



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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NaCl EM PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM  
ZONAS EVAPORÍTICAS**

**CARINA GABRIELA DE MELO E MELO**

**Dissertação nº 54/PPGCEM**

**Natal/RN**

**2009**

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**CARINA GABRIELA DE MELO E MELO**

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NaCl EM PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM  
ZONAS EVAPORÍTICAS**

**NATAL/RN**

**2009**

CARINA GABRIELA DE MELO E MELO

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NaCl EM PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM  
ZONAS EVAPORÍTICAS**

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 obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli  
Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo  
Melo

NATAL/RN

2009

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial Especializada  
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Melo, Carina Gabriela de Melo e.

Avaliação da influência do NaCl em pastas de cimento portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas / Carina Gabriela de Melo e Melo. - Natal, 2009.

98 f. : il.

Orientador: Antônio Eduardo Martinelli

Co-orientador: Dulce Maria de Araújo Melo.

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

1. Cimentação – Poços de petróleo - Dissertação. 2. Evaporitos - Dissertação. 3. NaCl – Dissertação. 4. Pré-sal – Dissertação. I. Martinelli, Antônio Eduardo. II. Melo, Dulce Maria de Araújo. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 666.94:622.276

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

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



**DECLARAÇÃO**

Declaramos, para todos os fins, que **Carina Gabriela de Melo e Melo** defendeu sua dissertação de Mestrado intitulada "Avaliação da influência do NaCl nas pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas", no dia 17 de dezembro de 2009, no Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, tendo sido APROVADA, com conceito A, pela banca examinadora, composta dos membros relacionados abaixo.

Natal/RN, 17 de dezembro de 2009.

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

**Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo**  
Examinadora Interna

**Prof. Dr. Ana Cecilia Vieira da Nóbrega**  
Examinadora Externa

**Prof. Dr. Fabíola Dias da Silva Curbelo**  
Examinadora Externa

VISTO

**Prof. Dr. Wilson Acchar**  
Coordenador do PPGCEM

*A Deus, por guiar os meus passos e por ser toda minha inspiração;*

*Aos meus pais, Brás e Fátima, pelo exemplo de vida;*

**OFEREÇO**

*Aos meus irmãos, Ana Rita e Rodrigo;*

*Ao meu namorado, Heron Barbosa, pelo amor, companheirismo e  
dedicação;*

*E a todos meus familiares e amigos que compartilharam comigo  
essa experiência tão gratificante;*

**DEDICO**

*Meus agradecimentos...*

*Ao Professor Antonio Eduardo Martinelli que me incentivou através do compartilhamento de suas idéias, proporcionando assim as condições necessárias para a realização deste trabalho. Obrigada pela oportunidade!*

*Aos Professores Marcus Melo e Dulce Melo, por acreditarem em mim, abrindo as portas para essa oportunidade. Pelo carinho, incentivo e apoio. A eles minha eterna gratidão e admiração!*

*A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, com os quais convivi e aprendi durante o curso.*

*A Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelo conforto, segurança e qualidade.*

*Ao LABCIM pela disponibilidade de recursos para o desenvolvimento do trabalho.*

*Ao CNPQ pela aprovação e apoio no desenvolvimento do projeto ao qual este estudo pertence.*

*Aos meus colegas de trabalho e novos amigos do LABCIM e LABTAM, obrigada pelo apoio e compartilhamento de informações!*



**MELO, Carina Gabriela de Melo. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO NaCl EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO EM ZONAS EVAPORÍTICAS.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli/ Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Dulce Maria de Araújo Melo

## **RESUMO**

Atualmente, um dos grandes desafios para as empresas petrolíferas é a exploração de petróleo em bacias dominadas por estruturas salinas, mais conhecidas por zonas evaporíticas. A camada de sal é formada pela evaporação da água do mar, cuja composição química inclui altas concentrações de cloreto de sódio (NaCl). Reservatórios profundos são encontrados abaixo de espessas camadas de sal que vedam o fluxo de óleo para fora da rocha, aprisionando hidrocarbonetos e aumentando, assim, a probabilidade de sucesso na prospecção de óleo e gás. Atendendo às condições de poço, são utilizadas pastas de cimento do tipo Portland para isolar, promover resistência mecânica ao poço e impedir a intercomunicação zonal das formações rochosas produtoras. Deste modo, as pastas de cimento devem atender às necessidades do sal, pois este se encontra na natureza com distintas características. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de sistemas de pastas saturadas com NaCl, em concentrações de 5% a 25%, frente as propriedades físicas e químicas das mesmas. Tais propriedades foram analisadas através de ensaios laboratoriais de reologia, tempo de espessamento, água livre e resistência à compressão (UCA), bem como com o uso de técnicas de caracterização térmica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a presença do NaCl, quando em pequenas concentrações (até 10%) atua como acelerador de pega. Já quando em altas concentrações (a partir de 20%), não só apresenta efeito oposto em relação à pega, retardando-a, bem como atua deletariamente na resistência à compressão. Foi observada, também, a formação de uma nova fase denominada sal de Friedel, resultado da ligação dos cloretos livres ao aluminato tricálcico, incorporado às fases sólidas do cimento hidratado.

**Palavras-chave:** Cimentação de poços, evaporitos, pré-sal, NaCl

## ABSTRACT

One of the major current challenges for oilwell companies is the extraction of oil from evaporitic zones, also known as pre-salt basins. Deep reservoirs are found under thick salt layers formed from the evaporation of sea water. Salt layers seal the flow of oil from underneath rock formations, which store hydrocarbons and increase the probability of success in oil and gas exploration. Oilwells are cemented using Portland-based slurries to promote mechanical stability and zonal isolation. For pre-salt oilwells, NaCl must be added to saturate the cement slurries, however, the presence of salt in the composition of slurries affects their overall behavior. Therefore, the objective of the present study was to evaluate the effect of the addition of 5 to 25% NaCl on selected properties of Portland-based slurries. A series of tests were carried out to assess the rheological behavior, thickening time, free water and ultrasonic compressive strength. In addition, the slurries were also characterized by thermal analysis, X ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that the addition of NaCl affected the thickening time of the slurries. NaCl contents up to 10% shortened the thickening time of the slurries. On the other hand, concentrations in excess of 20% not only extended the thickening time, but also reduced the strength of hardened slurries. The addition of NaCl resulted in the formation of a different crystalline phase called Friedel's salt, where free chlorine is bonded to tricalcium aluminate.

**Keywords:** Oilwell cementing, evaporitic zones, pre-salt basin, NaCl

# SUMÁRIO

**DEDICATÓRIA**

**AGRADECIMENTOS**

**RESUMO**

**ABSTRACT**

**SUMÁRIO**

**LISTA DE FIGURAS**

**LISTA DE TABELAS**

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>19</b>
2.1. Evaporitos .....	19
2.1.1. Definição e gênese .....	19
2.1.2. Evaporitos no Brasil .....	22
2.1.3. Um pouco de história .....	22
2.1.4. Condições de perfuração e exploração .....	24
2.2. Cimentação de poços de petróleo .....	25
2.2.1. Cimentação primária .....	27
2.2.2. Cimentação secundária .....	29
2.2.3. Pastas de cimento .....	31
2.3. O Cimento .....	32
2.3.1. Fabricação e Composição Química .....	33
2.3.2. Tipos de cimentos .....	40
2.4. Hidratação e endurecimento do cimento .....	44
2.4.1. Mecanismo de hidratação .....	45
2.4.2. Tempo de pega do cimento .....	50
2.5. Ensaio Laboratoriais .....	51
2.5.1. Reologia .....	52
2.5.2. Tempo de espessamento .....	53
2.5.3. Água Livre .....	54
2.5.4. Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA) .....	54

<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>56</b>
3.1. Materiais e métodos.....	57
3.2. Cálculo e formulação das pastas de cimento.....	59
3.3. Mistura e homogeneização das pastas formuladas.....	62
3.4. Ensaio Reológicos.....	63
3.4.1. Reologia a 4°C.....	64
3.5. Ensaio de tempo de espessamento.....	64
3.6. Ensaio de água livre.....	65
3.7. Ensaio de Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA).....	65
3.8. Análise e caracterização das pastas.....	66
3.8.1. Análise térmica (TG/DTG).....	66
3.8.2. Difração de Raios X (DRX).....	66
3.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	66
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>68</b>
4.1. Ensaio de caracterização laboratorial.....	68
4.1.1. Propriedades Reológicas das pastas formuladas.....	68
4.1.2. Consistometria das Pastas Formuladas: Tempo de espessamento.....	72
4.1.3. Água livre.....	74
4.1.4. Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA).....	76
4.2. Análises e caracterização das pastas submetidas à cura ambiente.....	79
4.2.1. Avaliação da hidratação das pastas por termogravimetria.....	79
4.2.2. Avaliação da hidratação das pastas por difração de raios X (DRX).....	82
4.2.3. Avaliação da hidratação das pastas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	88
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>94</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização das reservas de petróleo no Brasil. ....	16
Figura 2. Camada evaporítica.....	20
Figura 3. Bacia com estrutura evaporítica.....	24
Figura 4. Cimentação Primária.....	28
Figura 5. Esquema de poço com falha de cimentação .....	29
Figura 6. (a) Tampão de abandono; (b) Tampão de cimento .....	30
Figura 7. Estrutura cristalina do C <sub>2</sub> S (ortorrômbica).....	36
Figura 8. Estrutura cristalina do C <sub>2</sub> S (hexagonal) .....	36
Figura 9. Representação esquemática da liberação de calor (A) é a concentração de Ca <sup>2+</sup> em solução (B) durante a hidratação do cimento portland. Indicações das etapas de reação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; e (V) Estágio final .....	46
Figura 10. Micrografia Eletrônica de Varredura da Etringita .....	47
Figura 11. Micrografia Eletrônica de Varredura mostrando a morfologia da fase C-S-H.....	49
Figura 12. Micrografia Eletrônica de Varredura mostrando a morfologia da fase Portlandita.. .....	50
Figura 13. Fluxograma da metodologia empregada na formulação e caracterização das pastas. ....	62
Figura 14. Curva de viscosidade em função da concentração de NaCl (%) na pasta.....	71
Figura 15. Curva de Limite de escoamento em função da concentração de NaCl (%) na pasta. ....	72
Figura 16. Tempo de espessamento e bombeabilidade das pastas formuladas a 50°C e 8900 psi.....	74
Figura 17. Estrutura cristalina do NaCl.....	75
Figura 18. Curva de teor de água livre sobrenadante das pastas formuladas em função da concentração de NaCl (%). ....	76
Figura 19. Resistência à compressão (psi) das pastas formuladas em função da concentração de NaCl (%). ....	78
Figura 20. Resistência à compressão (psi) das pastas formuladas.....	78
Figura 21. Curva TG/DTG da pasta de referência aos 28 dias.....	80

Figura 22. Curva TG/DTG da pasta contendo 5% de NaCl aos 28 dias.....	81
Figura 23. Curva TG/DTG da pasta contendo 15% de NaCl aos 28 dias.....	81
Figura 24. Curva TG/DTG da pasta contendo 25% de NaCl aos 28 dias.....	82
Figura 25. Difratoograma do NaCl puro.....	83
Figura 26. Difratoograma de raios X para a pasta padrão.....	84
Figura 27. Difratoograma de raios X da pasta contendo 5% de NaCl.....	85
Figura 28. Difratoograma de raios X da pasta contendo 15% de NaCl.....	85
Figura 29. Difratoograma de raios X da pasta contendo 25% de NaCl.....	86
Figura 30. Difratoograma de raios X comparativo das pastas de cimento .....	87
Figura 31. MEV da pasta padrão após 7 dias de cura.....	88
Figura 32. MEV da pasta padrão após 28 dias de cura.....	89
Figura 33. MEV da pasta contendo 25% de NaCl após 28 dias de cura.....	89
Figura 34. MEV da pasta contendo 25% de NaCl após 24h de cura.....	90
Figura 35. MEV da pasta contendo 25% de NaCl após 28 dias de cura.....	90

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais constituintes da água do mar.....	21
Tabela 2. Composição química do cimento Portland. ....	34
Tabela 3. Compostos principais do cimento Portland.....	39
Tabela 4. Classificação do cimento Portland. ....	40
Tabela 5. Classificação e características do cimento API/ASTM. ....	41
Tabela 6. Composição química dos cimentos API. ....	42
Tabela 7. Propriedades físicas dos vários tipos de cimento API. ....	43
Tabela 8. Ensaio físico e especificação para cimento Portland especial .....	57
Tabela 9. Composição química de cimento Portland especial e Especificações para cimento Classe G e Portland especial.....	58
Tabela 10. Equipamentos utilizados com respectivas especificações e aplicações.....	59
Tabela 11. Valores de densidade e volume específico dos materiais utilizados para a realização dos cálculos. ....	60
Tabela 12. Formulação das pastas cimento-água-NaCl. ....	61
Tabela 13. Resultados de Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Gel Final em função da Concentração de NaCl em cada pasta formulada, à temperatura de 27°C. ....	69
Tabela 14. Resultados de Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Gel Final em função da Concentração de NaCl em cada pasta formulada, à temperatura de 50°C. ....	69
Tabela 15. Resultados de Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Gel Final em função da Concentração de NaCl em cada pasta formulada, à temperatura de 4°C. ....	70
Tabela 16. Efeito do NaCl sobre o desempenho do tempo de espessamento. ....	73
Tabela 17. Resultado de água livre das formulações com Cimento/NaCl. ....	75
Tabela 18. Resultado de resistência à compressão das pastas formuladas.....	77
Tabela 19. Identificação das cartas dos difratogramas .....	86

---

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

---

---



## 1. INTRODUÇÃO

Entre as regiões afastadas da costa, as bacias localizadas em formações salinas (evaporíticas), vêm recebendo considerável atenção pela indústria petrolífera por se destacarem em relação à exploração de hidrocarbonetos. As zonas evaporíticas apresentam reservatórios profundos, abaixo de espessas camadas de sal que vedam o fluxo de óleo para fora da rocha, aprisionando hidrocarbonetos e aumentando, assim, as chances de sucesso exploratório.

A história da formação dos depósitos evaporíticos está relacionada à separação continental, a qual deu origem a golfos, anteriores à separação total, ao longo de toda a costa atual, e que propiciou condições de restrição do fluxo de água do mar. Esse processo associado a condições ambientais tais como clima seco e quente, evaporação, ventilação e restrição morfológica, levaram à formação desses depósitos no litoral brasileiro (BOTELHO, 2008).

Quimicamente, a água do mar é dominada pela presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  e quantidades menores de  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Devido a evaporação, a precipitação do sal acontece quando o soluto atinge o ponto de saturação salina daquele componente. Desta maneira, a deposição de camadas salinas ocorre dos sais menos solúveis para os mais solúveis. Com isso, as rochas evaporíticas apresentam camadas de minerais salinos, como por exemplo, a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), silvita ( $\text{KCl}$ ), carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), e o principal a halita ( $\text{NaCl}$ ) (SILVA; SCHREIBER; SANTOS, 2000; BOTELHO, 2008).

No Brasil encontram-se diversos registros de ocorrência de camadas evaporíticas em grandes profundidades, situadas na Bacia de Santos, na Bacia de Campos e em parte da Bacia do Espírito Santos, como pode ser observado na Figura 1.

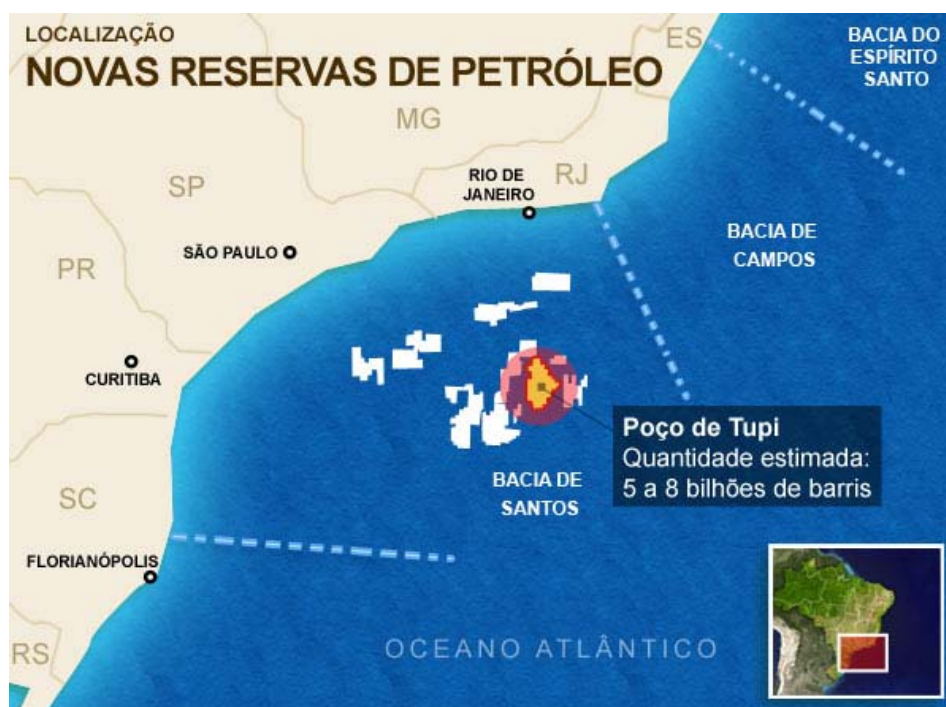


Figura 1. Localização das reservas de petróleo no Brasil  
([http://g1.globo.com/Noticias/Economia\\_Negocios/0,,MUL174020-9356,00-RESERVAS+DA+PETROBRAS+PODEM+AUMENTAR+EM.html](http://g1.globo.com/Noticias/Economia_Negocios/0,,MUL174020-9356,00-RESERVAS+DA+PETROBRAS+PODEM+AUMENTAR+EM.html)).

A Petrobrás confirmou a descoberta de petróleo leve (30° API) no dia 04 de outubro de 2006 pelo teste do poço 1-RJS-628A, encontrando reservatório de alta profundidade, situado abaixo de uma camada de sal de 2000 metros de espessura. A confirmação desta informação foi divulgada em 8 de novembro de 2007 com a conclusão da análise dos testes de formação do segundo poço (1-RJS-646) na área denominada Tupi no bloco BM-S-11, localizado na Bacia de Santos, onde é estimado um volume recuperável de óleo leve de 28° API de 5 a 8 bilhões de barris de petróleo e gás natural (BOTELHO, 2008).

A profundidade e a extensa camada de sal impactam diretamente no custo dos poços, que são ainda mais elevados devido ao comportamento de fluência do sal. Tal propriedade pode causar dificuldades na perfuração, podendo chegar ao aprisionamento da coluna de perfuração e colapsar o revestimento. Outro fator importante é o comportamento químico do sal, pois todos os materiais utilizados para o revestimento e completação de poços estão submetidos a um ambiente corrosivo.

É possível explorar as imensas jazidas de petróleo abaixo dessas extensas e complexas camadas de sal, porém se trata de um cenário pouco conhecido, com muitos

desafios a superar, tanto geológicos, como tecnológicos e operacionais, gerando assim, oportunidades de evolução na indústria do petróleo.

As pastas de cimento a serem empregadas no revestimento desses poços devem obedecer às necessidades dos efeitos das camadas de sal, pois o sal pode interagir na pasta, influenciando em suas propriedades físicas e químicas.

O processo de cimentação de poço de petróleo é uma das etapas mais importantes para as fases de perfuração e completação, tendo grande impacto sobre a produtividade do poço. A função da cimentação é promover o isolamento completo e permanente de zonas produtoras localizadas atrás do revestimento, uma vez que a comunicação entre zonas produtoras de petróleo e zonas produtoras de gás e água é indesejável, por estarem relacionadas com a contaminação de aquíferos ou com a produção descontrolada de gás pelo anular (GUO, 2006; MARINHO, 2004; BACKE e LILE, 1999). O espaço anular compreende o espaço entre a coluna de revestimento e a formação geológica adjacente, devendo ser preenchido por uma pasta de cimento para garantir a segurança do poço (THOMAS, 2001; NELSON, 1990).

Na cimentação, a pasta de cimento é posicionada no espaço anular entre a parede do poço e o revestimento descido em cada fase da perfuração, e tem vários objetivos além de suportar o peso do tubo. No revestimento condutor, a pasta tem a função de impedir a circulação de fluidos de perfuração e a possível corrosão do tubo. No de superfície tem a função de proteger horizontes superficiais da água e suportar equipamentos e colunas a serem descidos posteriormente. No intermediário, isolar e/ou proteger formações instáveis geomecanicamente, portadoras de fluidos corrosivos, com pressão anormal e/ou perda de circulação. Já no revestimento de produção, o objetivo da pasta de cimento é promover a vedação hidráulica eficiente e permanente entre os diversos intervalos produtores, impedindo a migração de fluidos (PETROBRAS, 2002).

Com base no exposto, o objetivo geral deste trabalho foi formular pastas de cimento Portland saturadas com o sal NaCl em diferentes concentrações e avaliar o seu comportamento, tentando simular possivelmente, uma neutralidade referente ao sal da formação.

Como objetivos específicos:

- Foram estudadas as propriedades de reologia, tempo de espessamento, água livre e resistência à compressão pelo método ultrassônico, avaliando assim, o desempenho na aplicação das pastas;
- Foi feita uma avaliação térmica, microestrutural e morfológica dos sistemas de pastas através das técnicas de análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

---

---

**CAPÍTULO 2**  
**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

---

---

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1. Evaporitos

Os estudos sobre rochas evaporíticas começaram há mais de 120 anos, porém com uma abordagem basicamente química. Gradativamente, os estudos se tornaram mais sedimentológicos até culminar na década de 60 do século 20, quando houve grande mudança na abordagem e os estudos passaram a ter uma visão mais atualística: os ambientes modernos vem sendo utilizados como modelos para o entendimento de paleoambientes deposicionais. A razão principal dessa mudança foi a descoberta de faciologias evaporíticas costeiras na Costa Trucial do Golfo da Pérsia (CURTIS *et al.*, 1963), em ambientes de planícies de supramaré denominados pelos árabes de "sabkhas". Estes estudos forneceram modelos de fácies e seqüências deposicionais que passaram a ser utilizados na geologia do petróleo. Assim, os estudos modernos levam em consideração os vários aspectos geológicos e sedimentológicos dos depósitos evaporíticos e não somente a sua composição ou natureza química (SILVA; SCHREIBER; SANTOS, 2000).

#### 2.1.1. Definição e gênese

Evaporitos são rochas sedimentares que apresentam camadas de minerais salinos, sendo o principal a halita, depositados diretamente de salmouras em condições de forte evaporação e precipitação de bacias de sedimentação restritas, quentes e subsidentes. Tais depósitos de sais podem ser de origem continental ou marinha em que haja aporte periódico de água salgada. Na Figura 2 visualiza-se uma camada evaporítica num depósito em Chipre, ilha no leste do mar Mediterrâneo ao sul da Turquia (BOTELHO, 2008).

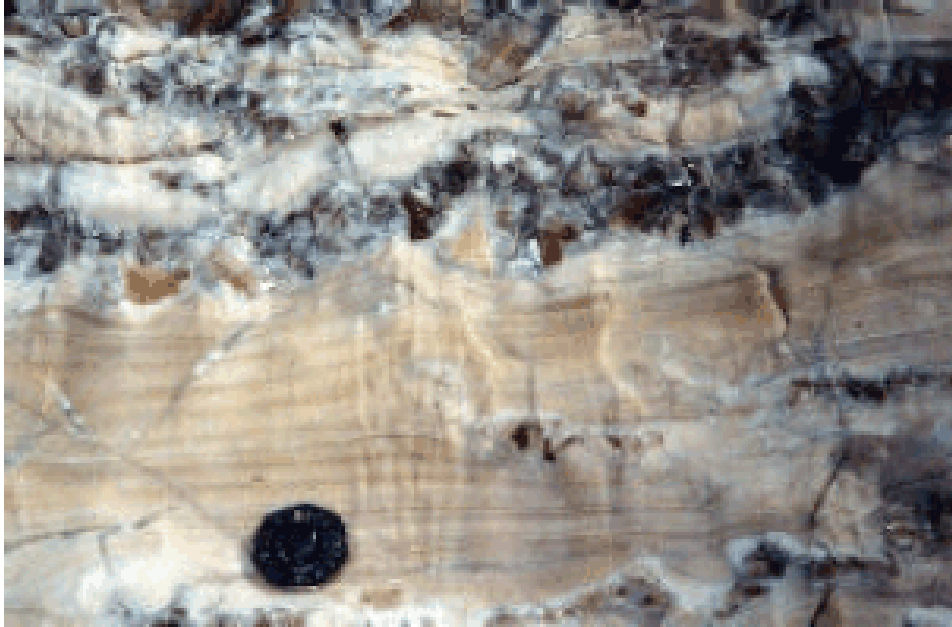


Figura 2. Camada evaporítica (BOTELHO, 2008).

O principal ambiente de formação corresponde ao de lagunas em climas tropicais com fortes e contínuas evaporações acompanhadas de afluxo sistemático ou intermitente de água salgada do mar e com pouco ou nenhum aporte de sedimentos clásticos.

Andrade (1980) explica a gênese dos evaporitos marinhos e apresenta os componentes que estão em solução na água do mar e como tais elementos foram precipitados pela evaporação até a formação das rochas salinas. De acordo com esse autor, o NaCl é o constituinte da água do mar mais abundante dos precipitados, correspondendo a 78% em relação ao total de sólidos dissolvidos (Tabela 1), seguindo-se os sais de magnésio, sulfato de cálcio e cloreto de potássio.

Tabela 1. Principais constituintes da água do mar (ANDRADE, 1980).

<b>Constituinte</b>	<b>Porcentagem em relação ao total de sólidos dissolvidos</b>
NaCl	78,04
MgCl <sub>2</sub>	9,21
MgSO <sub>4</sub>	6,53
CaSO <sub>4</sub>	3,48
KCl	2,21
CaCO <sub>3</sub>	0,33
MgBr <sub>2</sub>	0,25
SrSO <sub>4</sub>	0,05

A precipitação do sal acontece quando o soluto atinge o ponto de saturação salina daquele componente. Desta maneira a deposição de camadas salinas ocorre em uma seqüência ou sucessão de salinização progressiva da bacia de deposição, dos sais menos solúveis para os mais solúveis; por exemplo, a gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) nas camadas inferiores, halita (“sal de cozinha” – NaCl), silvita (KCl), carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) nas camadas superiores (BOTELHO, 2008). Sendo assim, vale ressaltar que os compostos mais abundantes não necessariamente serão os primeiros a precipitar.

O primeiro composto a precipitar pela evaporação de água do mar é o  $\text{CaCO}_3$ , de solubilidade extremamente baixa, cuja quantidade em solução é pequena em relação ao NaCl. Na fase seguinte, ocorre a precipitação do  $\text{CaSO}_4$ . Antes do final da separação do  $\text{CaSO}_4$ , inicia-se a precipitação do terceiro composto, o NaCl. A partir daí, segue-se a separação de outra fase, que contém magnésio ou potássio, constituindo um sal complexo denominado polihalita ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). A seqüência de minerais formados após a separação do NaCl é complexa e variável, dependendo de fatores como a temperatura e do eventual contato com cristais anteriores formados, com os quais poderão reagir. Dois precipitados encontrados na maioria dessas seqüências finais são a silvita (KCl) e a carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (BOTELHO, 2008).



Estudos constataram que o sal mais comum em regiões evaporíticas é a halita (NaCl), entre eles Willson & Fredrich (2005). Na Bacia de Campos, foi apontado por Oliveira *et al.* (1985) que a perfuração exploratória verificou a ocorrência de anidrita,  $\text{CaSO}_4$  (desidratação da gipsita,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , originalmente depositada), halita (NaCl) e carnalita ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Contudo, os tipos de sal dependem da sua composição química, onde os depósitos de sal podem se apresentar também associados a outros minerais.

### 2.1.2. Evaporitos no Brasil

Oliveira *et al.* (1985) estudaram os aspectos geológicos das rochas salinas, principalmente na Bacia de Campos. De acordo com esse trabalho, a formação dos evaporitos no Brasil ocorreu à cerca de 135 milhões de anos, ou seja, Cretáceo Inferior. O processo de separação continental deu origem a golfos, anteriores a separação total (mar aberto), ao longo de toda costa atual, o que propiciou condições de restrição do fluxo de água do mar. Todo este processo, associado a condições ambientais como volume original, clima seco e quente, ventilação, evaporação, alimentações da fonte de água e restrição morfológica, foram favoráveis para formação de depósitos evaporíticos no litoral brasileiro.

Segundo um modelo na literatura, o movimento de ascensão de corpos salinos (halocinese) originados em depósitos evaporíticos foi local, dentro de cada uma das lagunas, ao longo da bacia. Tal fenômeno pode penetrar e deformar as camadas de rochas mais densas acima do sal e produzir estruturas dômicas. À medida que se prosseguia a separação continental, a condição do ambiente deixou de ser restrita, dando-se início a depósitos de sedimentos em mar aberto (BOTELHO, 2008).

### 2.1.3. Um pouco de história

Uma conjunção interessante de fatores geológicos e climáticos acomodou de forma aleatória o petróleo e o gás que estão no subsolo marinho, abaixo de uma camada de sal no litoral sudeste-sul sob águas profundas e distantes da costa. O reservatório é composto por

rochas carbonáticas que foram formadas pela ação de cianobactérias há milhões de anos. Com o desmembramento do supercontinente Gondwana, que resultou na América do Sul e na África, lagos se formaram ali no período entre 145 milhões e 113 milhões de anos. Logo depois começou a invasão de água salgada do mar. As bactérias começaram então a interagir e a crescer no ecossistema carbonático raso recém-formado, onde imperavam temperaturas e salinidades elevadas. Dessa ação microbiana foram gerados pacotes calcários, que mais tarde vieram a “hospedar” o petróleo gerado pela transformação da matéria orgânica de plânctons, microorganismos que vivem nas águas, acumulada nos antigos lagos. Assim, ao longo de milhões de anos, o soterramento progressivo das rochas lacustres aqueceu e pressionou essa matéria que se transformou em hidrocarbonetos (gás e petróleo), depois expulsos em direção às rochas carbonáticas onde ficaram confinados.

A espessa camada rochosa de sal, impermeável, com centenas de metros de espessura, que funciona como um escudo e impede o petróleo de migrar para as rochas do pós-sal, se formou num espaço de tempo geológico curto, algo na ordem de 500 mil anos, possivelmente entre 113 e 112 milhões de anos atrás, quando aconteceu uma grande evaporação da água do oceano juvenil primitivo (OLIVEIRA, 2008).

A camada de sal também existe em outras regiões, mesmo em terra, como, por exemplo, no município de Carmópolis, em Sergipe, onde a Petrobras extrai óleo em vários poços. Mesmo o petróleo da bacia de Campos (extraído desde os anos de 1970) tem origem em camadas abaixo do sal. Trata-se de hidrocarbonetos que escaparam para as rochas superiores, calcários e arenitos, por meio de rasgos existentes na camada de sal, em áreas sob mar mais raso, onde a camada é mais fina.

Assim, a maior parte do petróleo extraído no Brasil tem origem nos lagos antigos que precederam o Atlântico Sul. Os reservatórios carbonáticos do pré-sal, iguais a outros, não são enormes cavidades cheias de petróleo. Tanto o petróleo como o gás estão alojados em camadas de rochas que apresentam poros interligados.

Embora não se tenha maiores detalhes sobre as novas jazidas, as formações carbonáticas com cianobactérias são únicas no mundo, porque as outras formações calcárias existentes, também associadas a petróleo, têm outras origens (OLIVEIRA, 2008).

#### 2.1.4. Condições de perfuração e exploração

Os reservatórios de petróleo nessas zonas evaporíticas podem ser encontrados a mais de 6 km de profundidade, incluindo a lâmina d'água, e abaixo de uma espessa camada de sal, a qual apresenta condições propícias para o aprisionamento de hidrocarbonetos (Figura 3). Trata-se de reservatórios com imensas jazidas, aumentando assim as chances de sucesso exploratório.

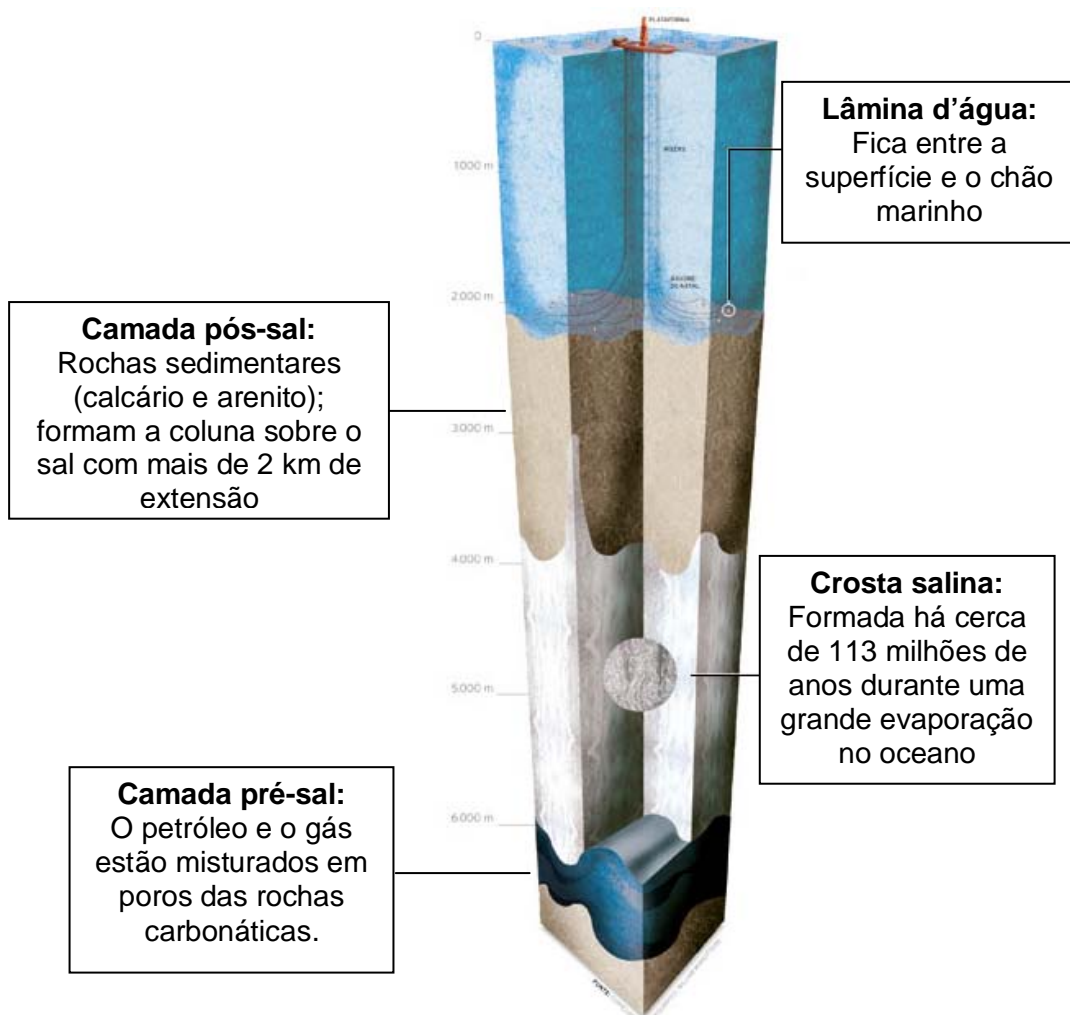


Figura 3. Bacia com estrutura evaporítica (Adaptado de OLIVEIRA, 2008).

O planejamento da perfuração de um poço em camadas evaporíticas constitui um grande desafio. Isso se deve ao fato de o sal ser encontrado com diferentes características

na natureza que lhe fornecem comportamentos distintos, como a propriedade de fluxo plástico, ou seja, ele pode fluir (ROCHA e AZEVEDO, 2007). O sal, portanto, possui o comportamento de fluência, podendo se deformar ao longo do tempo para aliviar a tensão. Essa é a principal diferença no comportamento mecânico em relação às demais rochas sedimentares.

Essa taxa de deformação ou fluência ocorre devido a alta pressão na camada e pode variar imensamente, sendo imperceptível em alguns casos, e em outros, capaz de colapsar a coluna de perfuração. A taxa com a qual o sal flui depende da profundidade de soterramento, temperatura da formação, composição mineralógica, quantidade de água, presença de impurezas (tais como argila) e intensidade com que as tensões são aplicadas no corpo de sal (ROCHA e AZEVEDO, 2007). Cada poço precisa ter um modelo numérico experimental feito por programas de computador que reproduza as condições do mar, do solo e calcule a dinâmica dos navios e plataformas.

A camada de sal é facilmente fraturável, porém é preciso perpetuar e preservar o poço evitando o desmoronamento e conseqüentemente o aprisionamento da broca. As rochas salinas do tipo halita e carnalita são mais resistentes ao desmoronamento, porém esse se torna mais difícil quando se trata de rochas salinas do tipo taquidrita. Contudo, as equipes de perfuração e exploração de poços de petróleo têm que ser rápidas para preservar o poço e recuperar a coluna de perfuração e revestir o poço. A pressão da camada do sal pode deformar o tubo de revestimento, além de ser agressivo ao cimento e corrosivo ao aço.

A temperatura do óleo a ser extraído está entre 60 e 70°C e numa pressão interna muito alta. A camada externa do tubo em contato com a água do fundo mar é muito mais fria, com temperaturas que giram em torno dos 4°C e a perda de calor favorece a formação de parafinas que obstruem o duto. Isso acontece também nos poços de pós-sal (OLIVEIRA, 2008).

## **2.2. 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).

Em 1905, Al Perkins funda o que seria, nos próximos anos, a maior empresa californiana na especialidade, e em 1910, patenteou uma operação de cimentação com dois tampões, um a frente e um atrás da pasta, para evitar sua contaminação durante o deslocamento por água de fluido de perfuração (CAMPOS, 2002).

No ano de 1918, foi criada a primeira companhia de serviço especializada na cimentação de poços petrolíferos (Companhia Perkins), localizada em Los Angeles. No ano seguinte, foi criada a Companhia de serviço Halliburton, no Norte da Califórnia, que atua até hoje.

Em 1922, Erle P. 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. A esta época aguardava-se de 7 a 28 dias para o endurecimento do cimento (HALLIBURTON, 1998).

A partir de 1923, fabricantes americanos e europeus de cimento passaram a fabricar cimentos especiais para a indústria de petróleo, com alta resistência inicial. Com o advento dos aditivos químicos, o tempo de pega foi sendo paulatinamente reduzido (72 horas até 1946; 24 a 36 horas a partir de 1946) e outras propriedades da pasta de cimento foram controladas.

Após a perfuração de um poço de petróleo, o processo de cimentação é uma das operações mais importantes para permitir uma condição segura e econômica, durante toda a vida produtiva do poço. A cimentação tem a função primordial de promover 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 mecânico ao revestimento e proteger o tubo de aço de possíveis danos causados por ambientes corrosivos.

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. (NELSON, 1990).

A cimentação do espaço anular é realizada, basicamente, mediante o bombeio de pasta de cimento e água, que é deslocada através da própria tubulação de revestimento.

Após o endurecimento da pasta, o cimento deve ficar fortemente aderido à superfície externa do revestimento e à parede do poço, nos intervalos previamente definidos (THOMAS, 2001). O processo de assentamento de pastas de cimento em poços de petróleo é bastante complexo, pois tem interferência de muitos parâmetros: retração, temperatura, pressão, permeabilidade da pasta, propriedades da formação, dentre outros (BACKE, 1999).

Após a perfuração do poço, o processo de cimentação visa alcançar os seguintes propósitos:

- Prevenir migrações indesejadas de fluidos de uma formação para outra;
- Prevenir a contaminação de valiosas zonas de petróleo;
- Proteger o revestimento de pressões externas que podem desmoroná-lo;
- Proteger o tubo de aço de possíveis danos causados por águas e gases corrosivos.

### 2.2.1. Cimentação primária

Denomina-se cimentação primária a cimentação principal da coluna de revestimento. Seu objetivo básico é colocar a pasta de cimento não contaminada (pasta de cimento sem contato com o fluido de perfuração) em uma posição pré-determinada do espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter fixação e vedação eficiente e permanente deste anular. Estas operações são previstas no programa de perfuração e executadas em todas as fases do poço (THOMAS, 2001).

A cimentação primária (Figura 4) é de grande importância para a construção de qualquer poço de petróleo, pois uma cimentação mal elaborada reduz o ciclo de vida do poço e implica em custos adicionais em sua construção. Este tipo de cimentação é aquela realizada após a descida de cada coluna de revestimento, e sua qualidade é avaliada, geralmente, por meio de perfis acústicos corridos por dentro do revestimento (PELIPENKO and FRIGAARD, 2004; THOMAS, 2001).

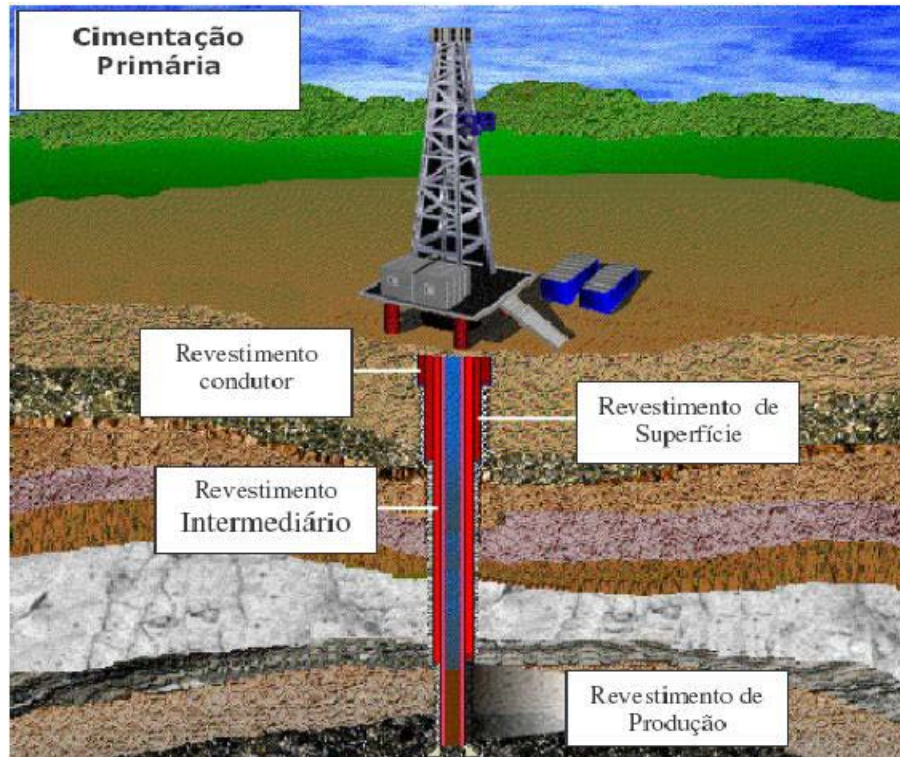


Figura 4. Cimentação Primária (COSTA, 2004).

O revestimento condutor é o primeiro revestimento do poço com a finalidade de sustentar sedimentos superficiais não consolidados. O revestimento de superfície visa proteger os horizontes superficiais, prevenir o desmoronamento das formações não consolidadas, e serve ainda como base de apoio para os equipamentos de segurança de cabeça de poço. O revestimento intermediário tem a finalidade de isolar e proteger zonas de altas ou baixas pressões, zonas de perda de circulação, formações desmoronáveis, formações portadoras de fluidos corrosivos ou contaminantes de lama. Por fim, o revestimento de produção como o próprio nome indica é descido com a finalidade de permitir a produção do poço suportando suas paredes e possibilitando o isolamento entre os vários intervalos produtores (THOMAS, 2001).

A função operacional da cimentação primária é de produzir um selo hidráulico impermeável cimentoso no anular. Mas esta operação enfrenta problemas tais como: densidade incorreta, gelificação prematura, aderência deficiente na interface, fluxo de gás ascendente, entrada de gás na coluna de pasta, contração volumétrica, entre outros (SANTOS JÚNIOR, 2006; PELIPENKO and FRIGAARD, 2004). Observa-se um caso típico de falha de cimentação na Figura 5.

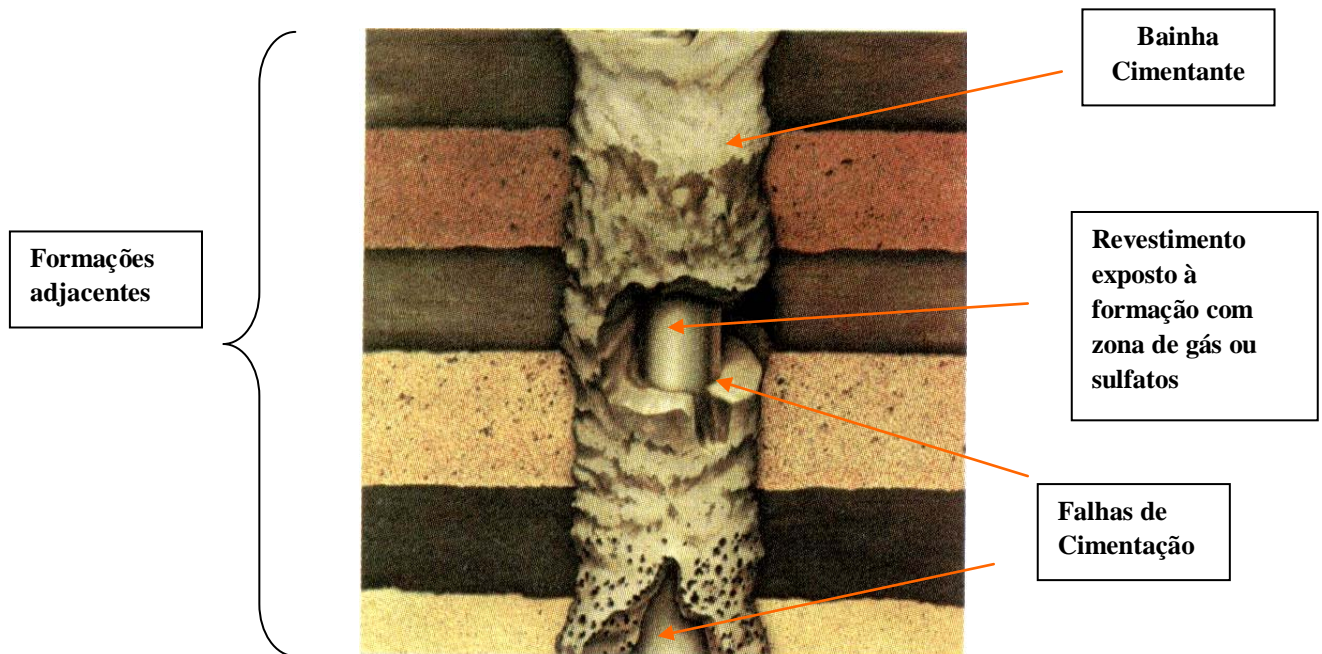


Figura 5. Esquema de poço com falha de cimentação (DOWELL SCHLUMBERGER, 1984).

Para uma cimentação primária satisfatória, é necessário uma boa aderência ao revestimento e à formação rochosa, assim como o preenchimento de todo o espaço anular. Para garantir o sucesso total do processo, são realizados testes laboratoriais nas pastas de cimento antes do seu bombeio no espaço anular.

Embora com toda tecnologia e cuidados com a pasta de cimento venham sendo aplicados em todas as etapas da cimentação, muitas vezes essa operação nem sempre é realizada com sucesso em toda a extensão do poço, e pode ser necessária uma nova operação de cimentação para evitar acidentes (MARINHO, 2004). Esta nova etapa de cimentação de correção é conhecida como cimentação secundária.

### 2.2.2. Cimentação secundária

As operações de cimentação secundária são todas as operações de cimentação 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 de 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 (THOMAS, 2001).

Assim sendo, dá-se o nome de cimentação secundária àquela realizada para abandonar zonas esgotadas e, também, aos procedimentos emergenciais que visam corrigir falhas ocorridas na cimentação primária a fim de permitir a continuidade das operações, assim como garantir o isolamento eliminando a entrada de água e a passagem de gás ou reparar vazamentos na coluna de revestimento (COSTA, 2004).

Abaixo são descritas as principais operações de cimentação secundária:

- **Tampões de cimento**

Tampões de cimento (Figura 6) 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).

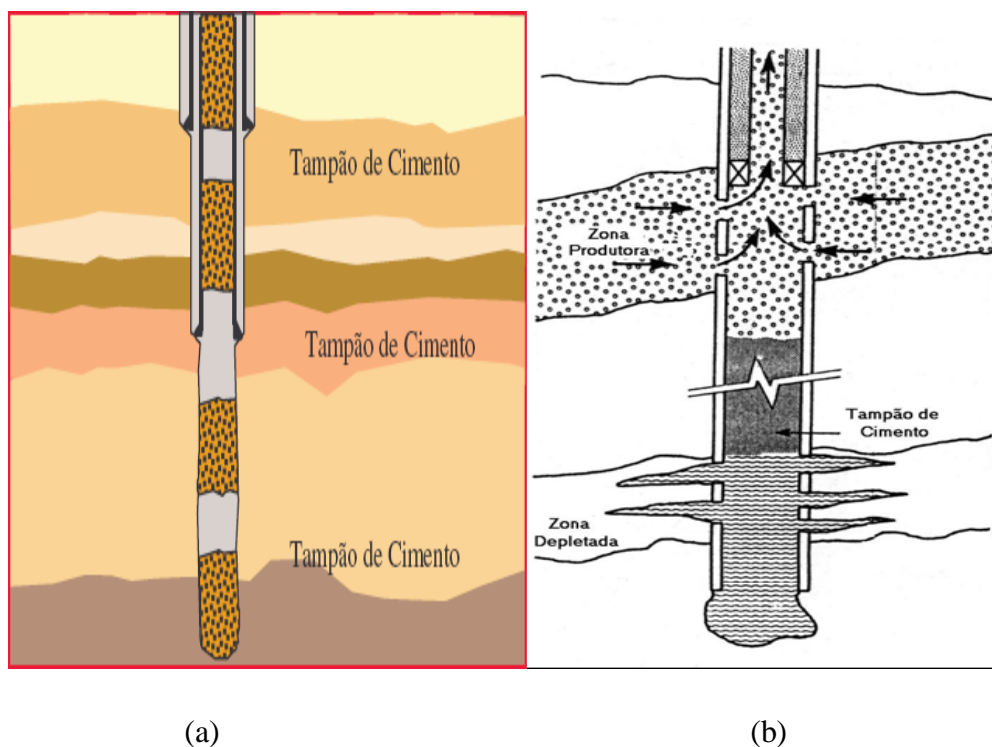


Figura 6. (a) Tampão de abandono; (b) Tampão de cimento (COSTA, 2004).

- **Recimentação**

É a correção da cimentação primária quando o cimento não alcança a altura desejada no anular. O revestimento é canhoneado em dois pontos e a recimentação só é realizada quando se consegue circulação pelo anular, através destes canhoneados. Para possibilitar a circulação com retorno, a pasta é bombeada através da coluna de perfuração, dotada de um obturador (packer) para permitir a pressurização necessária para a movimentação da pasta pelo anular.

- **Compressão de cimento ou *Squeeze***

Consiste na injeção forçada de cimento sob pressão, visando 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.

### 2.2.3. Pastas de cimento

Pasta de cimento, ou simplesmente pasta, é a mistura de cimento, água e aditivos, com a finalidade de se obter propriedades físicas e químicas específicas, destinadas a operação de cimentação, neste caso, relacionada aos poços petrolíferos. São, tradicionalmente, compostas por duas fases reativas, cimento (fase dispersa) e água de mistura (fase contínua); portanto, as propriedades do sistema resultante serão decorrentes da interação química entre elas (CAMPOS *et al.*, 2002).

As pastas para cimentação devem apresentar propriedades químicas e físicas apropriadas que permitam seu deslocamento através de um anular (GANDELMAN *et al.*, 2004). Sendo as pastas um sistema reativo, significa exatamente que seu comportamento tem influência das três variáveis: tempo, pressão e temperatura, que atuam de forma combinada sobre as propriedades dos materiais, sendo que a pasta de cimento depende, também, do processo de cura (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

As pastas de cimento são bombeadas a profundidades abaixo de 6000 m (profundidade característica de poços de petróleo em zonas evaporíticas), onde a mistura pode

estar exposta a temperaturas e pressões altas. Nesses casos, o ideal é que a mistura permaneça fluida dentro das condições de serviço durante o tempo necessário ao seu bombeamento, e então, endureça rapidamente.

A integridade das pastas de cimento a serem utilizadas deve ser garantida por ensaios realizados previamente em laboratórios de cimentação.

### 2.3. O Cimento

O material mais utilizado para cimentação de poços é o cimento Portland. As excepcionais qualidades desse material possibilitaram ao homem moderno promover mudanças expressivas em obras de engenharia, como por exemplo, em cimentação de poços de petróleo (LIMA, 2007). 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. (Nascimento, 2006).

Segundo Mehta e Monteiro (2001) o Cimento Portland é um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos, usualmente com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como um produto de adição. Os clínqueres são nódulos de 20 a 25 mm de diâmetro de um material sinterizado, produzido quando uma mistura de matérias-primas de composição pré-determinada é aquecida a altas temperaturas.

O API (American Petroleum Institute) define cimento como aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer portland com adição, durante a moagem, de pequena quantidade de sulfato de cálcio (gesso) para regular o tempo do início de hidratação dos componentes (tempo inicial de pega).

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. Portanto, os cimentos são essencialmente produzidos a partir de uma mistura de calcário e argila. Na idade média, houve um grande declínio no uso do cimento, o qual só teve continuidade em 1756, quando John Smeanton foi encarregado de reconstruir o farol de Eddystone. Nessa época foi desenvolvida 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).

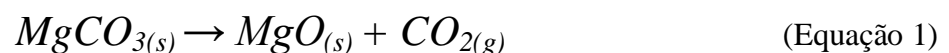
Os cimentos pertencem à classe de materiais denominados aglomerantes hidráulicos e essa denominação compreende àquelas substâncias que endurecem uma vez misturadas com água e resistem a esta com o passar do tempo (KIHARA, 1983).

### 2.3.1. Fabricação e Composição Química

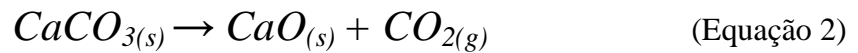
O processo de fabricação do cimento consiste em retirar o calcário da jazida, levá-lo ao britador para diminuir seu tamanho e misturá-los a argila. Em seguida, a mistura é levada a um moinho de bolas para gerar um pó bem fino (farinha de cru). Esse pó é bombeado até os silos onde é feito o balanceamento das proporções adequadas à produção do cimento por meio de peneiras. Após o processo de balanceamento, o pó é colocado em um forno rotativo até uma temperatura de cerca de 1450°C, fornecendo uma energia necessária às reações químicas de formação do clínquer de cimento. Ao sair do forno, o clínquer é resfriado para manter as características físico-químicas do produto final e, em seguida, o mesmo é moído juntamente com o sulfato de cálcio. O resultado desta última moagem é o cimento pronto para ser comercializado (SANTOS JÚNIOR, 2006; NELSON, 1990).

Essas reações químicas ocorrem no interior no forno rotativo, a partir da mistura do calcário, constituído basicamente por carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), além de magnésio, silício, alumínio ou ferro, e da argila, constituída por silicatos contendo alumínio e ferro, sob altas temperaturas.

Primeiramente, ocorre a evaporação da água livre em temperaturas abaixo de 100°C. Posteriormente, a partir de 340°C, tem-se início a decomposição do carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>), cujo óxido de magnésio, gerado desta reação, não se combina com os demais óxidos. A reação de decomposição do MgCO<sub>3</sub> ocorre na forma da Equação 1 (SANTOS JÚNIOR, 2006):



A decomposição do carbonato de cálcio só acontece acima de 805°C e atinge o seu ponto crítico em 895°C, consumindo energia de forma significativa para a realização desta decomposição, a qual acontece conforme a Equação 2 (SANTOS JÚNIOR, 2006):



A mistura estequiométrica dos quatro principais componentes (Tabela 2), designados na química do cimento pelas letras C, S, A e F, respectivamente, reagem entre si, dando origem aos compostos fundamentais mais complexos que determinam as propriedades do cimento: silicato tricálcico ( $3CaO \cdot SiO_2 = C_3S$ ), silicato dicálcico ( $2CaO \cdot SiO_2 = C_2S$ ), aluminato tricálcico ( $3CaO \cdot Al_2O_3 = C_3A$ ) e ferroaluminato tetracálcico ( $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 = C_4AF$ ).

Tabela 2. Composição química do cimento Portland.

<b>Os principais componentes químicos do cimento Portland</b>	
Cal (CaO)	60 % a 67 %
Sílica (SiO <sub>2</sub> )	17 % a 25 %
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3 % a 8 %
Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,5 % a 6 %

Porém, os constituintes do clínquer não aparecem puros, sua rede cristalina contém outros elementos como álcalis (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O), magnésio, fósforo, titânio, dentre outros (SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1986). Durante a etapa de moagem é adicionado o sulfato de cálcio, na forma de gesso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), semi-hidratado (CaSO<sub>4</sub>.1/2H<sub>2</sub>O), ou anidrido (CaSO<sub>4</sub>), para controle da hidratação inicial do cimento (GOMES, 2005).

Os compostos do clínquer (THOMAS, 2001; TAYLOR, 1998; NELSON, 1990), são descritos a seguir:

a) Silicato dicálcico ( $C_2S$ )

A primeira reação de formação do clínquer (clinkerização) ocorre em  $550^\circ\text{C}$ , com a perda de água da argila e com o surgimento das fases silicatos. Assim, o silicato dicálcico ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ) tem sua formação demonstrado através da Equação 3 (GOTHENBURG, 1997).



A morfologia do silicato dicálcico ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ,  $C_2S$  ou belita), observada ao microscópio óptico, aparece mais frequentemente, sob a forma arredondada; podendo ainda, aparecer sob forma de reentrâncias e saliências que se assemelham a dedos, que nesse caso é chamado de  $C_2S$  digitado. A belita reage lentamente com a água e desprende menor calor de hidratação do que o  $C_3S$ , apresentando inicialmente baixa resistência mecânica, porém contribui decisivamente, a longo prazo, para o aumento da resistência mecânica final do cimento.

O  $C_2S$  com dopantes a base de óxidos, provenientes da matéria-prima, apresenta-se de três formas diferentes: ortorrômbico, trigonal e cúbico. Isso normalmente acontece quando o  $\alpha\text{-}C_2S$ , que se formou à temperatura de  $1450^\circ\text{C}$  é resfriado até  $670^\circ\text{C}$ , transformando-se em  $\beta\text{-}C_2S$  e em  $\gamma\text{-}C_2S$  (produto final), cujas estruturas estão representadas nas Figuras 7 e 8.

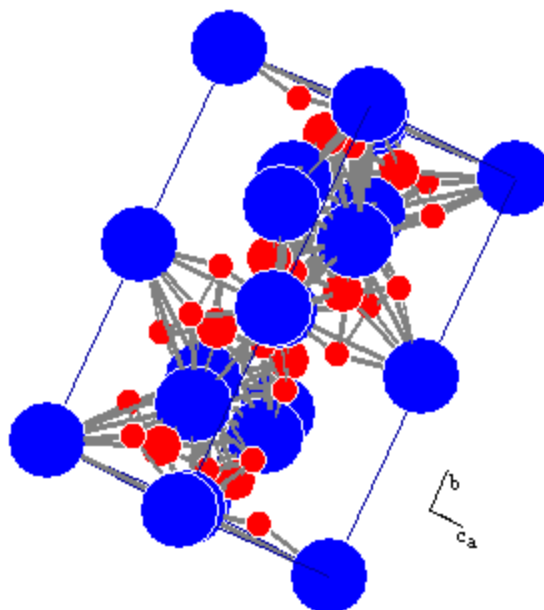


Figura 7. Estrutura cristalina do  $C_2S$  (ortorrômbica) (MUMME, 1995).

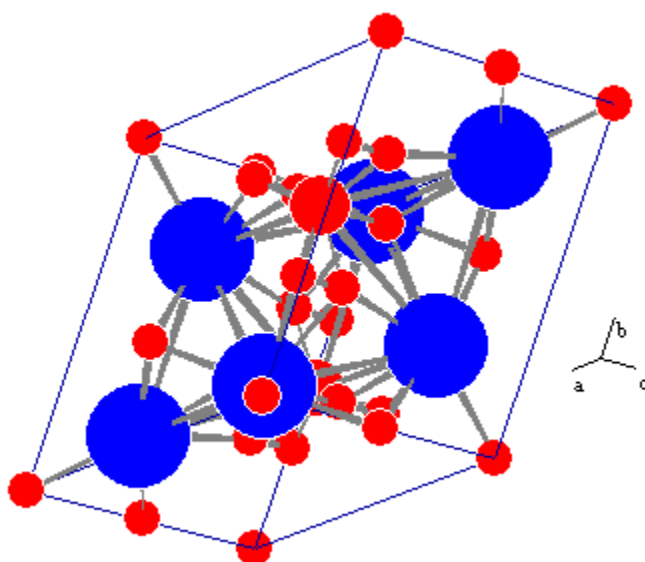


Figura 8. Estrutura cristalina do  $C_2S$  (hexagonal) (PEREZ, 1984).

b) Silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S)

Já o silicato tricálcico, só inicia sua formação entre 1250°C e 1450°C, dando origem à seguinte reação (Equação 4):



O C<sub>3</sub>S é o principal componente da maioria dos clínqueres de cimento Portland, também conhecido como alita, e pode formar compostos sólidos com Al, Fe, Mg, Na, K, Cr, Ti e Mn, tendo esses ou alguns desses elementos na forma de óxido, em até 3% de sua composição. Todavia, durante o resfriamento do clínquer o C<sub>3</sub>S pode se decompor em C<sub>2</sub>S e cal livre, tornando o clínquer defeituoso e, em consequência, gerando cimento com desempenho inferior. A alita é a principal responsável pelas propriedades hidráulicas e mecânicas do cimento, pois reage rapidamente com a água provocando uma imediata liberação de calor e elevada resistência inicial (1 a 28 dias). Sua hidratação começa em poucas horas e desprende quantidade de calor inferior ao C<sub>3</sub>A. Cimentos de alta resistência inicial geralmente têm maior percentual deste componente, de modo que o tempo decorrido entre o início e o fim da pega é de poucas horas.

c) Aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A)

Em conjunto com a formação dos silicatos, ocorre o surgimento da fase intersticial do cimento, o ferro-aluminato tetracálcico (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>) e o aluminato tricálcico (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), cujas abreviaturas são, respectivamente, C<sub>4</sub>AF e C<sub>3</sub>A. A reação de formação do aluminato tricálcico ocorre por volta de 1300°C e pode ser expresso pela reação da Equação 5 (SANTOS JÚNIOR, 2006):



O Aluminato tricálcico (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>A ou celita) apresenta-se, em geral, como um cimento vítreo junto com o C<sub>4</sub>AF no clínquer. Este cimento é denominado fase intersticial



do clínquer. Quando se apresenta cristalizado, devido a um resfriamento lento do clínquer, ao sair do forno, tem formato cúbico. Esse  $C_3A$  forma soluções sólidas com  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  e álcalis. Aliás, a presença de álcalis ( $Na_2O$ ) faz com que o  $C_3A$  se cristalize sob a forma acicular.

O  $C_3A$  é o principal responsável pela pega do cimento, pois reage rapidamente com a água e se cristaliza em poucos minutos, conferindo ao cimento, juntamente com o  $C_3S$ , a resistência inicial às solicitações mecânicas. A taxa de resfriamento do clínquer também determina, em parte, a quantidade de  $C_3A$  disponível para a hidratação. Quanto mais rápido o clínquer for resfriado, menos  $C_3A$  estará disponível e mais longa será a cura.

O  $C_3A$  é o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação, (quantidade de calor desenvolvida durante as reações de pega e endurecimento da pasta) e é responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas no início da pega, e o tempo de endurecimento da pasta. Todavia, essa dependência resulta em propriedades indesejáveis ao cimento, como baixa resistência aos sulfatos e variação volumétrica, com o conseqüente aumento do calor de hidratação. Um cimento de alta resistência aos sulfatos deve ter menos de 3% de  $C_3A$ , para evitar a pega prematura nas condições de poço. (MEHTA e MONTEIRO, 2001)

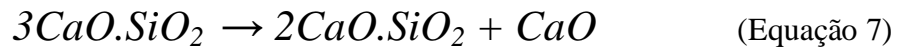
d) Ferro-aluminato tetracálcico ( $C_4AF$ )

O Ferro-aluminato tetracálcico ( $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ ,  $C_4AF$ , ferrita ou brownmillerite) constitui, juntamente com  $C_3A$ , a fase intersticial do clínquer. A reação de formação do ferro-aluminato tetracálcico ocorre por volta de  $1300^\circ C$  e pode ser expresso na seguinte forma (SANTOS JÚNIOR, 2006):



Esta fase não é um composto definido, mas sim uma solução sólida, variando de  $C_2F$  a  $C_8A_3F$ . O  $C_4AF$  é o componente que dá coloração cinzenta ao cimento, devido à presença de ferro. Libera baixo calor de hidratação e reage menos rapidamente que o  $C_3A$ . Tem pequena participação na resistência aos esforços mecânicos do cimento e controla a resistência à corrosão química do cimento.

As reações de clinkerização só se completam no resfriamento, onde pode ocorrer o retorno do óxido de cálcio (CaO – cal livre) (HALL e SCRIVENER, 1997; NELSON, 1990), conforme reação abaixo (Equação 7):



Além dos compostos principais citados acima, existem compostos secundários, como MgO, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O; estes não representam mais do que uma pequena porcentagem de massa de cimento, mas os álcalis (Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O) podem acelerar a pega do cimento, estão na forma livre e como dopante nos C<sub>2</sub>S e C<sub>3</sub>S do cimento. Também, percebe-se que estes óxidos secundários influenciam na taxa de crescimento da resistência à compressão do cimento (SANTOS JÚNIOR, 2006).

Na Tabela 3, apresenta-se um resumo da composição, constituição, fórmula, símbolo e percentagem em massa dos compostos do cimento Portland.

Tabela 3. Compostos principais do cimento Portland.

<b>Composto</b>	<b>Constituição</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Símbolo</b>	<b>% em massa</b>
Silicato tricálcico	3CaO. SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S	50 – 70
Silicato dicálcico	2CaO. SiO <sub>2</sub>	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S	15 – 30
Aluminato tricálcico	3CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> A	5 – 10
Ferro-aluminato tetracálcico	4CaO. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>4</sub> (Al/Fe) <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> AF	5 – 15

### 2.3.2. Tipos de cimentos

Existem diversos tipos de cimento Portland que atendem aos diversos usos, tais como durabilidade e resistência. Na Tabela 4 é apresentada a classificação dos cimentos Portland de acordo com normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

Tabela 4. Classificação do cimento Portland.

<b>Tipo de cimento</b>	<b>Norma (NBR)</b>	<b>Descrição</b>
CP I	5732	Cimento Portland Comum
CP II	11578	Cimento Portland Composto
CP III	5735	Cimento Portland Alto forno
CP IV	5736	Cimento Portland Pozolânico
CP V	5735	Cimento Portland Alta resistência inicial

A norma do API (American Petroleum Institute) reconheceu que os métodos para testar cimentos para construção civil não eram adequados para aplicações em cimentação de poços de petróleo. Desde então, o produtor que desejar produzir estes cimentos deve seguir as especificações da API SPEC 10A. Entretanto, muitas classes API são análogas ou muito similares aos vários tipos de cimentos da construção civil. Isto está relacionado ao fato do consumo de cimento Portland para poços de petróleo representar apenas 1% da produção mundial de cimento. Logo, os cimentos API são derivados do mesmo clínquer dos cimentos comuns da construção civil, com redução da granulometria e uso de aditivos (HIBBELER *et al.*, 2000).

Para a indústria do petróleo, a norma API classificou os cimentos Portland em classes, designadas pelas letras de A a J (Tabelas 5, 6 e 7), em função da composição química

do clínquer, que deve estar adequada às condições de uso, pela distribuição relativa das fases e também adequada a profundidade e a temperatura dos poços (NELSON, 1990; THOMAS, 2001).

Tabela 5. Classificação e características do cimento API/ASTM.

Classe API	Profundidade de uso	Características
A	Superfície a 1830 m	Similar ao ASTM tipo I.
B	Superfície a 1830 m	Alta resistência ao sulfato, Baixa teor de C <sub>3</sub> A. Similar ao ASTM tipo II.
C	Superfície a 1830 m	Alto teor de C <sub>3</sub> A 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.
G	Superfície a 2440 m	Cimento básico para cimentação de poço. Admite uso de aditivos para ajuste de propriedade. Média e alta resistência ao sulfato.
H	Superfície a 2440 m	Cimento básico para cimentação de poços. 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.

Tabela 6. Composição química dos cimentos API.

CLASSES	A	B	C	D, E e F	G	H
Óxido de magnésio (MgO), máximo %	6,0		6,0			
Sulfato (SO <sub>3</sub> ), máximo %	3,5		4,5			
Perda de ignição, máximo %	3,0		3,0			
Resíduos insolúveis, máximo %	0,75		0,75			
Aluminato tricálcico (3Ca.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), máximo %			15			
Óxido de magnésio (MgO), máximo %						
Sulfato (SO <sub>3</sub> ), máximo %		6,0	6,0	6,0	6,0	6,0
Perda de ignição, máximo %		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Resíduos insolúveis, máximo %		3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Silicato tricálcico (3CaO.SiO <sub>2</sub> ), máximo %		0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Silicato tricálcico (3CaO.SiO <sub>2</sub> ), mínimo %					58	58
Aluminato tricálcico (3Ca.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), máximo %					48	48
%						
Alcalinidade total expresso como óxido de sódio		8	8	8	8	8
Equivalente (Na <sub>2</sub> O), máximo %					0,75	0,75

Tabela 7. Propriedades físicas dos vários tipos de cimento API.

CLASSES	A e B	C	D, E e F	G e H
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,14	3,14	3,16	3,15
Área Superficial (cm <sup>2</sup> /g)	2900-3800	4300-5000	2300-3100	G:3000-3800; H:2300-2700
Massa (lb/sc)	94	94	94	94
Volume absoluto (gal/sc)	3,59	3,59	3,57	3,58
Água de mistura (1/sc)	19,6	23,9	16,3	G:18,8; H:16,3
Rendimento (1/sc)	33	37	30	G:33; H:30

Lima (2004) cita que o cimento CPP Classe G é o mais utilizado na indústria de petróleo. No entanto, dado seu alto custo de fabricação e transporte, cimentos alternativos são a solução para uso na indústria petrolífera (HIBBELER *et al.*, 2000).

Baseado nisso, a Petrobrás incentivou o desenvolvimento do cimento Portland especial, manufaturado com clínquer de excelente qualidade e gesso, com a finalidade de obter cimentos com propriedades equivalentes a alguns cimentos Portland para a cimentação de poços de petróleo.

Neste trabalho, o cimento utilizado na formulação das pastas foi o Cimento Portland Classe Especial (NBR 9831), fabricado, sob condições especiais, pela CIMESA, empresa do grupo VOTORANTIM, com a finalidade de atender as necessidades exigidas para uso em cimentação de poços de petróleo.

A utilização do cimento Portland classe especial é a mesma do cimento Portland classe G. Sendo que a classe especial apresenta diferenças no que diz respeito às pastas puras, isto é, o primeiro possui 2% a mais de teor de água em peso de cimento, granulometria entre 17,5 e 20,5% em relação à 325 mesh, perda ao fogo de no máximo de 2%, teor de C<sub>3</sub>S de 55 a 65% e um máximo de 1% de conteúdo alcalino total (PETROBRAS, 2002).

## 2.4. Hidratação e endurecimento do cimento

O termo hidratação, por definição, indica a reação química de uma dada espécie química com água convertendo-se em hidrato, pela introdução de água em sua molécula. No âmbito restrito da química do cimento este termo refere-se ao conjunto de mudanças que ocorrem quando o cimento anidro ou uma de suas fases constituintes é misturado com água. O fenômeno é complexo envolvendo reações químicas que superam a simples conversão de espécies anidras em hidratos correspondentes (TAYLOR, 1998).

Assim, o desenvolvimento de resistência mecânica de uma pasta de cimento ou seus compósitos decorre da hidratação do cimento, especificamente dos silicatos tricálcico ( $C_3S$ ) e bicálcico ( $C_2S$ ), que constituem tipicamente cerca de 75% da composição do cimento Portland, sem adições minerais. Esta reação resulta na formação de hidróxido de cálcio ou portlandita,  $Ca(OH)_2$ , constituindo, em geral, 20 a 25% do volume de sólidos da pasta de cimento hidratado e que cristaliza no meio após saturação da água de mistura e início da formação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), que liberam calor.

O C-S-H, consolida-se como um sólido poroso, essencialmente amorfo ou pouco cristalino, com características de um gel rígido. Em geral, possui estrutura lamelar em forma acicular, mas pode não apresentar esta morfologia específica devido à redução do espaço suficiente para a sua precipitação, quando há redução da relação a/c. Na sua completa hidratação, a composição aproximada corresponde ao  $C_3S_2H_3$ , adotada em cálculos estequiométricos.

Associando-se dados de difratometria de raios X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) pôde-se determinar que cerca de 70% de  $C_3S$  presente no cimento reagiu até os 28 dias e, praticamente, 100% em um ano, e que os produtos de reação são etringita, portlandita (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (TAYLOR, 1998).

A reatividade das fases do clínquer é também afetada pela presença de elementos substituintes. Por exemplo, a alita ( $C_3S$ ) e a belita ( $C_2S$ ) com elementos substituintes sódio e potássio, como encontrados no clínquer, hidratam-se mais rapidamente que o  $C_3S$  e o  $C_2S$  puros. A hidratação do  $C_3A$  e do  $C_4AF$  também é afetada pelos mesmos fatores. A taxa de hidratação durante os primeiros dias obedece à seguinte ordem, aproximada:  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$  (JAWED *et al.*, 1983).

### 2.4.1. Mecanismo de hidratação

É importante entender que, ao adicionar água ao cimento, muda-se não só a consistência, mas também ocorrem as hidratações dos compostos presentes. Todas essas reações químicas que ocorrem após a adição de água ao cimento são as mesmas, independentes da classificação do cimento Portland, variando apenas a velocidade com que elas ocorrem. Essa velocidade vai depender da quantidade de cada fase presente e do tamanho das partículas de cimento (HIBBELER *et al.*, 2000).

A evolução da reação de hidratação depende dos seguintes:

- taxa de dissolução das fases envolvidas;
- taxa de nucleação e de crescimento dos cristais de hidratos formados;
- taxa de difusão da água e de íons dissolvidos dos materiais hidratados que são continuamente formados.

Imediatamente após o contato do cimento com água, inicia-se uma troca de espécies iônicas entre os sólidos e a fase líquida. A elevada solubilidade de alguns componentes do clínquer dá origem a um rápido aumento na concentração de aluminatos, sulfatos e álcalis (sódio, potássio e cálcio) na fase líquida. As maiores contribuições para a composição da fase aquosa em contato com o cimento (JAWED *et al.*, 1983), são:

- Silicatos de cálcio ( $C_3S$  e  $C_2S$ ):  $Ca^{2+}$  e  $OH^-$
- Aluminatos de cálcio ( $C_3A$ ) e ferritas (como  $C_4AF$ ):  $Ca^{2+}$  e  $Al(OH)_4^-$
- Sulfato de cálcio ( $CaSO_4$ ):  $Ca^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$
- Sulfatos alcalinos ( $Na_2SO_4$  e  $K_2SO_4$ ):  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $SO_4^{2-}$

Com a dissolução das fases anidras do clínquer ocorre a formação de compostos com solubilidade menor, o que leva à precipitação de hidratos, que constituem a pasta endurecida (JAWED *et al.*, 1983).

O mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido em cinco etapas: estágio inicial (I), período de indução (II), período de aceleração (III), período de desaceleração (IV), estágio final (V) ou período de reação lenta. A termodinâmica das reações



químicas permite visualizar esse perfil a partir da determinação do calor de hidratação de uma pasta de cimento Portland. A Figura 9 associa a taxa de liberação de calor de hidratação de uma pasta de cimento Portland à variação da concentração de íons cálcio em solução, com o tempo de hidratação.

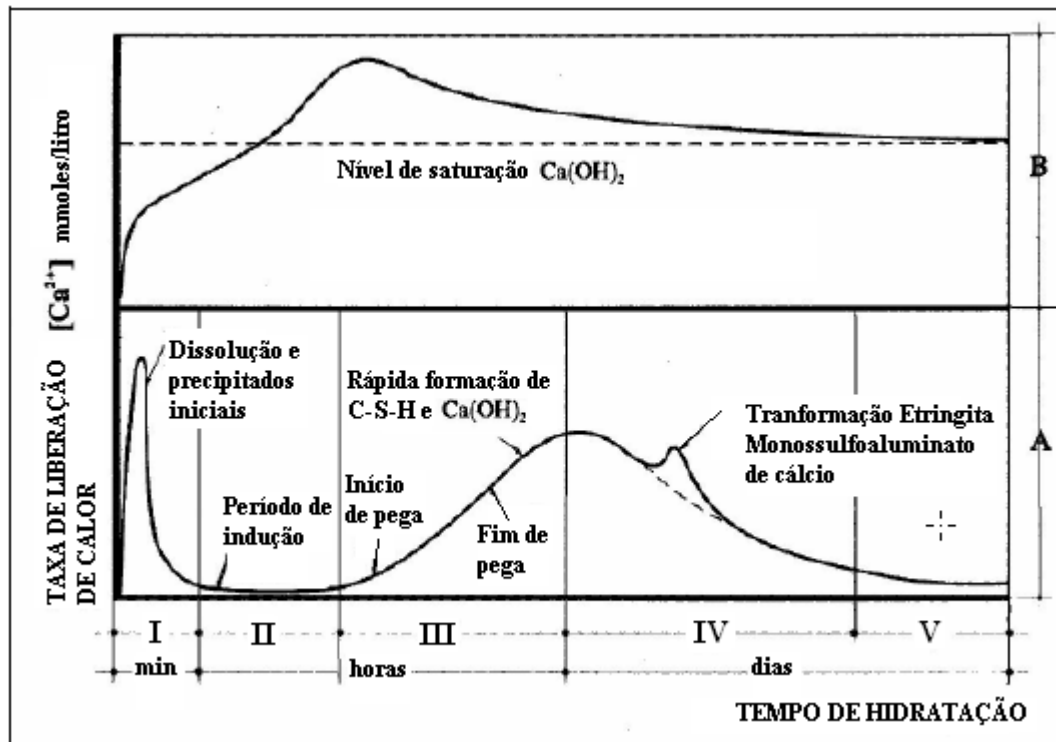


Figura 9. Representação esquemática da liberação de calor (A) e a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução (B) durante a hidratação do cimento Portland. Indicações das etapas de reação: (I) Estágio inicial; (II) Período de indução; (III) Período de aceleração; (IV) Período de desaceleração; e (V) Estágio final (JAWED *et al.*, 1983; ZAMPIERI, 1989).

*Estágio inicial ou de pré-indução (I):* o pico inicial é atribuído a uma combinação exotérmica de molhagem das partículas e de reações iniciais de dissolução de sulfatos alcalinos e liberação de íons  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , dissolução do sulfato de cálcio até a saturação, à liberação de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . A hidratação do sulfato de cálcio semi-hidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) para dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) também contribui para a ocorrência do primeiro pico de liberação de calor.

Neste estágio inicia-se a dissolução das fases anidras  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$  dando origem a uma camada de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que reveste a superfície

dos grãos anidros do clínquer. Os íons liberados com a dissolução do  $C_3A$  e do  $C_4AF$  reagem com os íons  $Ca^{+2}$  e  $SO_4^{-2}$  dando origem a um gel amorfo, rico em aluminato, sobre a superfície dos grãos do clínquer e de bastões ou pequenas e espessas agulhas de etringita (Figura 10).

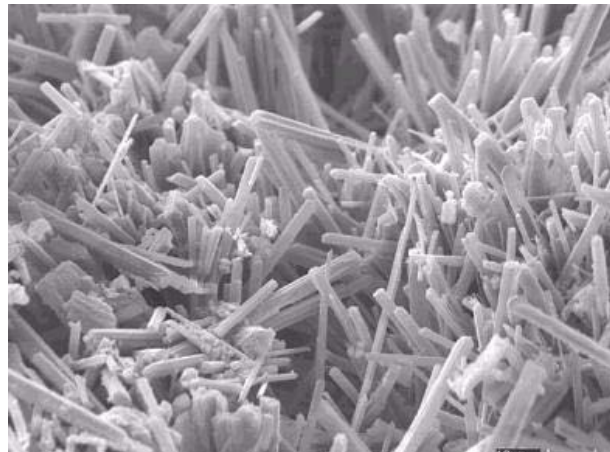


Figura 10. Micrografia Eletrônica de Varredura da Etringita (LIMA, 2004).

*Período de indução (II):* uma camada de gel se deposita sobre os grãos anidros de cimento que forma uma espécie de barreira entre as fases anidras e a solução aquosa. Este gel amorfo e coloidal é originado a partir da precipitação inicial da etringita, e em menor escala, de C-S-H, sendo rico em sílica e alumínio e com presença dos íons cálcio e sulfato (KADRI and DUVAL, 2002). Ocorre aumento nas concentrações dos íons  $Ca^{+2}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $OH^-$  em solução. A concentração de íons cálcio na fase aquosa atinge o seu patamar de saturação e inicia-se o declínio (HEWLETT, 2006). Este período, que também é denominado de dormência, tem duração aproximada entre 30 minutos e 3 horas, finalizando quando a camada de gel depositada sobre os grãos de clínquer é destruída ou se torna mais permeável à difusão iônica.

Este período é caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor. Continuam a crescer as concentrações de íons  $Ca^{+2}$  e  $OH^-$ , mas de forma não linear. Verifica-se um elevado grau de supersaturação quanto ao  $Ca(OH)_2$  até atingir o patamar, quando se inicia a precipitação. O tempo necessário para atingir a supersaturação depende fortemente da relação  $a/c$  e do tamanho do cristal de  $C_3S$  (JAWED *et al.*, 1983).

*Período de aceleração (III):* predomina o mecanismo de dissolução-precipitação, com conseqüente supersaturação iônica da fase aquosa e rápida formação de C-S-H. Os principais produtos formados são C-S-H e CH [Ca(OH)<sub>2</sub>]. Correspondem à reação do estágio III, que resulta em um declínio gradual da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> na solução. Este período finaliza com o aparecimento do segundo pico na curva (Figura 9) e sinaliza o início da desaceleração na geração de calor do sistema.

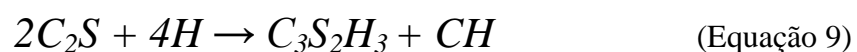
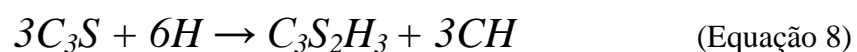
O fenômeno da pega se dá no decorrer do período de aceleração, em que os silicatos, sobretudo a alita (C<sub>3</sub>S), passam a se hidratar rapidamente até atingir a taxa máxima de hidratação ao final desse período, que corresponde ao máximo de calor liberado. Ocorre também precipitação da etringita. A taxa de hidratação neste período é controlada pela formação do C-S-H. Durante o período de aceleração, a taxa e a extensão da hidratação são dependentes da área específica do clínquer (MOSTAFÁ and BROWN, 2005).

*Período de desaceleração (IV):* tem início com diminuição gradual da taxa da evolução do calor, dado à redução gradual na concentração de íons em solução, em decorrência da precipitação de hidratos que recobrem as partículas do cimento e dificultam a solubilização das fases anidras (KADRI and DUVAL, 2002). Após o período aproximado de 24 horas tem-se continuidade das reações lentas que dão origem também a C-S-H e CH. O mecanismo de reação passa a ser controlado por difusão iônica ou por reação topoquímica.

*Estágio final (V):* um novo ombro seqüencial que pode ocorrer, porém menos distinto que o anterior, tem sido associado à hidratação da fase ferrita ou a conversão da fase AFt para AFm (EMOTO, 2007). A formação de placas hexagonais delgadas de monossulfoaluminato de cálcio (fase AFm), a partir de reação do trissulfoaluminato de cálcio (fase AFt) com C<sub>3</sub>A e o C<sub>4</sub>AF, ocorre por indisponibilidade de sulfato de cálcio no sistema (TAYLOR, 1998).

Com o crescimento dos produtos de hidratação são preenchidos gradativamente os espaços, ocupados inicialmente pelo excesso de água de mistura, com densificação da pasta e as reações de hidratação prosseguem por mecanismo topoquímico (TAYLOR, 1998).

As reações químicas de hidratação das principais fases podem ser representadas de acordo com a nomenclatura da indústria de cimentos:



Mehta e Monteiro (2001) descreve que a estequiometria das reações do  $C_3S$  produz cerca de 61% de C-S-H e 39% de CH e a estequiometria da reação de hidratação do  $C_2S$  produz cerca de 82% de C-S-H e 18% de CH.

O processo de hidratação do  $C_3S$  (Alita) e  $C_2S$  (Belita) é exotérmico e acontece simultaneamente, porém a do  $C_3S$  é bem mais rápida do que a do  $C_2S$  e libera mais hidróxido de cálcio. Além disso, a rede cristalina formada durante a hidratação destes compostos é que garante a resistência da pasta de cimento Portland (NELSON, 1990). O grande responsável pela resistência mecânica do cimento é o C-S-H, que possui estrutura praticamente amorfa e morfologia da fase C-S-H aglomerada (Figura 11). Já a Portlandita (CH), formada pela dissolução dos silicatos de cálcio do cimento possui morfologia bem definida, de forma cristalina e prismática, com tendência à forma hexagonal, como mostra a Figura 12. Este composto contribui pouco para a resistência mecânica da pasta de cimento, mas possui grande influência no seu tempo de pega (GOMES, 2005).

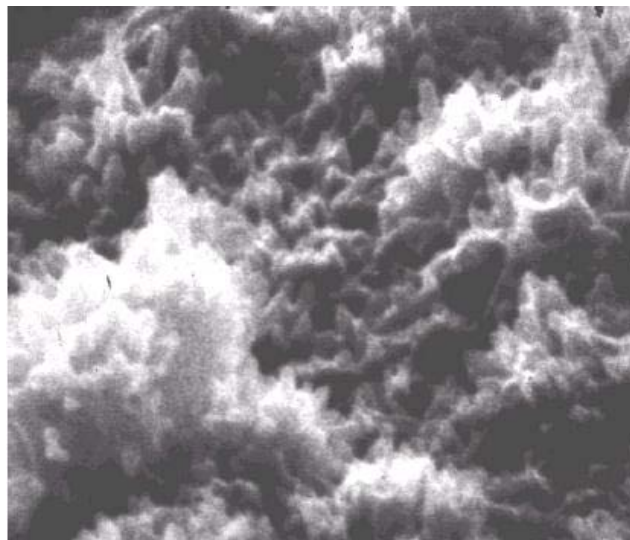


Figura 11. Micrografia Eletrônica de Varredura mostrando a morfologia da fase C-S-H (LIMA, 2004).



Figura 12. Micrografia Eletrônica de Varredura mostrando a morfologia da fase Portlandita (LIMA, 2004).

É também importante ressaltar que a hidratação do cimento Portland, no processo de cimentação, seja cimentação primária ou secundária, poderá ocorrer sob influência de elevadas temperaturas e pressões em poços *onshore*, enquanto que em poços *offshore* um dos fatores que mais influencia é a pressão, principalmente em poços na região evaporítica.

#### 2.4.2. Tempo de pega do cimento

O tempo de pega é um fator importante nas pastas de cimento para poços de petróleo e são escolhidos de acordo com a temperatura do poço (BENSTED, 1993). Um cimento, sendo hidratado, constitui-se de uma massa plástica que, após certo tempo, começa perder essa plasticidade chegando ao que se denomina de início de pega, que evidencia as reações de hidratação já descritas anteriormente. O início da pega corresponde a um aumento brusco da consistência da pasta e uma elevação da sua temperatura, em função do aumento da energia de hidratação. O fim da pega ocorre quando a pasta cessa de ser deformável para pequenas cargas e se torna um bloco rígido. Daí em diante, a massa de cimento continua a aumentar a coesão e a resistência entrando na fase de endurecimento (NELSON, 1990).

No processo de pega e endurecimento, a reação com a água produz rapidamente uma capa superficial de produtos de hidratação envolvendo cada partícula (NELSON, 1990). Os produtos de hidratação ocupam um espaço significativo em função do tamanho das partículas bem como em função do líquido que as envolve, uma vez a combinação de ambos produzem partículas com dimensões coloidais, embora alguns cristais de hidróxido de cálcio também estejam presentes em menores proporções. Com o progresso da reação, as camadas dos produtos de hidratação se estendem e começam a se unir de tal maneira que se forma um gel nos espaços intergranulares, correspondendo à fase plástica da pasta (TAYLOR, 1997). À medida que a reação progride, as partículas existentes entre os grãos aumentam e vão se apertando progressivamente, até que o material possa ser considerado como uma massa de partículas em contato mútuo. As partículas cristalinas estão disseminadas através de gel, e também se formam nos poros por recristalização. Progressivamente, o gel se cristaliza e o cimento endurece (MEHTA e MONTEIRO, 2001).

## 2.5. Ensaio Laboratoriais

Os ensaios realizados em Laboratórios de Cimentação englobam determinações de propriedades de pastas de cimento, tais como: densidade, tempo de espessamento, tempo de pega, parâmetros reológicos, perda de filtrado, água livre, estabilidade, resistência compressiva e de bloqueio ao gás. Tais determinações têm por principal propósito subsidiar os projetos de pastas de cimento, tanto para cimentações primárias quanto para compressão de cimento (*squeeze*), como exemplos. (COSTA, 2004)

Esses ensaios laboratoriais são realizados com duas finalidades: a verificação das propriedades básicas e das condições do cimento antes do envio da fábrica para o campo, visando a aprovação das bateladas (cimentos), e como simulação da operação, visando adequação do sistema da pasta pelo ajuste da concentração dos aditivos em função da interpretação dos resultados.

O desempenho de uma pasta de cimento depende, basicamente, das características do cimento, temperatura, pressão a que a mesma é submetida, concentração e tipo dos aditivos, ordem de mistura, energia de mistura e razão água/cimento.

Para padronizar os procedimentos de testes, uma série de normas foi editadas, inicialmente pelo API (American Petroleum Institute) e pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). Posteriormente, a Petrobrás, em conjunto com companhias de serviço atuantes na área de cimentação, elaborou um manual de Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos (PROCELAB), que padronizou procedimentos de testes, viabilizando comparações inter-laboratoriais. (COSTA, 2004).

### 2.5.1. Reologia

Vários estudos citam a importância das propriedades reológicas para a formulação de uma pasta de cimento (SKRIPKIUNAS *et al.*, 2005; BEZERRA *et al.*, 2004; BANFILL, 2003), pois o controle dessas propriedades otimizam a eficiência com que a pasta desloca o fluido do espaço anular sob determinado regime de fluxo e a real pressão exercida sobre as paredes do poço.

O teste consiste basicamente na obtenção das leituras em viscosímetros rotativos, a partir das quais é feito o estudo do regime de fluxo e do modelo reológico a adotar para o deslocamento. Contrariamente ao que acontece durante a perfuração, propriamente dita, onde não se deseja perturbar a parede do poço, criando ali um reboco protetor, durante a cimentação deseja-se obter um efeito cisalhante que permita a remoção deste reboco para melhor aderência do cimento à formação, daí ser desejável o escoamento em fluxo turbulento.

Com isso, a viscosidade da pasta deve ser baixa para facilitar sua penetração nos anulares ou nos canais, oferecer boas condições de bombeabilidade e aderir fortemente à formação, cimento primário e revestimento. A viscosidade é função, principalmente, da razão água/cimento, granulometria e área superficial do cimento e dos aditivos utilizados. Contudo, um teste de reologia nos fornece as propriedades reológicas das pastas de cimento através de um viscosímetro, conforme API SPEC 10B.

Os resultados fornecidos de viscosidade plástica (VP), limite de escoamento (LE), gel inicial (Gi) e gel final (Gf) são importantes para determinação do regime de escoamento e previsão das pressões geradas durante as operações de cimentação.

### 2.5.2. Tempo de espessamento

O teste de consistometria tem a função de determinar o período de tempo para uma pasta de cimento atingir 100 unidades Bearden (Uc) – tempo de espessamento – em condições dinâmicas sob pressões e temperatura pré-estabelecidas. Os resultados deste teste indicam o período de tempo que a pasta permanecerá bombeável durante uma operação de cimentação. A pasta de cimento deve permanecer bombeável por tempo suficiente para permitir sua colocação em condições específicas de cada poço; é necessário, nesse caso, que o processo de gelificação não seja tão rápido, a fim de que não prejudique a operação de cimentação (VUK *et al.*, 2000; NELSON, 1990; KIEFFER and RAE, 1987).

O tempo de 100 Uc representa o tempo estimado em que uma determinada pasta de cimento permanece em estado fluido sob determinadas condições de temperatura e pressão. Adicionalmente, foi definido o tempo de bombeabilidade como o tempo necessário para a pasta de cimento atingir 50 Uc, que representa o valor limite que a pasta pode ser bombeável. Estes valores são de fundamental importância durante a execução de uma operação de cimentação. É também usual anotar a consistência da pasta de cimento no início do teste a 25%, 50% e 75% do tempo de espessamento para avaliar a variação desta propriedade ao longo do tempo. Estes valores permitem a análise do desempenho da pasta de cimento do ponto de vista de consistometria (NELSON, 1990).

Uma pasta de cimento ideal deve apresentar uma consistência inicial entre 10 Uc e 30 Uc, permanecendo abaixo de 40 Uc por 75% do tempo de teste, com crescimento agudo ao final (NELSON, 1990). A tangente do gráfico de consistometria deve ser praticamente vertical quando a curva atingir a consistência 100 Uc.

Para a realização destes testes são adotados *schedules*, que são listagens padronizadas para controle da evolução da pressão e temperatura no consistômetro em função do tempo.



### 2.5.3. Água Livre

Quando partículas de cimento em uma suspensão não estão completamente dispersas, elas interagem através de forças eletrostáticas com a formação de uma estrutura floculada. Se o anular do poço é suficientemente estreito, o peso das partículas é transmitido para as paredes e a pasta então passa a suportar o próprio peso. A habilidade das camadas superiores acomodarem água adicional é limitada; então, uma camada de água pode se formar no topo da pasta, denominada água livre. Esse fenômeno cria canais e altera a pasta ao longo da coluna (NELSON, 1990).

Simplificadamente, o ensaio de água livre visa determinar a quantidade de água que tenderá a migrar através da pasta. Este valor deve ser limitado principalmente para evitar canalizações de gás após a cimentação, em poços direcionais e para evitar diferenciamiento do endurecimento da água acumulada acima da pasta após deixá-la em repouso em um erlenmeyer de 250 mL.

O teor de água livre (%AL) é calculado a partir da Equação 10:

$$\%AL = \frac{V_{AL} \cdot \rho}{V_{pasta}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 10})$$

Onde  $V_{AL}$  é o volume de água livre coletado em mL e  $V_{pasta}$  é o volume de pasta colocado no erlenmeyer que tem valor de 250 mL.

### 2.5.4. Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA)

A resistência a compressão é uma análise que pode ser determinada através de um equipamento ultrassônico que permite analisar o tempo percorrido pela onda sonora emitida, através de um transdutor presente na parte inferior da célula de teste. Com isso é possível analisar a resistência à compressão adquirida pela pasta de cimento à proporção em que os produtos de hidratação vão sendo formados.

---

---

**CAPÍTULO 3**  
**PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

---

---

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais utilizados na realização deste trabalho, abrangendo desde os materiais componentes das pastas de cimento e confecção das misturas, até a realização dos ensaios nas mesmas, tanto no estado fresco como na caracterização depois de endurecidas.

Uma das etapas de maior importância para um correto planejamento de uma operação de cimentação é a escolha do sistema de pasta de cimento a ser utilizado. Esta escolha é realizada com base em testes laboratoriais, segundo técnicas que permitam a simulação das condições reais a que a pasta de cimento estará submetida no poço, e a padrões que permitam diferenciar e comparar os resultados sem dificuldades de interpretação (CAMPOS, 2002).

Na formulação de pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo é importante observar que fatores influenciam em seu desempenho mecânico. Os fatores em estudo nesse trabalho são: a concentração do sal NaCl na pasta, o tempo de cura, pressão e temperatura (no caso de ensaio de resistência ultrassônico e tempo de espessamento), simulando situações reais em poços de petróleo.

Os principais testes laboratoriais que foram realizados nas pastas de cimento para o caso em estudo são: reologia, tempo de espessamento, água livre e resistência compressiva pelo método ultrassônico (UCA). Na caracterização térmica, microestrutural e morfológica das pastas foram utilizadas as técnicas: difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica/termogravimétrica diferencial (TG/DTG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para a realização dos ensaios foram levados em consideração valores de temperatura e pressão de acordo com a profundidade de poços de petróleo localizados em zonas evaporíticas. A profundidade escolhida para o estudo foi de 6000 m, incluindo uma lâmina d'água de 2000 m, com a temperatura de circulação de 50°C, baseada no gradiente geotérmico de 1,30°F/100 pés, típico de poços na Bacia de Campos.

### 3.1. Materiais e métodos

Para as formulações das pastas compostas de cimento, água de mistura e sal, foram utilizados os seguintes materiais:

- 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 na Tabela 8 e Tabela 9 sendo rotineiramente avaliadas pela empresa, tendo-se como referência os padrões do cimento Portland G;
- Água potável, procedente dos poços da UFRN;
- Cloreto de sódio (NaCl) fornecido pela CHEMCO Indústria e comércio LTDA.

Tabela 8. Ensaios físicos e especificação para cimento Portland especial (CIMESA, 2006).

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	–

Tabela 9. Composição química de cimento Portland especial e Especificações para cimento Classe G e Portland especial (CIMESA, 2006).

ENSAIOS QUÍMICOS	VALOR MÉDIO (%)	DESVIO PADRÃO (%)	ESPECIFICAÇÃO		
			CP Especial	CP Classe G	
Análise Química	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	–	–
	SO <sub>3</sub>	2,84	0,13	Máx. 3,0	Máx. 3,0
	MgO	3,52	0,30	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 Potencial Bogue	C <sub>3</sub> S	55,0	4,77	55 a 65	48/58 a 65
	C <sub>3</sub> A	6,9	0,84	Máx. 7,0	Máx. 8/3
	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

Na preparação e execução dos ensaios de laboratório das pastas cimentantes, foram utilizados vários equipamentos, como mostra a Tabela 10, que inclui as especificações e devidos usos.

Tabela 10. Equipamentos utilizados com respectivas especificações e aplicações.

<b>Equipamento</b>	<b>Especificação</b>	<b>Aplicações</b>
Balança analítica com resolução 0,01g	Tecnal Mark 3100	Peso de materiais
Banho termostático	500/3DE da Nova Ética	Cura de corpos de prova
Banho termostatizado	Tecnal, modelo TE-184	Sistema de refrigeração
Consistômetro atmosférico	Chandler, modelo 1200	Homogeneização
Consistômetro pressurizado	Chandler, modelo 8240	Tempo de espessamento
Difratômetro	XDR-600 da Shimadzu	Estrutura cristalina
Microscópio eletrônico de varredura	ESEM LX 30 da Philips	MEV (microestrutura e morfologia)
Misturador	80-60 da Chandler	Mistura dos componentes das formulações
TG/DTG	TG/DTA Simultâneo 50	Estabilidade Térmica das fases
Viscosímetro	Chandler, modelo 3500	Propriedades reológicas
UCA (analisador de cimento ultrassônico)	Chandler, modelo 4262	Resistência à compressão

### 3.2. Cálculo e formulação das pastas de cimento

A etapa de cálculo de um sistema de pastas tem sua importância na definição das suas propriedades e na quantificação dos materiais utilizados para a sua fabricação, tanto no laboratório quanto no campo (CAMPOS, 2002).

A formulação de uma pasta de cimento se inicia com o cálculo do rendimento, fator água-cimento (FAC), fator água de mistura e das concentrações de cada produto utilizado. Para obtenção das diversas propriedades de uma pasta, fixam-se o peso específico da mesma e a concentração do sal (neste caso). A concentração do NaCl é expressa em

percentual, sendo a relação em peso entre o peso do sal e o da água doce. Todos esses cálculos são efetuados de acordo com a norma API RP 10B.

Para efetuar os cálculos é necessário conhecer as massas específicas dos materiais a serem utilizados nas formulações. Na Tabela 11 encontram-se os valores de densidade e de volume específico dos materiais usados nas pastas.

Tabela 11. Valores de densidade e volume específico dos materiais utilizados para a realização dos cálculos.

<b>Material</b>	<b>Massa específica (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Volume Específico (gal/lb)</b>
Cimento Portland Especial	3,15	0,0382
Água	0,9969	0,1202
NaCl	1,06	0,042

Neste trabalho foram empregadas concentrações fixas de NaCl a partir de 5% com uma variação de cinco unidades até uma concentração final de 25%. A densidade foi estimada em 15,6 lb/gal para todas as pastas. A pasta de referência considerada foi a pasta padrão contendo apenas cimento e água. Na Tabela 12 encontram-se as formulações das pastas utilizadas.

Tabela 12. Formulação das pastas cimento-água-NaCl.

Formulações	Composição (g)			FAC(%)
	Cimento	Água	NaCl	
F1- Padrão 0% NaCl	<b>767,58</b>	<b>354,42</b>	---	<b>46,17</b>
F2 - 5% NaCl	<b>750,43</b>	<b>353,47</b>	<b>17,67</b>	<b>47,10</b>
F3 - 10% NaCl	<b>733,91</b>	<b>352,77</b>	<b>35,28</b>	<b>48,07</b>
F4 - 15% NaCl	<b>717,01</b>	<b>351,87</b>	<b>52,78</b>	<b>49,07</b>
F5 - 20% NaCl	<b>700,34</b>	<b>351,04</b>	<b>70,21</b>	<b>50,12</b>
F6 - 25% NaCl	<b>683,91</b>	<b>350,29</b>	<b>87,57</b>	<b>51,22</b>

Para a realização dos ensaios tomou-se como base a norma API, que fixa em 600 cm<sup>3</sup>, a quantidade de pasta, calculada a partir dos seus componentes.

Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados em uma balança digital Tecnal Mark 3100 com resolução de 0,01 g, especificada na Tabela 10.

Um fluxograma da metodologia empregada pode ser observado na Figura 13.





Figura 13. Fluxograma da metodologia empregada na formulação e caracterização das pastas.

### **3.3. Mistura e homogeneização das pastas formuladas**

A ordem de adição dos componentes bem como a energia de mistura são fatores operacionais fundamentais na confecção de uma pasta de cimento, uma vez que afetam de forma significativa o resultado final. Para assegurar a operacionalidade do sistema de pastas, resguardar sua energia de mistura e assegurar sua homogeneidade usou-se um misturador Chandler modelo 80 – 60 para a execução desse experimento.

Para a preparação das pastas, a água foi adicionada ao misturador, posteriormente foi adicionado o sal (NaCl) e por último o cimento, a uma velocidade de 4000 rpm  $\pm$  200 rpm, durante 15 segundos. Após esse período mudou-se a velocidade do misturador para 12000 rpm  $\pm$  500 rpm por 35 segundos. O tempo de adição foi controlado pelo temporizador do misturador (NBR9826, 1993).

Após a mistura dos componentes, realizou-se a homogeneização da pasta em um consistômetro atmosférico Chandler Modelo 1200 por 20 minutos a uma velocidade de 150 rpm  $\pm$  15 rpm, conforme descrito nos procedimentos API e norma brasileira equivalente. Foram homogeneizadas apenas as pastas destinadas aos ensaios de reologia e água livre.

### 3.4. Ensaios Reológicos

A determinação das propriedades reológicas das pastas formuladas foi efetuada de acordo com procedimento padronizado pela API, de forma a gerar resultados reprodutíveis para a indústria de petróleo. As leituras obtidas no viscosímetro rotacional são aplicadas ao modelo de fluido que o represente melhor, geralmente, modelo de potência ou modelo de Bingham. O equipamento utilizado para realizar as medidas reológicas foi um viscosímetro Chandler, modelo 3500.

Depois de homogeneizadas por 20 minutos no consistômetro atmosférico, as pastas foram vertidas em copo térmico e cisalhadas em viscosímetro aplicando-se várias taxas de velocidade, 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 de teste constante. As taxas empregadas foram de 3, 6, 10, 20, 60, 100, 200 e 300 rpm.

Após a leitura de 3 rpm, aumentou-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-a por 1 minuto. Em seguida, o motor foi desligado e após 10 segundos, o mesmo foi novamente ligado acionado a 3 rpm, registrando-se a deflexão máxima observada ( $G_i$ ). Desligou-se mais uma vez o motor por 10 minutos, no fim do qual ligou-se novamente o motor, registrando-se a deflexão máxima observada ( $G_f$ ) (NBR 9830, 1993).

Para caracterizar o comportamento de fluxo da pasta de cimento em qualquer geometria (tubo, anular), deve ser selecionado um modelo que melhor represente os dados.

Para fazer isto, os dados obtidos (velocidades angulares e leituras de torque) foram convertidos a taxas de cisalhamento e tensões de cisalhamento.

Nas equações de comportamento de fluxo considera-se que o fluido seja homogêneo, o deslizamento na parede seja negligenciável, o fluido exiba comportamento independente do tempo e que o regime de fluxo seja laminar.

Ao final, determinaram-se os seguintes parâmetros: Limite de escoamento (LE) e Viscosidade plástica (VP), aplicando-se o modelo matemático de Bingham, o qual relaciona linearmente estes dois parâmetros, de acordo com a Equação 11.

$$t = LE + VPg \quad (\text{Equação 11})$$

A NBR 9831 admite os seguintes valores limites para VP e LE, à temperatura ambiente ( $80^{\circ}\text{F} = 27^{\circ}\text{C}$ ) para viscosidade plástica: 0,055 Pa.s (55 cP) e limites de escoamento de: 14,4 a 33,5 Pa (30 a 70 lbf/100 pés<sup>2</sup>).

#### 3.4.1. Reologia a 4°C

As pastas foram homogeneizadas durante 20 minutos no consistômetro atmosférico conectado a um banho termostático Tecnal modelo TE-184, para gerar um sistema de refrigeração. Após a completa homogeneização, as pastas foram vertidas em copo térmico, também conectado ao banho termostático e cisalhadas em viscosímetro aplicando-se várias taxas de velocidade, de acordo com a norma de ensaios reológicos definidas pela API.

### 3.5. Ensaio de tempo de espessamento

Depois de misturadas e homogeneizadas conforme o item 3.3, as pastas foram adicionadas ao interior da célula do consistômetro pressurizado (Chandler, modelo 8240), sendo pressurizada e aquecida até se atingir uma pressão de 8900 psi e uma temperatura de

122°F (50°C) por um período de 46 minutos, referente à condição do poço em estudo. Estes parâmetros foram mantidos constantes até o final do ensaio, ou seja, até a pasta de cimento atingir uma consistência de 100 Uc (API, 2000; NBR 9829, 1993). Com este ensaio foi possível prever os tempos de bombeabilidade e pega das pastas.

### 3.6. Ensaio de água livre

Após a mistura e homogeneização conforme o item 3.3, a pasta foi transferida para um erlenmayer até que se fosse atingido uma massa 760 g + 5 g (NBR 9831:2006). O erlenmayer foi vedado com papel filme e assentado sobre o apoio de vidro, suportado por espuma de poliuretano em local isento de vibrações.

Depois de 2 horas, o volume de água sobrenadante, desenvolvida no erlenmayer, foi retirado com auxílio de uma pipeta e medido o seu volume em uma proveta.

O resultado foi utilizado para calcular o teor de água (% AL), em percentual, de acordo com a Equação 12.

$$\%AL = \frac{V_{AL} \cdot \rho}{V_{pasta}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 12})$$

### 3.7. Ensaio de Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA)

Para a determinação da resistência compressiva foi utilizado um equipamento analisador de cimento ultrassônico (Chandler, modelo 4262). Após a mistura, as pastas foram vertidas para o interior de uma célula, sendo pressurizada e aquecida de acordo com a pressão e temperatura estática de fundo de poço. Esse equipamento permite analisar o tempo percorrido pela onda sonora emitida, através de um transdutor presente na parte inferior da célula de teste. Com isso é possível analisar a resistência adquirida pela pasta de cimento à proporção em que os produtos de hidratação vão sendo formados.

### 3.8. Análise e caracterização das pastas

#### 3.8.1. Análise térmica (TG/DTG)

Para a análise termogravimétrica/termogravimétrica diferencial (TG/DTG) foram pesadas cerca de 3,5 mg de amostra de cada formulação, como também do NaCl puro. As amostras foram submetidas a uma razão de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  em atmosfera de ar até  $800^{\circ}\text{C}$ . O equipamento utilizado foi um sistema de balança do tipo TG/DTA simultâneo, modelo TGA 50 da Shimadzu. Esta análise foi utilizada para verificar possíveis alterações na hidratação das pastas cimentantes em função da concentração de sal adicionado.

#### 3.8.2. Difração de Raios X (DRX)

As amostras para análise de raios X pelo método do pó foram realizadas em um difratômetro XRD-7000 da Shimadzu, com tubo de cobre ( $\lambda = 1,54\text{Å}$ ). A varredura foi realizada com valores de  $2\theta$  entre  $5^{\circ}$  e  $70^{\circ}$ . Esta técnica foi utilizada para avaliar as fases cristalinas que compõe as pastas de cimento, bem como a possível influência da adição do sal (NaCl) nas fases de hidratação das pastas.

#### 3.8.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo da morfologia por MEV foi realizado em um microscópio modelo Philips em módulo a vácuo. Esta técnica foi utilizada para identificar possíveis influências do sal adicionado na morfologia das pastas de cimento. Para verificar a influência química do sal na formulação da pasta foi realizado teste com micro sonda EDS, a fim de mapear pontualmente o teor de metais e verificar o comportamento do sódio, proveniente do cloreto de sódio.

---

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na fase experimental serão apresentados e discutidos de acordo com a ordem descrita a seguir:

- Resultados dos ensaios de caracterização laboratorial
  - ✓ Reologia;
  - ✓ Tempo de espessamento;
  - ✓ Água livre;
  - ✓ Resistência à compressão (UCA)
- Análise térmica, microestrutural e morfológica da adição do NaCl nas fases de hidratação da pasta.

### 4.1. Ensaios de caracterização laboratorial

Os ensaios de caracterização foram feitos para avaliar as propriedades reológicas, tempo de espessamento, água livre e resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA).

#### 4.1.1. Propriedades Reológicas das pastas formuladas

As propriedades reológicas das pastas formuladas em diferentes concentrações são necessárias para possível aplicação da pasta numa operação de cimentação. As pastas de cimento formuladas foram ensaiadas à temperatura ambiente (27°C), à 50°C e à 4°C. Os dados obtidos neste ensaio estão expostos nas Tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 13. Resultados de Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Gel Final em função da Concentração de NaCl em cada pasta formulada, à temperatura de 27°C.

<b>Formulações</b>	<b>VP (cP)</b>	<b>LE (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>	<b>Gi (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>	<b>Gf (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>
F1 Padrão	32,17	22,61	14	16
F2 5% NaCl	33,64	18,19	14	15
F3 10% NaCl	27,08	21,04	16	20
F4 15% NaCl	26,32	20,79	16	16
F5 20% NaCl	25,22	18,52	14	16
F6 25% NaCl	24,42	16,60	14	15

Tabela 14. Resultados de Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Gel Final em função da Concentração de NaCl em cada pasta formulada, à temperatura de 50°C.

<b>Formulações</b>	<b>VP (cP)</b>	<b>LE (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>	<b>Gi (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>	<b>Gf (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>
F1 Padrão	24,99	22,34	11	19
F2 5% NaCl	21,54	20,10	13	28
F3 10% NaCl	21,88	24,55	15	26
F4 15% NaCl	18,90	16,49	12	28
F5 20% NaCl	18,11	17,39	12	26
F6 25% NaCl	17,57	16,67	13	15



Tabela 15. Resultados de Viscosidade Plástica, Limite de Escoamento, Gel Inicial e Gel Final em função da Concentração de NaCl em cada pasta formulada, à temperatura de 4°C.

<b>Formulações</b>	<b>VP (cP)</b>	<b>LE (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>	<b>Gi (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>	<b>Gf (lbf/100 pé<sup>2</sup>)</b>
F1 Padrão	45,57	21,30	16	17
F2 5% NaCl	34,91	19,86	16	18
F3 10% NaCl	35,57	17,94	14	16
F4 15% NaCl	33,08	19,84	15	16
F5 20% NaCl	30,72	16,82	13	15
F6 25% NaCl	30,39	14,50	11	12

Os resultados observados a partir das Tabelas 13, 14 e 15 demonstram uma coerência nas propriedades especificadas das pastas formuladas às temperaturas especificadas. Em linhas gerais, verifica-se um aumento de viscosidade plástica com o aumento da concentração de NaCl de 5 até 10% e depois um decréscimo a partir de 15% de NaCl, tornando as pastas mais fluidas. Acredita-se que esse fato ocorre, porque, em sendo o íon cálcio, mais reativo que o  $\text{Ca(OH)}_2$ , é parcialmente trocado com o sódio, influenciando na etapa de hidratação do mesmo e conseqüentemente alterando quimicamente as fases de hidratação do cimento.

Relacionando os valores de viscosidade com temperatura, as pastas ensaiadas à temperatura ambiente demonstraram serem menos viscosas do que àquelas ensaiadas a 4°C e mais viscosas do que as ensaiadas a 50°C, evidenciando a influência da temperatura nos sistemas, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a agitação molecular e menos viscosa é a pasta (Figura 14).

A viscosidade da pasta deve ser baixa em cimentação de poços de petróleo para facilitar sua penetração nos anulares ou canais, oferecer boas condições de bombeabilidade e aderir fortemente à formação e ao revestimento. De acordo com Norma NBR 9830:1993, o limite máximo de viscosidade plástica permitido é de 55 cP. Todas as pastas formuladas apresentaram seus resultados dentro da norma.

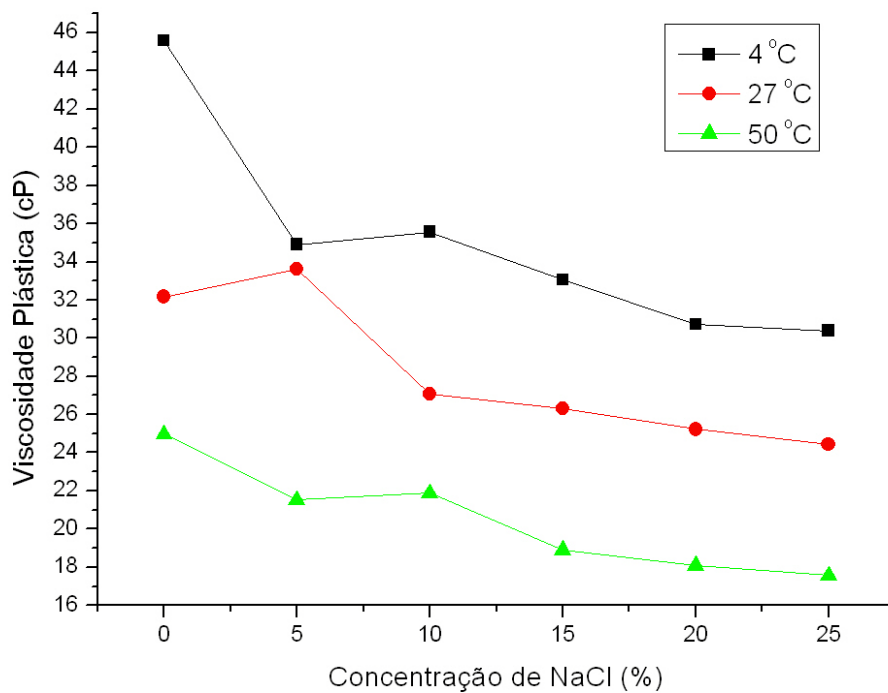


Figura 14. Curva de viscosidade em função da concentração de NaCl (%) na pasta.

Na Figura 15 estão representados os valores de limite de escoamento em função da concentração do sal. Observa-se um aumento dos valores de limite de escoamento quando a concentração de NaCl aumenta até 10%, tanto na temperatura ambiente quanto a 50°C. Este fenômeno pode estar relacionado com o efeito acelerador deste aditivo durante o processo de hidratação do cimento. Em concentrações altas de NaCl, pode-se perceber uma redução considerada do limite de escoamento justificada pelo efeito retardador do NaCl devido a diminuição da solubilidade do hidróxido de cálcio (NELSON 1990).

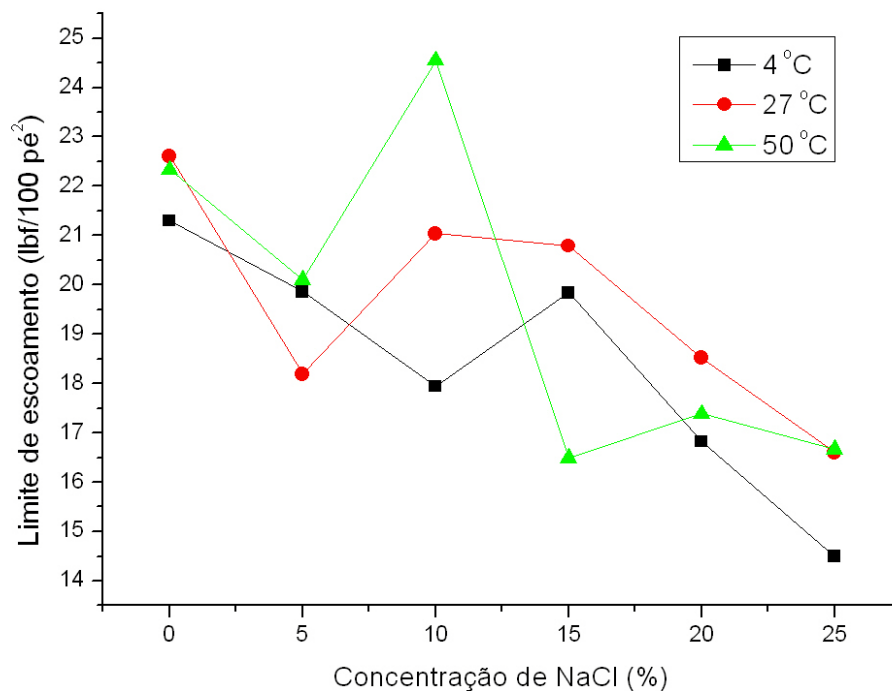


Figura 15. Curva de Limite de escoamento em função da concentração de NaCl (%) na pasta.

#### 4.1.2. Consistometria das Pastas Formuladas: Tempo de espessamento

Há um equilíbrio cinético e termodinâmico entre os constituintes da fase líquida das pastas de cimento Portland que deliberam os processos de pega e endurecimento. Abalando esse equilíbrio iônico com a adição de um composto inorgânico, esse fenômeno é regido por reações químicas, resultando em conseqüências principalmente no comportamento da pega e resistência. Desta maneira, o cloreto de sódio afetou o tempo de espessamento das pastas de cimento Portland de diferentes maneiras, dependendo de sua concentração. O sal atuou como um acelerador em concentrações de até 10% em peso de água. Entre 10% e 15% de NaCl teve um comportamento neutro, apresentando tempos de espessamento semelhantes ao obtido com água e cimento. A adição de NaCl em concentrações a partir de 20% provocou retardamento, devido a diminuição da solubilidade do hidróxido de cálcio (NELSON, 1990).

Observou-se que para todas as concentrações de NaCl, usadas nas formulações, a consistência inicial permaneceu entre 15 minutos e 30 minutos até 30 Uc, conforme especificado na norma NBR 9829/93. Os valores posteriores de consistência mantiveram-se constantes durante os primeiros minutos de ensaio, continuando com a boa fluidez inicial.

A definição da norma afirma que o espessamento deve ocorrer entre 90 min e 120 min para uma pasta pura. Das pastas avaliadas, a pasta referente a 25% de NaCl não se enquadrou nesse critério; o que não significa ausência de aplicabilidade da mesma. O seu uso dependerá da correção através de aditivos adequados que possam interferir de forma positiva no seu tempo de espessamento. Na Tabela 16 pode-se observar o tempo de pega das pastas aditivadas com NaCl e, para um melhor entendimento, na Figura 16 pode-se visualizar graficamente esses resultados.

Tabela 16. Efeito do NaCl sobre o desempenho do tempo de espessamento.

<b>Temperatura de teste 50°C</b>	
<b>Concentração de NaCl (%)</b>	<b>Tempo de espessamento (hr: min)</b>
0	1:31
5	1:19
10	1:33
15	1:35
20	2:01
25	2:50

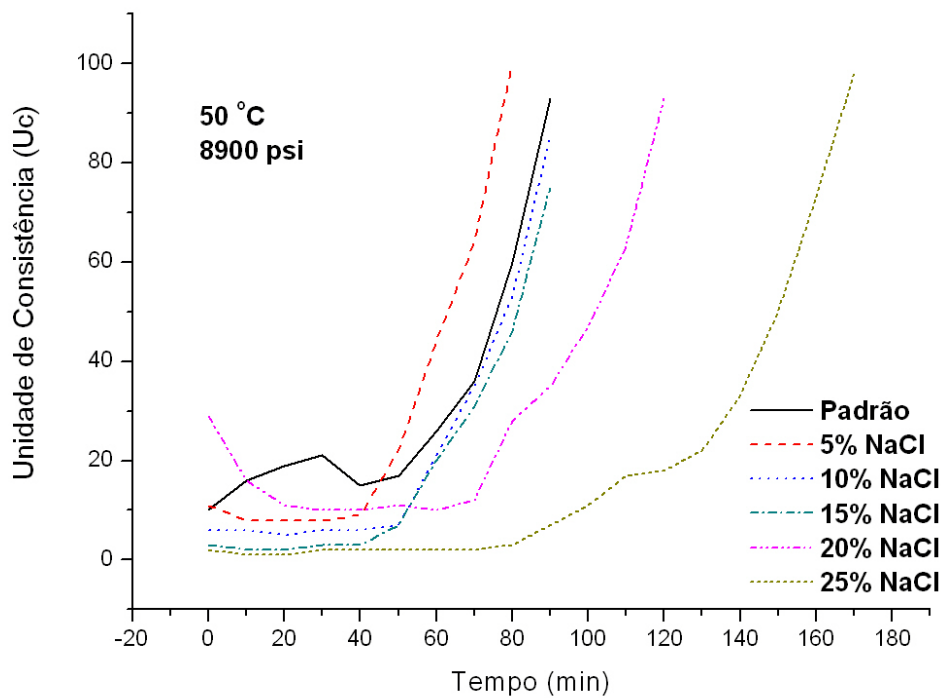


Figura 16. Tempo de espessamento e bombeabilidade das pastas formuladas a 50°C e 8900 psi.

#### 4.1.3. Água livre

O resultado de água livre à temperatura ambiente é importante para prever o volume de pasta a ser preparado para posterior operação de bombeio no poço. Os resultados de água livre estão detalhados na Tabela 17.

Tabela 17. Resultado de água livre das formulações com Cimento/NaCl.

Formulações	Volume de água livre (mL)	%AL
F1 Padrão	18,5	4,62
F2 5% NaCl	8,5	2,12
F3 10% NaCl	11,0	2,75
F4 15% NaCl	12,0	2,99
F5 20% NaCl	12,5	3,12
F6 25% NaCl	23,5	5,87

Com base na Tabela 17, verifica-se um decréscimo no volume de água livre para todas as concentrações de NaCl, com exceção da concentração de 25%. Esse fato se justifica que a partir do momento em que uma molécula de sal é adicionada, o sistema todo vai ser afetado, através do fenômeno de solvatação. O mesmo ocorre quando um composto iônico ou polar se dissolve em uma substância polar, sem formar uma nova substância, ou seja, as moléculas do soluto são rodeadas pelo solvente. Assim, as moléculas de água usadas para a formulação hidratam o NaCl proporcionalmente a sua concentração. Portanto, eis a justificativa para se estimar que a água livre é proporcional ao número de íons solvatados de NaCl presente no sistema. Na Figura 17, pode-se observar a estrutura cristalina do NaCl antes de sofrer a solvatação.

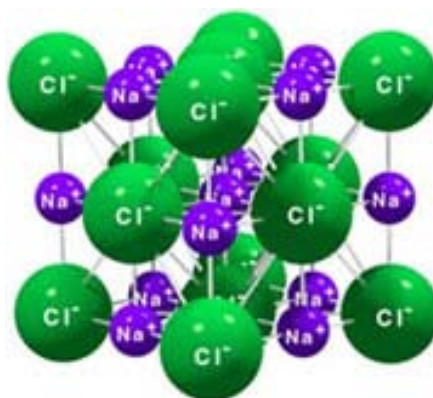


Figura 17. Estrutura cristalina do NaCl.

Conforme a norma API, o valor limite estipulado é de 5,9% de teor de água livre. De acordo com os resultados obtidos na Tabela 17, todos os valores foram inferiores a esse limite. A curva de teor de água livre pode ser visualizada na Figura 18.

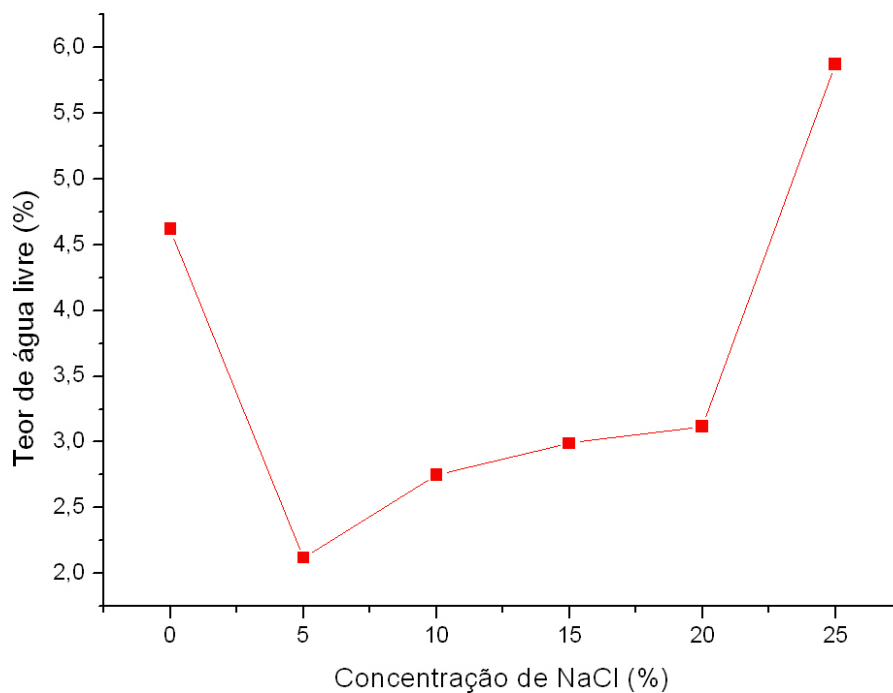


Figura 18. Curva de teor de água livre sobrenadante das pastas formuladas em função da concentração de NaCl (%)

#### 4.1.4. Resistência à compressão pelo método ultrassônico (UCA)

O NaCl também afeta a resistência à compressão das pastas de cimento de diferentes maneiras, dependendo de sua concentração. Com o aumento da concentração de NaCl até 10%, a resistência aumenta, no entanto, valores elevados a essa concentração provocam uma queda na resistência das pastas. A queda da resistência ocorre devido ao efeito retardador do NaCl em altas concentrações na pasta de cimento, diminuindo a taxa de dissolução da cal e provocando a perda de resistência da pasta.

De acordo com os resultados obtidos (Tabela 18, Figuras 19 e 20), uma pasta de cimento aditivada com 10% de NaCl serviria para uma cimentação de um poço que necessitasse de uma pega rápida com boa resistência, como por exemplo, poços com perda de circulação. Porém, quando se trata de poços ultra profundos em zonas evaporíticas, as pastas cimentantes devem apresentar uma pega mais lenta com boa resistência mecânica, sendo a pasta mais ideal, neste caso, a aditivada com 15% de NaCl.

Tabela 18. Resultado de resistência à compressão das pastas formuladas.

Concentração de NaCl (%)	8h		12h		24h	
	psi	MPa	psi	MPa	Psi	MPa
0	1868	12,88	2332	16,08	2834	19,54
5	1960	13,51	2364	16,30	2904	20,02
10	2219	15,30	2646	18,24	3099	21,37
15	1807	12,46	2118	14,60	2448	16,89
20	1746	12,04	2042	14,08	2354	16,23
25	1782	12,28	2075	14,31	2390	16,48



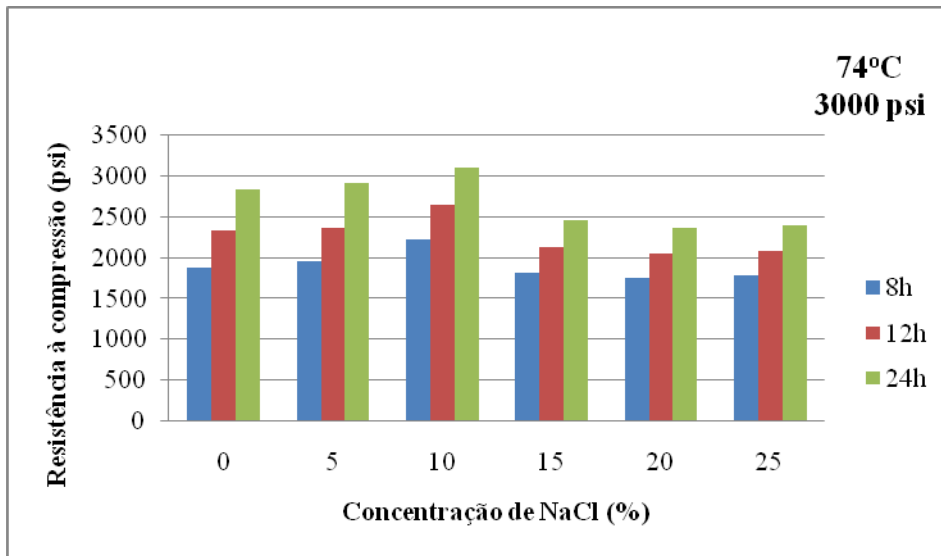


Figura 19. Resistência à compressão (psi) das pastas formuladas em função da concentração de NaCl (%).

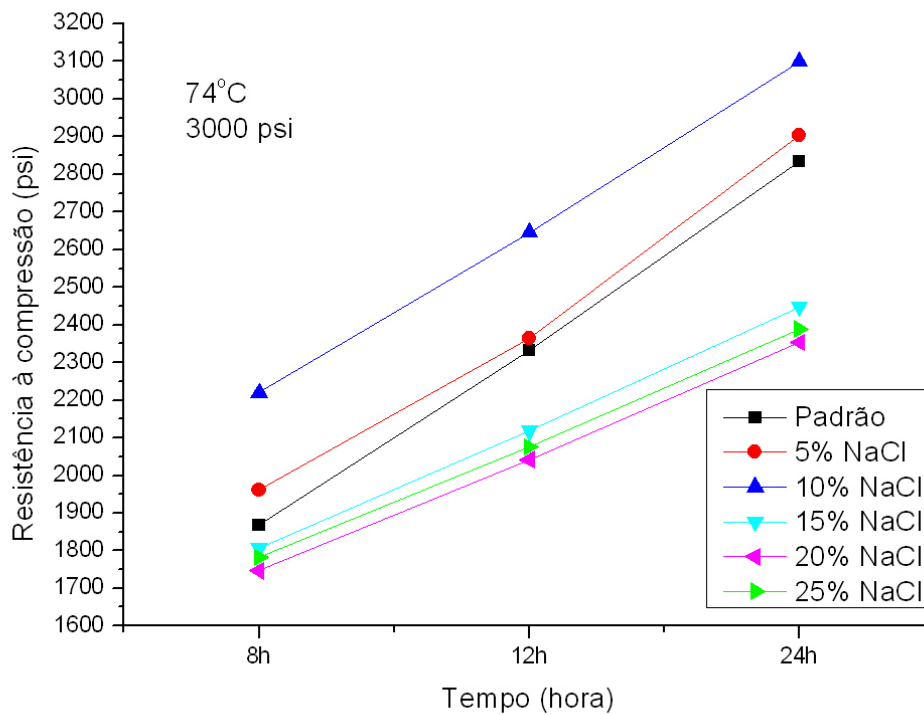


Figura 20. Resistência à compressão (psi) das pastas formuladas.

## 4.2. Análises e caracterização das pastas submetidas à cura ambiente

Os resultados apresentados a seguir da caracterização térmica, microestrutural e morfológica são relativos às pastas cimentantes curadas à temperatura ambiente (27°C). Serão apresentados os resultados obtidos por um período de 28 dias de cura, tempo necessário para formação de grande parte das fases de hidratação das pastas, cinética e termodinamicamente

### 4.2.1. Avaliação da hidratação das pastas por termogravimetria

As análises de TG/DTG têm o objetivo de fazer um estudo do comportamento das fases das pastas de cimento Portland frente a influência da concentração do NaCl na hidratação do cimento.

Segundo Taylor (1990), a técnica de análise termogravimétrica (TG e DTG) é provavelmente um dos melhores métodos para determinar o teor de hidróxido de cálcio de uma pasta de cimento hidratada, pois a decomposição do hidróxido de cálcio é bem definida e ocorre na faixa de temperatura de 425-550°C.

A Figura 21 apresenta a curva termogravimétrica e a termogravimetria derivada para a pasta de referência, com peso de 15,6 lb/gal, utilizada para caracterização das pastas cimentícias para poços de petróleo. São destacadas na curva as faixas de temperatura onde ocorre a perda de massa associada com os produtos de hidratação do cimento.

A perda de massa ocorrida entre 20-200°C é devido à evaporação de água livre, entre 200-460°C ocorre a desidratação devido a perda de água quimicamente combinada com o C-S-H, e a decomposição do hidróxido de cálcio ocorreu entre 460-505°C.

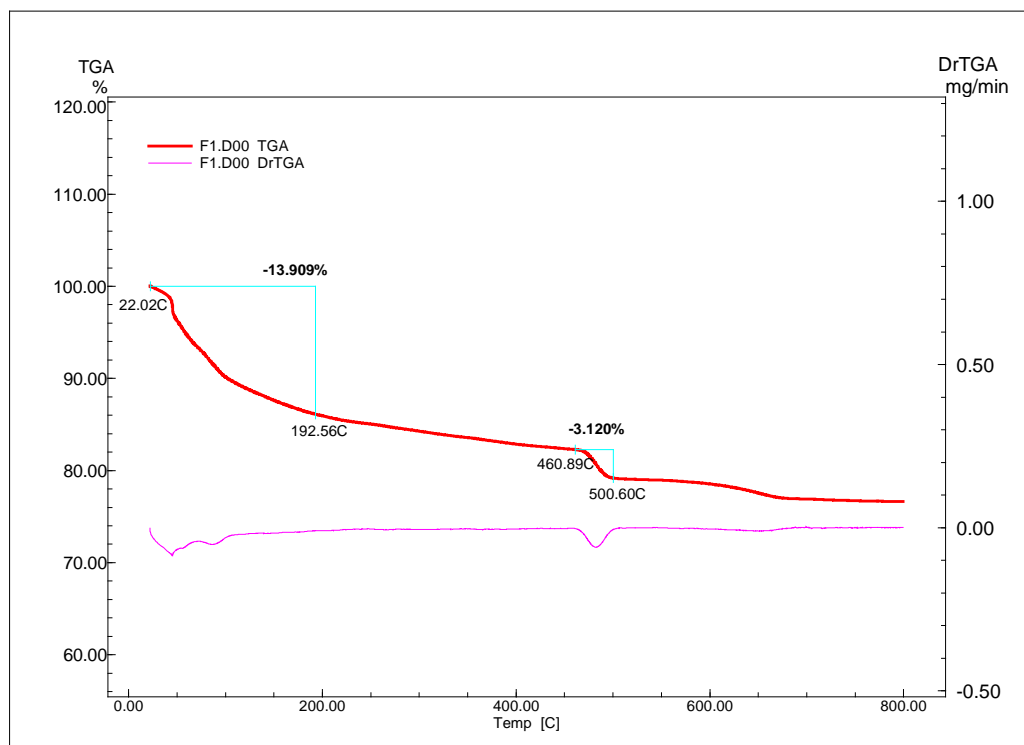


Figura 21. Curva TG/DTG da pasta de referência aos 28 dias.

As Figuras 22, 23 e 24 foram obtidas para as formulações das pastas contendo 5%, 15% e 25% de NaCl respectivamente, que foram mais significativos para cura em temperatura ambiente durante 28 dias.

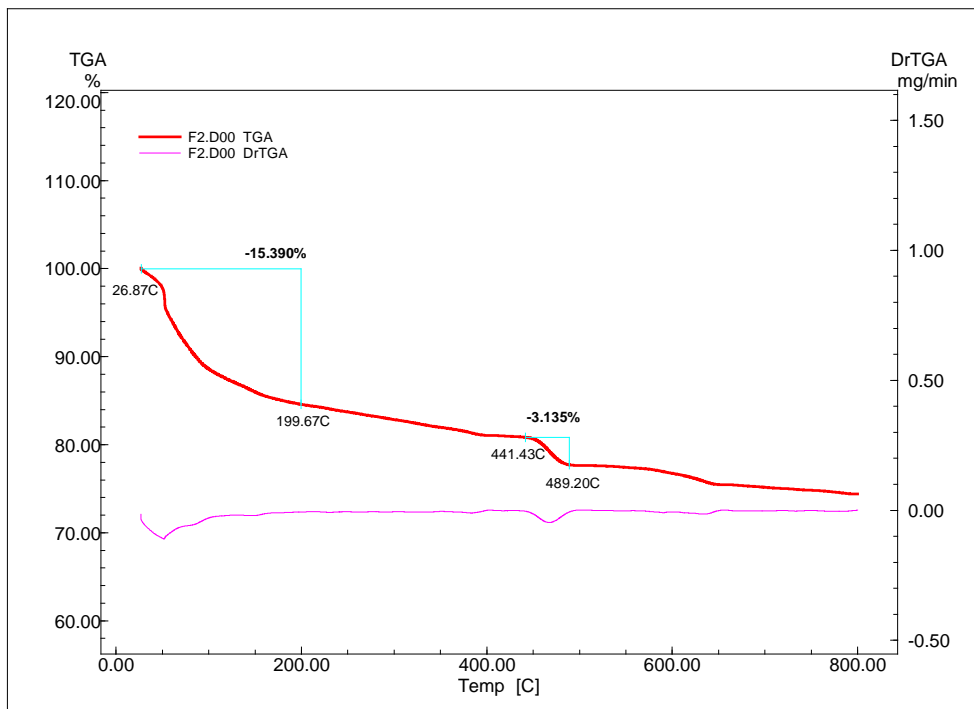


Figura 22. Curva TG/DTG da pasta contendo 5% de NaCl aos 28 dias.

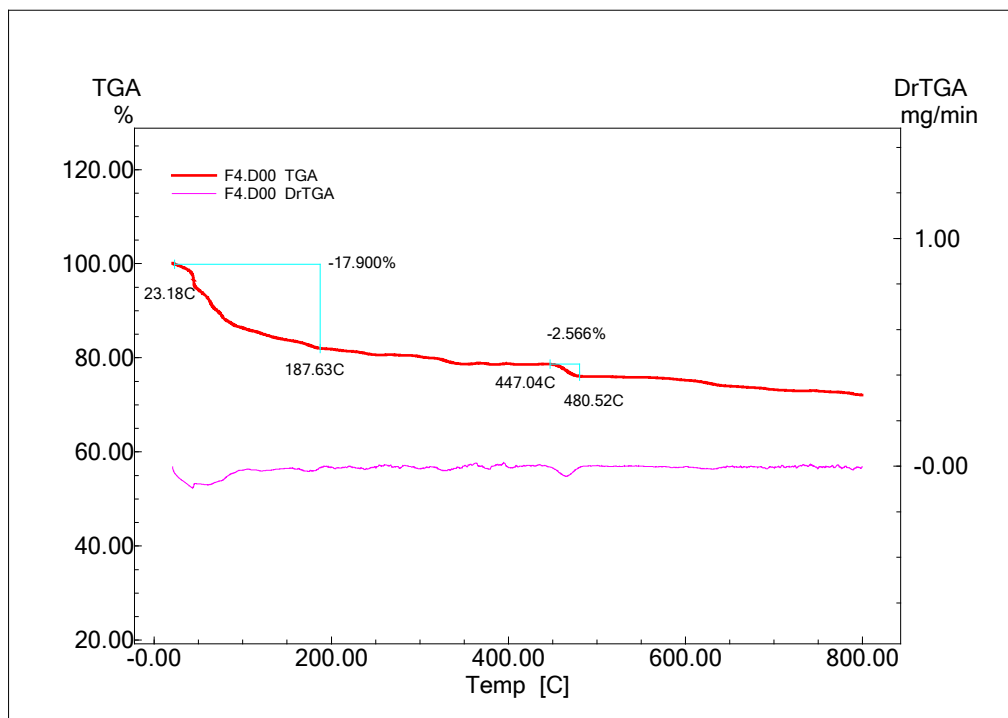


Figura 23. Curva TG/DTG da pasta contendo 15% de NaCl aos 28 dias.

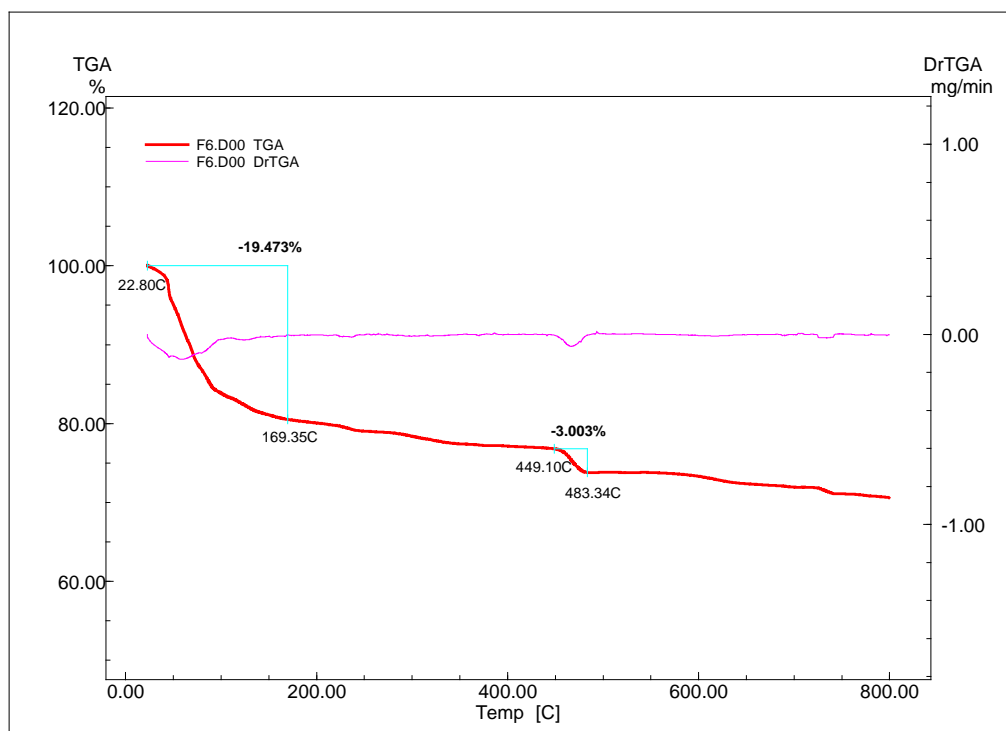


Figura 24. Curva TG/DTG da pasta contendo 25% de NaCl aos 28 dias.

Ressalta-se as diminuições nas perdas de massa referente ao hidróxido de cálcio para todas as pastas com a adição do NaCl em relação à pasta de referência.

Para todas as formulações analisadas pode-se observar que as curvas termogravimétricas apresentaram eventos semelhantes quanto à variação de perda de massa. Sendo a primeira variação referente à desidratação (20°C a 200°C) e a segunda, compreendida entre 425°C a 500°C, à decomposição da Portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), o que indica que a adição do NaCl não está provocando uma alteração significativa na perda de massa.

#### 4.2.2. Avaliação da hidratação das pastas por difração de raios X (DRX)

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

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

Na Figura 25 observa-se o difratograma de raios X do cloreto de sódio puro, com a identificação de sua principal e única fase denominada halita, de referência 01-0994, conforme banco de dados JCPDS (ICDD-2002).

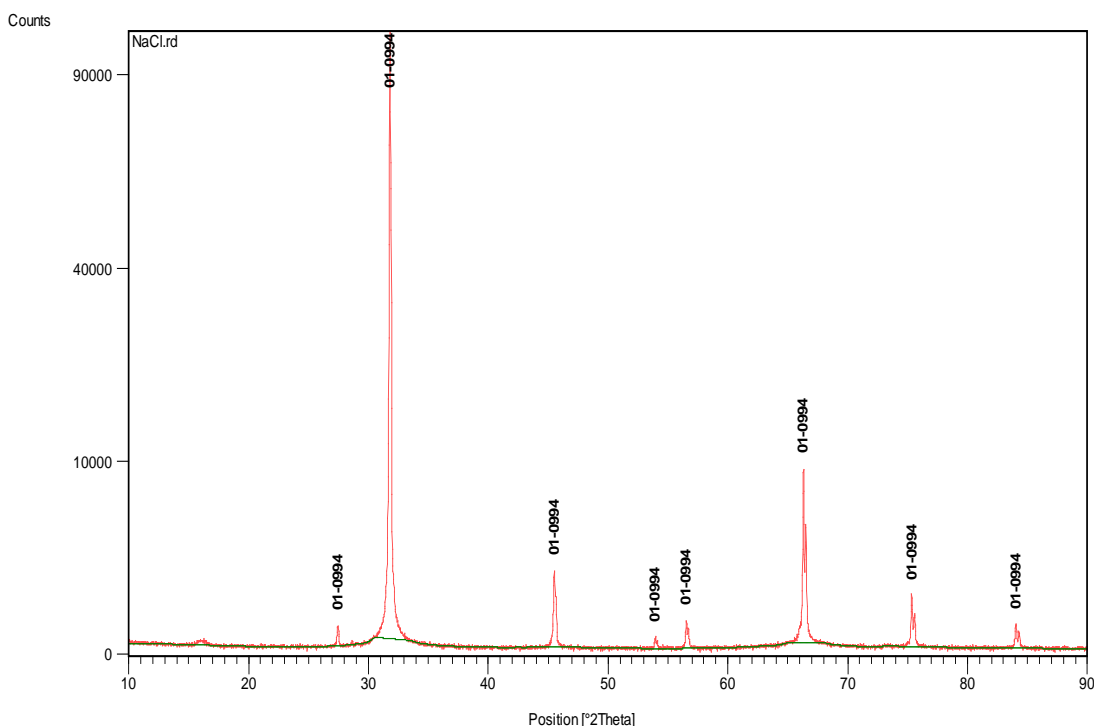


Figura 25. Difratograma do NaCl puro.

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

Os resultados obtidos nas análises de DRX são apresentados nas Figuras a seguir, com a identificação das principais fases do cimento: Portlandita, C-S-H, Etringita e se e quando for o caso, a formação de uma nova fase derivada da interação do NaCl no processo de hidratação da pasta. As amostras selecionadas para análise foram a pasta padrão, bem como as pastas contendo as concentrações 5%, 15% e 25% de NaCl, após 28 dias de cura à temperatura ambiente.

A Figura 26 mostra o difratograma de raios X para a pasta padrão após 28 dias de hidratação sob cura ambiente, onde se verifica a presença dos compostos hidratados mais comuns nas pastas de cimento como a portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), silicato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26(\text{H}_2\text{O})$ ) e óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ).

Nas Figuras 27, 28 e 29 observam-se os difratogramas das pastas contendo 5%, 15% e 25% de NaCl respectivamente, também, com o tempo de cura de 28 dias à temperatura ambiente. A identificação dos picos de todos os difratogramas apresentados neste trabalho está exposta na Tabela 19.

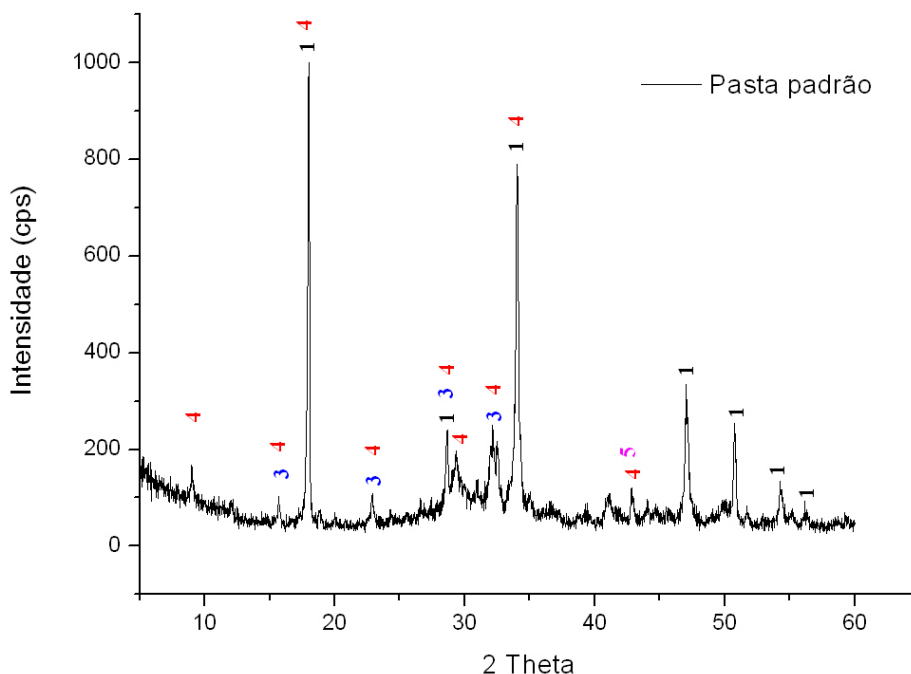


Figura 26. Difratograma de raios X para a pasta padrão

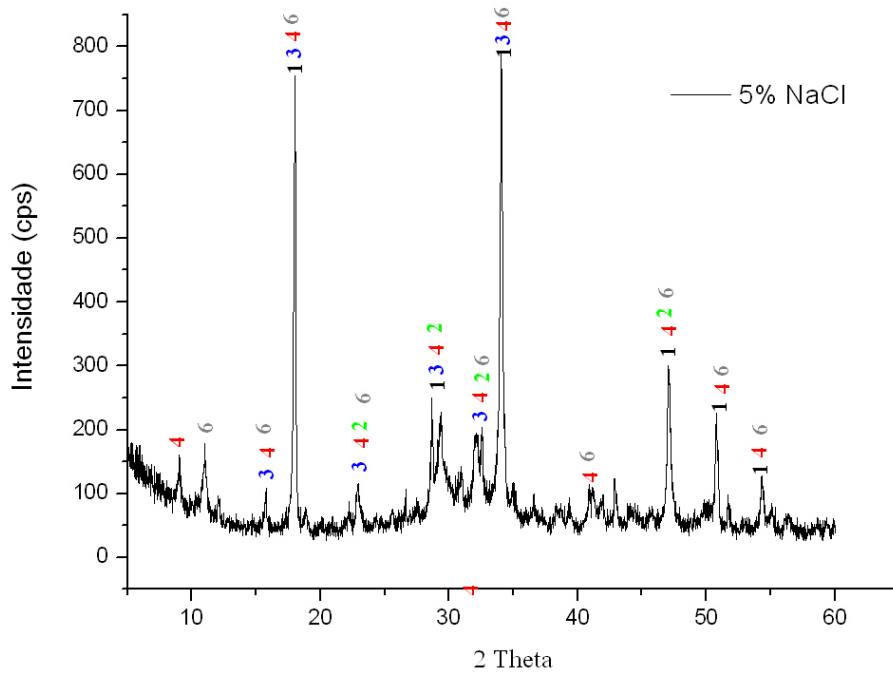


Figura 27. Difratograma de raios X da pasta contendo 5% de NaCl

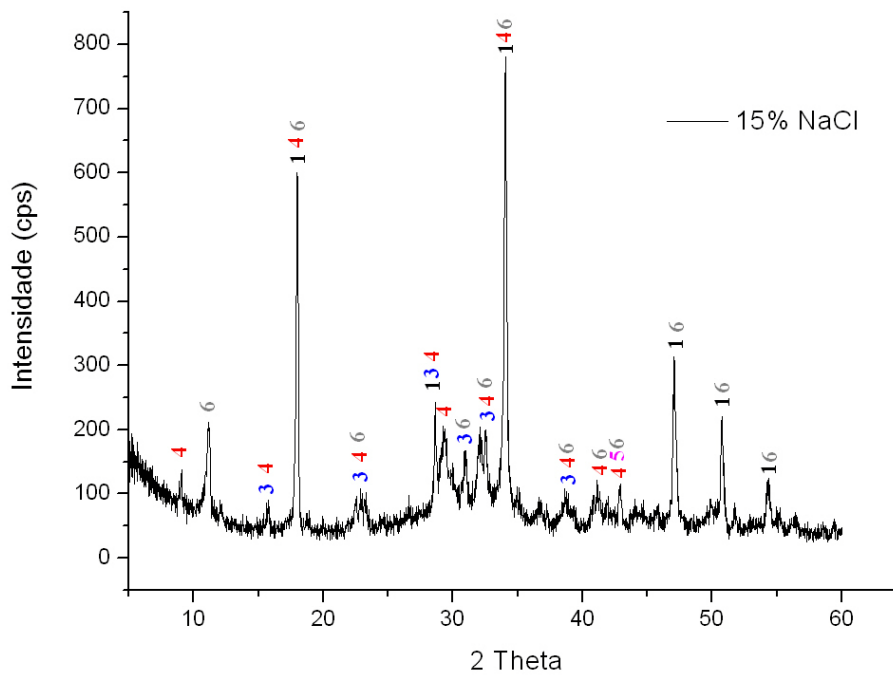


Figura 28. Difratograma de raios X da pasta contendo 15% de NaCl



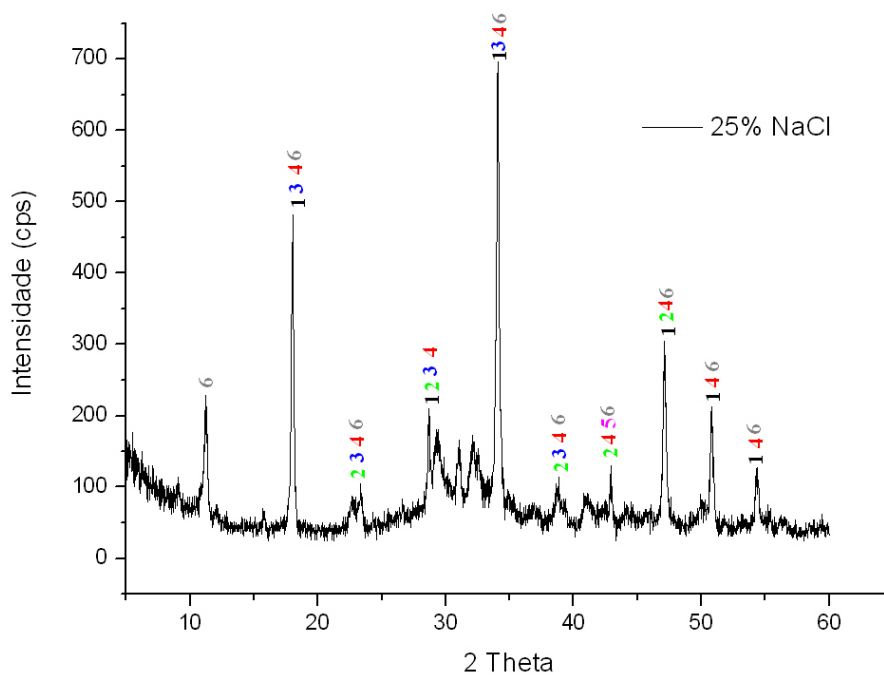


Figura 29. Difratoograma de raios X da pasta contendo 25% de NaCl

Tabela 19. Identificação das cartas dos difratogramas

Ref. Carta	Nome da fase	Fórmula Química	Ref. difratograma
04-0733	Portlandita	$\text{Ca(OH)}_2$	1
05-0586	Calcita	$\text{CaCO}_3$	2
29-0369	Silicato de Cálcio	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	3
41-1451	Etringita	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	4
45-0946	Óxido de Magnésio	$\text{MgO}$	5
78-1219	Sal de Friedel	$\text{Ca}_2\text{Al(OH)}_6\text{Cl(H}_2\text{O)}_2$	6

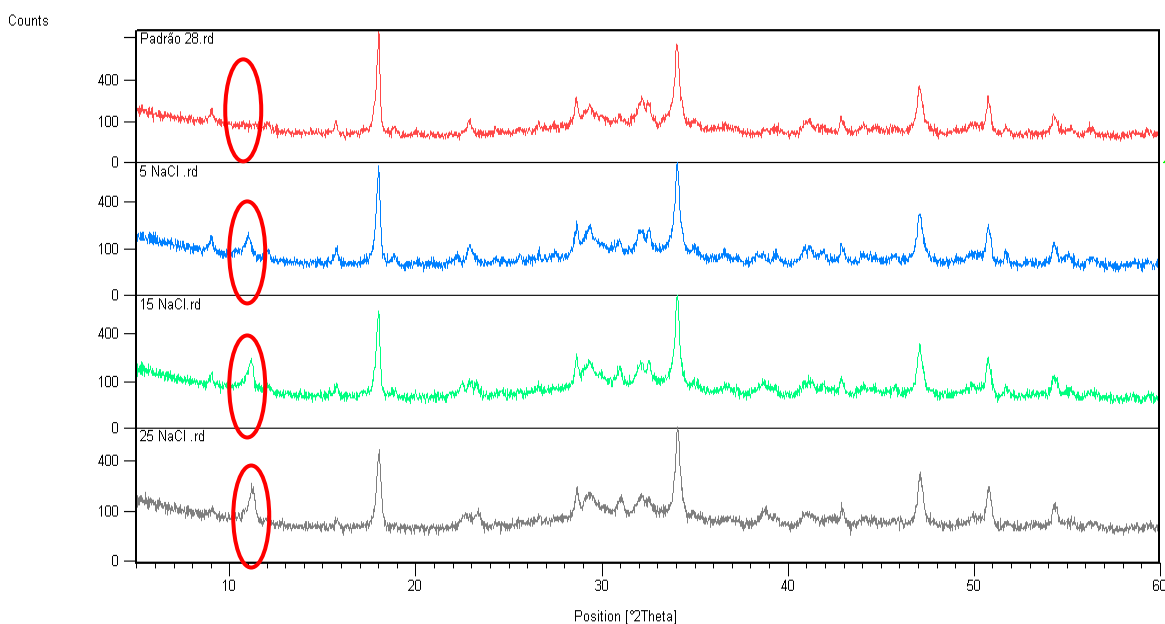


Figura 30. Difratoograma de raios X comparativo das pastas de cimento

Nos difratogramas das pastas formuladas com NaCl, observa-se a ausência da fase halita, referente ao NaCl puro. A adição do NaCl pode estar provocando uma troca iônica, onde o cátion  $\text{Na}^+$  substitui o cátion  $\text{Ca}^{2+}$  do hidróxido de cálcio, liberando os íons  $\text{Cl}^-$  para a formação de uma nova fase (clorohidroxi-aluminato bis(cálcico)dihidratado), denominada sal de Friedel (TERZIS; *et al.*, 1987). Parte dos cloretos fica ligada ao aluminato tricálcico ( $\text{C}_3\text{A}$ ) formando, principalmente, esse sal, incorporando-se às fases sólidas do cimento hidratado (FIGUEIREDO, 2005). Nesse caso, quanto maior a concentração de NaCl adicionada, maior a quantidade de íons  $\text{Cl}^-$  liberados e, conseqüentemente, maior será a intensidade dos picos referente ao respectivo sal, conforme, se pode observar no difratograma comparativo das pastas de cimento (Figura 30).

Dependendo dos íons sulfato e cloreto na fase aquosa, a etringita e o sal de Friedel podem aparecer juntos, a primeira pode transformar-se na segunda e vice versa (ZHANG; *et al.*, 1980). Isso explica a sobreposição de vários picos de etringita e sal de Friedel nos difratogramas analisados.

#### 4.2.3. Avaliação da hidratação das pastas por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fases formadas no processo de hidratação das pastas de cimento também foram observadas através de análises de microscopia eletrônica de varredura. Essas análises foram feitas a partir de corpos de prova curados à temperatura ambiente durante 24 horas, 7 dias e 28 dias.

Na Figura 31, observam-se os principais compostos hidratados presentes nas pastas de cimento como a portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), silicato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) e etringita ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4).3(\text{OH})_{12}.26(\text{H}_2\text{O})$ ).

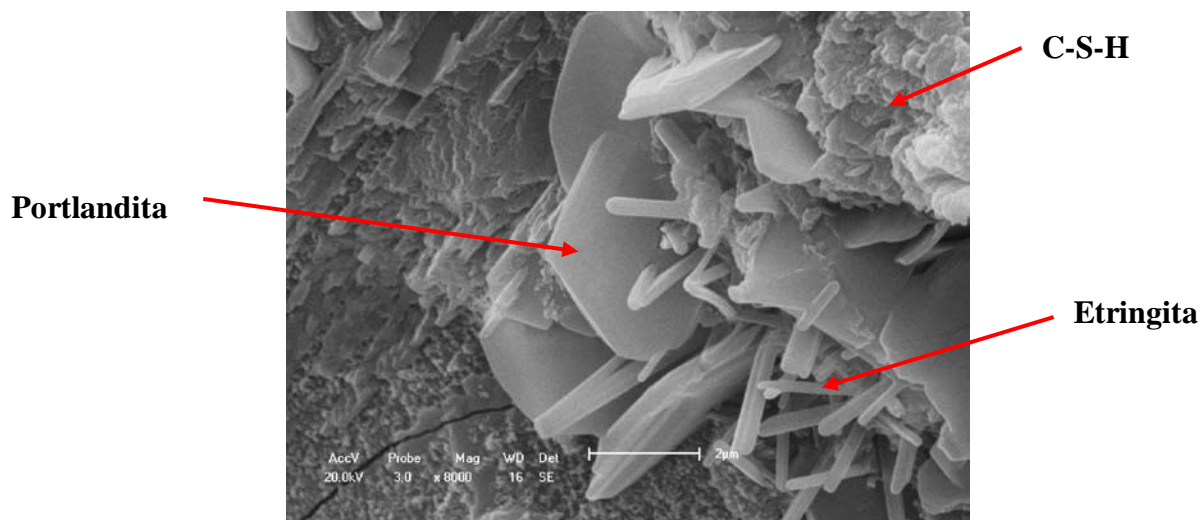


Figura 31. MEV da pasta padrão após 7 dias de cura

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e da análise de EDX, Figura 32, observa-se que as fases formadas são referentes ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H), responsável pela resistência mecânica da pasta. Por outro lado, na Figura 33, também se observa uma fase referente ao hidróxido de cálcio (Portlandita) cujo cristal representativo encontra-se na forma de placa hexagonal, semelhante à sua forma cristalina.

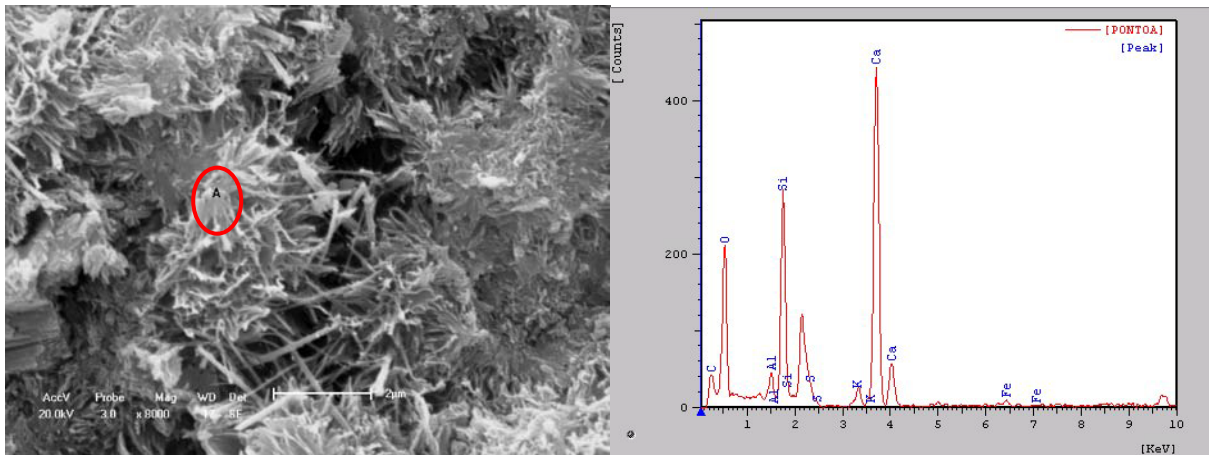


Figura 32. MEV da pasta padrão após 28 dias de cura

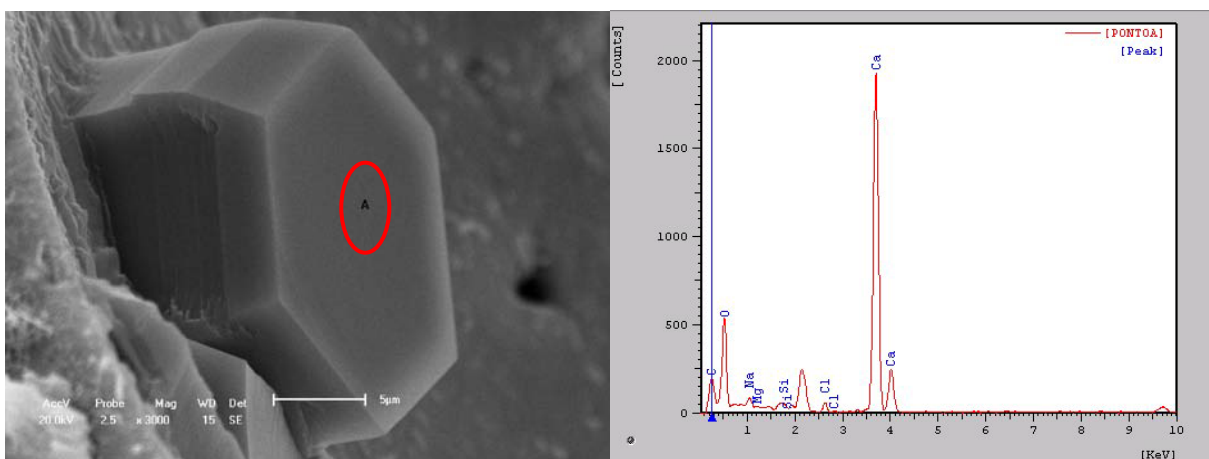


Figura 33. MEV da pasta contendo 25% de NaCl após 28 dias de cura

Na Figura 34 observa-se a presença de cristais de NaCl em uma pasta contendo 25% desse sal, curada durante 24h. Esses cristais observados na micrografia referem-se ao sal que ainda não participou da reação de hidratação do cimento.

Após 28 dias de cura observa-se que o NaCl participa, também, da reação de hidratação do cimento, fato este estimado com base na formação do sal de Friedel ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ ); composição essa demonstrada pelo EDX na Figura 35.

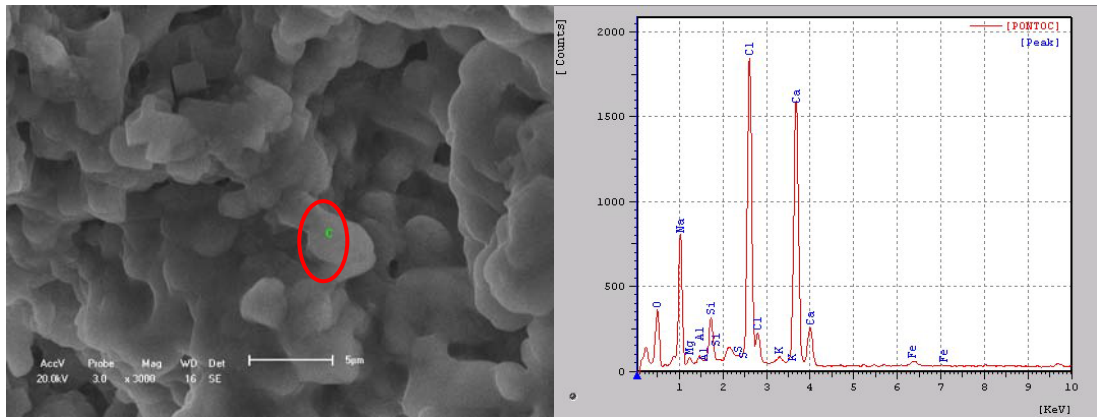


Figura 34. MEV da pasta contendo 25% de NaCl após 24h de cura

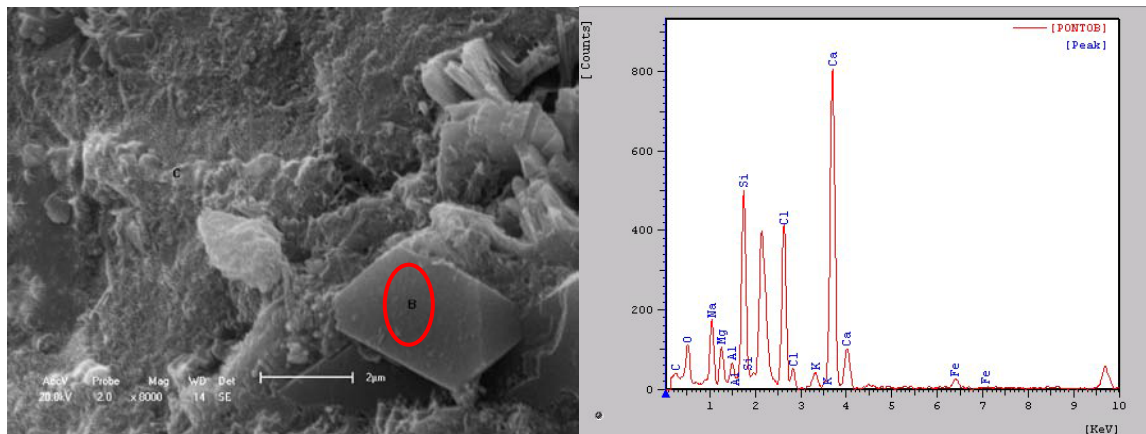


Figura 35. MEV da pasta contendo 25% de NaCl após 28 dias de cura

---

**CAPÍTULO 5**  
**CONCLUSÕES**

---

## 5. CONCLUSÕES

As principais contribuições deste trabalho dizem respeito à avaliação da concentração do NaCl em sistemas de pastas para a cimentação de poços de petróleo localizados em zonas evaporíticas.

Deste estudo, concluem-se os seguintes pontos com relação às pastas formuladas:

- ✓ Com a adição de sal nas pastas observou-se uma redução nos valores de viscosidade plástica;
- ✓ O Cloreto de sódio atuou como acelerador de pega em concentrações de até 10%, entre 10 e 15% teve um comportamento neutro, apresentando tempos de espessamento semelhantes ao obtido com água e cimento e em concentrações a partir de 20% atuou como retardador de pega;
- ✓ O tempo de espessamento e a resistência mecânica das pastas de cimento são afetadas de diferentes maneiras, dependendo da concentração de NaCl. A queda da resistência mecânica das pastas cimentantes em concentrações maiores de 10% ocorre devido ao efeito retardador do NaCl, diminuindo a taxa de dissolução da cal e provocando a perda de resistência da pasta.
- ✓ Com a adição de NaCl às pastas, quanto maior for sua concentração, maior a intensidade dos picos referentes à formação do Sal de Friedel, incorporado às fases sólidas do cimento hidratado.
- ✓ As pastas foram concluídas para um estudo e para futuras adituações.

---

---

## REFERÊNCIAS

---

---



## REFERÊNCIAS

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. ACI 548.3R - State-of-the-art report on polymer-modified concrete. Detroit, ACI, 1995.

ANDRADE, L. L. *Os Evaporitos de Sergipe (Geologia, Exploração e Industrialização)*. Seminário apresentado ao Departamento de Química da PUC/RJ, 1980.

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

BACKE, K. R.; LILE, O. B.; LYOMOV, S. K.; ELVEBAKK, H.; SKALLE, P. *Characterizing Curing-Cement Slurries by Permeability, Tensile Strength, and Shrinkage*. SPE Drill. & Completion, v. 14 no 3, 1999.

BANFILL, P.F.G., *The reology of fresh cement and concrete-A review*, 11<sup>th</sup> International Cement Chemistry congress, Durban, may, 2003.

BENSTED, J.A., *Simple retarder response test for oil well cements at high temperatures*, *Cement and Concrete Research*, v. 23, p.1245, 1993.

BEZERRA, U.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; SILVA, L; LIMA, F. M.; ARAUJO, R. G., *Comportamento reológico de pastas de cimento Portland G e poliuretana para cimentação de poços de petróleo*, RIO OIL&GAS EXPO AND CONFERENCE, IBP 13004, 2004.

BOTELHO, F. V. C. *Análise numérica do comportamento mecânico do sal em poços de petróleo*. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Civil). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008.

CAMPOS, G.; SIMAO, C. A.; TEIXEIRA, K. C. CONCEICAO, A. C. F. *Curso básico sobre cimentação primária*. Petrobras. Novembro de 2002.

CIMESA – Boletim Técnico e Controle de Qualidade, CIMESA SERGIPE S.A. 02.05.2006 a 25.05.2005.

COSTA, J. C. C. *Cimentação de poços de petróleo*. Monografia em Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo - Centro de Ciencia e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Macaé, RJ, 2004.

CURTIS, R.; EVANS, G.; KINSMAN, D. J. J.; SHEARMAN, D. J. Association of dolomite and anhydrite in the recent sediments of the Persian Gulf. *Nature*, 197, 6779-6800. 1963.

EMOTO, T.; BIER, T. A. *Rheological behavior as influenced by plasticizers and Hydration Kinetics*. *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 5, p. 647-654, may 2007.

FIGUEIREDO, ENIO PAZINI. *Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto*. *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*, IBRACON, Cap. 27, p.829 – 855, V. 2, ed. Geraldo C. Isaia, São Paulo, 2005

GANDELMAN, R.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, K.; MARTINS, A. L.; WALDMANN, A. *On the rheological parameters governing oilwell cement slurry stability*. *Annual transactions of the nordic rheology society*, v. 12, 2004.

GOMES, C. E. M. *Propriedades da pasta de cimento Portland com adição de copolímero Va/NeoVa e fibras de poliamida: estudo da interface fibra matriz*. Tese de doutorado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, SP, 2005.

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

GUO, W.Y. *Deformation and acoustic behavior of oil well cements*. Dissertação de Mestrado, The University of Texas At Austin, Texas/EUA, 2006.

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

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

HEWLETT, P. C. (Ed.). *LEA's Chemistry of cement and concrete*. 4. Ed. [S.I.]: Elsevier, 1083p. 2006.

HIBBELER, J.; ERA, P.; GILMORE, T.; WEBER, L. *Using alternative sources o oilwell cement*, IADC/SPE 62746. In: IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology held in Kuala Lumpur, Malaysia, 2000.

JAWED, I.; SKALNY, J.; YOUNG, J. F. *Hydration of Portland cement*. In: BARNES, P. (Ed.). *Structure and Performance of Cement*. Essex: Applied Science Publishers, 1983. P. 237-318.

KADRI, E. H.; DUVAL, R. *Effect of ultrafine particles on heat of hydration of cement mortars*. ACI Materials Journal, v. 99, n. 3, p. 138-142, mar-apr. 2002.

KIEFFER, J.; RAE, P., *How gelation affects oil well cements*, Petroleum Engineer International, v. 46, 1987.

KIHARA, Y. *O Estudo Mineralógico das Cinzas Volantes Brasileiras: Origem, Características e Qualidade*. São Paulo, Instituto de Geociências, 1983.

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

LIMA, F. M. *Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes*. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007.

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, IBP, 2004.

MARINHO, E. P. M. *Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo*, 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.M., *Concrete: Microstructure, properties and materials*, Editora University of Califórnia, 1 ed., Berkeley, 2001.

MOSTAFA, N. Y.; BROWN, P. W. *Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: Isothermal conduction calorimetry*. *Thermochimica Acta*, v. 435, p. 162-167, 2005.

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

MUMME, W. G.; Hill, R. J.; BUSHNELL-WYE, G.; SEGNITT, 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.

NASCIMENTO, J. H. O. *Adição de Poliuretana não iônica a cimento Portland especial para Cimentação de Poços de Petróleo*. 2006. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

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

OLIVEIRA, J. E.; IDAGAWA, L. S.; NOGUEIRA, E. C. *Evaporitos na Bacia de Campos, Aspectos Geológicos e Problemas de Perfuração*, PETROBRAS/CENPES-475, 1985.

OLIVEIRA, M. *Novos desafios marinhos: A exploração de petróleo e gás abaixo da camada de sal no mar gera demanda de conhecimento e tecnologia*. Pesquisa FAPESP. Edição Impressa 152, outubro, 2008.

OLIVEIRA, P. R. L. *Análise não linear de deformação lenta utilizando o método dos elementos finitos*. Dissertação de Mestrado. UFPR. 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, 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.

PETROBRAS, *Avaliação de cimentação* (apostila), 2002.

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

ROCHA, L. A. S.; AZEVEDO, C. T. *Projeto de poços de petróleo: geopressões e assentamento de colunas de revestimentos*. Rio de Janeiro, Petrobras, 2007.

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

SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLO, F. R. *Concreto e seus materiais - propriedades e ensaios*. São Paulo: Pini, 1986.

SILVA, M. A. M.; SHREIBER, B. C.; SANTOS, C. L. *Evaporitos como recursos minerais*. Rev. Bras. Geof. vol.18 no.3 São Paulo, 2000.

SKRPKIUNAS, G.; DAUKSYS, M.; SNOPIYS, A.; LEVINSKAS, R., *The influence of cement particles shape and concentration on the rheological properties of cement slurry*, Materials Science, v.11, p.150-158. 2005.

TAYLOR, H. F. W. *Cement Chemistry*, Editora Academic Press, 2 ed., London, 1998.

TERZIS, A.; FILIPPAKIS, S.; KUZEL, H. J.; BRUZLAFF, H. *The crystal structure of  $Ca_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$* . Zeitschrift für Kristallographie, vol. 181, nº 1-4, pp. 29-34, 1987.

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

VUK, T.; LJUBIC-MLAKAR, T.; GABROVSEK, R.; KAUCIC, V. *Tertiary gelation of oil well cement*, *Cement and Concrete Research*, v.30, p.1790, 2000.

WILLSON, S. M. & FREDRICH, J. T. *Geomechanics Considerations for Through an Near Salt Well Desing*, SPE 95621. 2005.

ZAMPIERI, V. A. *Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolonas de argilas calcinadas*. São Paulo, 1989. 191f. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós Graduação em Mineralogia e Petrologia – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

ZHANG, F., ZHOU, Z., LOU, Z. *Solubility product and stability of ettringite*. Seventh International Congress on the Chemistry of Cement. Paris (1980), pp. 88-93.

# 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](#)