser uma fonte suplementar de aditivo mineral para a produção de materiais cimentícios.

A cinza de biomassa da cana-de-açúcar apresenta grande quantidade de dióxido de silício na sua composição em termos de óxidos, como foi verificado por HERNÁNDEZ *et al.* (1998), por MASSAZZA (2004) e CORDEIRO (2006), os resultados encontrados por estes pesquisadores são reproduzidos na tabela 3.3. Nestes trabalhos as cinzas apresentam praticamente o mesmo teor de dióxido de silício, e também baixa perda ao fogo, o que sugere combustão completa da cinza, proveniente de uma alta temperatura de queima e/ou alto tempo de exposição.

Tabela 3.3. Composição de cinzas de biomassa da cana-de-açúcar determinadas por HERNÁNDEZ (1998), por MASSAZZA (2004) e CORDEIRO (2006)

Composição	HERNÁNDEZ (1998)	MASSAZZA (2004)	CORDEIRO (2006)
SiO ₂	72,74	75,0	78,34
Al ₂ O ₃	5,26	6,7	8,55

Fe ₂ O ₃	3,92	6,3	3,61
TiO ₂	0,32	-	0,50
CaO	7,99	2,8	2,15
MgO	2,78	1,1	1,65
SO ₃	0,13	-	-
K ₂ O	3,47	2,4	3,46
Na ₂ O	0,84	1,1	0,12
P ₂ O ₅	1,59	4,0	1,07
PF	0,77	0,9	0,42

A cinza analisada por CORDEIRO (2006) teve temperatura de combustão entre 600°C e 800°C, não sendo informado o tempo de exposição ao fogo, no entanto, foram apresentadas imagens de cinzas com diferentes colorações, o que indica temperaturas de queima variadas ao longo da produção, sendo a análise de fluorescência realizada para a cinza com menor perda ao fogo e conseqüentemente mais clara. Os trabalhos de HERNÁNDEZ *et al.* (1998) e MASSAZZA (2004) não mencionam tempo nem temperatura de queima das cinzas analisadas.

O teor de dióxido de silício presente nas cinzas de biomassa da cana-de-açúcar depende do pH e do teor de silício do solo, sendo muitas vezes necessário a adubação dos solos com fontes suplementares de silício para melhorar o crescimento e produtividade de gramíneas como a cana-de-açúcar (OLIVEIRA *et al.*, 2007; KORNDORFER *et al.*, 2000).

O silício é absorvido pela planta na forma de ácido de monossilício (H₄SiO₄) juntamente com a água e se acumula nas áreas de máxima transpiração, depositando-se na parede externa das células, após a transpiração da planta, na forma de sílica gel (BARBOSA FILHO e PRABHU, 2002).

O efeito das cinzas de bagaço e da palha da cana de açúcar como aditivos minerais ainda estão em estudo, e precisam de comprovação dos seus mecanismos de atuação no comportamento de materiais cimentícios. No entanto MARTINERA HERNÁNDEZ *et al.* (1998) constataram que as cinzas da palha e do bagaço da cana de açúcar oriundas de Cuba apresentam atividade pozolânica, pois verificaram por DRX o aparecimento da fase C-S-H em pastas de cal, cinza e água após 7 dias de cura.

CORDEIRO *et al.* (2003; 2004) analisaram as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar produzidas no Rio de Janeiro submetidas a um extenso programa de moagem em

moinhos vibratórios e moinhos de bolas rotativo, e comprovaram que as cinzas moídas por tempo superior a 15 minutos em moinhos vibratórios podem ser classificadas como pozolânicas de acordo com a Norma Brasileira NBR 5752 (ABNT, 1992) que prescreve a atividade pozolânica com o cimento.

O comportamento de concretos com a adição de cinza do bagaço da cana foi estudado por GANESAN *et al* (2007) que constatou que adições de até 20% de cinza promovem um aumento na resistência à compressão, e uma redução na permeabilidade e na penetração de íons cloretos.

3.5. Efeito dos aditivos minerais no comportamento dos materiais cimentícios

A utilização de aditivos minerais pode proporcionar melhorias nos materiais cimentícios através de efeitos físicos associado ao tamanho reduzido das partículas ou por efeitos químicos associado a atividade pozolânica ou pela ação conjunta dos dois efeitos.

O uso de aditivos minerais em partículas mais finas que o cimento normalmente melhora o comportamento no estado fluido dos materiais cimentícios no aspecto de coesão das misturas, minimizando efeitos de exsudação e segregação, pois estes aditivos agem restringindo os movimentos relativos dos grãos e retém a água.

A quantidade de água incorporada as misturas de concretos contendo aditivos minerais depende da forma, textura, superfície específica e quantidade destes aditivos utilizados em substituição ao cimento (DA SILVA, 2007). Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994) a adição de cinzas volantes e escórias de pequeno tamanho e estrutura vítrea é capaz de reduzir a quantidade de água requerida para uma dada consistência de concreto, no entanto aditivos com alta área específica como a sílica ativa e cinza da casca do arroz tendem a aumentar a demanda por água para uma dada consistência.

Os aditivos minerais permitem reduzir o calor de hidratação do cimento em proporção quase direta à quantidade de cimento Portland substituído, em estudos realizados por POON *et al* (2000) esta redução foi um pouco inferior, no entanto ainda significativa, pois ao analisar pastas de cimento com substituição do cimento Portland por 25% e 45% de cinza volante a redução no calor de hidratação foi de 16 e 36%

respectivamente. Estas reduções no calor de hidratação associada a maior capacidade dos compósitos cimentícios em reter água, evitando a exsudação, proporcionam uma menor microfissuração de origem térmica evitando assim diminuição na resistência mecânica.

A incorporação de aditivos minerais com finura elevada podem melhorar o comportamento mecânico e de durabilidade de produtos cimentícios devido a efeitos físicos como o efeito *microfiller* que aumenta a densidade da mistura pelo preenchimento dos vazios pelas minúsculas partículas dos aditivos minerais, como ilustra a figura 3.4, o que proporciona um aumento no empacotamento das partículas (FORMAGINI, 2005).

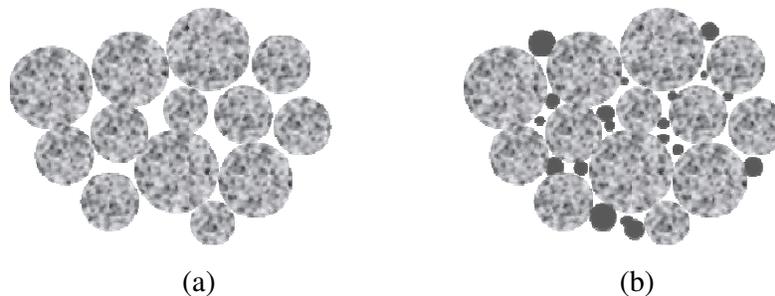


Figura 3.4. Figura esquemática do empacotamento de misturas: (a) apenas cimento Portland; (b) cimento Portland com aditivo mineral de maior finura

Outro efeito físico proporcionado pelos aditivos minerais é o de refinamento da estrutura de poros e dos produtos de hidratação do cimento, causados pelas pequenas partículas do aditivo que podem agir como pontos de nucleação para produção dos produtos hidratados. Dessa forma o crescimento dos cristais dos produtos hidratados ocorrerá não somente a partir da superfície dos grão de cimento, mas também nos poros ocupados pelos aditivos e pela água.

A incorporação de aditivos minerais restringe os espaços nos quais os produtos de hidratação podem crescer, gerando assim um maior número de pequenos cristais ao invés de poucos cristais de grande tamanho (DAL MOLIN, 2005).

GOLDMAN e BENTUR (1994) avaliaram as propriedades de sistemas cimentícios com sílica ativa amorfa e *filler* não reativo com granulometrias semelhantes e verificaram que o efeito físico proporcionado pelas partículas extremamente finas dos aditivos pode ser mais significativo que à ação pozolânica.

Estudos realizados por LAWRENCE *et al* (2003) em argamassas com adições minerais inertes (pó de quartzo) em teores de até 75% mostram que o grau de hidratação é sempre maior para argamassas contendo adições minerais inertes que para a argamassa de referência (sem adição), dois efeitos principais são responsáveis para que isto ocorra o de diluição das partículas de cimento e o efeito de nucleação.

Verifica-se que não há consenso quanto aos mecanismos de atuação da cinza de biomassa da cana, se este se dar por efeito químico, através de reação pozolânica ou por efeito físico de preenchimento de poros através do efeito *filler*, no entanto o mais provável é que ocorram os dois efeitos de forma simultânea nos materiais cimentícios como discutido acima, sendo fundamental na forma de atuação da cinza, a sua finura, o teor de incorporação, a sua forma e textura, e o teor de sílica.

4. Cimentação de poços petrolíferos

4.1. Cimentação de poços

A perfuração de poços de petróleo e gás é realizada através de sondas de perfuração. A perfuração de poços consiste em abrir espaço através do solo e das rochas com o auxílio de brocas e colunas de perfuração, com o intuito de atingir uma determinada profundidade, onde existe a presença de hidrocarbonetos.

Os poços são perfurados em fases, cujo número depende das características das zonas a serem perfuradas e a profundidade total a ser atingida. O comprimento das colunas de revestimento e o número de fases são determinados em função das pressões de poros da formação e de suas pressões de fratura (NELSON, 1990). A perfuração é normalmente realizada, de tal forma, que durante esse processo a pressão exercida pelo fluido de perfuração seja superior à pressão de poros e inferior à pressão de fratura da formação.

Após atingir a profundidade estabelecida para uma determinada fase do poço é necessário revesti-lo com uma coluna de revestimento, constituída por tubos de aço especial. Em seguida é necessário realizar a operação de cimentação, que consiste em cimentar o espaço anular entre o poço perfurado (formação) e a coluna de revestimento, como ilustra a figura 4.1.

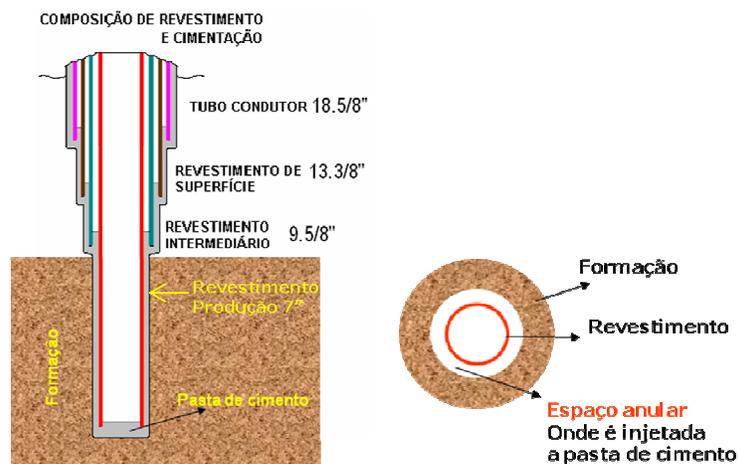


Figura 4.1. Esquema de revestimentos e cimentação de poços (adaptado de SOUZA 2006).

A operação de cimentação primária tem início após a descida do revestimento, onde é injetada pasta de cimento sob pressão no espaço anular entre as paredes do poço (formação) e a tubulação de revestimento. A cimentação é realizada através do bombeio da pasta de cimento através da coluna de revestimento para dentro do espaço anular, como mostra de forma esquemática a figura 4.2, seguindo a seguinte seqüência:

- a) perfuração das camadas rochosas.
- b) manobra para retirada da coluna de perfuração.
- c) colocação do revestimento, montagem das linhas de cimentação, circulação para condicionamento do poço e deslocamento do colchão de lavagem.
- d) deslocamento da pasta cimentícia.
- e) aspecto final do poço cimentado.
- f) aspecto final do poço cimentado com resistência suficiente para suportar a coluna de perfuração para continuação das operações de perfuração.

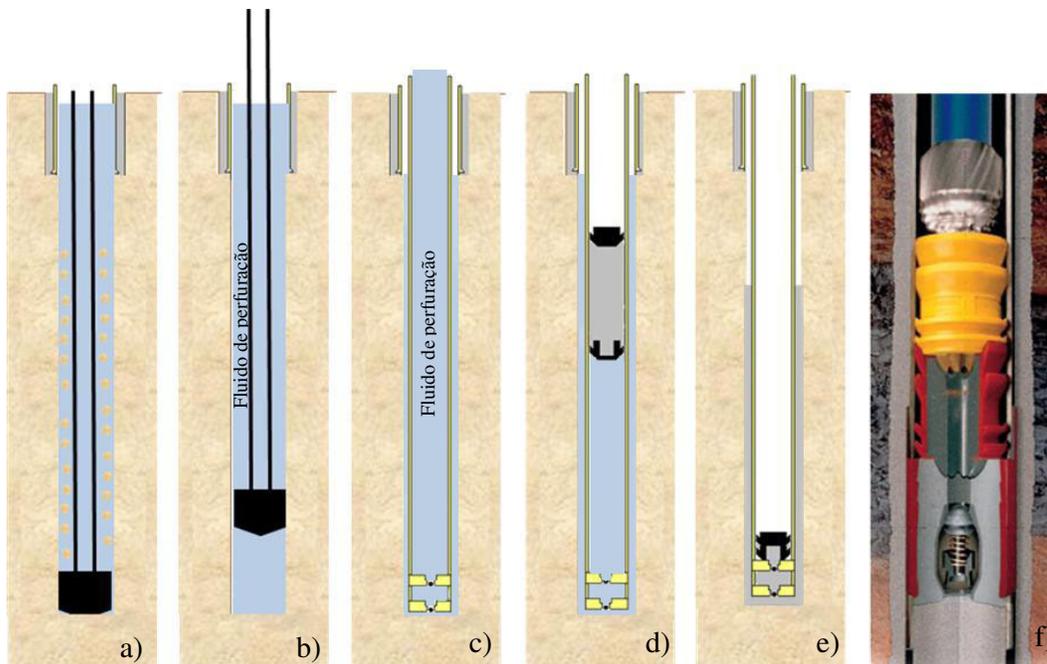


Figura 4.2. Etapas da cimentação de poços (adaptado de SOUZA, 2006).

As principais funções da pasta de cimento aderida à formação e à coluna de revestimento são:

-
- Promover a vedação hidráulica entre os diversos intervalos permeáveis;
 - Fornecer estabilidade mecânica ao poço;
 - Suportar o peso do revestimento e protegê-lo contra a corrosão;

4.2. Cimentos para poços petrolíferos

Os cimentos para poços de petróleo são classificados pelo American Petroleum Institute (API, 2000), em oito classes diferentes, designadas de A a H, em função das condições de resistência aos sulfatos, profundidade de aplicação e temperatura dos poços.

Classes de cimentos para poços:

- Classe A: para uso em poços de até 1.830 m, quando não são requeridas propriedades especiais. Corresponde ao cimento Portland comum;
 - Classe B: para poços de até 1.830 m, quando é requerida moderada a alta resistência aos sulfatos;
 - Classe C: também para poços de até 1.830 m, quando é requerida alta resistência inicial. Apresenta alta resistência aos sulfatos;
 - Classe D: para uso em poços de 1.830 m até 3.050 m, sob condições de temperaturas moderadamente elevadas e altas pressões. Apresenta alta resistência aos sulfatos;
 - Classe E: para profundidades entre 1.830 m e 4.270 m, sob condições de pressão e temperatura elevadas. Apresenta alta resistência aos sulfatos;
 - Classe F: para profundidades entre 3.050 m a 4.880 m, sob condições extremamente altas de pressão e temperatura. Apresenta alta resistência aos sulfatos;
 - Classes G e H: para utilização sem aditivos até profundidades de 2.440 m. Têm composição compatível com aditivos aceleradores ou retardadores de pega, podendo ser usados praticamente em todas as condições previstas para os cimentos das classes A até E.
 - Classe J: para uso como produzido, em profundidades de 3.660 m até 4.880 m, sob condições de pressão e temperatura extremamente elevadas.
-

A tabela 4.1 apresenta as exigências químicas do American Petroleum Institute (API, 2000) de cimentos Portland para cimentação de poços.

Tabela 4.1. Exigências químicas para os cimentos (API, 2000).

<i>CLASSES</i>	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D.E e F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
Tipo ordinário						
MgO, máximo %	6,00		6,00			
Sulfato, máximo %	3,50		4,50			
Perda por ignição, máximo %	3,00		3,00			
Resíduos insolúveis, máximo %	0,75		0,75			
C ₃ A, máximo %			15,0			
Moderada resistência ao sulfato						
MgO, máximo %		6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sulfato, máximo %		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Perda por ignição, máximo %		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resíduos insolúveis, máximo %		0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
C ₃ S, máximo %					58	58
C ₃ S, mínimo %					48	48
C ₃ A, máximo %		8	8	8	8	8
Alcalinidade total expressa como Na ₂ O,					0,75	0,75
Alta resistência ao sulfato						
MgO, máximo %		6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sulfato, máximo %		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Perda por ignição, máximo %		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resíduos insolúveis, máximo %		0,75	-	0,75	0,75	0,75
C ₃ S, máximo %					65	65
C ₃ S, mínimo %					48	48
C ₃ A, máximo %		3	3	3	3	3
C ₄ AF + C ₃ S, máximo %		24	24	24	24	24
Alcalinidade total expressa como Na ₂ O,					0,75	0,75

As pastas de cimento para uso em poços de petróleo devem ser previamente testadas conforme procedimentos padronizados, que simulam o comportamento da pasta em função das condições previstas para a sua utilização, tais como a pressão, a temperatura, o tempo previsto de operação e o regime de fluxo durante o deslocamento. Os principais testes realizados em um laboratório de cimentos para poços são: teor de água livre, resistência à compressão, perda de água, reologia (gel inicial e final, viscosidade plástica, limite de escoamento e consistência), densidade e tempo de espessamento, a tabela 4.2 apresenta os requisitos físicos para as pastas de acordo com a NBR 9831 (ABNT, 2006).

Tabela 4.2. Requisitos físicos para pastas com 44% de água em relação a massa do cimento (NBR 9831, 2006)

Requisitos físicos		Valores	
Água livre, máx.		3,5 ml	
Resistência à compressão			
- Condições de cura			
Tempo (h)	Temperatura (°C)	Pressão	
8	38	atmosférica	Min. 2,1 MPa (300 psi)
8	60	atmosférica	Min. 10,3 MPa (1500 psi)
Tempo de espessamento		Limite inferior: 90 min Limite superior: 120 min	
Consistência máxima no período de 15 min a 30 min de ensaio		30 U _c	
Propriedades reológicas		27°C (80°F)	52°C (125°F)
- gel inicial (Gi) a 3 rpm, após parada de 10 s		12 Pa (25 psi)	12 Pa (25 psi)
- gel final (GF) a 3 rpm, após parada de 10 min		16,8 Pa (35 psi)	16,8 Pa (35 psi)
- consistência após 1 min a 3 rpm		9,6 Pa (20 psi)	9,6 Pa (20 psi)
- consistência após 5 min a 3 rpm		9,6 Pa (20 psi)	9,6 Pa (20 psi)
- viscosidade plástica (VP)		0,055 Pa.s (55 psi.s)	0,055 Pa.s (55 psi.s)
- limite de escoamento (LE)		14,4 Pa a 33,5 Pa (30 a 70 psi)	14,4 Pa a 38,3 Pa (30 a 80 psi)

4.3. Aditivos

As pastas para cimentação de poços geralmente têm em sua composição um ou mais aditivos, com funções diversas. Segundo THOMAS (2004) os principais aditivos para cimentação são:

- Aceleradores de pega - visam diminuir o tempo de espessamento e aumentar a resistência à compressão inicial da pasta. O mais comum é o cloreto de cálcio (CaCl₂), em proporção de 0,5% a 2%. O sal comum (NaCl) também é acelerador a baixas concentrações (até 6%);
- Retardadores de pega - servem para retardar o início da pega da pasta, mantendo sua fluidez quando a temperatura e a pressão são muito altas para o uso do

cimento sem aditivos. São fabricados à base de lignossulfonatos e seus derivados, ácidos orgânicos, derivados de celulose e derivados de glicose;

- Estendedores - utilizados para aumentar o rendimento da pasta ou reduzir a sua densidade. A adição de argilas (bentonita, atapulgita, etc.) faz aumentar o rendimento pela absorção de água, mantendo a pasta mais homogênea e diminuindo a separação da água. O silicato de sódio também reduz a separação da água, sendo mais utilizado do que as argilas, normalmente pré-misturado ao cimento. A adição de agregados de baixa densidade (pozolana, perlita, gilsonita) reduz a densidade da pasta. Em casos especiais pode-se usar nitrogênio ou microesferas cerâmicas para criar pastas excepcionalmente leves;
- Redutores de fricção (ou dispersantes) - atuam nas cargas elétricas superficiais das partículas da pasta de cimento, alterando suas propriedades reológicas. Por reduzirem a viscosidade aparente das pastas, possibilitam o bombeio com maior vazão e menor perda de carga. Os redutores de fricção funcionam como os *superplastificantes* para os concretos, ou seja, aumentam a bombeabilidade dos concretos, no caso específico das pastas;
- Controladores de filtrado - atuam reduzindo a permeabilidade do reboco de cimento, formado em frente às zonas permeáveis, e/ou aumentando a viscosidade do filtrado. As pastas de cimento devem apresentar baixa perda de filtrado, de modo a evitar a perda de água da pasta para a formação.

As pastas cimentícias são usadas para a selagem de poços de óleo e de gás a fim de completar as zonas abertas ao perfurar o poço, impedindo a contaminação por fluidos de uma zona para outra (VLACHOU e PIAU, 2000), protegendo o revestimento de pressões externas e a tubulação da deterioração por ataque de água e gases corrosivos. Portanto, as pastas endurecidas devem apresentar resistência mecânica, resistência à penetração de fluidos e estabilidade dimensional, durante toda a vida útil do poço.

Para garantir que as pastas endurecidas desempenhem adequadamente suas funções, preenchendo completamente o espaço anular e adquirindo resistência adequada, estas pastas devem apresentar comportamento reológico adequado quando estiverem no estado fluido, sob condições de temperatura e pressão elevadas.

A reologia das pastas é avaliada em laboratório de acordo com sua viscosidade plástica e limite de escoamento, além da caracterização quanto à densidade, tempo de espessamento, tempo de pega, perda de filtrado e água livre. Os principais parâmetros

para a realização dos testes de laboratório são a pressão, a temperatura, o tempo previsto de operação e o regime de fluxo, durante o deslocamento, além do tipo do cimento e dos aditivos disponíveis.

As pastas para cimentação de poços petrolíferos devem manter suas características de desempenho estrutural, durante toda a vida útil do poço, para isso a principal característica mecânica prevista para estas pastas é a resistência à compressão, cujo valor requerido é relativamente baixo, podendo ser perfeitamente atendida apenas com a matriz de cimento com a adição de alguns dos aditivos citados anteriormente para garantir a bombeabilidade, reologia e filtrado da pasta, aditivos estes sempre presentes em sistemas de pastas para cimentação.

No entanto, para PHILIPPACOPOULOS e BERNDT (2002) o critério de resistência à compressão pode ser limitado para garantir a integridade do poço, sendo necessário avaliar outras propriedades, como por exemplo, a resistência à tração e ao impacto. Além destas propriedades deve-se garantir também a tenacidade, a baixa permeabilidade, e a durabilidade das pastas, frente a ataques ácidos e altas temperaturas.

BERNDT e PHILIPPACOPOULOS (2002) utilizaram fibras de aço com comprimento de 13 mm e fração volumétrica de 1% além de microfibras de carbono com fração volumétrica 5%, para reforçar as pastas cimentícias classe G com adição de 40% de sílica ativa, obtendo incrementos de resistência à tração na flexão de 46,7% e 23,5%, respectivamente, segundo os autores estas misturas foram caracterizadas do ponto de vista reológico e apresentaram viscosidade adequada para aplicação em poços de petróleo.

A grande maioria dos poços de petróleo tem características geotérmicas, as quais agravam os problemas relacionados à fissuração da pasta, colocada no anular. Outro fato que pode ocasionar fissuração e conseqüente diminuição da tenacidade das pastas são os métodos de recuperação térmica de poços antigos, que visam a reduzir a viscosidade do óleo, através da injeção de fluidos aquecidos ou a partir da combustão do óleo do próprio reservatório, chamada de combustão *in situ* (THOMAS, 2004).

MARTINELLI *et al* (2003) avaliaram a utilização de biopolímeros nas pastas cimentícias para minimizar os problemas relacionados à baixa resistência à tração e tenacidade das pastas, verificando que a adição destes polímeros resultam em incrementos dessas propriedades, com ponto ótimo de reforço em torno de 4% de biopolímero em massa com relação à matriz.

A durabilidade das pastas de cimento dentro dos poços é de suma importância e depende principalmente, dos parâmetros da composição e microestrutura do cimento, tais como a distribuição dos tamanhos dos poros (SAOUT *et al.* 2005). A microestrutura da pasta depende da cinética das reações de hidratação do cimento, podendo ser afetada pela inclusão de aditivos minerais e pela temperatura durante a hidratação.

4.4. Retrogressão em pastas cimentícias

A extração de petróleo não é capaz de remover todo o óleo presente no interior das rochas reservatórios devido a fatores relacionados com a porosidade e permeabilidade das rochas e fatores relacionados com a viscosidade do petróleo, portanto muitas vezes é necessária a utilização de tecnologias que permitam extrair o petróleo residual dos poços, aumentando a rentabilidade dos campos petrolíferos.

Uma das tecnologias empregadas para aumentar a recuperação de petróleo em campos produtores de óleos pesados (viscoso) são os métodos de recuperação térmica, como é o caso da injeção de água e de gás aquecidos, denominadas de métodos convencionais de recuperação, cuja finalidade é injetar um fluido aquecido e sob pressão em um reservatório com a finalidade de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha (THOMAS, 2004).

A idéia de utilizar o calor para melhorar a produtividade dos poços e aumentar o fator de recuperação do reservatório é quase tão antiga quanto à indústria do petróleo. Esta técnica tem como objetivos aquecer o reservatório, reduzindo a viscosidade do óleo, limpar e remover possíveis depósitos de parafinas e asfaltenos e facilitar o escoamento. Atualmente, o método de injeção de vapor é mais indicado para campos de óleos pesados que possuam as seguintes características: baixo grau API (inferior a 20), viscosidade alta (superior a 500 cp) e reservatórios com profundidades menores que 1300 m (DE SOUZA *et al.* 2004).

O pensamento atual da indústria de petróleo é iniciar a injeção de fluidos no reservatório junto com a produção do campo. Na Petrobrás, por exemplo, quase todos os novos projetos já trazem um projeto de recuperação secundária. As raras exceções são os casos em que as características do óleo ou o ponto de pressão de saturação permitem aguardar a queda na pressão para dar início aos projetos de injeção (Petro e Química, 2006).

A injeção de vapor em poços de óleo pesado vem sendo utilizada pela Petrobras para melhorar a sua recuperação. Entretanto, tem-se observado a perda do isolamento hidráulico entre as camadas do reservatório, o que aumenta os custos de produção. Tradicionalmente, a perda do isolamento hidráulico da bainha de cimento é atribuída tanto a problemas de má cimentação quanto à retrogressão das propriedades mecânicas do cimento agravada pelas altas temperaturas (COELHO *et al.* 2002).

GOODWIN e CROOK (1992) citados por COELHO *et al.* (2002) apresentaram um trabalho que analisa o comportamento do cimento em um anular composto por dois tubos concêntricos submetido a alta pressão interna, este trabalho demonstra que a pasta de cimento convencional não é capaz de suportar a pressão interna transmitida pelo revestimento.

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o principal produto de hidratação do cimento, sendo o principal responsável pela resistência das pastas cimentícias, além de ter boa estabilidade a temperaturas de até 110°C (230°F), no entanto para temperaturas acima destas o C-S-H sofre metamorfismo convertendo-se na fase α -C₂SH, mais cristalino e mais denso que o C-S-H convencional, sendo esta retração deletéria para a integridade da cimentação (NELSON, 1990).

A figura 4.3 extraída de NELSON (1990) ilustra o fenômeno de retrogressão das pastas de cimento, ou seja, diminuição da resistência à compressão e aumento da permeabilidade verificado para sistemas de pastas submetidas a temperatura de 230°C durante um mês, para pastas de cimento classe G, linhas 1 e 2 da figura, classe H, linha 3, e pasta cimentícia de baixa densidade, linha 4.

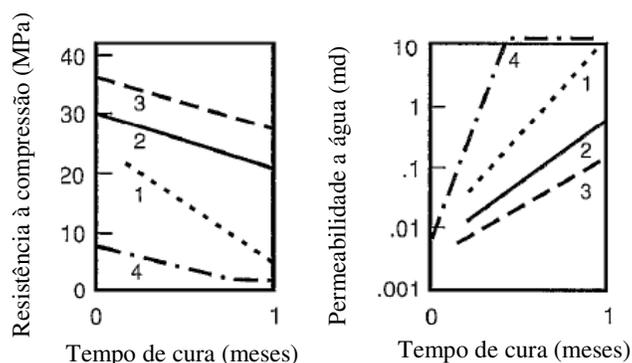


Figura 4.3. Resistência à compressão e permeabilidade de sistemas de pastas de cimento Portland submetidas a 230°C (adaptado de NELSON, 1990).

Segundo NELSON (1990) as resistências à compressão apresentadas por alguns sistemas de pastas seriam suficientes para suportar os esforços gerados nos poços. O problema real é a alta permeabilidade das pastas, pois é necessário que os sistemas de pastas apresentem permeabilidades inferiores a 0,1 milidarcy para evitar a comunicação entre as zonas perfuradas.

LUKE (2004) afirma que as condições de formação e estabilidade dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas de cimento para poços de petróleo, em altas temperaturas e pressão, são altamente relevantes na resistência e durabilidade das pastas. A presença de grande quantidade de portlandita (Ca(OH)_2) e de silicato de cálcio hidratado ricos em cálcio em pastas hidratadas são consideradas deletérias, pois resultam em uma permeabilidade elevada e uma baixa resistência à compressão.

A incorporação de materiais a base de sílica (SiO_2) em pastas cimentícias produz fases cristalinas ricas em sílica. Na teoria, o uso de materiais pozolânicos à base de sílica, reduz a relação cálcio/sílica a aproximadamente 1,5 ou menos o que diminuiria a formação das fases ricas em cálcio, aumentando assim a resistência (LUKE, 2004).

Segundo EILERS e NELSON (1979) a adição de 35 a 40% sílica com dimensões superiores a $44\mu\text{m}$ não são capazes de evitar a retrogressão da pasta de cimento em temperaturas acima de 232°C (450°F), já sílica com dimensões inferiores a $44\mu\text{m}$ são eficientes para evitar esta deterioração, estando esta fato relacionado com uma maior densificação da pasta e a formação de fases do tipo xenotlita e kichoalite.

MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Planejamento dos experimentos

O planejamento do trabalho foi realizado de forma a avaliar a influência da cinza de biomassa da cana-de-açúcar nas propriedades de pastas cimentícias para cimentação de poços submetidos a altas temperaturas e pressões, para tanto foram preparadas pastas com a adição da cinza em percentuais de 10%, 20%, 30%, 40% e 59% em relação a massa do cimento, sendo preparadas ainda as pastas de referência sem adição, e uma pasta controle com a adição de *silica flour*, material comumente empregado em poços de petróleo sujeitos a recuperação térmica. Todas as pastas foram preparadas para atingir uma massa específica de $1,90 \text{ kg/dm}^3$ (15,6 lb/gal), peso específico comumente utilizado em pastas para cimentação primária.

A primeira fase do trabalho foi a coleta, moagem e caracterização do resíduo, seguida da avaliação do comportamento físico, químico e mecânico das pastas, através de ensaios de resistência à compressão, difração de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura, além do comportamento das pastas submetidas à ação da alta temperatura e pressão.

Em seguida selecionaram-se as pastas com melhores desempenhos, para avaliar a influência das aditivações nas pastas fluídas de acordo com os métodos estabelecidos pela API SPEC 10, conforme o fluxograma geral do planejamento experimental apresentado na figura 5.1.

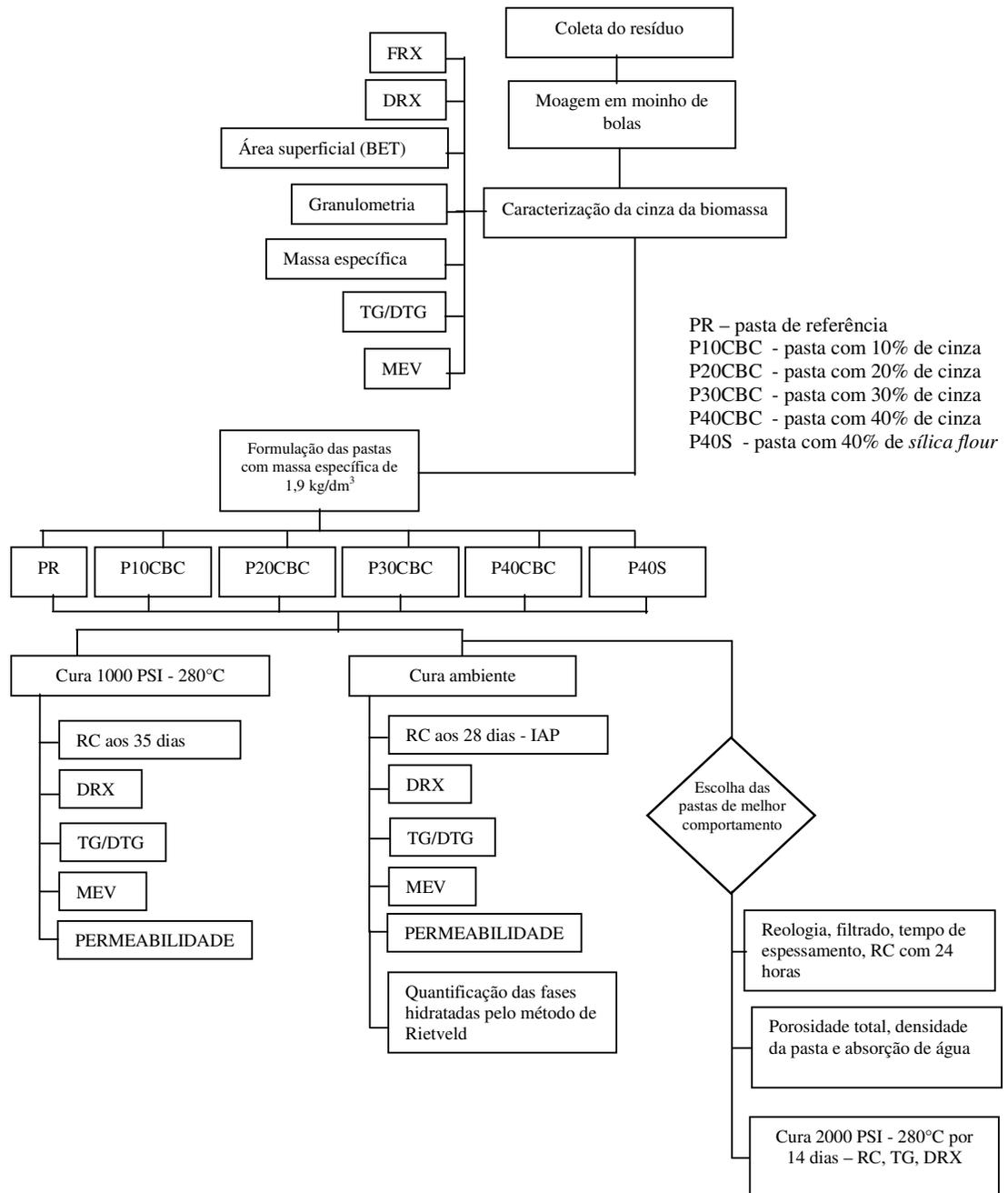


Figura 5.1 Fluxograma geral do procedimento experimental

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Cimento

O cimento utilizado foi o cimento Portland classe especial (CPE) produzido pela CIMESA – Cimento Sergipe S.A., localizada na cidade de Laranjeiras – SE. O cimento especial é um cimento Portland tipo I (CP I), sem adição, modificado industrialmente para atender as propriedades exigidas para cimentação de poços de petróleo. A composição química e algumas propriedades físicas do CPE são apresentadas na tabela 5.1 e 5.2, a figura 5.2 apresenta as curvas TG/DTG do cimento CPE.

Tabela 5.1. Composição química e propriedades físicas do cimento Portland (CIMESA, 2009).

Compostos	CPE (%)	Especificação		
		Cimento especial	CPP Classe G	
SiO ₂	20,17	-	-	
Al ₂ O ₃	4,60	-	-	
Fe ₂ O ₃	3,15	-	-	
CaO	61,76	-	-	
MgO	3,52	Máx. 6,00	Máx. 6,00	
SO ₃	2,84	Máx. 3,00	Máx. 3,00	
Na ₂ O	0,17	-	-	
K ₂ O	0,90	-	-	
Na ₂ O (equivalente)	0,77	Máx. 1,00	Máx. 0,75	
CaO (livre)	1,93	Máx. 1,60	Máx. 2,00	
PF	0,82	Máx. 2,00	Máx. 3,00	
	C ₃ S	54,70	50 a 60	48 a 65
	C ₂ S	17,10	-	-
Composição	C ₃ A	6,90	Max. 7	Max. 3
potencial	C ₄ AF	9,50	-	-
(Bogue)	2 C ₃ A+		Max. 24	Max. 24
	C ₄ AF	22,40		
	Álcalis	0,77	0,85	0,75

Tabela 5.2. Propriedades físicas do cimento Portland (CIMESA, 2009).

Propriedades físicas	
Ensaio	
Área específica (Blaine)	2630 cm ² /g
Resíduo na peneira 75 µm	5,2 %
Resíduo na peneira 45 µm	19,9 %
Início de Pega	2:35 (h:min)
Final de Pega	3:30 (h:min)
Expansibilidade de Le Chatelier – a quente	0,50

5.2.2. *Silica flour*

A *silica flour* é um material adicionado em pastas para cimentação de poços para evitar a retrogressão da resistência em decorrência de altas temperaturas, por este motivo este material foi escolhido para ser o material de controle, ou seja, o material cuja pasta com ele formulada espera-se que alcance o melhor comportamento, e com o qual a cinza da biomassa da cana-de-açúcar deve ser comparada.

5.2.3. Cal

A cal hidratada foi fornecida pela empresa Carbomil localizada no município de Fortaleza-CE, este material foi utilizado na determinação da atividade pozolânica da cinza de biomassa.

5.2.4. Resíduo da biomassa da cana-de-açúcar

O resíduo da biomassa da cana-de-açúcar foi obtido após o processo de cogeração de energia elétrica da Usina Estivas, localizada no município de Arêz no Rio Grande do Norte, sendo coletado de forma aleatória, aproximadamente 50 kg de cinza no pátio de descarga da limpeza dos fornos, o material foi homogeneizado e levado para o laboratório de cimentos da UFRN.

Com o objetivo de aumentar a reatividade da cinza, foi efetuada a moagem do material para em seguida realizar a caracterização e utilização do mesmo. A cinza coletada foi seca em estufa a temperatura de 105°C e em seguida passou por um processo de moagem a seco, durante três horas, em um moinho rotativo de bolas do laboratório de estruturas e materiais da UFPB (figura 5.2).

Os corpos moedores utilizados foram esferas metálicas. A tabela 5.3 apresenta a quantidade de corpos moedores utilizados para moer uma carga de 2 kg de cinza.



Figura 5.2. Moinho utilizado e aparência da cinza antes e após a moagem.

Tabela 5.3. Quantidade de corpos moedores utilizado na moagem

Diâmetro (mm)	Massa (g)	Quantidade
20	33,75	160
25	62,10	100
30	125,00	40
40	275,00	16

Após a moagem o todo o resíduo foi peneirado na peneira 0,15 mm (100 mesh) para ser utilizado como aditivo, com esta moagem o percentual de material retido na peneira 0,15 mm foi de 1,5%.

5.3. Ensaios realizados

5.3.1. Cálculo dos materiais, preparação, homogeneização, reologia e filtrado

O cálculo das concentrações dos materiais, a preparação, homogeneização, reologia e filtrado das pastas foram realizados utilizando a metodologia estabelecida no Procelab 2003 e na norma API Spec 10 (2000).

5.3.2. Cura

A cura em materiais cimentícios é um procedimento que tem como objetivo evitar a perda precoce de umidade das pastas, controlando a sua temperatura durante um período pré-estabelecido, garantindo assim a hidratação do cimento e permitindo que as pastas alcancem um nível de resistência desejado, e condizente com a situação na qual estes materiais serão empregados.

O presente trabalho utilizou quatro tipos de cura, a saber:

1. Cura úmida em água a temperatura ambiente (22°C) e pressão atmosférica em um banho termostático Nova Ética modelo 500/3DE, que possui um sistema de circulação realizado por um agitador. Esta cura foi empregada para avaliar a atividade pozolânica da cinza de biomassa com cimento aos 28 dias;
 2. Cura úmida em água a temperatura de 38°C e pressão atmosférica em um banho termostático Nova Ética modelo 500/3DE, que possui um sistema de circulação realizado por um agitador. Esta cura foi realizada para determinar a resistência à compressão das pastas a 24 horas de cura, com o intuito de comparar os resultados obtidos pelas pastas com a adição de cinza com o estabelecido na NBR 9831 para o cimento Portland Especial;
 3. Cura úmida em água a temperatura ambiente e pressão atmosférica por 28 dias, seguida de cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 13,8 MPa (2000 psi) durante 3 dias em uma câmara de cura pressurizada Marca Chandler, figura 5.3. Esta cura foi realizada com a intenção de verificar a severidade da temperatura na retrogressão da resistência à compressão das
-

- pastas com adição de 10%, 20%, 30% e 40% de cinza de biomassa, da pasta de referência e da pasta controle com adição de 40% de *silica flour*;
4. Cura úmida em óleo a temperatura de 38°C e pressão atmosférica por 14 dias, seguida de cura em óleo a temperatura de 280°C e pressão de 1000 psi durante 7 dias em uma câmara de cura pressurizada marca Chandler.



Figura 5.3. Câmara de cura pressurizada.

5.3.3. Atividade pozolânica com a cal

A atividade pozolânica com a cal foi determinada através de difração de raios X e termogravimetria, para tanto foi preparada uma mistura de cal, cinza de biomassa e água, nas proporções de 50 g de cal para 100 g de cinza e 150 g de água, os materiais foram misturados em um misturador Chandler com rotação de 1000 rpm por 2 minutos, em seguida foram colocados em moldes plásticos e vedados. Esses moldes foram colocados em uma estufa a 55°C durante 7, 14 e 28 dias para então serem desmoldados e pulverizados para se proceder as análises de DRX e TG/DTG.

A análise de DRX buscou verificar a formação de silicato de cálcio hidratado e a termogravimetria verificou a fixação de hidróxido de cálcio pela cinza de biomassa, através da diminuição da perda de massa referente a desidratação do hidróxido de cálcio que ocorre entre 450-550°C, esta fixação é calculada pela equação 5.1, como sugerido por PAYA *et al* (2003).

$$\text{fixação} - CH(\%) = \frac{CH_0 - CH_p}{CH_0} \times 100 \quad (5.1)$$

Onde: CH_0 = Hidróxido de cálcio presente na cal

CH_p = Hidróxido de cálcio presente na pasta após a cura

5.3.4. Resistência à compressão e índice de atividade pozolânica (IAP)

A resistência à compressão foi determinada em corpos de prova cúbicos de 50,8 mm de aresta em uma Máquina de Ensaio Universal da marca Shimadzu, figura 5.4, com velocidade de carregamento de 17,9 kN/min, após cura úmida a temperatura ambiente e cura com alta temperatura e pressão. Todos os ensaios de compressão realizados neste trabalho foram realizados com três corpos de provas, sendo apresentado o resultado da média.



Figura 5.4. Máquina de Ensaio Universal.

O índice de atividade pozolânica com o cimento (IAP) foi determinado através da relação da resistência à compressão aos 28 dias das pastas com a substituição do cimento pelo material de análise e da pasta de referência após cura úmida a temperatura

ambiente. A cinza de biomassa foi utilizada em porcentagens de 10%, 20%, 30% e 40% e a *silica flour* utilizada como controle em porcentagem de 40%.

$$IAP = \frac{f_{cB}}{f_{cA}} \times 100 \quad (5.2)$$

Onde:

f_{cB} = resistência média dos corpos-de-prova moldados com pozolana aos 28 dias.

f_{cA} = resistência média dos corpos-de-prova moldados só com cimento aos 28 dias.

5.3.5. Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA)

A resistência à compressão pelo método ultrassônico foi realizada em um equipamento *Ultrasonic Cement Analyzer* (UCA) da Chandler, figura 5.5, nas pastas de cimento com adição de 20% e 40% de cinza de biomassa, durante 3 dias, a uma temperatura de 38°C.



Figura 5.5. Equipamento *Ultrasonic Cement Analyzer* (UCA)

5.3.6. Termogravimetria

As análises termogravimétricas foram realizadas em uma termobalança TGA-50 de marca Shimadzu, sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL/min e taxa de

aquecimento de 10°C/min, com intervalo de temperatura compreendido entre 20°C e 1000°C. Em todas as análises foram utilizados cadinhos de platina, com uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

As amostras eram curadas de acordo com a necessidade da análise, ou seja, temperatura ambiente, alta temperatura e pressão, ambas com idades variadas de cura, em seguida era retirada uma pequena amostra da pasta hidratada para realização de moagem com almofariz e mão de gral até que o material fosse menor que 75 µm.

A partir das perdas de massa das pastas relativas à evaporação da água livre a 105°C, da perda de massa relativa a decomposição do hidróxido de cálcio entre 460°C e 510°C e da perda de massa total a 1000°C foram calculados os parâmetros abaixo:

$$W_{ch}(\%) = M_{tich} - M_{tfch} \quad (5.3)$$

$$W_h(\%) = M_{105^\circ C} - M_{tich} \quad (5.4)$$

$$TCH(\%) = \frac{M_{tich} - M_{tfch}}{M_{wQC}} \quad (5.5)$$

$$TH(\%) = \frac{M_{105^\circ C} - M_{tich}}{M_{wQC}} \quad (5.6)$$

Onde:

$W_{ch}(\%)$ = Água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio (CH), determinada pela perda de massa automática na temperatura inicial e final de perda de massa do CH denominadas respectivamente de M_{tich} e M_{tfch} .

$W_h(\%)$ = Água quimicamente combinada com os hidratos da pasta (C-S-H e aluminatos de cálcio hidratados), determinada pela perda de massa automática na temperatura de 105°C e inicial de perda de massa do CH, denominadas respectivamente de $M_{105^\circ C}$ e M_{tich} .

$TCH(\%)$ = Teor de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio (CH) em relação ao total de água quimicamente combinada aos produtos hidratados da pasta (M_{wQC}), onde $M_{wQC} = M_{1000^\circ C} - M_{105^\circ C}$.

$TH(\%)$ = Teor de água quimicamente combinada com os hidratos da pasta em relação ao total de água quimicamente combinada aos produtos hidratados da pasta (M_{wQC}).

5.3.7. Difração de Raios X (DRX)

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000 utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA . Os dados foram coletados na velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 3 a $70^\circ 2\theta$, utilizando o spin em 60 rpm para diminuir erros causados pela orientação preferencial. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados JCPDS (ICDD-2002).

5.3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização morfológica dos materiais foi feita por microscopia eletrônica de varredura. Os exames microscópicos das amostras foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura da Philips modelo XL30 ESEM. O procedimento de preparação dos materiais para a análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra.

5.3.9. Granulometria

A granulometria dos materiais empregados neste trabalho foram determinadas em um analisador de tamanho de partículas CILAS modelo 920 L controlado pelo programa CILAS versão 2.56, utilizando água como agente circulante, sem adição de nenhum tipo de dispersante.

5.3.10. Área específica BET

A área superficial dos materiais foi determinada por meio de adsorção de N_2 a 77K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,5 g de amostra, foi pré-tratada a 200°C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N_2 para as amostras foram obtidas na faixa de P/Po entre 0,1 e 0,9, obtendo a área superficial.

5.3.11. Fluorescência de Raios X (FRX)

A determinação da composição química foi feita através de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento Shimadzu modelo EDX-820. Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg de amostra em pó fino depositado em uma porta-amostra formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse.

5.3.12. Permeabilidade

A permeabilidade das pastas cimentícias foram determinadas em um permeabilímetro a gás nitrogênio da marca Core Laboratories Instruments, figura 5.6, com o auxílio do programa Ultra Perm 500 que permite determinar a permeabilidade numa faixa de 0,001 mD a 30 000 mD, utilizando a equação de Darcy:

$$Q = \frac{k.A.(P_1 - P_2)}{\mu L} \quad (5.7)$$

Onde:

k = permeabilidade (Darcies)

μ = viscosidade do fluído (centipoises)

Q = taxa de fluxo (cm³/seg)

A = área da seção transversal da amostra (cm²)

P_1 = pressão montante (atm)

P_2 = pressão jusante (atm)



Figura 5.6. Permeabilímetro a gás nitrogênio da marca Core Laboratories Instruments

As amostras utilizadas nos ensaios tinham dimensões de 7,5 cm de comprimento e 3,8 cm de diâmetro, aproximadamente, conforme mostra a figura 5.7. As amostras foram moldadas e colocadas em cura a 38°C por 28 dias para em seguida serem cortadas nas dimensões descritas e secas em estufa a 100°C por 24 horas para então serem efetuado os ensaios.



Figura 5.7. Amostras utilizadas para determinação da permeabilidade.

5.3.13. Índices físicos

Os índices físicos determinados foram a massa específica no estado seco (D_s) e úmido (D_w), absorção de água (W_a) e porosidade aparente (P_a) determinados de acordo com o método sugerido pelo RILEM 49 TFR (1984).

As amostras utilizadas para determinação dos índices físicos foram os mesmos utilizados nos ensaio de compressão. As determinações foram realizadas aos vinte oito dias e calculadas pelas equações 5.8, sendo determinada a média de três corpos de provas da mesma formulação.

$$D_s = \frac{M_a}{M_c - M_b} xD$$

$$D_w = \frac{M_c}{M_c - M_b} xD$$

(5.8)

$$W_a = \frac{M_c - M_a}{M_a} xD$$

$$P_a = \frac{M_c - M_a}{M_c - M_b} xD$$

onde:

M_a = Massa do espécime seco (g);

M_c = Massa do espécime saturado (g);

M_b = Massa do espécime saturado submerso (g);

D = Densidade da água = 998 kg/m³, a 20°C.

5.3.14. Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que faz uso de dados de difração de raios X, por pó. A estrutura cristalina é refinada, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante (SANTOS, 2005).

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com o modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos, como:

- a) simetria do grupo espacial
- b) posições atômicas
- c) posições de ocupação
- d) parâmetros de rede

O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions, incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação.

O cálculo das intensidades para definir um padrão calculado que melhor se ajuste ao padrão observado é dado pela equação:

$$y_{ic} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A S_r + y_{bi}$$

onde:

S = fator de escala

K representa os índices de Miller

L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade

ϕ é a função do perfil de reflexão

P_k é a função de orientação preferencial

A é um fator de absorção

F_k é o fator de estrutura da k-ésima reflexão de Bragg

S_r é o fator de rugosidade superficial

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i-ésimo passo

Esta equação contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado. Os dados coletados a serem refinados pelo método de Rietveld são registrados de forma digitalizada. Os valores das intensidades numéricas, y_i , são registradas por um detector acoplado ao difratômetro, uma a uma de acordo com o incremento (passos), i, escolhido para o padrão.

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

6.1. Caracterização dos precursores das pastas

6.1.1. Cimento Portland

A figura 6.1 mostra a granulometria do cimento determinada no laboratório de materiais da UFRN, o cimento tem um diâmetro médio de 31,6 μm , com 50% das partículas com diâmetro inferior a 24,73 μm . A granulometria do cimento e dos materiais a ele adicionado é importante, pois influencia no teor de água requerido pela mistura para atingir uma dada consistência e regem o fator de empacotamento da mistura que controla o comportamento mecânico da pasta compósita. A figura 6.2 apresenta as curvas de TG/DTG do cimento.

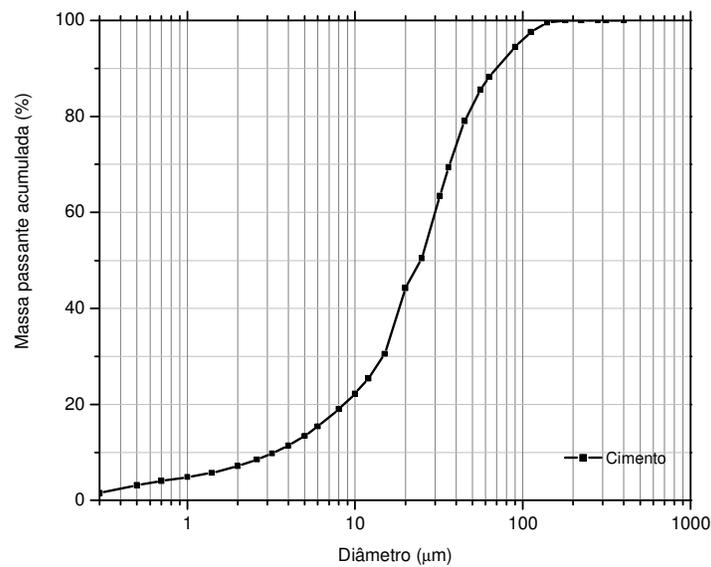


Figura 6.1. Granulometria do Cimento Portland Especial (CPE)

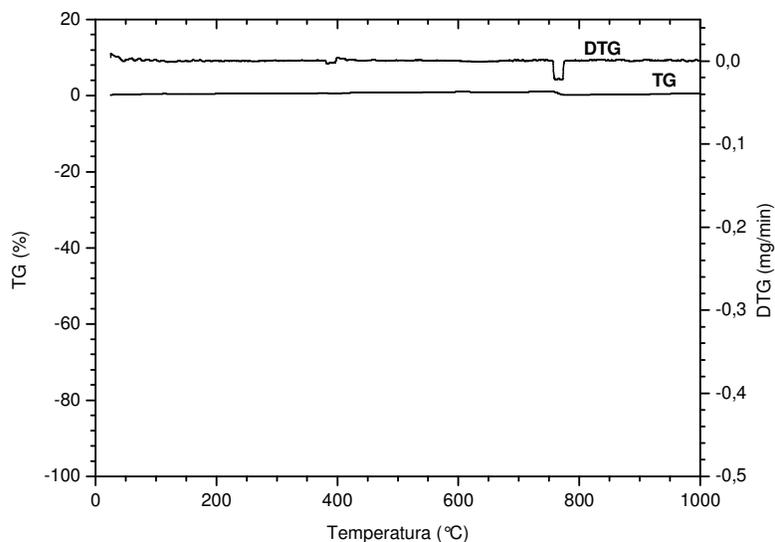


Figura 6.2. Curvas TG/DTG do cimento Portland especial.

6.1.2. Silica flour

A composição química e as propriedades físicas da *silica flour* são apresentadas na tabela 6.1, e a figura 6.3 e 6.4 apresentam as curvas de TG/DTG e o difratograma de raios X, respectivamente.

Tabela 6.1. Composição química e propriedades físicas da *silica flour*.

Compostos	Teor (%)
SiO ₂	95,7
Al ₂ O ₃	2,0
Fe ₂ O ₃	0,2
TiO ₂	0,1
CaO	-
MgO	-
SO ₃	1,8
K ₂ O	-
Na ₂ O	-
PF	2,0
Propriedades físicas	
Resíduo na peneira 45 µm	0%
Massa específica (g/cm ³)	2,65
Área específica (m ² /g)	36,45

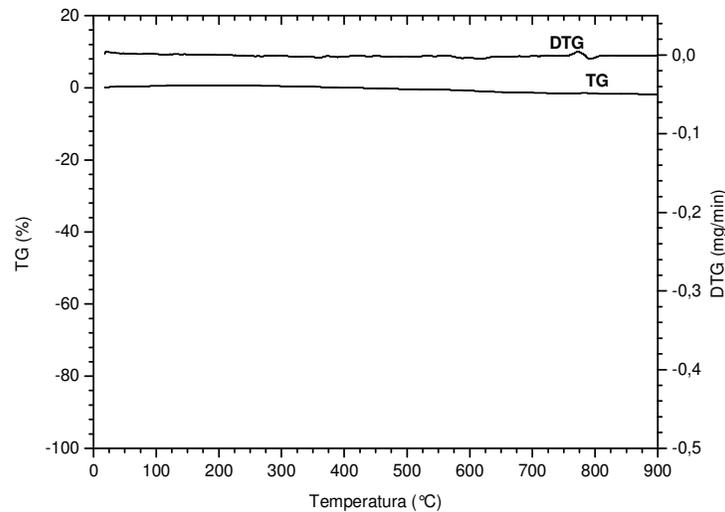


Figura 6.3. Curvas TG/DTG da *silica flour*.

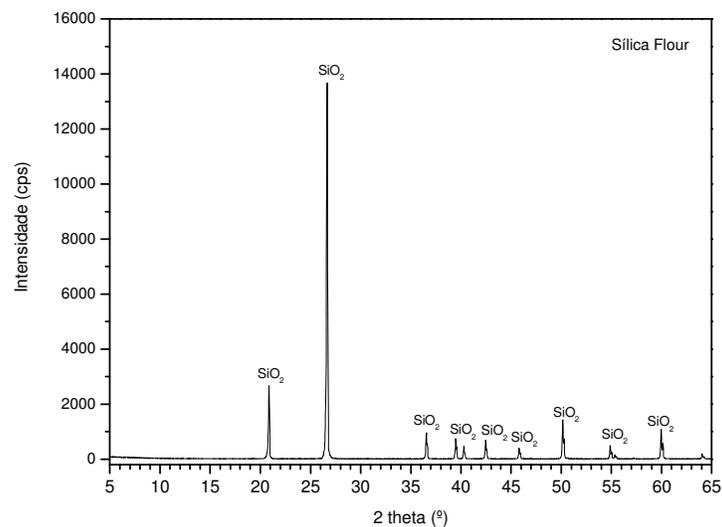


Figura 6.4. DRX da *silica flour*.

A granulometria e a área específica de uma adição mineral são os principais fatores de controle de qualidade destes, pois estas propriedades controlam a eficiência da adição em cimento quanto a facilidade para a reação pozolânica ou mobilidade das partículas em penetrarem nos poros da pasta hidratada realizando o efeito *filler*.

A granulometria da *silica flour* está indicada na figura 6.5, este material tem diâmetro médio de 11,55 μm , e apresenta 90% de suas partículas com diâmetro inferior a 27,16 μm , não apresentando resíduo na peneira 45 μm .

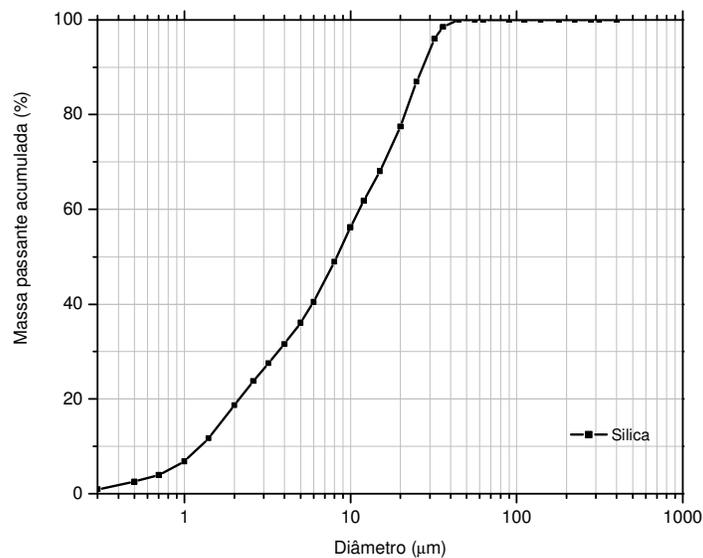


Figura 6.5. Granulometria da *silica flour*.

6.1.3. Cal

As propriedades da cal são apresentadas na tabela 6.2, a figura 6.6 e 6.7 apresentam, respectivamente, a curva termogravimétrica e o difratograma de raios X da cal. Este material foi utilizado na determinação da atividade pozolânica da cinza de biomassa.

Tabela 6.2. Composição química e propriedades físicas da Cal.

Compostos	Teor (%)
CaO	94,68
MgO	2,83
SiO ₂	1,15
SO ₃	0,73
K ₂ O	0,34
Fe ₂ O ₃	0,23
PF	32,85
Propriedades físicas	
Resíduo na peneira 45 µm	0%
Massa específica (g/cm ³)	2,30
Massa unitária (g/cm ³)	0,62

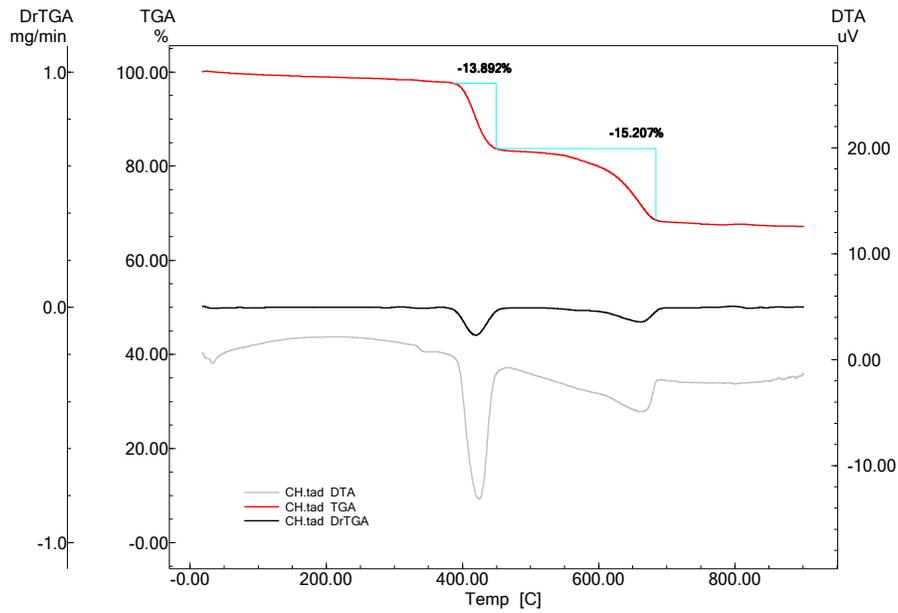


Figura 6.6. Curvas TG/DTG e DTA da cal.

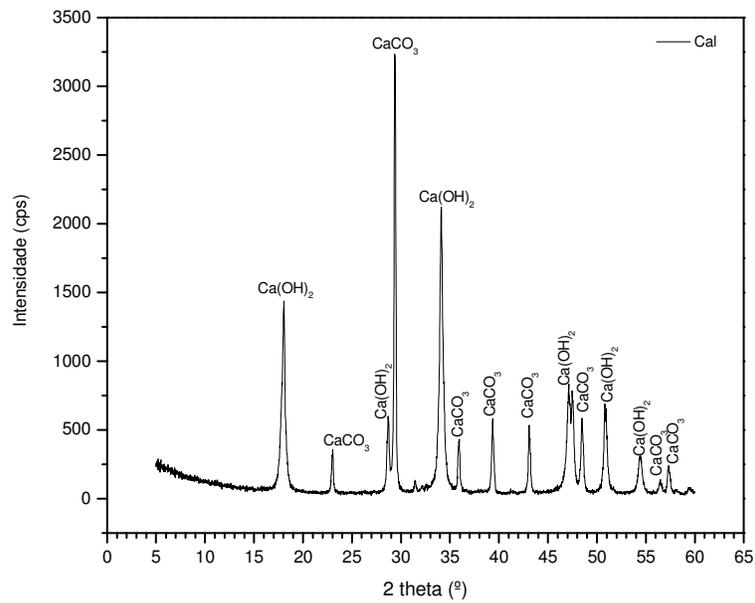


Figura 6.7. DRX cal.

6.1.4. Caracterização da cinza de biomassa

A caracterização da cinza foi realizada com o intuito de avaliar sua adaptação como material pozolânico, assim realizaram-se ensaios de composição química e propriedades físicas baseadas na NBR 12653 (1992). As análises das propriedades físicas e químicas do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar, após a moagem, confirmam sua adequação como pozolana artificial da classe E, pois a cinza do resíduo atende as exigências estabelecidas pela NBR 12653 (1992), quanto à composição química, em termos da soma dos teores de óxidos de silício, alumínio e ferro ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$), uma vez que o resíduo apresenta 84,56% enquanto o mínimo por norma deve ser de 50%.

A cinza residual moída também atende aos requisitos de norma quanto ao teor de $\text{SO}_3 < 5\%$, teor de álcalis disponíveis em termos de $\text{Na}_2\text{O} < 1,5\%$ e quantidade de material retido na peneira 45 μm , conforme resultados apresentados na tabela 6.3. Verifica-se, no entanto, que a cinza de biomassa tem perda ao fogo maior que a requerida pela NBR 12653 (1992), isto se deve ao alto teor de matéria orgânica presente na cinza, devido a combustão incompleta da biomassa da cana durante o processo de queima para geração de energia, apesar da informação obtida na usina de que a temperatura de queima na caldeira chega a 700°C. Contudo não há uma completa combustão do bagaço da cana utilizada como biomassa, pois antes de entrar na caldeira a cana colhida passa por um processo de lavagem o que eleva sua umidade, além do próprio processo de extração do caldo para produção de açúcar e álcool que deixa o bagaço com umidade elevada.

A composição química e a perda ao fogo de cinzas do bagaço da cana-de-açúcar em termos de óxidos determinadas por alguns pesquisadores (HERNÁNDEZ *et al*, 1998; GANESAN *et al*, 2007; CORDEIRO *et al*, 2008), demonstraram uma variação entre 60% e 78% na composição química e 0,7 a 12% na perda ao fogo, valores próximos aos encontrados nesta pesquisa, como apresentado na tabela 6.3.

Tabela 6.3. Composição química por espectroscopia de fluorescência de raios X e propriedades físicas da cinza residual de biomassa da cana-de-açúcar

Composição	Teor (%)	Requisitos da NBR 12653 para pozolana classe E
SiO ₂	70,02	
Al ₂ O ₃	5,35	> 50
Fe ₂ O ₃	9,19	
TiO ₂	0,47	-
CaO	3,15	-
MgO	2,63	-
SO ₃	2,26	< 5
K ₂ O	2,03	-
Na ₂ O	0,00	< 1,5
PF	18,9%	< 6
Propriedades físicas	Teor	Requisitos da NBR 12653 para pozolana classe E
Umidade (%)	2,1	< 3
Resíduo na peneira 45 µm (%)	2	< 34
Massa específica (g/cm ³)	2,12	-
Área específica (m ² /g)	43,04	-

A queima do bagaço da cana para uso como biomassa gera cinzas com variados teores de carbono e quantidades muito variadas de bagaço não queimado, vale citar que esta pesquisa a título de investigação preliminar, coletou cinza de biomassa produzida na usina Alegre no município de Mamanguape na Paraíba e verificou uma grande quantidade de bagaço não queimado com uma umidade elevada, devido a uma queima com baixa temperatura e umidade elevada da cana. Destaca-se, portanto, a necessidade de um mapeamento sobre as propriedades das cinzas produzidas no Nordeste brasileiro para uso como aditivo mineral.

A figura 6.8 apresenta as curvas de TG/DTG da cinza residual de biomassa da cana moída, onde se observa uma perda de massa acentuada de 18,9% entre as temperaturas de 313°C e 575°C, esta perda de massa está associada a decomposição dos constituintes orgânicos (hemicelulose, celulose e lignina) presentes na cinza

(CANILHA *et al*, 2007), a hemicelulose e a celulose decompõem-se entre 225°C e 375°C e a lignina mais estável decompõe-se acima de 450°C (SANTOS *et al* 2006; PINHEIRO *et al* 2005), confirmando a análise visual de uma cinza com alto teor de carbono e algum bagaço de cana não queimado.

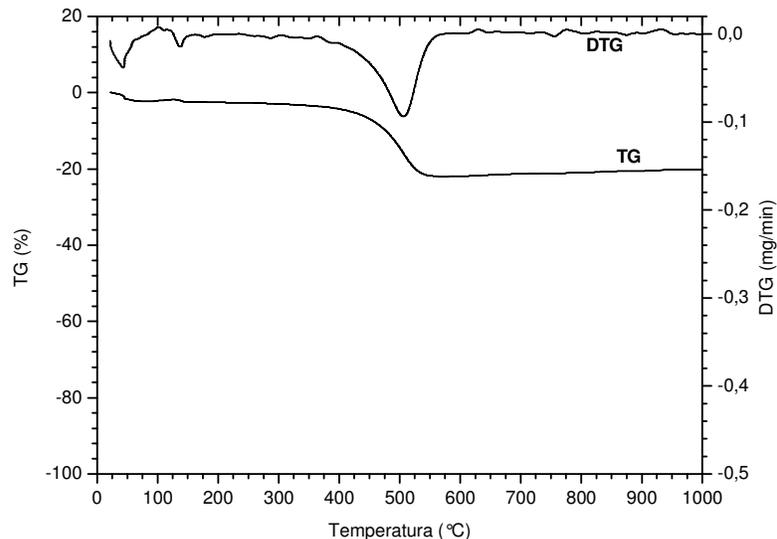


Figura 6.8. Curvas TG/DTG da cinza residual de biomassa da cana-de-açúcar moída.

A figura 6.9 mostra o difratograma de raios-X da cinza residual moída, onde pode se observar uma alta cristalinidade da cinza (99,35%) como podendo ser observado no anexo C, onde é apresentado a determinação da cristalinidade da cinza da biomassa da cana.

Para alguns pesquisadores (RÊGO *et al*, 2002; LEITE e DAL MOLIN, 2002; PRUDÊNCIO JUNIOR, *et al*, 2003) a pozzolanicidade de um material está relacionada com sua composição e estrutura química, sendo de fundamental importância a amorficidade do material para que ocorra a reação com o hidróxido de cálcio.

No entanto, verificou-se neste trabalho, que mesmo a cinza com alto teor de sílica (SiO_2) cristalina pode apresentar atividade pozzolânica quando finamente moída. Para MEHTA e MONTEIRO (1994) a queima não controlada da casca do arroz acarreta na produção de minerais de sílica não reativos, tais como a cristobalita e a tridimita, que devem ser moídas a tamanhos de partículas muito finas, de modo a desenvolver atividade pozzolânica. Este fato citado é a justificativa para a cinza da biomassa da cana desenvolver atividade pozzolânica.

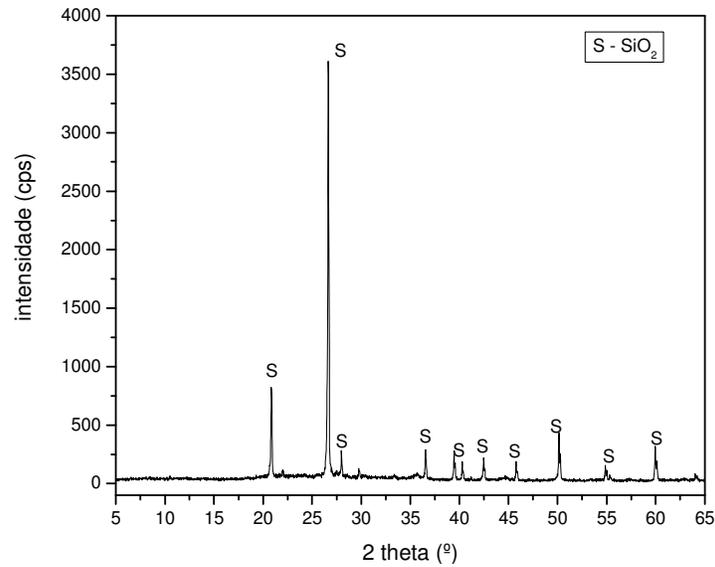


Figura 6.9. Difratoograma de Raios-X da cinza residual de biomassa da cana-de-açúcar.

As figuras 6.10 e 6.11 mostram detalhes morfológicos da cinza de biomassa da cana moída, sendo apresentado também um espectro de EDS de um dos grãos da cinza. Verifica-se a presença de grãos de diferentes tamanhos, cuja granulometria é exposta na figura 6.12., constatando-se que a cinza apresenta-se bem graduada com uma distribuição contínua com diâmetro de grãos variando de 0,3 a 45 μm e diâmetro médio sendo da ordem de 7,65 μm .

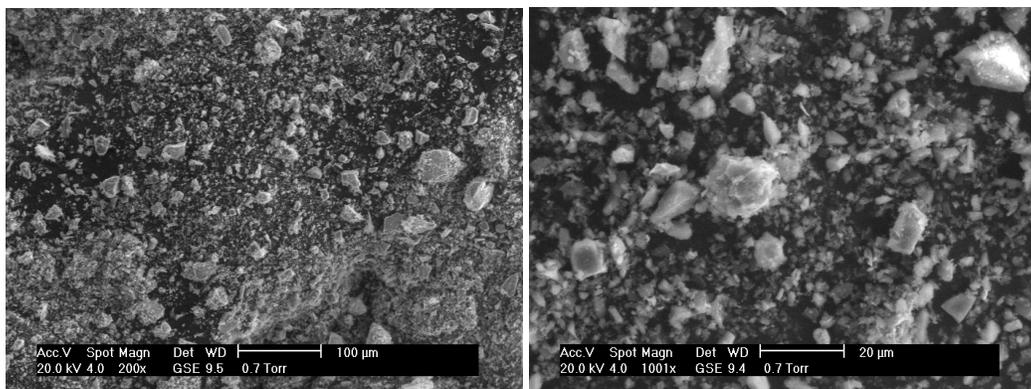


Figura 6.10. Morfologia da cinza de biomassa moída

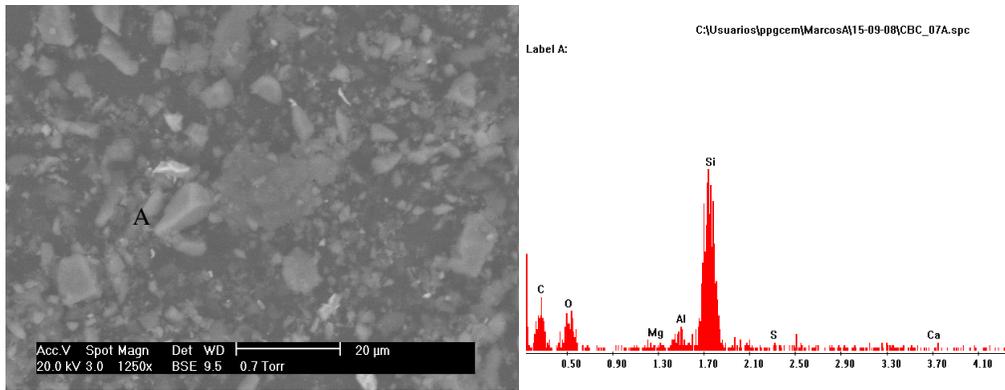


Figura 6.11. Morfologia e espectro de EDS da cinza de biomassa moída

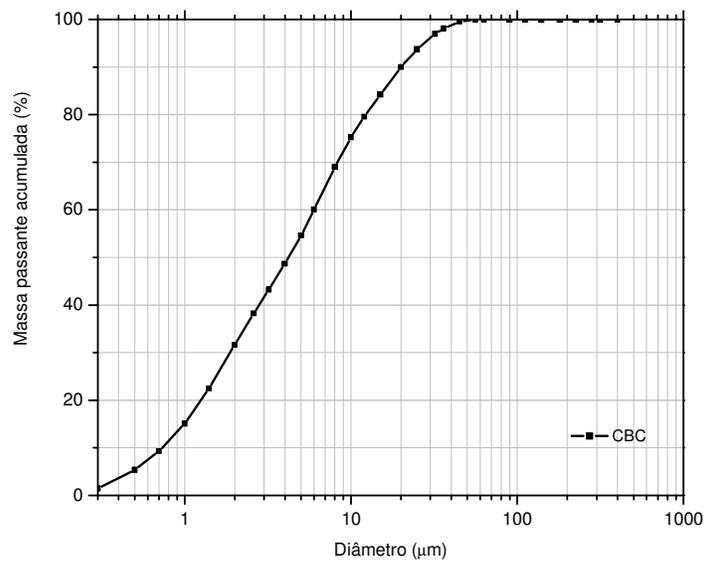


Figura 6.12. Curva granulométrica da cinza residual moída.

A figura 6.13 apresenta uma comparação entre a granulometria do cimento e dos aditivos minerais utilizados, verifica-se que a cinza de biomassa da cana é o material mais fino utilizado nas pastas cimentícias estudadas. Portanto, dependendo da proporção utilizada no sistema cimento-aditivo, a adição pode ter grande influência na eficiência do empacotamento das partículas, influenciando positivamente na resistência à compressão e na diminuição da porosidade/permeabilidade das pastas, mesmo que a atividade pozolânica da cinza seja baixa.

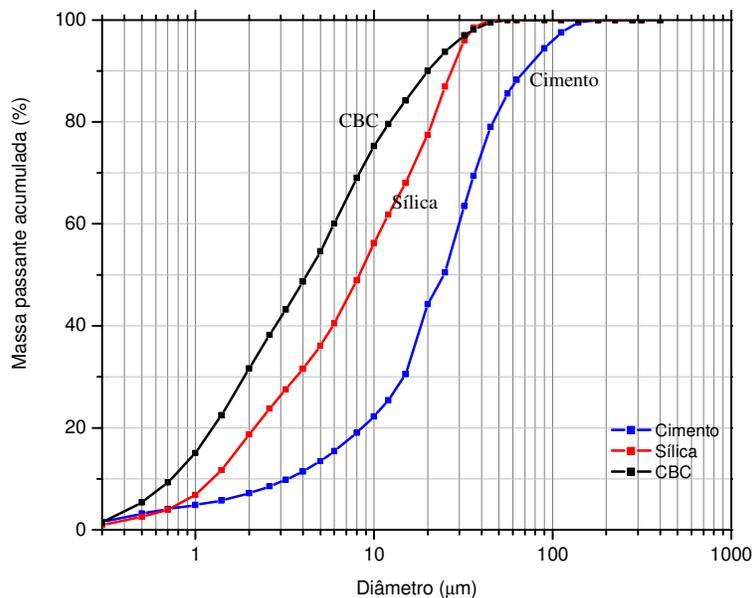


Figura 6.13. Comparação das curvas granulométricas da cinza, cimento e *silica flour*.

O cimento apresenta um diâmetro médio dos grãos de $31,57 \mu\text{m}$, a *silica flour* de $11,5 \mu\text{m}$, e a cinza de $7,65 \mu\text{m}$, os aditivos minerais apresentaram granulometria e áreas específicas BET próximas, a cinza de biomassa apresenta uma área específica de $43,04 \text{ m}^2/\text{g}$, já a *silica flour* de $36,45 \text{ m}^2/\text{g}$, essa alta área específica da cinza de biomassa pode favorecer as reações deste aditivo com o cimento e cal além de proporcionar um efeito de preenchimento de poros no cimento hidratado.

Assim, mesmo que a reação entre o cimento e a cinza de biomassa seja lenta, a adição deste material pode trazer efeitos favoráveis as pastas cimentícias, pois os mecanismos pelos quais os aditivos minerais influenciam nas propriedades mecânicas de concretos, argamassas e pastas são mais dependentes do tamanho, forma e textura das partículas do que de sua composição química.

Este fato foi verificado por GOLDMAN e BENTUR (1994) em sistemas cimentícios com sílica ativa e *filler* não-reativo, com características granulares similares, onde o efeito físico proporcionado pelas partículas extremamente finas do *filler* não-reativo foi mais significativo que à ação pozolânica da sílica ativa nas propriedades físicas e mecânicas do material produzido.

6.1.5. Avaliação da atividade pozolânica da cinza de biomassa

A avaliação da atividade pozolânica de um material pode ser realizado por diversos métodos, entre eles os métodos mecânicos como o preconizado pela NBR 5751 que estabelece que um material para ser considerado pozolânico deva apresentar uma resistência mínima de 6 MPa aos 7 dias de cura a 55°C para uma argamassa de cal, pozolana e areia normal.

Outro método mecânico é o da NBR 5752 que especifica que uma argamassa de cimento, pozolana e areia, apresente resistência de no mínimo 75% da resistência obtida pela mesma argamassa sem a pozolana.

A ASTM 1240 (1998) especifica que um material pode ser considerado pozolânico quando apresentar resistência à compressão de no mínimo 85% da resistência atingida pela argamassa sem a adição. Agarwal (2006) verificou que a adição de 10% de *filler* inerte atende aos critérios de atividade pozolânica através da resistência mecânica à compressão estabelecida pela ASTM 1240 (1998). Segundo Agarwal (2006) os critérios mínimos de resistência deveriam ser iguais aos da argamassa de controle já que o propósito de adicionar uma pozolana é o de melhorar a resistência e o comportamento dos materiais cimentícios.

Portanto, críticas são feitas a esses métodos mecânicos, por entender que apenas a resistência mecânica não é suficiente para determinar a atividade pozolânica de um material, pois não se detecta efetivamente a formação do silicato de cálcio hidratado a partir da reação do material supostamente pozolânico com o hidróxido de cálcio, assim os métodos mecânicos deveriam ser utilizados de forma complementar.

A atividade pozolânica pode ser determinada por métodos como difração de raios X, termogravimetria e Chapelle modificado, pois estes métodos são capazes de detectar a reação química do hidróxido de cálcio com o material supostamente pozolânico.

Assim neste trabalho optou-se por determinar a atividade pozolânica da cinza de biomassa com a cal por técnicas de difração de raios X e termogravimetria, pois a técnica de difração de raios X permite detectar formação de novos produtos de hidratação numa pasta de cal, pozolana e água em comparação com os difratogramas dos materiais isolados, como mostra a figura 6.14, este método também foi utilizado por

MONTANHEIRO *et al* (2003) para avaliar a atividade pozolânica de materiais geológicos.

Verifica-se no difratograma apresentado na figura 6.14 uma diminuição nos picos de hidróxido de cálcio com o surgimento dos picos de silicato de cálcio hidratado confirmando assim a atividade pozolânica da cinza.

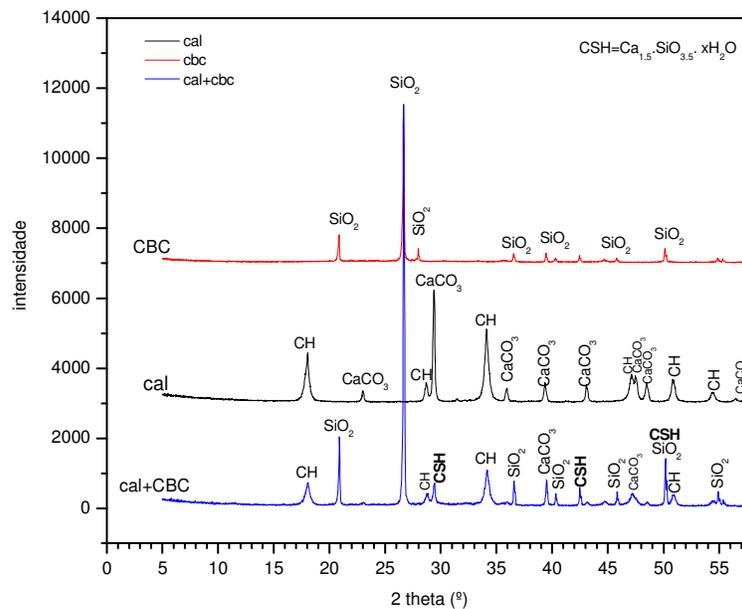


Figura 6.14. DRX de pasta cal-cinza-água após 14 dias de cura

A termogravimetria foi utilizada para verificar a fixação do hidróxido de cálcio pelo material pozolânico em uma mistura de cal, pozolana e água, conforme pode ser visto nas figuras 6.15 a 6.18, onde ocorre uma diminuição da perda de massa associada a desidratação do hidróxido de cálcio entre 420°C e 510°C quando a cinza de biomassa é adicionada a pasta de cal.

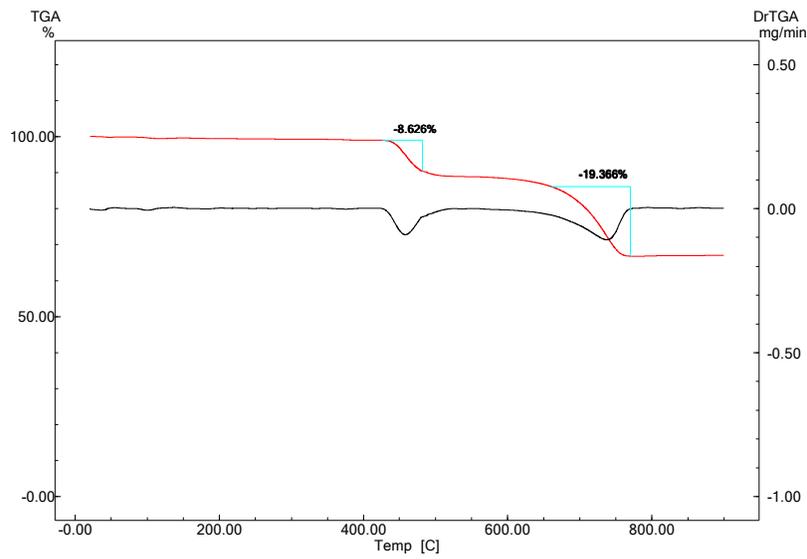


Figura 6.15. TG/DTG da cal.

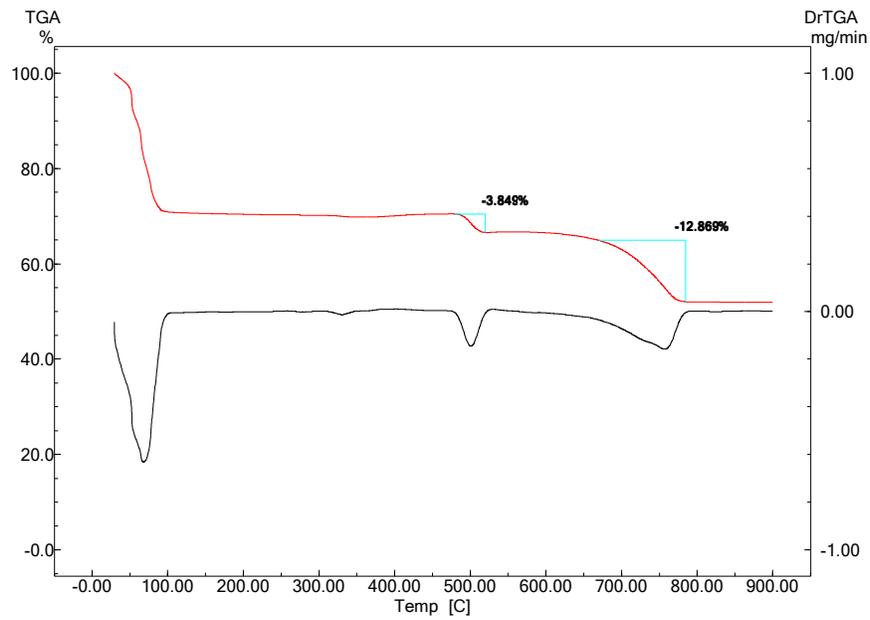


Figura 6.16. TG/DTG da mistura cal, cinza de biomassa e água após 7 dias de hidratação.

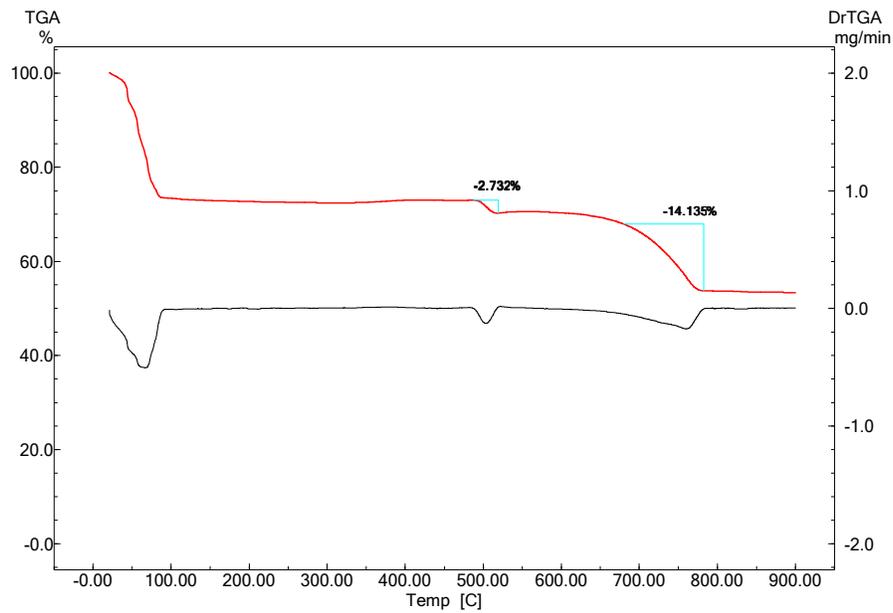


Figura 6.17. TG/DTG da mistura cal, cinza de biomassa e água após 14 dias de hidratação.

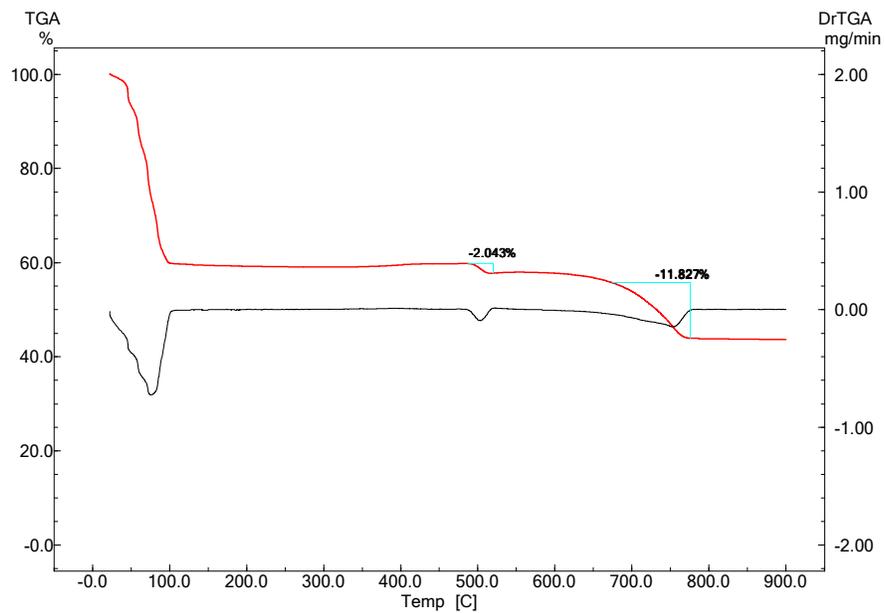


Figura 6.18. TG/DTG da mistura cal, cinza de biomassa e água após 28 dias de hidratação.

Verifica-se que a cinza de biomassa reage com a cal fixando o hidróxido de cálcio presente na cal para formar silicato de cálcio hidratado, produto da reação pozolânica. A redução verificada na perda de massa referente a desidratação do hidróxido de cálcio na faixa de temperatura entre 450-500°C, equivale a uma fixação de cal igual a 55,4%, 68,3% e 73,3% para as idades de 7, 14 e 28 dias respectivamente, calculada de acordo com a equação apresentada na metodologia.

6.2. Pastas compósitas submetidas a cura ambiente e pressão atmosférica

6.2.1. Resistência à compressão e atividade pozolânica das pastas com aditivos minerais

Apesar do objetivo principal das adições de cinza de biomassa e *silica flour* ser o de combater a retrogressão da resistência à compressão das pastas submetidas as altas temperaturas, inicialmente determinou as propriedades das pastas a temperatura ambiente e pressão atmosférica para avaliar se ocorre reação desses aditivos minerais com o cimento Portland em temperaturas de 22°C, e qual a influência do teor de cinza nas propriedades químicas, físicas e mecânicas das pastas. Pois em poços de recuperação térmica as pastas cimentícias são utilizadas inicialmente como sistemas de cimentação primária e só quando os poços têm sua produção depletada é que será realizada a injeção de vapor, assim as pastas com aditivos minerais devem apresentar propriedades químicas e mecânicas compatíveis com as baixas e as altas temperaturas.

Assim, dependendo dos resultados obtidos pode-se especificar adições minerais em percentuais variados para utilização em pastas para cimentação de poços, com o intuito de diminuir o consumo de cimento das pastas, proporcionando ganhos ambientais pela incorporação de resíduos inorgânicos que seriam depositados na natureza.

Para tanto a cinza de biomassa foi adicionada em percentuais de 10% a 40% na pasta, como é mostrado na tabela 6.4, sendo utilizada a pasta pura de Cimento Portland Especial (CPE) e água, como referência, e uma pasta com adição de 40% de *silica flour*, como material de controle, pois este é o aditivo e o percentual utilizado nas operações

de cimentação de poços sujeitos a recuperação térmica, no estado do Rio Grande do Norte.

Tabela 6.4. Composição das pastas cimentícias

	CPE (g)	Concentração de aditivo - BWOC (%)	CBC (g)	Silica <i>flour</i> (g)	Água (g)	Dispersante (g)	Anti- espumante (g)	FAC
PR	772,00	0	-	-	353,89	-	1,34	45,84
P10 CBC	710,58	10	71,06	-	338,71	0,74	1,24	47,56
P20 CBC	662,46	20	132,49	-	323,40	2,07	1,15	48,82
P30 CBC	620,68	30	186,20	-	311,03	2,59	1,08	50,11
P40 CBC	583,85	40	233,54	-	300,13	3,05	1,02	51,40
P40 S	559,93	40	-	223,97	334,65	2,04	0,97	59,77

As composições das pastas foram determinadas de acordo com a metodologia de cálculo de pastas para ensaios de laboratório, utilizando a planilha de cálculo específica para esta finalidade, onde as quantidades de materiais são calculadas para que a pasta atinja um peso específico pré-estabelecido. Verifica-se que esta metodologia gera sistema de pastas com grande variação no fator água/cimento das misturas, necessário para atingir o peso de $1,90 \text{ kg/dm}^3$ (15,6 lb/gal) estabelecido para cimentação primária, dependendo das proporções dos materiais empregados.

Nota-se ainda que o percentual de aditivo mineral é calculado em relação a massa do cimento, conhecido com BWOC (*by weight of cement*) e não dado como teor de substituição do material cimentício como é feito comumente nos estudos sobre aditivos minerais aplicados a construção civil (ANJOS, 2002; BALTHAR *et al*, 2005; GONÇALVES *et al*, 2006) caso fosse tomada a metodologia empregada neste setor a pasta P40CBC, com 40% de aditivo, deveria ter a adição de 308,8 g de cinza e não 233,54 g como calculado de acordo com BWOC, para atingir o valor de 308,8 g seria necessário BWOC igual a 59%.

As considerações acima, a propósito do fator água/cimento e da quantidade de aditivo mineral empregada nas misturas, têm implicações diretas na resistência e durabilidade do material cimentício produzido, pois há uma relação inversa entre fator água/cimento e resistência à compressão, como determinou Duff Abrams após extenso

programa de ensaios realizados 1918, que ficou conhecida como “Lei de Abrams do fator água/cimento”.

Apesar do conhecimento da influência do fator água/cimento nas propriedades das pastas, em operações de cimentação de poços este princípio não é utilizado para determinação das dosagens dos materiais empregados nos sistemas a serem utilizados, pois outros fatores como reologia para o bombeamento e densidade da pasta necessária para o balanço hidrostático do poço são mais determinantes para aplicação.

Contudo verifica-se que apesar do fato de existir uma relação inversa entre a resistência e o fator água/cimento, constatou-se que as pastas com adição de 10, 20 e 30% de cinza de biomassa da cana melhoram a resistência à compressão aos 28 dias, mesmo com fatores água/cimento superiores ao da pasta de referência, já as pastas com adição de 40% de cinza e de *silica flour* apresentaram resistências praticamente iguais a pasta de referência, conforme pode ser visto na figura 6.19. Salienta-se que todas as pastas apresentam índice de atividade pozolânica superior a 75%, como a mostra a figura 6.20, atendendo, portanto os requisitos da NBR 5752 e da ASTM 1240.

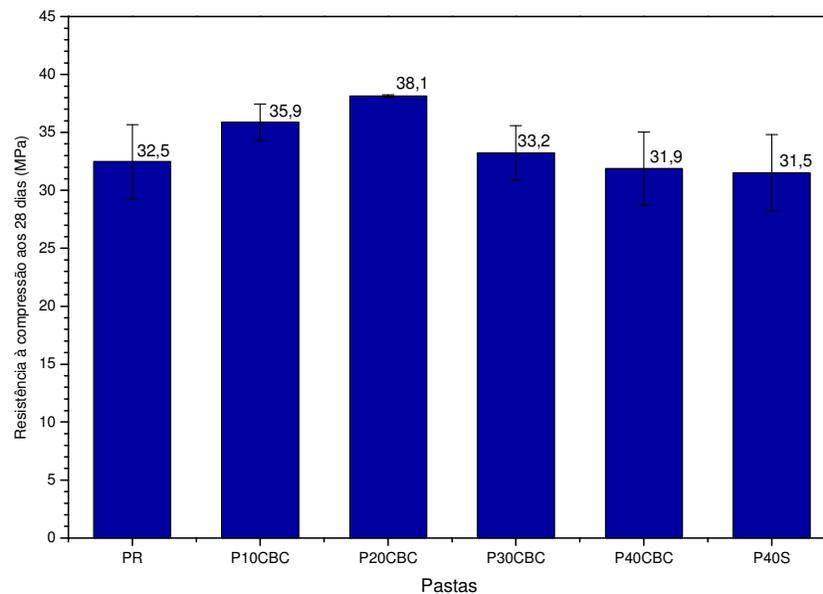


Figura 6.19. Resistências à compressão das pastas aos 28 dias após cura a temperatura de $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

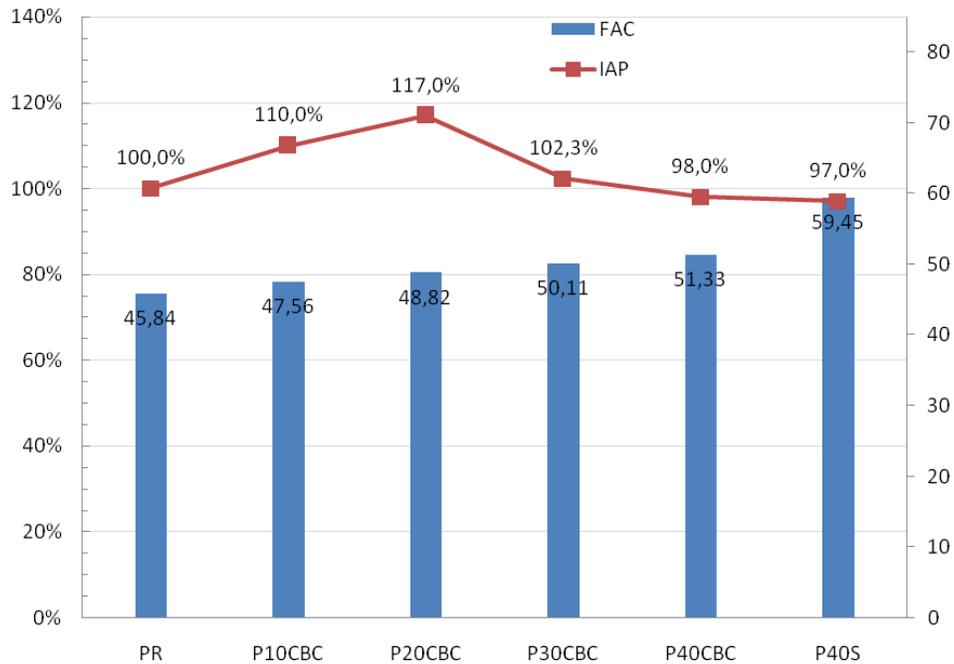


Figura 6.20. Fator água/cimento e índice de atividade pozolânica.

Atenção especial deve ser dada ao fato das resistências à compressão aos 28 dias apresentarem um aumento, para os percentuais de 10%, 20% e 30% de cinza, mesmo com fatores água/cimento mais elevados e menores teores de cimento, estes fatos entram em contradição com as equações clássicas de Abrams (eq. 6.1), Bolomey (eq. 6.2) e Feret (eq. 6.3), que demonstraram uma relação inversa entre fator água/cimento e resistência (PETRUCCI, 1978).

$$f_c = \frac{A}{B^x} \quad (\text{eq. 6.1})$$

$$f_c = k \cdot (y - 0,50) \quad (\text{eq. 6.2})$$

$$f_c = k \cdot \left(\frac{0,32}{0,32 + x} \right)^2 \quad (\text{eq. 6.3})$$

Onde: A, B e k são parâmetros relacionados com a idade de hidratação e a qualidade do cimento empregado.

f_c e x são, respectivamente, a resistência à compressão e fator água/cimento e $y = x^{-1}$.

As equações apresentadas acima estão relacionadas com concretos de mesma composição, portanto entende-se que outros mecanismos estão envolvidos no comportamento de compósitos cimentícios com aditivos minerais reativos ou mesmo

com adições de inertes, devendo-se então levar em consideração os efeitos dessas adições nas análises das resistências à compressão de pastas cimentícias, pois os mecanismos de aumento ou diminuição de resistência à compressão não estão simplesmente relacionados com fatores como a relação água/cimento ou consumo de cimento empregado.

Como forma de comprovar que o efeito *filler* e o aumento de compacidade proporcionado por aditivos minerais inertes de pequenas dimensões, podem ter tanta influência na resistência à compressão como adições pozolânicas, utilizou-se areia peneirada na peneira nº 200, ou seja, com diâmetros inferiores a 0,075 mm em substituição a 20% da massa de cimento na pasta de referência, utilizando a mesma composição desta e verificou-se que a adição de areia apresentou resistência média 30,9 MPa, o que equivale a um índice de atividade pozolânica de 95%.

A figura 6.21 apresenta as curvas de tensão por deslocamento vertical de pastas ensaiadas a compressão, mostrando uma comparação entre a pasta de referência (PR) e a pasta com 20% de areia (P20areia), comprovando que mesmo adições inertes são capazes de manter a resistência em níveis elevados para atender às exigências das normas de atividade pozolânica.

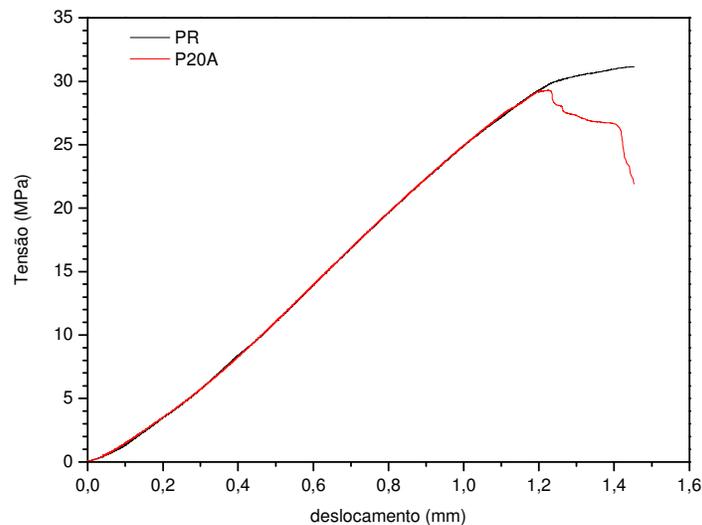


Figura 6.21. Curvas tensão – deslocamento para as pastas PR e P20areia

A figura 6.22 faz uma comparação das curvas de resistência à compressão para pastas PR, P20CBC, P40CBC e P40S, constatando-se que as adições não mudam o

módulo de elasticidade da pasta, ou seja, todas as pastas apresentam praticamente a mesma inclinação inicial da curva tensão-deslocamento, sendo as adições de cinza responsáveis por um aumento da resistência aos 28 dias.

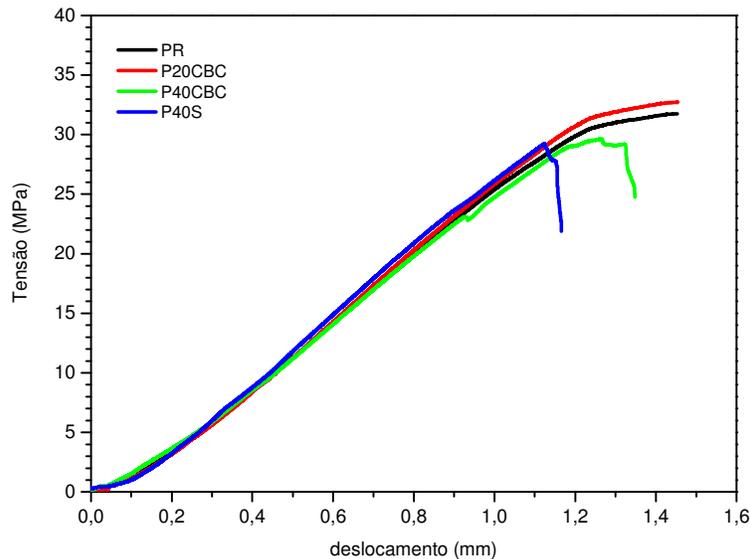


Figura 6.22. Curvas tensão – deslocamento para as pastas compósitas.

Alguns outros fatores devem ser levados em consideração quando se analisam adições minerais em pastas cimentícias, como o fator de empacotamento da mistura, microfissuração da pasta e reação pozolânica, fatores esses que são discutidos nos itens 6.2.1.1, 6.2.1.2 e 6.2.1.3.

6.2.1.1. Fator de empacotamento

O fator de empacotamento da mistura está relacionado com o arranjo das partículas de cimento e do aditivo mineral na pasta, ou seja, o efeito de preenchimento dos espaços entre os grãos de cimento pela cinza de biomassa da cana, ou outro material fino, também denominado de efeito *filler*.

Para DE LARRARD (1988, *apud* FORMAGINI, 2005), a dosagem de um concreto é primeiramente um problema de empacotamento, podendo esta afirmação ser

utilizada para os diferentes materiais cimentícios como argamassas e pastas para cimentação de poços.

A utilização de materiais com granulação continuamente mais fina acarreta uma densificação das pastas através do preenchimento dos espaços vazios, este efeito pode melhorar a resistência do material cimentício, desde que a adição de material mais fino não seja acompanhada de um aumento considerável no teor de água aplicado na mistura.

Existem alguns modelos matemáticos para avaliar o empacotamento de partículas, entres os mais empregados estão os de FURNAS (1931) e ANDREASSEN e ANDERSEN (1930), que propuseram um modelo que é simples de se aplicar, apresentado na equação 6.4, no entanto, sua natureza é semi-empírica.

$$CPFT = \left(\frac{d^q - d_m^q}{D^q - D_m^q} \right) \quad (6.4)$$

Onde: CPFT = percentual acumulado de finos menor que “d” em volume;

d = tamanho da partícula

d_m = menor partícula da distribuição

D = maior tamanho da partícula da distribuição

q = módulo de distribuição granulométrica

Na equação 6.4, “q” é uma constante designada por módulo de distribuição granulométrica. Para obter o empacotamento máximo, o módulo de distribuição “q” deve estar compreendido entre $0,33 < q < 0,50$. Os modelos de empacotamento foram deduzidos para partículas esféricas e a não esfericidade perturba o empacotamento, diminuindo sua eficiência. Quanto menos esféricas forem as partículas, menor será a densidade de empacotamento da distribuição (SILVA *et al* 2004).

Este modelo foi convertido, pela empresa Elkem, em um programa denominado de LISA e disponibilizado para uso no site da Elkem Materials (www.concrete.elkem.com). Partindo das características dos pós em cada fração granulométrica disponível, o programa calcula a quantidade necessária de cada classe de partículas para se produzir uma mistura com um determinado módulo de distribuição, utilizando um processo de convergência gráfica.

Apesar da dosagem de pastas pelo método do fator de empacotamento não ser o objetivo deste trabalho, utilizou-se esta ferramenta para verificar o empacotamento das

misturas estudadas, as figuras 6.23 a 6.29 apresentam os gráficos gerados pela utilização da equação de ANDREASSEN e ANDERSEN.

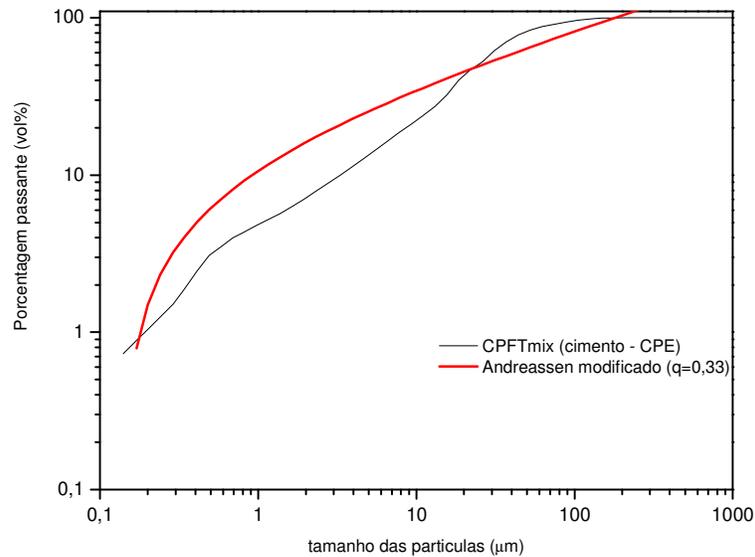


Figura 6.23. Curva de fator de empacotamento da pasta de referência (PR)

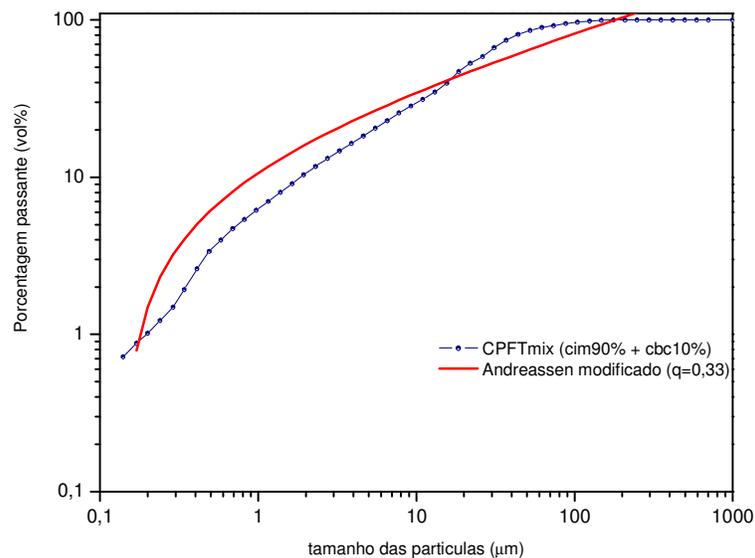


Figura 6.24. Curva de fator de empacotamento da pasta com 10% de cinza (P10CBC)

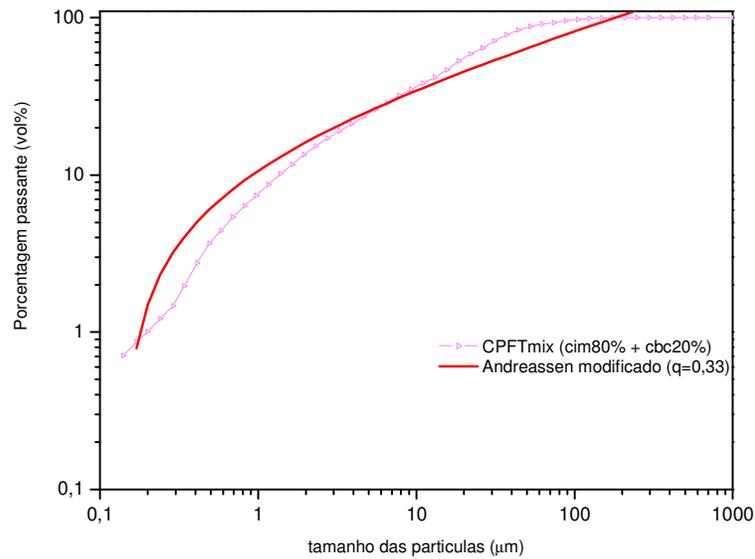


Figura 6.25. Curva de fator de empacotamento da pasta com 20% de cinza (P20CBC)

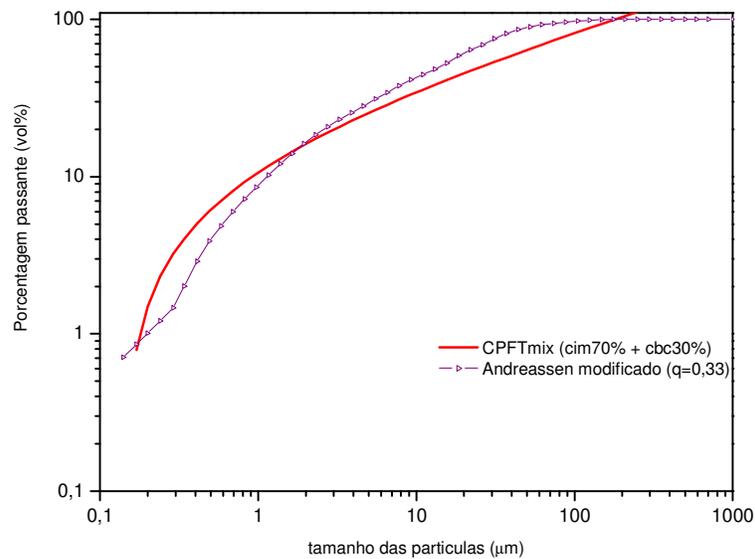


Figura 6.26. Curva de fator de empacotamento da pasta com 30% de cinza (P30CBC)

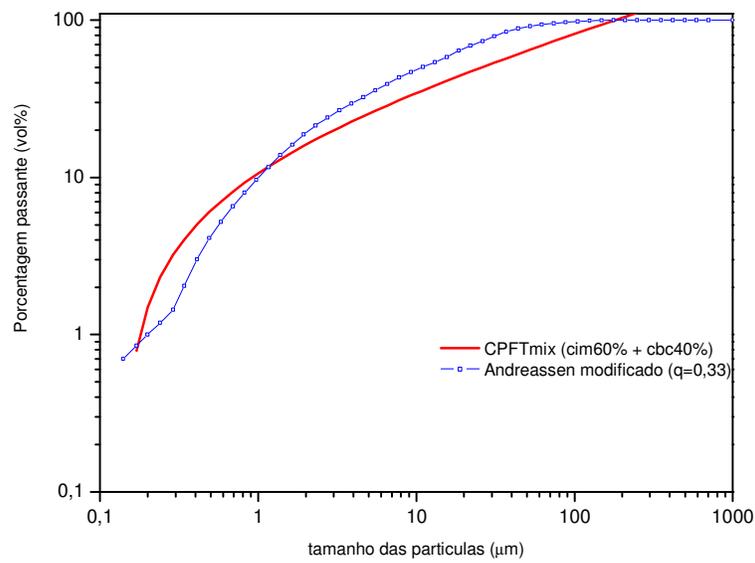


Figura 6.27. Curva de fator de empacotamento da pasta com 40% de cinza (P40CBC)

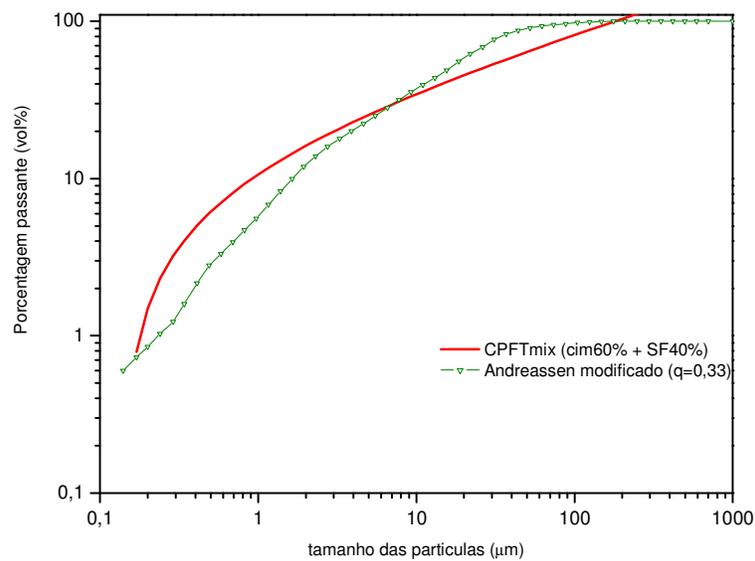


Figura 6.28. Curva de fator de empacotamento da pasta com 40% de *silica flour* (P40S)

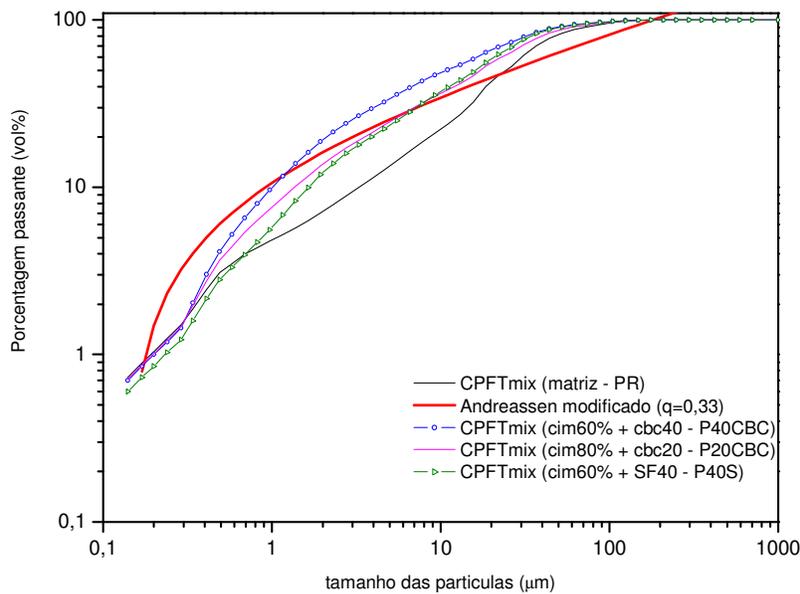


Figura 6.29. Comparação das curvas de fator de empacotamento da pasta PR, P20CBC, P40CBC e P40S.

Observa-se, na figura 6.29, que a curva do sistema de pasta com 20% de cinza de biomassa (P20CBC) apresenta-se mais próxima da curva ideal de ANDREASSEN MODIFICADA, que as curvas das misturas PR, P40CBC e P40S, apresentando, portanto, um maior fator de empacotamento, o que justifica a maior resistência à compressão apresentada pela pasta com 20% de cinza (P20CBC), já que a curva ideal de ANDREASSEN MODIFICADA é a curva do máximo empacotamento possível para este coeficiente de distribuição (q) igual a 0,33.

Outro fator importante para o comportamento das pastas cimentícias com adições minerais é a diminuição da microfissuração, por retração ou térmica.

A microfissuração está relacionada com o alto consumo de cimento por metro cúbico empregado nas pastas para cimentação de poços, pois o cimento ao endurecer sofre contração térmica, ou seja, deformação associada ao resfriamento da pasta após a reação de hidratação.

A contração térmica está associada a proporção de materiais empregados nos compósitos cimentícios, sendo maior para maiores consumos de cimento e diminuindo quando são adicionados materiais pozolânicos ou aditivos minerais, devido ao menor calor de hidratação deste tipo de misturas.

A proporção e os tipos de materiais empregados em materiais cimentícios determinam a fração volumétrica de pasta hidratada, e a fração volumétrica de vazios que conseqüentemente, influenciam na retração por secagem. O aumento do teor de agregado na mistura pode aumentar a restrição da deformação e reduzir a retração por secagem nos concretos e materiais cimentícios, como comentado por BISSONNETTE e PIERRE (1999), portanto a inclusão de aditivo mineral de cinza de biomassa contribui favoravelmente na redução da retração térmica diminuindo assim a fissuração da pasta.

O aumento do teor de água influencia diretamente na quantidade de água a ser removida por secagem e indiretamente reduzindo o volume de agregado que exerce restrição.

Vale salientar que o consumo de cimento por metro cúbico das pastas produzidas é de 1289 kg/m³ para a pasta de referência e de 980 kg/m³ para a pasta com adição de 40% de cinza de biomassa, acarretando uma menor microfissuração das pastas com aditivos minerais, devido ao menor calor de hidratação das pastas aditivadas.

6.2.1.2. Reação pozolânica

A reação pozolânica da cinza de biomassa da cana com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento proporciona uma pasta mais resistente, devido a conversão de cristais grandes e menos resistentes de Ca(OH)₂ pela fase silicato de cálcio hidratado, que tem maior contribuição na resistência mecânica da pasta de cimento. Esta diminuição do hidróxido de cálcio das pastas hidratadas aos 28 dias pode ser verificada nos itens seguintes (6.2.2 e 6.2.3) que tratam da influência da cinza na formação da fase hidratadas do cimento através de análises de difração de raios X e termogravimetria, onde o teor de hidróxido de cálcio nas pastas é quantificado.

Verifica-se na figura 6.30 a formação de C-S-H na superfície de um grão de cinza como mostra a imagem de microscopia eletrônica de varredura realizada numa pasta de cimento com 40% de adição de cinza de biomassa, após 28 dias de cura. Esta visualização foi possível, pois o grão de cinza, visualizado, é bastante grande, o que sugere que grãos menores de cinza podem ter reagido com a portlandita, devido ao maior contato entre as partículas de cinza com maior área específica, pois como apresentado anteriormente, a cinza apresenta granulometria com diâmetros bastante variados.

Sabe-se que a reação pozolânica é uma reação lenta à temperatura ambiente e por isto grande parte da cinza pode não ter reagido ainda aos 28 dias, havendo ainda muito hidróxido de cálcio nas pastas com adições, como verifica-se na figura 6.31 e 6.32.

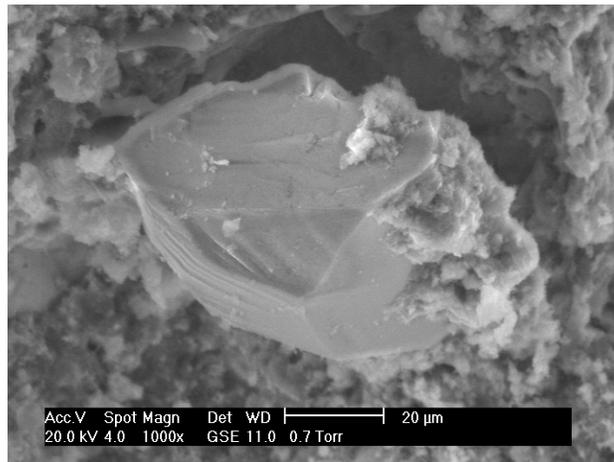


Figura 6.30. Detalhe de grão de cinza de biomassa com formação de C-S-H – P40CBC.

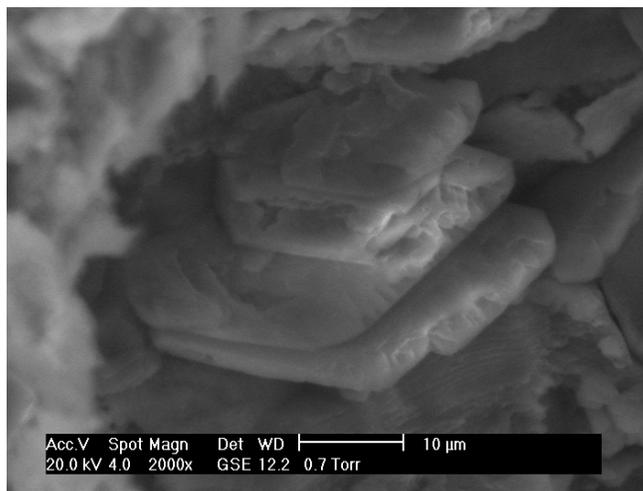


Figura 6.31. Hidróxido de cálcio presente na pastas P40CBC.

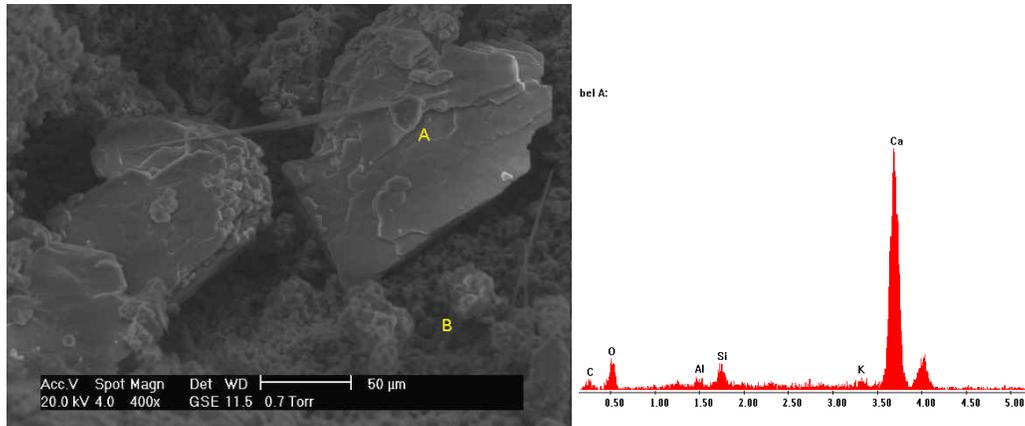


Figura 6.32. Hidróxido de cálcio presente na pasta de referência.

Os poços utilizados para injeção de vapor na bacia Potiguar são normalmente poços de produção, portanto é comum que a injeção de vapor se processe a idades bem superiores a 28 dias, o que favorecerá a reação da cinza com o hidróxido de cálcio, proporcionando um melhor comportamento mecânico da pasta quando da solicitação pela alta temperatura.

6.2.2. Avaliação da hidratação das pastas por termogravimetria

Segundo TAYLOR (1990) as técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria (TG e DTG) são provavelmente os melhores métodos para determinar o teor de hidróxido de cálcio de uma pasta de cimento hidratada, pois a decomposição do hidróxido de cálcio é bem definida e ocorre na faixa de temperatura de 425-550°C.

Análises térmicas (TG/TGD/DTA) têm sido utilizadas por vários pesquisadores com o objetivo de avaliar a quantidade de água quimicamente combinada com os produtos hidratados da pasta de cimento através da perda de massa, obtendo-se, assim, uma medida indireta do grau de hidratação do cimento (MARSH e DAY, 1988; YOGENDRAN *et al*, 1991; DWECK *et al*, 2000; VEDALAKSMI *et al*, 2003).

Para GIERGICZNY (2006) as faixas de temperatura em que os produtos hidratados perdem água quimicamente combinada quando submetidos as análises térmicas é de 400-500°C para $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 100-300°C para produtos hidratados como C-S-H, e de 700-800°C para a calcita (CaCO_3). Já para ROSZCZYNIANSKI (2002) a

decomposição do hidróxido de cálcio ocorre a uma temperatura entre 450-550°C. Para FORDHAM e SMALLEY (1985), BHATTY e REID (1985), ALONSO e FERNANDEZ (2004) os produtos hidratados como silicato de cálcio e aluminato de cálcio tem perdas de massa associadas a faixa de temperatura entre 105-450°C.

A formação dos produtos hidratados nas pastas de cimento tem início nas primeiras horas após a adição de água e praticamente cessa aos 360 dias de idade, no entanto, a idade de referência para avaliação da atividade pozolânica é normalmente aos 28 dias de cura, devido a cerca de 70 a 80% dos produtos de hidratação já terem sido formados, com hidratação subsequente muito lenta.

A influência da adição de cinza de biomassa da cana na hidratação das pastas cimentícias para cimentação de poços foi realizada por meio da técnica de termogravimetria, verificando-se que a desidratação do hidróxido de cálcio ocorreu numa faixa de 460-510°C, dependendo do fator água/cimento empregado na mistura. As figuras 6.33 a 6.38 apresentam as curvas TG/DTG para as pastas hidratadas aos 28 dias estudadas neste trabalho. As curvas termogravimétricas das pastas aos 7 dias são apresentadas no apêndice A.

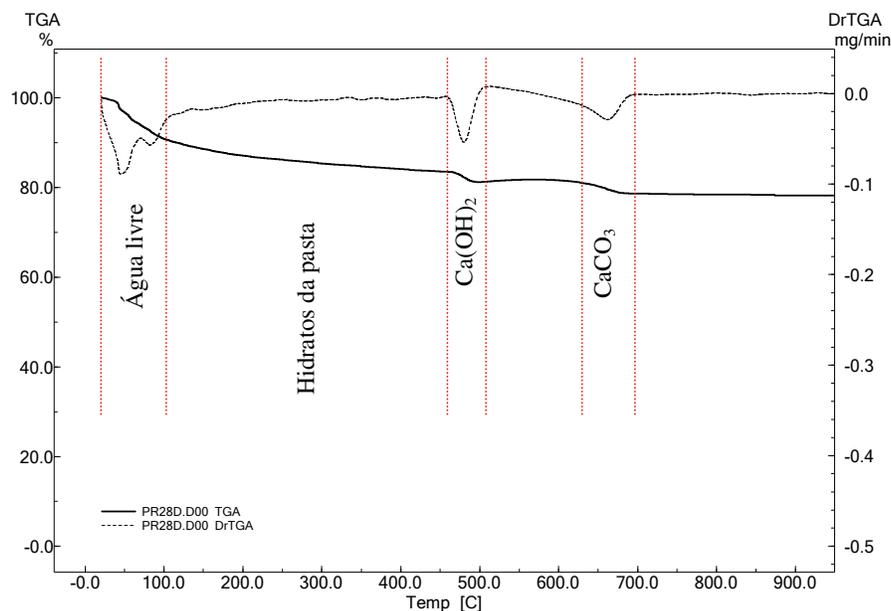


Figura 6.33. Curva TG/DTG da pasta de referência aos 28 dias.

A figura 6.33 apresenta a curva termogravimétrica e a termogravimetria derivada para a pasta de referência, com peso de 15,6 lb/gal, utilizada para caracterização das pastas cimentícias para poços de petróleo, são destacadas na curva as faixas de temperatura onde ocorre a perda de massa associada com os produtos de hidratação do cimento.

A perda de massa ocorrida entre 0-105°C é devido à evaporação de água livre, entre 105-460°C ocorre a desidratação devido a perda de água quimicamente combinada com o C-S-H, a decomposição do hidróxido de cálcio ocorreu entre 460-550°C, e entre 600-700°C ocorre a decarbonatação.

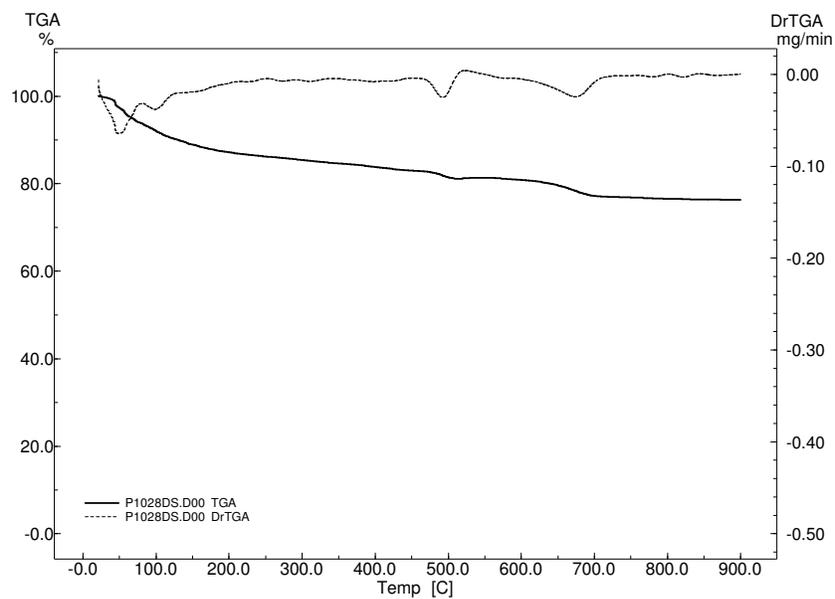


Figura 6.34. Curva TG/DTG da pasta com 10% de cinza aos 28 dias.

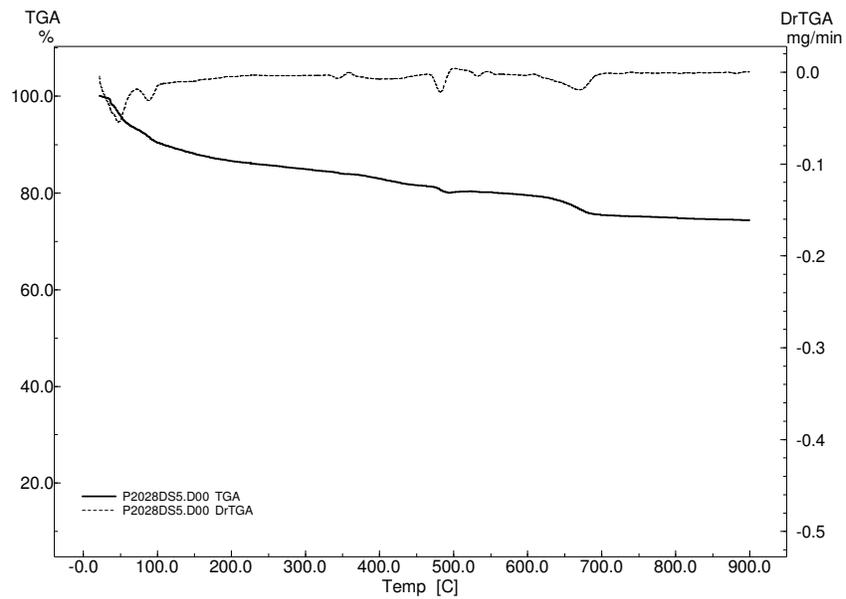


Figura 6.35. Curva TG/DTG da pasta com 20% de cinza aos 28 dias.

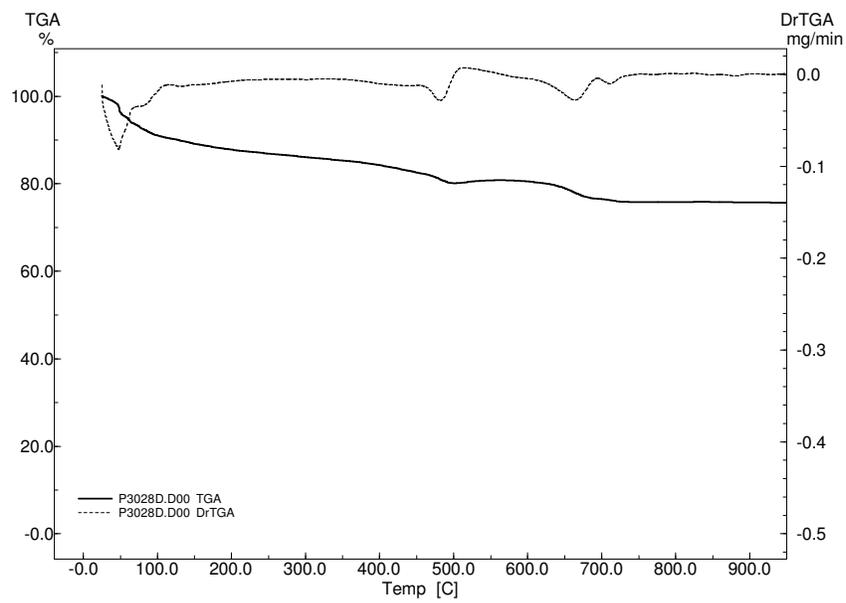


Figura 6.36. Curva TG/DTG da pasta com 30% de cinza aos 28 dias.

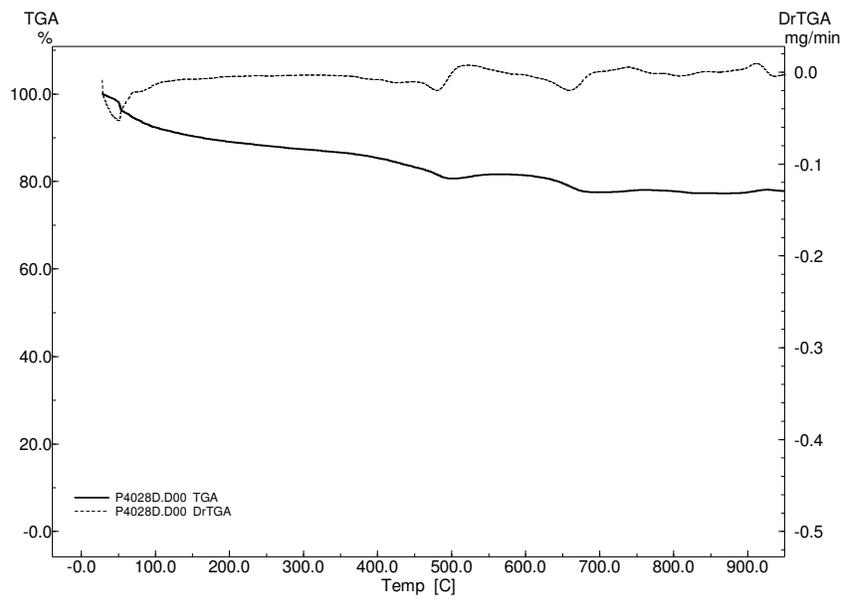


Figura 6.37. Curva TG/DTG da pasta com 40% de cinza aos 28 dias.

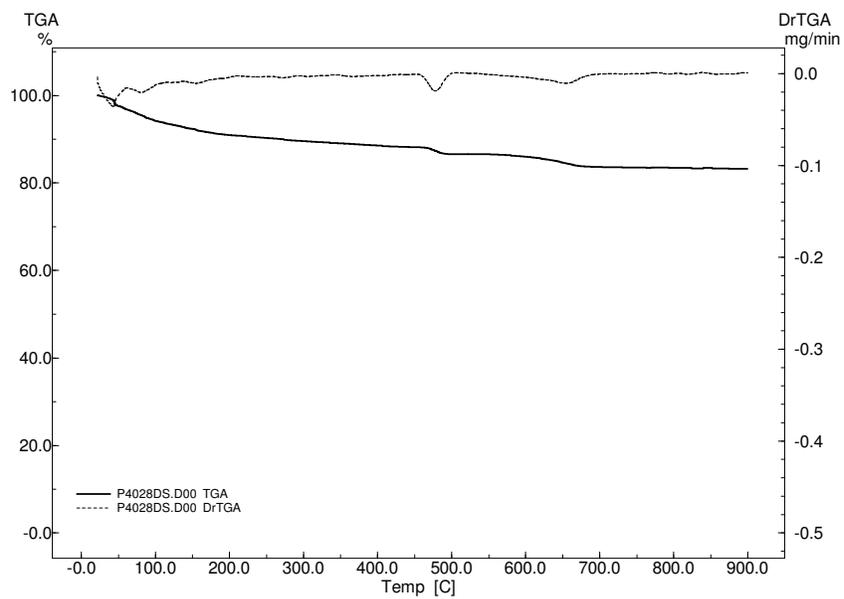


Figura 6.38. Curva TG/DTG da pasta com 40% de *Silica flour* aos 28 dias.

As perdas de massa nas faixas de temperaturas, em que ocorrem eventos relacionados com a perda de água quimicamente combinada aos produtos hidratados são apresentadas na tabela 6.5 e 6.6. Ressalta-se as diminuições nas perdas de massa referente ao hidróxido de cálcio para todas as pastas com inclusão de cinza de biomassa, em relação à pasta de referência e a pasta com *silica flour*, o que indica uma boa atividade pozolânica deste material aos 7 e 28 dias de hidratação, confirmando os resultados obtidos nas análises de atividade pozolânica da cinza de biomassa com a cal.

Tabela 6.5. Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas das pastas compósitas aos 28 dias.

Amostra	Perda de massa (%)				
	0-105°C (água livre)	105-460°C (hidratos)	460-510°C Ca(OH) ₂	650-700°C (CaCO ₃)	0-1000°C (Perda Total)
PR	9,510	7,072	2,296	2,845	21,744
P10CBC	9,624	7,814	1,592	2,466	23,893
P20CBC	9,945	8,722	1,252	2,946	25,682
P30CBC	9,222	8,757	1,761	2,612	24,266
P40CBC	7,871	9,122	2,088	2,928	22,548
P40Silica	6,105	5,850	1,563	1,344	16,824

Tabela 6.6. Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas das pastas compósitas aos 7 dias.

Amostra	Perda de massa (%)				
	0-105°C (água livre)	105-460°C (hidratos)	460-510°C Ca(OH) ₂	650-700°C (CaCO ₃)	0-1000°C (Perda Total)
PR	7,463	6,436	1,643	2,533	17,734
P10CBC	8,679	6,7454	1,303	2,957	21,448
P20CBC	10,555	8,332	1,077	2,969	25,307
P30CBC	10,166	8,597	1,736	2,818	23,835
P40CBC	7,604	7,702	1,453	2,806	21,036
P40Silica	8,760	5,012	1,508	1,935	19,028

As figuras 6.39 e 6.40 apresentam ,respectivamente, a perda de massa associada a desidratação do hidróxido de cálcio (W_{ch}) e os teores de hidróxido de cálcio (TCH) presentes nas pastas, após cura ambiente aos 7 e 28 dias. Os teores de hidróxido foram calculados utilizando as fórmulas apresentadas na metodologia e representam a quantidade de água quimicamente combinada com hidróxido de cálcio nas pastas.

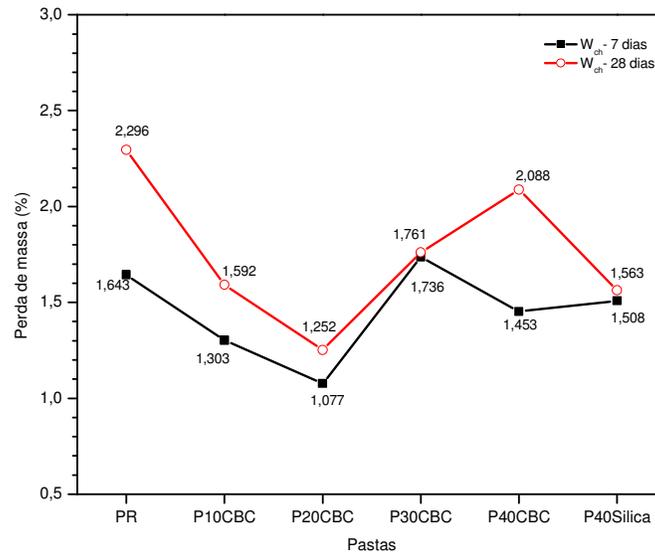


Figura 6.39. Perda de massa entre 460-510°C aos 7 e 28 dias.

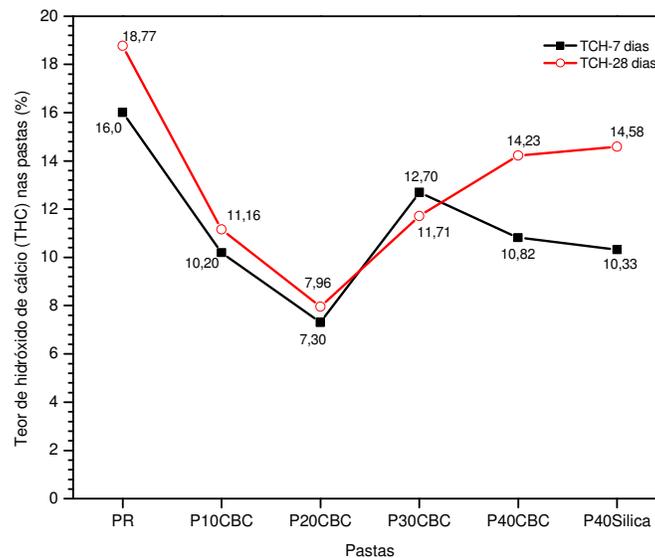


Figura 6.40. Teor de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio nas pastas aos 7 e 28 dias.

Constata-se uma redução da quantidade de água quimicamente combinada com hidróxido de cálcio (W_{ch}) e por consequência uma diminuição do teor de hidróxido de cálcio das pastas com adição de cinza de biomassa, o que confirma a atividade pozolânica deste material. O consumo máximo de hidróxido de cálcio ocorreu para a pasta com adição de 20% de cinza (P20CBC).

Em relação a pasta de referência ocorreu uma redução do teor de hidróxido de cálcio da pasta (TCH) aos 28 dias equivalente a 40,55%, 57,61%, 37,63% e de 24,20% para as pastas P10CBC, P20CBC, P30CBC e P40CBC respectivamente, enquanto que a redução para a pasta com *silica flour*, P40S, foi de 22,3%, este fato comprova que a cinza de biomassa da cana apresenta uma maior reatividade com o cimento quando comparada com a *silica flour*, para pastas curadas a temperatura ambiente.

As figuras 6.41 e 6.42 apresentam, respectivamente, a perda de massa associada à desidratação dos hidratos (W_h) e os teores de produtos hidratados (TH) presentes nas pastas, após cura ambiente aos 7 e 28 dias. Verifica-se uma tendência de aumento da perda de massa associada aos hidratos para as pastas com adição de cinza, o que indica uma maior quantidade de hidratos como C-S-H nas pastas curadas aos 7 e 28 dias.

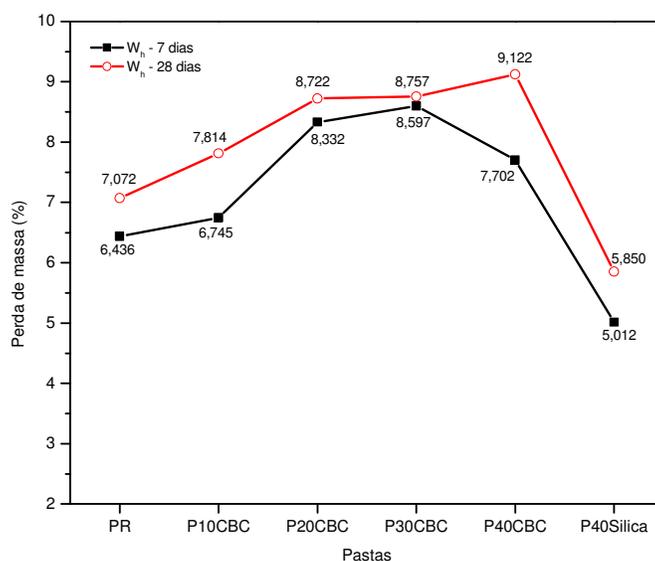


Figura 6.41. Perda de massa entre 105-460°C aos 7 e 28 dias

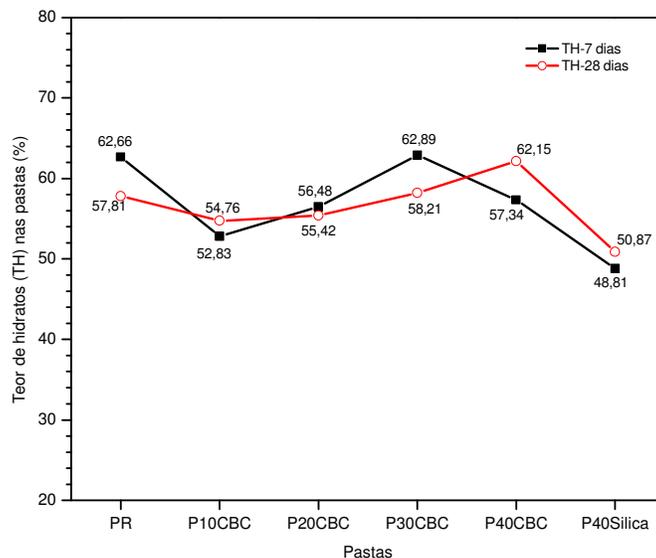


Figura 6.42. Teor de água quimicamente combinada com os hidratos nas pastas aos 7 e 28 dias

Nota-se que dos 7 para os 28 dias de cura ambiente ocorre uma diminuição no teor de hidratos da pasta em relação ao volume total da pasta, este fato está associado à formação de mais hidróxido de cálcio na pasta hidratada aos 28 dias como pôde ser observado na figura 6.40 onde foi constatado um aumento no teor de hidróxido de cálcio (THC) dos 7 para os 28 dias em todas as pastas analisadas.

Verifica-se que as pastas com adições minerais apresentam menores teores de hidratos aos 28 dias que a pasta de referência, este fato está associado com a redução do volume total de cimento incorporado as pastas com aditivos minerais. No entanto, como foi verificado no item anterior, às resistências aos 28 dias das pastas com 10, 20 e 30% de cinza foram maiores que a apresentada pela pasta de referência, o que comprova que grandes reduções dos teores de hidróxido de cálcio, como as verificadas nestas pastas são mais importantes para a resistência que a pequena redução constatada na formação dos hidratos.

6.2.3. Avaliação da hidratação das pastas por DRX

A técnica de difração de raios X é um método de identificação de fases cristalinas, presentes em um material, muito empregado na determinação das fases

hidratadas do cimento, em que os picos obtidos no material de análise são comparados com fichas catalográficas de referência.

Os principais picos para os compostos hidratados do cimento foram determinados por vários pesquisadores (NELSON, 1990; TAYLOR, 1990; RICHARDSON, 2008; LEA, 1971), entre outros, sendo portanto bastante conhecido os diferentes tipos de produtos hidratados. Assim, as análises foram feitas com o intuito de identificar as fases presentes nas pastas estudadas neste trabalho de forma comparativa aos padrões contidos no banco de dados JCPDS (ICDD-2002).

A figura 6.43 mostra o difratograma de raios X para a pasta de referência (PR) após 7 e 28 dias de hidratação sob cura ambiente, onde se verifica a presença dos compostos hidratados mais comuns nas pastas de cimento como a portlandita ($Ca(OH)_2$), a calcita ($CaCO_3$) e a etringita ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26(H_2O)$) e o silicato de cálcio hidratado nas formas de $Ca_{1,5}SiO_{3,5} \cdot xH_2O$ e $Ca_5[SiO_4]_2(OH)_2$, sendo este último, conhecido como Calcium chondrodite, fase similar ao mineral Reinhardbraunsite, que apresenta relação $Ca/Si=2,5$, fase também citada por YANAGISAWA *et al* (2006) e RICHARDSON (2008).

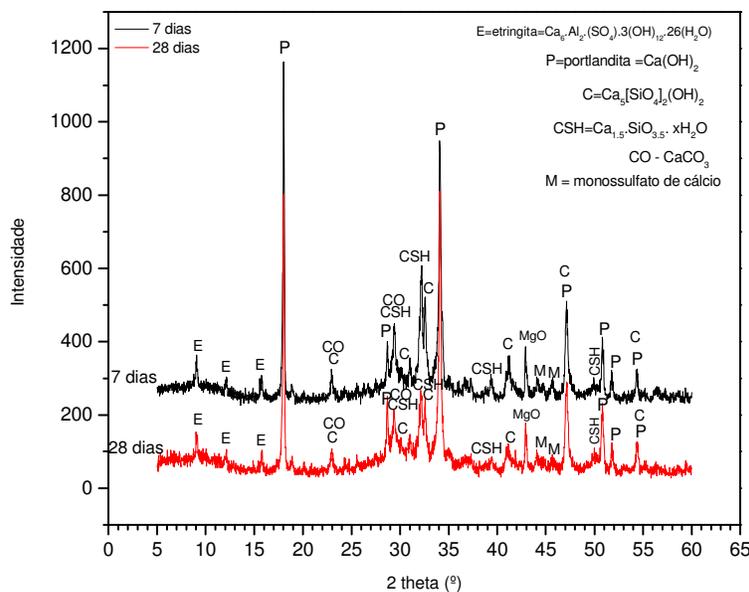


Figura 6.43. DRX da pasta de referência (PR) aos 7 e 28 dias.

A presença na pasta de referência hidratada de fases de silicato de cálcio hidratadas com alta relação Ca/Si como o $Ca_{1,5}SiO_{3,5} \cdot xH_2O$ e, principalmente, o

$Ca_5.[SiO_4]_2.(OH)_2$ é um fator negativo para pastas cimentícias que serão sujeitas a altas temperaturas, pois estas fases, quando submetidas a temperaturas acima de 120°C, tendem a cristalizar-se em fases ricas em óxido de cálcio (CaO), resultando em retrogressão da resistência à compressão e aumento da permeabilidade.

Assim, as pastas cimentícias utilizadas em poços de recuperação térmica da bacia Potiguar que utilizam o cimento Portland Especial como material cimentício principal, devem ser dosadas com algum aditivo mineral rico em sílica reativa, com a finalidade de diminuir a relação Ca/Si da pasta hidratada e evitar a retrogressão da resistência.

Com este intuito, adicionou-se a cinza de biomassa em diferentes proporções na pasta de referência, procurando proporcionar uma diminuição da relação Ca/Si, e deste modo favorecer a formação de produtos hidratados ricos em sílica, cuja estabilidade é maior a altas temperaturas. No entanto, aditivos a base de sílica cristalina tem pouca reatividade a temperatura ambiente e portanto tem uma menor capacidade de modificar as fases cristalinas presentes numa pasta de cimento hidratado, contudo esta reação facilitada em temperaturas acima da ambiente como ocorre nos poços de petróleo devido a sua característica geotérmica, o que proporciona a ativação da cinza como pozolana.

Entretanto, verificou-se que as pastas com adição de 20 e 40% de cinza de biomassa e 40% de *silica flour*, mostradas nas figuras 6.44 a 6.46, apresentam a fase silicato de cálcio com menor relação Ca/Si, como a $Ca_{1,5}.SiO_{3,5}.xH_2O$, além de apresentarem uma diminuição nos picos de hidróxido de cálcio das pastas com adição em relação a de referência, eventos estes que só ocorreram a temperatura ambiente em virtude da sílica cristalina presente na cinza ter sido finamente moída.

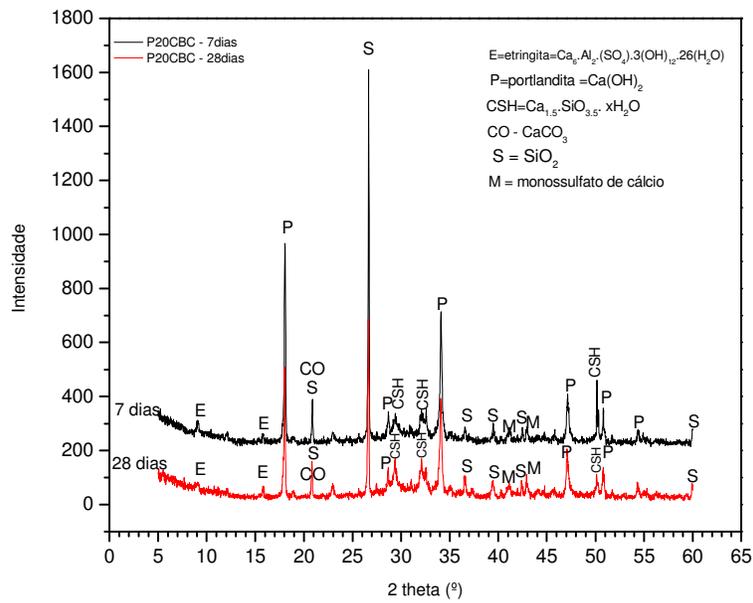


Figura 6.44. DRX da pasta de com 20% de cinza de biomassa aos 7 e 28 dias.

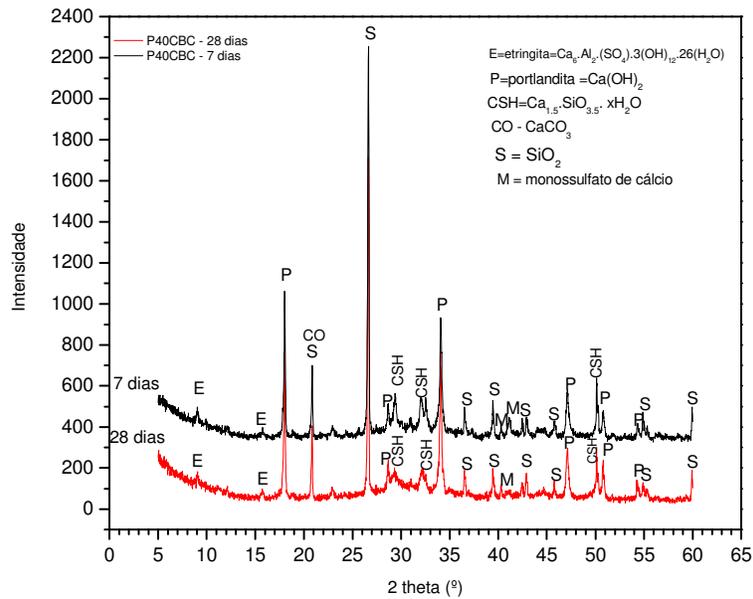


Figura 6.45. DRX da pasta de com 40% de cinza de biomassa aos 7 e 28 dias.

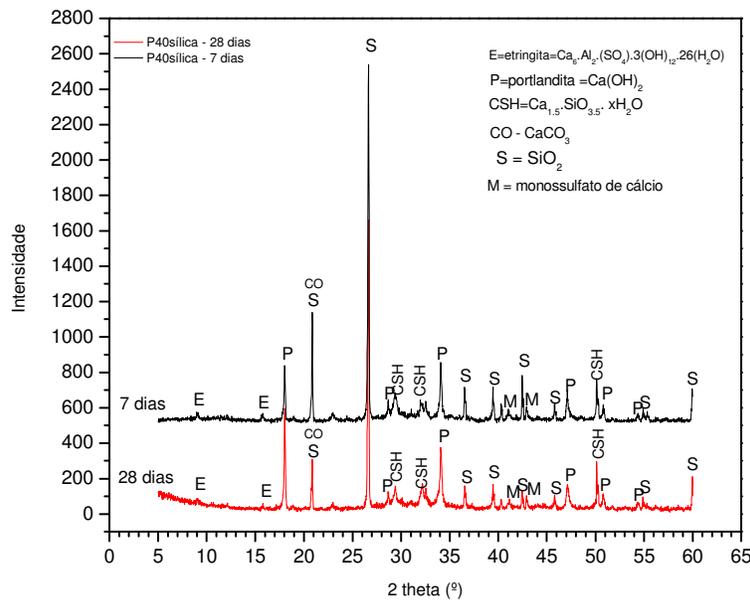


Figura 6.46. DRX da pasta de com 40% de *silica flour* aos 7 e 28 dias.

Os difratogramas de raios X das pastas P10CBC e P30CBC estão no apêndice B e apresentam as mesmas fases presentes nas pastas com cinza de biomassa, a não ser por pequenas variações nas intensidades dos picos de dióxido de silício (SiO_2), que está relacionado com a quantidade de cinza adicionada a pasta e por variações nos picos de Portlandita, que está relacionado com a reação da sílica presente na cinza com a portlandita gerada após a hidratação da pasta.

Segundo LEA (1971) os principais picos de hidróxido de cálcio para o ângulo 2θ no difratograma de raios X são os ângulos $18,1^\circ$, $34,1^\circ$, $47,1^\circ$ e $50,8^\circ$. A título de comparação, a figura 6.47 apresenta a variação nas intensidades dos picos $2\theta = 18,1^\circ$ e $2\theta = 34,1^\circ$, relacionados com a portlandita para as pastas analisadas neste trabalho.

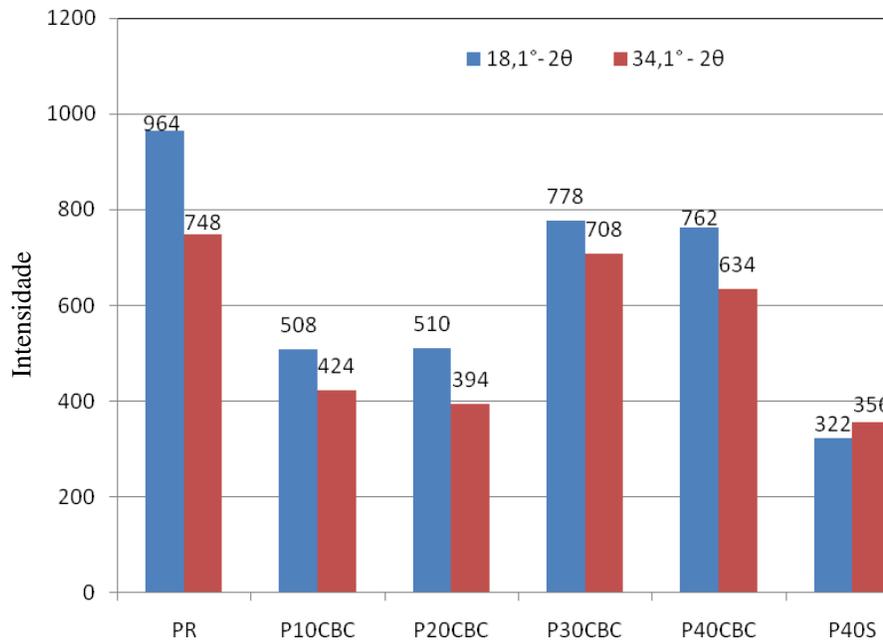


Figura 6.47. Intensidade dos picos de portlandita em $2\theta = 18,1^\circ$ e $2\theta = 34,1^\circ$ para pastas curadas a 22°C por 7 dias.

Verifica-se uma diminuição na intensidade dos picos relacionados com a portlandita para todas as pastas com adição de cinza de biomassa e *silica flour*, sendo esta redução mais acentuada para a pasta com a adição de 10% e 20% de cinza de biomassa, o que sugere uma boa reatividade desse material com o hidróxido de cálcio.

6.2.4. Permeabilidade das pastas compósitas sob cura ambiente

Permeabilidade corresponde à propriedade de um meio poroso em permitir a passagem de água ou outro fluído, em maior ou menor vazão por unidade de área. Esta propriedade depende das características do meio como porosidade, tamanho, distribuição, forma e arranjo das partículas. A vazão em um meio poroso é proporcional à área aberta ao fluxo e ao diferencial de pressão e inversamente proporcional ao comprimento do material e à viscosidade, sendo determinada pela equação de Darcy (equação 6.5).

$$\frac{dq}{dt} = K \cdot \frac{\Delta H \cdot A}{L\mu} \quad (\text{eq. 6.5})$$

Onde: K = permeabilidade (miliDarcy – mD)

$\frac{dq}{dt}$ = taxa de fluxo do fluido

μ = viscosidade do fluido

ΔH = gradiente de pressão

A = área de seção transversal

L = espessura do sólido

Vale observar que a permeabilidade é uma propriedade distinta da porosidade, que é definida como a porcentagem de interstícios vazios em relação ao volume total do material. No entanto, há uma relação entre a distribuição de tamanhos de poros e permeabilidade. A porometria do material, ou seja, a distribuição de tamanho dos poros e a interligação destes poros é quem controla a permeabilidade de um material, sendo os macroporos e os poros capilares, figura 6.48, responsáveis por maiores permeabilidades nos concretos.

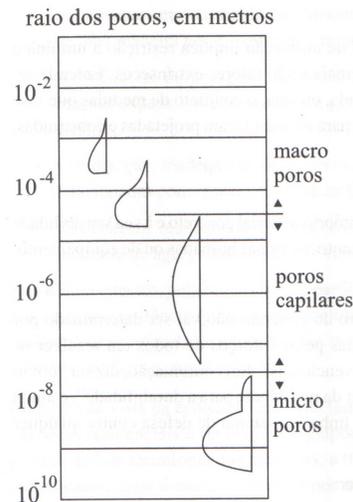


Figura 6.48. Distribuição dimensional de poros no concreto (DE SOUZA e RIPPER 1998).

A figura 6.49 apresenta os resultados de permeabilidade obtidos para as pastas cimentícias analisadas neste trabalho, verifica-se que a pasta de referência (PR) apresentou maior permeabilidade ao gás nitrogênio, quando comparada com as pastas com os aditivos minerais de cinza de biomassa e *silica flour*.

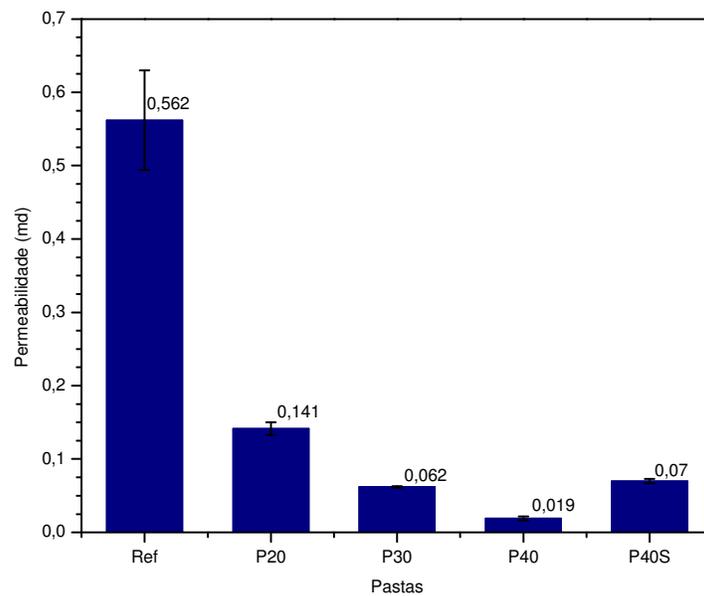


Figura 6.49. Permeabilidade da pastas cimentícias após 28 dias de cura a 38°C.

A adição de cinza de biomassa nas pastas cimentícias promoveu uma redução contínua na permeabilidade a medida que se aumentou o percentual de adição de cinza de biomassa de 20% para 40%. Esta redução está associada ao fenômeno físico de refinamento da estrutura porosa e preenchimento dos poros por efeito *filler* e pela reação pozolânica entre a cinza de biomassa e o hidróxido de cálcio presente na pasta hidratada.

A porosidade total e absorção de água das pastas com e sem adição mineral mantiveram-se praticamente constantes como demonstra os resultados apresentados na figura 6.50, o que indica que apesar da porosidade total ter sofrido apenas uma pequena redução com o aumento do teor de aditivo mineral, o refinamento dos poros provocados pelo aditivo acarretou, provavelmente, uma redução no tamanho dos poros e nos canais de fluxo na pasta de cimento.

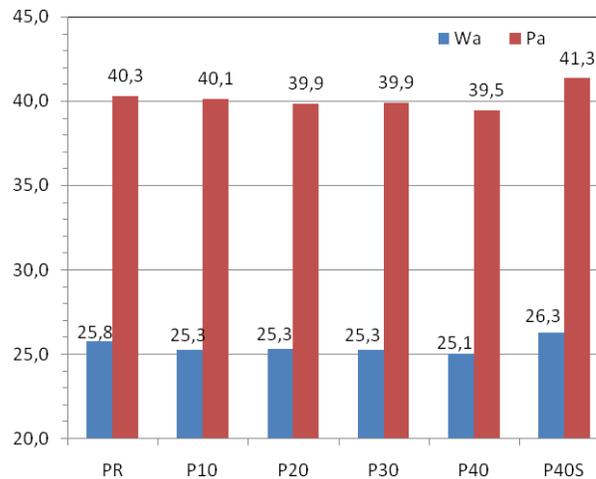


Figura 6.50. Absorção de água (W_a) e porosidade aparente (P_a).

Salienta-se que as pastas PR, P20, P30, P40 e P40S tem fator água/cimento de 45,84%, 48,82%, 50,11%, 51,4% e 59,7%, respectivamente, mesmo assim as pastas aditivadas com cinza apresentaram menores permeabilidades e valores das porosidades aparentes ligeiramente inferiores. Portanto o fator negativo do aumento dos fatores água/cimento, necessários a bombeabilidade, foram menos preponderantes que a ação física de refinamento dos poros e da reação pozolânica do aditivo mineral, tanto para a permeabilidade como para a resistência à compressão, como discutido anteriormente.

6.3. Pastas cimentícias submetidas à cura com alta temperatura e alta pressão

Os poços de petróleo apresentam características de aumento de pressão e temperatura de acordo com a profundidade. A temperatura e a pressão nos poços também podem ser alteradas por processos de injeção de fluidos aquecidos sob alta pressão em poços produtores de óleos pesados, com o intuito de diminuir a viscosidade do petróleo em uma determinada área, possibilitando assim a extração de petróleo em poços antigos.

A pasta cimentícia quando submetida às altas temperaturas e pressões sofre alterações na sua estrutura e estabilidade, sendo relevantes para a durabilidade da cimentação de poços. Neste processo, é importante a permeabilidade da pasta, o grau de

hidratação, o tipo de produto hidratado formado, a umidade e a taxa de aumento de temperatura, pois estes fatores governam o desenvolvimento de pressões internas dos produtos gasosos de decomposição da pasta, podendo comprometer a integridade estrutural do poço.

Portanto, foram realizados dois tipos de curas com alta temperatura e pressão para simular as condições de poços submetidos a injeção de vapor na bacia Potiguar, onde normamente são realizadas injeções de vapor com temperaturas entre 200°C e 280°C e pressões entre 6,9 MPa (1000 *psi*) e 17,2 MPa (2500 *psi*).

6.3.1. Efeito da alta temperatura e alta pressão nas pastas cimentícias após 28 dias de cura a temperatura ambiente (1º ciclo de cura)

As pastas estudadas anteriormente em condições de temperatura ambiente foram novamente preparadas, conforme tabela 6.7, e submetidas ao ciclo de cura a alta temperatura e alta pressão, exemplificado na figura 6.51, com o intuito de avaliar a influência da adição da cinza de biomassa da cana nas propriedades das pastas cimentícias.

Tabela 6.7. Composição das pastas cimentícias.

	CPE (g)	Concentração de aditivo (%)	CBC (g)	Silica <i>flour</i> (g)	Água (g)	Dispersante (g)	Anti- espumante (g)	FAC
PR	772,00	0	-	-	353,89	-	1,34	45,84
P10 CBC	710,58	10	71,06	-	338,71	0,74	1,24	47,56
P20 CBC	662,46	20	132,49	-	323,40	2,07	1,15	48,82
P30 CBC	620,68	30	186,20	-	311,03	2,59	1,08	50,11
P40 CBC	583,85	40	233,54	-	300,13	3,05	1,02	51,40
P40 S	559,93	40	-	223,97	334,65	2,04	0,97	59,77

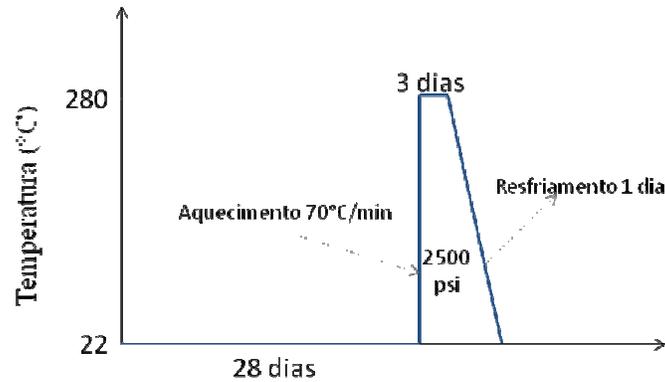


Figura 6.51. Esquema do 1º ciclo de cura a alta temperatura e pressão.

No primeiro ciclo de cura, todas as composições de pastas foram submetidas a cura em água a 22°C e pressão atmosférica por 28 dias, seguida de cura a 280°C e pressão de 17,2 MPa (2500 *psi*) por 3 dias, este primeiro ciclo teve o intuito de verificar a influência da alta temperatura e pressão após a completa hidratação do cimento, uma vez que a partir de 28 dias o aumento da resistência é muito lento.

Além de simular as condições dos campos de petróleo submetidos a injeção de vapor, uma vez que as pastas só serão submetidas a altas temperaturas e pressão a idades bem superiores a 28 dias, já que os poços onde são injetados vapor são poços de produção comuns, onde este método de recuperação é utilizado apenas quando os poços da região estão depletados.

Para efetuar o primeiro ciclo de cura, foram moldados 36 corpos de prova, sendo que 18 foram ensaiados aos 28 dias, quando retirados da cura ambiente e 18 corpos de provas foram levados a câmara de cura pressurizada para efetuar a cura a alta temperatura e pressão. Os resultados de resistência à compressão das pastas após 28 dias sob cura ambiente e aos 32 dias após todo o ciclo de cura, são apresentados na figura 6.52.

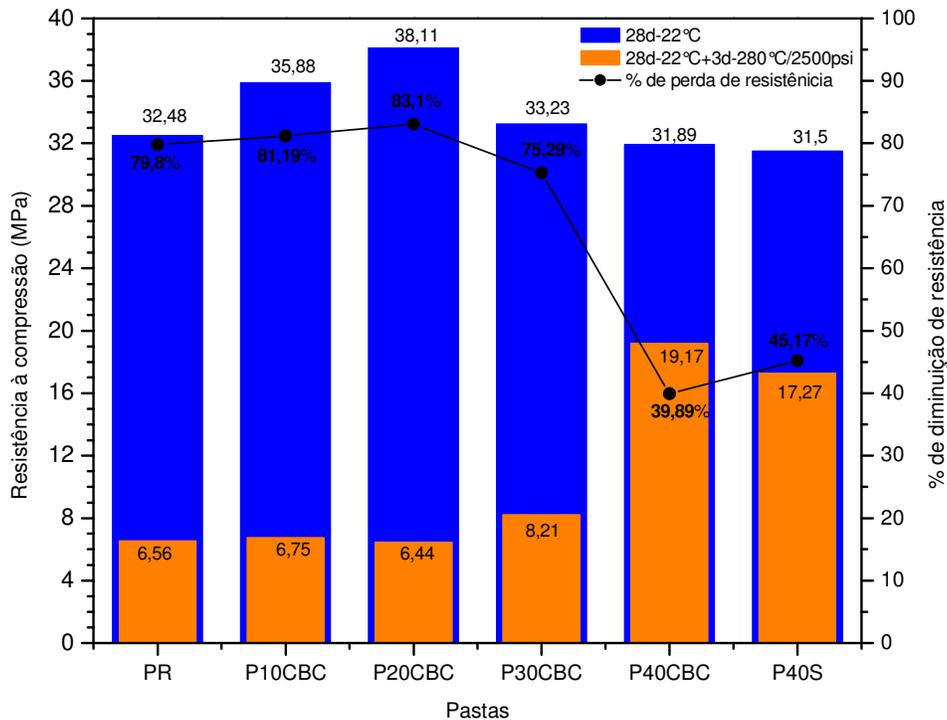


Figura 6.52. Resistência à compressão das pastas submetidas ao 1º ciclo de cura a alta temperatura e pressão

A cura a alta temperatura e pressão provocou a retrogressão da resistência à compressão de todas as pastas analisadas, sendo mais severa para as pastas de referência, 10% e 20 % de adição onde ocorreu uma diminuição de 79,80%, 81,19% e 83,1%, respectivamente.

A pasta que apresentou melhor comportamento sob alta temperatura e pressão foi a pasta com adição de 40% de cinza de biomassa que teve uma diminuição de 39,89% na sua resistência após este ciclo de cura, superando o comportamento da pasta com 40% de *silica flour* que apresentou uma redução de 45,17%. Salienta-se que era esperado um melhor comportamento da pasta com a adição de *silica flour* já que este material é o mais utilizado em pastas submetidas a altas temperaturas.

No entanto, mesmo com essas diminuições bruscas nas resistências à compressão, as pastas com adições de 40% de cinza de biomassa e *silica flour* são capazes de suportar os esforços mecânicos gerados nos poços, pois apresentam resistências superiores a 17 MPa e, segundo SMITH (1980) pastas cimentícias com resistências da

ordem de 17,9 MPa (2600 psi) são adequadas para suportar os esforços mecânicos gerados nos poços.

SMITH (1980) verificou uma redução na resistência à compressão de 30,3 MPa (4400 psi) para 17,9 MPa (2600 psi) quando pastas cimentícias com cimento classe H e *silica flour* foram submetidas a uma temperatura de 143°C (290°F) durante 7 dias. Esta redução foi acompanhada de um severo aumento na permeabilidade, o que indica que a manutenção da permeabilidade das pastas em níveis aceitáveis para evitar a comunicação das zonas e a perda de fluidos é tão crucial quanto a manutenção da resistência à compressão.

A acentuada diminuição da resistência à compressão verificada nas pastas P10CBC, P20CBC e P30CBC, com o aumento da temperatura está relacionado com a conversão do silicato de cálcio hidratado do tipo $Ca_{1,5}.SiO_{3,5}.xH_2O$, encontrado nas pastas hidratadas a baixa temperatura, que apresenta relação cálcio/silica de 1,5 em Calcium Chondrodite ($Ca_5[SiO_4]_2(OH)_2$) e $Ca_2.SiO_4.H_2O$ que são fases ricas em cálcio, com relação Ca/Si de 2,5 e 2,0, respectivamente, como pode ser observado no difratograma de raios X das pastas de referência (PR) e pasta com adição de 20% de cinza de biomassa, apresentados nas figuras 6.53 e 6.54. A presença dessas fases, juntamente com a presença da portlandita, provocam diminuição da resistência à compressão da pasta.

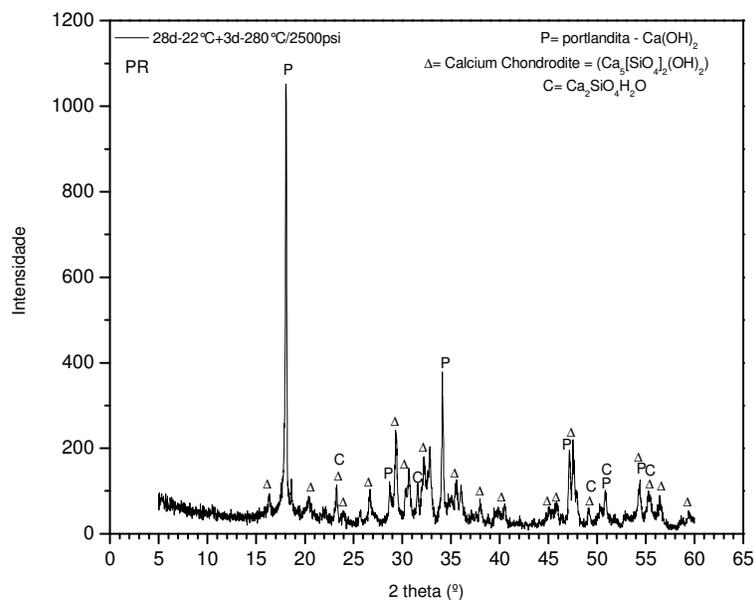


Figura 6.53. Difratograma de raios X da pasta de referência após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.

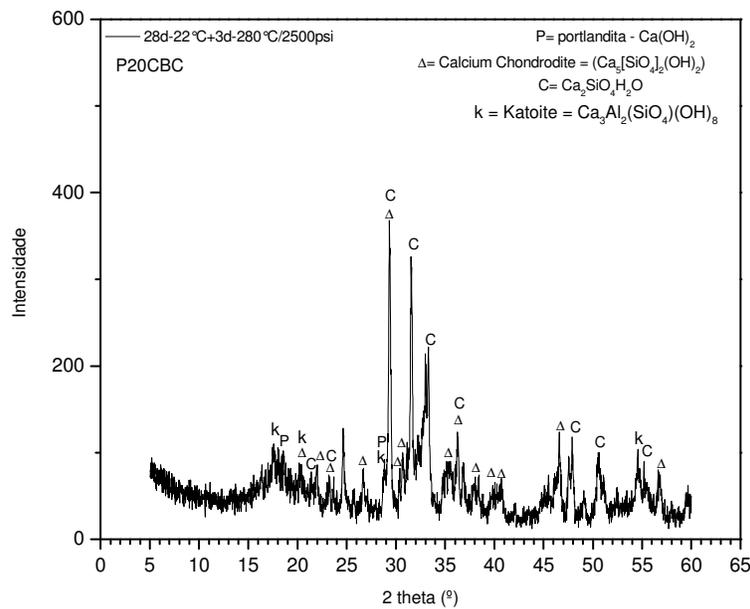


Figura 6.54. Difratoograma de raios X da pasta P20CBC após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.

A pasta com 20% de adição de cinza e cura a alta temperatura apresenta uma nova fase a katoite, fase esta não encontrada na pastas de referência, além de um consumo quase que total do hidróxido de cálcio. Esta constatação sugere uma melhor reação da cinza com a portlandita a alta temperatura, além da ativação da fase aluminato presente na cinza, que determinou o surgimento de uma fase composta por cálcio, alumina e sílica ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$).

Verifica-se uma grande mudança nos produtos hidratados formados nas pastas com adição de 40% de cinza de biomassa e *silica flour*, como se pode constatar nos difratogramas de raios X apresentados nas figuras 6.55 e 6.56. Os principais produtos hidratados formados nestas pastas são os silicatos de cálcio hidratado dos tipos xenotlita ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) e tobermorita ($\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$), que são tipos de silicato de cálcio hidratado mais cristalino, formados apenas quando a relação óxido de cálcio/dióxido de silício (CaO/SiO_2) da pasta anidra é igual ou inferior a 1,0 e a temperatura acima de 110°C , sendo estes produtos hidratados responsáveis pela manutenção das resistências à compressão em níveis aceitáveis.

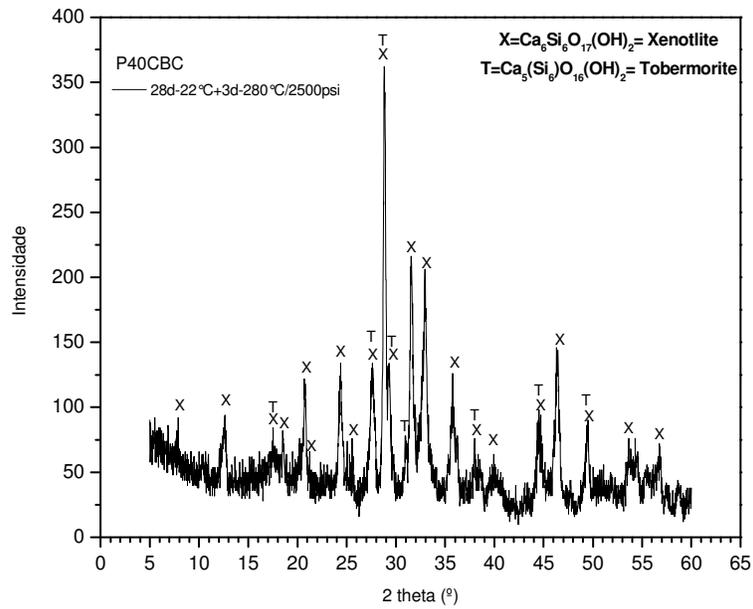


Figura 6.55. Difratoograma de raios X da pasta P40CBC após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.

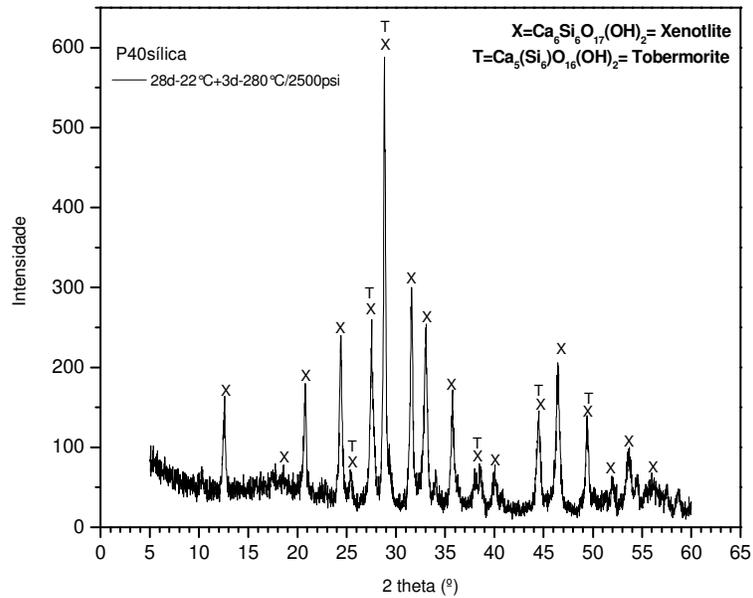


Figura 6.56. Difratoograma de raios X da pasta P40S após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.

As relações cálcio/sílica da tobermorita e o da xenotlita são iguais a 0,83 e 1 respectivamente, estas fases também foram encontradas por LUKE (2004) e BLANCO (1992) em pastas cimentícias com adição de *silica flour*, submetidas a cura com alta temperatura desde o início da hidratação das pastas, o que indica que as pastas P40CBC podem também ser utilizadas em cimentações primárias em poços com alta temperatura e pressão (HPHT), e não apenas em poços submetidos a injeção de vapor, onde as pastas só serão solicitadas a altas temperaturas após a completa hidratação do cimento.

Após a análise dos difratogramas de raios X através da comparação dos difratogramas das pastas P40CBC e P40S com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (International Center for Diffraction Data), os dados destes difratogramas passaram por um processo de refinamento dos resultados e determinação quantitativa das fases pelo método de Rietveld, utilizando o programa Maud, obtendo-se os gráficos apresentados nas figuras 6.57 e 6.58.

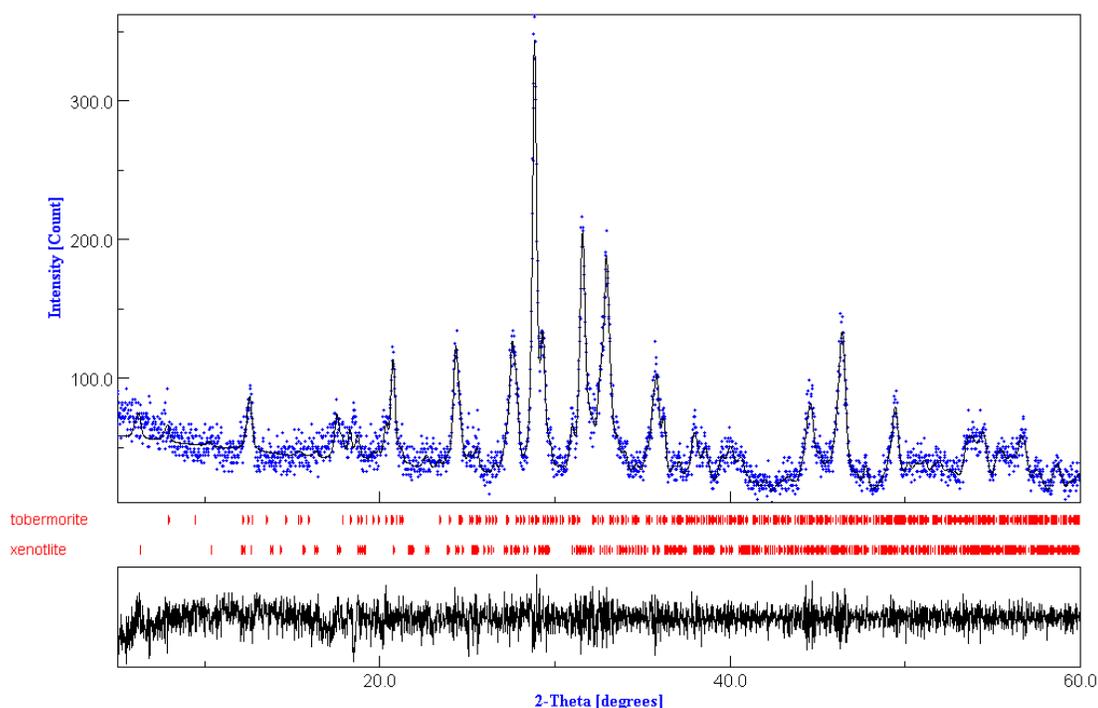


Figura 6.57. Refinamento dos resultados de DRX da pasta P40CBC após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.

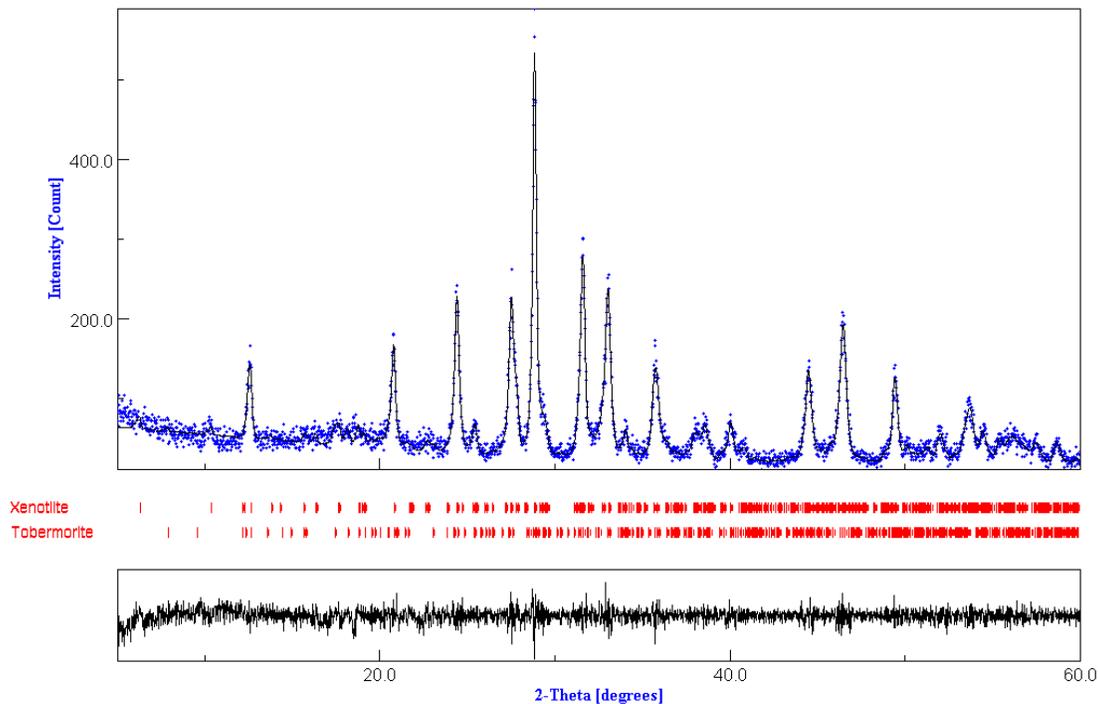


Figura 6.58. Refinamento dos resultados de DRX da pasta P40S após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura.

A pasta P40CBC apresenta um teor de 76,6% do volume de produtos hidratados para a fase xenotlita e de 23,4% para a fase tobermorita, com bom coeficiente de correlação ($\text{Sig}=1,15$) entre os resultados experimentais e os dados de refinamento, apresentados em azul e em preto, respectivamente. A pasta P40S apresenta 64,1% do volume de produtos hidratados para a fase xenotlita e de 35,9% para a fase tobermorita com coeficiente de correlação igual a 1,16.

A figura 6.59 apresenta a microscopia eletrônica de varredura da pasta hidratada P40S, após o 1º ciclo de cura a alta temperatura, pode-se verificar a presença da tobermorita, já a figura 6.60 apresenta a morfologia do xenotlita estrutura predominante na pasta P40CBC, estruturas estas semelhantes às encontradas por JUPE *et al* (2008).

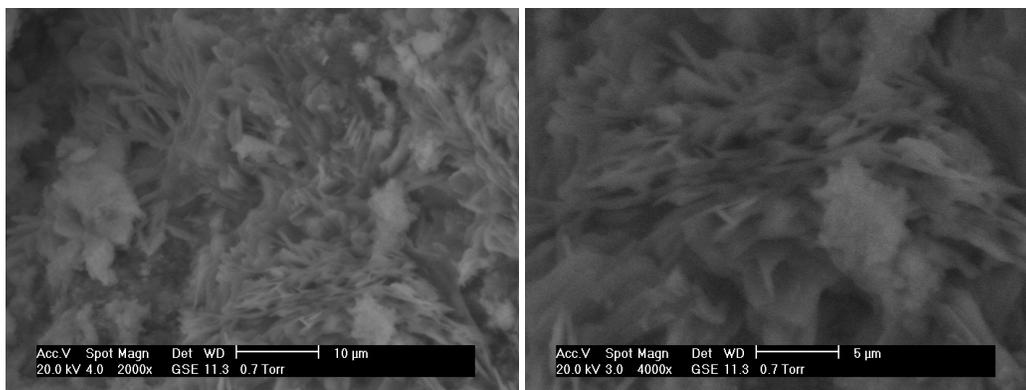
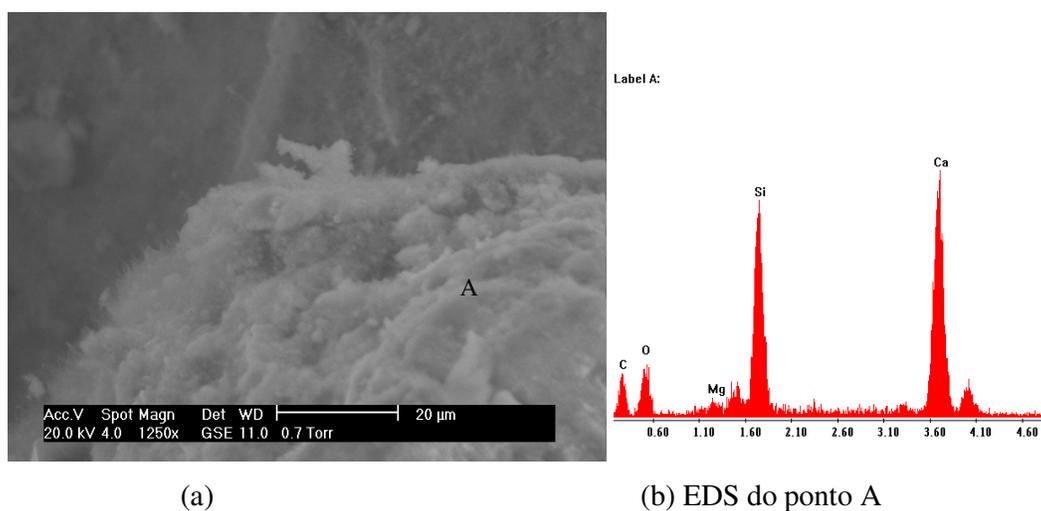
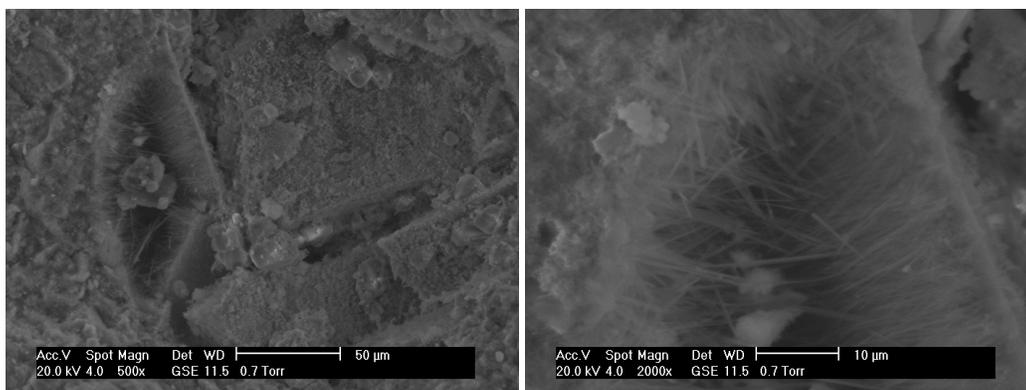


Figura 6.59. MEV P40S após o 1º ciclo de cura a alta temperatura



(a)

(b) EDS do ponto A



(c)

(d) fibras de xenotlita

Figura 6.60. MEV pasta P40CBC após o 1º ciclo de cura a alta temperatura

As figuras 6.61 a 6.64 apresentam as curvas termogravimétricas das pastas PR, P20CBC, P40CBC e P40S, respectivamente, onde se pode observar que os picos de

perdas de massa não são mais iguais aos verificados para as pastas curadas a baixas temperaturas, como as apresentadas anteriormente nas figuras 6.33 a 6.38, onde ocorre um padrão para as perdas de massas associadas aos produtos hidratados.

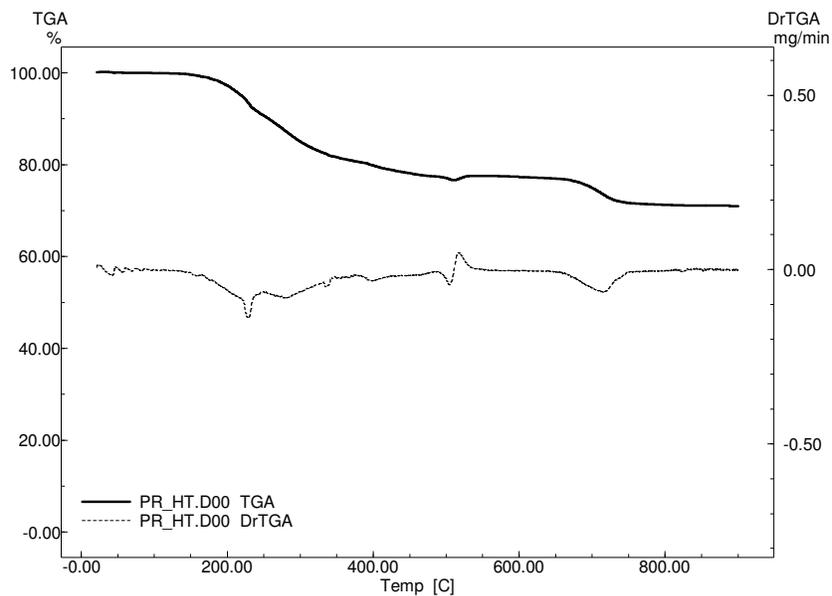


Figura 6.61. TG/DTG da pasta PR submetida a alta temperatura e pressão.

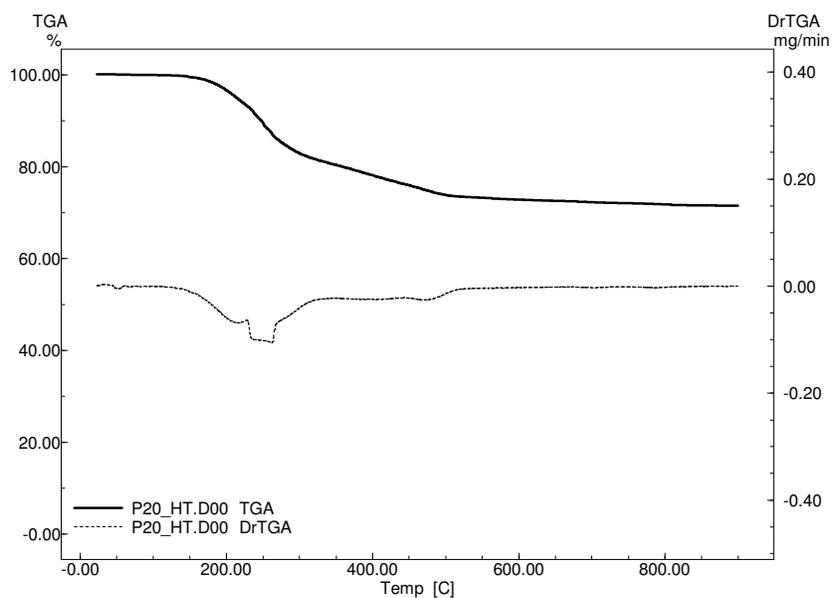


Figura 6.62. TG/DTG da pasta P20CBC submetida a alta temperatura e pressão.

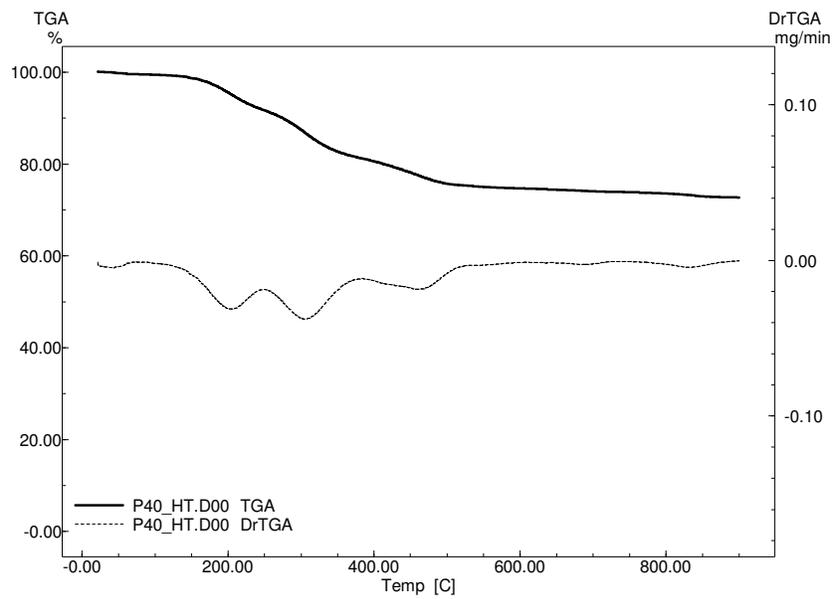


Figura 6.63. TG/DTG da pasta P40CBC submetida a alta temperatura e pressão.

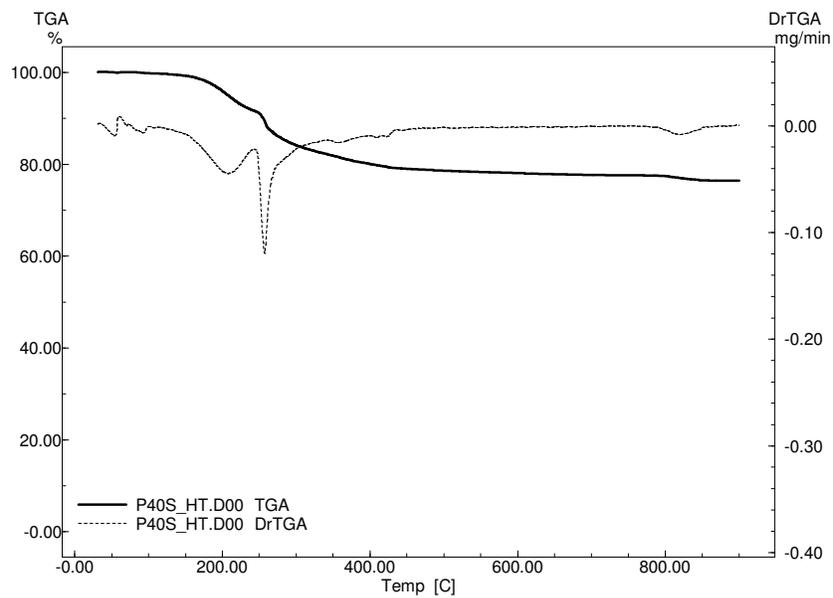


Figura 6.64. TG/DTG da pasta P40S submetida a alta temperatura e pressão.

No caso das pastas curadas a alta temperatura e pressão verifica-se que não ocorre um padrão para as perdas de massa como os propostos por TAYLOR (1990), ROSZCZYNIANSKI (2002) e GIERGICZNY (2006), a pasta P40CBC apresenta nitidamente três eventos e a pasta P40S apresenta apenas dois. Segundo KLIMESCH, RAY e GUERBOIS (2002) a presença de tobermorita em pastas submetidas a cura em autoclave a 180° pode ser verificada por picos endotérmicos entre 60°C-260°C em curvas de calorimetria exploratória diferencial.

Adotando esta faixa de perda de massa como sendo a associada a tobermorita e sabendo que as pastas P40CBC e P40S apresentam apenas dois tipos de compostos hidratados, como determinado por difração de raios X e pelo método de Rietveld, pode-se associar as demais perdas de massa na pasta P40CBC à decomposição do xenotlita.

6.3.2. Efeito da alta temperatura e alta pressão nas pastas cimentícias após 14 dias de cura a 38°C (2º ciclo de cura)

O segundo ciclo de cura, figura 6.65, foi realizado para avaliar o efeito da cura a alta temperatura por um período maior de tempo, simulando uma operação de injeção de vapor a 280°C e pressão de 1000 psi por 7 dias, após uma cura inicial de 14 dias, ou seja, a pasta não estava completamente hidratada e os seus produtos de hidratação ainda estavam em formação.

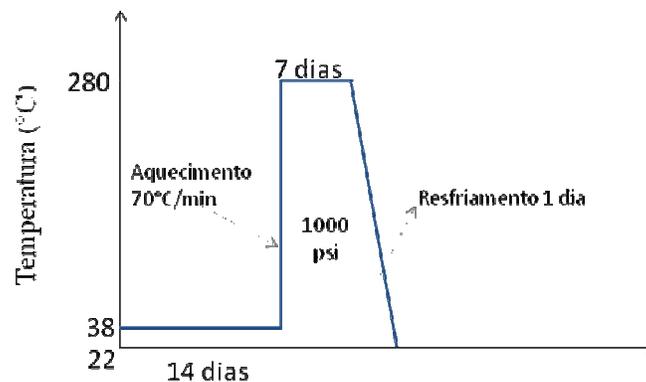


Figura 6.65. Esquema do 2º ciclo de cura a alta temperatura e pressão

O segundo ciclo de cura foi realizado apenas nas pastas com a adição de 40% de cinza de biomassa e 40% de *silica flour*, pastas que obtiveram o melhor desempenho no primeiro ciclo de cura, além da pasta de referência, sendo preparada ainda uma pasta

com a adição de 59% (BWOC) de cinza de biomassa em relação a massa do cimento e fator água/cimento igual ao da pasta de referência, ou seja FAC igual a 45,84%, com o intuito de avaliar a influência da quantidade de água disponível nas pastas no comportamento da mesma sob alta temperatura. Para tanto, foram moldados 24 corpos de prova, sendo 6 CP's para cada uma das formulações apresentadas na tabela 6.8.

Tabela 6.8. Composição das pastas cimentícias para o 2º ciclo de cura a alta temperatura

	CPE (g)	Concentração de aditivo BWOC (%)	CBC (g)	Silica <i>flour</i> (g)	Água (g)	Dispersante (g)	Anti- espumante (g)	FAC
PR	772,0	0	-	-	353,89	-	1,34	45,84
P40CBC	583,85	40	233,54	-	300,13	3,05	1,02	51,40
P59CBC-FAC	463,2	59	308,8	-	212,33	3,87	0,91	45,84
P40S	559,93	40	-	223,97	334,65	2,04	0,97	59,77

A pasta denominada P59CBC-FAC foi formulada para avaliar a influência de uma maior adição de cinza de biomassa de cana em relação a massa de cimento, salienta-se que em termos de substituição de cimento a pasta P59CBC-FAC representa uma diminuição de 40% de cimento em relação à pasta de referência. Já a pasta P40CBC, com teor de 40% do aditivo mineral em relação a massa do cimento (BWOC), representa uma redução de apenas 24,3% de cimento em relação à pasta de referência. A figura 6.66 apresenta as resistências à compressão destas pastas quando submetidas ao 2º ciclo de cura.

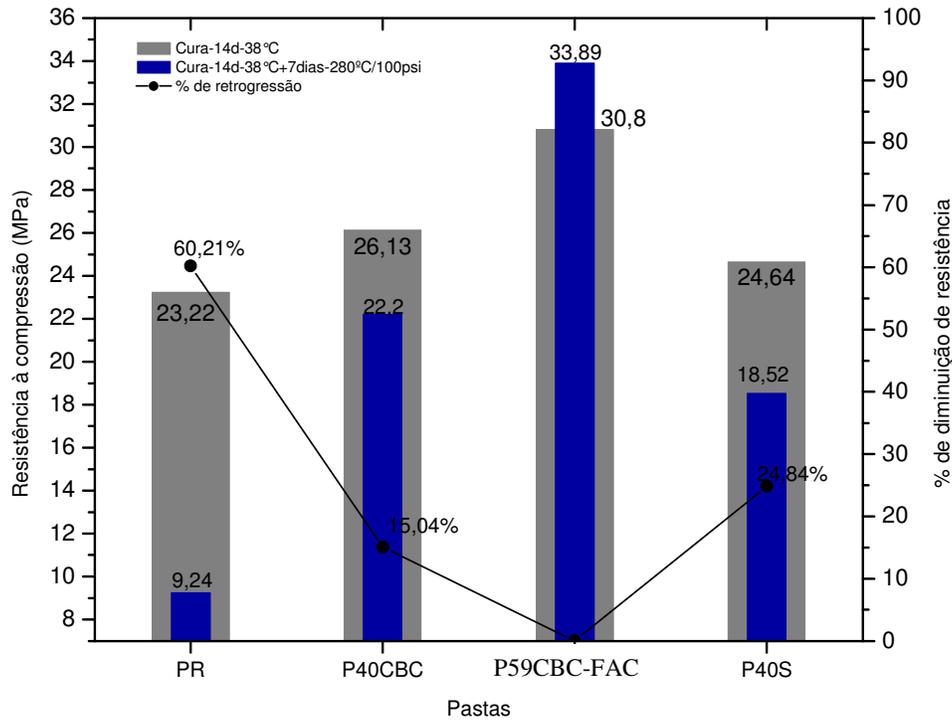


Figura 6.66. Resistência à compressão das pastas submetidas ao 2º ciclo de cura a alta temperatura e pressão

O segundo ciclo de cura também provocou a retrogressão da resistência das pastas PR, P40CBC e P40S, no entanto a pasta com concentração de 59% de cinza de biomassa (P59CBC-FAC) conferiu um aumento na resistência após a cura sob alta temperatura e pressão, podendo-se concluir que uma maior concentração de aditivo mineral acompanhada com um menor fator água/cimento é fundamental para evitar a retrogressão da resistência, devido uma menor relação cálcio/sílica da formulação, além de uma menor quantidade de água evaporável na pasta, acarretando em um menor desenvolvimento de pressões internas dos produtos gasosos capazes de decompor da pasta.

Verifica-se que os produtos hidratados das pastas são os mesmos para os dois ciclos de cura a alta temperatura e pressão realizados nas pastas com 40% de cinza e 40% de *silica flour* e também para a pasta de referência (PR), como pode ser visto nas figuras 6.67 a 6.70 em comparação com as figuras 6.53 e 6.57 referentes ao 1º ciclo.

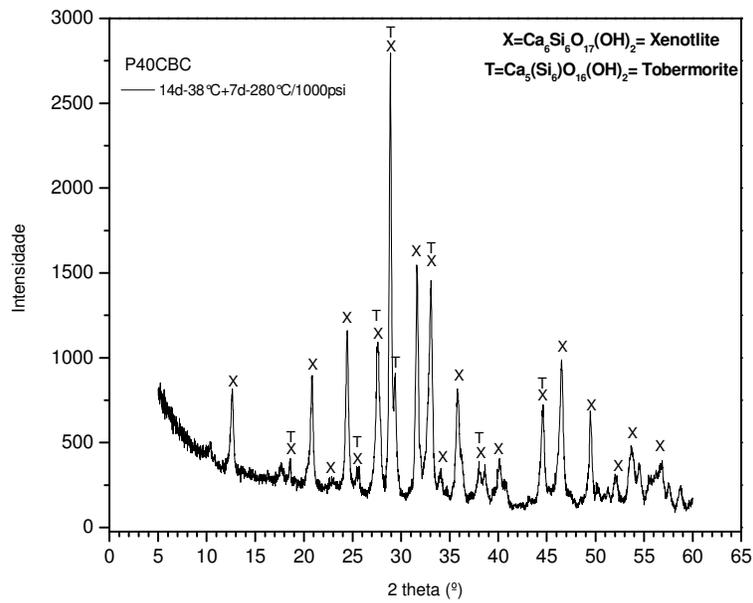


Figura 6.67. Difratoograma de raios X da pasta P40CBC após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.

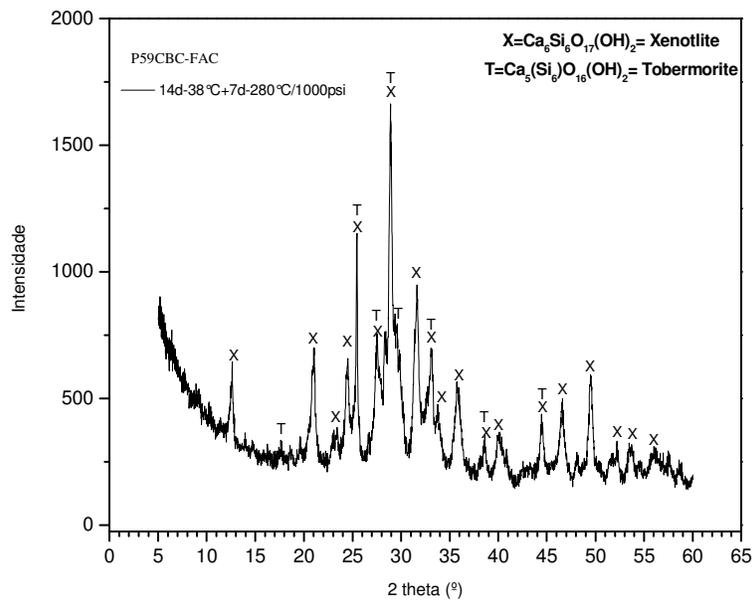


Figura 6.68. Difratoograma de raios X da pasta P59CBC-FAC após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.

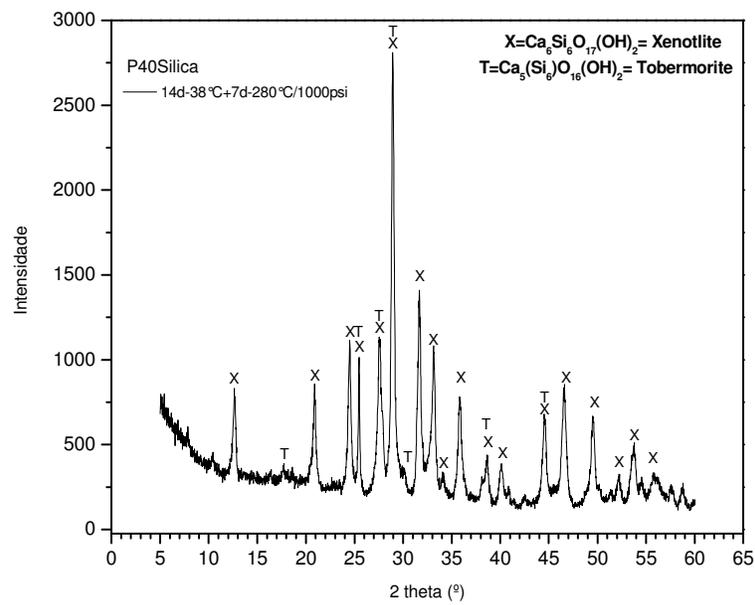


Figura 6.69. Difratoograma de raios X da pasta P40S após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.

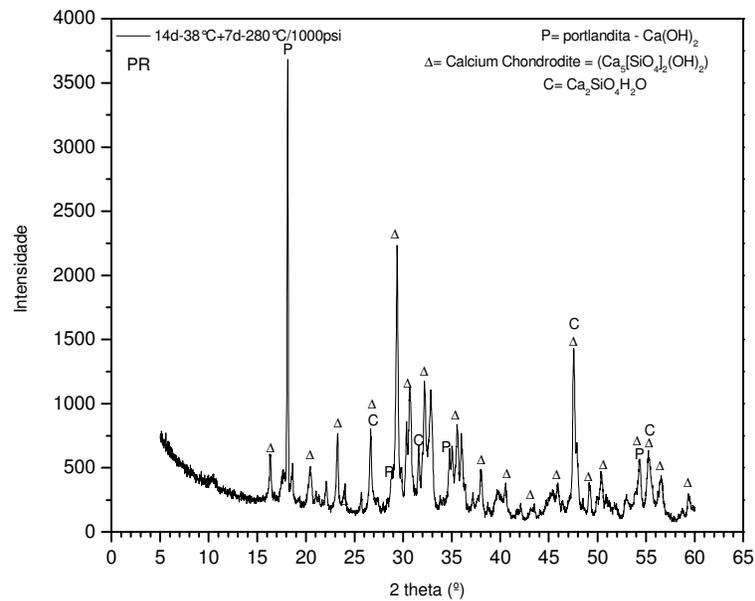


Figura 6.70. Difratoograma de raios X da pasta PR após aplicação do 2º ciclo de cura a alta temperatura.

Verifica-se que a adição de cinza de biomassa no teor de 59% também forma silicatos de cálcio do tipo xenotlita e tobermorita, que são os responsáveis pela manutenção da resistência à compressão, comprovando que uma maior adição de cinza ocorre a formação destes silicatos.

No entanto, o volume de cada fase presente na pasta sofreu alteração, quando se aumentou a incorporação de cinza de biomassa para um BWOC igual a 59% (P59CBC), como pode ser observado no refinamento do difratograma de raios X da pasta P59CBC, feito utilizando o método de Rietveld através do programa Maud, figura 6.71. O volume de produtos hidratados para esta pasta apresenta 38,5% para a fase tobermorita e 61,5% para a fase xenotlita, o que resulta em um aumento do volume da fase tobermorita com o aumento do teor de resíduo de biomassa.

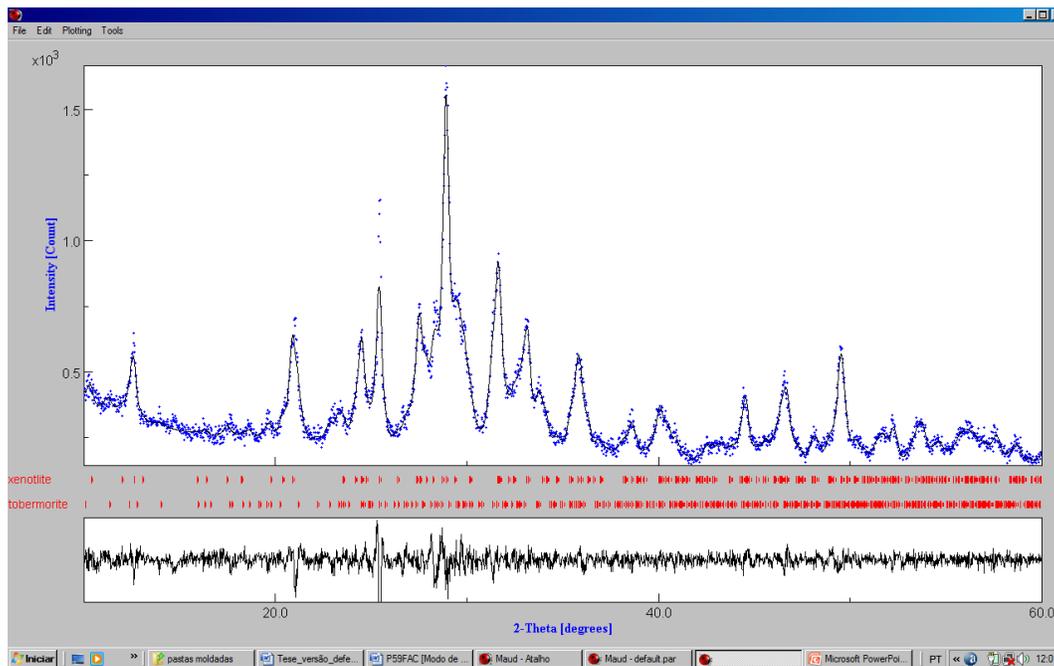


Figura 6.71. Refinamento dos resultados de DRX da pasta P59CBC após aplicação do 2º ciclo de cura à 280°C.

A figura 6.72 apresenta a microestrutura da pasta P59CBC-FAC, após o 2º ciclo de cura, verifica-se uma estrutura mais densa que as visualizadas nas pastas com 40% de cinza.

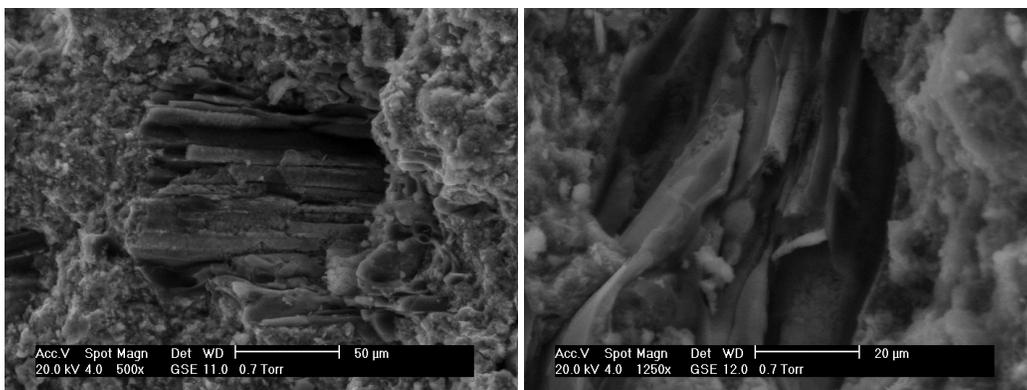


Figura 6.72. MEV P59CBC-FAC após o 2º ciclo de cura a alta temperatura

6.4. Reologia, filtrado, espessamento e resistência ultrassônica das pastas

As propriedades das pastas cimentícias no estado fluido como a densidade da pasta, a reologia, a perda de fluido em condição estática (filtrado), o tempo de espessamento e resistência à compressão após 8 horas são as propriedades determinadas para pastas de cimentação de poços, pois estes ensaios determinam a aplicabilidade das mesmas.

Existe uma grande diversidade de aditivos químicos capazes de alterar a propriedades das pastas, tornando-as compatíveis com as condições de bombeabilidade de poços. Portanto, os ensaios realizados e apresentados neste item, referentes as pastas com a adição de cinza de biomassa, tiveram o intuito apenas de verificar os valores encontrados e compará-los com os recomendados pela NBR 9831, pois às pastas não utilizaram aditivos específicos para adequação às condições de poços, a não ser a adição de um dispersante para permitir a mistura.

A adequação das pastas com o aditivo anti-retrogressão a base de cinza de biomassa (CBC) para diferentes condições de poços e tipos de cimentação será realizada posteriormente para as pastas P40CBC, P59CBC-FAC, além de outras adituações que serão estudadas em trabalhos futuros pelo grupo de pesquisa do LabCim-UFRN.

Os valores determinados para os parâmetros de reologia e filtrado para as pastas P20CBC e P40CBC são apresentados na tabela 6.9 e comparados com os especificados pela NBR 9831 para pasta de cimento e água.

Tabela 6.9. Parâmetros reológicos, filtrado e resistência após 8 horas

	Densidade lb/gal	VP (Pa.s)	LE (Pa)	Gi	Gf	Filtrado (ml/30min)	Resistência à compressão após 8 h (MPa)
PR	15,6	0,055	14,4 a 33,5	12	16,8	-	2,1
P20CBC	15,7	0,05	17,44	14	17	296	2,9
P40CBC	16,0	0,095	1,91	11	35	354	2,7

A pasta P20CBC apresenta parâmetros reológicos bem próximos dos especificados pela NBR 9831 para as pastas de cimento Portland sem aditivos, o que não ocorre para a P40CBC, sendo necessário neste caso aumentar o teor de dispersante para esta pasta.

Verificou-se ainda uma rápida desidratação das pastas quando da realização de ensaios de filtrado, sendo necessário a utilização de aditivo controlador de filtrado em todas as pastas estudadas neste trabalho, vale salientar que todas as pastas utilizadas em campo fazem uso de aditivos controladores de filtrado, devido a incapacidade das pastas de cimento em reterem água sob pressão.

A figura 6.73 apresenta as curvas de tempo de espessamento a uma temperatura de 38°C para as pastas compósitas com 20% e 40% de aditivo de cinza de biomassa, pastas P20CBC e P40CBC, respectivamente. Verifica-se que o aumento na concentração do aditivo de biomassa acarreta em aumento no tempo de espessamento da pasta, ou seja, torna a pasta bombeável por mais tempo mesmo sem a adição de aditivos retardadores.

Segundo a norma NBR 9831 a pasta de cimento sem aditivos deve apresentar tempo de espessamento entre 90 e 120 minutos, a adição de cinza de biomassa acarretou no aumento do tempo de espessamento para 3 horas e 32 minutos para a pasta com 20% de adição e de 4 horas e 21 minutos para a pasta com 40% de adição.

O aumento da temperatura nos poços aliado a profundidade dos mesmos torna necessário o uso de retardadores para possibilitar o bombeamento da pasta a altas profundidades, portanto o uso de cinza de biomassa pode proporcionar uma redução no uso de aditivos retardadores.

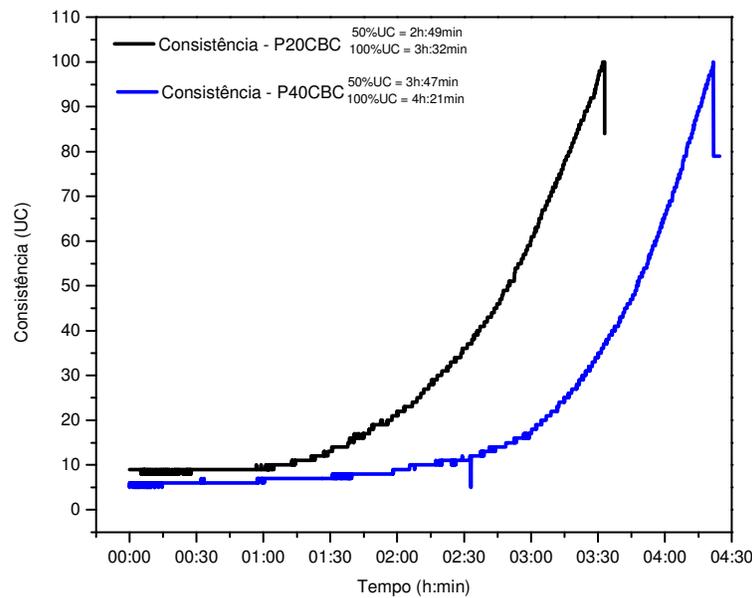


Figura 6.73. Curva de tempo de espessamento das pasta P20CBC e P40CBC.

As figuras 6.74 e 6.75 apresentam os gráficos de resistência à compressão das pastas P20CBC e P40CBC determinados pelo método ultrassônico (UCA) com temperatura da célula de 38°C e pressão atmosférica.

Verifica-se ainda na figura 6.74 e 6.75 que a resistência de 3,5 MPa (500 psi), resistência mínima de corte para continuação dos trabalhos de perfuração, é atingida após 8 horas e 15 minutos e 8 horas e 29 minutos para as pastas P20CBC e P40CBC, respectivamente.

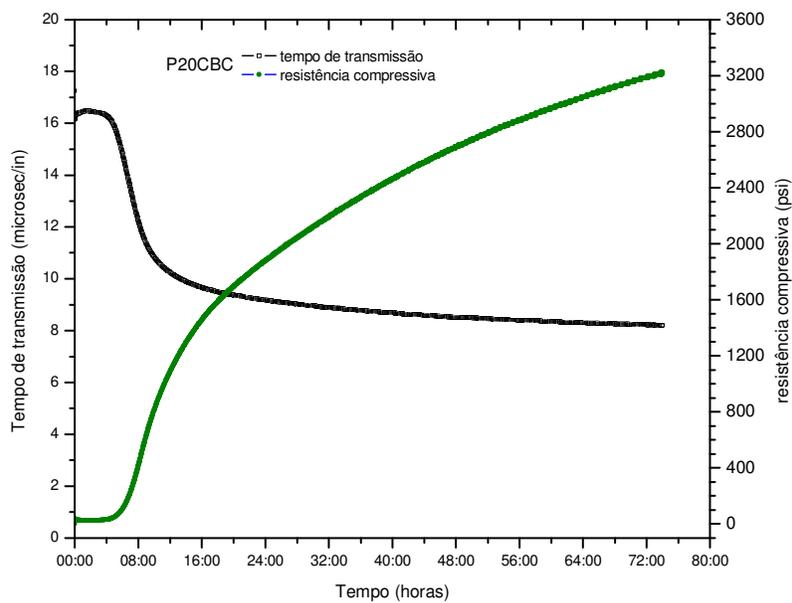


Figura 6.74. Resistência à compressão pelo método ultrassônico da pasta P20CBC.

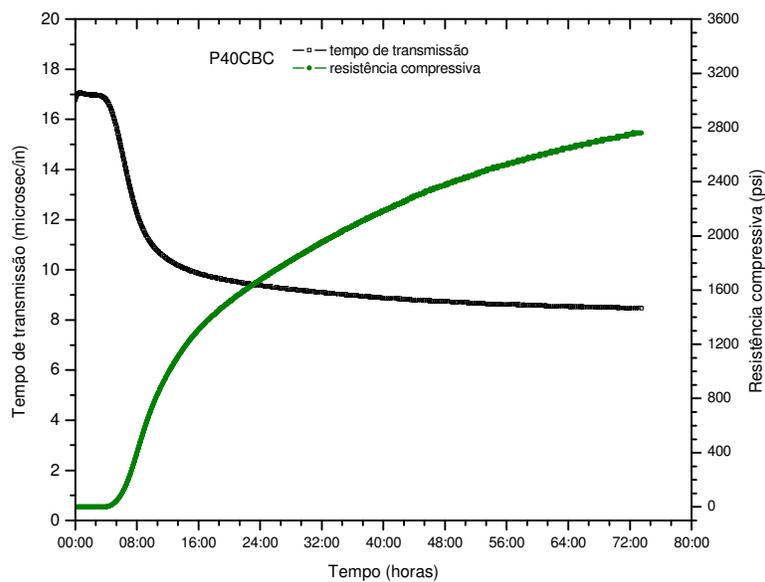


Figura 6.75. Resistência à compressão pelo método ultrassônico da pasta P40CBC

As pastas com a adição de 20% e 40% de cinza de biomassa atendem às exigências mecânicas de resistência à compressão após 8 horas de cura a 38°C, pois apresentam resistências de 2,9 MPa e 2,7 MPa, respectivamente.

Verifica-se ainda que o ganho de resistência à compressão com o tempo é mais acelerado para a pasta P20CBC, que apresenta resistência 13 MPa e 18,6 MPa após 24 e 48 horas de hidratação, enquanto a pasta P40CBC apresentou resistências de 11,5 MPa e 16,4 MPa, respectivamente, estes fatos estão relacionados com o efeito pozolânico da cinza e da baixa temperatura de ensaio.

CONCLUSÕES

7.1. Conclusões

As principais contribuições deste trabalho estão relacionadas com a avaliação dos mecanismos de atuação da cinza de biomassa da cana-de-açúcar para utilização como aditivo mineral em pastas cimentícias para cimentação de poços a serem utilizadas sob condições de baixas temperaturas (22°C e 38°) e altas temperaturas (280°C).

A cinza de biomassa da cana-de-açúcar obtida na forma residual no município de Arêz no Rio Grande do Norte, ou seja, cinza de biomassa obtida sem controle rigoroso de temperatura de queima, necessita de uma moagem adequada para ser utilizada como aditivo mineral. A moagem empregada neste trabalho fez com que a cinza de biomassa atendesse a todos os limites químicos e físicos exigidos pela norma NBR 12653 para materiais pozolânicos, se enquadrando como pozolana classe E.

Verificou-se por difração de raios X que a cinza de biomassa apresenta-se na forma cristalina, o que não beneficia a reação pozolânica, no entanto após a moagem a cinza apresentou diâmetros de grãos muito menores que o cimento Portland especial utilizado, o que favoreceu a atividade pozolânica da cinza de biomassa. Esta atividade pozolânica foi determinada em pastas de cal-cinza, sendo com isso possível comprovar, através de ensaios de difração de raios X, a formação de silicato de cálcio hidratado proveniente da reação da cinza com o hidróxido de cálcio presente na cal. Verificou-se ainda através de termogravimetria que as pastas cal-cinza hidratadas por 7, 14 e 28 dias apresentaram uma redução dos picos característicos de CH, corroborando com as análises de DRX quanto a atividade pozolânica da cinza.

Estes métodos não são previstos pelas normas brasileiras, no entanto constatou-se que os mesmo são as formas mais eficientes para avaliação da atividade pozolânica, já que as normas brasileiras especificam como índice de atividade pozolânica (IAP) as resistências à compressão de cimentos com a adição do suposto material pozolânico, e foi comprovado neste trabalho que a substituição de cimento por 20% areia, com dimensões de grãos inferiores a 0,075 mm, atendem aos limites de IAP estabelecido na norma NBR 5752, no entato não ocorre reação pozolânica entre a areia e o hidróxido de cálcio.

As pastas curadas a 22°C com adição de cinza de biomassa da cana em percentuais de 10, 20 e 30% apresentaram resistências à compressão aos 28 dias

maiores que a pasta de referência, já a pasta com adição de 40% de cinza apresentou resistência praticamente igual à pasta de referência. Os aumentos de resistências estão relacionados com o maior empacotamento das partículas apresentados pelas pastas com adições como comprovado pela determinação das curvas de empacotamento utilizando o método do fator de empacotamento, determinados pela equação de ANDREASSEN MODIFICADA.

A avaliação da hidratação das pastas, curadas a 22°C, por termogravimetria constatou que a adição de cinza de biomassa acarreta numa redução no teor de hidróxido de cálcio de 46,08%, 65,70%, 55,50% e de 52,80% para as pastas P10CBC, P20CBC, P30CBC e P40CBC respectivamente, nas pastas de cimento hidratadas aos 28 dias, portanto todos os percentuais utilizados podem ser utilizados como forma de reduzir os teores de portlandita nas pastas hidratadas.

A avaliação da hidratação por difração de raios X evidenciou que a pasta de referência, sem adição, apresenta maior quantidade de hidróxido de cálcio que as pastas com adições de cinza, tanto aos 7 como aos 28 dias, além de apresentar em sua composição o silicato de cálcio com relação cálcio/sílica igual a 2,5, denominado de Calcium chondrodite ($Ca_5 \cdot [SiO_4]_2 \cdot (OH)_2$), enquanto as pastas com adição de cinza de biomassa apresentam silicatos de cálcio do tipo $Ca_{1,5} \cdot SiO_{3,5} \cdot xH_2O$ com menores relações cálcio/sílica e menores teores de portlandita, o que representa uma maior durabilidade da pastas com adição de cinza.

A adição de cinza de biomassa em todos os percentuais utilizados proporcionou uma diminuição da permeabilidade das pastas curadas por 28 dias a 38°C, corroborando com os resultados de empacotamento das partículas, e o efeito *filler* de refinamento de poros. As reduções verificadas foram de 74,83%, 88,97% e 96,62 para as adições de 20, 30 e 40% de cinza, respectivamente.

A aditivação das pastas em todos os percentuais de cinza de biomassa utilizados neste trabalho, fez com que a pastas se tornassem mais viscosas, obrigando a inclusão de aditivos dispersantes, no entanto um percentual de 0,025% de dispersante adicionado a pasta com 20% de cinza atende aos requisitos da norma NBR 9831 para os parâmetros de limite de escoamento e viscosidade plástica, já a pasta com 40% de aditivo de cinza de biomassa necessita de teores de dispersante maiores que os 0,05% utilizados. As

pastas com 20 e 40% de cinza não atendem aos requisitos de filtrado, sendo necessário a correção com a introdução de um aditivo controlador de filtrado.

As pastas com 20% e 40% de cinza de biomassa atendem aos requisitos da norma NBR 9831 quanto ao tempo de espessamento e resistência à compressão a 8 e 24 horas, portanto, considerando-se os parâmetros específicos de condições de poços as pastas precisam de pequenos ajustes para poderem ser aplicadas em poço.

A avaliação da durabilidade das pastas sob altas temperaturas foi realizada após uma simulação de injeção de vapor através de cura a 280°C e 2500 psi por 3 dias, após cura inicial por 28 dias, esta simulação provocou a retrogressão da resistência de todas as pastas analisadas, no entanto a menor perda de resistência foi verificada para a pasta aditivada com 40% de cinza de biomassa, superando o comportamento da pasta aditivada com 40% de *silica flour*, material este utilizado como aditivo antiretrogressão pela indústria de petróleo.

A pasta aditivada com 40% de cinza de biomassa não apresenta picos de portlandita, e apresenta silicatos de cálcio do tipo de xenotlita e tobermorita que têm relações Ca/Si iguais a 1 e 0,83, o que proporcionou a manutenção da resistência acima de 19 MPa, sendo suficiente para suportar os esforços no poço. Verificou-se através da aplicação do método de Rietveld que a pasta com 40% de cinza apresenta um teor de 76,6% do volume de produtos hidratados para a fase xenotlita e de 23,4% para a fase tobermorita.

A realização de outra simulação de injeção de vapor para as pastas de referência, P40CBC, P40S e P59CBC com baixo fator água/cimento, colocadas sob condições temperatura e pressão de 280°C e 1000 psi, por 7 dias após cura inicial a 38°C por 14 dias, comprovou mais uma vez a aptidão da cinza como aditivo antiretrogressão, uma vez que a pasta P40CBC apresentou retrogressão da resistência de apenas 15% comparada com perda de 25% da pasta com *silica flour* (P40S).

Outro resultado importante foi comprovação de que a pasta com BWOC igual 59% (P59CBC) com fator água/cimento igual a 45,84%, igual o da pasta de referência, não apresentou retrogressão, mas sim aumento na resistência à compressão, após o 2º ciclo de cura sob alta temperatura e pressão, levando a conclusão de que a combinação de cinza de biomassa com menor fator água/cimento é o ideal para pastas submetidas às altas temperaturas, devido a presença das fases xenotlita e tobermorita e a diminuição

do teor de água total nos poros capilares, que provocam tensões de tração na pasta quando aquecida. Portanto, verifica-se que o resíduo da cinza de biomassa é um material promissor para ser utilizado como aditivo antiregressão em pastas cimentícias submetidas às altas temperaturas e pressão, podendo inclusive ser utilizado em teores acima dos consagrados na indústria do petróleo.

7.2. Propostas para trabalhos futuros

O presente trabalho avaliou o uso de cinza de biomassa em compósitos para cimentação de poços, verificando a adequação do mesmo para esta finalidade, no entanto, sugere-se que sejam desenvolvidos trabalhos para esclarecer e complementar o uso de cinza em pastas para cimentação, como:

- Avaliar a utilização de cinzas com diferentes tempos de moagens para identificar uma finura que atenda aos requisitos para uso como aditivo anti-retrogressão com menor consumo de energia para moagem;
 - Avaliar o uso de cinzas com queimas a taxas de aquecimento e resfriamento controladas;
 - Avaliar a utilização da cinza de biomassa em BWOC superiores aos 40% e 59% utilizados, a fim de minimizar o consumo de cimento;
 - Adequar as pastas com BWOC iguais a 40% e 59% às condições de poços para cimentação primária em diferentes profundidades;
 - Avaliar a utilização de cinza de biomassa em sistemas de pastas para *squeeze*;
 - Verificar a adequação de pastas cimentícias com a adição de cinza em sistemas de pastas para cimentação de poços HPHT (poços com alta temperatura e pressão);
 - Verificar a ação das pastas cimentícias com adição de cinza de biomassa frente a ataques ácidos; e
 - Avaliar fatores relacionados com a deformação por secagem e fluência nas pastas compósitas.
-

REFERÊNCIA

AGARWAL, S. K. “Pozzolanic activity of various siliceous materials.” *Cement and Concrete Research*, 2006: 1735– 1739.

AITCIN, P. *Concreto de alto desempenho*. São Paulo: Editora Pini, 2000.

ALONSO, C., e L. FERNANDEZ. “Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments.” *Journal of Materials Science* 39, 2004: 3015 – 3024.

API, AMERICAN PETROLLEUM INSTITUTE. API SPEC 10: API SPEC 10A – *Specifications for cements and materials for well cementing*, 2000(a).

ANDREASSEN, A. H. M., e J. ANDERSEN. “Kolloid Z. .” *Ind. Eng. Chem . v.* 50,, 1930: 217-228.

ANJOS, M. A. S. *Compósito à base de cimento reforçado com polpa celulósica de bambu – caracterização física, mecânica e microestrutural*. Rio de Janeiro: Dissertação de mestrado - PUC-Rio, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Aglomerantes de origem mineral: NBR 11172*. Rio de Janeiro: ABNT, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com a cal: NBR 5752*. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento: NBR 5752*. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Materiais pozolânicos - Especificação: NBR 12653*. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Potland destinado a cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de Ensaios: NBR 9831*. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

BALTHAR, V. K. C. B., R. D. TOLEDO FILHO, E. M. R. FAIRBAIRN, e M. M. SILVOSO. “Evolução de propriedades mecânicas de pastas pozolânicas com o grau de hidratação.” *Anais do IAC-NOCMAT 2005*. Rio de Janeiro, 2005. 1-13.

BARBOSA FILHO, MAREL PEREIRA, e ANNE SITARAMA PRABHU. “Aplicação de silicato de cálcio na cultura do arroz.” *Circular técnica - EMBRAPA*, 2002: 1-4.

BARBOSA, D. C. *Desempenho de concretos de cimento Portland de alto forno com adição de sílica ativa submetidos à cura térmica*. Dissertação de mestrado, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BARDELLA, P. S. *Avaliação das propriedades físicas e mecânicas de concretos produzidos com os cimentos Portland de alta resistência inicial e de alto-forno aditivados com sílica ativa curados termicamente*. Dissertação de mestrado, Campinas: UNICAMP, 2005.

BENTUR, A, e S. MINDESS. *Fibre Reinforced Cementitious Composites*. Elsevier Applied Science, 1990.

BERNDT, M. L., e A. J. PHILIPPACOPOULOS. “Incorporation of fibres in geothermal well cements.” *Geothermics*, vol. 31, 2002: 643-656.

BEZERRA, U. T. *Compósitos Portland-biopolímero para cimentação de poços de petróleo*. Natal: Tese (doutorado) PPGCEM/UFRN, 2006.

BHATTY, J. I., e K. J. REID. “Use of thermal analysis in the hydration studies os a type 1 Portland cement produced from mineral tailings.” *Thermochimica Acta*91, 1985: 95-105.

BISSONNETTE, B., e P. PIERRE. “Influence of key parameters on drying shrinkage of cementitious materials.” *Cement and Concrete research*, V. 29, 1999: 1635-1662.

BLACK, L., GARBEV, K., STEMMERMANN, P., HALLAM, K. R., and ALLEN, G. C.. “Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy.” *Cement and Concrete Research* 33, 2003: 899– 911.

BLANCO, A. “Evaluation of cement-setting phases by X-ray diffraction.” *8TH Petrobrás Latin American Drilling Congress*. Rio de Janeiro, 1992. 91-99.

CALLISTER JR., W. D. *Ciências e Engenharia de Materiais: Uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMARINI, G., e M. A. CINCOTTO. *Efeito da cura térmica na resistência de argamassas de cimento Portland comum e de alto-forno*. Boletim técnico BT/PCC/156, São Paulo: EPUSP/USP, 1995.

CANILHA, L., CARVALHO, W., ROCHA, G. J. M., ALMEIDA, J. B., SILVA E, e GIULIETTI, M.. “Caracterização do bagaço da cana-de-açúcar in natura, extraído

com etanol ou ciclohexano/etanol.” *47º Congresso Brasileiro de Química*. Natal: ABQ, 2007.

COELHO, L. C., R. B. MENDES, J. L. D. ALVES, A. R. D'ALMEIDA, e G. CAMPOS. “Estudo paramétrico do comportamento termomecânico da bainha de cimento em poços submetidos à injeção de vapor.” *2º Congresso Brasileiro de PeD em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro, 2002. 1-6.

CORDEIRO, G. C. “Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço de Cana-de-Açúcar e da Casca de Arroz como Aditivos Mineraiis em Concreto.” Rio de Janeiro: Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2006.

CORDEIRO, G. C., R. D. TOLEDO FILHO, E. M. R. FAIRBAIRN, e L. M. M. TAVARES. “Estudo do processo de moagem da cinza do bagaço da cana-de-açúcar visando seu emprego como aditivo mineral para concreto.” *IAC–NOCMAT*. João Pessoa: ABMTENC, 2003. 1-12.

—. “Otimização do processo de moagem ultrafina da cinza do bagaço de cana-de-açúcar visando sua utilização como aditivo mineral.” *46º Congresso Brasileiro do Concreto*. Florianópolis: Ibracon, 2004. II.1356 - II.1368.

CORDEIRO, G. C., R. D. TOLEDO, L. M. TAVARES, e E. M. R. FAIRBAIRN. “Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse.” *Cement and concrete composite*, 2008: 410-418.

COSTA, C. N., A. D. FIGUEIREDO, e V. P. SILVA. “Aspectos tecnológicos dos materiais de concreto em altas temperaturas.” *Anais do NUTAU*. 2002. 1-12.

COUTINHO, J. S. *Materiais de construção 2. Parte 1 - Ligantes e Caldas*. Porto: Faculdade de Engenharia Universidade do Porto, 2002.

DA SILVA, M. G. “Cimento Portland com adições mineraiis.” In: *Materiais de construção civil e Princípios de ciência e engenharia de materiais*, vol. 2, por G. C. ISAIA, 761-793. São Paulo : IBRACON, 2007.

DAL MOLIN, D. C. C. *Adições mineraiis para concreto estrutural*. Vol. 1, em *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*, por G. C. ISAIA, 345-379. São Paulo: IBRACON, 2005.

DE CASTRO, A., A. N. M. LOPES, N. P. HASPARYK, H. CARASEK, e O. CASCUDO. “Análise microestrutural de concretos carbonatados contendo adições mineraiis.” *Revista Ibracon de Materiais*, 2005: 15-34.

DE SOUZA, A. A., J. F. ROMERO, I. L. SAUER, e E. M. SANTOS. “MICRO-COGERAÇÃO: Tecnologia, Desafios e Oportunidades.” *2º Congresso Brasileiro de PeD em Petróleo e Gás*. Rio de Janeiro, 2004. 1-6.

DE SOUZA, V. C. M., e T. RIPPER. *Patologia, recuperação e reforço de estruturas de concreto*. São Paulo: Pini, 1998.

DEMIR, I., e M. S. BASPINAR. “Effect of silica fume and expanded perlite addition on the technical properties of the fly ash–lime–gypsum mixture.” *Construction and Building Materials*, 2008: 1299-1304.

DWECK, J., P. F. SILVA, e P. M. BUCHLER. “Study by Thermogravimetry of the evolution of ettringite phase during type II Portland cement hydration.” *Journal of Thermal*, 2002: 179-186,.

EILERS, L. H., e E. B. NELSON. “Effect of silica particle size on degradation of silica estabilized Portland cement.” *Society Petroleum Engineers (SPE 7875)*, 1979: 137-145.

El-Jazairi, B., Illston, J.M. “The hydration of cement paste using the semi-isothermal method of derivative thermogravimetry”. *Cement and Concrete Research*, Volume 10, Issue 3, May 1980, Pages 361-366.

ELKEM MATERIALS. <http://www.concrete.elkem.com> (acesso em junho de 2008).

ESCALANTE-GARCIA, J. I., e J. H. SHARP. “The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements.” *Cement and Concrete Research* 26, 2004: 967–76.

EZZIANE, K., A. BOUGARA, A. KADRI, H. KHELAFI, e E. KADRI. “Compressive strength of mortar containing natural pozzolan under various curing temperature.” *Cement e Concrete Composites* 29 , 2007: 587–593.

FIDJESTOL, P., e R. LEWIS. “Microsilica as an Addition.” In: *Lea’s chemistry of cement and concrete, 4 ed.*, por PETER HEWLETT, 679-706. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

FIDJESTOL, P., e R. LEWIS. “Microsilica as an Additions.” In: *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete, 4 ed.*, por PETER HEWLETT, 679-706. Burlington: Elsevier, 2004.

FIESP/CIESP. “Ampliação da Oferta de Energia Através da Biomassa.” São Paulo, 2001.

FORDHAM, C. J., e I. J. SMALLEY. “A simple thermogravimetric study of hydrated cement.” *Cement and Concrete Research* 15, 1985: 141-144.

—. “A simple thermogravimetric study of hydrated cement.” *Cement and Concrete Research* 15, 1985: 141-144.

FORMAGINI, S. “Dosagem Científica e Caracterização Mecânica de Concretos de Altíssimo Desempenho.” Rio de Janeiro: Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2005.

FURNAS, C. C. “Grading Aggregates: I.” *Ind. Eng. Chem* v. 23,, 1931: 1052-1058.

GANESAN, K., K. RAJEGOPAL, e K. THANGAVEL. “Evaluation of bagasse ash as supplementary cementitious material.” *Cement and concrete composites*, 29, 2007: 515-524.

GIERGICZNY, Z. “The hydraulic activity of high calcium fly ash.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 83, 2006: 227–232.

GOBBO, L. A. *Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios X e quantificação por refinamento de Rietveld*. Dissertação (mestrado), São Paulo: USP, 2003.

GOLDMAN, A., e A. BENTUR. “Properties of cementitious systems containing silica fume or nonreactive microfillers.” *Advanced Cement Based Materials*, 1994: 209-215.

GONÇALVES, J. P. *Desenvolvimento e Caracterização de Concretos de Baixo Impacto Ambiental e Contendo Argila Calcinada e Areia Artificial*. Tese de Doutorado, Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2005.

GONÇALVES, J. P., R. D. TOLEDO FILHO, e E. M. R. FAIRBAIRN. “Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica.” *Ambiente Construído, Porto Alegre*, v. 6, n. 4., out./dez de 2006: p. 83-94 .

GUIMARÃES, J. E. P. *A cal: Fundamentos e aplicações na engenharia civil*. 2ª Edição. São Paulo: Pini, 2002.

HERNÁNDEZ, J. F. M., B. MIDDENDORF, M. GEHRKE, e H. BUDELMANN. “Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of reaction.” *Cement and Concrete Research* 28 (1998): 1525-1536.

HOLLIS, N. W, D. L. STEPHEN, e P. E. STU. *Petrographic Methods of Examining Hardened Concrete: A Petrographic Manual*. Virginia: United States Department of Transportation, 2006.

IONASHIRO, M., e I. GIOLITO. *Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica*. Relatório técnico, São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1980.

ISAIA, G. C., e A. L. G. GASTALDINI. “Critical Analysis of HPC Having Very High Contents of Mineral Additions (Part II) - Mix Proportion and Durability.” *Revista Ibracon de Materiais* 3 (2007): 39-53.

JACKSON, P. J. *Portland cement: classification and manufacture. Chapt 2 Lea's chemistry of cement and concrete*. Arnold, 1998.

JUPE, A. C., A. P. WILKINSON, K. LUKE, e G. P. FUNKHOUSER. “Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica.” *Cement and Concrete Research* 38 , 2008: 660–666.

KIM, J. K., S. H. HAN, e S. K. PARK. “Effect of temperature and aging on the mechanical properties of concrete, part I: experimental results.” *Cement, Concrete Reserch*, 2002: 1087-1094.

KLIMESCH, D. S., A. RAY, e J-P. GUERBOIS. “Differential scanning calorimetry evaluation of autoclaved cement based building materials made with construction and demolition waste.” *Thermochemical Acta* 389, 2002: 195-198.

KLIMESCH, D. S., e R. ABHI. “The use of DTA/TGA to study the effects of ground quartz with different surface areas in autoclaved cement: quartz pastes. Part 1: A method for evaluating DTA/TGA results.” *Thermochemica Acta* 289 , 1996: 41-54.

KORNDORFER, G. H., C. A. COLOMBO, e P. L. C. LEONE. “Termofosfato como fonte de sílicio para cana-de-açúcar.” *Revista STAB Açúcar, Álcool e Subprodutos*, 2000: 34-36.

LAWRENCE, P., M. CYR, e E. RINGOT. “Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration.” *Cement and Concrete Research* 33, 2003: 1939–1947.

LEA, F. M. *The chemistry of cement and concrete*. Chemical publishing company, 1971.

LEITE, M. B., e D. DAL MOLIN. “Avaliação da atividade pozolânica do material cerâmico presente no agregado reciclado de resíduo de C e D.” *Sitientibus*, jan/jun 2002: 111-130.

LUKE, K. “Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C.” *Cement and Concrete Research*, 2004: 1725-1732.

LUZ, A. B. da, e LINS, F. F. *Areia industrial*. Rio de Janeiro: CETEM, 2005, 21.

MACHADO, L. D. B., e J. R. MATOS. “Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial.” In: *Técnica de caracterização de polímeros*, por S. V. CANEVAROLO JUNIOR, 229-261. São Paulo: Artliber, 2003.

MACIEL, L. L., M. M. BARROS, e F. H. SABBATINI. *Recomendações para Execução de Revestimentos de Argamassas Para Paredes de Vedação Internas, Exteriores e Teto*. São Paulo: EPUSP, 1998.

MALHOTRA, S. K., e N. G. DAVE. “Investigations into the effect of addition of flyash and burnt clay pozzolana on certain engineering properties of cement composites.” *Cement e Concrete Composites* 21 (1999): 285-291.

MANSUR, A. A. P., O. L. NASCIMENTO, e H. S. MANSUR. “Estudo de propriedades e da estabilidade de concreto baseado no cimento portland visando aplicação em altas temperaturas.” *Anais do 18º CBECiMat*. Porto de Galinhas: CBECiMat, 2008. 1-13.

MARSH, B. K., e R. L. DAY. “Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash and blended cement pastes.” *Cement and Concrete Research* v. 18, 1988: 301-310.

MARTINELLI, A. E., D. M. HENRIQUE, E. M. RODRIGUES, F. M. LIMA, e U. T. BEZERRA. “Adição de biopolímero no cimento Portland.” *Anais do IAC–NOCMAT*. João Pessoa-PB: ABMTENC, 2003. 1-12.

MARTINERA HERNÁNDEZ, J. F., B. MIDDENDORF, M. GEHRKE, e H. BUDELMANN. “Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: Study of the reaction.” *Cement and Concrete Research*, 28, 1998 : 1525–1536.

MARTIRENA, F., *et al.* “Rudimentary, low tech incinerators as a means to produce reactive pozzolan out of sugar cane straw.” *Cement and Concrete Research* 36, 2006: 1056–1061.

MASSAZZA, F. “Pozzolana and Pozzolanic Cements.” In: *Lea’s chemistry of cement and concrete*, por P. HEWLETT, 471-602. Burlington: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

MATOS, J. R., e L. D. B. MACHADO. “Análise térmica.” In: *Técnicas de caracterização de polímeros*, por S. V. CANEVAROLO JUNIOR, 209-228. São Paulo: Artliber, 2003.

MÉDUCIN, F., B. BRESSON, N. LEQUEUX, M. NOIRFONTAINE, e H. ZANNI. “Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution 1H and 29Si nuclear magnetic resonance.” *Cement and Concrete Research* 37, 2007: 631–638.

MEHTA, P. K., e P. J. M. MONTEIRO. *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo: Pini, 1994.

—. *Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo: IBRACON, 2008.

MICHAUX, M., E. B. NELSON, e B. VIDICK. *Chemistry and Characterization of Portland Cement, Chapt 2 Well cementing*. Editor Nelson, E. B., . Houston: Schlumberger Educational Services, 1990.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. 2007. <http://www.agricultura.gov.br> (acesso em 30 de Maio de 2008).

MONTANHEIRO, T. J., J. K. YAMAMOTO, e Y. KIHARA. *Proposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: difratometria de raios x como método alternativo*. *Revista do Instituto Geológico*, 2003: 1-9.

MONTANHEIRO, T. M., J. K. YAMAMOTO, e Y. KIHARA. *Características e propriedades pozolânicas de arenitos opalinos da serra de Itaqueri, SP* . *Revista do Instituto Geológico* 23, 2002: 13-24.

NELSON, E. B. *Well Cementing, Chapter 9*. Houston: Dowell Schlumberger Educational Service, 1990, 9_1-9_19.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. São Paulo: Pini, 1997.

OLIVEIRA, LILIAN APARECIDA DE, GASPAR HENRIQUE KORNDORFER, e ANA CRISTINA PEREIRA. “Acumulação de silício em arroz em diferentes condições de pH da rizosfera.” *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2007: 685-690.

PAYA, J., J. MONZO, M. V. BORRACHERO, S. VELÁZQUEZ, e M. BONILLA. “Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R–lime pastes.” *Cement and Concrete Research* 33 , 2003: 1085–1091.

PENHA, A. F., M. A. S. ANJOS, C. C. BARRETO, e G. S. MARINHO. “Reinforcement of foamy cellular concrete with synthetic fibers.” *6th Brazilian MRS Meeting*. Natal, 2007. 1-6.

PETRO e QUÍMICA. “Provap coordena desenvolvimento de tecnologias que viabilizam o aumento do fator de recuperação em reservatórios.” *Petro e Química*, ed. 287, 2006: 1-2.

PETRUCCI, E. G. R. *Concreto de Cimento Portland*. Rio de Janeiro: Globo, 1978.

PHILIPPACOPOULOS, A. J., e M. L. BERNDT. “Structural analysis of geothermal well cements.” *Geothermics*, vol. 31, 2002: 657-676.

PINHEIRO, P. C. C., F. J. FIGUEIREDO, e O. SEYE. “Influência da temperatura e da taxa de aquecimento da carbonização nas propriedades do carvão vegetal de eucalyptus.” *Biomassa e Energia* v. 2, n. n. 2 (2005): 159-168.

POON, C. S., L. LAM, e Y. L. WOONG. “A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash.” *Cement and concrete research*, vol. 30, 2000: 447-455.

PRUDÊNCIO JR, L. R., S. SANTOS, e D. A. DAFINCO. “Cinza da casca de arroz.” In: *Coletânea Habitare - vol. 4 - Utilização de Resíduos na Construção Habitacional*, 240-261. Florianopolis: Habitare, 2000.

PRUDÊNCIO JUNIOR, L. R., S. SANTOS, e D. A. DAFICO. “Cinza da casca de arroz.” In: *Coletânea Habitare, vol. 4. Utilização de resíduos na construção*, por J. C. ROCHA e V. M. JOHN, 240-261. Porto Alegre: Habitare, 2003.

QIAO, X. C., M. TYRER, C. S. POON, e C. R. CHEESEMAN. “Novel cementitious materials produced from incinerator bottom ash.” *Resources, Conservation and Recycling* 52, 2008: 496–510.

RÊGO, J. H. S., E. P. FIGUEIREDO, e A. A. NEPOMUCENO. “A Utilização da Cinza de casca de arroz residual (CCA residual) como adição mineral ao cimento em concretos.” *Anais do 44º Congresso Brasileiro do Concreto*. Belo Horizonte: Ibracon, 2002. 1-16.

RICHARDSON, I. G. “The calcium silicate hydrates.” *Cement and Concrete Research* 38, 2008: 137-158.

RICHARDSON, I. G. “Tobermorita/jennita- and tobermorita/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metak.” *Cement and Concrete Research* 34, 2004: 1733–1777.

RILEM TECHNICAL COMMITTEE 49 TFR. *Testing methods for fibre reinforced cement-based composites*. RILEM, 1984.

ROMEL, D. V., e J. S. GIONGO. “Análise experimental do concreto de pós reativos: dosagens e propriedades mecânicas.” *Cadernos de Engenharia de Estruturas* n. 33, 2006: 115-148.

ROSZCZYNIANSKI, W. “Determination of pozzolanic activity of materials by thermal analysis.” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 70, 2002: 387–392.

SABIR, B. B., WILD, S. e BAI, J. “Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: review .” *Cement and Concrete Composites* Vol.23 (2001): 441-454.

SAEKI, T., e P. J. M. MONTEIRO. “A model to predict the amount of calcium hydroxide in concrete containing mineral admixtures.” *Cement and Concrete Research* 35, 2005: 1914 – 1921.

SANTOS, C. O. P., Aplicações do método de rietveld. Instituto de Química. UNESP, 2005.

SANTOS, M. L. dos, L. A. ROCHA, E. F. MOLINA, P. S. CALEFI, E. J. NASSAR, e K. J. CIUFFI. “Estudo, por análise térmica, da estocagem de bagaço de cana.” *V congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria*. Poços de Caldas: ABRATEC, 2006. 1-2.

SAOUT, G. L., E. LÉCOLIER, A. RIVEREAU, e H. ZANNI. “Micropore size analysis in oil-well cement by protón nuclear relaxation.” *Magnetic Resonance Imaging*, 2005: 371-373.

SILVA, A. P., SEGADÃES, A. M., DEVEZAS, T. C. “Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina”. *Cerâmica* 50, 2004: 345-354.

SMITH, D. K. “Silica flour - Mechanism for improving cementing composition for high-temperature well conditions.” *Petrol Eng* 52, 1980: 43-48.

SOUZA, C. F. S. “Equipamentos de poço – Perfuração e Completação.” *Curso de extensão Petrobrás/CEFETRN*. Natal, julho de 2006.

SWAMY, R. N., e N. P. BARBOSA. *Desenvolvimento de concretos duráveis e resistentes através do uso de cinzas volantes e escória de alto forno moída*. Engenharia Civil, UFPB, João Pessoa: UFPB, 1998.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*. London: Academic Press, 1990.

TENÓRIO, J. A. S., ARAÚJO, F. G. S., PEREIRA, S. R., FERREIRA, A. V., ESPINOSA, D. R., e BARROS, A. “Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte I: Alita pura.” *Revista Escola de Minas*, 2003: 1-6.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciências, 2004.

ÚNICA. *ÚNICA - União da Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo*. 2004. www.unica.com.br (acesso em novembro de 2008).

VEDALAKSHMI, R., A. SUNDARA RAJ, S. SRINIVASAN, e K GANESH BABU. “Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique.” *Thermochimica Acta*, n. 40, 2003: 49-60.

VELASCO, R. V. *Concreto de Alto desempenho reforçado com fibras de polipropileno e sisal submetido a altas temperaturas*. Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.

VLACHOU, V., e J. M. PIAU. “A new tool for the rheometric study of oil well cement slurries and other settling suspensions.” *Cement and Concrete Research* vol. 30, 2000: 1551-1557.

YANAGISAWA, K., HU, X., ONDA, A., e KAJIYOSHI, K. “Hydration of beta-dicalcium silicate at high temperatures under hydrothermal conditions.” *Cement and Concrete Research*, 2006: 810-816.

YOGENDRAN, V., B. W. LANGAN, e M. A. WARD. “Hydration of cement and silica fume paste.” *Cement and Concrete Research* v. 21, 691-708: 1991.

Apêndice A - Curvas TG/DTG das pastas curadas por 7 dias a 22°C

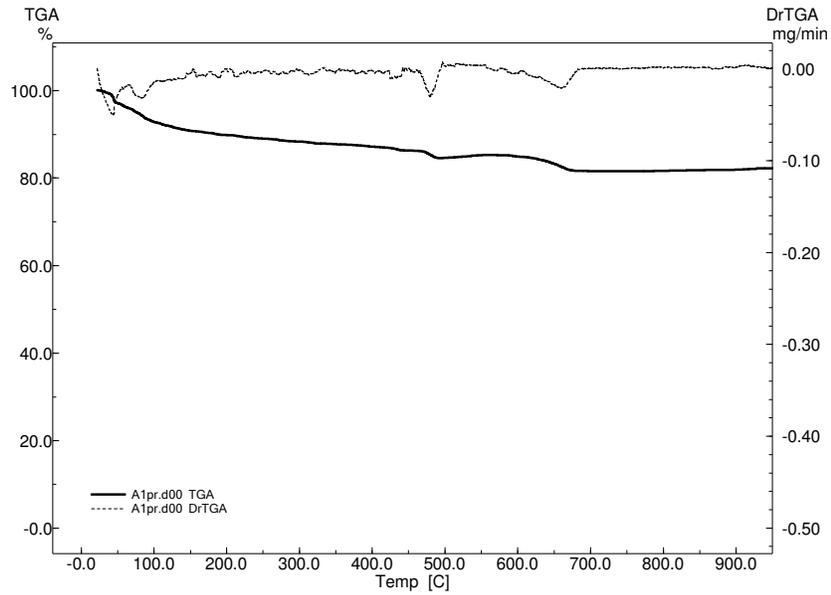


Figura 1. Curva TG/DTG pasta de referência curada a 22°C por 7 dias.

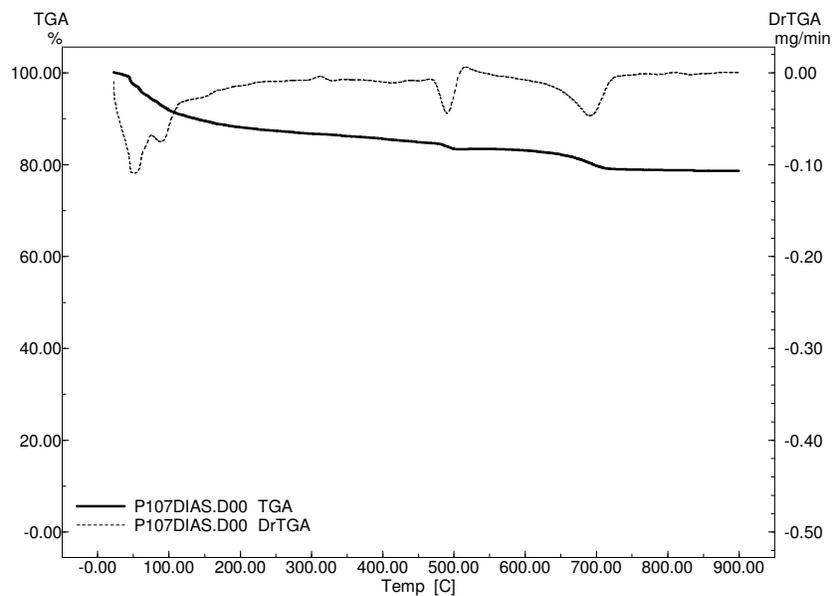


Figura 2. Curva TG/DTG pasta P10CBC curada a 22°C por 7 dias.

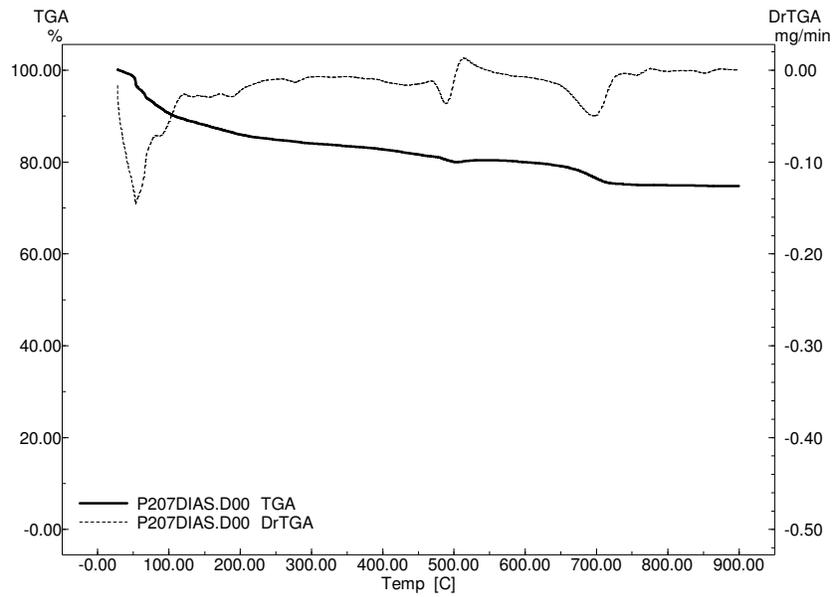


Figura 3. Curva TG/DTG pasta P20CBC curada a 22°C por 7 dias.

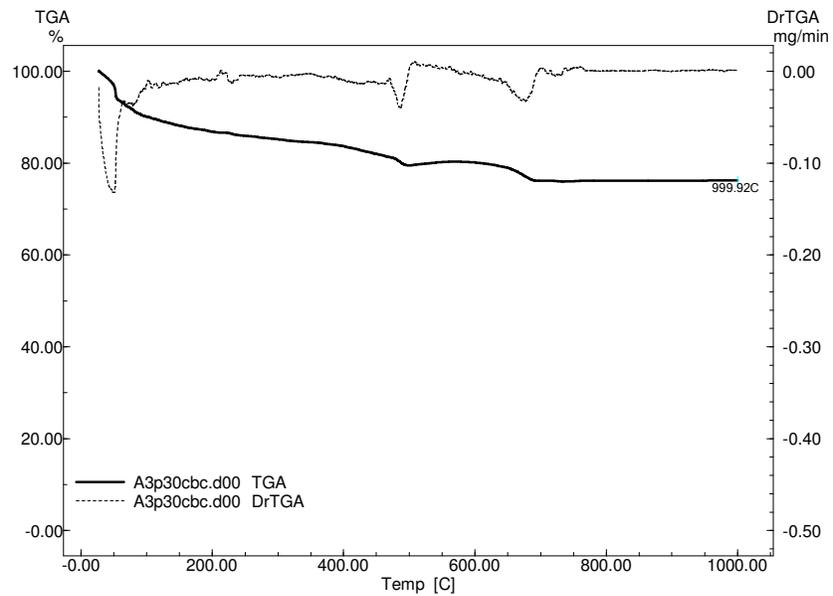


Figura 4. Curva TG/DTG pasta P30CBC curada a 22°C por 7 dias.

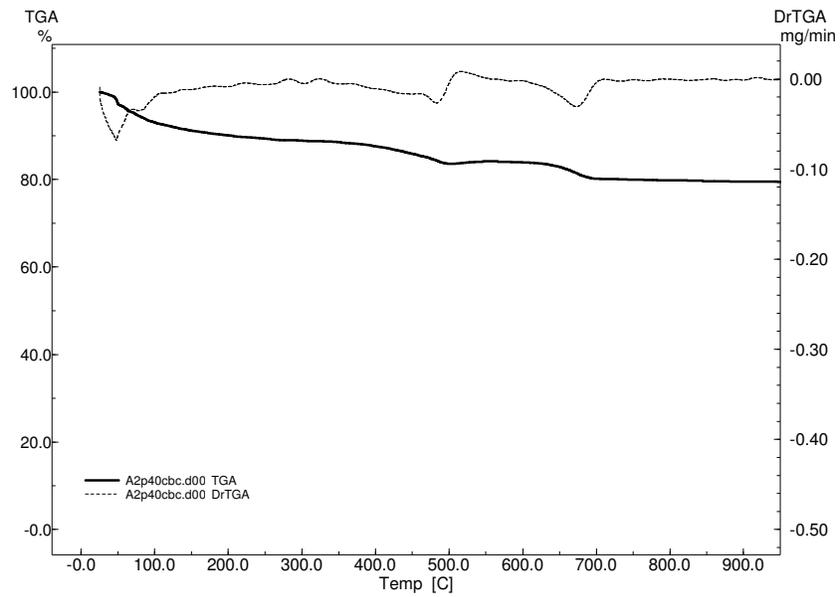


Figura 5. Curva TG/DTG pasta P40CBC curada a 22°C por 7 dias.

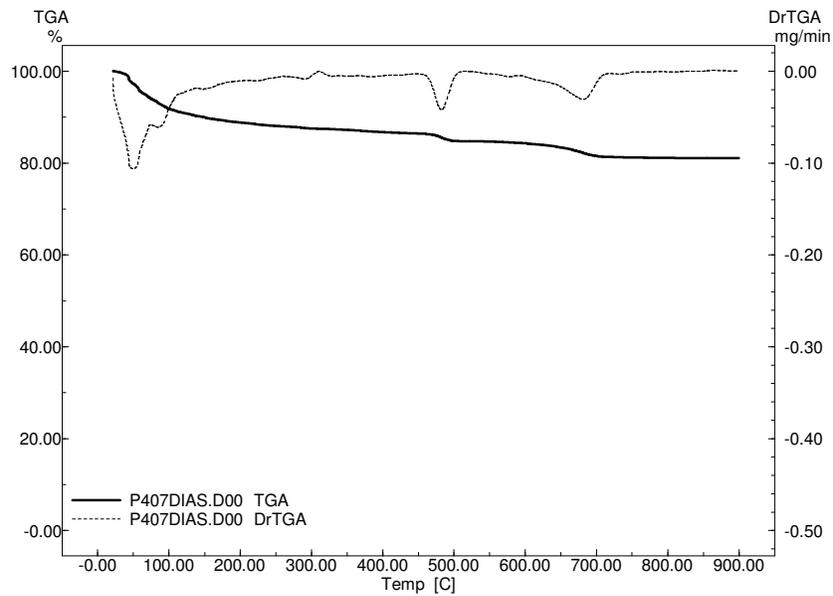


Figura 6. Curva TG/DTG pasta P40S curada a 22°C por 7 dias.

Apêndice B - DRX das pastas curadas por 7 e 28 dias a 22°C

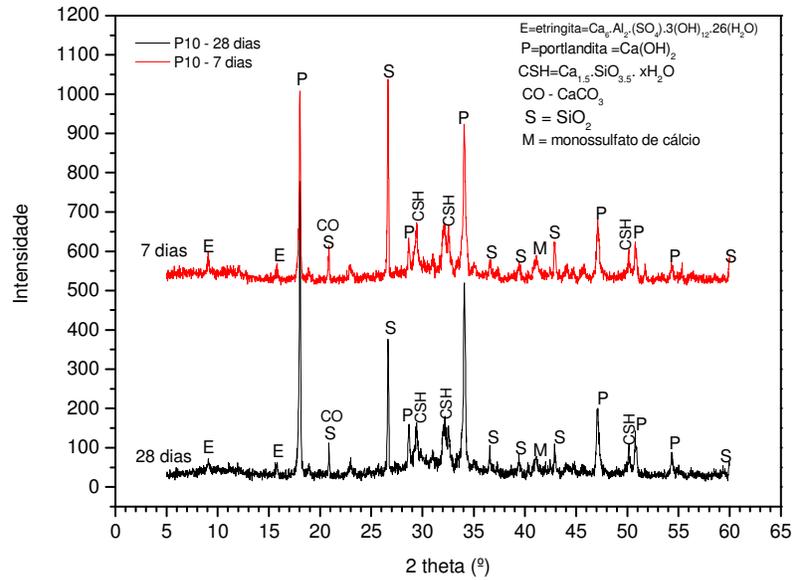


Figura 7. DRX pasta P10CBC curada a 22°C por 7 e 28 dias.

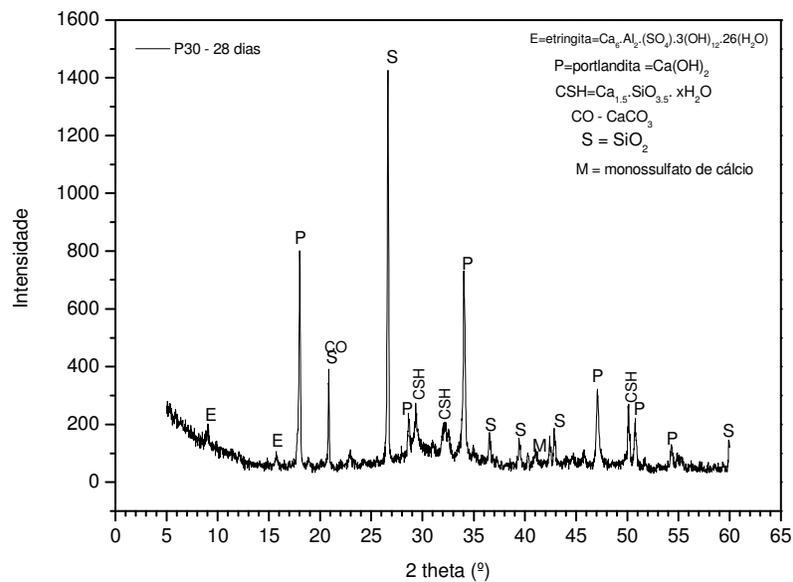
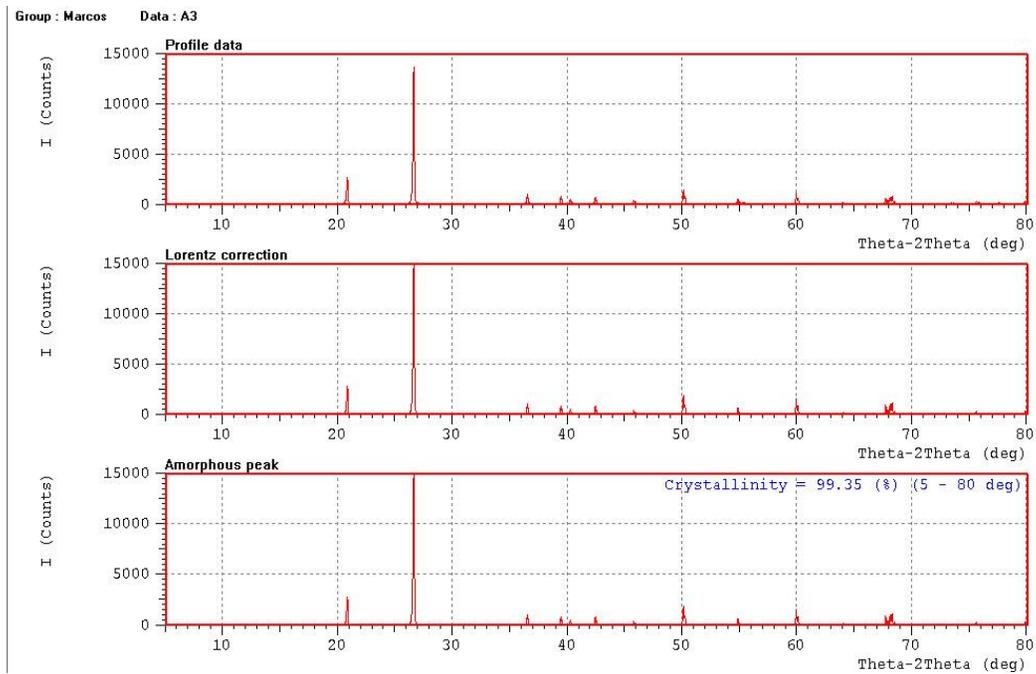


Figura 8. DRX pasta P30CBC curada a 22°C por 28 dias.

Apêndice C - Determinação da cristalinidade da cinza da biomassa da cana-de-açúcar



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](#)