

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**FERNANDO ANTONIO DE MELO LIMA**

**INFLUÊNCIA DA VERMICULITA EXPANDIDA NA RESISTÊNCIA  
À COMPRESSÃO E REOLOGIA DE PASTAS CIMENTANTES DE  
POÇOS DE PETRÓLEO**

Dissertação N° 30/PPgCEM

**NATAL**

**2008**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**FERNANDO ANTONIO DE MELO LIMA**

**INFLUÊNCIA DA VERMICULITA EXPANDIDA NA RESISTÊNCIA  
À COMPRESSÃO E REOLOGIA DE PASTAS CIMENTANTES DE  
POÇOS DE PETRÓLEO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.  
Área de concentração: Polímeros e compósitos.

ORIENTADORA: DULCE M. A. MELO.  
CO-ORIENTADOR: MARCUS A. F. MELO.

Natal  
2008

**FERNANDO ANTONIO DE MELO LIMA**

**INFLUÊNCIA DA VERMICULITA EXPANDIDA NA RESISTÊNCIA  
À COMPRESSÃO E REOLOGIA DE PASTAS CIMENTANTES DE  
POÇOS DE PETRÓLEO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo  
UFRN (Orientadora)

---

Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo  
UFRN (Co-orientador)

---

Prof. PhD. Antonio Eduardo Martinelli  
UFRN (Examinador Interno)

---

Prof. Dra. Joana Maria Barros Farias  
UFCG (Examinadora Externa)

***Dedico***

*Aos meus pais,*

*Sebastião Honório e Mariluce Xavier.*

## AGRADECIMENTOS

*À Deus, pela grande presença em todos os momentos de minha vida;*

*À professora Dulce Maria de Araújo Melo, pela orientação e pela amizade;*

*Ao professor Marcus Antonio de Freitas Melo, pelo apoio e co-orientação recebida durante a realização deste trabalho;*

*Aos meus pais, Sebastião Honório e Mariluce, pelo amor, carinho, apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida;*

*Aos meus irmãos, Renato e Marcelo, pela compreensão e atenção para comigo, sempre que necessitei da ajuda de ambos;*

*Ao Professor Antonio Eduardo Martinelli, por ter feito parte de minha formação como engenheiro;*

*Aos colegas dos laboratórios LABCIM, LABTAM e Laboratório de Síntese, em especial aos amigos: Júlio, Érica, Ângelo, Tiago, Benni, Diego, Danilo, Ary, Andreza, Rosane, Karla, Lidiane, Rodrigo, Bruno., Roseane, Danielle, Elisângela, Bruna Candice, Alexandre do BET, Breno, Romero Filho, Renata, Ylde, Iran e todos os demais não citados aqui, mas igualmente especiais, pelo, companheirismo e momentos de descontração;*

*À Petrobrás através do projeto GEOPOL II que me concedeu as bolsas de apoio técnico, por alguns meses.*

*À secretária do PPgCEM, Gabriella, pela atenção e pronto atendimento quando mais precisei do programa.*

*Sobretudo à UFRN, pela minha formação plena em Engenharia de Materiais.*

## RESUMO

Muitos problemas relacionados à perda do isolamento hidráulico em poços de petróleo, causando migração de gás e contaminação da zona produtora por migração de água, têm sido reportados. A perda do isolamento hidráulico é consequência de trincas que por sua vez são consequências de uma cimentação mal feita, onde houve invasão de gás durante a pega da pasta gerando trincas também chamadas de microanulares que são os caminhos por onde a migração de gás ocorre. Essas trincas também são ocasionadas pela fratura do cimento quando este não suporta as cargas térmicas e dinâmicas, as quais o cimento é submetido durante sua vida. Em reservatórios onde o óleo encontrado é bastante viscoso, operações de injeção de vapor de água são requeridas a fim de facilitar o escoamento do óleo. Essa operação aumenta a temperatura da malha de poços, fazendo com que o revestimento dilate e frature o cimento no anular, ocasionando a perda do isolamento hidráulico. Uma vez detectada falhas no isolamento hidráulico, operações de correção são requeridas o que acaba gerando custos, perda de tempo com a intervenção e lucro cessante. Como o setor de construção civil trabalha com cimento a muito mais tempo que o setor de petróleo, é comum lançar-se mão de tecnologias e soluções apresentadas na construção e aplicar com os devidos ajustes no ramo do petróleo. Nesse contexto, a vermiculita, um argilomineral encontrado em abundância no Brasil, tem sido aplicado, na sua forma expandida, na construção civil para confecção de concretos leves, resistentes a fogo e com excelentes propriedades de isolamento térmico e acústico. Já tem sido reportado em revistas científicas, estudos de sua adição em cimento portland com boas propriedades relacionadas à cimentação de poços de petróleo. Dessa forma o presente trabalho objetivou estudar o comportamento reológico, tempo de pega e a resistência a compressão de pastas com vermiculita expandida e cimento portland classe especial em quatro composições diferentes, fazendo um comparativo com as propriedades existentes da pasta padrão contendo apenas cimento portland e água, em duas temperaturas, ambiente e aquecida. Os resultados mostraram que a resistência à compressão dos corpos de prova diminuiu com o aumento da concentração de vermiculita, porém ainda dentro da faixa permitida para cimentação de poços de petróleo. Os ensaios de consistometria indicaram que o tempo de pega para a pasta padrão foi de 120 min, enquanto que para a pasta com 12% de vermiculita expandida foi de 98 min. Os ensaios de estabilidade e a avaliação do comportamento reológico das pastas mostraram que a vermiculita expandida por absorver água, aumenta a viscosidade da pasta, mesmo aumentando o fator água-cimento. O ensaio de estabilidade realizado à 133 °F mostrou que não houve rebaixamento e nem sedimentação para a pasta com 12% de vermiculita expandida. Logo a adição de vermiculita expandida à pasta cimentante favorece a cura rápida e a baixa retração do volume da pasta durante a pega, importantes para evitar migração de gás.

Palavras-Chaves: Cimento Portland, Vermiculita Expandida, Resistência à Compressão, Comportamento Reológico.

## ABSTRACT

Several problems related to the loss of hydraulic seal in oilwells, causing gas migration and/or contamination of the production zone by water, have been reported. The loss of the hydraulic seal is a consequence of cracks which can be occasioned either by the invasion of gas during the wait on cement or by the expansion of the casing causing the fracture of the cement sheath. In case of the pressure of the formation is higher than the pressure in the annulus, gas can migrate into the slurry and form microannulus, which are channels where gas migrates after the cement is set. Cracks can be also occasioned by the fracture of the cement sheath when it does not withstand the thermal and dynamic loads. In reservoirs where the oil is heavy, steam water injection operation is required in order to get the oil flowing. This operation increases the temperature of the casing, and then it expands and causes the fracture of the cement sheath in the annulus. When the failures on the cement are detected, remedial cementing is required, which raise costs caused by the interventions. Once the use of cement in the construction civil sector is older than its use in the petroleum sector, it is common to bring technologies and solutions from the civil construction and apply them on the petroleum area. In this context, vermiculite, a mineral-clay widely encountered in Brazil, has been used, on its exfoliated form, in the civil construction, especially on the manufacture of lights and fireproof concretes with excellent thermal and acoustical properties. It has already been reported in scientific journals, studies of the addition of exfoliated vermiculite in Portland cements revealing good properties related to oilwell cementing operations. Thus, this study aimed to study the rheological behavior, thickening time, stability and compressive strength of the slurries made of Portland cement and exfoliated vermiculite in 5 different compositions, at room temperature and heated. The results showed that the compressive strength decreased with the addition of exfoliated vermiculite, however the values are still allowed for oilwell cementing operations. The thickening time of the slurry with no exfoliated vermiculite was 120 min and the thickening time of the slurry with 12 % of exfoliated vermiculite was 98 min. The stability and the rheological behavior of the slurries revealed that the exfoliated vermiculite absorbed water and therefore increased the viscosity of the slurries, even though increasing the factor cement-water. The stability experiment carried out at 133 °F showed that, there was neither sedimentation nor reduction of the volume of the cement for the slurry with 12 % of exfoliated vermiculite. Thus, the addition of exfoliated vermiculite accelerates the set time of the cement and gives it a small shrinkage during the wait on cement, which are important to prevent gas migration.

Key-Words: Portland Cement; Exfoliated Vermiculite; Compressive Strength; Rheological Behavior.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas: (a) flogopita; (b) estrutura da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de H <sub>2</sub> O e (c) estrutura estratificada de flogopita com vermiculita.....	19
Figura 2 - Estrutura cristalina do C <sub>2</sub> S (ortorrômbica).....	24
Figura 3 - Estrutura cristalina do C <sub>2</sub> S (hexagonal) .....	25
Figura 4 - Potencial de interação em função da distância entre partículas .....	32
Figura 5 - Esquema mostrando uma operação de cimentação de poço de petróleo e alguns equipamentos acessórios .....	45
Figura 6 - Esquema de poço com falhas de cimentação.....	46
Figura 7 - Squeeze ou Compressão de cimento .....	48
Figura 8 - Fluxograma da caracterização da vermiculita expandida .....	50
Figura 9 - (A) Esquema Ilustrativo do Misturador; (B) Misturador de Palheta Chandler Modelo 80-60, com controlador de velocidade. ....	56
Figura 10 - Consistômetro atmosférico Chandler, modelo 1200 .....	57
Figura 11 - Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Chandler Modelo 3500 .....	58
Figura 12 - (a) Esquema Ilustrado da Câmara de pressurização do Consistômetro; (b) Consistômetro Pressurizado Chandler Modelo 7716.....	59
Figura 13 - Tubo decantador.....	61
Figura 14 - Seccionamento da amostra de cimento curada: Topo (I); Intermediários (II) e (III); Fundo (IV) .....	61
Figura 15 - Banho Termostático Nova Ética Modelo 500/3DE .....	63
Figura 16 - Distribuição de tamanho de partícula.....	64
Figura 17 - DRX da vermiculita expandida .....	66
Figura 18 - Viscosidade plástica em função da concentração de vermiculita... ..	68
Figura 19 - Limite de escoamento em função da concentração.....	69
Figura 20 - Gel inicial em função da concentração de vermiculita expandida.. ..	70
Figura 21 - Gel final em função da concentração de vermiculita.....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química (%) de vermiculitas comerciais brasileiras. ...	20
Tabela 2 - Principais fases cristalinas do cimento Portland.....	27
Tabela 3 - Classificação e Características do cimento API/ASTM .....	29
Tabela 4 - Massas atômicas dos principais elementos químicos do cimento Portland.....	34
Tabela 5 - Especificação para cimento Portland especial .....	52
Tabela 6 - Ensaio químicos e Especificação do cimento Portland especial ...	53
Tabela 7 - Valores de volume específico dos materiais utilizados para a realização dos cálculos .....	54
Tabela 8 - Fluorescência de Raios X .....	65
Tabela 9 - Composição das pastas de cimento preparadas com vermiculita...	67
Tabela 10 - estabilidade a temperatura ambiente (80 °F) .....	72
Tabela 11 - estabilidade a temperatura de 133 °F.....	73
Tabela 12 - Tempo de espessamento das pastas com vermiculita e de uma pasta padrão .....	74
Tabela 13 - valores de tensão máxima de ruptura e deformação das pastas curadas a 38 °C.....	75
Tabela 14 - valores de tensão máxima de ruptura e deformação das pastas curadas a 60 °C.....	76

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

#	Abertura Mesh da Peneira
%	Percentual
$2\theta$	Ângulo de Varredura do DRX
$\lambda$	Comprimento de Onda
$\rho$	Peso específico
Å	Angstrom
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
C3A	Aluminato tricálcico (celita)
C2S	Silicato dicálcico (belita)
C3S	Silicato tricálcico (alita)
C4AF	Ferroaluminato tetracálcico (brownmillerita)
CH	Hidróxido de cálcio (portlandita)
CIMESA	Cimento Sergipe S.A
cm	Centímetro
CP	Cimento Portland
CSH	Silicato cálcico hidratado
d	Distância entre Partículas
eq	Equivalente
DRX	Difração de Raios X
FAC	Fator água/cimento
FRX	Fluorescência de Raios X
G	Tipo de Classe de Cimento Portland
g	Gramas
gal	Galão
Gf	Gel final
Gi	Gel inicial
GO	Goiás
h	Hora

<b>Kg</b>	<b>Quilograma</b>
<b>LABCIM</b>	<b>Laboratório de Cimentos da UFRN-PETROBRAS, Natal-RN</b>
<b>lb</b>	<b>Libra</b>
<b>LE</b>	<b>Limite de Escoamento</b>
<b>m</b>	<b>Metro</b>
<b>Máx</b>	<b>Máximo</b>
<b>min</b>	<b>Minuto</b>
<b>mL</b>	<b>Mililitro</b>
<b>mm</b>	<b>Milímetro</b>
<b>MPL</b>	<b>Mineradora Pedra Lavrada</b>
<b>NBR</b>	<b>Norma Brasileira Registrada</b>
<b>°C</b>	<b>Grau Celsius</b>
<b>°F</b>	<b>Grau Fahrenheit</b>
<b>PB</b>	<b>Paraíba</b>
<b>PI</b>	<b>Piauí</b>
<b>rpm</b>	<b>Rotações por Minuto</b>
<b>SE</b>	<b>Sergipe</b>
<b>u.m.a</b>	<b>Unidade de Massa Atômica</b>
<b>V</b>	<b>Potencial de interação</b>
<b>Vp</b>	<b>Viscosidade plástica</b>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1. OBJETIVOS .....	18
<b>1.1.1. Objetivo Geral</b> .....	<b>18</b>
<b>1.1.2. Objetivos Específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1. VERMICULITA .....	19
2.2. CIMENTO PORTLAND .....	22
2.2. TIPOS DE CIMENTO PORTLAND.....	28
2.3. HIDRATAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND.....	30
<b>2.3.1. Reação de hidratação do silicato tricálcico (alita)</b> .....	<b>32</b>
<b>2.3.2. Reação de hidratação do silicato dicálcico (belita)</b> .....	<b>36</b>
<b>2.3.3. Reação de hidratação do aluminato tricálcico (celita)</b> .....	<b>38</b>
<b>2.3.4. Reação de hidratação do ferroaluminato tetracálcico (brownmillerita)</b> .....	<b>40</b>
2.4. CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO .....	43
<b>2.4.1. Cimentação Primária</b> .....	<b>44</b>
<b>2.4.2. Cimentação Secundária</b> .....	<b>45</b>
2.4.2.1. Tampões de Cimento .....	47
2.4.2.2. Recimentação.....	47
2.4.2.3. Compressão de Cimento ou Squeeze.....	47
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>49</b>
3.1. CARACTERIZAÇÃO DA VERMICULITA EXPANDIDA.....	49
<b>3.1.1. Granulometria a Laser</b> .....	<b>50</b>
<b>3.1.2. Determinação da Massa Específica</b> .....	<b>51</b>
<b>3.1.3. Difração de Raios X</b> .....	<b>51</b>
<b>3.1.4. Fluorescência de Raios X</b> .....	<b>52</b>
3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	52
3.3. FORMULAÇÃO E CÁLCULO DE PASTA .....	54
3.4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS PASTAS CIMENTANTES.....	55
<b>3.4.1. Mistura das pastas</b> .....	<b>55</b>
<b>3.4.2. Homogeneização das Pastas</b> .....	<b>56</b>

<b>3.4.3. Ensaio Reológicos .....</b>	<b>57</b>
<b>3.4.4. Ensaio de Consistometria .....</b>	<b>59</b>
<b>3.4.5. Ensaio de avaliação da Estabilidade .....</b>	<b>60</b>
<b>3.4.6. Ensaio de Resistência à Compressão .....</b>	<b>62</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>64</b>
<b>4.1. CARACTERIZAÇÃO DA VERMICULITA EXPANDIDA.....</b>	<b>64</b>
<b>4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS CIMENTANTES A BASE DE CIMENTO PORTLAND E VERMICULITA EXPANDIDA .....</b>	<b>66</b>
<b>4.2.1. Formulação das Pastas .....</b>	<b>66</b>
<b>4.2.1. Propriedades Reológicas das Pastas.....</b>	<b>67</b>
<b>4.2.2. Ensaio de Estabilidade .....</b>	<b>72</b>
<b>4.2.3. Consistometria .....</b>	<b>74</b>
<b>4.2.4. Ensaio de Resistência à Compressão .....</b>	<b>75</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>77</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>79</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A cimentação é uma das operações mais importantes na construção de um poço. Uma cimentação mal executada, seja por erro operacional, ou por erro de formulação da pasta de cimento, pode causar danos irreparáveis aos poços de petróleo, chegando à perda dos mesmos, causando prejuízos financeiros às companhias de petróleo.

A cimentação primária consiste no preenchimento do espaço anular entre o revestimento e a formação de modo a se obter fixação e vedação eficiente e permanente. Sem o completo isolamento das zonas, o poço nunca alcançará seu completo potencial como poço produtor de óleo ou gás (HODNEA, 2000).

A pasta de cimento a ser utilizada em cada seção do poço depende de muitos fatores operacionais e locais. Em muitos casos, a seleção de densidade das pastas é indicada por fatores que estão além das simples pressões de poro e fratura. Frequentemente, cimentos são misturados produzindo pastas de altas densidades para alcançar altos valores de resistência à compressão em um curto intervalo de tempo. Por razões econômicas, em algumas situações são usadas pastas de baixa densidade que promovem maior rendimento de cimento por saco (MARINHO, 2004; NELSON, 1990).

A pasta de cimento é um sistema reativo: reações químicas entre as fases sólidas e a água de mistura para formação de novas espécies possuindo propriedades relacionadas (VLACHOU, 1997). Esse é o procedimento de hidratação, que promove alterações nas propriedades mecânicas da pasta. A evolução química e microestrutural das pastas de cimento durante as primeiras horas têm sido tema para diversos estudos (TAYLOR, 1991; METHA, 1994), isto porque, as características requeridas para uma pasta de cimento dependem de cada poço e de cada situação. Fatores como profundidade, pressão, temperatura e gradiente geotérmico são muito importantes na

formulação de pastas de cimento. Essas características são intrínsecas à cada região onde há exploração/produção de petróleo.

No Rio Grande do Norte é encontrado petróleo de alta viscosidade, e por isso operações de recuperação são comumente realizadas para ajudar seu escoamento. Dentre as operações de recuperação a injeção de vapor de água é a mais utilizada nessa região. Essa operação consiste em se escolher um ou mais poços, dentre um conjunto de poços pertencentes a uma mesma área e sacrificá-lo injetando-se vapor d'água aquecido sob alta pressão, de modo que os demais poços passem a apresentar escoamento maior de petróleo aumentando, assim, sua produção.

Essa operação pode ser contínua ou cíclica. Na injeção cíclica de vapor de água, mais comumente realizada no Rio Grande do Norte, o ciclo de injeção de vapor é repetido várias vezes até que o limite econômico da produção seja alcançado (CURBELO, 2006; QUEIROZ, 2005). Geralmente, essa operação é realizada com a coluna isolada termicamente e assentada com Packer. Em muitos casos de injeção de vapor, por motivos econômicos, nos campos de petróleo da região nordeste, o vapor é injetado diretamente no poço, o que ocasiona aquecimento do revestimento seguido de sua dilatação, que tende a voltar as suas dimensões iniciais, depois de cessado o processo de injeção. Entretanto, a bainha circundante a este revestimento, por sua natureza cerâmica, não acompanha tais ciclos de dilatação/retração ocasionando o surgimento de trincas na bainha. Assim, a formação e o crescimento de trincas resultarão na perda do isolamento hidráulico. Neste momento, os prejuízos são evidentes. O poço é, então, interditado, deixando de produzir petróleo, até que uma operação de cimentação de correção seja realizada. Enquanto essa não é realizada a segurança das pessoas que trabalham no local e a proteção ao meio ambiente são ameaçadas, pois podem acontecer vazamentos descontrolados de gás ou óleo, ou ainda a contaminação de aquíferos (NELSON, 1990).

Antigamente o problema da migração de gás era relacionado, sempre, com a fratura do cimento ao longo de sua vida. Entretanto, hoje se sabe que

fatores como: grande perda de filtrado, densidade da pasta não compatível com a pressão de formação, gelificação prematura, quebra do reboco do fluido por desidratação, entre outros, também contribuem para o surgimento de trincas, chamadas de microanulares, antes mesmo de a pasta curar o que acaba prejudicando o isolamento hidráulico e, por conseguinte permitindo que ocorra migração de gás.

As propriedades ideais que uma pasta de cimento deve ter para evitar a migração de gás incluem:

- Boas propriedades reológicas para facilitar um eficiente preenchimento do anular pela pasta;
- Não desenvolver força gel;
- Cura rápida;
- Baixa retração de seu volume;
- Baixa perda de filtrado;
- Baixa permeabilidade enquanto o cimento cura;
- Rigidez para absorver as variações de pressão; e
- Boa aderência cimento-formação e cimento-revestimento.

Para melhorar as propriedades reológicas e mecânicas das pastas de cimento usadas em cimentação de poços de petróleo, tem se lançado mão de soluções para problemas similares na construção civil, uma vez que esse seguimento tem muito mais experiência como uso de cimento do que o de petróleo.

A vermiculita, um argilomineral da família das micáceas encontrado em abundância no Brasil, tem sido utilizado, na sua forma expandida, na construção civil na confecção de argamassas e concretos para isolamento acústico e térmico.

O ar aprisionado entre suas lamelas é o que confere a vermiculita expandida suas propriedades isolantes.

Segundo Klyusov et al (2005), a adição de vermiculita expandida em pastas de cimento previne a queda abrupta da pressão hidrostática e da retração do cimento durante o período de cura, aumenta a impermeabilidade do cimento, aumenta a resistência à cargas térmicas e dinâmicas além de promover um bom isolamento. Ela possibilita a formação de uma bainha de cimento livre de defeitos mesmo sob grandes diferenças de temperatura entre a formação e o revestimento.

No presente trabalho, a vermiculita expandida foi adicionada às pastas de cimento e suas propriedades reológicas e de resistência à compressão foram estudadas.

## 1.1. OBJETIVOS

### 1.1.1. Objetivo Geral

- Estudar a influência da adição de vermiculita expandida nas propriedades reológicas e na resistência à compressão das pastas de cimento em diferentes temperaturas e percentuais de vermiculita adicionadas.

### 1.1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar a vermiculita expandida por técnicas de Fluorescência de Raios X e Difração de Raios X, para identificação de suas fases cristalinas e composição química.
- Caracterização tecnológica das pastas por meios de ensaios de reologia, estabilidade, consistometria e ensaio de resistência a compressão;
- Avaliar o efeito da temperatura e da concentração de vermiculita expandida nas pastas estudadas, para otimizar suas características tecnológicas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. VERMICULITA

A vermiculita é um argilomineral da família das micáceas, geralmente formada pela alteração hidrotérmica, como a biotita (ADDISSON, 1995). No entanto, estudos da caracterização tecnológica (UGARTE *et al.*, 2005) têm mostrado que as vermiculita de Santa Luzia (PB) e Sancrelândia (GO) são compostas de camadas mistas interestratificadas de vermiculita com outras fases mineralógicas (talco, hidrobiotita, biotita e flogopita). A Figura 1 ilustra um diagrama com estruturas da flogopita, vermiculita e uma estrutura mista estratificada, flogopita e vermiculita.

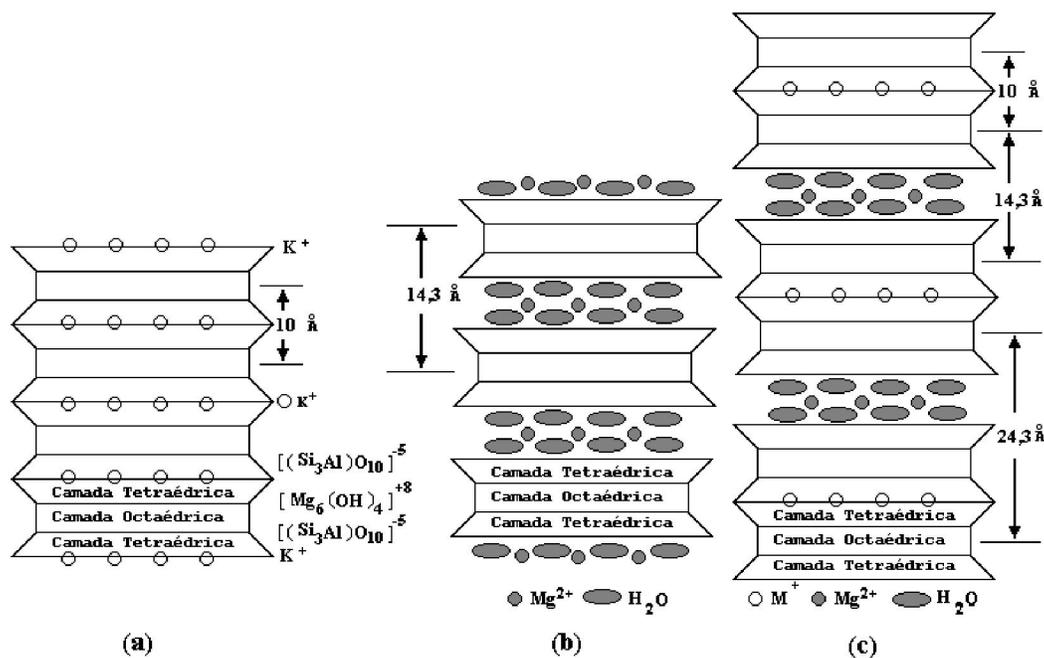


Figura 1 - Estruturas: (a) flogopita; (b) estrutura da vermiculita com cátions de Mg hidratado nas regiões entre camadas de  $H_2O$  e (c) estrutura estratificada de flogopita com vermiculita.

Fonte: BIGHAM *et al.*, 2001 apud UGARTE *et al.*, 2005.

A composição química da vermiculita encontrada em algumas das principais jazidas do Brasil é apresentada na Tabela 1, e a sua fórmula química típica é  $(\text{Mg,Ca,K,Fe}^{11})_3(\text{Si,Al,Fe}^{11})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{O}4\text{H}_2\text{O}$ .

Tabela 1 - Composição química (%) de vermiculitas comerciais brasileiras.

Composto	Santa Luzia (PB)	Sancrelândia (GO)	Massapê (PI)
SiO <sub>2</sub>	42,8	40,4	45,10
MgO	19,9	18,3	23,60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,8	13,0	10,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,7	8,5	5,80
K <sub>2</sub> O	4,6	3,7	0,50
Na <sub>2</sub> O	1,0	2,5	0,10
CaO	0,56	1,4	3,60
MnO	0,11	0,12	-
TiO <sub>2</sub>	0,86	1,0	0,70
NiO	0,29	0,21	-
BaO	-	-	0,20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,45	0,31	-
H <sub>2</sub> O (total)	15,80	10,40	10,20
Total	99,87	100,00	100,00

Fonte: Ugarte et al., 2005.

Até a alguns anos atrás, o termo vermiculita era muito mal definido, sendo aplicado a todo mineral micáceo lamelar que fosse capaz de expandir ou exfoliar quando aquecidos. Através de estudos químicos e estudos através da difração de raios X, foi demonstrado que muitos minerais até então classificados como vermiculitas eram, na verdade, camadas interestratificadas de mica-vermiculita e clorita-vermiculita, que depois foi comprovado que também poderia ocorrer interestratificações ternárias e quaternárias de vermiculita com illita, clorita e/ou montmorilonita. Além disso, também existe mistura lateral de vermiculita e clorita dentro da mesma camada estrutural. Dessa forma, existe uma grande variabilidade na estrutura cristalina dentro de uma mesma jazida, fazendo com que a sua caracterização mineralógica se torne bastante difícil (SANTOS, 1992).

No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba, Goiás e Piauí. Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer o melhor

aproveitamento econômico do bem mineral. Uma aplicação atrativa para a vermiculita é como material adsorvente/absorvente, devido às propriedades de troca iônica que possui, semelhante a algumas argilas e zeólitas, podendo ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos (UGARTE et al., 2005).

Possui o íon de magnésio  $Mg^{2+}$  como cátion trocável que ocupa as posições octaédricas e que pode estar substituído por  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Al^{3+}$ . Os íons de magnésio interlamelares são cercados por moléculas de água. Quando a vermiculita é aquecida acima de 230 °C, as moléculas de água são expulsas violentamente perpendicularmente ao plano de clivagem das placas, causando um espaçamento entre as lamelas e, por conseguinte sua exfoliação ou expansão. Essa expansão pode chegar até 20 vezes do seu volume e causa uma variação apreciável na suas características físico-mecânicas (SANTOS, 1992).

Cada floco aprisiona ar em seu interior que promove a propriedade isolante à vermiculita expandida. O produto, assim, obtido da expansão é então resistente ao fogo, inodoro, possui baixa densidade, não irrita a pele nem os pulmões, não é condutor de eletricidade, é isolante térmico e absorvente acústico, resistente à decomposição, não atrai insetos e pode absorver água até 5 vezes o seu peso (DEER et al., 1996).

Em seu estado natural, a vermiculita tem poucas aplicações. Entretanto, depois que é expandida, ela se torna um material de baixa densidade com excelentes propriedades para isolamento térmico e acústico. Essas propriedades fazem a vermiculita expandida um produto com larga aplicação, especialmente nas engenharias civil e naval e para uso industrial em geral (DEER et al., 1996).

A vermiculita expandida tem muitas aplicações, especialmente em, isolamentos acústicos e térmicos, agregados para concretos leves, na forma hidrofobizada pode ser usada na remoção de camadas poluentes do petróleo

em superfície de águas oceânicas, adsorventes para purificação de água, etc (PINTO, 1994; SILVA JR., 2000).

Até então seu uso com o cimento se restringia a confecção de concretos leves para construção de caixas de abelhas usadas na apicultura e na construção civil no uso como concreto para isolamento térmico e acústico. No entanto, diante das propriedades físicas da vermiculita, tem se iniciado estudos de seus efeitos nas propriedades de pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo.

## 2.2. CIMENTO PORTLAND

A produção e utilização do cimento Portland é bem antiga, iniciando-se no antigo Egito, onde se empregava gesso impuro com cal. Os gregos e romanos misturaram a cal dos egípcios com água, areia e pedra fragmentada, originando o primeiro concreto da história. Na idade média, houve um grande declínio no uso do cimento, só retornando em 1756, quando John Smeanton encarregou de reconstruir o farol de Eddystone, desenvolvendo uma argamassa resultante da queima de argila e cal. John Aspdin em 1824 patenteou o aglomerante de nódulos calcinado de calcário argiloso em proporções apropriadas com o nome de cimento Portland (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

Hoje existe uma significativa variedade de cimentos disponíveis no mercado mundial, cada um com características específicas voltado também para aplicações específicas.

Para cimentação de poços de petróleo o mais utilizado, em geral, é o cimento Portland devido as suas qualidades, fácil manuseio e adequação às diversas solicitações de um poço (SAOÛT et al, 2005; NELSON, 1990). No entanto, apesar de suas qualidades e de seu uso generalizado, novos desafios têm sido propostos aos pesquisadores da área cimenteira, particularmente no

que diz respeito ao consumo, utilização e melhoria dos cimentos e à adequação do produto às diversas solicitações de um poço de petróleo (GOUVÊA, 1994).

Os cimentos pertencem à classe de materiais denominados aglomerantes hidráulicos. Esta denominação compreende aquelas substâncias que endurecem uma vez misturadas com água e resistem a esta com o passar do tempo (KIHARA, 1983). Os cimentos são essencialmente produzidos a partir de uma mistura de calcário e argila. O cimento Portland resulta de uma moagem de um produto chamado clínquer, obtido pelo cozimento até a fusão incipiente da mistura de calcário e argila convenientemente dosada e homogeneizada, a qual é adicionada pequena quantidade de gesso (sulfato de cálcio) (TAYLOR, 1998).

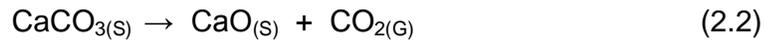
O processo de fabricação do cimento ocorre no interior de um forno rotativo, a partir da mistura do calcário, que é constituído basicamente por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), além de magnésio, silício, alumínio ou ferro, e da argila, que é constituída por silicatos contendo alumínio e ferro, sob altas temperaturas.

Primeiramente, ocorre a evaporação da água livre em temperaturas abaixo de  $100^\circ\text{C}$ . Posteriormente, a partir de  $340^\circ\text{C}$ , tem-se início a decomposição do carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), cujo óxido de magnésio, gerado desta reação, não se combina com os demais óxidos. A reação de decomposição do  $\text{MgCO}_3$  ocorre na forma da equação 2.1 (SANTOS JÚNIOR, 2006).



A decomposição do carbonato de cálcio, só acontece acima de  $805^\circ\text{C}$  e atinge o seu ponto crítico em  $895^\circ\text{C}$ . Existe um grande consumo de energia

para a realização desta decomposição, que acontece da forma da equação 2.2 (SANTOS JÚNIOR, 2006).



Na realidade, a primeira reação de formação do clínquer (cliquerização) ocorre a 550 °C, com a perda de água da argila e com o surgimento das fases silicatos. Entretanto, o silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) tem sua formação e pode ser expressa na equação 2.3 (GOTHENBURG, 1997).



O silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ) também conhecido como belita, isto é, o  $\text{C}_2\text{S}$  com dopantes à base de óxidos provenientes da matéria prima, se apresenta de três formas diferentes, ou seja, ortorrômbico, trigonal e cúbico, que acontece durante o resfriamento, ou seja, o  $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ , que se forma a 1450 °C, transformando-se em  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  e, em cerca de 670 °C, transformando-se em  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ . As estruturas estão representadas nas Figuras 2 e 3.

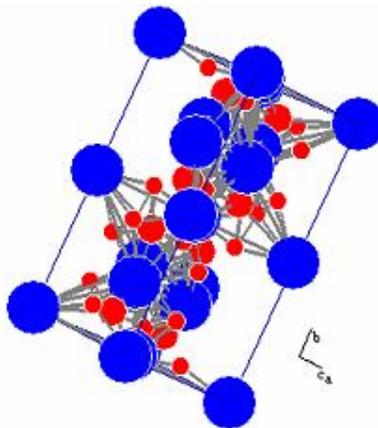


Figura 2 - Estrutura cristalina do  $\text{C}_2\text{S}$  (ortorrômbica).  
Fonte: MUMME, 1995.

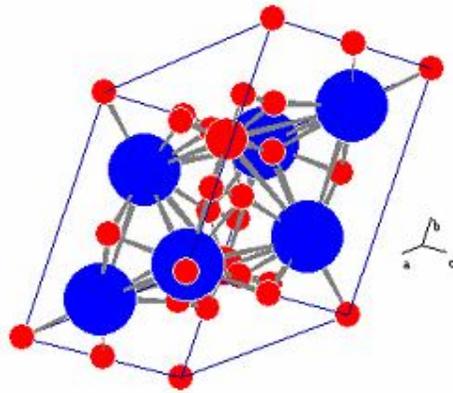


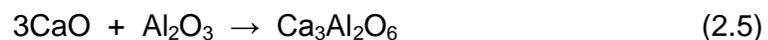
Figura 3 - Estrutura cristalina do  $C_2S$  (hexagonal).  
Fonte: MUMME, 1995.

O silicato tricálcico, cuja abreviação é  $C_3S$ , só inicia sua formação entre  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , originado da seguinte reação:



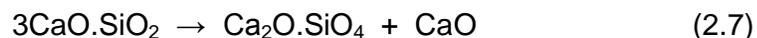
O  $C_3S$  é o principal composto do clínquer, também conhecido como alita, ou seja, dopado com óxidos. Este composto se apresenta na forma cristalino hexagonal (TENÓRIO et al, 2003).

Em conjunto com a formação dos silicatos, ocorre o surgimento da fase intersticial do cimento, o ferroaluminato tetracálcico ( $Ca_4Al_2Fe_2O_7$ ) e o aluminato tricálcico ( $Ca_3Al_2O_6$ ), cujas abreviaturas são, respectivamente,  $C_4AF$  e  $C_3A$ . Estas reações de formação ocorrem por volta de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  e podem ser expresso nas seguintes formas (SANTOS JÚNIOR, 2006).



O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) apresenta-se em geral, como um cimento vítreo junto com ferro aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ ) no clínquer. Este cimento é denominado de fase intersticial no clínquer. Quando se apresenta cristalizado devido a um resfriamento lento do clínquer ao sair do forno, tem formato cúbico (JAWED et al, 1983). O  $C_3A$  forma soluções sólidas com o  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  e álcalis, e na verdade a presença de álcalis ( $Na_2O$ ) faz com que o  $C_3A$  cristalice em forma acicular, sendo também denominado de celita e reage rapidamente com água, cristalizando-se rapidamente (TAYLOR, 1998). É o constituinte do cimento que possui maior calor de hidratação.

As reações de clinquerização só se completam no resfriamento, onde pode ocorrer o retorno do óxido de cálcio ( $CaO$  – cal livre) (HALL e SCRIVENER, 1997; NELSON, 1990), como exemplo, tem-se a reação mostrada abaixo.



Então, os principais componentes químicos do cimento Portland são: Cal ( $CaO$ ) – de 60 a 67 %; sílica ( $SiO_2$ ) – de 17 a 25 %; alumina ( $Al_2O_3$ ) – de 3 a 8 %; e óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ) – de 0,5 a 6 %. Estes componentes são também indicados pelas letras C, S, A e F para cal, sílica, alumina e óxido de ferro, respectivamente. Desses quatro componentes principais, derivam as quatro fases cristalinas principais: Silicato de tricálcico, também denominado alita ( $C_3S$ ); Silicato dicálcico, também denominado belita ( $C_2S$ ); Aluminato tricálcico, também denominado celita ( $C_3A$ ); e Ferro aluminato tetracálcico, também denominado, brownmillerita ( $C_4AF$ ), que possuem constituições conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Principais fases cristalinas do cimento Portland.

Fase Cristalina	Fórmula química	Símbolo da Indústria do Cimento	Massa específica [kg/m <sup>3</sup> ]	Volume molar [m <sup>3</sup> /Mmol]
Silicato Tricálcico	3CaO. SiO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> S (alita)	3210	71,0
Silicato dicálcico	2CaO. SiO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> S (belita)	3280	52,4
Aluminato tricálcico	3CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> A (celita)	3030	89,1
Ferroaluminato tetracálcico	4CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . FeO <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> AF (brownmillerita)	3730	128,0

Essas fases determinam as propriedades do cimento:

- Aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) – reage rapidamente com a água e cristaliza em poucos minutos. É o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação. Controla a pega inicial e o tempo de endurecimento da pasta, mas é o responsável pela baixa resistência aos sulfatos;
- Ferro aluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF) – é o componente que dará coloração cinzenta ao cimento, devido à presença de ferro. Este libera baixo calor de hidratação e reage rápido, no entanto menos rapidamente que o C<sub>3</sub>A. Controla a resistência a corrosão química do cimento;
- Silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) – é o principal componente do cimento e responde pela sua resistência mecânica inicial (1 a 28 dias). Sua hidratação começa em poucas horas e desprende quantidade de calor inferior ao C<sub>3</sub>A;

- Silicato dicálcico ( $C_2S$ ) – reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação. Apresenta baixa resistência mecânica inicial, mas contribui significativamente com o aumento da resistência ao longo do tempo.

No entanto, além dos compostos principais citados acima, existem compostos secundários, como  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $K_2O$  e  $Na_2O$ ; sendo que estes não representam mais do que uma pequena porcentagem da massa de cimento, mas os álcalis ( $Na_2O$  e  $K_2O$ ) podem acelerar a pega do cimento e estão na forma livre e como dopante nos  $C_2S$  e  $C_3S$  do cimento. Também, percebe-se que estes óxidos secundários influenciam na taxa de crescimento da resistência à compressão do cimento (SANTOS JÚNIOR, 2006).

## 2.2. TIPOS DE CIMENTO PORTLAND

Tratando-se da variedade de cimentos Portland, encontram-se no mercado vários tipos de cimento em função dos compostos que são empregados na sua fabricação. Os cimentos utilizados no Brasil são normalizados pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e são classificados em dois grandes grupos:

- Cimentos de uso geral para emprego na construção civil e
- Cimentos especiais para cimentação de poços de petróleo.

Para a indústria do petróleo, a American Petroleum Institute - API classificou os cimentos Portland em classes, designadas pelas letras de A a J (Tabela 3), em função da composição química do clínquer que deve estar adequado às condições de uso, pela distribuição relativas das fases e também adequada a profundidade e temperatura dos poços (NELSON, 1990; THOMAS, 2001).

Tabela 3 - Classificação e Características do cimento API/ASTM.

<b>Classe API</b>	<b>Profundidade de uso</b>	<b>Características</b>
A	Superfície a 1830 m	Similar ao ASTM classe I
B	Superfície a 1830 m	Alta resistência ao sulfato Baixo teor de C3A Similar ao ASTM tipo II
C	Superfície a 1830 m	Alto teor de C3A e alta área superficial Alta resistência mecânica no início da pega Similar ao ASTM tipo III
D	Superfície a 3050 m	Pega retardada para maiores profundidades Média e alta resistência ao sulfato Moderada resistência a altas temperaturas e altas pressões
E	Superfície a 4270 m	Pega retardada para maiores profundidades Média e alta resistência ao sulfato Alta resistência a altas temperaturas e altas pressões
F	Superfície a 4880 m	Pega retardada para maiores profundidades Média e alta resistência ao sulfato Alta resistência a pressões de altas profundidades

<b>Classe API</b>	<b>Profundidade de uso</b>	<b>Características</b>
G	Superfície a 2440 m	Admite uso de aditivos para ajuste de propriedade Média e alta resistência ao sulfato
H	Superfície a 2440 m	Admite uso de aditivos para ajuste de propriedades Média e alta resistência ao sulfato Menor área superficial do clínquer em relação ao G
J	Superfície de 3660 m a 4880 m	Sob condições de pressão e temperatura extremamente elevadas

Fonte: LEA's, 1998.

### 2.3. HIDRATAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

As reações químicas de hidratação dos quatro compostos básicos do cimento Portland não são precisamente conhecidas, pois fatores como temperatura, presença de álcalis, pressão, umidade relativa do ar, superfície específica, relação água/cimento, etc (MEHTA e MONTEIRO, 1994; HEWLETT et al, 2004; TAYLOR, 1998) podem fazer com que uma determinada fase interaja de forma distinta com a água, resultando em produtos de hidratação com variações em sua resistência mecânica, cristalinidade, permeabilidade, etc. As fases dos clínqueres produzidos raramente se apresentam em suas formas estequiométricas, daí as reações de hidratação não ocorrerem também de forma estequiométrica.

Como dito anteriormente, o processo de hidratação do cimento não é ainda totalmente entendido e, portanto, está sujeito a controvérsias. Por causa

disso, existem várias teorias que procuram explicar esse processo, mas com base em hipóteses iniciais diferentes, as análises de calorimetria mostram que as reações químicas, durante o processo de hidratação, ocorrem muito rapidamente nas primeiras 4 horas e continuam ocorrendo mais lentamente ao longo do tempo (SANTOS JUNIOR, 2006).

A hidratação do cimento se dá nos seguintes estágios: dissolução; precipitação e depois por difusão. No primeiro, conhecido como processo de hidratação inicial, ocorre ao se adicionar certa quantidade de água ao cimento Portland. Nessa etapa tem-se, quase que instantaneamente, o início de uma série complexa de reações de dissolução de compostos anidros e a formação de novas fases hidratadas na solução. Nesse estágio, há um aumento da taxa de liberação de calor. Esta taxa diminui rapidamente durante o período de indução, que é o período subsequente conhecido por período de dormência, que ocorre a partir dos 15 minutos iniciais até cerca de 4h após a mistura (JOLICOUER e SIMARD, 1998; HANEHARA e YAMADA, 1999). Nesse período predominam as reações das fases aluminato e, finalizando, a taxa de evolução aumenta rapidamente dando início ao período de aceleração da hidratação, também conhecido como período de pega, que ocorre após 4 horas (TAYLOR, 1998).

A estabilidade do processo de pega é governada por forças coloidais (forças Coulombianas e de Van der Waals), onde a distância entre duas partículas coloidais depende do potencial de interação ( $V$ ), o qual é a soma do termo atrativo (Van der Waals) com o termo repulsivo (força coulombiana), de acordo com a Figura 4.

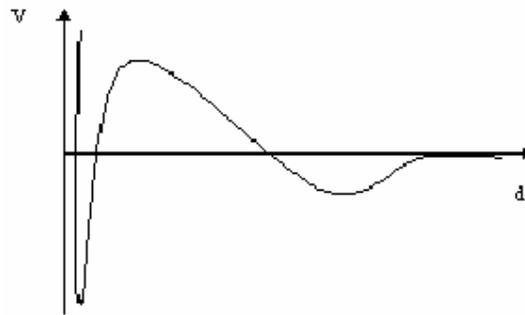


Figura 4 - Potencial de interação em função da distância entre partículas.  
Fonte: GRIESSER, 2001.

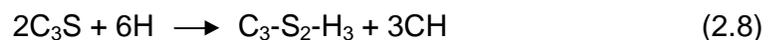
No estágio seguinte, após a aceleração das reações de hidratação do cimento, têm-se uma redução no desenvolvimento de calor, diminuição da velocidade global de reação e conseqüentemente, mudança na sua morfologia.

A taxa de hidratação do cimento Portland nos primeiros dias segue a seguinte ordem:  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$  (JOLICOUER e SIMARD, 1998).

### 2.3.1. Reação de hidratação do silicato tricálcico (alita)

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994), NEVILLE (1997), BRUNAUER (1962 apud BAZĂNT and KAPLAN, 1996) e CZERNIN (1962 apud BAZĂNT and KAPLAN, 1996) o silicato tricálcico se hidrata conforme a seguinte reação.

a) Conforme simbologia da indústria do cimento



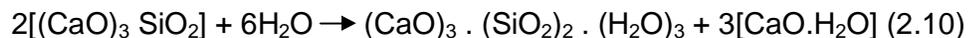
Uma expressão mais elaborada para esta fórmula é encontrada em HEWLETT et al (2004) que introduz os parâmetros m e n e vincula a validade da expressão à superfície específica do cimento Portland. Eis a expressão:



Esta expressão é válida para cimentos Portland com superfície específica entre 300 m<sup>2</sup>/kg e 500 m<sup>2</sup>/kg. Os valores dos parâmetros m e n são geralmente 1,5 para ambos, isto significa dizer que, havendo a substituição dos mesmos, a expressão passa a ser idêntica a de Neville juntamente com Mehta e Monteiro (1994). A novidade é exatamente a dependência da hidratação à superfície específica do cimento Portland.

É interessante observar que o futuro espera uma expressão, não só para o silicato tricálcico, mas para todos os compostos do cimento Portland, que contemple as variáveis que influenciam o processo. Assim, a hidratação do cimento Portland será mais bem conhecida quando uma determinada expressão depender da variação de temperatura de cura, da superfície específica, da umidade relativa do ar, etc.

b) Substituindo pela simbologia da química, tem-se:



c) Considerando as massas atômicas dos elementos químicos dados na Tabela 4 (CALLISTER JR., 1999).

Tabela 4 - Massas atômicas dos principais elementos químicos do cimento Portland.

Elemento Químico	Massa atômica (u.m.a.)
Hidrogênio	1,008
Oxigênio	15,999
Alumínio	26,982
Silício	28,086
Enxofre	32,060
Cálcio	40,080
Ferro	55,847

Substituindo em cada molécula isoladamente, tem-se:

$\text{CaO} = 56,079 \text{ u.m.a.}; \text{SiO}_2 = 60,084 \text{ u.m.a.}; \text{H}_2\text{O} = 18,015 \text{ u.m.a.};$

$\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,961 \text{ u.m.a.}; \text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,691 \text{ u.m.a.}; \text{S} = 96,056 \text{ u.m.a.}$

d) Substituindo nos dois membros da expressão de Neville, Mehta e Monteiro, tem-se:

1º membro:  $2 (3 \times 56,079 + 60,084) + 6 \times 18,015 = 564,732 \text{ u.m.a.}$

2º membro:  $3 \times 56,079 + 2 \times 60,084 + 3 \times 18,015 + 3 \times (56,079 + 18,015) = 564,732 \text{ u.m.a.}$

e) Considerando que para a hidratação de duas moléculas de silicato tricálcico são necessárias seis moléculas de água, a relação água/cimento é expressa por:

$$6 H = 108,09 \text{ u.m.a.}$$

$$2 C_3S = 456,642 \text{ u.m.a.}$$

$$a/c = 108,09/456,642 = 0,2367$$

Isto significa dizer que são necessários 23,67 % de água em relação à massa de  $C_3S$  do cimento Portland para que ocorra sua completa hidratação. Este número é importante em função da quantidade de água que deve ser misturada ao cimento no ato da preparação das pastas.

As possíveis situações que podem acontecer são:

- Quantidade de água inferior a 23,67 % - neste caso, o  $C_3S$  não será totalmente hidratado e a qualidade da bainha estará comprometida, podendo apresentar propriedades mecânicas e principalmente reológicas inadequadas;
- Quantidade de água igual a 23,67 % - teoricamente esta quantidade é a necessária para a hidratação do  $C_3S$  do cimento Portland. No entanto, a trabalhabilidade da pasta, quantificada por seus parâmetros reológicos, será muito baixa e a mesma não será passível de bombeio. Esta quantidade, tanto para aplicações em cimentação de poços de petróleo, como para aplicações na construção civil se mostra, na prática, inconveniente para emprego, pois a pasta se torna excessivamente viscosa; e
- Quantidade de água superior a 23,67 % - a priori, pode-se imaginar que uma quantidade superior de água resolveria os problemas das duas situações anteriores, no entanto, não tem sido esta a solução. O excesso de água em si não provoca dano à pasta. O problema está

relacionado ao espaço ocupado pelo mesmo. Quando o cimento Portland é hidratado a água em excesso sai do seu interior dando origem a uma quantidade de vazios significativa que facilitará a propagação do processo de fissuração (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Além disso, o excesso de água pode influenciar na reação do C<sub>3</sub>S. As seis moléculas de água necessárias para hidratar as duas moléculas de C<sub>3</sub>S podem variar em função da temperatura, umidade relativa do ar, pressão, superfície específica, presença de sulfato de cálcio (gesso), etc. Assim, a quantidade de água que deve ser adicionada ao cimento Portland não é de fácil determinação, pois depende da finalidade que se deseja.

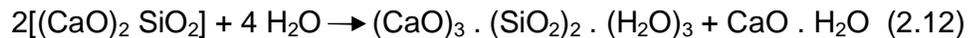
### 2.3.2. Reação de hidratação do silicato dicálcico (belita)

Segundo Hewlett (2004), Mehta e Monteiro (1994), Brunauer (1962 apud BAZĂNT and KAPLAN, 1996), Czernin (1962 apud BAZĂNT and KAPLAN, 1996) e Neville (1997) o silicato dicálcico se hidrata conforme as seguintes reações.

a) Simbologia da indústria do cimento



b) Substituindo pela simbologia química, tem-se:



c) Substituindo os pesos atômicos nos dois membros da fórmula, tem-se:

$$1^{\circ} \text{ membro: } 2 (2 \times 56,079 + 60,084) + 4 \times 18,015 = 416,544 \text{ u.m.a.}$$

$$2^{\circ} \text{ membro: } 3 \times 56,079 + 2 \times 60,084 + 3 \times 18,015 + 56,079 + 18,015 = 416,544 \text{ u.m.a.}$$

d) Considerando que para a hidratação de duas moléculas de silicato dicálcico são necessárias quatro moléculas de água, a relação água/cimento é expressa por:

$$4 \text{ H} = 72,060 \text{ u.m.a.}$$

$$2 \text{ C}_2\text{S} = 344,484 \text{ u.m.a.}$$

$$a/c = 72,060/344,484 = 0,2092$$

Isto significa dizer que são necessários 20,92 % de água em relação à massa de  $\text{C}_2\text{S}$  para que ocorra sua completa hidratação. As mesmas considerações feitas para o  $\text{C}_3\text{S}$  são aplicáveis aqui. Alguns autores, como é o caso de LU et al (1993 apud GARBOCZ, 2002), indicam proporções diferentes para a reação de hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ .

Enquanto MEHTA e MONTEIRO (1994) e NEVILLE (1997) afirmam que são necessárias 3,0 moléculas de água para a hidratação de 1,0 molécula de  $\text{C}_3\text{S}$ , aqueles autores indicam 5,3 moléculas de água. Isto significa dizer que a relação água/cimento neste último caso passa para 0,4497, o que é 1,90 vezes maior que a relação água/cimento de 0,2367 de Neville, Mehta e Monteiro.

Tal contradição não encerra em si, no entanto, tamanha discrepância, pois LU et al referem-se apenas à hidratação do  $C_3S$  com água, enquanto que Mehta e Monteiro consideram a hidratação do  $C_3S$  na presença dos demais compostos do cimento Portland. Em termos práticos, portanto, o valor mais correto é o de Mehta e Monteiro, pois o cimento Portland é empregado sempre com todos os seus constituintes.

No caso do  $C_2S$  também existe discrepância. Enquanto MEHTA e MONTEIRO (1994) chegaram a um fator água/cimento de 0,2092, LU et al (1993 apud GARBOCZ, 2002) encontraram o valor de 0,4182, ou seja, duas vezes maior. As mesmas considerações são aplicadas aqui.

### 2.3.3. Reação de hidratação do aluminato tricálcico (celita)

Para NEVILLE (1997) e CZERNIN (1962 apud BAZANT and KAPLAN, 1996) o aluminato tricálcico se hidrata conforme as seguintes reações.

a) Simbologia da indústria do cimento



b) Substituindo pela simbologia da química, tem-se:



c) Substituindo os pesos atômicos nos dois membros da fórmula, tem-se:

$$1^{\circ} \text{ membro: } 3 \times 56,079 + 101,961 + 6 \times 18,015 = 378,288 \text{ u.m.a.}$$

$$2^{\circ} \text{ membro: } 3 \times 56,079 + 101,961 + 6 \times 18,015 = 378,288 \text{ u.m.a.}$$

d) Considerando que para a hidratação de uma molécula de aluminato tricálcico são necessárias seis moléculas de água, a relação água/cimento é expressa por:

$$6 \text{ H} = 108,090 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{C}_3\text{A} = 270,198 \text{ u.m.a.}$$

$$a/c = 108,090/270,198 = 0,4000$$

Isto significa dizer que são necessários 40,00 % de água em relação à massa de  $\text{C}_3\text{A}$  para que ocorra sua completa hidratação. As mesmas considerações feitas para o  $\text{C}_3\text{S}$  são aplicáveis aqui. No caso do  $\text{C}_3\text{A}$ , LU et al (1993 apud GARBOCZ, 2002) indicam a mesma relação água/cimento.

Dos quatro compostos principais do cimento Portland, o  $\text{C}_3\text{A}$  é o mais complexo do ponto de vista de sua cinética de reação. A reação de hidratação indicada anteriormente só é válida se não estiverem presentes outros compostos. Como o  $\text{C}_3\text{A}$  reage rapidamente com a água (MEHTA e MONTEIRO, 1994; HEWLETT et al, 2004), tornou-se praticamente obrigatório, na indústria do cimento, a adição de sulfato de cálcio para retardar a sua hidratação. A forma como o sulfato de cálcio atua para retardar a hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  ainda não é muito bem conhecida. ZAMPIERI (1989) e MEHTA e MONTEIRO (1994) apresentam explicações que esclarecem melhor o efeito, mas não o esgotam. Sobre este aspecto, Hewlett et al (2004) e Taylor (1998)

apresentam aproximações melhores para a reação do  $C_3A$  na presença do sulfato de cálcio, eis a expressão:

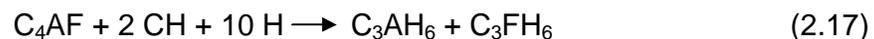


É importante observar que o  $C_3A$  não se hidrata de imediato com a água. Ele é primeiramente convertido em etringita e depois em monossulfato. Isto significa dizer que o  $C_3A$  só produz hidrogranada se não estiver na presença do sulfato de cálcio. Como todos os cimentos Portland comerciais recebem sulfato de cálcio em sua composição, dificilmente se terá a geração de hidrogranada no processo de hidratação.

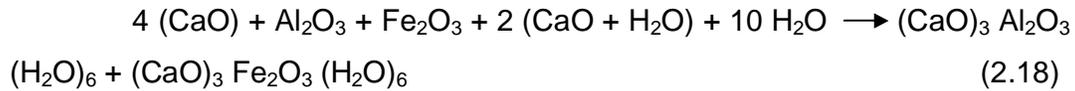
#### **2.3.4. Reação de hidratação do ferroaluminato tetracálcico (brownmillerita)**

Segundo HEWLETT et al (2004), LU et al (1993 apud GARBOCZ, 2002) e CZERNIN (1962 apud BAZĂNT and KAPLAN, 1996), o ferroaluminato tetracálcico se hidrata conforme as seguintes reações.

a) Simbologia da indústria do cimento



b) Substituindo pela simbologia da química, tem-se:



c) Substituindo as massas atômicas nos dois membros da fórmula, tem-se:

$$1^\circ \text{ membro: } 4 \times 56,079 + 101,961 + 159,691 + 2 (56,079 + 18,015) + 10 \times 18,015 = 814,306 \text{ u.m.a.}$$

$$2^\circ \text{ membro: } 3 \times 56,079 + 101,961 + 6 \times 18,015 + 3 \times 56,079 + 159,691 + 6 \times 18,015 = 814,306 \text{ u.m.a.}$$

d) Considerando que para a hidratação de uma molécula de ferroaluminato tetracálcico são necessárias dez moléculas de água, a relação água/cimento é expressa por:

$$10 \text{ H} = 180,150 \text{ u.m.a.}$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 485,968 \text{ u.m.a.}$$

$$a/c = 180,150/485,968 = 0,3707$$

Isto significa dizer que são necessários 37,07 % de água em relação à massa de  $\text{C}_4\text{AF}$  do cimento Portland para que haja a completa hidratação do mesmo. As mesmas considerações feitas para o  $\text{C}_3\text{S}$  são aplicáveis aqui.

Para este composto, NEVILLE (1997) é quem indica uma relação água/cimento diferente dos demais pesquisadores. Este autor encontra para relação água/cimento o valor de 0,4700. Considerando as duas moléculas de água do CH do primeiro membro, atinge-se relação água/cimento de 0,4448, o que ainda é inferior a 0,4700. No entanto, é evidente que devem ser analisadas as condições de ensaio que foram adotadas, de modo que esta diferença possa ser explicada.

Assim, pode-se concluir que a quantidade de água que deve ser adicionada ao cimento Portland não é de fácil determinação, pois não se trata apenas de determinar a quantidade estritamente necessária para a hidratação, mas também a quantidade necessária para se conseguir parâmetros reológicos adequados.

Tendo como base valores médios para os teores das quatro fases principais de clínquer, extraídos de NELSON et al (1990), a quantidade de água necessária para a hidratação de um cimento Portland classe G pode ser determinada pela ponderação de cada teor, conforme cálculo seguinte:

$$(23,67 \cdot 0,5000 + 20,92 \cdot 0,3000 + 40,00 \cdot 0,0500 + 37,07 \cdot 0,1200) / 0,9700 \\ = 25,32 \%$$

Ou seja, são necessários 25,32 % de água para hidratar um cimento Portland classe G médio. No desenvolvimento da pesquisa calculou-se a quantidade de água necessária para a hidratação do cimento Portland especial para poço de petróleo.

## 2.4. CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

O primeiro uso do cimento em poços de petróleo ocorreu na Califórnia em 1883, mas só a partir de 1903, parte do poço começou a ser cimentada como forma de combater as infiltrações de água que podem levar a perda do mesmo, utilizando o cimento Portland em um processo manual de mistura com água, para a obtenção da pasta de cimento (HALLIBURTON, 1998). Estes poços, considerados difíceis, eram encontrados freqüentemente nas praias da Califórnia e no “MidContinent” norte-americano (Texas), e foram os primeiros produtos de mercado das empresas de cimentação. Em 1905, Al Perkins funda o que seria, nos próximos anos, a maior empresa californiana na especialidade, e em 1910, patenteou o método de bombear a pasta para o poço, com tampões metálicos à frente e atrás desta, para evitar contaminação, sendo deslocada por vapor, água ou fluido de perfuração (NELSON, 1990).

Depois de algum tempo trabalhando com Perkins, em 1919, Erle Halliburton parte para o “MidContinent”, onde fundou sua própria empresa, Halliburton Cementing Co., que se tornou, por sua vez, a maior empresa da especialidade. Em 1922, Halliburton patenteou o misturador com jatos (jet mixer) automatizando a mistura de pasta, ampliando as possibilidades operacionais, fazendo com que a prática de cimentar os revestimentos fosse adotada pela maioria das companhias. Nesta época aguardava-se de 7 a 28 dias para o endurecimento do cimento (HALLIBURTON, 1998).

A cimentação é uma das operações mais importantes realizadas em um poço de petróleo. Ocorre após o término da perfuração com o objetivo de compor a vedação entre as zonas permeáveis ou até mesmo em um único intervalo permeável, impedindo a intercomunicação de fluidos da formação que ficam por trás do revestimento, bem como propiciar suporte à coluna de revestimento (OLIVEIRA, 2004, VLACHOU e et al, 1997).

A operação de cimentação é realizada após a descida da coluna de revestimento, com o objetivo de preencher o espaço anular entre a tubulação

de revestimento e as paredes do poço, de modo a fixar a tubulação e evitar possíveis migrações de fluidos. A seqüência operacional de uma cimentação típica envolve a montagem das linhas de cimentação, circulação para condicionamento do poço, injeção do colchão de lavagem e/ou espaçador, teste das linhas de cimentação, lançamento do tampão de fundo, mistura da primeira pasta, mistura da segunda pasta, lançamento do tampão de topo e deslocamento com fluido de perfuração (NELSON, 1990).

As pastas de cimento contidas na unidade de cimentação são colocadas por bombeio pelo interior da própria tubulação de revestimento. Este caminho ocorre em “U”, havendo um diferencial de pressão entre o interior da coluna e o anular que favorece a subida do fluido de perfuração e da pasta de cimento. A pressão experimentada pela pasta durante o seu bombeio é igual à pressão hidrostática mais a pressão de bombeio, e pode chegar a 150 MPa (TAYLOR, 1998). Na Figura 5 é possível notar que a trajetória do poço não é perfeitamente vertical. Muitas vezes, é necessário desviar a trajetória do poço, uma técnica conhecida como poço direcional. Esta técnica permite atingir formações produtoras que estejam abaixo de localizações inacessíveis como rios, lagos, cidades, etc; a técnica permite ainda, desviar acidentes geológicos (como salinas e falhas), perfurar vários poços de um mesmo ponto (como plataformas marítimas) e outros.

Existem dois tipos principais de cimentação: a cimentação primária e a cimentação secundária.

#### **2.4.1. Cimentação Primária**

Este tipo de cimentação é aquela realizada após a descida de cada coluna de revestimento. Seu objetivo é bombear uma pasta de cimento não contaminada no espaço anular, entre o poço e a coluna de revestimento, promovendo fixação e vedação eficientes e permanentes desse anular. Sua

qualidade é avaliada, geralmente, por meio de perfis acústicos corridos por dentro do revestimento (PELIPENKO e FRIGAARD, 2004; THOMAS, 2001) (Figura 5).



Figura 5 - Esquema mostrando uma operação de cimentação de poço de petróleo e alguns equipamentos acessórios

Fonte: Dowell Schlumberger, 1984.

#### 2.4.2. Cimentação Secundária

Trata-se de todas as operações que são realizadas no poço após a execução da cimentação primária. Geralmente essas operações são realizadas para corrigir deficiências resultantes de uma operação de cimentação primária mal sucedida. A decisão quanto à necessidade ou não da correção da cimentação primária é uma tarefa de grande importância, pois o

prosseguimento das operações, sem o devido isolamento hidráulico entre as formações permeáveis, pode resultar em danos ao poço. A necessidade de execução de uma cimentação secundária é realizada por meio de ensaios não destrutivos de perfilagem através da instalação de sondas ultrasônicas, que permitem a construção de perfis ultrasônicos. Estes perfis indicam quais são os trechos que estão com deficiências de cimentação. O princípio físico envolvido é a emissão de uma onda e sua captura por um receptor ultrasônico. Pulsos ultrasônicos emitidos captados no receptor rapidamente indicam presença de material denso, muito provavelmente pasta de cimento Portland hidratada adequadamente, caso contrário, pode-se estar diante de vazios (ausência de matéria) o que significa deficiência na cimentação primária. A Figura 6 mostra o aspecto visual de algumas possibilidades de falhas na cimentação de um poço. A seguir são descritos alguns dos tipos de operações de cimentação secundária que geralmente são empregados em poços de petróleo.

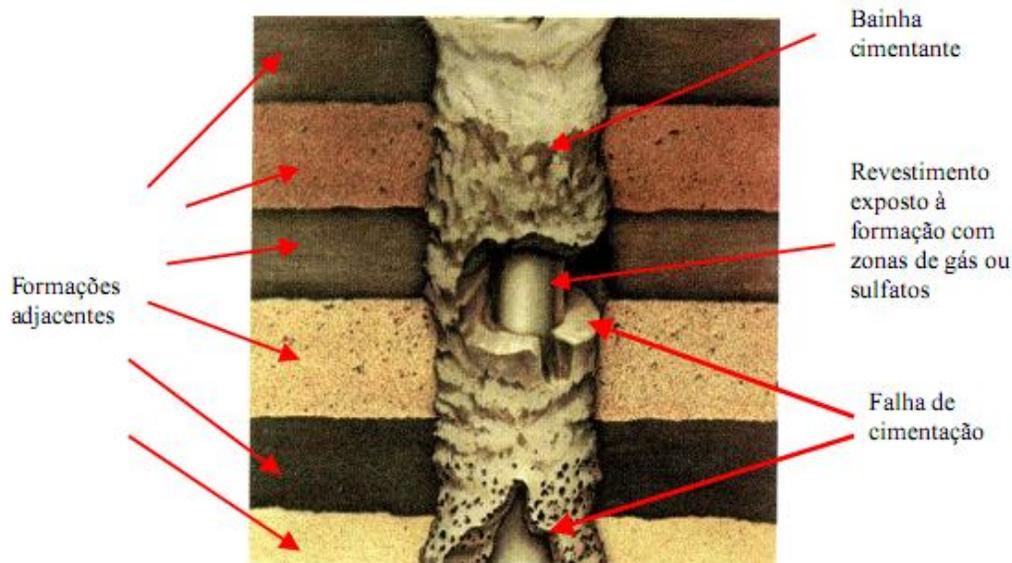


Figura 6 - Esquema de poço com falhas de cimentação.  
Fonte: Dowell Schlumberger, 1984.

#### 2.4.2.1. Tampões de Cimento

Os tampões de cimento consistem no bombeamento de um determinado volume de pasta para o poço, com o objetivo de tamponar um trecho do poço. São usados nos casos de perda de circulação, abandono definitivo ou temporário do poço, como base para desvios, compressão de cimento, impedir o fluxo de fluidos através de canhoneados entre a formação e o interior do revestimento (MOTA, 2003).

#### 2.4.2.2. Recimentação

É a correção da cimentação primária, quando o cimento não alcança a altura desejada no anular ou ocorre canalização de pasta excessiva para o interior da formação rochosa. Nestes casos, a tubulação de revestimento é canhoneada em dois pontos, abaixo e acima do trecho de interesse e a recimentação só é realizada quando se consegue circulação pelo anular através destes canhoneados, do contrário não é possível a realização de bombeio da pasta. Para possibilitar a circulação com retorno, a pasta é bombeada através de coluna de perfuração, dotada de retentor de cimento para permitir a pressurização necessária para a movimentação da pasta pelo anular.

#### 2.4.2.3. Compressão de Cimento ou Squeeze

A compressão de cimento, ou Squeeze, Figura 7, consiste na injeção forçada de pequeno volume de cimento sob pressão, que visa corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos no revestimento ou

impedir a produção de zonas que passaram a produzir quantidade excessiva de água ou gás. Exceto em vazamentos, o revestimento é canhoneado antes da compressão propriamente dita (Nelson, 1990).

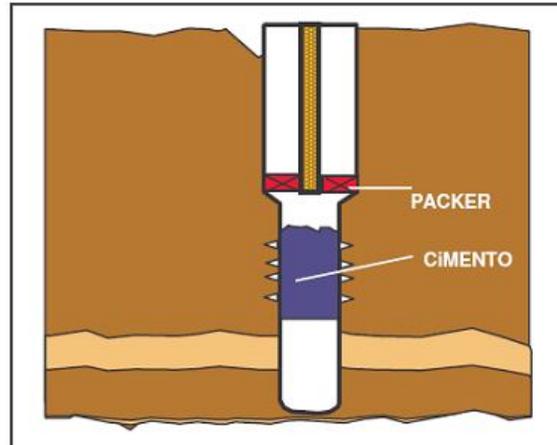


Figura 7 - Squeeze ou Compressão de cimento.  
Fonte: COSTA, 2004.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

- Cimento Portland especial fornecido pela CIMESA – Cimento Sergipe S.A., localizada em Laranjeiras – Sergipe. Este cimento Portland especial é um cimento classe A modificado industrialmente, que possui propriedades equivalentes as do cimento Portland classe G. Suas propriedades físico-químicas são mostradas nas tabelas 5 e 6.
- Vermiculita expandida fornecida pela Mineradora Pedra Lavrada (MPL), localizada no município de Santa Luzia – PB;
- Água potável

O procedimento experimental adotado neste trabalho envolveu a aquisição, preparação e caracterização da vermiculita expandida através de ensaios de Granulometria a Laser, Densidade, Fluorescência de Raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX), e a formulação e caracterização tecnológica das pastas cimentantes a base de vermiculita expandida e cimento portland por meio dos ensaios de Reologia, Tempo de Espessamento, Resistência à Compressão e Estabilidade.

#### 3.1. CARACTERIZAÇÃO DA VERMICULITA EXPANDIDA

A Preparação e caracterização da vermiculita expandida foram realizadas conforme o fluxograma da Figura 8.

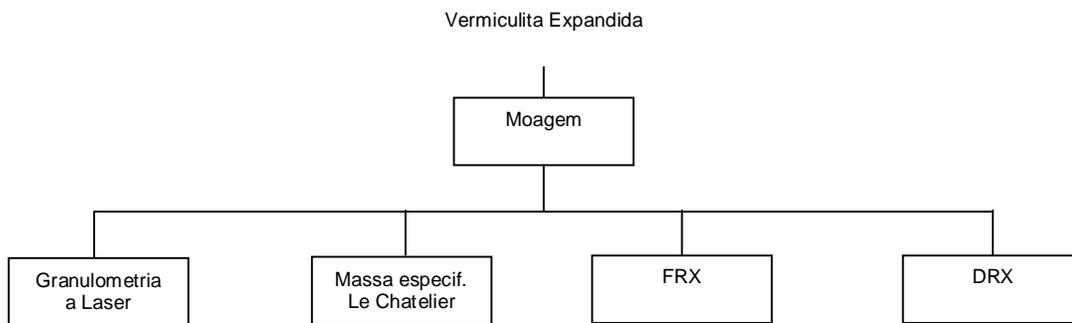


Figura 8 - Fluxograma da caracterização da vermiculita expandida

A vermiculita expandida, adquirida na granulometria vendida comercialmente como média, foi moída em um moinho de facas da marca Tecnal. Em seguida o pó obtido da moagem foi submetido à análise granulométrica em um granulômetro a laser da marca CILAS 920L em meio líquido ( $H_2O$ ). A determinação de sua massa específica foi realizada pelo método de Le Chatelier em água. E por fim foram realizadas as análises de Fluorescência de raios X e Difração de raios X, ambas realizadas em equipamentos da marca Shimadzu.

### 3.1.1. Granulometria a Laser

A distribuição de tamanhos de partícula da vermiculita expandida foi realizada logo após o processo de moagem. A análise foi realizada em um granulômetro a laser CILAS 920L em meio líquido ( $H_2O$ ), onde foram obtidos gráficos de distribuição de tamanho de partículas e curvas de valores cumulativos. Além das curvas de distribuição de tamanho de partículas, foi utilizado como valor de referencia para o tamanho de partícula dos pós de partida o diâmetro médio equivalente dos mesmos. Esta análise é importante, pois estima o grau de participação dos componentes, que atuam como carga em uma matriz, em função do tamanho das partículas presentes.

### 3.1.2. Determinação da Massa Específica

A massa específica da vermiculita expandida foi obtida pelo método de Le Chatelier. Neste método utiliza-se o frasco volumétrico de Le Chatelier. O método consiste em se adicionar um líquido imiscível com o material que se deseja determinar a densidade até o volume entre 0,5 e 1 mL, na escala graduada do frasco. O conjunto, frasco mais solvente, é pesado. Em seguida, adiciona-se a amostra a ser analisada até que o volume atinja o menisco entre 18 e 24 mL. Pesa-se o conjunto novamente. Fazendo-se as diferenças entre as massas e os volumes, calcula-se a densidade da amostra. As medidas de densidade foram realizadas utilizando-se água deionizada como solvente à temperatura ambiente controlada entre  $20^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Foi utilizado um equipamento de ultra-som por 6 minutos para remoção do ar preso e, assim, permitir uma leitura mais confiável do volume. Foram realizadas três medidas e calculou-se a média das três.

### 3.1.3. Difração de Raios X

Os dados de difração de raios X foram obtidos utilizando-se um difratômetro Shimadzu com tubo de cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). A varredura foi realizada a  $2^{\circ} \text{ min}^{-1}$  e com valores de  $2\theta$  entre  $5^{\circ}$  e  $90^{\circ}$ . Esta técnica foi utilizada para avaliar a pureza da vermiculita e assim certificar-se que não haviam contaminantes.

### 3.1.4. Fluorescência de Raios X

A análise de fluorescência de raios X foi realizada no equipamento Shimadzu EDX-720. Juntamente com a análise de difração de raios X foi possível atestar a pureza da vermiculita e verificar a composição química da vermiculita adquirida.

### 3.2. CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

As tabelas 5 e 6 apresentam as especificações físico-químicas do cimento portland classe especial.

Tabela 5 - Especificação para cimento Portland especial.

ENSAIOS FÍSICOS		RESULTADOS CIMESA		ESPECIFICAÇÃO
		VALOR MÉDIO	DESVIO PADRÃO	CP ESPECIAL
FINURA (% retido)	#200	4,3	0,75	-
	#325	21,0	1,03	16 – 20
BLAINE (cm <sup>2</sup> /g)	-	2680	168,84	2800 – 3200
TEMPO DE PEGA (min)	INÍCIO	130	13,85	-
	FIM	180	16,65	-

Fonte: CIMESA, 2007

Tabela 6 - Ensaio químicos e Especificação do cimento Portland especial.

ENSAIOS QUÍMICOS	VALOR MÉDIO (%)	DESVIO PADRÃO (%)	ESPECIFICAÇÃO		
			CP Especial	CP Classe G	
Perda ao fogo	0,84	0,33	Máx. 3,0	Máx. 3,0	
SiO <sub>2</sub>	20,17	0,42	-	-	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,60	0,25	-	-	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,15	0,18	-	-	
CaO	61,76	1,01	-	-	
Análise Química	SO <sub>3</sub>	2,84	0,13	Máx. 3,0	Máx. 3,0
	MgO	3,52	0,3	Máx. 6,0	Máx. 6,0
	Na <sub>2</sub> O	0,17	0,04	-	-
	K <sub>2</sub> O	0,90	0,13	-	-
	Na <sub>2</sub> O eq.	0,77	0,10	Máx. 1,0	Máx. 0,75
	CaO L.	1,93	0,32	Máx. 2,0	Máx. 2,0
	Res. Insolúvel	0,51	0,20	Máx. 0,75	Máx. 0,75
Composição	C <sub>3</sub> S	55,0	4,77	55 a 65	48/58 a 65
Potencial	C <sub>3</sub> A	6,9	0,84	Máx. 7,0	Máx. 8/3
Bogue	C <sub>4</sub> AF	9,5	0,54	-	-
	2C <sub>3</sub> A+C <sub>4</sub> AF	23,3	1,39	Máx. 24	Máx. 24

Fonte: CIMESA, 2007.

### 3.3. FORMULAÇÃO E CÁLCULO DE PASTA

Os cálculos das massas dos componentes das pastas de cimento foram calculados de acordo com as recomendações práticas da norma API RP 10B.

Para efetuar os cálculos foi necessário conhecer as densidades absolutas dos materiais a serem utilizados nas formulações. Na Tabela 7, encontram-se os valores de volume específico dos materiais usados nas pastas.

Tabela 7 - Valores de volume específico dos materiais utilizados para a realização dos cálculos.

<b>Material</b>	<b>Volume Específico (gal/lb)</b>
Cimento Portland	0,0382
Vermiculita Expandida	0,0476
Água	0,1202

As quantidades dos componentes das pastas de cimento da tabela 6 foram calculadas para um volume total da pasta de 600 cm<sup>3</sup>, que é o volume de pasta necessário para realização dos ensaios de laboratório segundo a norma API RP 10B e a densidade da pasta de 15,6 lb/gal que é a densidade usada em campo.

### 3.4. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DAS PASTAS CIMENTANTES

A amostra de cimento foi previamente peneirada, em uma peneira de malha #20, com o objetivo de remover partículas mais grossas que pudessem prejudicar os ensaios realizados, bem como evitar a presença de contaminantes e grãos hidratados precocemente.

Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados em uma balança analítica Tecnal Mark 4100, com precisão de 0,01 g.

#### **3.4.1. Mistura das pastas**

A mistura das pastas foi realizada em um misturador Chandler modelo 80 - 60, mostrado na Figura 9. Depois de pesados, a água, o cimento e a vermiculita expandida, foram realizada a mistura dos componentes a uma velocidade de 4000 rpm  $\pm$  200 rpm por 15 segundos, durante os quais a velocidade mantida constante. Em seguida, ininterruptamente, a velocidade de agitação da pasta foi aumentada para 12000 rpm  $\pm$  500 rpm, onde permaneceu constante por 35 segundos de acordo com a norma NBR 9831:2006.

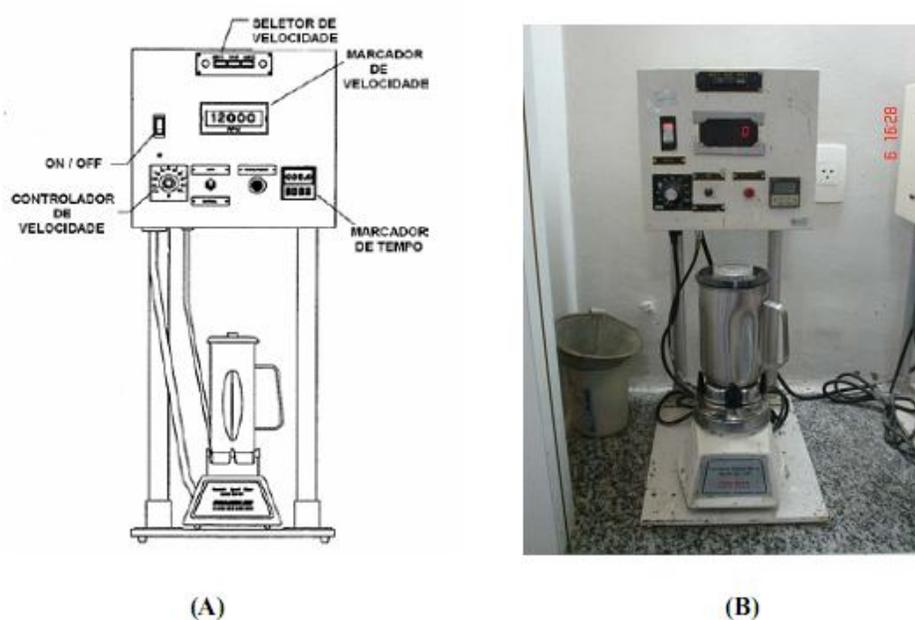


Figura 9 - (A) Esquema Ilustrativo do Misturador; (B) Misturador de Palheta Chandler Modelo 80-60, com controlador de velocidade<sup>1</sup>.

### 3.4.2. Homogeneização das Pastas

Imediatamente após a mistura, foi realizada a homogeneização das pastas em um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200 (Figura 10). Para cada ensaio a pastas foram homogeneizadas durante 20 minutos a  $150 \text{ rpm} \pm 15 \text{ rpm}$  nas temperaturas estudadas – ambiente,  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  e aquecida,  $51,6$  ou  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  dependendo do ensaio realizado após a homogeneização – conforme a norma NBR 9831:2006. Apenas as pastas destinadas ao ensaio de compressão e consistometria não foram homogeneizadas, conforme estabelece a mesma norma.

<sup>1</sup> FOTO: (A) Manual Chandler do misturador de palhetas modelo 80-60; Cortesia do Laboratório de Cimentos (LabCim – UFRN).



Figura 10 - Consistômetro atmosférico Chandler, modelo 1200<sup>2</sup>.

### 3.4.3. Ensaio Reológicos

As propriedades reológicas das pastas formuladas foram determinadas através de um viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Chandler modelo 3500 (Figura 11) de acordo com procedimento padronizado pela NBR 9831:2006, de forma a gerar resultados reprodutíveis para a indústria de petróleo.

---

<sup>2</sup> FOTO: Cortesia do Laboratório de Cimentos (LabCim – UFRN).

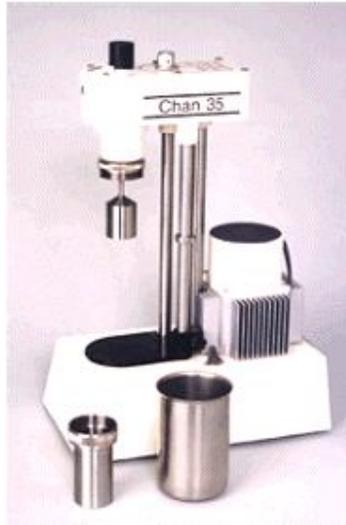


Figura 11 - Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Chandler Modelo 3500<sup>3</sup>.

Depois de homogeneizadas por 20 minutos no consistômetro atmosférico, as pastas foram vertidas no copo do viscosímetro e cisalhadas aplicando-se várias taxas, de acordo com a norma de ensaios reológicos definidas pela API. As leituras foram realizadas aplicando-se taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes a intervalos de 10 segundos, mantendo-se a temperatura constante. As taxas empregadas foram de 3, 6, 10, 20, 60, 100, 200 e 300 rpm. Após a última leitura de 3 rpm, aumentou-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-a por 1 min. Em seguida, o motor foi desligado e após 10 s, o mesmo foi novamente ligado e acionado a 3 rpm, registrando-se a deflexão máxima observada, gel inicial (Gi). Desligou-se mais uma vez o motor por 10 min, no fim dos quais foi novamente ligado, registrando-se a deflexão máxima observada, gel final (Gf). Os Ensaio reológicos foram realizados nas duas temperaturas estudadas, 27 °C e 51,6 °C e os resultados comparados com os valores de referência para uma pasta contendo apenas água e cimento estabelecidos na norma NBR 9831:2006.

---

<sup>3</sup> FOTO: Cortesia do Laboratório de Cimentos (LabCim – UFRN).

### 3.4.4. Ensaio de Consistometria

Depois do processo de mistura as pasta foram vertidas em uma célula cilíndrica, onde também foi colocado um conjunto eixo-palheta do consistômetro. Depois de fechada, a célula foi levada ao consistômetro pressurizado Chandler modelo 7716 (Figura 12), e colocada sobre a mesa rotativa dentro da câmara de pressão. Depois da colocação do termopar e do completo preenchimento da câmara com óleo, iniciou-se a pressurização e o aquecimento da pasta de acordo com o Schedule e conforme as condições de teste pré-determinadas.

Os testes foram realizados de acordo com a norma NBR 9831:2006. A pressão inicial aplicada foi de 1000 psi com a pasta a 80 °F, chegando ao final com 51160 psi a 125 °F em 28 min. Estes parâmetros foram mantidos constantes até o final do ensaio, ou seja, até a pasta de cimento atingir uma consistência de 100 Uc.

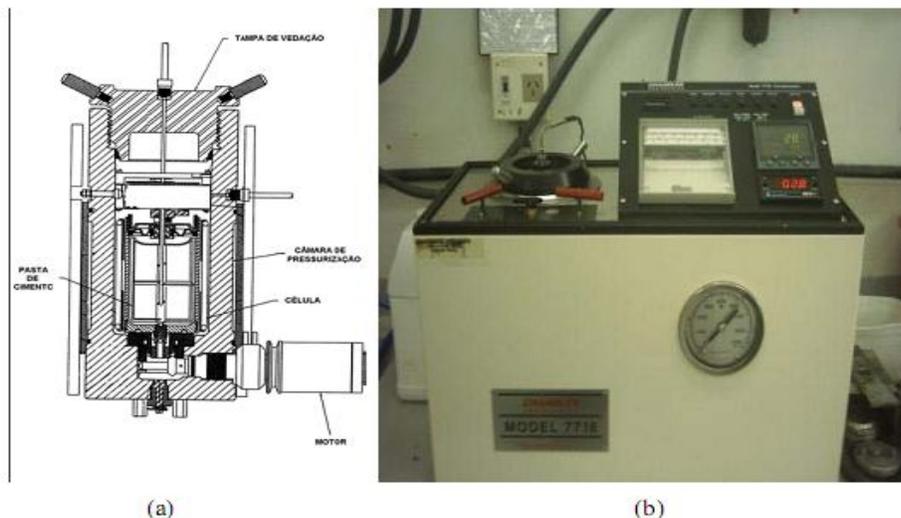


Figura 12 - (a) Esquema Ilustrado da Câmara de pressurização do Consistômetro; (b) Consistômetro Pressurizado Chandler Modelo 7716<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> FOTO: Cortesia do Laboratório de Cimentos (LabCim – UFRN).

### 3.4.5. Ensaio de avaliação da Estabilidade

Neste ensaio, a pasta, depois de preparada e homogeneizada com descrito anteriormente, foi vertida dentro de um tubo decantador previamente engraxado. Bateu-se levemente no interior do cilindro com um bastão de vidro de modo a eliminar as bolhas de ar aprisionadas. Completou-se o volume até o transbordamento do recipiente, enroscou-se a tampa superior vazada e levou-se o cilindro à câmara de cura com água à temperatura ambiente, 80 °F, e aquecida à 133 °F conforme cada teste (NBR 9831:2006).

O cilindro foi posicionado verticalmente na câmara, submetendo-o ao processo de cura por 24 horas. O aquecimento foi desligado 1 h e 45 min antes do término da cura. Em seguida, o mesmo foi resfriado em água corrente por 5 min (NBR 9831: 2006).

Após o resfriamento, desenroscou-se a tampa superior do cilindro, eliminando-se os fluidos existentes no topo do cilindro por meio de papel absorvente; e com auxílio de uma seringa, injetou-se um volume, medido em  $\text{cm}^3$ , de água até completar o volume total do cilindro conforme Figura 13. Converteu-se esse volume em comprimento, expresso em mm, denominando-se “Rebaixamento do Topo”, em seguida, utilizou-se um martelo de borracha para retirada do cilindro de pasta curada endurecida. A amostra foi lavada em água corrente e deixada imersa em água na temperatura ambiente (NBR 9831: 2006).

Procedeu-se então, o corte do cilindro em 4 partes iguais, conforme o esquema da Figura 14, identificando as seções da seguinte maneira: topo (I), intermediárias (II e III) e fundo (IV), recolocando-as em água novamente por 30 min (NBR 9831: 2006).

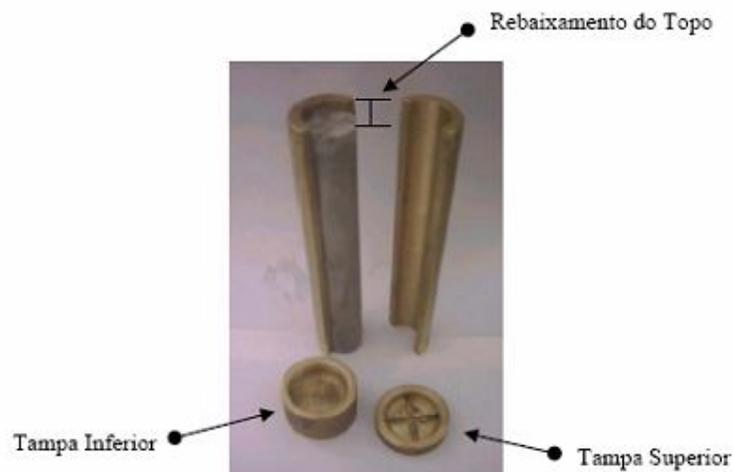


Figura 13 - Tubo decantador<sup>5</sup>.

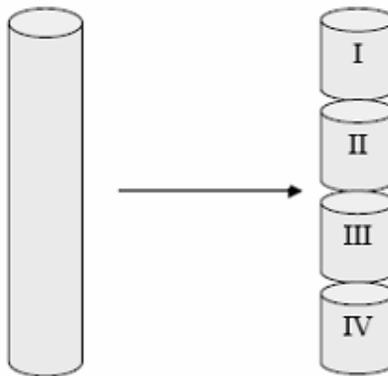


Figura 14 - Seccionamento da amostra de cimento curada: Topo (I); Intermediários (II) e (III); Fundo (IV).  
Fonte: Lima, 2004.

Cada seção foi pesada da seguinte forma: a seção foi presa por meio de um fio à um suporte com garra, e depois imersa em um béquer com água sobre a balança até a metade da altura do volume de água. Registrou-se o peso da seção como “Peso da seção na água”; em seguida, cada seção foi apoiada no fundo do béquer, de modo que o fio não ficasse tensionado, registrando-se o peso indicado como “Peso da seção no ar”.

<sup>5</sup> FOTO: Cortesia do Laboratório de Cimentos (LabCim – UFRN)

Os cálculos dos pesos específicos em lb/gal de cada seção foram determinados por meio da seguinte equação:

$$\rho = (\rho_{ar} / \rho_{\text{água}}) \times 8,33$$

Onde:

$\rho$  = Peso específico da seção (lb/gal);

$\rho_{ar}$  = peso da seção no ar;

$\rho_{\text{água}}$  = Peso na seção na água.

#### **3.4.6. Ensaio de Resistência à Compressão**

Para a realização deste ensaio, as pastas foram preparadas conforme descrito anteriormente, entretanto sem passar pela etapa de homogeneização conforme norma NBR 9831:2006. Neste ensaio, cada pasta, depois de preparada, foi vertida em três moldes plásticos cúbicos com 50,8 mm de aresta e ângulo entre as faces adjacentes deve ser de  $90^{\circ} \pm 0,5$ . Com a ajuda de um bastão de vidro, mexia-se a pasta com movimentos circulares e dessa forma eliminava-se bolhas de ar aprisionadas na pasta à medida que o molde era preenchido.

Depois de fechados, os moldes foram levados à cura por 24 h, em um banho termostático Nova Ética modelo 500/3DE (Figura 15) com água à temperatura  $38^{\circ}\text{C}$ , e aquecida à temperatura de  $52^{\circ}\text{C}$ , que são as duas temperaturas usadas na especificação das pastas de cimento.



Figura 15 - Banho Termostático Nova Ética Modelo 500/3DE<sup>6</sup>.

Os moldes foram removidos do banho, após 24 h de cura e desmoldados. Depois foram enxutos com papel absorventes e suas dimensões foram medidas com um paquímetro para avaliar possíveis deformações, não ultrapassando cinco minutos nessa etapa. A ruptura dos mesmos foi realizada em uma máquina universal de ensaios Shimadzu Autograph modelo AG-I, controlada pelo programa TRAPEZIUM 2.

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados à temperatura ambiente e utilizou-se taxa de carregamento de  $27,6 \text{ MPa/min} \pm 20\%$ , ou seja,  $\pm 5,52 \text{ MPa/min}$ , como recomendado por Norma NBR 9831:2006.

---

<sup>6</sup> FOTO: Cortesia do Laboratório de Cimentos (LabCim – UFRN).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA VERMICULITA EXPANDIDA

Antes de formular as pastas de cimento é necessário conhecer os componentes que as compõem. Sendo assim, foi necessário caracterizar a vermiculita expandida a fim de definir a composição das pastas, bem como prever e estudar como a vermiculita expandida interage com o cimento e investigar os efeitos de sua adição.

A vermiculita expandida, após o processo de moagem, foi caracterizada por meio de ensaios de Granulometria a Laser, Massa Específica por Le Chatelier, Fluorescência de Raios X (FRX) e Difração de Raios X (DRX).

O resultado da análise granulométrica da vermiculita expandida após o processo de moagem é mostrado na figura 16. Na análise de distribuição de partículas foi observado um tamanho médio equivalente esférico de partícula de 36,20  $\mu\text{m}$  e 90% do volume das partículas tem tamanho menor que 70  $\mu\text{m}$ .

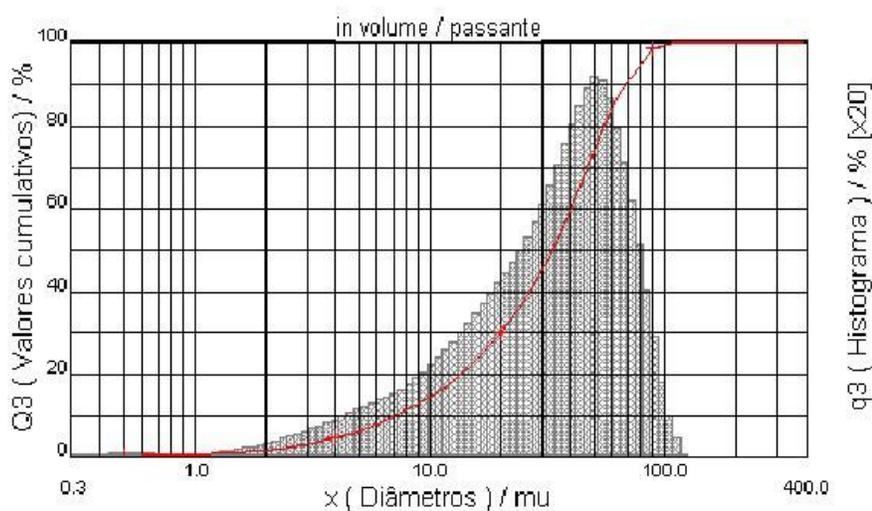


Figura 16 - Distribuição de tamanho de partícula

A massa específica da vermiculita com o tamanho de partícula na faixa correspondente a figura 16, foi de  $2,517 \text{ g.cm}^{-3}$ , medida pelo método de Le Chatelier em água e a temperatura ambiente.

O resultado de Fluorescência de Raios X é mostrado na tabela 8.

**Tabela 8 - Fluorescência de Raios X**

<b>Elemento</b>	<b>% em massa</b>
O	24,91
Mg	17,31
Al	9,34
Si	28,9
K	6,65
Ti	1,30
Fe	11,60

O resultado na análise de FRX comprovou que a vermiculita apresenta composição química de acordo com a literatura e livre de contaminantes como, por exemplo asbesto, que às vezes é encontrado junto com a vermiculita.

A análise de Difração de Raios X também comprovou a pureza da vermiculita utilizada. Foi constatado que a amostra adquirida era hidrobiotita. O difratograma é mostrado na Figura 17.

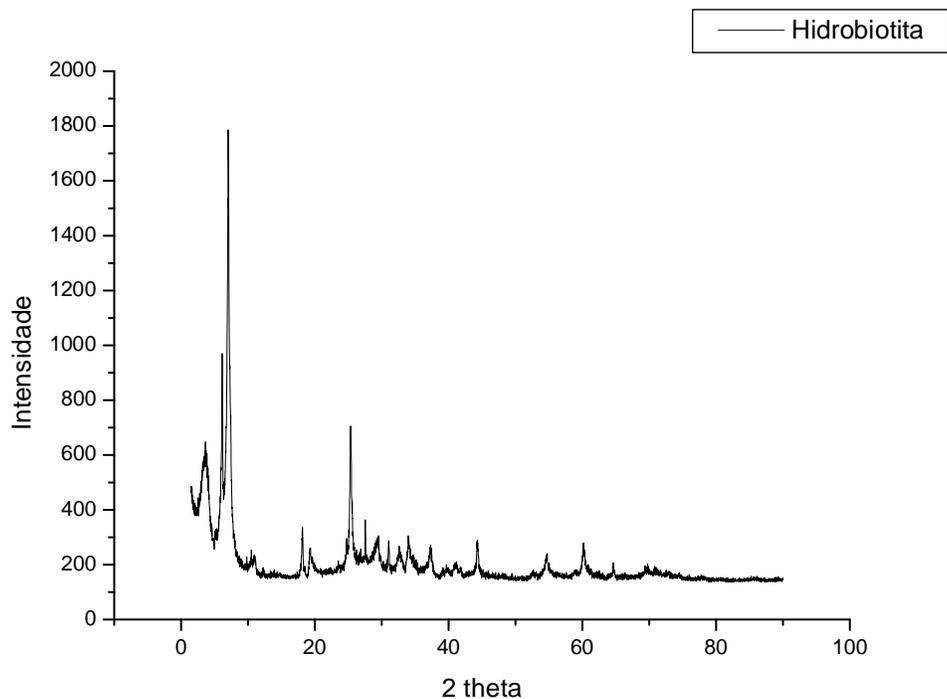


Figura 17 - DRX da vermiculita expandida

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS CIMENTANTES A BASE DE CIMENTO PORTLAND E VERMICULITA EXPANDIDA

### 4.2.1. Formulação das Pastas

Neste trabalho foram formuladas quatro pastas contendo diferentes concentrações de Vermiculita expandida e mais a pasta de referência, denominada de pasta padrão, como mostra as composições na tabela Tabela 9.

Tabela 9 - Composição das pastas de cimento preparadas com vermiculita.

Concentração de Vermiculita Expandida (%)	Concentração de cimento (%)	Concentração de água (gpc)	FAC (%)
0	68,3	5,2358	46,48
3	66,5	5,3359	47,37
6	64,8	5,4359	48,26
9	63,2	5,5360	49,15
12	61,7	5,6361	50,04

#### 4.2.1. Propriedades Reológicas das Pastas

A vermiculita expandida absorve água diminuindo a fluidez da pasta e isso faz com que a viscosidade aumente.

Os valores de viscosidade plástica para as pasta com vermiculita expandida são apresentados na figura 18.

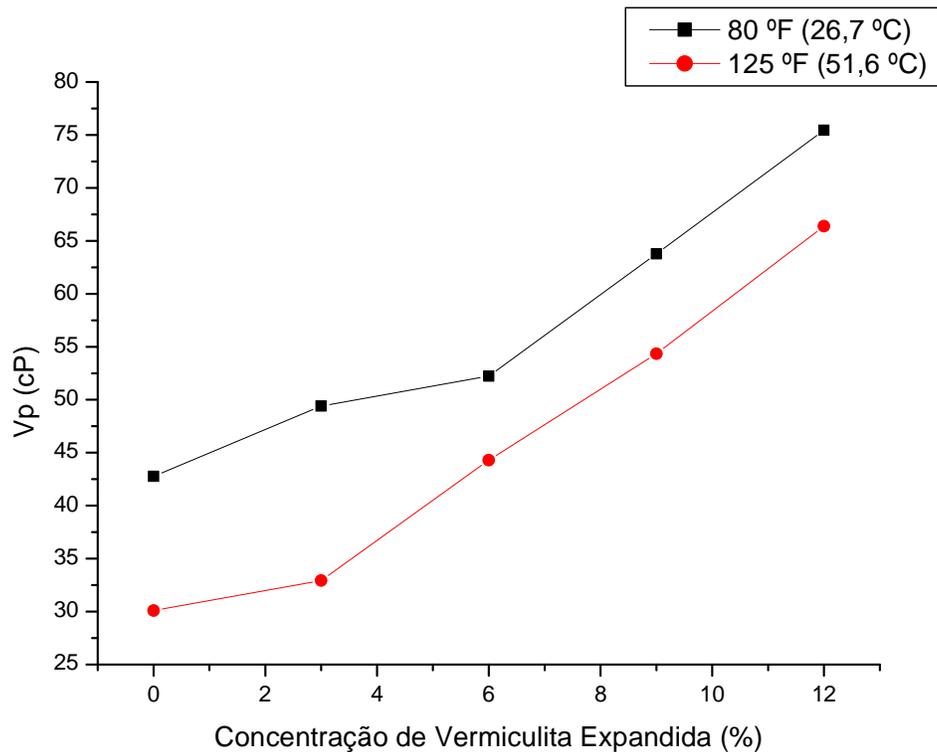


Figura 18 - Viscosidade plástica em função da concentração de vermiculita

É evidente o aumento da viscosidade plástica com o aumento da concentração de vermiculita em ambas as temperaturas estudadas, visto que a vermiculita ao absorver água aumenta o atrito entre as partículas de água e as partículas de cimento e vermiculita deixando a pasta mais viscosa.

Como já era esperado, os ensaios das pastas aquecidas a 125 °F apresentaram valores de viscosidade plástica mais baixos comparado com os valores das pasta analisadas à temperatura ambiente. O aumento da temperatura contribuiu para um aumento da fluidez, ou seja, uma diminuição da viscosidade plástica. No entanto é importante ressaltar que esse aumento da fluidez é apenas inicial, pois é sabido que a temperatura acelera o processo de pega do cimento. E assim com o passar do tempo essa pasta tende a aumentar sua viscosidade rapidamente em consequência das suas reações de hidratação ocorrerem mais rapidamente.

O limite de escoamento (LE) das pastas aumentou com o aumento da concentração de vermiculita. Esse aumento é mostrado na figura 19.

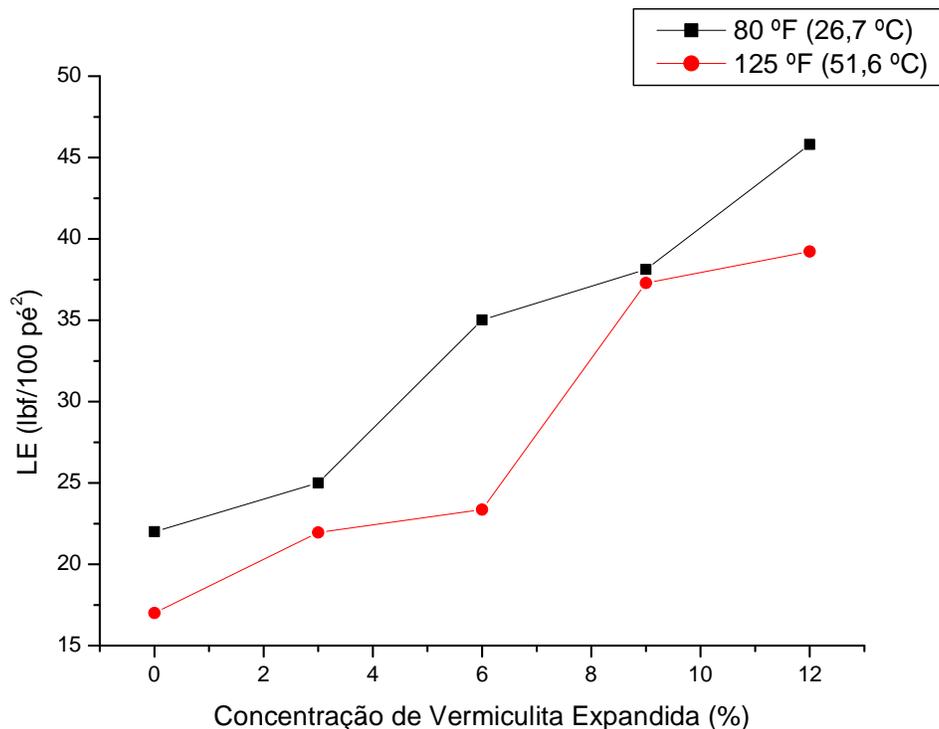


Figura 19 - Limite de escoamento em função da concentração

Esse aumento do limite de escoamento deve-se ao aumento da viscosidade com o aumento da concentração de vermiculita expandida, pois a esta ao absorver água aumenta o atrito entre as partículas de cimento e vermiculita. Quanto maior a concentração de vermiculita menos fluida é a pasta e conseqüentemente uma maior força é necessária para cisalhar a pasta.

As pastas aquecidas a 125 °F apresentaram valores de limite de escoamento mais baixos que a pasta a temperatura ambiente, o que já era esperado, pois, assim como já foi explicado anteriormente, a temperatura deixa a pasta mais fluida inicialmente, fazendo com que uma menor força seja

necessária para iniciar o cisalhamento da pasta. Os valores de gel inicial (Gi) e gel final (Gf) são mostrados nas figuras 20 e 21 respectivamente.

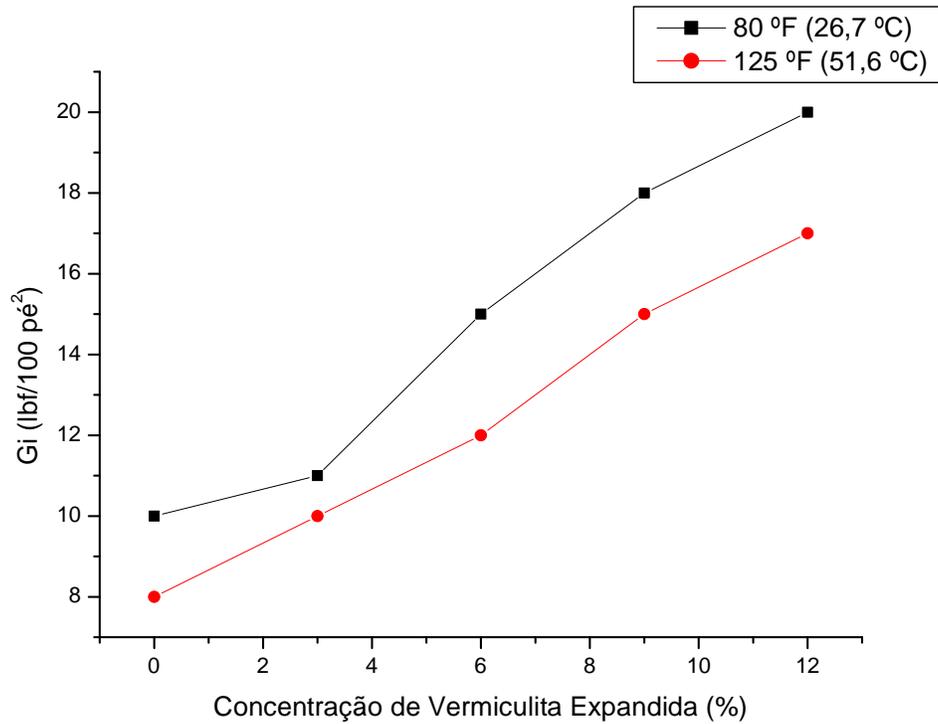


Figura 20 - Gel inicial em função da concentração de vermiculita expandida

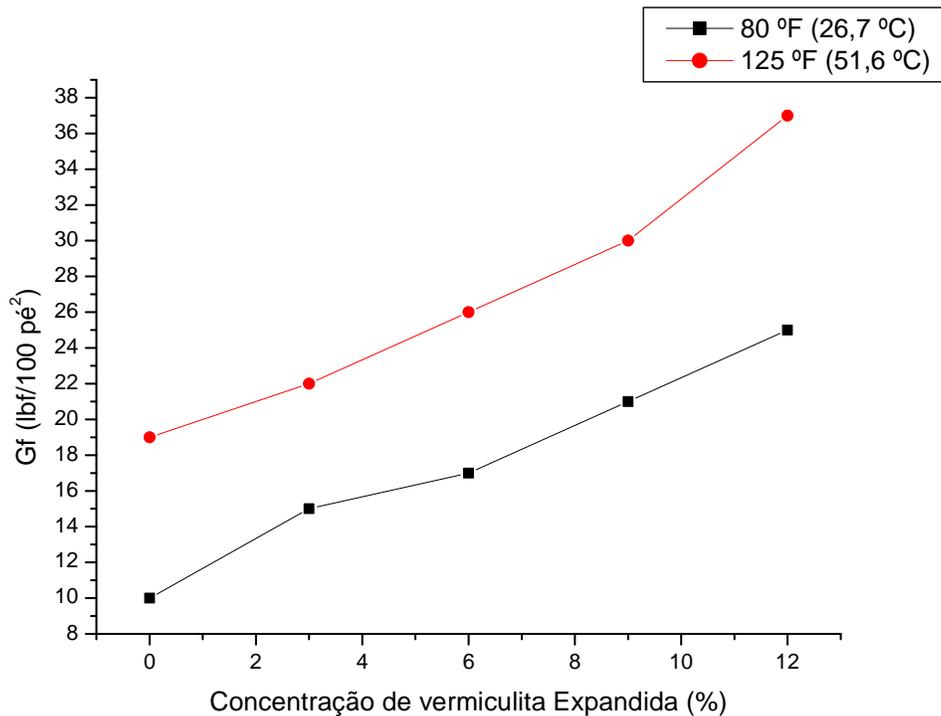


Figura 21 - Gel final em função da concentração de vermiculita

Os valores de gel inicial e gel final aumentaram com o aumento da concentração de vermiculita expandida. O aumento da concentração de vermiculita expandida promove um aumento da viscosidade com já descrito anteriormente.

É importante observar que os valores de  $G_i$  e  $G_f$  para uma mesma concentração e a temperatura ambiente são próximos, entretanto para as pastas aquecidas, esses valores se tornam bem distantes um do outro. Isso ocorre devido à aceleração do processo de hidratação pela temperatura fazendo com que após os 10 min requeridos para se fazer a leitura de gel final a pasta já esteja com consistência bastante elevada.

O efeito da temperatura é facilmente observado ao se comparar as figuras 19 e 20. Os valores de  $G_i$  e  $G_f$  estão mais distantes para o ensaio realizado a 125 °F. Isso acontece porque na leitura de gel inicial apenas 1 min

é requerido até se fazer a leitura enquanto que na leitura de gel final o tempo requerido é de 10 min.

#### 4.2.2. Ensaio de Estabilidade

Com o aumento da concentração de vermiculita expandida a pasta foi se tornando mais viscosa e isso dificultou a sedimentação do cimento.

A sedimentação do cimento ocorre quando a pasta está muito fluida e não oferece resistência (atrito) para as partículas de cimento que sedimentam pela ação da gravidade. Com a absorção da água pela vermiculita expandida, sobra menos meio líquido para as partículas de cimento se movimentarem, ou seja, a pasta por estar mais viscosa oferece mais resistência à sedimentação do cimento.

Os resultados dos ensaios de estabilidade para as duas temperaturas estudadas são apresentados nas tabelas 10 e 11.

Tabela 10 - estabilidade a temperatura ambiente (80 °F)

Concentração de Vermiculita Expandida (%)	Rebaixamento (mm)	Coluna Cilíndrica do Teste					Diferença
		Peso Específico (lb/Gal)					
		Topo	I	II	Fundo		
0	13	15,5	15,7	16	16,3	0,8	
3	11	15,6	15,8	15,9	16	0,4	
6	8	15,7	15,8	15,8	16,1	0,4	
9	7	15,6	15,7	15,7	15,9	0,3	
12	5	15,5	15,6	15,8	15,9	0,4	

Tabela 11 - estabilidade a temperatura de 133 °F

Concentração de Vermiculita Expandida (%)	Rebaixamento (mm)	Coluna Cilíndrica do Teste				
		Peso Específico (lb/Gal)				
		Topo	I	II	Fundo	Diferença
0	5	15,5	15,5	15,8	16	0,5
3	4	15,6	15,7	15,7	15,8	0,2
6	3,5	15,6	15,7	15,7	15,8	0,2
9	3	15,6	15,6	15,7	15,7	0,1
12	0	15,6	15,6	15,5	15,6	0

Conforme indica a norma API, quando a maior diferença entre as seções (fundo menos topo) for  $\geq 0,5$  lb/gal e o rebaixamento do topo da pasta for  $> 5$ mm, a pasta é dita instável e deve ser reformulada. Logo todas as formulações a temperatura ambiente de 80 °F deverão ser descartadas devido a rebaixamento ter sido maior que 5 mm, com exceção da pasta com 12% de vermiculita expandida. Já para os ensaios realizados a temperatura de 133 °F, todas as pastas com vermiculita expandida estão em conformidade com a norma API. Isso se deve a aceleração do processo de cura pela temperatura. O efeito da temperatura é tão forte que as mesmas composições que obtiveram resultados não conformes com a norma API, obtiveram resultados em conformidade com a mesma norma com o aumento da temperatura.

A temperatura por acelerar a cura do cimento, faz com que o aumento da consistência da pasta se dê de forma mais acelerada e assim o cimento não tem tempo suficiente para sedimentar. Além disso, o aumentando a consistência aumenta o atrito entre as partículas do cimento e do líquido, o que dificulta sua sedimentação.

### 4.2.3. Consistometria

Os resultados dos tempos de espessamento das pastas estudadas são apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Tempo de espessamento das pastas com vermiculita e de uma pasta padrão

Espessamento	0 %	3,0 %	6,0 %	9,0 %	12 %
0 %	12	15	20	20	22
25 %	13	15	25	30	22
50 %	14	15	25	30	24
75 %	30	25	25	30	30
50 Uc	105	105 min	103 min	97 min	90 min
100 Uc	120 min	115 min	110 min	100 min	98 min

É evidente que o aumento da concentração de vermiculita expandida fez com que a pasta se tornasse mais viscosa e por isso a consistência inicial das pastas foi aumentando com o aumento da concentração de vermiculita expandida.

Os tempos de espessamento totais não foram influenciados pela adição de vermiculita expandida. Pois ela não participa da reação química de hidratação do cimento e assim nem acelera e nem retarda a pega do cimento.

A partir de 75% do tempo as pastas apresentaram unidades de consistência semelhantes corroborando o fato que a vermiculita expandida não interfere na química de hidratação do cimento.

As diferenças nos tempos totais das pastas mostrados na tabela 12 são muito pequenos e não significam que a vermiculita expandida interferiu na reação de hidratação. Essas diferenças, muito provavelmente, estão ligadas a erros experimentais na preparação da amostra ou até mesmo no tempo levado para iniciar o teste depois que a pasta estar preparada.

#### 4.2.4. Ensaio de Resistência à Compressão

Os resultados dos ensaios mecânico realizados nos corpos de provas indicaram que ao aumentar a concentração de vermiculita expandida em relação à massa de cimento, a resistência à compressão tendeu a diminuir.

Os resultados do ensaio de resistência à compressão dos corpos de provas confeccionados com vermiculita expandida e da pasta padrão, nas duas temperaturas de cura estudadas para esse ensaio (38 °C e 60 °C), são apresentados nas tabelas 13 e 14.

Tabela 13 - valores de tensão máxima de ruptura e deformação das pastas curadas a 38 °C

	Tensão Máxima (MPa)		Deformação (mm)	
	Média	Desvio	Média	Desvio
0	13,77	0,99	1,11	0,67
3	13,49	0,67	1,14	0,13
6	11,25	0,74	1,10	0,57
9	10,50	0,54	1,05	0,15
12	10,10	0,52	0,98	0,12

Tabela 14 - valores de tensão máxima de ruptura e deformação das pastas curadas a 60 °C

	Tensão Máxima (MPa)		Deformação (mm)	
	Média	Desvio	Média	Desvio
0	19,53	0,97	1,13	0,56
3	19,42	0,88	1,16	0,19
6	17,65	0,78	1,20	0,10
9	14,67	0,99	1,12	0,15
12	14,18	0,16	1,02	0,13

Era esperado que os corpos de provas apresentassem uma maior deformação, entretanto isso não aconteceu, muito provavelmente por causa da moagem da vermiculita expandida, que acabou quebrando suas lamelas onde ar é aprisionado e funcionaria como um “amortecedor”. Além disso a vermiculita expandida não é um aglomerante hidráulico como o cimento e dessa forma a substituição de cimento por um material que não é aglomerante hidráulico tende a diminuir o valor máximo de tensão de ruptura.

Outro fato que implicou na diminuição da resistência a compressão com o aumento da vermiculita expandida foi que não foi adicionado nenhum anti-espumante e assim o aumento na concentração de vermiculita expandida sugere um aumento de bolhas de ar aprisionadas que acabam por diminuir a resistência a compressão do cimento.

Embora os resultados mostrem uma diminuição da resistência compressão, todas os corpos de provas para todas as concentrações de vermiculita expandida apresentaram valores de tensão máxima dentro do limite requerido pela norma NBR 9831:2006 e assim em conformidade para utilização em campo.

## 5. CONCLUSÕES

- A partir dos resultados da caracterização da vermiculita expandida foi possível atestar sua pureza, sendo livre de contaminantes que poderiam mascarar os resultados.

Com relação à sua adição em pastas de cimento portland classe especial conclui-se que:

- A vermiculita expandida por absorver água aumenta a viscosidade das pastas. Assim o aumento de sua concentração nas pastas aumenta os valores de viscosidade plástica, limite de escoamento, gel inicial e gel final.
- A absorção de água pela vermiculita expandida faz com que o aumento de sua concentração nas pastas de cimento portland classe especial aumente o atrito entre as partículas sólidas e as partículas líquidas e entre as partículas sólidas e as próprias partículas sólidas, o que acaba aumentando os valores de viscosidade plástica, limite de escoamento, gel inicial e gel final.
- O aumento da temperatura promoveu uma diminuição da viscosidade plástica, do limite de escoamento e do gel inicial, diferentemente do gel final que aumentou com a temperatura, pois o aumento da temperatura por acelerar o processo de hidratação do cimento, promove um aumento rápido da viscosidade e assim foi observado o desenvolvimento de gelificação.

- A absorção de água pela vermiculita expandida, aumentando o atrito entre as partículas e, por conseguinte aumentando a viscosidade das pastas, dificulta a sedimentação do cimento. Assim ficou comprovado nos ensaios de estabilidade que quanto maior a concentração de vermiculita expandida menor foi a sedimentação.
- O efeito do aumento da temperatura nos ensaios de estabilidade promoveu uma menor sedimentação chegando a zero de rebaixamento para 12% de vermiculita expandida. Isso porque a temperatura, como já se comprovou, acelera o processo de hidratação, e assim as partículas sólidas não têm tempo suficiente para promover uma sedimentação que afete nas propriedades do cimento.
- A partir dos ensaios de consistometria ficou evidenciado que a vermiculita não influencia o tempo de pega do cimento, visto que ela não participa da química de hidratação do cimento. A diferença na redução do tempo de pega das pastas está relacionada com a diminuição da concentração de cimento.
- Os resultados de resistência a compressão indicaram uma diminuição da tensão máxima de ruptura com o aumento da concentração de vermiculita expandida. Vale ressaltar que não foi adicionado nenhum anti-espumante o que sugere uma diminuição nos valores de tensão de ruptura pela presença de bolhas de ar aprisionadas ao cimento. Além disso, a troca de cimento, que é um aglomerante hidráulico, por vermiculita expandida, que não é um aglomerante hidráulico, também causa uma diminuição nos valores de tensão.
- Com relação à deformação do cimento, não foi observado aumento da plasticidade. Esse fato, muito provavelmente, está relacionado com a quebra das lamelas onde ar é aprisionado pelo processo de moagem e que funcionaria com um “amortecedor”.

## REFERÊNCIAS

ABNT - Normas destinadas à cimentação de poços de petróleo: Cimento Portland destinado a Cimentação de Poços de Petróleo (NBR-9831). Rio de Janeiro, 2006.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API Spec 10: API SPEC 10A – Specifications for Cements and Materials for Well Cementing, 2000(a) and API SPEC 10B – Recommended Practice for testing Well Cements, 2000.

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

BONETT, A.; PAFITES, D., *Getting to the root of Gas Migration*, Oilfield Review, 1996.

CIMESA – Boletim Técnico e Controle de Qualidade, CIMESA SERGIPE S.A. 2007.

COSTA, J.C.C., *Cimentação de poços de petróleo*, Monografia em Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo, Universidade Federal Fluminense (UFF), Macaé, RJ, 2004.

CURBELO, F.D.S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*, Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2006.

DOWELL, S., *Cementing technology*, Londres, 1984.

GOTHENBURG, S., *Phase quantification and microstructure of a clinker series with lime saturation factors in the range of 100*, 10th International congress on the chemistry of cement, p.287-294, 1997.

GOUVÊA, P.C.V.M., *Cimentação primária*, CEN-NOR, 1994

GRIESSER, A., *Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures*. Tese de Doutorado, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich. 2001.

HALL, C.; SCRIVENER, K.L., *Oilwell cement clinkers: X-Ray microanalysis and phase composition*, *Advn. Cem. Bas. Mat.*, 1997. p.28-38, 1997.

HALLIBURTON COMPANY, *Cimentação* (apostila), Mossoró, RN. p.120, 1998.

HANEHARAS, S.; YAMADA, K., *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, adsorption behaviour of admixtures and paste rheology*, *Cement and Concrete Research*, v. 29, p.1159-1165, 1999.

HEWLETT, P.C., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Editora Butterworth Heineman, 4 ed., Oxford, 2001.

HODNEA, H.; SAASENB, A.; O'HAGANA, A.B.; WICKA,S.O., *Effects of time and shear energy on the rheological behavior of oilwell cement slurry*, *Cement and Concrete Research*, v. 30, p.1759-1766, 2000.

JAWED, I., SKALNY, J., YOUNG, J.F., *Hydration of Portland cement – 1983*. In: BARNES, P., ed. *Structure and performance of cements*. London, Applied Science. p.237-317.

JOLICOUER, C.; SIMARD, M.A., *Chemical admixture Cement Interactions: phenomenology and physico-chemical concepts*, *Cement and Concrete Composites*, v. 20, p.87-101, 1998.

KIHARA, Y; MARCIANO JR, E., *Qualidade e produtividade na indústria de cimento*, Informativo ABESC, 1995.

LE SAOÛT, GWENN.; LECOLIER, E.; RIVEREAU, A.; ZANNI, H., *Micropore size analysis in oil-well cement by proton nuclear relaxation*, *Magnetic Resonance Imaging*, v. 23, p.371-373, 2005.

LE SAOÛT, GWENN.; LECOLIER, E.; RIVEREAU, A.; ZANNI, H., *Chemical structure of cement aged at normal and elevated temperatures and pressures, Part II: Low permeability class G oilwell cement*, *Cement and Concrete Research*, v. 36, p.426-433, 2006.

LEA'S: *Chemistry of cement and concrete*. Elsevier Butterworth-Heinemann. 5<sup>th</sup> edition. 1998.

Lima, F.M.; Oliveira, V.G.; Martinelli, A.E; Melo, D.M.A.; Cachina, G.H.A.B., *Influência da energia de mistura em pastas de cimento portland utilizadas em cimentação de poços de petróleo*, Rio Oil & Gas Expo and Conference 2004, IBP, 2004.

Lima, F.M., *Desenvolvimento de Cimentos do tipo Portland/Materiais alternativos para Cimentação de poços de petróleo*, Monografia, Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2004.

LU, Y.; GUO, X.; HUANG, Z.; HU, X.; LIU, Y., *Research of polyvinyl alcohol as fluid loss additive of well cement*, *Natural Gas Industry Journal Agency*, v. 25, 2005.

MARINHO, E.P.M., *Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo*, Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2004.

METHA, P.K.; MONTEIRO, P.M., *Concreto, estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini. P.573, 1994.

MOTA, A.L.N. *Estudo de Cimentação e Estimulação de Poços de Petróleo*. 2003. 48p. Relatório de Estágio – Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

MUMME, W.G.; HILL, R.J.; BUSHNELL-WYE, G.; SEGNET, E.R. *Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases*, NJMIA 169, ICSD 81095, issue 1, p.35-68, 1995.

NELSON, E.B., *Well cementing*, Saint-Etienne: Schulumberger Educational Services, 1990.

OLIVEIRA, V.C.C., *Análise de segurança em operações marítimas de exploração e produção de petróleo*, Dissertação de Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo, Universidade de Campinas, Campinas, 2004.

PELIPENKO, S.; FRIGAARD, I.A., *Mud removal and cement placement during primary cementing of an oil well*, *Journal of Engineering Mathematics*, v. 48, p.1-26, 2004.

PEREZ-MENDES, M. *Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> and its fluorine-stabilized aristotype. synthesis, stability and postulated structure of Ca<sub>6-5x</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10-x</sub>F<sub>x</sub>*, *Cement and Concrete Research*, CCNRA 14, p. 57- 63, 1984.

PINTO, C. H. C., *Hidrofobizada vermiculite used as an adsorbent agent to separate oil and water*. Master thesis, PPGEQ, UFRN, Natal, RN, 1994.

QUEIROZ, G.O., *Otimização da injeção cíclica de vapor em reservatórios de óleo pesado*, Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2005.

SANTOS, P. S., *Ciência e Tecnologia de Argilas*. vols. 1 and 2, Edgar Blucher, 2ª Ed., SP, Brasil, 1989.

SANTOS JUNIOR, B.F., *Modificações morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termofixos a base de epóxi para utilização em poços de petróleo*, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2006.

SILVA JR., U. G. et al, *Modification in physical-chemical properties of vermiculite from the state of Paraíba*. 14º Brazilian congress of science and engineering of materials, SP, 2000

TAYLOR, H.F.W, *Cement Chemistry*, 3<sup>rd</sup> ed. New Jersey: Thomas Telford 1998.

TAYLOR, H.F.W, *Cement Chemistry*, Editora Academic Press, 2 ed., London, 1991.

TENÓRIO, J.A.S., SILVA ARAÚJO, F.G., PEREIRA, S.S.M., FERREIRA, A.V., ESPINOSA, D.C.R., BARROS, A. *Decomposição da fase majoritária do cimento Portland – Parte I: Alita Pura, Revista Escola de Minas: Metalurgia & Materiais*, v. 56, p.87-90, 2003.

THOMAS, J.E., *Fundamentos de engenharia do petróleo*, Editora Interciência. Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.

UGARTE, J. F. O., SAMPAIO, J. A., FRANÇA, S. C. A., *Vermiculita*, comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações Cap. 32, p. 677 a 698. Rio de Janeiro. 2005.

VLACHOU, P. V., PIAU, J.M. *The influence of the shear field on the microstructural and chemical evolution of na oil well cement slurry and its rheometric impact*, *Cement and Concrete Research*, v. 27, p.869, 1997.

# 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](#)