



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
PETRÓLEO – PPGCEP

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO CERÂMICO PARA PREVENÇÃO DA
RETROGRESSÃO DA RESISTÊNCIA DE CIMENTOS DE POÇOS DE PETRÓLEO
SUBMETIDOS À INJEÇÃO DE VAPOR**

Pablo Diego Pinheiro de Souza

Orientador: Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Natal / RN, Abril de 2010.

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

**INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO CERÂMICO PARA PREVENÇÃO DA
RETROGRESSÃO DA RESISTÊNCIA DE CIMENTOS DE POÇOS DE PETRÓLEO
SUBMETIDOS À INJEÇÃO DE VAPOR**

Pablo Diego Pinheiro de Souza

Natal / RN, Abril de 2010.

Pablo Diego Pinheiro de Souza

Incorporação de Resíduo Cerâmico para Prevenção da Retrogressão da Resistência de Cimentos de Poços de Petróleo Submetidos à Injeção de Vapor

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

Aprovado em ____ de _____ de 2010.

Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo
Orientador – UFRN

Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo
Co-orientador – UFRN

Msc. Julio Cezar de Oliveira Freitas
Examinador externo – FUNPEC/PETROBRAS

Prof. Dr. Marcos Alyssandro Soares dos Anjos
Examinador externo – IFRN

SOUZA, Pablo Diego Pinheiro de – Incorporação de Resíduo Cerâmico para Prevenção da Retrogressão da Resistência de Cimentos de Poços de Petróleo Submetidos à Injeção de Vapor. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação de Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Engenharia e Geologia de Reservatórios e de Exploração de Petróleo e Gás Natural, Natal-RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

RESUMO

A injeção de vapor é o método térmico de recuperação de óleo mais utilizado atualmente em virtude do alto grau de desenvolvimento da técnica que permite elevados fatores de recuperação. No entanto, injeção de vapor superaquecido no reservatório faz com que toda estrutura do poço seja afetada pela alta temperatura, inclusive a camada cimentada, que apresenta uma retrogressão da resistência à compressão e um aumento da permeabilidade devido à formação de fases mais cristalinas e mais densas sob temperaturas superiores a 110 °C. Essas alterações dão origem a falhas no cimento que propiciam a entrada de fluidos da formação para o espaço anular, resultando em uma operação insegura e limitações na vida econômica do poço. Porém, a retrogressão da resistência pode ser evitada através da substituição parcial do cimento por materiais a base sílica, os quais reduzem a razão CaO/SiO_2 das pastas de cimento, modificando, assim, a trajetória das reações, transformando aquelas fases deletérias em fases com resistência mecânica e permeabilidade satisfatórias. O objetivo desse estudo foi avaliar o comportamento de um resíduo cerâmico rico em sílica em substituição parcial e total de um aditivo mineral de uso consagrado no combate a retrogressão da resistência de pastas de cimento submetidos a altas temperaturas. A avaliação se deu através de ensaios de resistência à compressão, técnicas de difração de raios X (DRX) e termogravimetria (TG/DTG) das pastas submetidas a um ciclo de baixa temperatura (38 °C) por 28 dias e, também, um ciclo de baixa temperatura seguido de cura a 280 °C e 1000 psi por 3 dias. Os resultados mostraram que pastas contendo adições de até 30% do resíduo não foram suficientes para evitar a retrogressão da resistência, enquanto pastas contendo adições do resíduo de maneira combinada com a sílica *flour* formaram produtos hidratados de baixa relação Ca/Si que fizeram com que a resistência se mantivesse em níveis satisfatórios.

Palavras-chaves: Injeção de vapor, pasta de cimento, retrogressão, resíduo cerâmico.

ABSTRACT

Steam injection is the most used thermal recovery method of oil nowadays because of the high degree of development of the technique that allows high recovery factors. However, injection of superheated steam into the reservoir affects the entire structure of the well, including the cemented layer that presents a retrogression of compressive strength and increases the permeability due to formation of more crystalline and denser phases at temperatures above 110 °C. These changes result in failures in the cement that favor the entrance of formation fluids into the annulus space resulting in unsafe operations and restrictions in the economic life of the well. But the strength retrogression can be prevented by partial replacement of cement by silica-based materials that reduce the CaO/SiO₂ ratio of cement slurries changing the trajectory of the reactions, converting those deleterious phases in phases with satisfactory mechanical strength and permeability. The aim of this study was to evaluate the behavior of a ceramic waste material rich in silica in partial and total substitution of a mineral additive used to fight the strength retrogression of cement slurries subjected to high temperatures. The evaluation was made by compression, X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG/DTG). The samples were submitted to a cycle of low temperature (38 °C) for 28 days and a cycle of low temperature followed by exposure to 280 °C and 1000 psi by 3 days. The results showed that slurries with additions of up to 30% of the waste material are not enough to prevent the strength retrogression, while slurries with additions of the waste material combined with silica flour in various proportions produced hydrated products of low Ca/Si ratios that maintained the compressive strength at satisfactory levels.

Keywords: Steam injection, cement slurry, strength retrogression, ceramic waste.

Dedico este trabalho, bem como todas as minhas conquistas profissionais e pessoais, à minha família, especialmente aos meus pais, Ivanilda e Mauro, pelo incentivo, amor e apoio incondicionais a mim dedicados.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por me dá saúde, sabedoria e, acima de tudo, perseverança para enfrentar com serenidade todos os obstáculos encontrados durante essa longa jornada;

À minha família pelo incentivo e apoio incessantes durante toda a minha vida;

À Jane Danielle por todo amor, carinho, generosidade, pelo conforto nas horas difíceis e, principalmente, pela paciência dedicados a mim.

Aos amigos e todos que, de alguma forma, contribuíram para minha formação profissional e pessoal;

À Professora Orientadora Dulce Melo por ter acreditado em meu potencial e depositado confiança em meu trabalho;

Aos meus companheiros de pesquisa, Tiago Renovato, Marcos Alyssandro e Renan Cortês pela troca de conhecimentos, pelo companheirismo e pela amizade que construímos durante a vivência profissional;

Aos demais colegas do Laboratório de Cimentos (LabCim) da UFRN pela amizade, companheirismo e pelos momentos de descontração e, em especial, a Júlio Freitas pelos ensinamentos e pela colaboração;

Ao LabCim por me disponibilizar a sua estrutura física a qual possibilitou a obtenção dos resultados de minha pesquisa; e

À PETROBRÁS pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa de pesquisa, o que permitiu uma dedicação exclusiva a este trabalho.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
2. Revisão Bibliográfica.....	18
2.1 – Cimento Portland.....	18
2.1.1 – Conceito	18
2.1.2 – Composição Química	18
2.1.3 – Hidratação do Cimento	21
2.1.4 – Compostos Hidratados	26
2.1.4 – Classificação dos Cimentos Portland.....	28
2.1.5 – Cimentos para Poços de Petróleo.....	30
2.2 – Retrogressão.....	32
2.3 – Recuperação do Petróleo	35
2.3.1 – Injeção de Vapor.....	37
2.4 – Resíduo de Porcelanato.....	41
3. Estado da Arte.....	48
4. Metodologia.....	52
4.1 – Materiais Utilizados	53
4.2 – Caracterização do Resíduo de Porcelanato.....	56
4.2.1 – Massa Específica.....	56
4.2.2 – Fluorescência de Raios X.....	56
4.2.3 – Análise Granulométrica.....	56
4.2.4 – Análise Termogravimétrica	56
4.2.5 – Difração de Raios X.....	57
4.2.6 – Área Superficial	57
4.2.7 – Ensaio de Atividade Pozolânica	57
4.3 – Cálculo das Pastas.....	58
4.4 – Mistura das Pastas	59
4.5 – Caracterização das Pastas Curadas	60
4.5.1 – Resistência à Compressão	60
4.5.2 – Difração de Raios X.....	61
4.5.3 – Análise Termogravimétrica	61
5. Resultados e Discussões.....	63
5.1 – Caracterização do Resíduo de Porcelanato.....	63

5.1.1 – Massa Específica.....	63
5.1.2 – Fluorescência de Raios X.....	63
5.1.3 – Análise Granulométrica.....	64
5.1.4 – Análise Termogravimétrica.....	66
5.1.5 – Ensaio de Difração de Raios X.....	67
5.1.6 – Área Superficial.....	68
5.1.7 – Ensaio de Atividade Pozolânica.....	69
5.2 – Cálculo das Pastas.....	69
5.3 – Caracterização das Pastas Curadas.....	71
5.3.1 – Cura sob Baixa Temperatura.....	71
5.3.1.1 – Resistência à Compressão.....	71
5.3.1.2 – Ensaio de Difração de Raios X.....	75
5.3.2 – Cura com Simulação de Injeção de Vapor.....	80
5.3.2.1 – Resistência à Compressão.....	80
5.3.2.2 – Ensaio de Difração de Raios X.....	85
5.3.2.3 – Refinamento da Estrutura Cristalina.....	90
5.3.2.4 – Análise Termogravimétrica.....	91
6. Conclusões.....	95
REFERÊNCIAS.....	97
APÊNDICE A – Difractogramas de Raios X.....	103
APÊNDICE B – Refinamento das Estruturas Cristalinas.....	105
APÊNDICE C – Análises Termogravimétricas.....	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-1. Total de reservas mundial de óleo de acordo com sua densidade API (Adaptado de Alboudwarej <i>et al</i> , 2006).....	15
Figura 2-1. Micrografia exibindo a etringita e o monossulfato hidratado	22
Figura 2-2. Micrografia do hidróxido de cálcio (Pereira <i>et al</i> , 2005).....	24
Figura 2-3. Velocidade de hidratação dos silicatos de cálcio. (a) C ₃ S e (b) C ₂ S (Adaptado de Nelson, 1990).	25
Figura 2-4. Efeito da hidratação dos silicatos na resistência mecânica do cimento.....	25
Figura 2-5. Comportamento da resistência à compressão e permeabilidade <i>versus</i> tempo de pastas de cimento Portland curadas a 230 °C (Adaptado de Nelson, 1990).....	33
Figura 2-6. Resistência a compressão vs. relação Ca/Si de um cimento submetido à cura em alta temperatura (Adaptado de Sasaki, Kobayashi, Okabayashi, 1988).	34
Figura 2-7. Resistência a compressão e permeabilidade <i>versus</i> tempo de cura de pastas de cimento Portland aditivadas com sílica <i>flour</i> curadas a 230 °C: (1) 20% de sílica, (2) 35% de sílica e (3) 50% de sílica (Adaptado de Eilers & Root, 1976).	34
Figura 2-8. Condições de formação de vários silicatos de cálcio hidratados (Taylor, 1964 <i>apud</i> Nelson, 1990).	35
Figura 2-9. Comportamento da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura.....	37
Figura 2-10. Representação esquemática da operação de recuperação térmica por injeção cíclica de vapor (Queiroz <i>et al</i> , 2005).....	39
Figura 2-11. Representação esquemática da operação de recuperação térmica por injeção contínua de vapor.....	40
Figura 2-12. Representação esquemática da operação de recuperação térmica por drenagem de óleo por diferencial gravitacional assistida com vapor (Adaptado de Alboudwarej, 2006). ...	41
Figura 2-13. Obtenção do resíduo de porcelanato durante a reciclagem da água do processo de polimento (Souza, 2007).	44
Figura 2-14. Armazenagem do resíduo de porcelanato (Souza, 2007).....	44
Figura 2-15. Difratograma de raios X do resíduo de porcelanato (Pureza, 2004).	46
Figura 4-1. Fluxograma das atividades desenvolvidas.	53
Figura 4-2. Resíduo de porcelanato (a) da forma que foi coletado e (b) após a desaglomeração.	54
Figura 4-3. Misturador Chandler utilizado na preparação das pastas.....	60
Figura 4-4 a) Câmara de cura e b) Máquina universal de ensaios.....	61

Figura 5-1. Curva de distribuição granulométrica do resíduo de porcelanato.	65
Figura 5-2. Comparação entre a distribuição granulométrica do cimento, sílica <i>flour</i> e rejeito de porcelanato.....	66
Figura 5-3- Análise termogravimétrica e sua derivada do resíduo de porcelanato.	66
Figura 5-4. Difratoograma de raios X do resíduo de porcelanato.	67
Figura 5-5. Difratoograma de raios X da sílica <i>flour</i>	68
Figura 5-6. Resistência a compressão das pastas de densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.....	72
Figura 5-7. Resistência à compressão das pastas de densidade 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.....	74
Figura 5-8. Comparação entre resistência a compressão das pastas 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal) e 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.	75
Figura 5-9. Difratoograma de raios X da pasta de referência de densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.....	76
Figura 5-10. Difratoograma de raios X da pasta 40SF de densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.....	77
Figura 5-11. Difratoograma de raios X das pastas 10RP, 20RP e 30RP, densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.....	78
Figura 5-12. Difratoograma de raios X das pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF. Densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.....	78
Figura 5-13. Comparação entre a resistência a compressão das pastas submetidas ao ciclo de baixa temperatura e das pastas submetidas ao ciclo com simulação de injeção de vapor. Densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal).	81
Figura 5-14. Porcentagem de perda de resistência à compressão entre o primeiro e o segundo ciclo de cura. Densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal).....	81
Figura 5-15. Comparação entre a resistência à compressão das pastas submetidas ao ciclo de baixa temperatura e das pastas submetidas ao ciclo com simulação de injeção de vapor. Densidade 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal).	82
Figura 5-16. Porcentagem de perda de resistência à compressão entre o primeiro e o segundo ciclo de cura. Densidade 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal).....	83
Figura 5-17. Comparação entre resistência à compressão de pastas de mesma proporção de aditivos. Densidades 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal) e 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.	84

Figura 5-18. Comparação entre perda de resistência à compressão de pastas de mesma proporção de aditivos. Densidades 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal) e 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C por 3 dias.	84
Figura 5-19. Difratoograma da pasta de referência. Densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.....	86
Figura 5-20. Difratoograma da pasta 40SF, densidade 1,87 g/cm ³ . (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.	87
Figura 5-21. Difratoogramas das pastas RP10, RP20 e RP30. Densidade 1,87 g/cm ³ . Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.	88
Figura 5-22. Difratoogramas de raios X das pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF. Densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.	89
Figura 5-23. Difratoogramas de raios X das pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF. Densidade 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal). 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	89
Figura 5-24. TG/DTG da pasta 20RP-30SF após o ciclo de alta temperatura.	92
Figura 6-1. Difratoograma de raios X da pasta de referência de densidade 1,78 g/cm ³	103
Figura 6-2. Difratoograma de raios X da pasta SF40, densidade 1,78 g/cm ³ . 28 dias a 38 °C.	103
Figura 6-3. Difratoograma da pasta de referência. Densidade 1,78 g/cm ³ . 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	104
Figura 6-4. Difratoograma de raios X da pasta SF40, densidade 1,78 g/cm ³ . 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	104
Figura 6-5. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 20RP-30SF, densidade 1,78 g/cm ³ , 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	105
Figura 6-6. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 20RP-30SF, densidade 1,87 g/cm ³ , 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	105
Figura 6-7. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 25RP-25SF, densidade 1,78 g/cm ³ , 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	106
Figura 6-8. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 25RP-25SF, densidade 1,87 g/cm ³ , 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	106
Figura 6-9. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 30RP-20SF, densidade 1,78 g/cm ³ , 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.	107
Figura 6-10. TG/DTG da pasta 20RP-30SF, densidade 1,87 g/cm ³ após o segundo ciclo de cura.	108

Figura 6-11. TG/DTG da pasta 25RP-25SF, densidade 1,78 g/cm ³ após o segundo ciclo de cura.....	108
Figura 6-12. TG/DTG da pasta 25RP-25SF, densidade 1,87 g/cm ³ após o segundo ciclo de cura.....	109
Figura 6-13. TG/DTG da pasta 30RP-20SF, densidade 1,78 g/cm ³ após o segundo ciclo de cura.....	109
Figura 6-14. TG/DTG da pasta 30RP-20SF, densidade 1,87 g/cm ³ após o segundo ciclo de cura.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1. Abreviações utilizadas para designar os principais elementos e compostos que formam o cimento Portland (Adaptado de Mehta & Monteiro, 1994).	19
Tabela 2-2. Variação das proporções dos compostos no clínquer do cimento Portland (Adaptado de Neville, 1997).	20
Tabela 2-3: Fases relatadas para o silicato de cálcio hidratado e aluminossilicato de cálcio hidratado (Richardson, 2008 <i>apud</i> Anjos, 2009).	27
Tabela 2-4. Resumo dos principais tipos de cimento Portland utilizados no Brasil (Adaptado de ABCP – BT106, 2002).	29
Tabela 2-5. Composição potencial típica das classes de cimento para poços de petróleo (Adaptado de Nelson, 1990).	31
Tabela 2-6. Caracterização química do resíduo de porcelanato encontrada nos estudos de Pureza (2004), Souza (2007) e Kummer <i>et ea</i> (2007).	45
Tabela 4-1. Propriedades químicas do cimento Portland especial fornecido pela CIMESA, 2009* e valores especificados na norma NBR9831 para cimento classe G e especial.	55
Tabela 4-2. Dados das propriedades físicas do cimento Portland especial (CIMESA, 2009*) e especificação de acordo com a NBR9831.	55
Tabela 4-3. Concentração dos aditivos das pastas com densidade 1,87 g/cm ³	58
Tabela 4-4. Concentração dos aditivos das pastas com densidade 1,78 g/cm ³	59
Tabela 5-1. Composição química, na forma de óxidos, do resíduo de porcelanato.	63
Tabela 5-2. Densidade e volume específico a 25 °C dos materiais utilizados.	70
Tabela 5-3. Massas dos aditivos e fatores água-cimento das pastas com densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal).	70
Tabela 5-4. Massas dos aditivos e fatores água-cimento das pastas com densidade 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal).	71
Tabela 5-5. Proporção de fases das pastas de densidade 1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal) encontradas através do método de Rietveld.	90
Tabela 5-6. Proporção de fases das pastas de densidade 1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal) encontradas através do método de Rietveld.	91
Tabela 5-7. Relação da perda de massa total sofridas pelas pastas durante o ensaio de termogravimetria.	92

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A operação de cimentação de um poço petrolífero consiste, basicamente, no preenchimento do espaço anular entre o revestimento e a parede da formação, com o objetivo principal de proteger o revestimento contra fluidos agressivos oriundos da formação rochosa. Essa operação precisa ser bem executada, pois o poço tem sua produtividade futura completamente afetada pela qualidade desta etapa. Um pequeno erro na cimentação pode comprometer a produção final do poço, ocasionando uma comunicação não desejada dentro do reservatório ou, até mesmo, algum tipo de dano ao meio ambiente, como a mistura de um aquífero com um reservatório de petróleo (Garcia, 2007).

A operação de perfuração de um poço de petróleo é realizada em fases cujo número depende das características das zonas a serem perfuradas e a profundidade total a ser atingida. Posterior ao término da perfuração de cada fase, tubos de aço (conhecidos como revestimento) são descidos no poço com a finalidade de proteger aquela zona contra agentes deletérios oriundas da formação e permitir a continuação da operação. É quando se realiza a cimentação primária visando, fundamentalmente, promover aderência mecânica ao revestimento e à formação ou rocha base. O trecho cimentado, após adquirir determinada resistência à compressão, restringe o movimento de fluidos entre as diferentes formações atravessadas pelo poço, promovendo o suporte mecânico do revestimento e dos demais equipamentos responsáveis pela retirada dos hidrocarbonetos das rochas produtoras de petróleo (Nelson, 1990; Thomas, 2004).

Dá-se o nome de cimentação secundária aos procedimentos emergenciais realizados com o intento de corrigir falhas ocorridas na cimentação primária a fim de permitir a continuidade das operações, bem como garantir o isolamento eliminando a entrada de fluidos ou reparar vazamentos na coluna de revestimento. São também operações de cimentação secundária, o bombeamento de tampões de cimento com finalidade de obstruir um trecho devido à perda de circulação, como base para desvios na perfuração, abandono parcial ou total do poço, dentre outros (Garcia, 2007).

Falhas do cimento são geralmente causadas por tensões devido a pressões ou temperatura inerentes a operações no poço, tais como completação, teste de poço, injeção de fluidos, estimulação e produção, que fazem com que o cimento do anular perca sua habilidade de proteção da zona. Essas falhas podem servir como um caminho para que fluidos da

formação penetrem no anular, o que pode causar pressão no poço, resultando em uma operação insegura. As falhas podem ocasionar, também, produção prematura de água que limita a vida econômica do poço (Griffith, 2004).

A qualidade da cimentação primária é de fundamental importância para o ciclo de vida de um poço, uma vez que, quando deficiente, pode causar intervenções bastante onerosas, principalmente no caso de poços marítimos, onde o custo diário de uma sonda é muito alto. A decisão quanto à necessidade ou não da correção de cimentação primária é uma tarefa de grande importância, pois a realização desse tipo de operação sem o devido isolamento hidráulico entre as formações permeáveis pode resultar em danos ao poço e, até mesmo, a sua perda. Por isso, são necessários que sejam tomados os devidos cuidados durante o projeto de execução de uma pasta, levando em conta todos os fatores que possam influenciar no seu desempenho para que esta promova uma operação de cimentação que não necessite reparos futuros (Bezerra, 2006).

O declínio das descobertas de novos campos de óleo convencional de grandes extensões que vem sendo observado nos últimos anos, somado à constante baixa nos preços do barril de petróleo, está fazendo com que muitas empresas mudem o foco da produção para óleos pesados, que por outro lado, muitos dos depósitos desse tipo de óleo são bastante abundantes e bem conhecidos, o que significa que muito pouco ou nenhum custo relativo à exploração será requerido (Clark *et al*, 2007).

A quantidade total mundial de reservas de petróleo gira em torno de 9 a 13 trilhões de barris, dos quais apenas 30% são de óleo convencional, o restante está dividido entre óleos pesados (Figura 1.1). Este cenário fez com que os óleos pesados ganhassem mais atenção e hoje é esperado que estes desempenhem um papel importante na indústria do petróleo, com muitos países já se preparando para aumentar sua produção e rever suas estimativas de reservas através do incremento de novas tecnologias e investimento em infra-estrutura, garantindo que seus recursos de óleo pesado não sejam deixados de lado. O Canadá, por exemplo, produziu cerca de 1 milhão de barris de óleo pesado e betume por dia em 2005, e a produção está prevista em 4 milhões de barris por dia até 2020. Com 175 bilhões de barris de reservas. Com a tecnologia existente, o Canadá poderia produzir 4 milhões de barris por dia durante os próximos 100 anos (Alboudwarej *et al*, 2006; Clark, 2007).

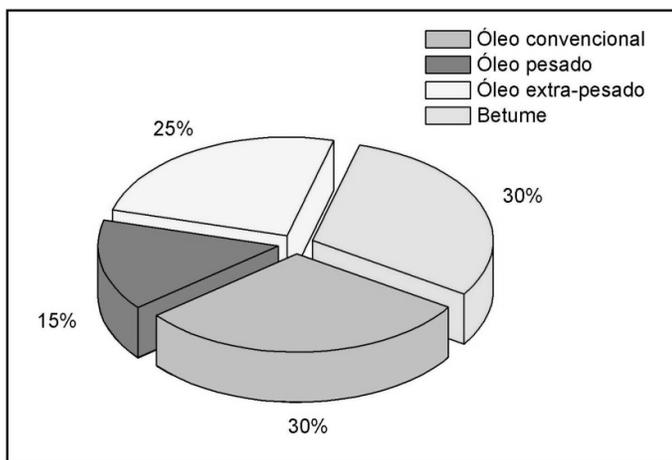


Figura 1-1. Total de reservas mundial de óleo de acordo com sua densidade API (Adaptado de Alboudwarej *et al*, 2006).

Devido à alta viscosidade desses tipos de óleo, é necessário que se utilize técnicas especiais para que se consiga impulsionar o óleo dentro do reservatório e trazê-lo até a superfície. Dentre as técnicas de recuperação de óleos pesados, destacam-se os métodos térmicos que promovem o aquecimento do reservatório, fazendo com que a viscosidade do óleo seja reduzida, facilitando, assim, sua retirada (Thomas, 2001).

Dos métodos térmicos de recuperação, a injeção de vapor é um dos mais utilizados em virtude do alto grau de desenvolvimento da técnica que permite elevados fatores de recuperação. O método consiste na injeção de vapor superaquecido no reservatório, formando um banco de vapor que se condensa e transfere calor para o óleo, para a água e para a própria rocha e, até mesmo, para as camadas adjacentes. (Queiroz, 2006)

O processo de injeção de vapor superaquecido no reservatório faz com que toda estrutura do poço seja afetada pela alta temperatura, inclusive a camada cimentada. E sob temperaturas elevadas (acima de 100 °C) ocorre um fenômeno conhecido como *retrogressão da resistência* do cimento, que também é acompanhada por um aumento de permeabilidade, os quais originam falhas que possibilitam a entrada de fluidos da formação para o espaço anular, resultando em uma operação insegura e limitações na vida econômica do poço (Nelson, 1990).

Porém, foi verificado que a retrogressão da resistência pode ser evitada reduzindo a razão CaO/SiO_2 das pastas de cimento através da substituição parcial do cimento por materiais a base sílica, que consomem grande quantidade do hidróxido de cálcio (CH) e

modificam a trajetória das reações, transformando aquelas fases deletérias em fases com boa resistência mecânica e baixa permeabilidade (Taylor, 1990).

O porcelanato polido é o tipo de cerâmica de revestimento que apresenta as melhores características técnicas atualmente, por ser versátil e apresentar um excelente apelo estético. Durante sua produção é requerido uma etapa de polimento a fim de nivelar, retirar riscos e defeitos e dar brilho à superfície do produto final. Nesta fase é gerado um resíduo em pó, branco, de granulometria muito fina e rico em sílica. O resíduo gerado apresenta uma composição química composta, o que limita muito sua utilização pela indústria, fazendo, então, com que o material seja empregado para fins secundários, como para o aterramento de cavas (Souza, 2007)

Portanto, o objetivo principal desse estudo foi avaliar a utilização de um resíduo industrial em substituição parcial e total de um aditivo mineral utilizado para retrogressão da resistência de pastas de cimento submetidas a altas temperaturas provenientes do processo de recuperação de petróleo por injeção de vapor.

A utilização de um resíduo industrial se mostra bastante atrativa, tanto do ponto de vista econômico, uma vez que se utilizará um subproduto de baixo valor agregado, o que diminuirá os custos de produção, quanto do ponto de vista ambiental, pois a recuperação e a reciclagem de resíduos que apresentam valor econômico são as formas mais atraentes para a solução de problemas com seu tratamento e destino final, tanto na opinião dos industriais como na visão dos órgãos de proteção e fiscalização ambiental, principalmente por ser visto como um fator relevante à redução do consumo dos recursos naturais, bem como uma maneira de reduzir a carga de poluentes lançados no meio ambiente.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão Bibliográfica

2.1 – Cimento Portland

2.1.1 – Conceito

O cimento é um aglomerante hidráulico constituído pela mistura em proporções adequadas de rochas calcárias, sílica e alumina sinterizados sob temperatura de cerca de 1450 °C. Durante a queima, esses minerais se combinam formando silicatos de cálcio e aluminatos, conhecidos como clínquer. O clínquer é pulverizado e misturado com uma pequena quantidade de gesso (utilizado para retardar a pega do cimento) formando o cimento Portland (Taylor, 1990).

O cimento só apresenta propriedade aglomerante quando entra em contato com a água, ocorrendo à hidratação dos seus minerais. Como resultado da hidratação tem a formação, essencialmente, de silicatos de cálcio hidratado, que são os principais responsáveis pela característica adesiva do cimento, e hidróxido de cálcio (Mehta & Monteiro, 1994).

2.1.2 – Composição Química

O clínquer do cimento Portland é formado por aproximadamente 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes em menores escalas, formando quatro fases principais conhecidas como alita, belita, aluminato (também chamado de celita por alguns autores) e ferrita. Outras fases, tais como sulfatos alcalinos e óxido de cálcio são normalmente presentes em pequenas quantidades (Taylor, 1990). Na Tabela 2.1 são mostrados os compostos e suas abreviações comumente utilizadas para designá-los, bem como as abreviações utilizadas para expressar os elementos químicos que formam esses compostos. Os elementos químicos presentes nas fases do cimento são expressos na forma de óxidos devido à complexidade de se determiná-los de forma direta.

Tabela 2-1. Abreviações utilizadas para designar os principais elementos e compostos que formam o cimento Portland (Adaptado de Mehta & Monteiro, 1994).

Óxido	Abreviação	Composto	Abreviação
CaO	C	3CaO . SiO ₂	C ₃ S
SiO ₂	S	2CaO . SiO ₂	C ₂ S
Al ₂ O ₃	A	3CaO . Al ₂ O ₃	C ₃ A
Fe ₂ O ₃	F	4CaO . Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	C ₄ AF
MgO	M	4CaO . 3Al ₂ O ₃ . SO ₃	C ₄ A ₃ S
SO ₃	S	3CaO . 2SiO ₂ . 3H ₂ O	C ₃ S ₂ H ₃
H ₂ O	H	CaSO ₄ . 2H ₂ O	CSH ₂

É possível determinar, de forma potencial ou teórica, o teor de cada composto presente no clínquer a partir da proporção dos óxidos que compõem as matérias-primas de sua formação utilizando as Equações (2.1), (2.2), (2.3) e (2.4), desenvolvidas por R. H. Bogue. Pequenas alterações nos teores de óxidos do cimento podem resultar em grandes mudanças nos compostos formados, influenciando, assim, nas propriedades do cimento endurecido. A composição final do clínquer depende, principalmente, dos teores dos componentes empregados na mistura e da temperatura de clínquerização (Mehta & Monteiro, 1994).

Para determinação da composição teórica, Bogue assumiu as seguintes condições:

- (1) Que as composições das quatro fases principais são C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF;
- (2) Que todo o Fe₂O₃ ocorre como C₄AF; e
- (3) Que todo o Al₂O restante, ocorre como C₃A.

$$C_3S = 4,0710 \text{ CaO} - 7,6024 \text{ SiO}_2 - 6,7187 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,4297 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{Equação 2.1})$$

$$C_2S = 2,8675 \text{ SiO}_2 - 0,7544 \text{ C}_3\text{S} \quad (\text{Equação 2.2})$$

$$C_3A = 2,6504 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 1,6920 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{Equação 2.3})$$

$$C_4AF = 3,0432 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (\text{Equação 2.4})$$

Portanto, a determinação da composição potencial do cimento é de grande importância, haja vista que, é possível estimar algumas características finais do cimento

endurecido tendo por base apenas sua análise química. A Tabela 2.2 apresenta as proporções dos seus principais componentes formados.

Tabela 2-2. Variação das proporções dos compostos no clínquer do cimento Portland (Adaptado de Neville, 1997).

Composto	Teor (%)
C ₃ S (alita)	45 – 60
C ₂ S (belita)	15 – 30
C ₃ A (celita)	6 – 12
C ₄ AF (ferrita)	6 – 8

Existem outros compostos que usualmente aparecem em pequenas quantidades no cimento, como Mg, Ti, Mn, K e Na, na forma de soluções sólidas. Os óxidos de potássio e sódio, conhecidos como álcalis, são de particular interesse, pois podem alterar a velocidade do aumento de resistência do cimento e provocar reações deletérias com agregados reativos. O teor de álcalis totais é geralmente expresso pelo teor de óxido de sódio equivalente ($\text{Na}_2\text{O} + 0,658 \text{K}_2\text{O}$), podendo variar entre 0,3 e 1,5% (Mehta & Monteiro, 1994). Taylor (1990), afirma que muitos países especificam o limite em 0,6%.

Abaixo seguem as principais características promovidas pelos componentes fundamentais do clínquer durante a hidratação do cimento Portland.

a) Silicatos de Cálcio (Alita e Belita)

Os silicatos de cálcio são os principais responsáveis pela ação ligante e o consequente desenvolvimento da resistência mecânica do cimento. Tanto a alita como a belita geram, durante a hidratação do cimento, silicato de cálcio hidratado e hidróxido de cálcio. A diferença entre eles dá-se na velocidade de reação e no teor dos produtos gerados (Neville, 1997).

b) Aluminatos de Cálcio (Celita)

A celita, juntamente com a alita, é responsável pela resistência mecânica inicial do cimento, visto que, quando em contato com a água, apresenta uma rápida reação e se cristaliza

em poucos minutos, conferindo rigidez à pasta, fenômeno este conhecido como “pega instantânea”. Entretanto, o tempo curto de pega torna esse evento indesejado na maioria das aplicações do cimento. Para evitar a pega acelerada do cimento é adicionado certa quantidade de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) durante a moagem do clínquer (Taylor 1990).

Neville (1997) afirma que a presença de celita no clínquer é indesejável do ponto de vista da hidratação do cimento, pois ela pouco contribui para a resistência mecânica do cimento (exceto nas primeiras idades) e depois de endurecido pode sofrer ataque por sulfatos, promovendo uma expansão do cimento, podendo resultar em uma desagregação da pasta endurecida. Contudo, a celita desempenha um papel essencial durante a fabricação do cimento: ela age como um fundente, diminuindo a temperatura de queima do clínquer, facilitando, assim, a combinação de cal e sílica. Se não houvesse formação de líquido durante a queima do clínquer, as reações no forno seriam muito mais lentas e, talvez, incompletas.

c) Ferroaluminato de Cálcio (Ferrita)

Os produtos gerados pelo ferroaluminato de cálcio, quando em contato com água e na presença de sulfato, são estruturalmente semelhantes àqueles formados pela celita, todavia as reações ocorrem sob uma menor velocidade (Nelson, 1990).

2.1.3 – Hidratação do Cimento

Como visto anteriormente, as reações de hidratação do cimento são aquelas que se dão quando os compostos do cimento entram em contato com a água, formando produtos com características de endurecimento. Essa hidratação acontece de acordo com dois mecanismos propostos: o primeiro, conhecido como *dissolução-precipitação*, ocorre durante os estágios iniciais de hidratação, onde há uma dissolução dos compostos anidros nos seus respectivos constituintes iônicos e a formação de hidratos que, devido a sua baixa solubilidade, precipitam na solução; no segundo mecanismo, denominado de *hidratação no estado sólido* ou *topoquímico*, as reações ocorrem diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro, sem que estes entrem em solução. Este último é observado em estágios posteriores, onde a mobilidade iônica na solução se torna restrita (Mehta & Monteiro, 1994).

Os processos de hidratação de todos os compostos do clínquer ocorrem de modo simultâneo quando em contato com a água, porém cada composto apresenta uma velocidade de hidratação e produtos distintos.

a) Aluminatos e Ferroaluminatos

Como exposto na seção 2.1.2, os aluminatos de cálcio e o ferroaluminato produzem, durante a hidratação, produtos semelhantes quando estão na presença de sulfato (o gesso utilizado para retardar as reações dos aluminatos). A hidratação do ferroaluminato tetracálcio (C_4AF), dependendo do teor de sulfato disponível, pode produzir $C_6A(F)S_3H_{32}$ ou $C_4A(F)SH_{18}$, que possuem composições químicas variáveis, contudo estruturas similares à etringita ($C_6AS_3H_{32}$) e ao monossulfoaluminato (C_4ASH_{18}), respectivamente, que são produzidos durante a hidratação do aluminato tricálcico (C_3A). No entanto, se colocados em condições semelhantes, o C_3A apresenta maior velocidade de reação que o C_4AF , ainda que, em alguns casos, no início das reações, o inverso possa acontecer (Taylor, 1990).

Na Figura 2.1 é exibida uma micrografia onde se observa a etringita, caracterizada por cristais aciculares, e o monossulfato hidratado, caracterizado por cristais hexagonais.

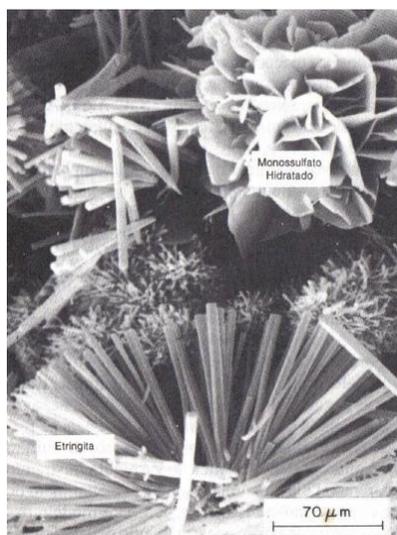


Figura 2-1. Micrografia exibindo a etringita e o monossulfato hidratado (Mehta & Monteiro, 1994).

A etringita é geralmente o primeiro produto a cristalizar-se devido à alta relação sulfato/aluminato, contribuindo para o enrijecimento, pega e resistência mecânica inicial do

cimento. Mais tarde, após o sulfato ter sido consumido, a etringita é gradativamente convertida em monossulfato (Mehta & Monteiro, 1994).

Os sulfoaluminatos de cálcio ocupam de 15 a 20% do volume de sólidos de uma pasta de cimento, porém sua presença a torna suscetível ao ataque por sulfatos. Os íons sulfatos, na presença de hidróxido de cálcio, encontram os aluminatos e tendem a formar a etringita (Equações (2.5) e (2.6)), causando uma expansão da pasta devido ao crescimento dos seus cristais, aumentando, desse modo, o volume em torno de 2,5 vezes em relação ao volume inicial da pasta. Essa expansão gera fissuras no cimento, aumentando sua permeabilidade e permitindo uma maior entrada de agentes agressivos, fazendo com que se acelere o processo de deterioração do cimento (Mehta & Monteiro, 1994).



b) Silicatos de Cálcio

A hidratação dos silicatos de cálcio produz, de forma geral, dois produtos: os silicatos de cálcio hidratados e o hidróxido de cálcio. Enquanto este último apresenta uma estrutura química altamente cristalina e uma estequiometria bem definida, para o primeiro existe uma família de produtos que podem ser formados.

O hidróxido de cálcio (também conhecido como Portlandita) representa 20 a 25% do volume de sólidos de uma pasta de cimento hidratada. O hidróxido tende a formar cristais grandes, sob a forma de prismas hexagonais distintos como, é mostrado na Figura 2.2. A morfologia dos cristais pode variar com a temperatura de hidratação, com o espaço disponível e com as impurezas presentes no sistema (Mehta & Monteiro, 1994).

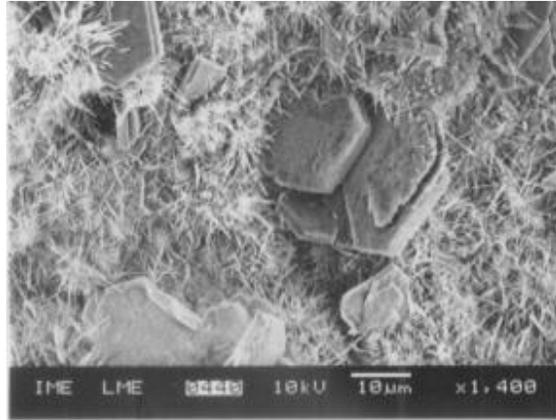


Figura 2-2. Micrografia do hidróxido de cálcio (Pereira *et al*, 2005).

Já os silicatos de cálcio hidratados são responsáveis por cerca de 50 a 60% do volume dos sólidos de uma pasta de cimento Portland. Porém, em decorrência da grande variedade encontrada desses produtos, a sua estrutura e estequiometria não são bem definidas. A morfologia pode variar de planas ou achatadas, malha reticulada, grãos irregulares, sendo a mais comum as partículas fibrosas. Já as estequiometrias geralmente são expressas segundo as Equações (2.7) e (2.8), e todos são usualmente chamados apenas de C-S-H (Neville, 1997).



Apesar dos produtos formados pela hidratação dos silicatos serem os mesmos, algumas observações precisam ser destacadas. Primeiramente, verifica-se que a hidratação do C_3S produz um maior teor de hidróxido de cálcio que a do C_2S . Segundo Neville (1997), o C_3S e o C_2S necessitam aproximadamente da mesma quantidade de água para hidratação, no entanto o C_3S produz mais que o dobro da quantidade de Portlandita, que é um dos produtos de hidratação menos estáveis da pasta de cimento.

Ademais, o C_3S reage rapidamente com a água, provocando uma imediata liberação de calor e elevada resistência inicial. Cimentos de alta resistência inicial geralmente têm maior percentual deste componente. Já o C_2S reage lentamente e desprende menor calor de hidratação, apresentando inicialmente baixa resistência mecânica, mas contribui decisivamente, em longo prazo, para o aumento da resistência do cimento (Neville, 1997).

Taylor (1990) discorre que, com o auxílio de alguns métodos de ensaio, pode ser mostrado que cerca de 70% do C_3S reage em 28 dias, e em 1 ano sua hidratação está completa, enquanto que aos 28 dias de idade apenas 30% do C_2S reage, chegando apenas a 90% com 1 ano de idade.

Nas Figuras 2.3 e 2.4 são exibidos gráficos os quais mostram, respectivamente, a velocidade de hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S) e o efeito resultante na resistência mecânica do cimento. Comparando as figuras é possível verificar a maior velocidade de hidratação do C_3S em comparação com a do C_2S . Em cura realizada a 25 °C, após 24 horas o C_3S já realizou cerca de 30% de hidratação, enquanto apenas 10% de C_2S foram hidratados. A Figura 2.4 confirma que a hidratação mais acelerada do C_3S reflete de forma direta na resistência mecânica do cimento endurecido: aos 20 dias de hidratação o C_3S apresenta uma resistência mecânica aproximadamente nove vezes maior que a do C_2S .

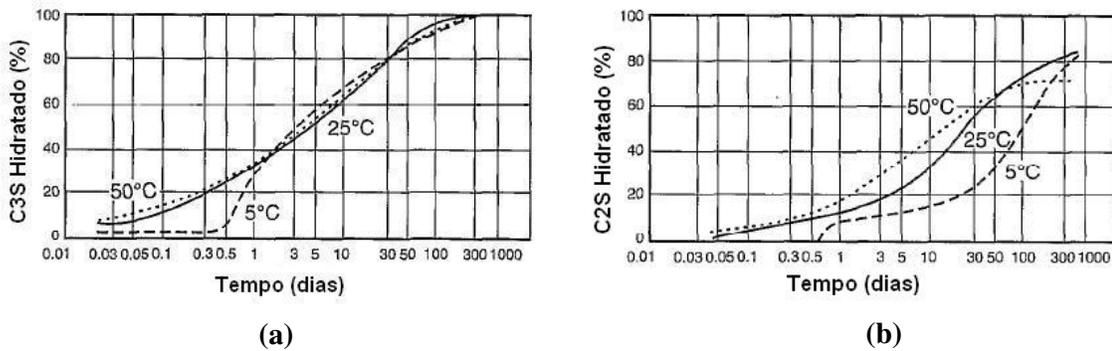


Figura 2-3. Velocidade de hidratação dos silicatos de cálcio. (a) C_3S e (b) C_2S (Adaptado de Nelson, 1990).

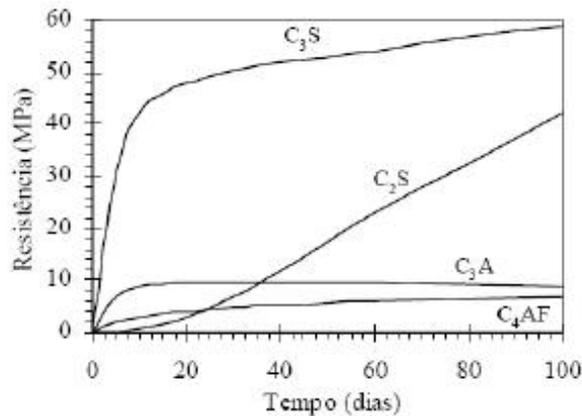


Figura 2-4. Efeito da hidratação dos silicatos na resistência mecânica do cimento (Neville, 1997).

A hidratação dos silicatos de cálcio influencia diretamente nas características finais do cimento, especialmente na resistência mecânica e durabilidade. Cimentos com altos teores de C_3S desenvolverão maiores resistências iniciais, em contrapartida, formarão maior quantidade de Portlandita que é suscetível a ataques por substâncias ácidas, comprometendo sua durabilidade. Enquanto que o cimento com altos teores de C_2S apresentam resistência final maior que aqueles com menores proporções e menores quantidades de Portlandita.

2.1.4 – Compostos Hidratados

Chen (2003) comenta que os silicatos de cálcio hidratados possuem um nível de complexidade estrutural bastante elevado, sendo conhecidos mais de 30 tipos diferentes de silicatos cristalinos, e que em ensaios realizados sob temperatura ambiente se pode obter desde compostos semi-cristalinos a parcialmente amorfos. Conforme Mehta & Monteiro (1994), o tipo de C-S-H formado pode variar com a relação CaO/SiO_2 e com o teor de água quimicamente combinada. Além disso, o fator água/cimento (FAC), a temperatura e a idade de hidratação também são fatores determinantes. Considerando que a estrutura dos compostos determina as propriedades, os diferentes silicatos formados terão grande efeito sobre as características do cimento endurecido.

Anjos (2009) verificou que, em vários estudos, ao se analisar a formação de silicatos de cálcio hidratados em pastas cimentícias ou concretos, apenas citam a formação de um C-S-H sem informar o tipo de silicato formado. Estes silicatos podem assumir estequiometria variável, sendo impossível realizar um refinamento da estrutura cristalina de pastas cimentícias e, conseqüentemente, determinar os percentuais de cada um dos compostos hidratados e, assim, ter uma avaliação real da relação entre a microestrutura e as propriedades apresentadas. Anjos (2009) acrescenta, ainda, que esta prática de somente citar a formação de C-S-H é muito comum quando se analisa a atividade pozolânica de alguns materiais, mas recomenda que deva ser evitada em virtude da influência do tipo de C-S-H formado nas propriedades do cimento.

Taylor (1990) relata quatro diferentes tipos de C-S-H, os quais são os mais comumente encontrados. Os C-S-H tipo I e II, a Jenita e a 1,4-nm Tobermorita com fórmulas aproximadas a $(CaO)_5.(SiO)_5.(H_2O)_6$, $(CaO)_9.(SiO)_5.(H_2O)_{11}$, $(CaO)_9.(SiO)_6.(H_2O)_{11}$ e $(CaO)_6.(SiO)_6.(H_2O)_9$, respectivamente.

Chen (2003) explica que uma reação dos silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) com cerca de metade do seu peso de água gera produtos que apresentam característica tanto da Tobermorita quanto da Jenita, sendo impossível concluir qual estrutura mais se sobressai. Todavia, Chen (2003) também afirma que, através da utilização de vários métodos de determinação de fases, criou-se uma hipótese de que o C-S-H é, inicialmente, uma mistura de estruturas de Tobermorita e Jenita, com este último se tornando, com a idade de hidratação, cada vez mais dominante, podendo até mesmo aparecer de maneira isolada.

Richardson (2008) publicou um trabalho exibindo vários tipos de silicato de cálcio hidratado e silico-aluminatos de cálcio hidratados já descobertos e analisados, relatando as estruturas, a nomenclatura utilizada, suas fórmulas, relações Ca/Si, referências relacionadas a cada um dos silicatos, estruturas cristalinas, densidades, entre outros parâmetros. A Tabela 2.3 reproduz alguns silicatos com alguns desses parâmetros.

Tabela 2-3: Fases relatadas para o silicato de cálcio hidratado e aluminossilicato de cálcio hidratado (Richardson, 2008 *apud* Anjos, 2009).

Nome	Fórmula	Ca/Si	Estrutura Cristalina	Densidade
Hillebrandite	$Ca_2.(SiO_3).(OH)_2$	2,00	Ortorrômico	2,70
Wollastonita 1A	$Ca_3.Si_3.O_9$	1,00	Triclínico	2,916
Xenotlita	$Ca_6.Si_6.O_{17}.(OH)_2$	1,00	Monoclínico	2,700
Clinotobermorita ⁽¹⁾	$Ca_5.Si_6.O_{17}.5H_2O$	0,83	Monoclínico	2,611
9A Tobermorita ⁽²⁾	$Ca_5.Si_6.O_{16}.(OH)_2$	0,83	Ortorrômico	2,865
Jennita	$Ca_9.Si_6.O_{17}.(OH)_6.8H_2O$	1,50	Triclínico	2,325
Calcium chondrodite	$Ca_5.(SiO_4)_2.(OH)_2$	2,50	Monoclínico	2,825
Kilchoanite	$Ca_6.(SiO_4).(Si_3O_{10})$	1,50	Ortorrômico	3,003
α -C ₂ SH	$Ca_2.(HSiO_4).(OH)$	2,00	Ortorrômico	2,721
Dellaite	$Ca_6.(Si_2O_7).(SiO_4).(OH)_2$	2,00	Triclínico	2,966
Rosenhahnite	$Ca_3.Si_3.O_8.(OH)_2$	1,00	Triclínico	2,897
Katoite	$Ca_{1,46}.Al.Si_{0,55}.O_6.H_{3,78}$	0,94 ⁽⁴⁾	Cúbico	2,887
hydrogarnet ⁽³⁾				
Bicchulite	$Ca_2.(Al_2.Si.O_6).(OH)_2$	0,67 ⁽⁴⁾	Cúbico	2,818

⁽¹⁾Além deste são citados mais 3 tipos de clinotobermorita; ⁽²⁾Além deste são citados mais 6 tipos de tobermorita;

⁽³⁾Esta composição pode ser variável; ⁽⁴⁾Relação Ca/(Si+Al).

2.1.4 – Classificação dos Cimentos Portland

O cimento Portland é classificado baseado na composição que, por sua vez, determina as propriedades químicas e físicas mais relevantes, tais como: tempo de pega, resistência inicial e final, calor de hidratação, resistência aos sulfatos.

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, órgão regulamentador, divide o tipo de cimento em cinco classes principais: cimento Portland comum, composto, de alto-forno, pozolânico e de alta resistência inicial. Têm-se ainda cimentos especiais desenvolvidos conforme a necessidade de aplicação, como no caso dos cimentos utilizados na cimentação de poços de petróleo.

O boletim técnico da Associação Brasileira de Cimento Portland – BT106, 2002 - Guia Básico de Utilização do Cimento Portland, apresenta as principais diferenças entre as classes do cimento Portland.

O cimento Portland comum (CPI) e o composto (CPII) dispõem de características bem semelhantes, porém o CPII é formado por uma maior quantidade de adições, o que proporciona propriedades ligeiramente superiores. Atualmente, os cimentos compostos são os mais encontrados no mercado, respondendo por aproximadamente 75% da produção industrial brasileira e são utilizados na maioria das aplicações usuais.

Em seguida, tem-se o cimento de alto-forno e o pozolânico, CPIII e CPIV respectivamente. A adição de escória e materiais pozolânicos modifica a microestrutura do cimento, diminuindo a permeabilidade, a difusibilidade iônica e a porosidade capilar, aumentando a estabilidade e a durabilidade, melhorando, assim, seu desempenho ante a ação de sulfatos e da reação álcali-agregado. Outras propriedades também são alteradas, incluindo a diminuição do calor de hidratação, o aumento da resistência à compressão em idades avançadas, a melhor trabalhabilidade e outros.

O cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI) é uma variação do cimento comum com a peculiaridade de atingir altas resistências já nos primeiros dias da aplicação. O desenvolvimento da alta resistência inicial é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, bem como pela moagem mais fina do cimento, de modo que, ao reagir com a água, ele adquira elevadas resistências, com maior velocidade.

Existem, também, os cimentos Portland resistentes aos sulfatos, que têm a propriedade de oferecer resistência aos meios agressivos sulfatados, tais como os encontrados nas redes de esgotos de águas servidas ou industriais, na água do mar e em alguns tipos de solos. De acordo com a norma NBR 5737, qualquer um dos cinco tipos básicos (CP I, CP II, CP III, CP IV e CP V-ARI) pode ser considerado resistente aos sulfatos, desde que obedeça a algumas normas específicas.

A Tabela 2.4 exibe um resumo dos principais tipos de cimento Portland utilizados no Brasil, indicando sua denominação, sua característica principal, as resistências mecânicas esperadas e sua composição.

Tabela 2-4. Resumo dos principais tipos de cimento Portland utilizados no Brasil (Adaptado de ABCP – BT106, 2002).

Sigla	Classe	Resistência Mecânica (MPa)			Composição Básica (% massa)			
		Dias			Clínquer + Gesso (%)	Escória	Pozolana	Calcário (<i>filler</i>)
		3	7	28				
CPI	25	8	15	25	100	-	-	-
	32	10	20	32				
	40	15	25	40				
CPI-S	25	8	15	25	95 – 99	1 – 5	1 – 5	1 – 5
	32	10	20	32				
	40	15	25	40				
CPII-E	25	8	15	25	56 – 94	6 – 34	-	0 – 10
	32	10	20	32				
	40	15	25	40				
CPII-Z	25	8	15	25	76 – 94	35 – 70	6 – 14	0 – 10
	32	10	20	32				
	40	15	25	40				
CPII-F	25	8	15	25	90 – 94	-	-	6 – 10
	32	10	20	32				
	40	15	25	40				
CPIII	25	8	15	25	25 – 65	35 – 70	-	0 – 5
	32	10	20	32				
	40	12	23	40				
CPIV	25	8	15	25	45 – 85	-	15 – 50	0 – 5
	32	10	20	32				
CPV-ARI*	-	14	24	34	95 – 100	-	-	0 – 5

*Resistências aos 1, 3 e 7 dias de idade.

2.1.5 – Cimentos para Poços de Petróleo

A *American Petroleum Institute* (API) criou diferentes especificações para os cimentos utilizados em poços de petróleo, devido às condições as quais este é exposto serem radicalmente diferentes daquelas normalmente oferecidas por aplicações na construção civil.

Existem, atualmente, nove classes Cimentos Portland especificados pela API, sendo classificadas de A até J de acordo com a profundidade (temperatura e pressão) do poço a qual são submetidos. Abaixo temos uma descrição geral sobre cada uma das classes API de cimentos.

- Classe A – corresponde ao cimento Portland comum, usado em poços de até 830 m de profundidade. Atualmente o uso deste está restrito a cimentação de revestimento de superfície (em profundidades inferiores a 830 m);
- Classe B – para poços de até 1.830 m, quando é requerida moderada resistência aos sulfatos;
- Classe C – também para poços de 1.830m, quando é requerida alta resistência inicial;
- Classe D - Para uso em poços de até 3.050 m, sob condições de temperatura moderadamente elevadas e altas pressões;
- Classe E – para profundidades entre 1.830 m e 4.270 m, sob condições de pressão e temperatura elevadas;
- Classe F – para profundidades entre 3.050 m e 4.880 m, sob condições extremamente altas de pressão e temperatura; e
- Classe G e H – para utilização sem aditivos até profundidades de 2.440 m. Como têm composição compatível com aceleradores ou retardadores de pega, estes podem ser usados em todas as condições dos cimentos classes A até E. As classes G e H são as mais utilizadas ultimamente na indústria do petróleo, inclusive no Brasil.
- Classe J – pode ser utilizado a temperaturas acima de 150 °C sem adição de um retardador.

Os cimentos normatizados para utilização em poços de petróleo é composto, em geral, apenas por clínquer e gesso. A diferença entre as classes está nos teores dos seus componentes principais (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) e na sua área superficial. Na Tabela 2.5 são exibidas as composições em massa típicas para cada uma das classes de cimento API.

Tabela 2-5. Composição potencial típica das classes de cimento para poços de petróleo (Adaptado de Nelson, 1990).

Classe	Composição potencial típica das fases (%)				Superfície Específica (cm^2/g)
	C_3S	βC_2S	C_3A	C_4AF	
A	45	27	11	8	1600
B	44	31	5	13	1600
C	53	19	11	9	2200
D	28	49	4	12	1500
E	38	43	4	9	1500
F	-	-	-	-	-
G	50	30	5	12	1800
H	50	30	5	12	1600
J	-	-	-	-	2000

As propriedades físicas das pastas de cimento dependem das características das fases mineralógicas do clínquer, da composição química do cimento, da superfície específica e da distribuição granulométrica de suas partículas. As principais influências estão descritas a seguir (Campos, 2002 *apud* Garcia, 2007):

- C_3S – sua concentração é inversamente proporcional ao tempo de espessamento e à água livre, e diretamente proporcional à viscosidade, ao limite de escoamento e à resistência a compressão;
- C_2S – exerce pouca influência sobre as propriedades físicas das pastas de cimento Classe G. Seu maior efeito é em pastas submetidas à alta temperatura e pressão.
- C_3A – é responsável pelo controle do tempo de pega e pela suscetibilidade ao ataque de águas sulfatadas. Seu teor é inversamente proporcional ao tempo de espessamento e à água livre, e diretamente proporcional à viscosidade, ao limite de escoamento e à resistência a compressão;

- C_4AF – apresenta características similares às do C_3A ;
- Superfície específica (cm^2/g) – expressa o somatório das áreas das partículas por unidade de massa do cimento. É inversamente proporcional ao tempo de espessamento e à água livre, e diretamente proporcional à viscosidade, ao limite de escoamento e à resistência a compressão.

2.2 – Retrogressão

Poços de petróleo submetidos à alta temperatura apresentam características que precisam ser bem observadas. O comportamento físico e químico dos cimentos desses tipos de poços muda significativamente quando expostos a elevadas temperaturas e pressões. Se os devidos cuidados não forem tomados durante a formulação das pastas, o cimento endurecido pode perder resistência e aumentar a permeabilidade, culminando na perda de isolamento daquela zona.

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o principal produto de hidratação do cimento Portland, sendo o principal responsável pela resistência mecânica das pastas curadas e apresentando boa estabilidade física e química em temperaturas de até 110 °C. Em temperaturas superiores o C-S-H é convertido na fase α - C_2SH , mais cristalina e mais densa que o C-S-H convencional, o que gera uma retração da pasta de cimento, resultando em uma diminuição da resistência à compressão e um aumento da permeabilidade da mesma. Este fenômeno é conhecido como *retrogressão da resistência* (Nelson, 1990).

Luke (2004) afirma que as condições de formação e estabilidade dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas de cimento para poços de petróleo, em altas temperaturas e pressões, são altamente relevantes na resistência e durabilidade das pastas. A presença de grande quantidade de Portlandita ($Ca(OH)_2$) e de silicatos de cálcio hidratados ricos em cálcio (relação Ca/Si elevada) em pastas hidratadas é considerado deletério, pois resultam em uma permeabilidade elevada e uma baixa resistência à compressão.

O reflexo causado por essa transformação sofrida pelo cimento sob altas temperaturas em suas propriedades físicas pode ser melhor observado na Figura 2.5, na qual é exibido o comportamento da resistência à compressão e da permeabilidade *versus* o tempo de cura de pastas convencionais de cimento Portland curados em 230 °C, onde verifica-se a perda

significativa resistência e aumento da permeabilidade no período de um mês. No entanto, segundo Suman e Ellis (1977) *apud* Nelson (1990), os níveis de resistência de algumas pastas ainda se mantiveram suficientes para manter a estabilidade do revestimento, porém, Nelson (1990) alega que o verdadeiro problema reside no aumento severo da permeabilidade, que não pode ser superior a 0,1 mD para que não haja comunicação dos fluidos da formação com o revestimento do poço.

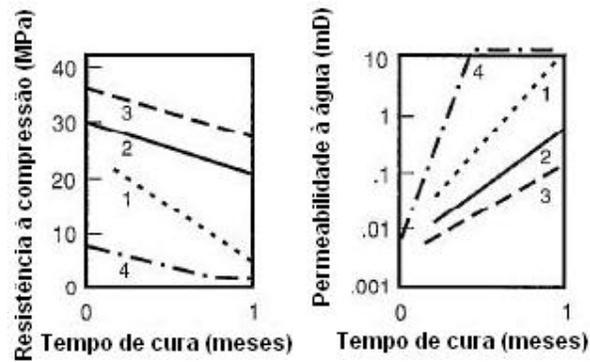


Figura 2-5. Comportamento da resistência à compressão e permeabilidade *versus* tempo de pastas de cimento Portland curadas a 230 °C (Adaptado de Nelson, 1990).

A retrogressão da resistência pode ser evitada reduzindo a razão CaO/SiO_2 das pastas de cimento com a substituição parcial do cimento por materiais a base de sílica, que consomem grande quantidade do hidróxido de cálcio (CH) e modificam a trajetória das reações, transformando aquelas fases deletérias em fases com boa resistência mecânica e baixa permeabilidade (Taylor, 1990).

Em um estudo sobre a influência da razão Ca/Si na resistência à compressão de pastas de cimento aditivadas com sílica submetidas a altas temperaturas, Sasaki, Kobayashi, Okabayashi (1988) verificaram que a resistência cresce com o aumento da razão CaO/SiO_2 até o máximo de 1,0 e depois começa a decrescer (Figura 2.6).

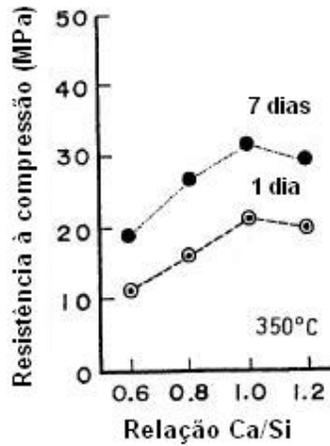


Figura 2-6. Resistência a compressão vs. relação Ca/Si de um cimento submetido à cura em alta temperatura (Adaptado de Sasaki, Kobayashi, Okabayashi, 1988).

Eilers & Root (1976) constataram que a retrogressão da resistência de pastas de cimento Portland sob altas temperaturas pode ser evitada com a adição de 35 a 40% de materiais a base de sílica (Figura 2.7). Nelson (1990) explica que essa quantidade de sílica é suficiente para diminuir a razão Ca/Si das pastas de 1,5 para 1,0, fazendo com que, sob temperatura de cerca de 110 °C, um mineral conhecido como Tobermorita se forme em detrimento da α -C₂SH, preservando a resistência e a permeabilidade. Com o aumento da temperatura para cerca de 150 °C, normalmente a Tobermorita se converte em Xonotlita e uma quantidade menor de Gyrolita, gerando pouca alteração na resistência da pasta. A Figura 2.8 é um diagrama que descreve as condições para a formação de vários compostos de silicato de cálcio, com a razão Ca/Si plotada *versus* a temperatura de cura.

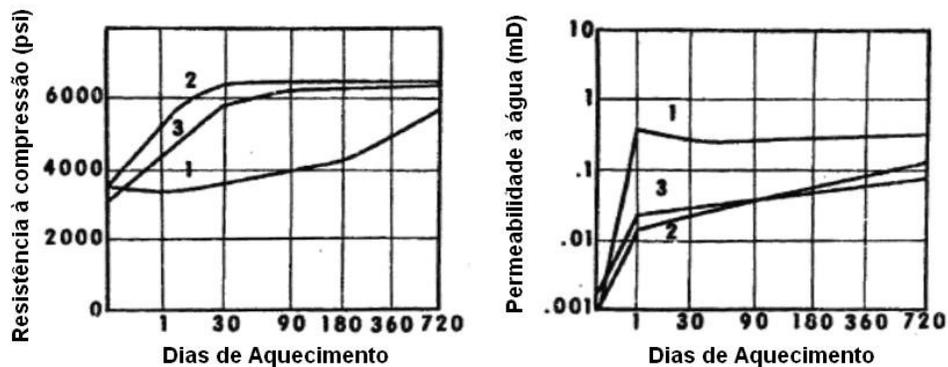


Figura 2-7. Resistência a compressão e permeabilidade *versus* tempo de cura de pastas de cimento Portland aditivadas com sílica flour curadas a 230 °C: (1) 20% de sílica, (2) 35% de sílica e (3) 50% de sílica (Adaptado de Eilers & Root, 1976).

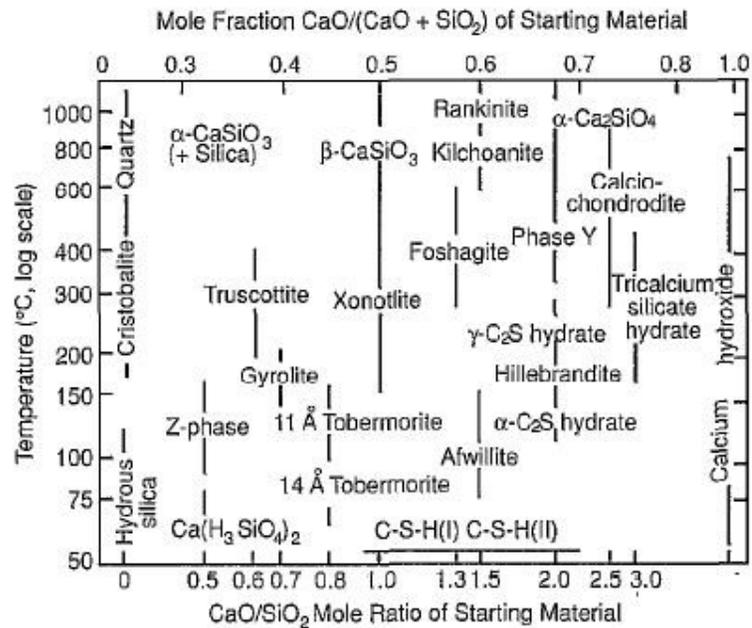


Figura 2-8. Condições de formação de vários silicatos de cálcio hidratados (Taylor, 1964 *apud* Nelson, 1990).

2.3 – Recuperação do Petróleo

Quando um poço de petróleo é perfurado e está pronto para entrar em produção é necessário que algum mecanismo entre em ação para conseguir que o óleo (ou gás), contido no fundo do poço, venha até a superfície. Se esse mecanismo for à própria energia do poço, ou seja, a extração dos hidrocarbonetos do reservatório se dá através apenas de sua energia natural, damos o nome de *recuperação primária* do petróleo (Thomas, 2004).

A energia contida em um poço é o resultado de todas as situações e circunstâncias geológicas pelas quais a jazida passou até se formar completamente. Dá-se o nome de mecanismo de produção do reservatório ao conjunto de fatores que desencadeiam os efeitos da produção de fluidos. Os reservatórios apresentam cinco tipos de mecanismos naturais de produção, conhecidos como: influxo de água, gás em solução, expansão de fluido, drenagem gravitacional e capa de gás. Estes mecanismos também podem ocorrer de forma combinada (Thomas, 2004).

Porém, a recuperação do petróleo proporcionada pelos mecanismos naturais de produção é, em geral, muito pequena, obtendo-se, em média, apenas 10% da reserva estimada.

Para esses reservatórios, cujos fatores de recuperação são muito baixos e que, por consequência, retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após o esgotamento da sua energia natural, são utilizados uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional que, de uma maneira geral, interferem nas características do reservatório favorecendo a exploração do óleo. (Curbelo, 2006)

Quase tão antigos quanto à indústria do petróleo, os métodos de recuperação foram desenvolvidos para se obter uma produção maior do que aquela que se obteria caso apenas a energia natural do reservatório fosse utilizada. Uma nomenclatura específica é empregada para distinguir os diferentes tipos de processos utilizados e seu critério é baseado no grau de confiança que estes proporcionam. Os processos cujas tecnologias são bem conhecidas e cujo grau de confiança na aplicação é bastante elevado, como é o caso da injeção de água e de gás, dá-se o nome de *métodos convencionais de recuperação* (ou *recuperação secundária*), para processos mais complexos e cujas tecnologias ainda não estão satisfatoriamente desenvolvidas, dá-se o nome de *métodos especiais de recuperação* (ou *recuperação terciária*). (Curbelo, 2006)

Nos últimos anos vem sendo observado um declínio em descoberta de novos campos de petróleo de grandes extensões, o que, somado a constante baixa nos preços do barril de petróleo, nos leva a concluir que uma das mais prováveis fontes para ampliação das reservas está no desenvolvimento e aplicações de tecnologias capazes de aumentar o fator de recuperação dos campos já descobertos. Esse desenvolvimento se dá principalmente nos métodos especiais de recuperação que podem ser colocados em ação quando a produção pelos métodos convencionais estiver para se esgotar. Assim, o alvo dos processos especiais de recuperação teria uma parcela correspondente a 70% do volume de óleo original provado, que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional (Clark, 2007).

Devido ao grande desenvolvimento ou aperfeiçoamento de muitos métodos especiais de recuperação que vêm acontecendo há alguns anos, se fez necessário sub-dividi-los em categorias de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado. Assim, métodos especiais de recuperação são divididos em: térmicos, que diminuem a viscosidade do fluido através do seu aquecimento; miscíveis, através da injeção de um fluido miscível em óleo, que facilita seu deslocamento através da rocha; e químicos, que também é miscível ao óleo, porém com interações químicas (Thomas, 2001).

2.3.1 – Injeção de Vapor

Em reservatórios cujos óleos são muito viscosos, a utilização de um processo convencional de recuperação fatalmente resulta em insucesso. A alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso, enquanto que o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior, fazendo com que atinjam o poço produtor com baixo deslocamento do óleo e, por consequência, uma recuperação normalmente muito baixa.

A constatação de que, ao ser aquecido, o óleo tem a sua viscosidade substancialmente reduzida foi o ponto de partida para o desenvolvimento dos métodos térmicos. Esforços consideráveis têm sido aplicados no desenvolvimento de técnicas, que envolvem a introdução de calor no reservatório, capazes de melhorar a recuperação dos óleos mais pesados e mais viscosos. A Figura 2.9 ilustra a sensibilidade da viscosidade com a temperatura. O forte decréscimo da viscosidade do óleo com a temperatura, especialmente nos óleos mais pesados, explica o porquê do sucesso na aplicação dos métodos térmicos de recuperação (Queiroz, 2006).

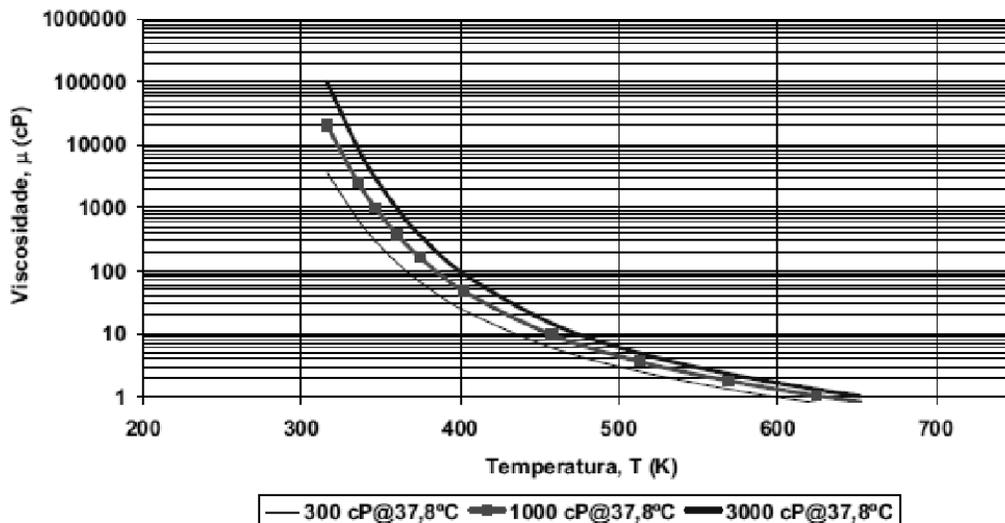


Figura 2-9. Comportamento da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura (Queiroz, 2006).

O desenvolvimento inicial dos métodos térmicos buscava a redução da viscosidade do óleo através do seu aquecimento para aumentar a recuperação do petróleo. À medida que outros efeitos igualmente benéficos foram aparecendo, os processos foram se modificando, resultando nos diversos tipos de métodos que se tem atualmente (Curbelo, 2006).

Dentre os métodos térmicos de recuperação, a injeção de vapor é um dos mais utilizados devido ao alto grau de desenvolvimento da técnica que permite elevados fatores de recuperação. O método consiste na injeção de vapor superaquecido no reservatório formando um banco de vapor que se condensa e transfere calor para o óleo, para a água, para a própria rocha e, inclusive, às das camadas adjacentes, fazendo com que o óleo apresente uma menor viscosidade, o que permitirá um melhor deslocamento dentro dos poros da formação rochosa. Esse método apresenta dois modos de operação principais: a *injeção cíclica de vapor* e a *injeção contínua de vapor*. E também um método ainda em desenvolvimento: a *drenagem diferencial gravitacional assistida por vapor*. (Queiroz, 2006)

A estimulação por injeção cíclica de vapor envolve três fases: na primeira o vapor superaquecido é injetado dentro do próprio poço produtor por um período específico de tempo (1 a 6 semanas); em seguida é realizada uma fase conhecida como *soaking time*, onde o poço é fechado por um curto período de tempo, uma a duas semanas, e o calor latente do vapor é melhor distribuído no reservatório permitindo a redução da viscosidade do fluido e, finalmente, um período onde o poço é recolocado em produção durante meses a anos. Esse processo constitui um ciclo. Todas as fases do ciclo podem sofrer variação para minimizar os custos do processo. O ciclo é repetido um número de vezes até que o limite econômico na produção seja alcançado. A Figura 2.10 representa as três fases da injeção cíclica de vapor. Os fatores de recuperação típicos dessa técnica são 20% a 35% (Barillas *et al*, 2004 e Clark, 2007).

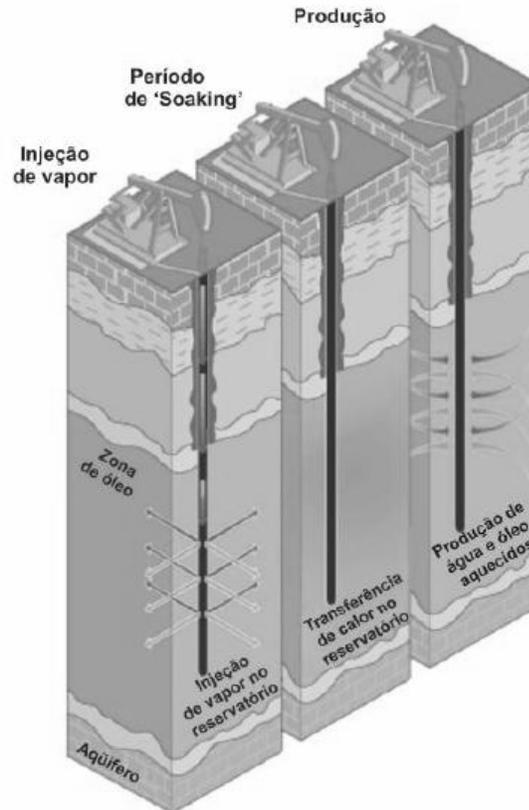


Figura 2-10. Representação esquemática da operação de recuperação térmica por injeção cíclica de vapor (Queiroz *et al*, 2005).

A recuperação por injeção contínua de vapor é um processo que utiliza vários poços simultaneamente (Figura 2.11). O vapor é injetado em poços com espaçamento e localização previamente determinados, denominados de poços injetores, os quais permitem transmitir o calor para o óleo reduzindo sua viscosidade e fornecendo pressão suficiente para impulsioná-lo em direção aos poços que irão produzi-los, denominados de poços produtores. Reservatórios com injeção contínua de vapor atingem, em média, fatores de recuperação de 40%, podendo inclusive superar esse valor. Em um campo na Indonésia (o maior com injeção contínua de vapor do mundo) apresenta um fator de recuperação final de 70% em alguns locais (Clark, 2007).

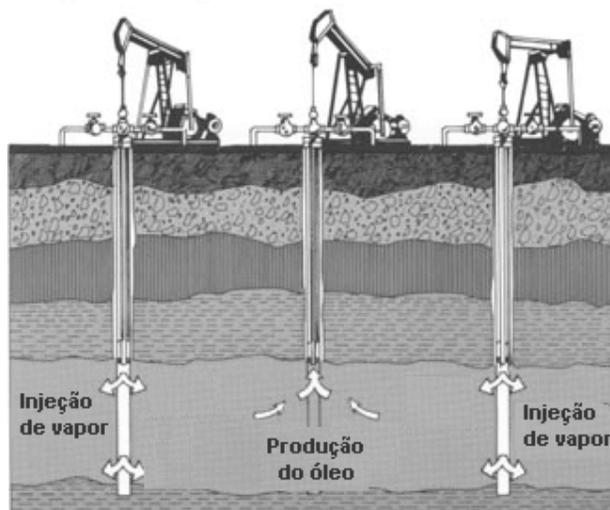


Figura 2-11. Representação esquemática da operação de recuperação térmica por injeção contínua de vapor.

Um método térmico de recuperação relativamente novo que vêm sendo utilizado nos últimos anos é o de *Drenagem de óleo por diferencial gravitacional assistida com vapor* (SAGD, sigla em inglês). Nesse método dois poços com trechos horizontais são perfurados paralelamente com um poço diretamente acima do outro mantendo uma separação vertical constante de cinco metros ou mais, dependendo da viscosidade do óleo (Figura 2.12). As seções horizontais são geralmente de 500 a 1.500 m de comprimento, e são completadas com *liners* rasgados para reduzir a produção de areia e aumentar a produtividade de óleo. O vapor é injetado no poço superior aquecendo o óleo e fazendo que sua viscosidade diminua e, por gravidade, seja conduzido até o poço mais abaixo onde é produzido (Clark, 2007).

A produção de um par de poços SAGD está prevista para durar de 7 a 12 anos, com uma produção relativamente constante ao longo desse tempo. Os poços SAGD podem produzir de 500 até vários milhares de barris por dia. Fatores de recuperação de 50% a 70% são previstos teoricamente para essa técnica, não podendo ser afirmados por ainda não se ter poços SAGD suficientemente maduros para determinar seu fator de recuperação final (Alboudwarej *et al*, 2006). Até 2004 essa técnica ainda não tinha sido utilizada no Brasil, segundo Barillas *et al* (2004).

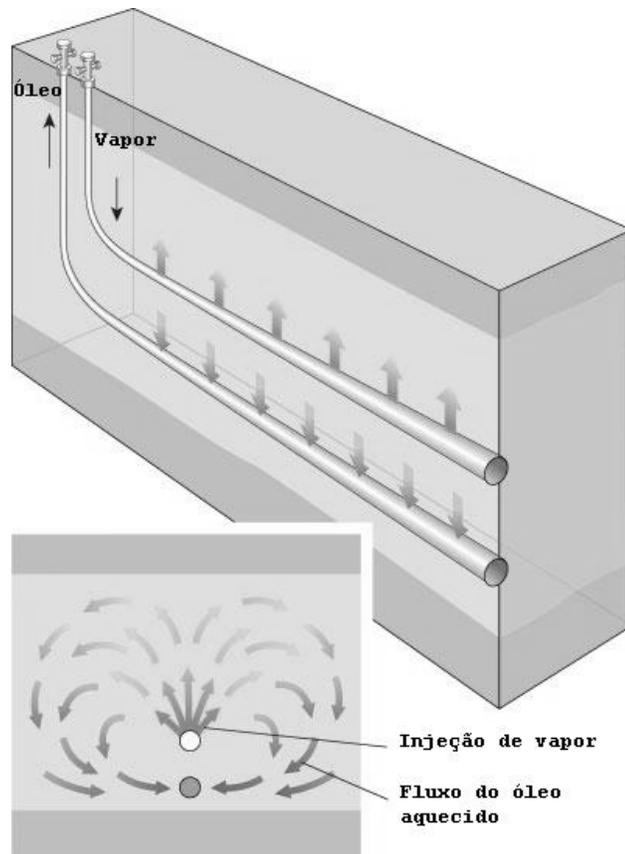


Figura 2-12. Representação esquemática da operação de recuperação térmica por drenagem de óleo por diferencial gravitacional assistida com vapor (Adaptado de Alboudwarej, 2006).

2.4 – Resíduo de Porcelanato

O porcelanato (também chamado de grés porcelanato) é um revestimento cerâmico que se caracteriza principalmente por possuir uma porosidade baixa em relação a outros produtos cerâmicos, apresentando uma absorção de água inferior a 0,5% conforme a NBR 13818, mas na prática pode chegar até 0,1%. (Heck, 1996) A variedade de padrões, cores e texturas, formatos que variam desde pequenas pastilhas até grandes placas, além de propriedades tais como impermeabilidade, facilidade de limpeza, resistência a manchas, resistência mecânica e ao desgaste, fazem com que estes produtos possam responder a qualquer nível de exigência, assegurando qualidade e desempenho em diversos tipos de ambientes: residenciais, comerciais, industriais, fachadas, calçadas, piscinas, entre outros (Kummer *et al*, 2007).

O desenvolvimento deste tipo de revestimento foi de grande importância para o setor, pois estendeu o uso da cerâmica para locais antes de domínio apenas das pedras naturais, que, aliado à estética, possuíam uma resistência à abrasão mais elevada do que produtos cerâmicos esmaltados. O porcelanato se tornou um material de características modernas e versáteis através dos processos de polimento e da introdução de técnicas de decoração que fez com que as características do porcelanato se assemelhassem muito com as das pedras naturais, tendo, porém, algumas propriedades com desempenho superior, por exemplo, ao do mármore, granito, pedra São Tomé, etc. Podemos destacar os seguintes aspectos onde o porcelanato apresenta desempenho superior quando comparadas às pedras naturais (Heck, 1996):

- **maior resistência química:** adequado ao uso em laboratórios, hospitais e indústrias;
- **é impermeável:** maior resistência a manchas, maior facilidade de limpeza e em caso de infiltração de umidade, não há desenvolvimento de manchas de umidade;
- **maior resistência à abrasão:** recomendável para áreas de altíssimo tráfego;
- **uniformidade de cores na peça e entre peças:** efeito estético agradável aos olhos;
- **mais leves, menor espessura e maior resistência mecânica:** mais fáceis de transportar e manusear;
- **maior facilidade de assentar:** um assentador de cerâmica tradicional poderá assentar o porcelanato.

Segundo Wiggers, Santos & Hotza (2007), ao longo do processo de polimento ocorrem três principais transformações na peça: a perda de massa, o aumento do brilho e diminuição da rugosidade do porcelanato. O polimento de um porcelanato é um processo específico e muito custoso. Nele ocorre a eliminação do material devido, principalmente, a processos de fratura frágil, que são provocados por esforços sofridos na superfície da peça. Esta eliminação provoca um decréscimo em torno de 10% da espessura da peça produzindo uma superfície lisa e de alto brilho.

O processo de polimento atualmente é composto por três etapas (considerada apenas duas etapas por alguns autores). A primeira etapa é chamada de etapa de aplainamento ou de calibração, onde uma grande quantidade de material é removida quando comparada com as etapas subsequentes. A calibração ocorre mediante a ação tangencial e descontínua gerada por

uma série de rolos abrasivos diamantados, dispostos transversalmente à direção de avanço do material. A eliminação das deformações das placas cerâmicas, que apresentam uma superfície vitrificada dura, ocorre progressivamente, de modo a não comprometer a integridade das mesmas. As peças que saem do aplainador possuem uma superfície irregular, constituída por gretas ou sulcos profundos. A segunda etapa é responsável de realizar a preparação do corpo para o polimento. Cada cabeça tem a finalidade de apagar os riscos (ranhuras) deixados pelas cabeças anteriores e deixar a peça totalmente uniforme (lisa). As granas utilizadas são de 240 a 700 *mesh*. A terceira etapa é o polimento propriamente dito. A peça não possui mais riscos e a mesma começa a receber o brilho através da utilização de cabeçotes com granas de 800 a 3000 *mesh* que rotacionam e transladam transversalmente à peça. Estes cabeçotes são constituídos de agentes abrasivos compostos principalmente de carbeto de silício (SiC), com tamanhos de partículas progressivamente decrescentes durante a etapa. O objetivo principal desta etapa é produzir uma superfície lisa e especular na saída da última cabeça polidora, caracterizando o produto final do processo de polimento (Rosso, Cunha & Ramírez, 2005 e Wiggers, Santos & Hotza, 2007).

Outro elemento importante para um bom polimento é a água, sua qualidade e a quantidade utilizada. Como a quantidade utilizada em uma unidade de polimento é muito elevada (cerca de 4000 L), existe a necessidade de recirculação em circuito fechado para reaproveitamento. Com este procedimento torna-se necessário um tratamento químico/físico na água para posterior decantação dos resíduos do polimento e filtro-prensagem. A água é distribuída na máquina em cada cabeça polidora e tem a função principal de diminuir o atrito entre os abrasivos e a peça, refrigerar o local e retirar os resíduos gerados que poderiam ficar sobre as peças, causando riscos e arranhões. Durante tratamento químico/físico da água, o resíduo de porcelanato é, então, coagulado, floculado, filtrado (Figura 2.13) e seco naturalmente. O resíduo permanece no pátio de estocagem, ao ar livre, aguardando um destino final (Rosso, Cunha & Ramírez, 2005 e Souza, 2007).



Figura 2-13. Obtenção do resíduo de porcelanato durante a reciclagem da água do processo de polimento (Souza, 2007).

Segundo Souza (2007), todo o resíduo produzido durante a produção do porcelanato costuma ser estocado pela indústria, como pode ser visto na Figura 2.14, para posterior aterro das jazidas exploradas para extração das matérias-primas do próprio porcelanato. Em um estudo realizado, Wiggers, Santos & Hotza (2007), entre outras coisas, avaliou a perda de massa sofrida pelas peças de porcelanato em decorrência do processo de polimento. Eles verificaram que a quantidade de massa removida em média por peça é em torno de 9%, sendo 55% da massa removida na etapa de calibração e 45% devido à ação dos abrasivos das polidoras da segunda e terceira etapa. De acordo com Souza (2007), somente a empresa Elizabeth Porcelanato S/A produz diariamente de 30 a 35 toneladas de resíduo de porcelanato.



Figura 2-14. Armazenagem do resíduo de porcelanato (Souza, 2007).

O resíduo resultante do polimento do porcelanato é um pó branco, de granulometria muito fina e composição química variada. A Tabela 2.6 exibe a caracterização química do resíduo de porcelanato encontrada por Pureza (2004), Souza (2007) e Kummer *et al* (2007) em seus estudos. Verifica-se que o resíduo é um material rico em silício e alumínio, somados esses elementos representam mais de 80% do material.

Tabela 2-6. Caracterização química do resíduo de porcelanato encontrada nos estudos de Pureza (2004), Souza (2007) e Kummer *et ea* (2007).

Elemento	PUREZA, 2004	SOUZA, 2007	KUMMER <i>et al</i> , 2007
	% em peso		
SiO ₂	68,97	61,86	62,87
Al ₂ O ₃	18,30	21,69	19,79
MgO	3,18	8,15	8,84
K ₂ O	2,13	3,84	2,66
CaO	1,86	1,24	0,68
Fe ₂ O ₃	1,72	0,73	1,09
Outros	3,84	2,44	4,07

Através da análise mineralógica por difração de raios X, tanto Pureza (2004) quanto Souza (2007) constataram que o resíduo é composto basicamente por quartzo e apresenta traços de mulita. Pureza (2004) identificou também traços de albita que ele justificou sendo da composição do porcelanato (Figura 2.15), enquanto Souza (2007) identificou traços de carbeto de silício e óxido de magnésio, o qual alegou ser oriundo dos abrasivos.

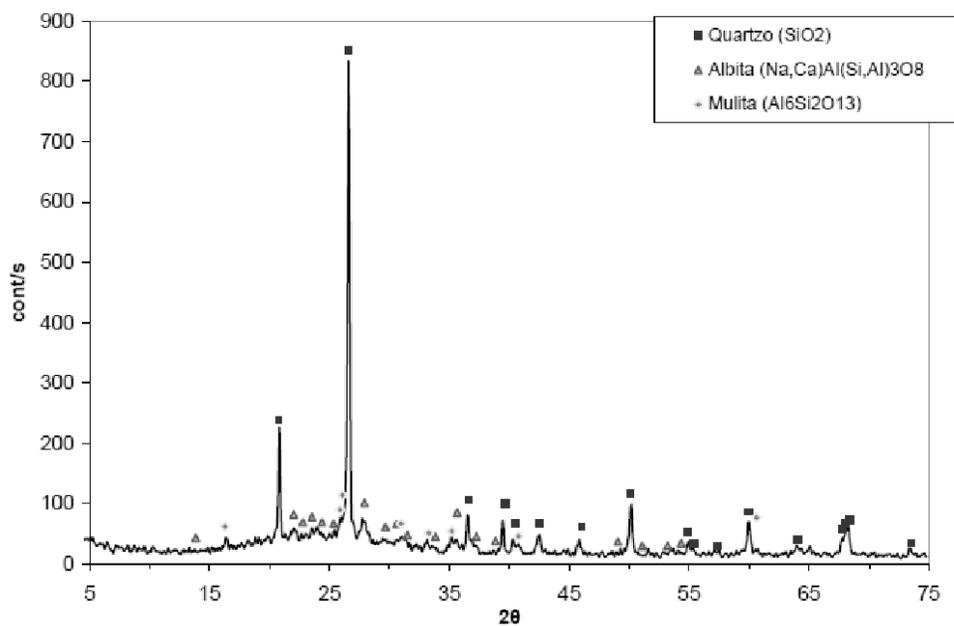


Figura 2-15. Difratoograma de raios X do resíduo de porcelanato (Pureza, 2004).

Capítulo 3

Estado da Arte

3. Estado da Arte

Muitos estudos vêm sendo realizados ao longo das últimas décadas acerca da influência de diversos fatores sobre o comportamento mecânico de pastas de cimento de poços de petróleo submetidas a altas temperaturas. Após constatar que a adição de determinadas proporções de materiais a base de sílica nas pastas de cimento eram suficientes para prevenir a retrogressão da resistência, as pesquisas focaram em avaliar quais outros fatores também poderiam afetar o comportamento físico e químico de cimentos submetidos a tais condições.

Eilers & Root (1976), em um dos seus estudos sobre este tema, verificaram a influência de longos períodos de exposição na resistência a compressão e na permeabilidade de pastas de cimento aditivadas com sílica submetidas a altas temperaturas de cura. Foi verificado que adições de sílica (*flour* e areia fina) a partir de 35% são suficientes para evitar a retrogressão da resistência em várias classes de cimento (A, G e H) curadas sob temperaturas de até 315 °C. Constatou-se também que, as maiores alterações na resistência a compressão só ocorrem até os 28 dias de idade, apresentando pouca variação após essa idade. E com base em análises de raios-X averiguou-se que o principal produto formado pela hidratação das pastas no primeiro dia de cura foi a Tobermorita, enquanto que, após um ano de cura, a Xonotlita aparecia como fase dominante.

Sasaki, Kobayashi, Okabayashi (1988) publicaram um extenso trabalho no qual verificaram, entre outras coisas, a influência do tipo de clínquer e da razão Ca/Si na resistência à compressão de pastas de cimento aditivadas com sílica expostas à alta temperatura e pressão. Eles constataram que a utilização de três diferentes tipos de clínquers misturados com uma razão Ca/Si de 1,0 não provocou alterações significativas na resistência à compressão das pastas curadas por 1 e 7 dias a 350 °C e 3000 psi. No entanto, ao analisar os resultados do ensaio de difração de raios X, concluíram que muitas mudanças ainda poderiam acontecer com maiores tempos de exposição. A influência da razão Ca/Si nas pastas foi avaliada através de pastas contendo 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 de razão Ca/Si e sob as mesmas condições anteriores. Os resultados mostraram que a resistência à compressão cresce com o aumento da razão Ca/Si até o máximo de 1,0, depois começa a decrescer.

Herianto e Fathaddin (2005), estudando o efeito da adição de várias proporções de sílica *flour* na resistência à compressão de pastas de cimento submetidas à alta temperatura e

pressão e diferentes tempos de cura, constataram que a adição de 30% proporcionou melhores resultados que a pasta contendo 40% de sílica até sete dias de idade. Entretanto, a pasta contendo 30% manifestou um pequeno decréscimo da resistência entre o terceiro e o sétimo dia, enquanto que a pasta com 40% apresentou um ligeiro aumento, fazendo com que Herianto e Fathaddin (2005) concluíssem que deve haver uma composição ideal entre essas duas proporções. Em seguida foi avaliada a influência da densidade da pasta na resistência adicionando 30% de sílica *flour* em pastas de várias densidades, e verificaram que a resistência a compressão é diretamente proporcional a densidade da pasta. A pasta de densidade $1,9 \text{ g/cm}^3$ (15,8 lb/gal) apresentou uma resistência 35% maior que aquela de densidade $1,7 \text{ g/cm}^3$ (14,2 lb/gal) e mais de duas vezes maior que aquela de densidade $1,6 \text{ g/cm}^3$ (13,5 lb/gal).

Rogers, Dillenbeck, Bray (2006), utilizando um equipamento de análise ultra-sônico de cimento (UCA), avaliaram a resistência mecânica de três tipos de cimentos curados sob seis diferentes temperaturas (acima de $100 \text{ }^\circ\text{C}$) e verificaram, através de pastas sem aditivos, que o grau de retrogressão da resistência do cimento é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de cura. Logo após, observaram que, em temperaturas de até $154 \text{ }^\circ\text{C}$, a adição de 35% de sílica *flour* às pastas promoveu a estabilização da retrogressão.

Jupe (2007) também utilizou o método ultra-sônico para avaliar a evolução das propriedades mecânicas com o tempo de hidratação de pastas de cimento aditivadas com diferentes tipos de pozolanas sujeitas a altas temperaturas, e, ainda, verificou as alterações químicas sofridas utilizando um método de difração de raios-X em tempo real. Em amostras aditivadas com sílica *flour*, zeólita, ou ambos, o principal produto cristalino observado foi a Tobermorita, enquanto que amostras com sílica ativa como aditivo não apresentou nenhum dos principais produtos cristalinos da hidratação durante o período dos ensaios. Esse fato foi corroborado pelos dados obtidos do ensaio ultra-sônico, que não apresentou nenhum desenvolvimento significativo da resistência à compressão durante o mesmo período. Outro fato observado por Jupe (2007) foi que, quando a sílica ou a zeólita é utilizada de forma isolada, a influência exercida sobre a cristalização da Tobermorita é menor que aquela exercida por ambos utilizados de forma conjunta.

Anjos (2009) simulou o ciclo sofrido pelo cimento de um poço de petróleo quando este é submetido a uma operação de recuperação avançada por injeção de vapor, realizando uma cura inicial das pastas de cimento sob temperatura ambiente durante 28 dias e, em seguida, expondo-as à temperatura de $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1000 psi de pressão por 3 ou 7 dias. Anjos

(2009) fez uso de um resíduo mineral rico em sílica, oriundo da queima da biomassa da cana-de-açúcar como aditivo das pastas e constatou que esta simulação provocou a retrogressão da resistência de todas as pastas analisadas. No entanto, a menor perda de resistência foi verificada para a pasta aditivada com 40% de cinza de biomassa, superando o comportamento da pasta aditivada com 40% de sílica *flour*, utilizada como referência. Anjos (2009) verificou, também, que a pasta aditivada com 40% de cinza de biomassa não apresentou picos de Portlandita, e constatou a presença de silicatos de cálcio do tipo de Xenotlita e Tobermorita, que têm relações Ca/Si iguais a 1 e 0,83, respectivamente, o que proporcionou a manutenção da resistência acima de 19 MPa que, segundo o trabalho de Smith, seria suficiente para suportar os esforços no poço. Anjos (2009) constatou ainda que, aumentar o tempo de exposição das pastas já curadas de três para sete dias não provoca mudanças físicas ou químicas significativas.

Capítulo 4

Metodologia

4. Metodologia

A pesquisa teve como objetivo avaliar a capacidade do resíduo de porcelanato como aditivo para evitar a retrogressão da resistência de pastas de cimento quando estas são expostas as altas temperaturas provenientes de operações de recuperação térmica por injeção de vapor de água. Para tanto, foram desenvolvidas formulações nas quais se avaliou a influência da incorporação do resíduo de maneira isolada e, também, de maneira combinada com a sílica *flour*, um aditivo com eficiência comprovada em tais condições.

O trabalho foi iniciado com a coleta, desaglomeração, armazenagem e caracterização do resíduo, seguido das formulações das pastas e preparações dos corpos-de-prova para os ensaios. Foram avaliadas propriedades químicas e mecânicas das pastas curadas sob dois diferentes ciclos de cura: cura sob baixa temperatura e cura com simulação de injeção de vapor, e duas densidades: 1,87 e 1,78 g/cm³ (15,6 e 15,0 lb/gal, respectivamente). As propriedades foram avaliadas através de ensaios de resistência à compressão, difração de raios X e análise térmica por termogravimetria (TG).

As etapas do desenvolvimento da pesquisa são exibidas no fluxograma abaixo (Figura 4.1).

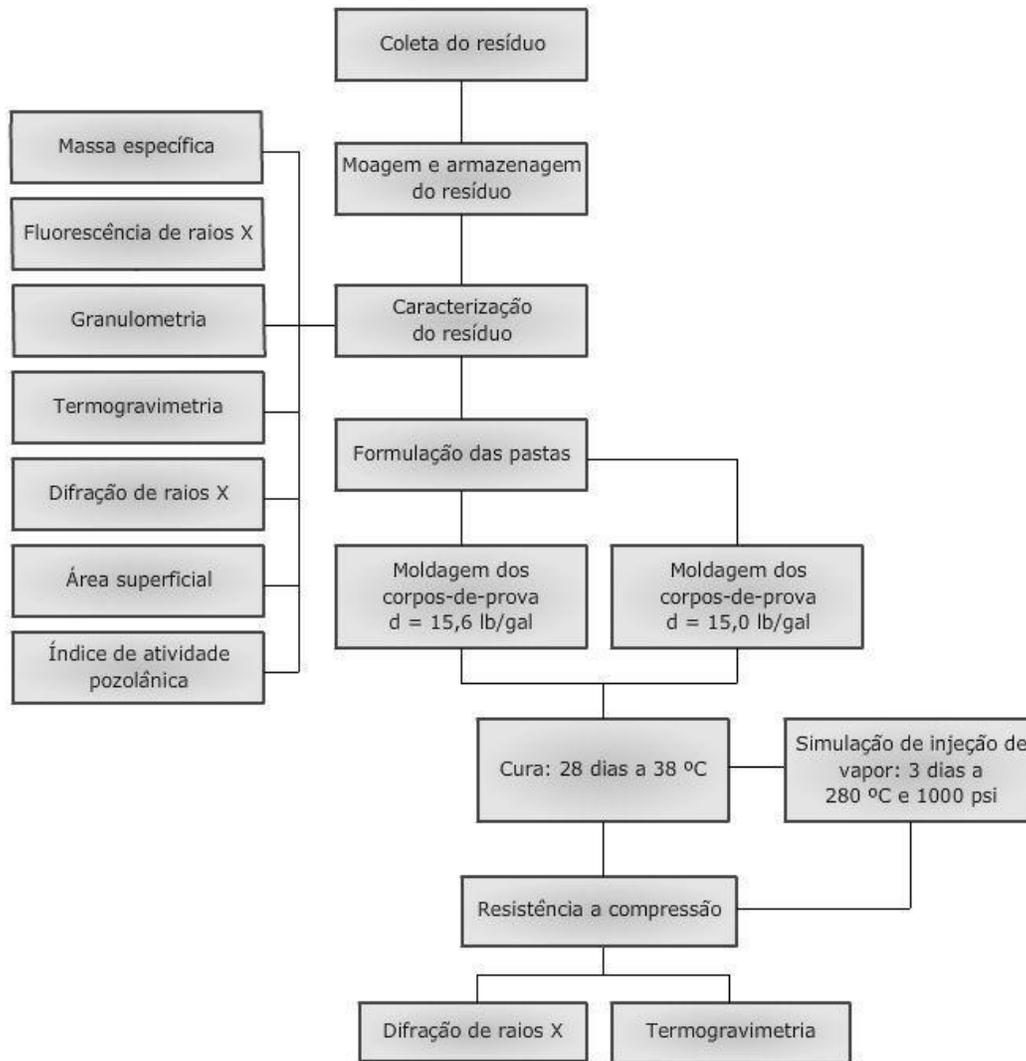


Figura 4-1. Fluxograma das atividades desenvolvidas.

4.1 – Materiais Utilizados

Os materiais utilizados para formulação das pastas estão descritos abaixo:

- Cimento Portland Especial fornecido pela indústria de cimentos CIMESA, localizada em Laranjeiras, Sergipe. Este é um cimento modificado industrialmente, que possui propriedades equivalentes ao cimento Portland classe G para cimentação de poços de petróleo. O uso do cimento especial deve-se ao fato de este ser o mais utilizado nas

cimentações de poços localizados no estado do Rio Grande do Norte. Na Tabela 4.1 são exibidas as propriedades químicas do cimento especial fornecido pela indústria CIMESA, bem como os valores máximos de cada propriedade para o cimento classe G e especial de acordo com a norma NBR9831. A Tabela 4.2 exhibe os dados das propriedades físicas do cimento especial fornecido pela CIMESA em comparação com os valores especificados na norma NBR9831;

- Resíduo cerâmico gerado pela Indústria de Porcelanato Elizabeth – PB proveniente do processo de polimento do grés porcelanato. O resíduo (RP) foi coletado diretamente dos silos da indústria após o processo de secagem do mesmo. Ao chegar ao laboratório, o RP foi levado à estufa sob temperatura média de 110° durante 24 horas para eliminação da umidade presente, em seguida foi colocado em um moinho de facas para dispersá-lo, visto que o mesmo se encontrava aglomerado em torrões. O pó obtido foi acondicionado em sacos plásticos os quais foram lacrados para evitar o ganho de umidade. Na Figura 4.2 é exibido o RP da forma que foi coletado e após sua desaglomeração. Parte do material foi separada para caracterização física e química.
- Sílica *flour* industrial;
- Aditivo dispersante;
- Água potável.



(a)



(b)

Figura 4-2. Resíduo de porcelanato (a) da forma que foi coletado e (b) após a desaglomeração.

Tabela 4-1. Propriedades químicas do cimento Portland especial fornecido pela CIMESA, 2009* e valores especificados na norma NBR9831 para cimento classe G e especial.

Ensaio Químico	Valor		Especificação		
	Médio (%)	Desvio Padrão (%)	CP Classe G	CP Especial	
Análise Química	Perda ao fogo	0,99	0,04	Máx. 3,0	Máx. 2,0
	SO ₃	2,8	0,10	Máx. 3,0	Máx. 3,0
	MgO	3,37	0,25	Máx. 6,0	Máx. 6,0
	Na ₂ O eq.	0,74	0,01	Máx. 0,75	Máx. 0,85
	CaO L.	1,15	0,25	Máx. 2,0	Máx. 1,6
	Res. Insol.	0,35	0,08	Máx. 0,75	Máx. 0,75
Composição Potencial Bogue	C ₃ S	53,6	1,70	48 a 65	50 a 60
	C ₃ A	6,07	0,73	Máx. 8/3	Máx. 7,0
	2C ₃ A +	23,1	0,96	Máx. 24	Máx. 24
	C ₄ AF				

* Média das bateladas do ano de 2009.

Tabela 4-2. Dados das propriedades físicas do cimento Portland especial (CIMESA, 2009*) e especificação de acordo com a NBR9831.

Propriedades físicas	Cimento especial		Especificação
	Média	Desvio Padrão	
Resíduo na peneira de 75µm (%)	4,88	0,09	-
Resíduo na peneira de 45µm (%)	19,45	0,40	16-20
Área específica (Blaine), cm ³ /g	2595	144	2800-3200
Início de pega (min)	155	5,77	-
Fim de pega (min)	207,5	6,45	-

* Média das bateladas do ano de 2009.

4.2 – Caracterização do Resíduo de Porcelanato

4.2.1 – Massa Específica

A massa específica do RP foi determinada através do ensaio de Le Chatelier de acordo com a norma NBR6474 – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica.

4.2.2 – Fluorescência de Raios X

Foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX) para determinação da composição química do RP, com o auxílio do equipamento da Shimadzu modelo EDX-820. Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300mg do material depositado em um porta-amostra formado por um filme plástico de polietileno, que apresenta baixa absorção de raios X na faixa de energia de interesse.

4.2.3 – Análise Granulométrica

A análise foi realizada em um granulômetro a laser CILAS 920L em meio líquido (H₂O), onde foram obtidos gráficos de distribuição de tamanho de partículas e curvas de valores cumulativos.

4.2.4 – Análise Termogravimétrica

Utilizou-se a técnica de termogravimetria (TG/DTG) para verificar o comportamento físico do material com o aumento da temperatura. Essa técnica se baseia na perda de massa de uma substância em função do tempo e da temperatura, quando submetida a um aquecimento controlado e sob composição atmosférica específica (N₂, ar sintético e outros gases). O ensaio foi realizado em um sistema de análise térmica modelo TGA 50H, da SHIMADZU a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, na faixa de temperatura ambiente até 900 °C, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 50 mL/min.

4.2.5 – Difração de Raios X

Para a caracterização das fases do resíduo cerâmico foi usada a técnica de difração de raios X em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000, utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA . Os dados foram coletados na velocidade do goniômetro de $0,02^\circ 2\theta$ por passo, com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de 10 a $90^\circ 2\theta$, utilizando o spin em 120rpm para diminuir erros causados pela orientação preferencial dos cristais. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados JCPDS do ICDD-2002 (*International Center for Diffraction Data*).

4.2.6 – Área Superficial

A área superficial foi determinada por meio de adsorção de N_2 a 77K, usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,5g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 200°C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N_2 para as amostras foram obtidas na faixa de P/P_0 entre 0,1 e 0,9, obtendo a da área superficial.

4.2.7 – Ensaio de Atividade Pozolânica

A atividade pozolânica do RP foi determinada por meio de um ensaio baseado na norma NBR 5752, a qual define a medida da atividade pozolânica de um determinado material através da evolução da resistência mecânica de sua mistura com cimento Portland, areia normal e água em proporções volumétricas definidas. Como esta norma não foi feita para cimento Portland classe especial, então, como adaptação, não foi adicionada areia durante o ensaio. O índice de atividade pozolânica é dado pela relação entre a resistência à compressão de uma pasta contendo 35% do aditivo e uma pasta de referência através da Equação 4.1.

$$I. A. P = \frac{F_{C35\%}}{F_{CREF}} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

4.3 – Cálculo das Pastas

Foram estudados dois grupos de pastas de pesos específicos diferentes. No primeiro grupo o peso específico foi fixado em $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal), pois este é o peso de pasta mais comumente utilizado em operações de cimentação utilizando o cimento Portland especial. Neste grupo foram formuladas pastas de 10 a 30% de RP e outras formulações contendo combinações de RP e sílica *flour* em varias concentrações. No segundo grupo o peso específico das pastas foi fixado em $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal) para se obter pastas que pudessem ser produzidas com menores quantidades de aditivos. Deste último grupo, apenas pastas com misturas entre RP e sílica *flour* foram preparadas.

Para efeito comparativo, foram formuladas quatro pastas: duas com densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$, sendo uma contendo apenas cimento e água e outra com adição de 40% de sílica *flour*, que é a concentração mais utilizada em cimentação de poços com a finalidade de evitar a retrogressão; e outras duas pastas com as mesmas características, porém com densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$. Todas as concentrações dos aditivos podem ser visualizadas nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4-3. Concentração dos aditivos das pastas com densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$.

Formulações	Concentração		
	RP (%)	Sílica <i>flour</i> (%)	Dispersante (gpc [*])
PD	---	---	---
SF40	---	40	---
RP10	10	---	0,02
RP20	20	---	0,02
RP30	30	---	0,02
RP20SF30	20	30	0,08
RP25SF25	25	25	0,08
RP30SF20	30	20	0,08

*gpc- galão per cúbico.

Tabela 4-4. Concentração dos aditivos das pastas com densidade 1,78 g/cm³.

Formulações	Concentração		
	RP (%)	Sílica flour (%)	Dispersante (gpc [*])
PD	---	---	---
SF40	---	40	---
RP20SF30	20	30	0,04
RP25SF25	25	25	0,04
RP30SF20	30	20	0,04

4.4 – Mistura das Pastas

Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados em uma balança digital Tecnal Mark 3100 com resolução de 0,01g. A mistura das pastas foi realizada de acordo com a NBR 9831. Utilizou-se um misturador Chandler modelo 80-60 (Figura 4.3). A água de mistura foi preparada apenas com água potável e aditivo dispersante, na qual foram misturados por 60 segundos a uma velocidade de 800 ± 50 rpm. Os aditivos sólidos (RP e/ou sílica *flour*) foram misturados manualmente ao cimento em um recipiente fechado. A mistura dos sólidos com a água de mistura foi executada através de funil de colo curto pela abertura central da tampa da jarra. A adição foi realizada sob uma taxa uniforme, a uma velocidade de $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$, durante 15 segundos. Ininterruptamente, instalou-se a tampa central e agitou-se a pasta por 35 segundos a uma velocidade de 12000 ± 500 rpm. Um temporizador localizado no equipamento foi responsável pelo controle dos tempos de cada etapa da mistura.



Figura 4-3. Misturador Chandler utilizado na preparação das pastas.

4.5 – Caracterização das Pastas Curadas

4.5.1 – Resistência à Compressão

A moldagem e cura das amostras foram adaptadas da norma NBR 9831. Foram produzidos corpos-de-prova prismáticos de 50,00 mm de aresta em moldes poliméricos. Foram utilizados dois ciclos de cura para todas as amostras: no primeiro, denominado de cura a baixa temperatura, as amostras permaneceram durante 28 dias sob temperatura de $38 \pm 1,0$ °C completamente imersas em um banho térmico equipado com um sistema de agitação, o qual assegurava a uniformidade da temperatura; o segundo, denominado de ciclo com simulação de injeção de vapor, as amostras foram submetidas ao primeiro ciclo e, após os 28 dias, os corpos-de-prova foram desmoldados e submetidos à alta temperatura e pressão em uma câmara de cura (Figura 4.4a) a 1000 psi e 280 °C, onde permaneceu por três dias, seguido de resfriamento lento.

Posterior ao ciclo de cura, os corpos-de-prova foram ensaiados em uma Máquina Universal de Ensaio da Shimadzu (Figura 4.4b) segundo os procedimentos recomendados pela NBR 9831.



Figura 4-4 a) Câmara de cura e b) Máquina universal de ensaios.

4.5.2 – Difração de Raios X

Os difratogramas das pastas curadas foram obtidos seguindo os mesmos parâmetros do item 4.2.6. Esses procedimentos tiveram como objetivo verificar as possíveis diferenças entre as fases formadas no ciclo de cura a baixa temperatura e no ciclo de cura com simulação de injeção de vapor e, ainda, corroborar com as resistências mecânicas apresentadas por cada uma das formulações estudadas.

4.5.3 – Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas das pastas curadas foram realizadas utilizando os mesmos parâmetros do item 4.2.5, e tiveram a finalidade de avaliar a evolução do grau de hidratação das pastas a partir das medidas da desidratação dos compostos formados.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

5.1 – Caracterização do Resíduo de Porcelanato

5.1.1 – Massa Específica

A massa específica do resíduo desaglomerado, de acordo com o método de Le Chatelier, em água na temperatura ambiente, foi de 2,39 g/cm³.

5.1.2 – Fluorescência de Raios X

A composição química do resíduo de porcelanato é dada na Tabela 5.1, onde se verifica que o resíduo se enquadra como material pozolânico de acordo com requisitos químicos exigidos pela norma NBR 12653, a qual exige que a soma dos elementos SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ seja superior a 50%, a quantidade de SO₃ seja menor que 4,0% e a de Na₂O não seja maior que 1,5%.

Tabela 5-1. Composição química, na forma de óxidos, do resíduo de porcelanato.

Elemento	%
SiO ₂	62.013
Al ₂ O ₃	21.768
MgO	7.160
K ₂ O	4.070
SO ₃	2.120
CaO	1.181
Fe ₂ O ₃	0.750
Na ₂ O	0.000

Outro fato importante a ser observado na análise química do RP é a elevada concentração de alumínio (21.768%), que pode provocar melhorias adicionais. Pastas usualmente utilizadas em altas temperaturas (aditivadas com produtos a base de sílica), ao

atingir temperaturas próximas a 110 °C, ocorre uma transformação de fase do CSH tradicional para a Tobermorita, fazendo com que a resistência mecânica e a permeabilidade das pastas sejam preservadas. Em temperaturas um pouco maiores (cerca de 150 °C) a Tobermorita é convertida em Xonotlita, gerando pouca alteração nas propriedades mecânicas, porém, Jupe *et al* (2007) afirmam que essa conversão pode gerar uma redução do volume da pasta, o que poderia ocasionar fissuras e, conseqüentemente, uma operação insegura. Contudo, Jupe *et al* (2007) comenta que algumas pesquisas mostram que essa redução do volume pode ser evitada através da adição de Alumínio na formulação da pasta, que substituiria alguns átomos de Silício na fase CSH. Além disso, a presença do Alumínio provoca uma aceleração na cristalização da Tobermorita e um aumento na sua resistência (Jupe *et al*, 2007).

5.1.3 – Análise Granulométrica

É fundamental que aditivos minerais pozolânicos estejam finamente subdivididos, pois, somente assim, a sílica contida poderá, na presença de água, se combinar com o hidróxido de cálcio liberado pela hidratação do cimento para formar silicatos mais estáveis e que tenham propriedades cimentícias.

A Figura 5.1 exhibe a curva de distribuição granulométrica do resíduo de porcelanato, a qual revelou um diâmetro médio das partículas do resíduo de 5,13 µm e 90% delas sendo menores que 9,79 µm, o que faz com que o resíduo também se encaixe na categoria de material pozolânico segundo a norma NBR 12653, a qual exige que no máximo 34% das partículas do material sejam maiores que 45 µm.

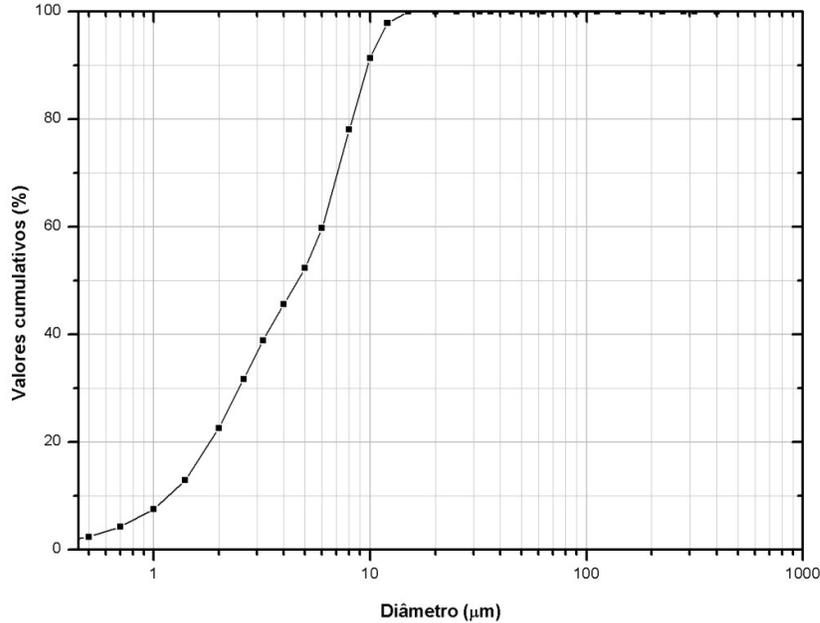


Figura 5-1. Curva de distribuição granulométrica do resíduo de porcelanato.

Em comparação com o cimento e com a própria sílica *flour*, o resíduo de porcelanato é o que apresenta a menor média de tamanho de grão, 5,13 μm , contra 24,73 μm e 8,26 μm do cimento e da sílica *flour*, respectivamente, como pode ser visto na Figura 5.2. Por um lado, esta é uma boa característica, pois quanto menor o tamanho das partículas do aditivo mineral, maior será a área disponível para as reações e, ainda, aquelas partículas que não reagirem quimicamente poderiam atuar como *filler*, preenchendo os vazios existentes, fazendo com que se tenha um aumento na resistência à compressão, uma redução da porosidade e da permeabilidade e, conseqüentemente, um aumento da durabilidade da pasta de cimento. Por outro lado, partículas muito pequenas exigem uma maior quantidade de água para molhá-las, necessitando que se aumente o fator água cimento para que a pasta mantenha a mesma trabalhabilidade, o que poderia diminuir a resistência mecânica da mesma (Mehta & Monteiro, 1994).

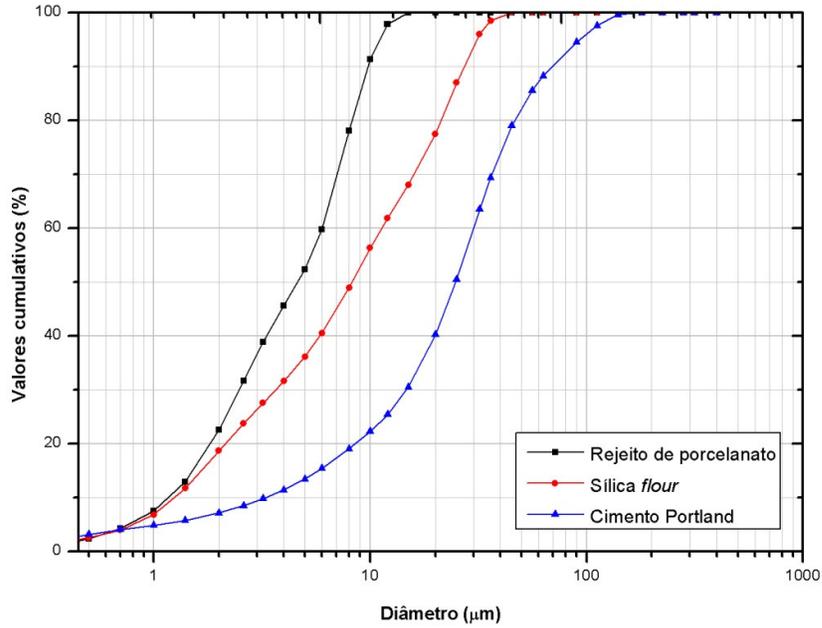


Figura 5-2. Comparação entre a distribuição granulométrica do cimento, sílica *flour* e rejeito de porcelanato.

5.1.4 – Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica do resíduo de porcelanato, exibida na Figura 5.3, mostra que este não sofre nenhuma perda de massa com o aquecimento, o que sugere que nenhuma reação química ocorre com o aumento de temperatura, evidenciando sua estabilidade térmica.

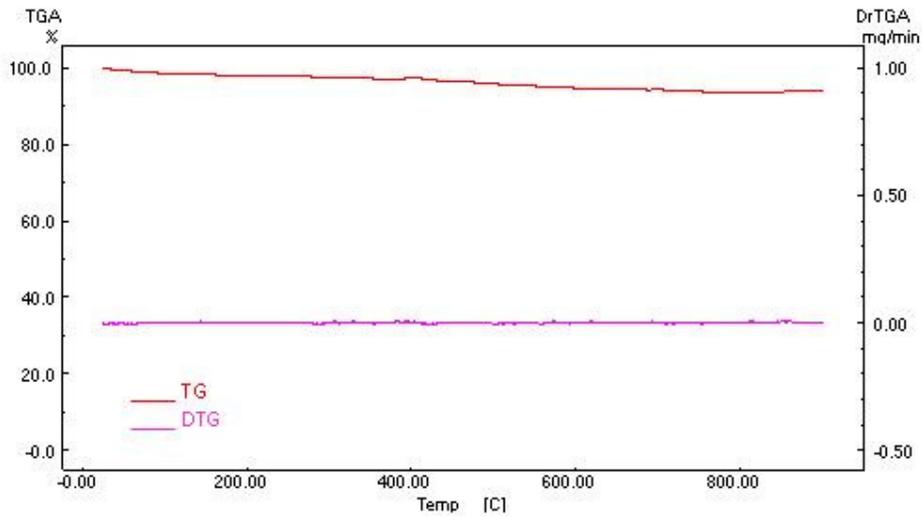


Figura 5-3- Análise termogravimétrica e sua derivada do resíduo de porcelanato.

5.1.5 – Ensaio de Difração de Raios X

A análise por difração de raios X exibida na Figura 5.4 revelou que o resíduo é formado, em sua maior proporção, por sílica na forma de quartzo e por pequenas quantidades de mulita. O RP apresentou picos semelhantes aos da sílica *flour* (Figura 5.5), porém com intensidades bem menores, o que representa uma menor cristalinidade do resíduo em relação a da sílica *flour*. No difratograma do resíduo pode-se notar, ainda, a presença de uma região amorfa entre 15 e 40° aproximadamente, o que, segundo Neville (1997), é uma boa característica para aditivos pozolânicos, pois os aditivos menos cristalinos apresentam maiores taxas de reatividade.

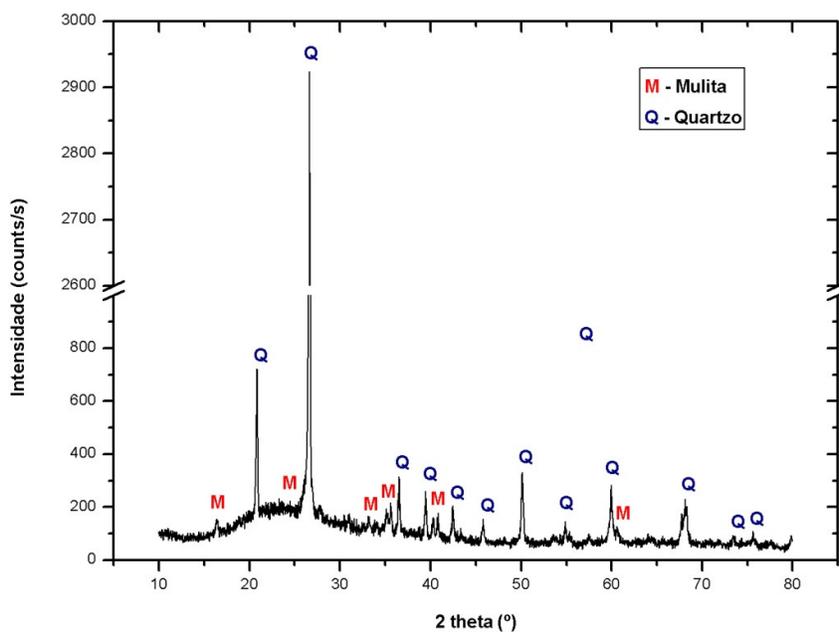


Figura 5-4. Difratograma de raios X do resíduo de porcelanato.

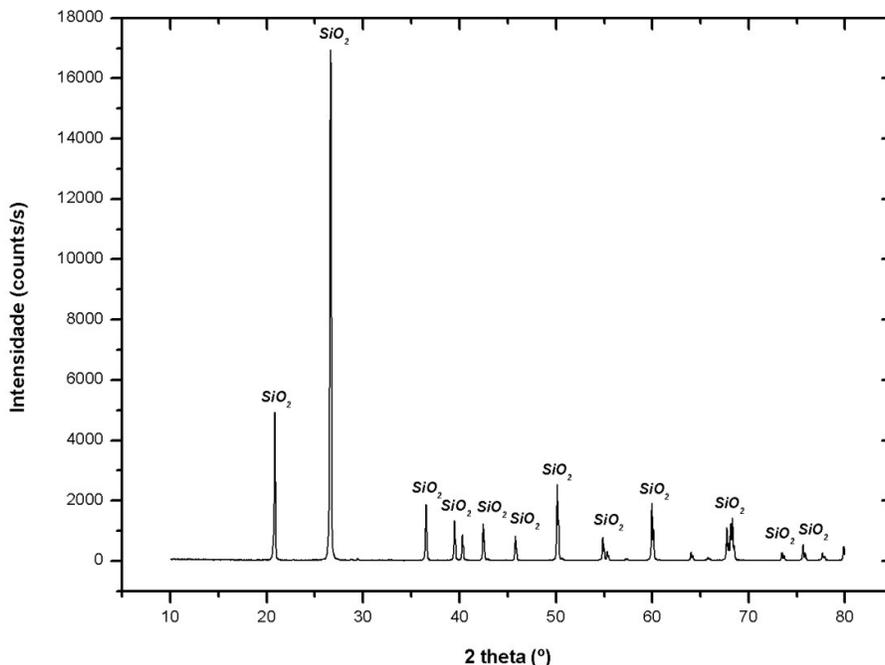


Figura 5-5. Difratoograma de raios X da sílica *flour*.

5.1.6 – Área Superficial

O resíduo de porcelanato apresentou uma área superficial de 9 m²/g, o que é um resultado bastante satisfatório, visto que, de acordo com Anjos (2009), a sílica *flour* e a cinza da biomassa da cana-de-açúcar, que são pozolanas altamente reativas, exibem uma área superficial de 36,45 e 43,04 m²/g, respectivamente. Essa área superficial relativamente elevada demonstra que o RP oferece um elevado potencial reativo, o que é uma característica bastante desejada para um aditivo pozolânico.

Em uma comparação entre materiais pozolânicos de mesma espécie química, quanto maior a área superficial do material, maior será sua facilidade de reagir com o hidróxido de cálcio, devido a uma maior disponibilidade de área de contato entre os reagentes, principalmente nas primeiras idades (Nita & John, 2007).

5.1.7 – Ensaio de Atividade Pozolânica

O ensaio indicou que o resíduo de porcelanato dispõe de um índice de atividade pozolânica de 92%, bem acima dos 75% exigidos pela norma NBR 12653 para materiais pozolânicos.

O alto índice de atividade pozolânica de um material é um bom indicativo de que este possa ser utilizado como aditivo nas pastas de cimento com a finalidade de evitar a retrogressão da resistência, visto que uma das finalidades desse tipo de aditivo é diminuir a quantidade de hidróxido de cálcio formado na pasta endurecida por esta ser uma fase muito frágil. Contudo, pelo fato de o aditivo apresentar boa atividade pozolânica, não se pode, necessariamente, afirmar que ele funcionará evitando a retrogressão, pois as reações ocorridas sob altas temperaturas apresentam muito mais complexidades que aquelas sob temperaturas inferiores a 100 °C. Ademais, a determinação da atividade pozolânica de um aditivo apenas pela técnica de resistência à compressão não é recomendada, visto que o principal indício da ocorrência de reações pozolânicas é a diminuição da quantidade do hidróxido de cálcio nas pastas de cimento aditivadas em relação à pasta de referência, o que não pode ser observado apenas com a técnica supracitada.

5.2 – Cálculo das Pastas

As massas das formulações a serem estudadas foram calculadas de acordo com a norma API RP 10B, a qual exige que sejam fixados o peso específico da pasta e as concentrações dos aditivos presentes. Em seguida, o cálculo é efetuado a partir dos volumes específicos de cada matéria-prima que compõe a pasta. As densidades e os volumes específicos dos materiais utilizados são exibidos na Tabela 5.2.

Tabela 5-2. Densidade e volume específico a 25 °C dos materiais utilizados.

Material	Densidade a 25°C (g/cm³)	Volume Específico a 25°C (cm³/g)
Cimento Especial	3,15	0,317
RP	2,39	0,418
Sílica <i>flour</i>	2,67	0,374
Água	0,997	1,003
Dispersante	1,10	2,100

As massas dos componentes foram calculadas de modo a se obter 600 cm³ de pasta de cimento, em virtude de esta ser a quantidade necessária para a realização dos ensaios de laboratório, segundo a norma API SPEC-10A. Devido a isto, o fator água-cimento (FAC) não pode ser fixado. Nas Tabelas 5.3 e 5.4 são exibidas as massas de cada componente em cada uma das formulações e os seus respectivos fatores água-cimento. Nota-se que ao diminuir a densidade da pasta de cimento temos um aumento no seu FAC.

Tabela 5-3. Massas dos aditivos e fatores água-cimento das pastas com densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal).

Formulações	Composição (g)					FAC
	Cimento	Água	RP	Sílica <i>flour</i>	Dispersante	
PD	765,75	353,16	---	---	---	0,46
SF40	560,24	337,24	---	224,10	---	0,60
RP10	705,11	343,23	70,51	---	1,38	0,49
RP20	653,69	334,63	130,74	---	1,28	0,51
RP30	609,25	327,19	182,78	---	1,19	0,54
RP20-SF30	529,10	322,77	105,82	158,73	4,14	0,61
RP25-SF25	530,35	320,52	132,59	132,59	4,15	0,60
RP30-SF20	531,36	318,86	159,41	106,27	4,15	0,60

Tabela 5-4. Massas dos aditivos e fatores água-cimento das pastas com densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal).

Formulações	Composição (g)					FAC
	Cimento	Água	RP	Sílica <i>flour</i>	Dispersante	
PD	701,99	373,09	---	---	---	0,53
SF40	513,71	356,78	---	205,49	---	0,69
RP20-SF30	485,48	346,92	97,10	145,64	1,90	0,71
RP25-SF25	486,57	345,75	121,64	121,64	1,90	0,71
RP30-SF20	487,63	344,16	146,29	97,53	1,91	0,70

5.3 – Caracterização das Pastas Curadas

5.3.1 – Cura sob Baixa Temperatura

5.3.1.1 – Resistência à Compressão

A influência da adição do resíduo de porcelanato nas propriedades mecânicas e químicas das pastas para combate à retrogressão da resistência do cimento foi inicialmente avaliada sob baixa temperatura de cura por dois motivos principais: primeiramente pelo fato das pastas de cimento submetidas a elevadas temperaturas devido à operação de recuperação por injeção de vapor só serem expostas a tais condições após um tempo relativamente longo de operação do poço, fazendo com que a cura do cimento se dê, quase totalmente ou inteiramente, em temperaturas relativamente próximas a temperatura ambiente, logo, é necessário que esta necessite apresentar propriedades químicas e físicas compatíveis em tais condições; em segundo lugar, para avaliar o grau da retrogressão da resistência à compressão sofrida por cada formulação após ser exposta a ciclos de alta temperatura.

Os resultados de resistência à compressão das pastas de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal) aditivadas apenas com resíduo de porcelanato e daquelas aditivadas com o RP e sílica *flour* são exibidas na Figura 5.6. Para as pastas aditivadas apenas com o resíduo de porcelanato, observa-se que a resistência mecânica é diretamente proporcional à concentração do resíduo, sendo, inclusive, a partir da concentração de 20%, superior a pasta aditivada com 40% de sílica *flour*. Não podemos atribuir seguramente, tomando por base apenas os

resultados da resistência à compressão, essa evolução da resistência ao aumento da atividade pozolânica proporcionada pelo aditivo, por não ser possível determinar se houve o consumo do hidróxido de cálcio pelo aditivo supostamente pozolânico e o aumento na formação do silicato de cálcio hidratado, que é a principal característica de um material pozolânico. Anjos (2009) mostrou que, utilizando apenas o método de resistência à compressão, uma areia inerte pode obter índices de atividade pozolânica semelhantes à de aditivos pozolânicos reativos, e recomenda que se utilize técnicas como difração de raios X, termogravimetria ou o método Chapelle modificado para determinar a ocorrência de reações pozolânicas, utilizando a resistência à compressão apenas como método auxiliar.

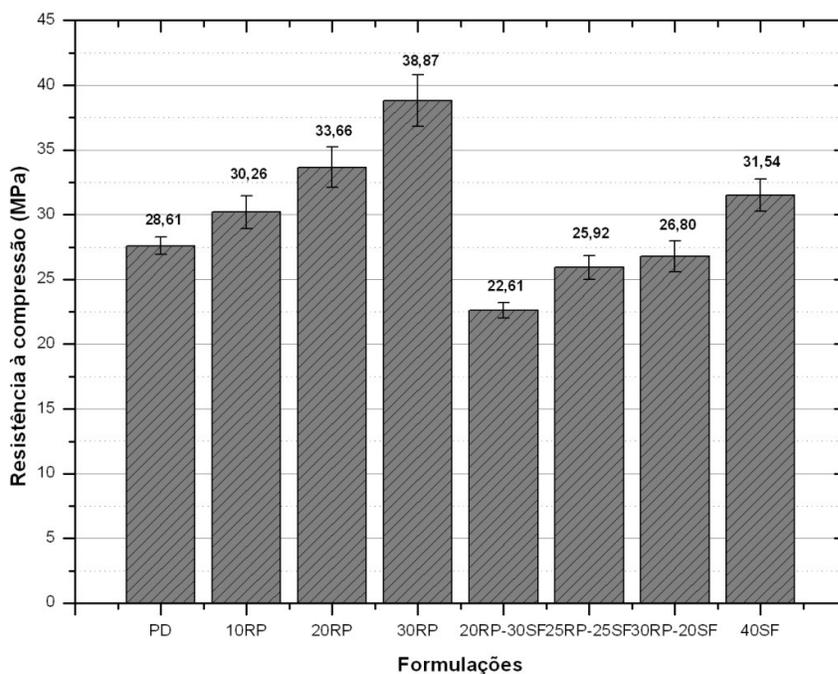


Figura 5-6. Resistência a compressão das pastas de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal). Cura a $38 \text{ }^\circ\text{C}$ por 28 dias.

A adição de qualquer aditivo mineral fino em pastas de cimento é capaz de provocar um aumento na sua resistência à compressão, o qual está relacionado à maior nucleação de fases causada pelo resíduo nas primeiras idades de hidratação, que provoca um melhor refinamento na estrutura, resultando em um maior preenchimento dos poros, fazendo com que a matriz de cimento endurecida apresente maior compacidade. Aditivos pozolânicos, além de proporcionar esse aumento de resistência nas primeiras idades, em idades posteriores também provoca uma melhora na resistência mecânica das pastas, este aumento ocorre devido ao

consumo do hidróxido de cálcio, que é uma fase fraca, pelo aditivo e a formação de silicatos de cálcio hidratados, que são fases de maior resistência mecânica (Mehta & Monteiro 1994).

Em um estudo sobre a influência da adição desse mesmo resíduo nas propriedades mecânicas de pastas de cimento, Santos (2009) verificou que a permeabilidade das pastas era inversamente proporcional a quantidade de resíduo adicionado, com uma pasta contendo 30% de resíduo apresentando uma permeabilidade cinco vezes menor que a pasta contendo apenas 10% de resíduo e mais de dezesseis vezes menor que a pasta de referência, a qual continha apenas cimento e água. Como a permeabilidade das pastas está intimamente ligada com sua porosidade e grau de compactação, pôde-se concluir que as pastas contendo maior quantidade de resíduo apresentavam-se mais compactas e com menor porosidade, o que foi comprovado por Santos (2009) através de micrografias por microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Podemos, então, inicialmente atribuir esse aumento da resistência a compressão com o aumento da quantidade de resíduo principalmente pelo refinamento e preenchimento dos poros das pastas endurecidas fazendo com que estas apresentassem maior compacidade.

Os resultados de resistência à compressão apresentados pelas pastas de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal) contendo o RP e sílica *flour* como aditivos foram ligeiramente inferiores à pasta de referência (Figura 5.6), enquanto que as pastas de mesma formulação com densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal) apresentaram resultados semelhantes, com exceção da pasta 30RP-20SF que obteve média ligeiramente superior (Figura 5.7), sugerindo que estas formulações necessitaram de uma quantidade maior de água para sua melhor hidratação.

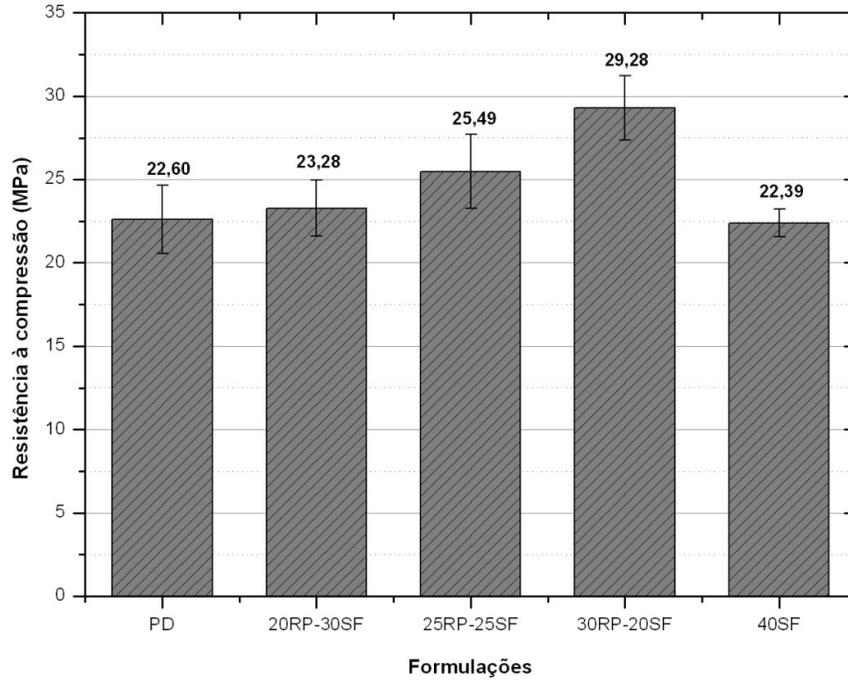


Figura 5-7. Resistência à compressão das pastas de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal). Cura a $38 \text{ }^\circ\text{C}$ por 28 dias.

Existe uma regra, conhecida como “Lei de Abrams do fator água/cimento”, que estabelece que, para pastas de mesma composição, a resistência à compressão é inversamente proporcional ao fator água-cimento (Neville, 1997). Essa regra é obedecida pelas pastas PD e 40SF (apenas água e cimento e aditivada com 40% de sílica *flour*), como pode ser visto na Figura 5.8. Porém, as pastas contendo RP e sílica como aditivos não seguiram a mesma regra, apresentaram resistências médias praticamente iguais, corroborando com o fato de que essas pastas, com excesso de aditivos sólidos de pequena granulometria, necessitaram de uma elevada concentração de água, o que pode ser atribuído à elevada área superficial dos aditivos que fez com que as pastas necessitassem de uma maior quantidade de água para envolver todas as suas partículas sem que se tivesse prejuízo para a hidratação.

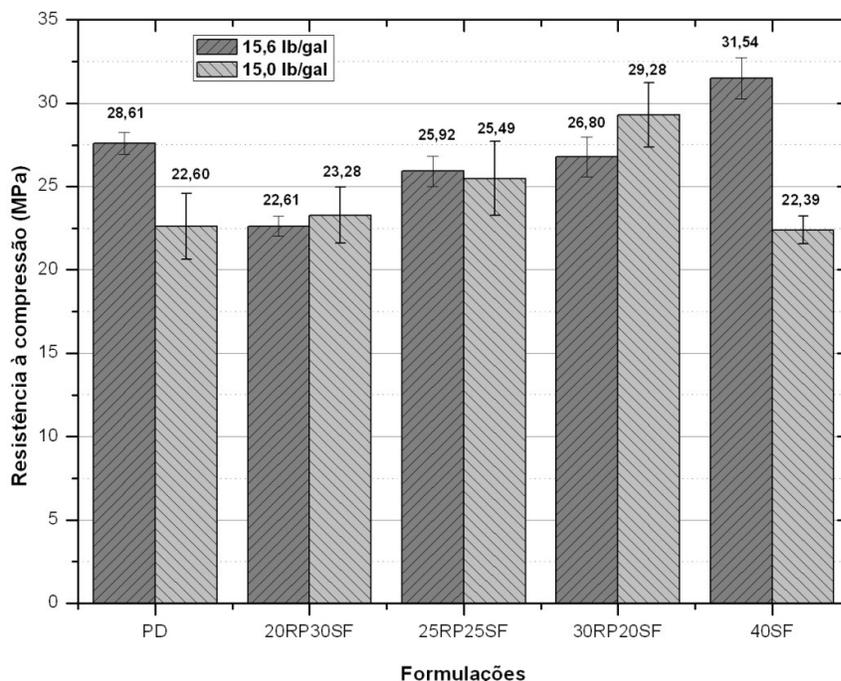


Figura 5-8. Comparação entre resistência a compressão das pastas $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal) e $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal). Cura a $38 \text{ }^\circ\text{C}$ por 28 dias.

5.3.1.2 – Ensaio de Difração de Raios X

Primeiramente foram analisadas as pastas de referência com a intenção de identificar quais as principais fases presentes e suas intensidades, para que estas servissem como parâmetro para as alterações sofridas pelas demais pastas.

A Figura 5.9 exibe o difratograma da pasta de referência de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal), e mostra que esta é formada por hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), mais conhecido como Portlandita, um silicato de cálcio hidratado de estrutura $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, Etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26(\text{H}_2\text{O})$) e um sílico-aluminato de cálcio hidratado conhecido como Gismondine ($\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). O difratograma da pasta de referência com densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ que se encontra na Figura A.1 do Apêndice A apresenta os mesmos produtos da pasta de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$, a diferença entre elas está nas intensidades dos picos das fases, com a pasta de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ apresentando picos muito superiores àquela de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$, o que indica seu maior grau de cristalinidade.

Os resultados obtidos ratificam a afirmação de Payá *et al* (2003) que a hidratação do cimento Portland gera como produtos o hidróxido de cálcio (CH), silicatos de cálcio

hidratados (CSH), aluminatos de cálcio hidratados (CAH) e/ou sílico-aluminatos de cálcio hidratados (CASH).

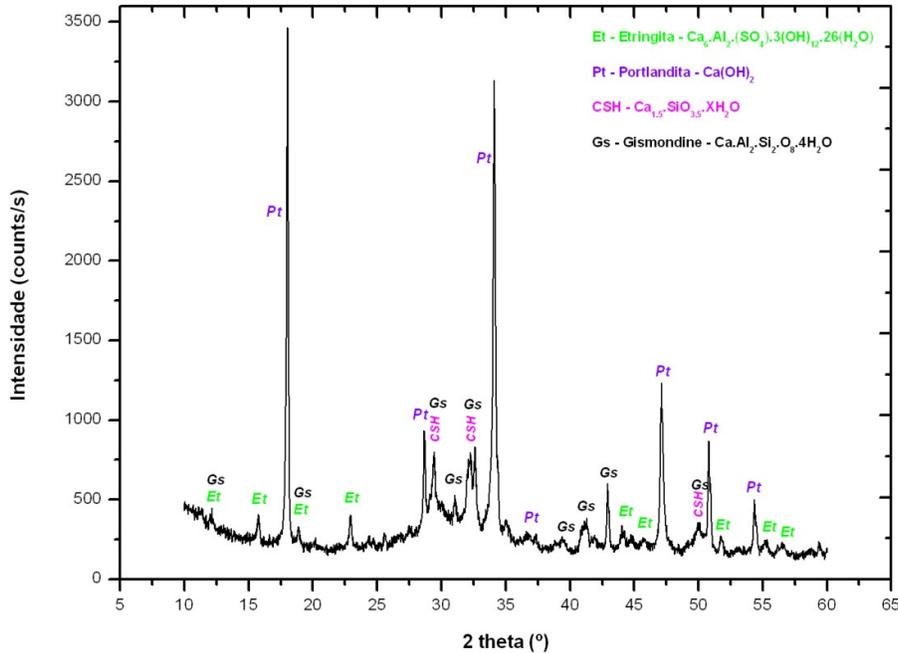


Figura 5-9. Difratoograma de raios X da pasta de referência de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal). Cura a $38 \text{ }^\circ\text{C}$ por 28 dias.

Na Figura 5.10 é exibida a análise de difração de raios X da pasta de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal) contendo 40% de sílica *flour*, na qual mostra que esta pasta apresentou produtos semelhantes à pasta de referência, com a diferença de que esta exibiu picos de sílica que não reagiu, como pode ser visto principalmente nos picos situados em $20,91$ e $26,60^\circ$, o que já era esperado, visto que o aditivo utilizado é um material rico desta fase. O difratograma da pasta de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal) contendo 40% de sílica *flour* se encontra na Figura A.2 do Apêndice A e, assim como as pastas de referência, apresenta os mesmo produtos da pasta de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal), com diferença nas intensidades dos picos das fases.

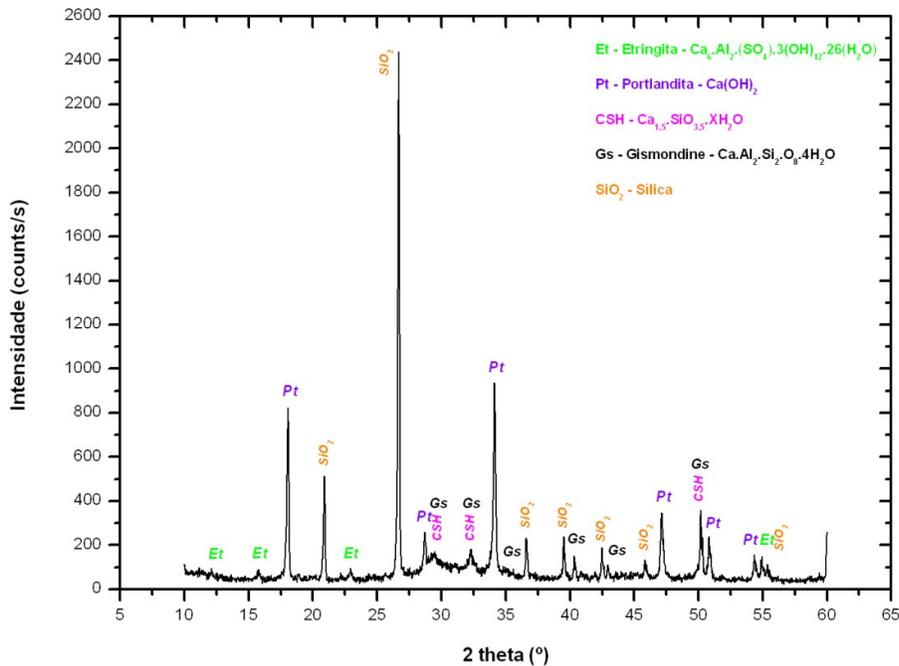


Figura 5-10. Difratoograma de raios X da pasta 40SF de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ ($15,6 \text{ lb/gal}$). Cura a 38°C por 28 dias.

Segundo os difratogramas, as amostras contendo apenas o RP como aditivo e misturas com a sílica *flour* apresentaram as mesmas fases, porém com mudanças significativas na intensidade dos picos em relação à pasta contendo 40% de sílica *flour*, como pode ser visto nas Figuras 5.11, 5.12 e 5.13.

Outra constatação feita através dos difratogramas é que os picos de Portlandita de todas as pastas aditivadas apresentaram intensidades menores que a da pasta de referência, sendo que, nas pastas aditivadas com RP, a intensidade dos picos diminui com o aumento da concentração do aditivo. Porém, quando comparadas com a pasta aditivada com sílica *flour*, a redução da intensidade dos picos dessas fases é bem discreta, o que demonstra uma baixa reatividade do resíduo de porcelanato.

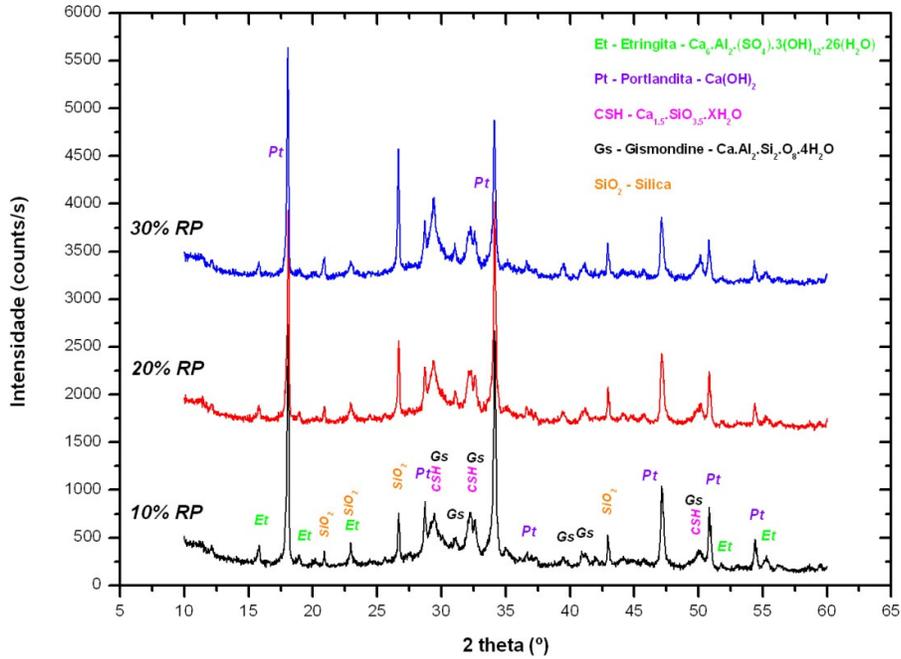


Figura 5-11. Difratoograma de raios X das pastas 10RP, 20RP e 30RP, densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.

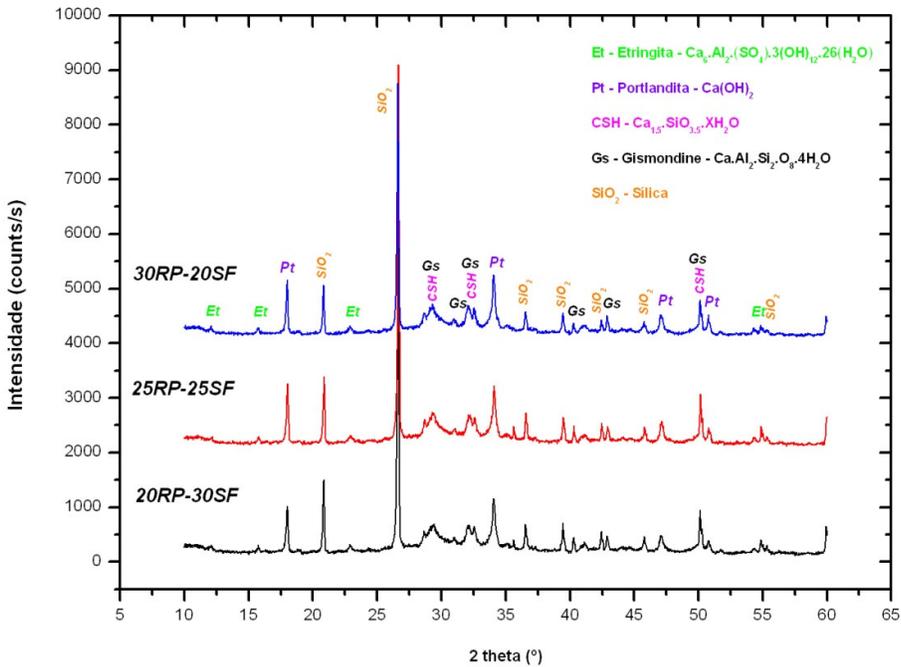


Figura 5-12. Difratoograma de raios X das pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF. Densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias.

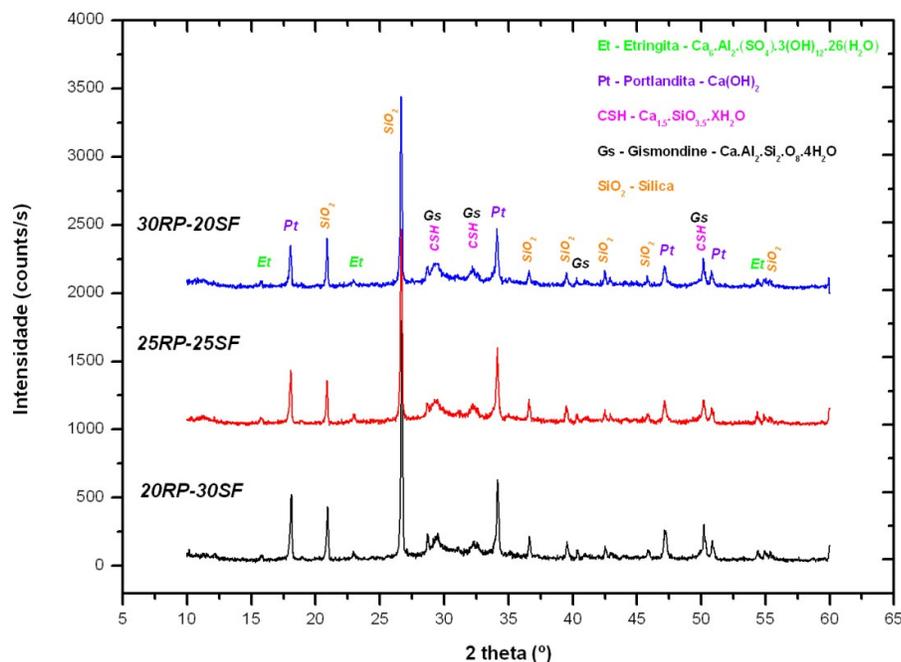


Figura 5.13. Difratoograma de raios X das pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF. Densidade 1,78 g/cm³ (15,6 lb/gal). 28 dias a 38 °C.

Santos (2009), através de uma análise quantitativa dos resultados de difração de raios X, avaliou o aumento da atividade pozolânica de pastas de cimento aditivadas com rejeito de porcelanato através da diminuição da intensidade dos picos de Portlandita e aumento da intensidade dos picos dos produtos hidratados, e constatou que, com o aumento da concentração do RP, há uma maior formação de produtos hidratados em detrimento do hidróxido de cálcio.

A diminuição da intensidade dos picos de Portlandita, favorecendo a formação de compostos hidratados, é uma constatação da reação pozolânica que ocorre entre o hidróxido de cálcio, formado durante a hidratação das fases C₃S e C₂S do cimento Portland, e o aditivo rico em sílica. A reação pozolânica promove um aumento da resistência mecânica da pasta devido à maior formação de compostos hidratados, os quais são os principais responsáveis pelo desenvolvimento dessa propriedade e, ainda, através do preenchimento dos poros das pastas, que, além disso, diminuem a permeabilidade do sistema, dificultando, assim, o acesso de fluidos agressivos, fazendo com que se tenha um aumento na sua durabilidade

Portanto, pode-se atribuir a evolução da resistência à compressão das pastas aditivadas ao consumo da Portlandita em favor da formação de compostos hidratados e, também, a maior

compacidade da pasta devido ao preenchimento dos poros tanto pelos produtos da reação pozolânica quanto pelos grãos que não reagiram e trabalharam como *filler*.

5.3.2 – Cura com Simulação de Injeção de Vapor

5.3.2.1 – Resistência à Compressão

Após as análises dos resultados de resistência à compressão das pastas sob condições de baixa temperatura de cura, foram analisadas as formulações submetidas ao ciclo no qual simulava a temperatura alcançada por poços de petróleo submetidos à recuperação térmica por injeção de vapor. O ciclo consistiu em um período de 28 dias de cura em banho térmico sob 38 °C de temperatura e 3 dias em câmara de cura pressurizada sob temperatura de 280 °C e 1000 psi de pressão.

A Figura 5.13 exibe uma comparação entre a resistência à compressão das pastas de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal) expostas ao ciclo de baixa temperatura e das pastas submetidas ao ciclo com simulação de injeção de vapor. Analisando o gráfico é possível verificar que todas as pastas sofreram retrogressão da resistência à compressão após o ciclo de alta temperatura, com aquelas pastas aditivadas apenas com resíduo de porcelanato sendo as que apresentaram menor média de resistência, sendo inferiores, inclusive, à pasta de referência.

De acordo com a Figura 5.14, gráfico onde mostra a porcentagem de perda de resistência à compressão entre o primeiro e o segundo ciclo de cura, as pastas aditivadas com RP apresentaram uma perda de resistência diretamente proporcional à quantidade de resíduo adicionado, chegando a uma perda de mais de 85% para aquela contendo 30% de adição. Pôde-se, então, concluir que a utilização apenas do resíduo de porcelanato em proporções de até 30% na composição de pastas de cimento não é suficiente para evitar a retrogressão da resistência à compressão, quando estas são submetidas a elevadas temperaturas relativas à operação de injeção de vapor. A elevada retrogressão da resistência deve-se a baixa reatividade do resíduo, que se dá, provavelmente, por este apresentar fases de grande estabilidade, devido ao processo de fabricação do revestimento cerâmico no qual o resíduo é produzido. Nesse processo as placas cerâmicas são queimadas em temperaturas superiores a 1000 °C.

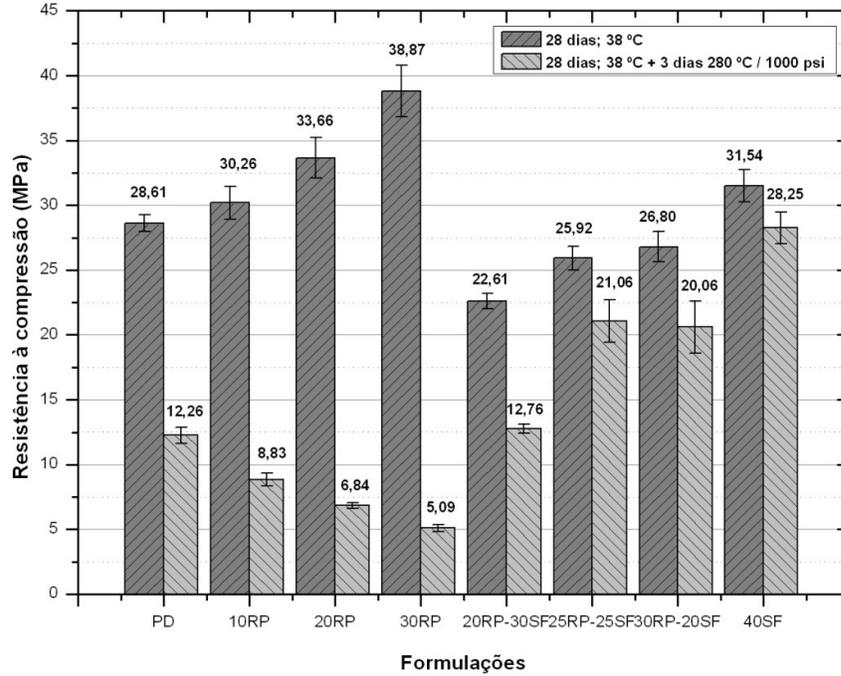


Figura 5-13. Comparação entre a resistência a compressão das pastas submetidas ao ciclo de baixa temperatura e das pastas submetidas ao ciclo com simulação de injeção de vapor. Densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal).

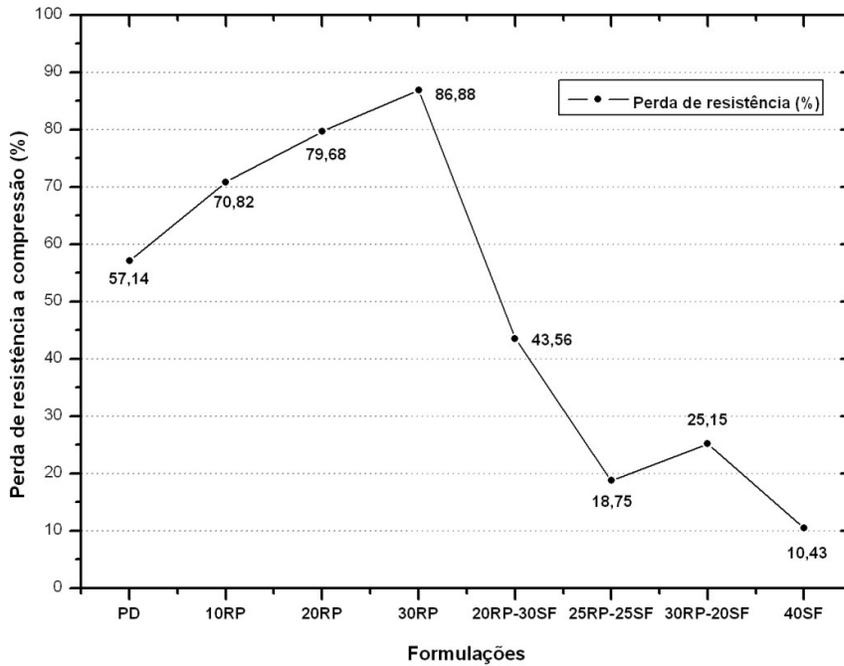


Figura 5-14. Porcentagem de perda de resistência à compressão entre o primeiro e o segundo ciclo de cura. Densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal).

Por outro lado, todas as pastas contendo adições de RP em conjunto com a sílica *flour* apresentaram menores perda de resistência, quando comparadas a pasta de referência, com destaque para as pastas 25RP-25SF e 30RP-20SF que tiveram perdas de apenas 18,75 e 25,12%, respectivamente, fazendo com que a resistência à compressão das pastas se mantivessem em 21,06 e 20,06 MPa, respectivamente. Esses valores só não foram superiores ao da pasta contendo 40% de sílica *flour*, que obteve uma perda de apenas 10,32% depois de submetida a 280 °C de temperatura, mantendo sua resistência em 28,25 MPa.

As pastas aditivadas de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) apresentaram resultados bastante satisfatórios para todas as formulações estudadas. Como pode ser visto nas Figuras 5.15 e 5.16, a amostra 30RP-20SF apresentou média de resistência à compressão de 22,09 MPa, o que representou uma perda de resistência de 26,12%, em comparação a pasta curada em baixa temperatura. Entretanto, as pastas 20RP30SF e 25RP-25SF apresentaram médias de resistência praticamente iguais aquelas de baixa temperatura de cura, quando levados em consideração o desvio padrão dos ensaios, o que indica que estas pastas poderiam ter obtido um ganho de resistência após o segundo ciclo de cura, assim como a pasta 40SF, a qual apresentou um aumento de resistência de mais de 23% propiciando uma média de 27,45 MPa.

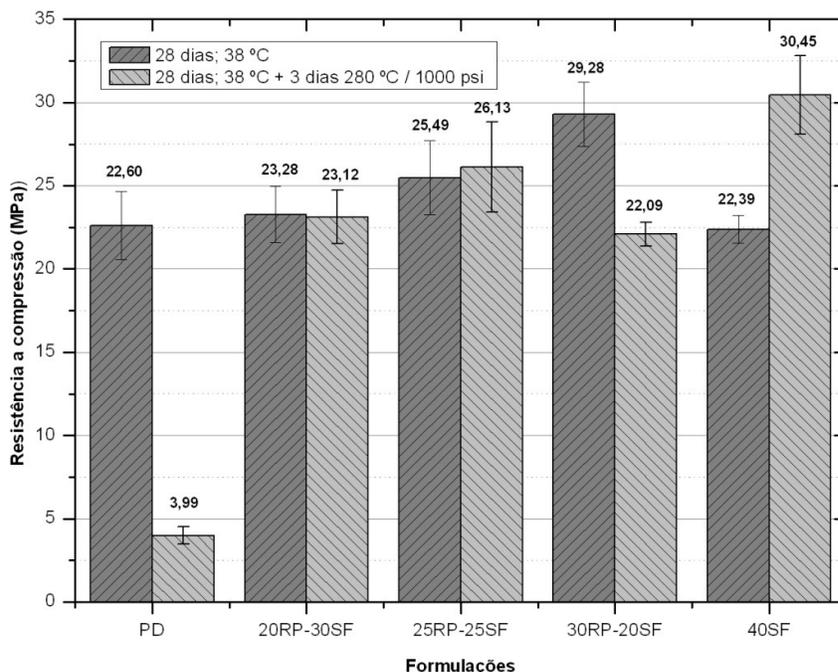


Figura 5-15. Comparação entre a resistência à compressão das pastas submetidas ao ciclo de baixa temperatura e das pastas submetidas ao ciclo com simulação de injeção de vapor. Densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal).

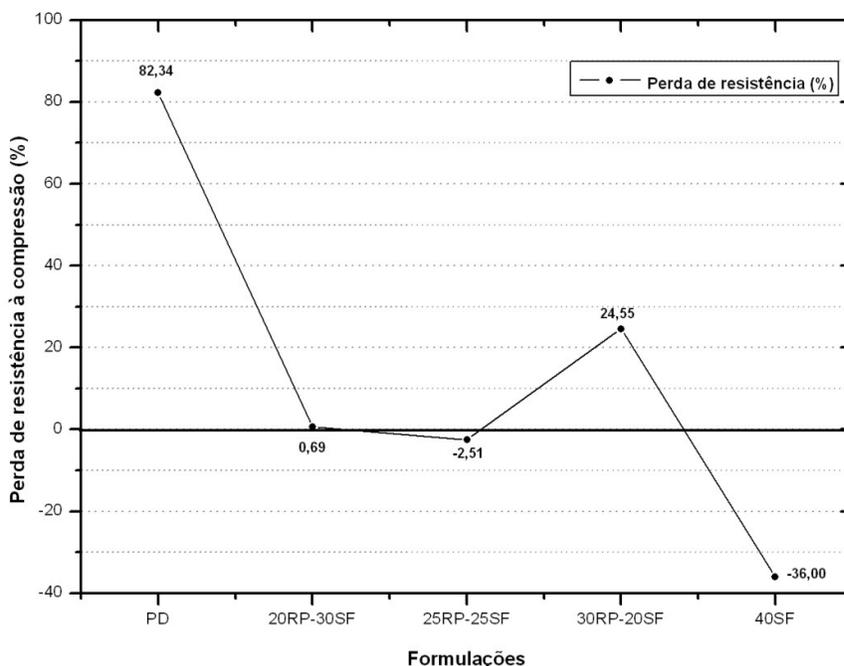


Figura 5-16. Porcentagem de perda de resistência à compressão entre o primeiro e o segundo ciclo de cura. Densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ ($15,0 \text{ lb/gal}$).

Esse aumento da resistência à compressão ao invés do seu decréscimo em pastas de cimento submetidas a elevadas temperaturas, também já foi encontrado por Anjos (2009) em um estudo no qual foi utilizado um resíduo proveniente da queima da biomassa da cana-de-açúcar como aditivo anti-retrogressão da resistência. Naquela ocasião, foi observado um aumento de mais de 10% na resistência de uma pasta contendo 59% de resíduo após um ciclo de 14 dias a $38 \text{ }^\circ\text{C}$ e 7 dias a $280 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1000 psi.

Estudos, entre eles o de Herianto & Fathaddin (2005), mostram que a resistência à compressão de pastas de cimento submetidas a elevadas temperaturas, assim como as pastas curadas a baixas temperaturas, é diretamente proporcional a densidade das mesmas, fato este que não aconteceu nesse estudo. Como pode ser visto na Figura 5.17, uma comparação entre os resultados de resistência à compressão das pastas contendo mesma proporção de aditivos e diferentes densidades mostra que todas as pastas de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ ($15,0 \text{ lb/gal}$) apresentaram resultados iguais ou superiores às suas similares de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ ($15,6 \text{ lb/gal}$). O mesmo aconteceu com a porcentagem de perda de resistência, com apenas a pasta 30RP-20SF apresentado uma perda de resistência semelhante para as duas densidades (Figura 5.18).

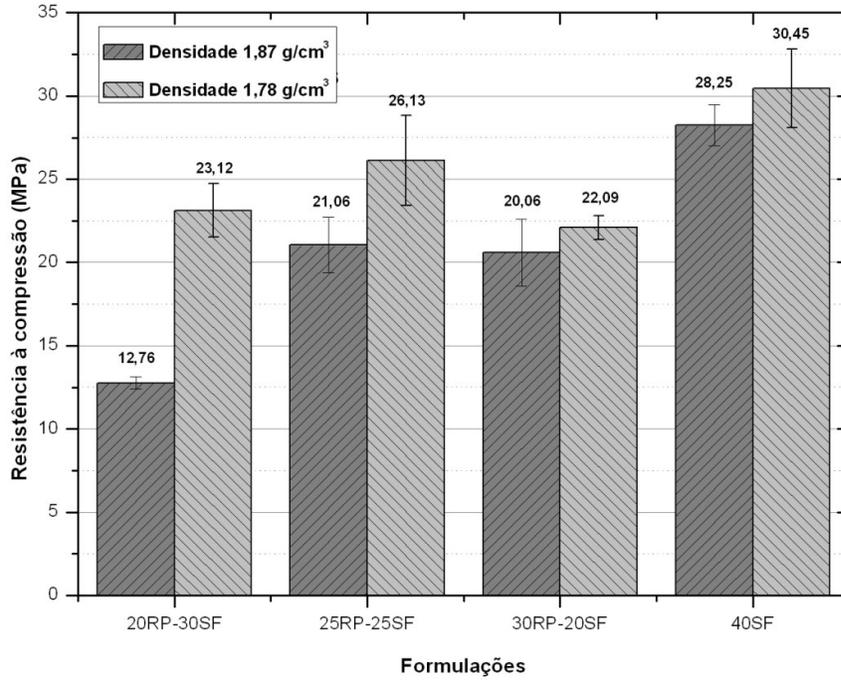


Figura 5-17. Comparação entre resistência à compressão de pastas de mesma proporção de aditivos. Densidades 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal) e 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.

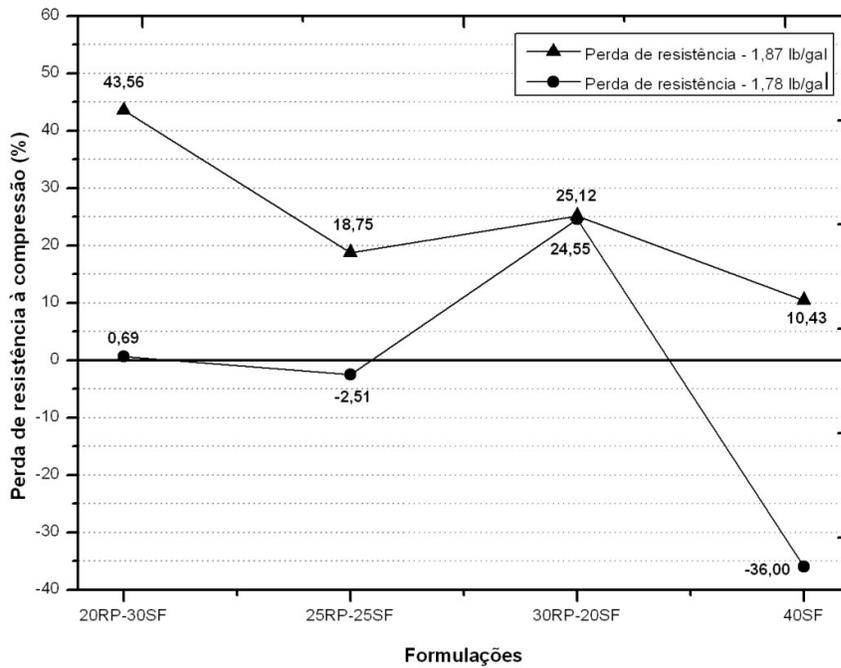


Figura 5-18. Comparação entre perda de resistência à compressão de pastas de mesma proporção de aditivos. Densidades 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal) e 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C por 3 dias.

Os dados dos ensaios de resistência à compressão são insuficientes para esclarecer essa possível anormalidade, se fazendo necessário analisar os resultados das outras técnicas para uma possível explicação.

De acordo com Smith (1980) *apud* Anjos (2009), pastas de cimento utilizadas em poços de petróleo necessitam apresentar resistência à compressão de, no mínimo, 17 MPa para que possam suportar os esforços mecânicos gerados nos poços. Assim, tomando por base apenas a resistência à compressão simples, podemos classificar as pastas 25RP-25SF e 30RP-20SF de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal), e as pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal) como aptas para utilização em poços de petróleo submetidos à recuperação térmica por injeção de vapor.

5.3.2.2 – Ensaio de Difração de Raios X

Para entender as alterações sofridas pela resistência à compressão das pastas de cimento, quando estas foram expostas a elevadas temperaturas, é preciso observar detalhadamente as mudanças ocorridas na estrutura química das mesmas.

O difratograma da pasta de referência (Figura 5.19) de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal) mostra a presença de várias fases distintas. Ao invés da etringita, da gismondine e do CSH do tipo $\text{Ca}_{1.5}.\text{SiO}_{3.5}.\text{xH}_2\text{O}$ encontrados na pasta de referência após o ciclo de cura a baixa temperatura, foram encontrados três diferentes tipos de CSH: um conhecido como Reinhardbraunsita, que apresenta fórmula química aproximada a $\text{Ca}_5.(\text{SiO}_4)_2.(\text{OH})_2$, a Hillebrandita ($\text{Ca}_2.(\text{SiO}_3).(\text{OH})_2$) e um CSH do tipo $\text{Ca}_2.\text{SiO}_4.\text{H}_2\text{O}$, os quais apresentam relação Ca/Si de 2,5; 2,0 e 2,0, respectivamente. A alta relação Ca/Si dos produtos hidratados, associadas à grande quantidade de Portlandita presente na pasta de referência, são os responsáveis pela drástica redução resistência à compressão observada após o ciclo de alta temperatura (57,13%). A pasta de referência de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal) apresentou as mesmas fases da pasta acima citada, com exceção da fase Hillebrandita que não foi identificada, como pode ser visto na Figura A.4 exibida no Apêndice A.

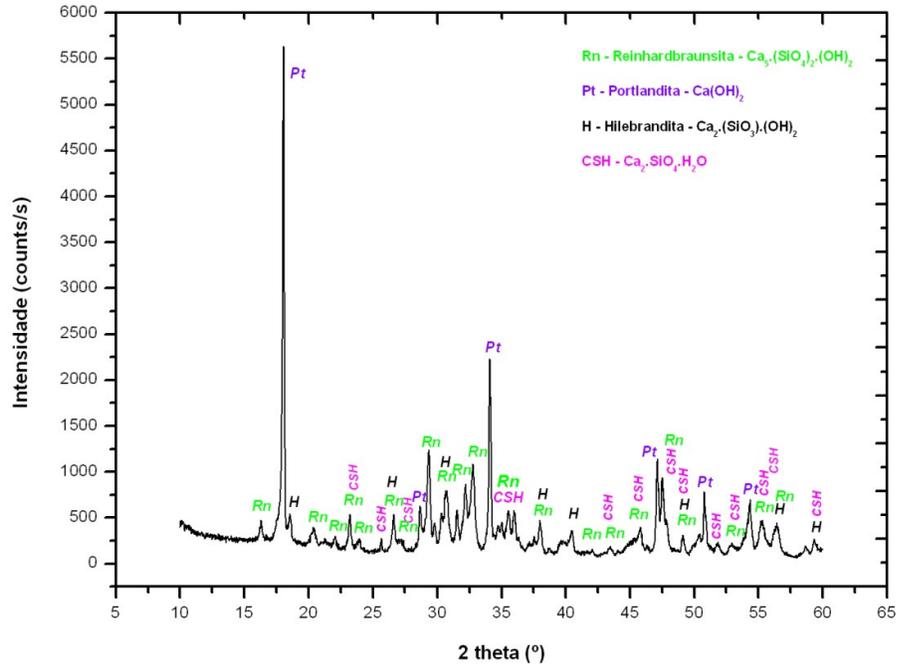


Figura 5-19. Difratograma da pasta de referência. Densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal). Cura a 38°C por 28 dias e 280°C e 1000 psi por 3 dias.

As condições de formação e estabilidade dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas de cimento para poços de petróleo, em altas temperaturas e pressões, são altamente relevantes na resistência e durabilidade das mesmas. A presença de grande quantidade de Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e de silicato de cálcio hidratado ricos em cálcio (de alta relação Ca/Si) em pastas hidratadas são consideradas deletérias, pois resultam em uma permeabilidade elevada e uma baixa resistência à compressão (Luke, 2004).

Anjos (2009) afirma que a presença de fases de silicato de cálcio hidratadas como o $\text{Ca}_{1.5}\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ que apresenta uma relação Ca/Si maior que 1, é um fator negativo para pastas cimentícias que serão sujeitas a altas temperaturas, pois estas fases, quando submetidas a temperaturas acima de 120°C , tendem a cristalizar-se em fases ricas em óxido de cálcio (CaO), resultando em retrogressão da resistência à compressão e aumento da permeabilidade.

As pastas contendo 40% de sílica *flour* apresentaram apenas fases do tipo CSH, tendo a Portlandita sido totalmente consumida. Como pode ser observado no difratograma da pasta de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal) na Figura 5.20, a pasta é formada por Xonotlita ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot(\text{OH})_2$), Rosenhahnita ($\text{Ca}_3\cdot(\text{Si}_3\text{O}_8\cdot(\text{OH})_2)$) e Tobermorita ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\cdot(\text{OH}, \text{F})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) que apresentam relação Ca/Si de 1,0; 1,0 e 0,83, respectivamente. O consumo total da fase Portlandita e a formação de fases ricas em sílica são os responsáveis por manter a

resistência a compressão dessa pasta em níveis elevados (apenas 10,32% de perda de resistência, com 28,25 MPa de média). Por motivo semelhante, a pasta de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) com adição de 40% de sílica *flour* apresentou um ganho de resistência à compressão de 23,15% após o ciclo de alta temperatura fazendo com que sua média se elevasse para 27,45 Mpa. A diferença é que esta pasta é formada apenas pelas fases Xonotlita e Tobermorita (Figura A.5 do Apêndice A).

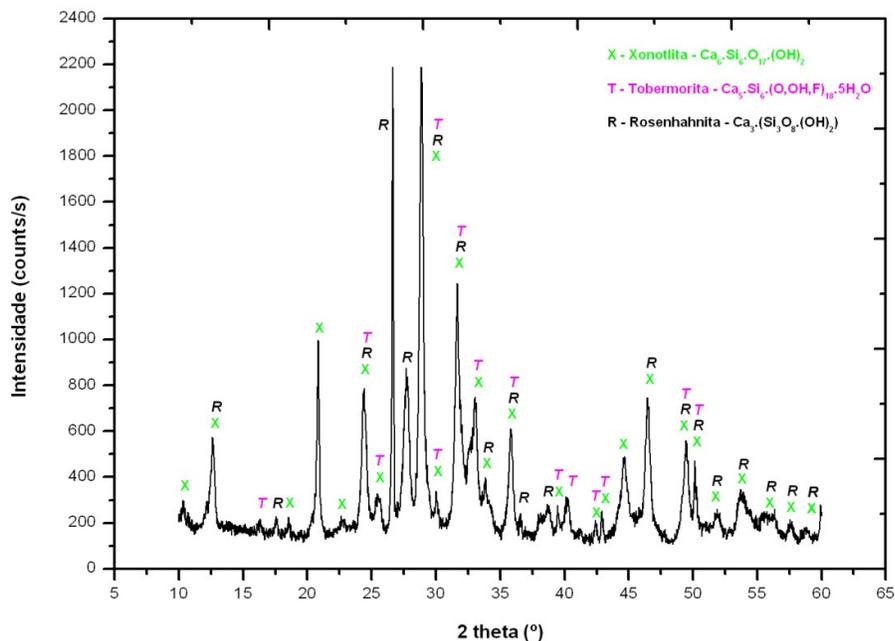


Figura 5-20. Difratoograma da pasta 40SF, densidade 1,87 g/cm³. (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.

A Figura 5.21 exibe os difratogramas das pastas aditivadas com 10, 20 e 30% de resíduo de porcelanato, onde é possível perceber a grande variedade de produtos formados em cada uma das formulações. A pasta contendo 10% de adição ainda apresentaram picos de Portlandita e três diferentes tipos de silicato de cálcio hidratado: o Reinharbraunsite e o Hillebrandite, que também apareceram na pasta de referência, as quais possuem relação Ca/Si de 2,5 e 2,0 respectivamente, e um CSH com uma relação Ca/Si de 2,0 (Ca₆Si₃O₁₂·H₂O).

As pastas contendo 20 e 30% de RP apresentaram produtos semelhantes. Pequenos traços de Portlandita ainda foram observados em ambas as pastas, e também os CSH de forma Reinharbraunsite e Hillebrandite, os quais estavam presentes na pastas de 10%. O CSH do tipo Ca₆Si₃O₁₂·H₂O desapareceu e surgiu um outro conhecido como Kilchoanite (Ca₆(SiO₄)(Si₃O₁₀)) que apresenta razão Ca/Si de 1,5. Percebe-se que, com o aumento da

quantidade de rejeito adicionado, o CSH de relação Ca/Si de 2,0 foi substituído por um CSH de menor relação (1,0), o que demonstra que o aditivo apresentou reatividade.

Entretanto, diferentemente do que se esperava, visto que o resíduo em questão apresenta em sua composição mais de 60% de silício, não foi observada a formação de nenhum produto hidratado com relação Ca/Si igual ou inferior a 1,0 em nenhuma das pastas aditivadas com resíduo de porcelanato. Esses resultados corroboram com o elevado grau de retrogressão da resistência sofridos pelas pastas aditivadas com o RP. Essa baixa reatividade do RP já havia sido exibida durante os ensaios sob baixa temperatura de cura, e foi mantida também sob temperaturas elevadas.

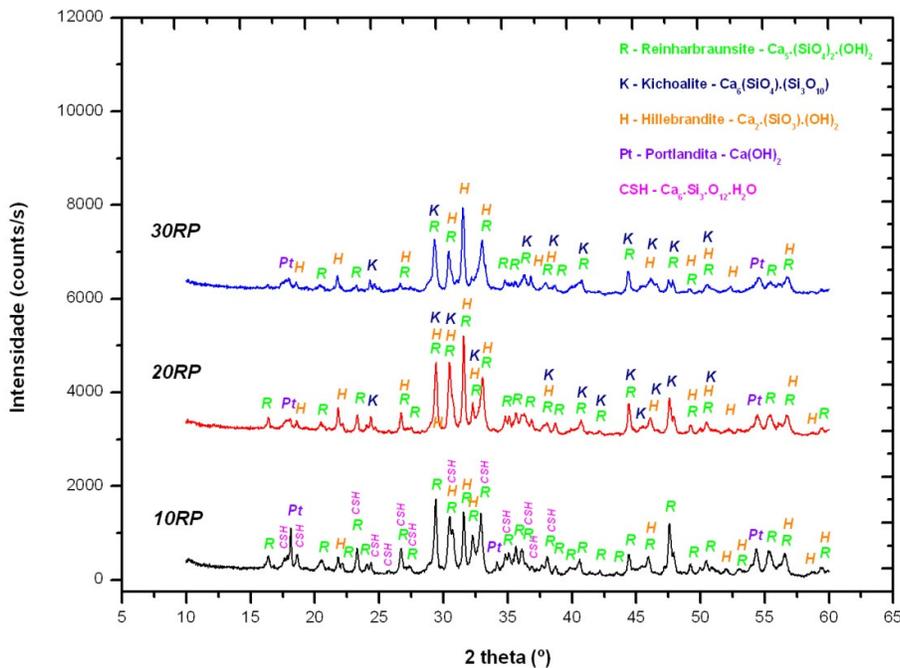


Figura 5-21. Difratomogramas das pastas RP10, RP20 e RP30. Densidade 1,87 g/cm³. Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.

A retrogressão da resistência relativamente baixa, fazendo com que as pastas contendo RP e sílica *flour* como aditivos mantivessem a resistência à compressão em níveis satisfatórios, pode ser explicada através dos produtos identificados através dos difratogramas de raios X (Figura 5.22). Tanto as pastas de densidade 1,87 g/cm³, (15,6 lb/gal), quanto aquelas de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) da Figura 5.23, tiveram toda Portlandita consumida e apresentaram apenas as fases Xonotlita, Tobermorita e Gismondine na sua composição. Como mencionado anteriormente, a Xonotlita e a Tobermorita são produtos de

hidratação do cimento que apresentam relação Ca/Si de 1,0 e 0,83, respectivamente, e a Gismondine ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é um sílico-aluminato de cálcio hidratado que apresenta uma relação $\text{Ca}/\text{Si}+\text{Al}$ menor que 1,0.

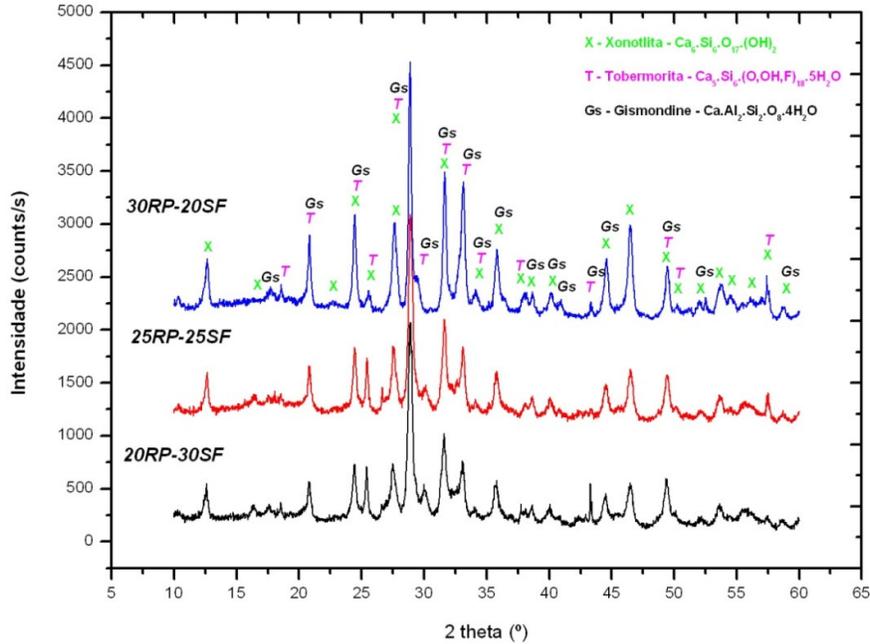


Figura 5-22. Difratomogramas de raios X das pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF. Densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal). Cura a 38 °C por 28 dias e 280 °C e 1000 psi por 3 dias.

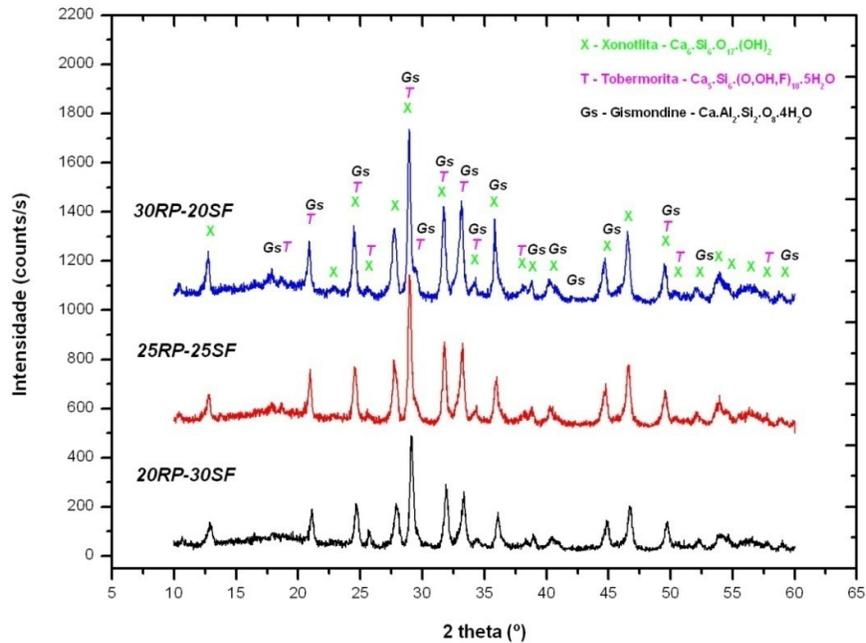


Figura 5-23. Difratomogramas de raios X das pastas 20RP-30SF, 25RP-25SF e 30RP-20SF. Densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal). 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

A Tobermorita e a Xonotlita são as fases normalmente encontradas quando se submete pastas de cimento aditivadas com produtos a base de sílica a temperaturas superiores a 150 °C. Eillers & Root (1976) encontraram Tobermorita e Xonotlita quando avaliaram o efeito de longos períodos de exposição a elevadas temperaturas de pastas aditivadas com sílica *flour* e sílica ativa, tendo a Tobermorita em maior quantidade em curtos períodos de hidratação e a Xonotlita em períodos mais longos.

5.3.2.3 – Refinamento da Estrutura Cristalina

O refinamento da estrutura cristalina das pastas submetidas à alta temperatura foi realizado através do programa MAUD que utiliza o método de Rietveld. O termo refinamento, no método de Rietveld, refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante.

O método de Rietveld foi utilizado para se determinar as fases formadas de forma precisa e, também, semi-quantitativamente. No Apêndice C são exibidas as figuras contendo o refinamento de cada uma das formulações adotadas para alta temperatura. Nas tabelas 5.5 e 5.6 são expostas as proporções de cada uma das fases encontradas.

Tabela 5-5. Proporção de fases das pastas de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal) encontradas através do método de Rietveld.

Fase	Proporção (%)			
	20RP-30SF	25RP-25SF	30RP-20SF	40SF
Xonotlita	89,77	91,92	99,71	80,25
Tobermorita	10,00	8,08	0,00	3,53
Gismondine	0,23	0,00	0,29	16,21
Sig	1,72	2,25	2,44	1,89

Tabela 5-6. Proporção de fases das pastas de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) encontradas através do método de Rietveld.

Fase	Proporção (%)			
	20RP-30SF	25RP-25SF	30RP-20SF	40SF
Xonotlita	98,60	99,71	99,66	100
Tobermorita	1,06	0,00	0,00	0,00
Gismondine	0,34	0,29	0,34	0,00
Sig	1,42	1,56	1,72	1,44

O “Sig” (indicado por alguns autores por “Gof”) é um indicador estatístico que determina a qualidade do refinamento. Deve ser equivalente a 1,0 para um refinamento perfeito, mas na prática valores inferiores a 5,0 refletem um refinamento otimizado (Gobbo, 2009).

Após o refinamento das estruturas foi possível observar que todas as pastas são formadas quase que totalmente por Xenotlita, principalmente aquelas de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal). Pode se perceber, também, algumas mudanças com relação às análises iniciais dos difratogramas. Nota-se que, em algumas pastas, certas fases foram eliminadas. É o caso da Tobermorita nas amostras 25RP-25SF, 30RP-20SF de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) e 30RP-20SF de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal), e da Gismondine na pasta 25RP-25SF de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal). A pasta 40SF de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) é formada totalmente por Xenotlita.

5.3.2.4 – Análise Termogravimétrica

Para esclarecer as principais diferenças contidas entre as pastas de cimento expostas a temperaturas elevadas, foram realizados ensaios de análise térmica por termogravimetria. A Figura 5.24 exhibe a TG/DTG da pasta 20RP-30SF onde se pode notar que estas são formadas por apenas dois picos, entre as temperaturas de 198 e 262 °C; e 276 e 425 °C, aproximadamente.

Como exposto no item 5.3.2.2 e corroborado pelo item 5.3.2.3, as formulações estudadas são formadas totalmente por fases do tipo silicato de cálcio hidratado, principalmente a Xenotlita. Casanovas (1999) *apud* Lima *et al* (2004) indica que os silicatos

de cálcio hidratados, durante o aquecimento, sofrem um processo de desidratação que se inicia próximo aos 100 °C, se intensifica em cerca de 300 °C e é finalizado por volta dos 400 °C. Sabendo disto, podemos, então, presumir que os picos encontrados são relativos à desidratação das fases encontradas.

Ao avaliar as análises termogravimétricas de todas as pastas (contidas no apêndice C) pôde se verificar os diferentes graus de hidratação de cada uma delas. A Tabela 5.7 exhibe a perda de massa total e sua porcentagem das pastas estudadas encontradas através do ensaio de termogravimetria.

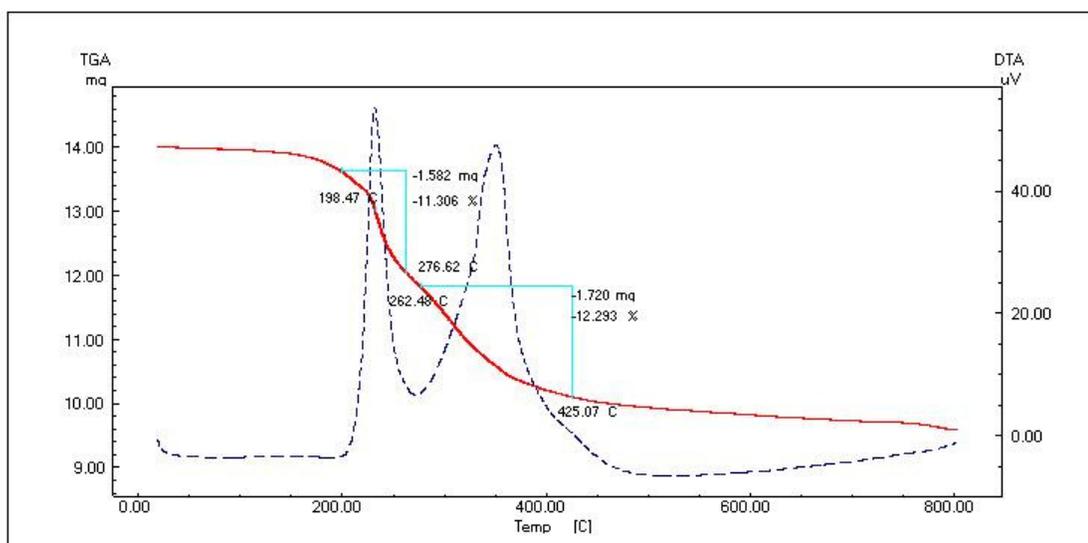


Figura 5-24. TG/DTG da pasta 20RP-30SF após o ciclo de alta temperatura.

Tabela 5-7. Relação da perda de massa total sofridas pelas pastas durante o ensaio de termogravimetria.

Pasta	Densidade da pasta			
	1,87 g/cm ³ (15,6 lb/gal)		1,78 g/cm ³ (15,0 lb/gal)	
	Perda (mg)	Perda (%)	Perda (mg)	Perda (%)
20RP-30SF	3,02	19,86	3,30	23,60
25RP-25SF	2,36	19,64	4,43	24,58
30RP-20SF	2,89	21,35	3,15	22,26

De acordo com a tabela, todas as formulações de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal) apresentaram maior grau de desidratação em relação às suas semelhantes de densidade $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal), conseqüente, aquelas pastas eram formadas por uma maior quantidade de silicatos de cálcio hidratado.

Essa maior formação de CSH das amostras de densidade $1,78 \text{ g/cm}^3$ (15,0 lb/gal) vem desde o primeiro ciclo de cura (28 dias a $38 \text{ }^\circ\text{C}$) e foi relacionada à maior quantidade de água disponível para envolver as partículas dos aditivos sólidos, os quais dispõem de elevada área superficial, sem prejuízo para hidratação do cimento. Esses resultados justificam a maior resistência à compressão apresentada pelas pastas de menor densidade.

Capítulo 6

Conclusões

6. Conclusões

Os resultados de caracterização do resíduo de porcelanato indicaram que este apresenta excelentes características para ser utilizado como aditivo em pastas de cimento com diversas finalidades sem a necessidade de muito tratamento prévio. Os ensaios de fluorescência de raios X, granulometria e atividade pozolânica indicaram que o resíduo atende aos requisitos exigidos pela norma NBR 12653, classificando-o como material pozolânico. Além disso, o resíduo apresentou uma área superficial relativamente elevada, o que é uma característica importante para aditivos pozolânicos, e estabilidade térmica, que é bastante significativa para aditivos utilizados em elevadas temperaturas.

A reação pozolânica do cimento com o resíduo ficou bem caracterizada pelos ensaios de difração de raios X, os quais exibiram um maior consumo do hidróxido de cálcio em detrimento da formação de silicatos de cálcio hidratado com o aumento da presença do aditivo cerâmico. A reatividade do resíduo foi corroborada através dos ensaios de resistência das pastas contendo adições progressivas do aditivo submetidas a 38 °C durante 28 dias, que mostraram que a resistência à compressão é diretamente proporcional à presença do resíduo.

As pastas de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) que continham RP e sílica *flour* como aditivos, após o ciclo de baixa temperatura, exibiram médias de resistência iguais ou superiores às suas semelhantes de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal), contrariando muitos estudos que afirmam que para pastas de mesma composição, a resistência mecânica é diretamente proporcional à densidade da mesma, o que nos levou a concluir que a elevada área superficial dos aditivos sólidos fez com que as pastas necessitassem de uma maior quantidade de água para envolver todas suas partículas sem causar prejuízo para a hidratação do cimento.

Os ensaios de resistência à compressão das amostras submetidas à alta temperatura após cura a 38 °C por 28 dias mostraram que todas aquelas de densidade 1,87 g/cm³ apresentaram retrogressão da resistência após a cura a alta temperatura. As formulações contendo apenas resíduo foram as que apresentam maiores perdas, chegando até 85%, fato este que foi justificado pelos ensaios de difração de raios X que indicaram que aquelas pastas, além de ainda apresentar Portlandita na composição, formaram apenas silicatos de cálcio hidratados com relação Ca/Si maiores que 1,0, fazendo com que se concluísse que a utilização

do resíduo de porcelanato de maneira isolada não é suficiente para evitar a retrogressão da resistência de pastas de cimentos utilizadas em poços nos quais se utilize injeção de vapor.

Por outro lado, todas as pastas aditivadas com o RP de maneira combinada com a sílica *flour*, mesmo com redução da resistência, mostraram resultados mais satisfatórios. O mesmo aconteceu com as pastas de densidade de 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal), com exceção da 25RP-25SF que exibiu um ganho de resistência após o ciclo de alta temperatura.

De acordo com Smith (1980) *apud* Anjos (2009), pastas de cimento utilizadas em poços de petróleo necessitam oferecer uma resistência à compressão de, no mínimo, 17 MPa para que possam suportar os esforços mecânicos gerados nos poços. As formulações 25RP-25SF e 30RP-20SF de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal), após o ciclo de alta temperatura, apresentaram resistência de 21,06 e 20,06 MPa, respectivamente, enquanto a 20RP-20SF, a 25RP25SF e a 30RP-20SF exibiram média de 22,09, 26,13 e 23,17 MPa, respectivamente, o que, tomando por base apenas a resistência mecânica, classificaria essas pastas como aptas para utilização em poços de petróleo submetidos à recuperação térmica por injeção de vapor.

A manutenção da resistência das pastas aditivadas com RP e sílica *flour* foi justificada através dos ensaios de difração de raios X que mostraram que estas eram formadas por Tobermorita e Xonotlita, que são silicatos de cálcio hidratados que possuem relação Ca/Si igual ou menor que 1,0.

Assim como nas amostras curadas em baixa temperatura, após a exposição à elevada temperatura, as pastas de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal) exibiram resistência mecânica igual ou superior as suas semelhantes de maior densidade. Este fato foi elucidado após os ensaios termogravimétricos juntamente com o refinamento das estruturas cristalinas, os quais mostraram uma maior formação de produtos hidratados para aquelas pastas de menor densidade.

Foram desenvolvidas formulações com uma pequena redução na massa de cimento e reduções consideráveis de sílica *flour*, quando comparadas com a pasta contendo 40% de sílica *flour*, a formulação normalmente utilizada para cimentação de poços sujeitos a elevadas temperaturas. Tanto as pastas de densidade 1,87 g/cm³ (15,6 lb/gal), quanto aquelas de densidade 1,78 g/cm³ (15,0 lb/gal), proporcionaram uma redução de pouco mais de 5% em massa de cimento. Em relação à sílica *flour*, a formulação 25RP-25SF, de ambas as densidades, alcançou reduções de quase 41% em massa. Logo, as pastas 30RP-20SF conseguiram mais de 52% em massa de sílica *flour* substituída por resíduo de porcelanato.

REFERÊNCIAS

ALBOUDWAREJ, H. *et al.* *Highlighting heavy oil*. 2006.

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

ANJOS, M. A. S. *Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados*. 2009. 172f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. *BT-106 – Guia básico de utilização do cimento Portland*. 7 ed. São Paulo, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica: NBR6474*. Rio de Janeiro: ABNT, 1984.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de Ensaio: NBR9831*. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Placas cerâmicas para revestimento – Especificações e Métodos de ensaio: Determinação da Absorção de Água. NBR13818*. Rio de Janeiro: ABNT, 1997.

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

BARILLAS, J. L. M.; DUTRA JR., T. V.; MATA, W.; QUEIROZ, G. O. *Estudo do projeto de injeção no processo de drenagem gravitacional de óleo com injeção de vapor*. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3º, 2005, Salvador.

BEZERRA, U. T. *Compósitos Portland-biopolímero para cimentação de poços de petróleo*. 2006. 297f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CHEN, J. J.; THOMAS, J. J. TAYLOR, H. F. W. JENNINGS, H. M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, v.34, p.1499-1519, April, 2004.

CLARK, B. *Heavy oil*. 2007. 56f. Working document of the National Petroleum Council (NPC) global oil and gas study.

CURBELO, F. D. S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. 2006. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

EILERS, L. H.; ROOT, R. L. *Long-term effects of high temperature on strength retrogression of cements*. In: Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, 46º, 1976, Long Beach-California.

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

ESCALANTE-GARCIA, J. I.; SHARP, J. H. The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements.” *Cement and Concrete Research*, v.26, p. 967-976, 2004.

GARCIA, M. I. *Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo*. 2007. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

GOBBO, L. A. *Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo do cimento Portland*. 2009. 273f. Tese (Doutorado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

GRIFFITH, J. E.; LENDE, G.; RAVI, K.; SAASEN, A.; JORDAL, O. H.; *Foam cement engineering and implementation for cement sheath integrity at high temperature and pressure*. In: IADC/SPE DRILLING CONFERENCE, 2004, Texas.

HECK, C. Gres Porcelanato. *Cerâmica Industrial*, v.01, Agosto/Dezembro, 1996.

HERIANTO; FATHADDIN, M. T. *Effects of Additives and Conditioning Time on Compressive and Shear Bond Strengths of Geothermal Well Cement*. PROCEEDINGS WORLD GEOTHERMAL CONGRESS. Antalya, Turkey, 2005.

JUPE, A. C.; WILKINSON, A. P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, G. P. Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. *Cement and Concrete Research*, v.38, p.660-666, December, 2007.

KUMMER, L.; BASSETI, F. J.; RIELLAS, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Reutilização dos resíduos de polimento de porcelanato e feldspato na fabricação de novo produto cerâmico. *Cerâmica Industrial*, v.12, n.3, p.34-38, Maio/Junho, 2007.

LIMA, R. C. A.; KIRCHOF, L. D.; CASONATO, C. A.; SILVA FILHO, L. C. P. *Efeito de altas temperaturas no concreto*. In: Seminário de Patologia das Edificações – Novos Materiais e Tecnologias Emergentes, 2º, 2004. Porto Alegre.

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

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

NELSON, E. B. *Well Cementing*. Sugar Land, Texas: Dowell Schlumberger Educational Service, 1990.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 2 ed. São Paulo: Pini, 1997.

NITA, C.; JOHN, J. M. *Materiais pozolânicos: o metacaulim e a sílica ativa*. BT/PCC/451. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção Civil, São Paulo, 2007.

PAYA, J.; MONZO, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁZQUEZ, S.; BONILLA, M. Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R–lime pastes.” *Cement and Concrete Research* v.3, p.1085-1091, 2003.

PEREIRA, D. S. T.; OLIVEIRA, F. A.; SILVA, F. J.; THAUMARTUGO, C. *Análise microestrutural de concreto geopolimérico: uma visão comparativa*. In: Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in Ecological and Sustainable Construction Technologies in Ecological and Sustainable Construction, IAC-NOCMAT, 15°, 2005, Rio de Janeiro, Brazil.

PUREZA, J. C. C. *Utilização de resíduos industriais de baixa granulometria em massas cerâmicas de argila vermelha: aspectos tecnológicos e ambientais*. 2004. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Departamento de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

QUEIROZ, G. O.; BARILLAS, J. L. M.; DUTRA JR., T. V.; MATA, W.; BARROS NETO, E. L. *Influência da cota de vapor no processo de injeção cíclica de vapor*. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3°, 2005, Salvador.

QUEIROZ, G. O. *Otimização da injeção cíclica de vapor em reservatórios de óleo pesado*. 2006. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

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

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

ROGERS, M. J.; DILLENBECK, R. L.; BRAY, W. S. *Use of non-API cements for critical oilwell applications*. In: IADC/SPE ASIA DRILLING TECHNOLOGY CONFERENCE AND EXHIBITION, 2006, Thailand.

ROSSO, J.; CUNHA, E. S. RAMÍREZ, R. A. R. Características Técnicas e Polimento de Porcelanatos. *Cerâmica Industrial*, v.10, n.4, Julho/Agosto, 2005.

SANTOS, T. R. *Influência da adição de gres porcelanato no comportamento mecânico e microestrutural em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

SASAKI, S. KOBAYASHI, W.; OKABAYASHI, S. *Effects of various factors on thickening time and strength of silica cement under high temperature*. *Society of Petroleum Engineers*. February, 1986.

SOUZA, P. A. B. F. *Estudo do comportamento plástico, mecânico, microestrutural e térmico do concreto produzido com resíduo de porcelanato*. 2007. 232f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

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

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

WIGGERS, W. S.; SANTOS, R. A. HOTZA, D. Evolução da Superfície do Porcelanato ao Longo do Processo de Polimento. *Cerâmica Industrial*, v.12, n.1 e 2, p.27-30, Janeiro/Abril, 2007.

APÊNDICE A – Difratomogramas de Raios X

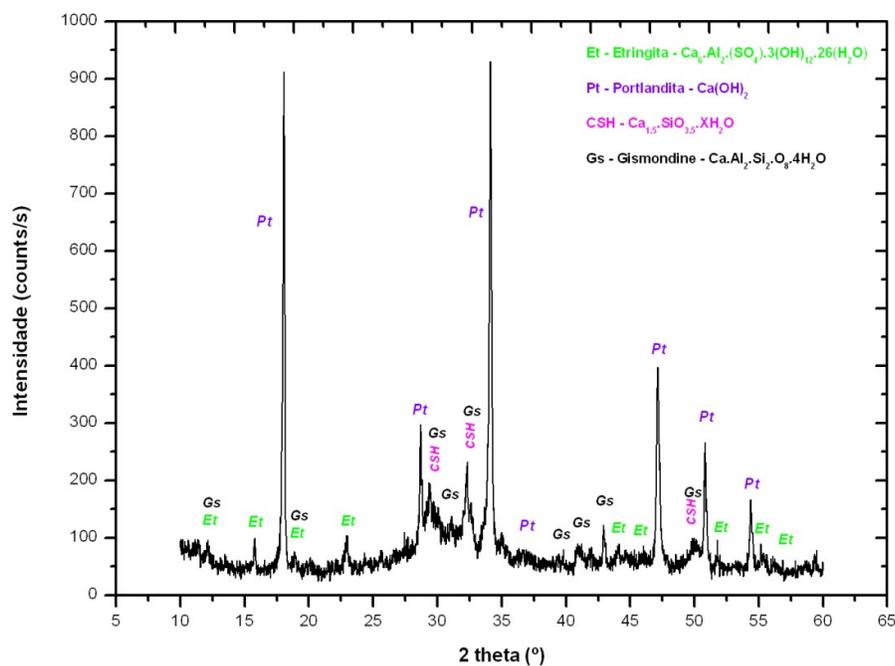


Figura 6-1. Difratomograma de raios X da pasta de referência de densidade 1,78 g/cm³.

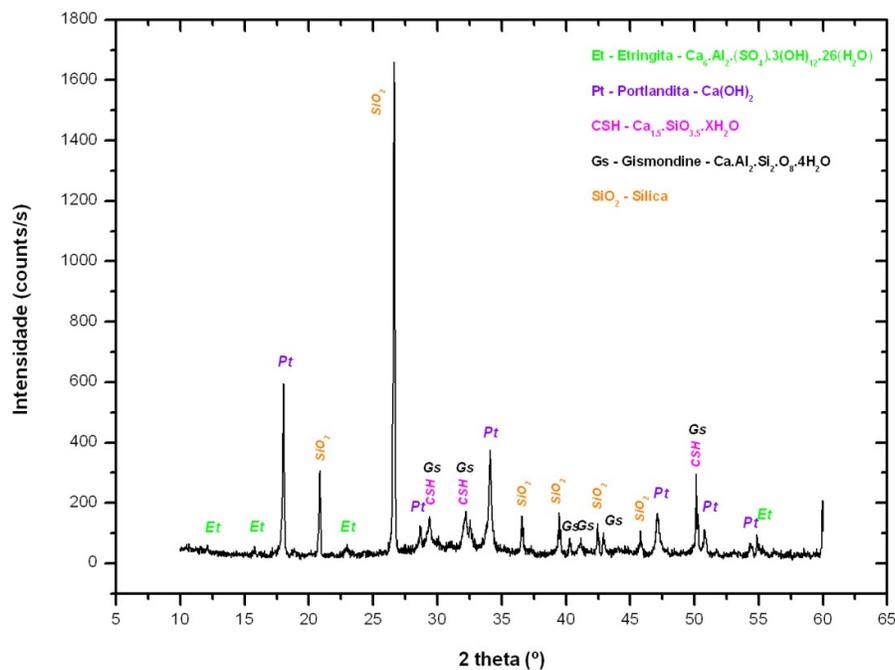


Figura 6-2. Difratomograma de raios X da pasta SF40, densidade 1,78 g/cm³. 28 dias a 38 °C.

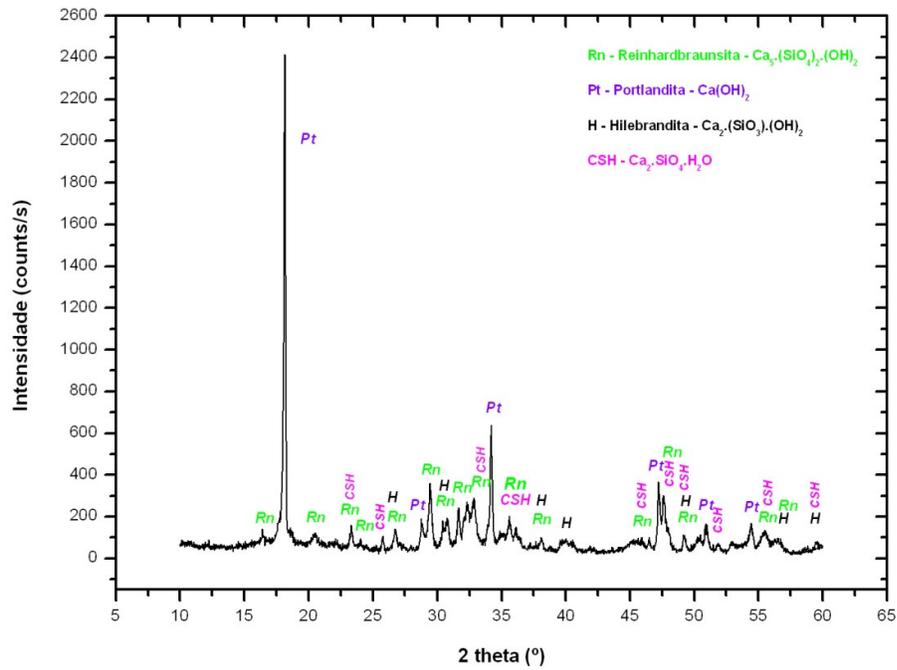


Figura 6-3. Difratograma da pasta de referência. Densidade 1,78 g/cm³. 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

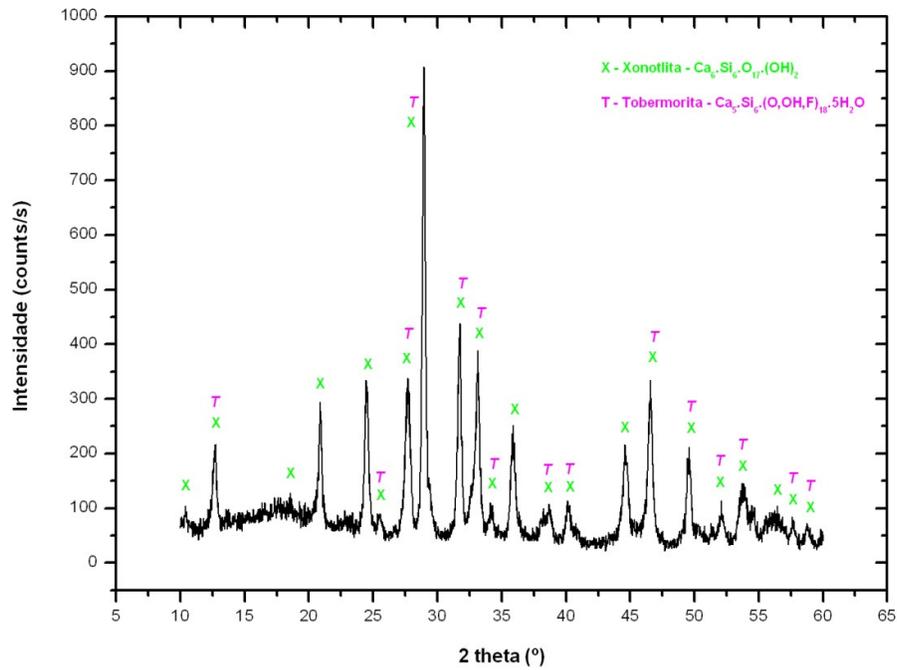


Figura 6-4. Difratograma de raios X da pasta SF40, densidade 1,78 g/cm³. 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

APÊNDICE B – Refinamento das Estruturas Cristalinas

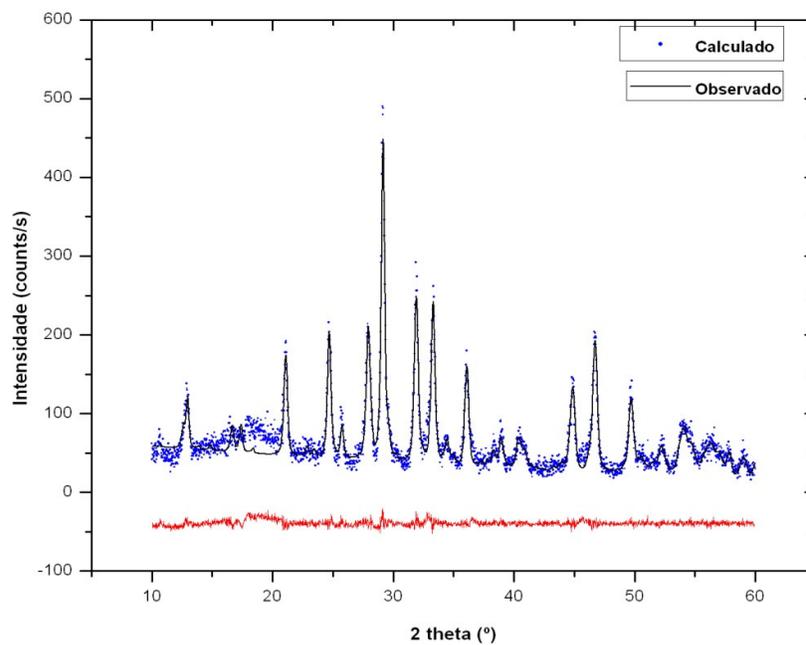


Figura 6-5. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 20RP-30SF, densidade 1,78 g/cm³, 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

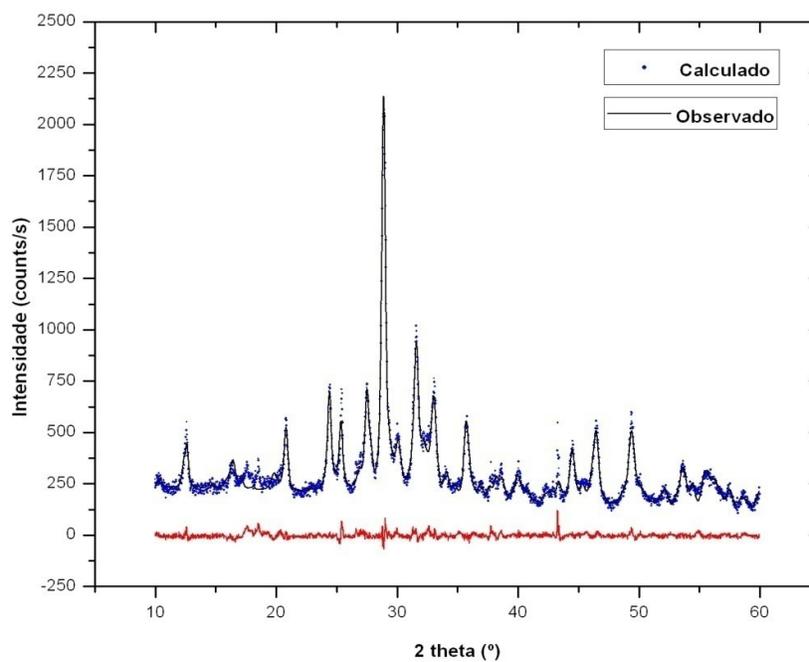


Figura 6-6. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 20RP-30SF, densidade 1,87 g/cm³, 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

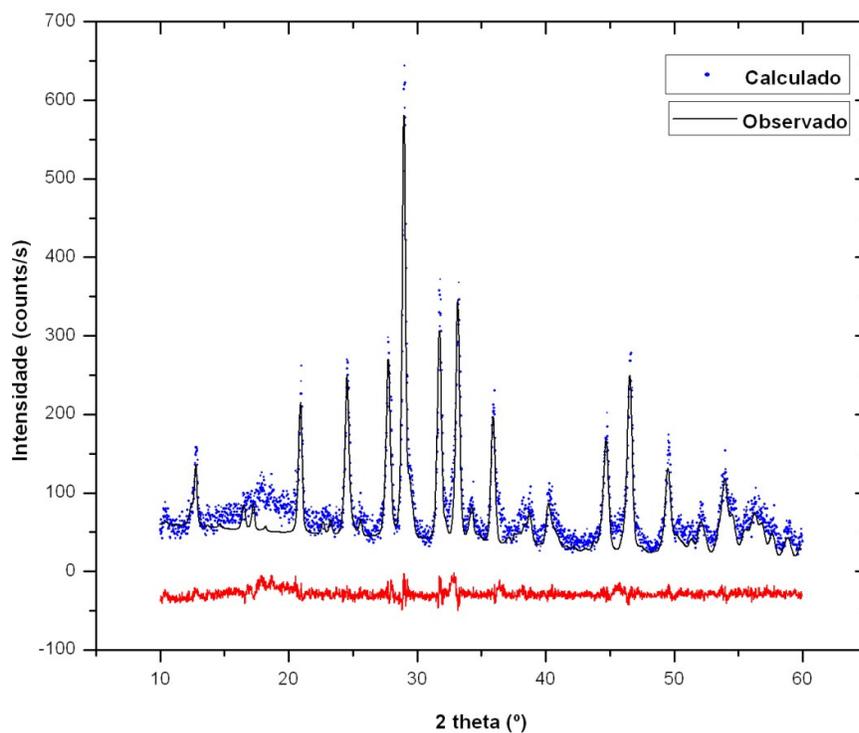


Figura 6-7. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 25RP-25SF, densidade 1,78 g/cm³, 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

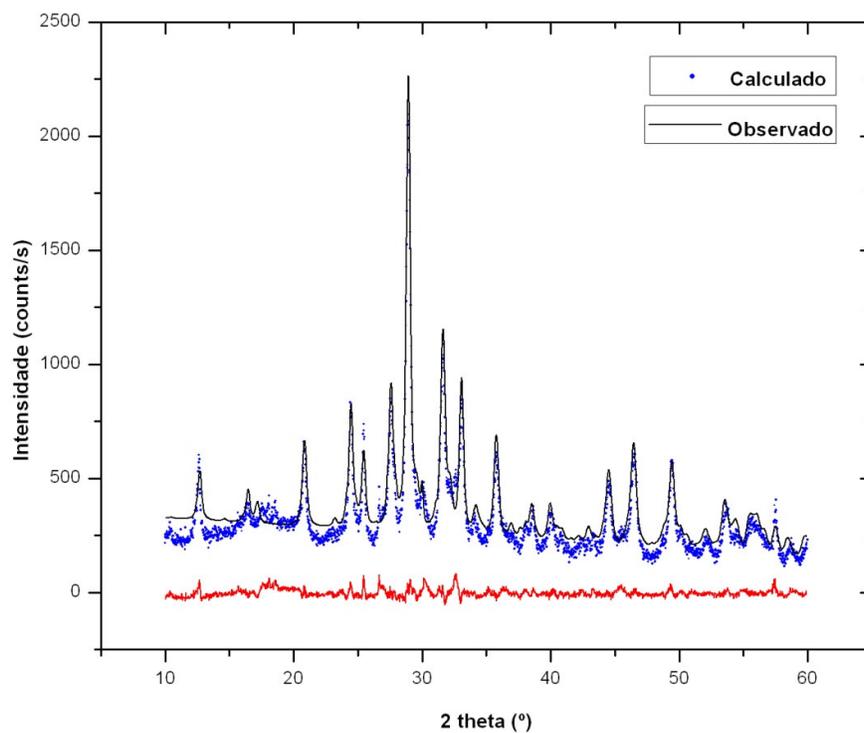


Figura 6-8. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 25RP-25SF, densidade 1,87 g/cm³, 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

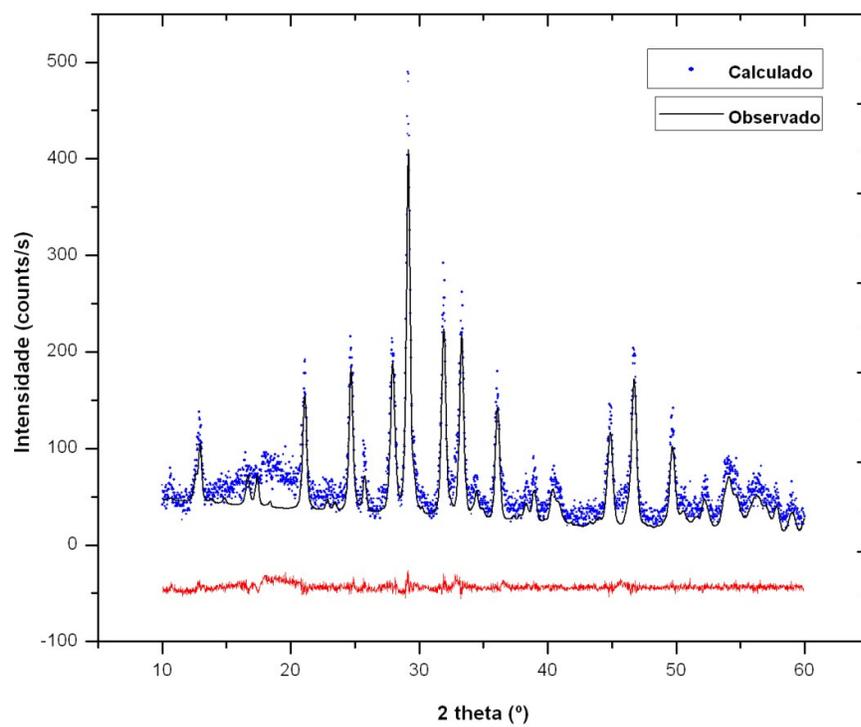


Figura 6-9. Refinamento do difratograma de raios X da pasta 30RP-20SF, densidade 1,78 g/cm³, 28 dias a 30 °C e 3 dias a 280 °C e 1000 psi.

APÊNDICE C – Análises Termogravimétricas

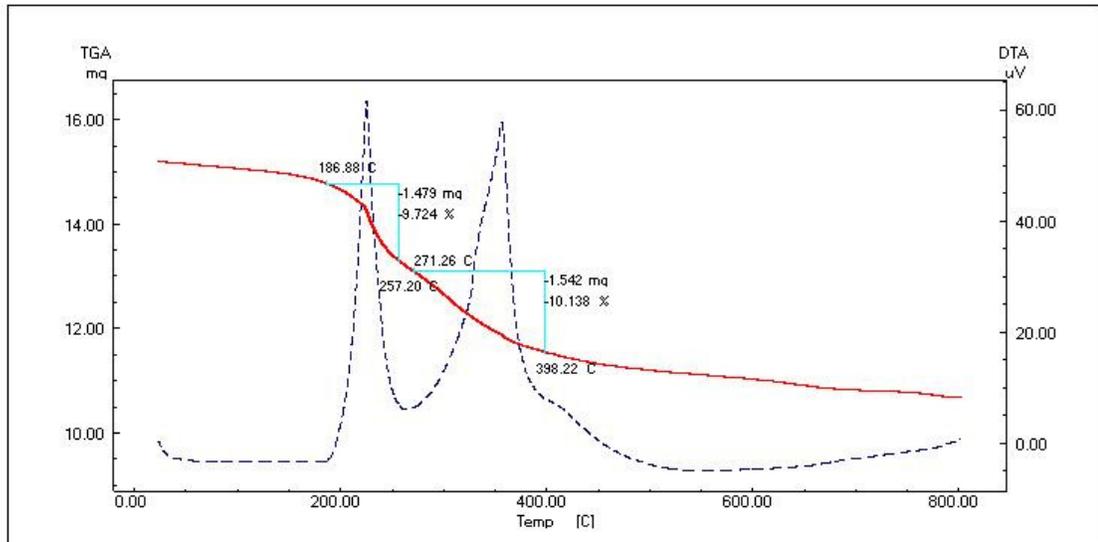


Figura 6-10. TG/DTG da pasta 20RP-30SF, densidade 1,87 g/cm³ após o segundo ciclo de cura.

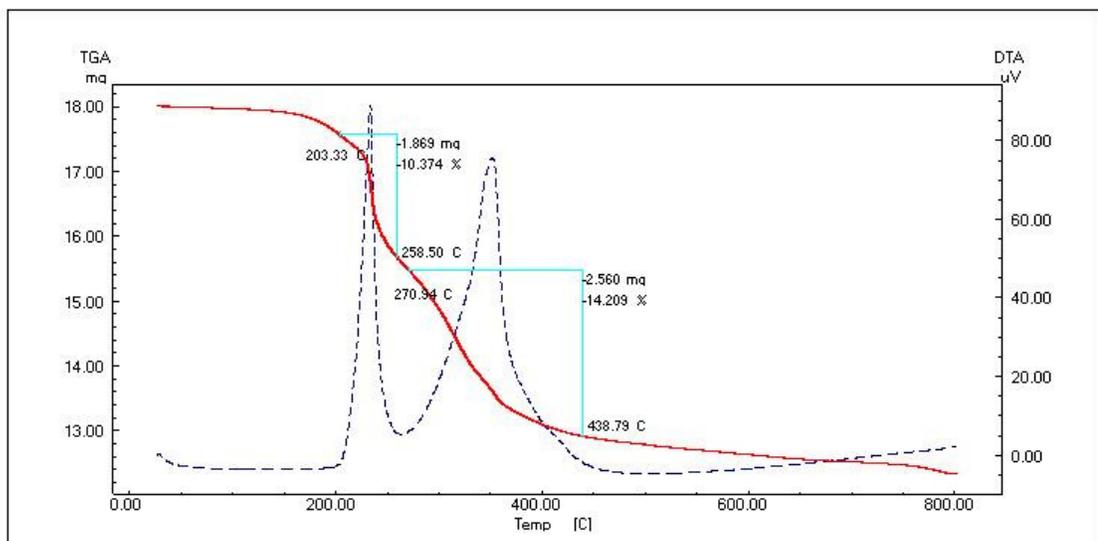


Figura 6-11. TG/DTG da pasta 25RP-25SF, densidade 1,78 g/cm³ após o segundo ciclo de cura.

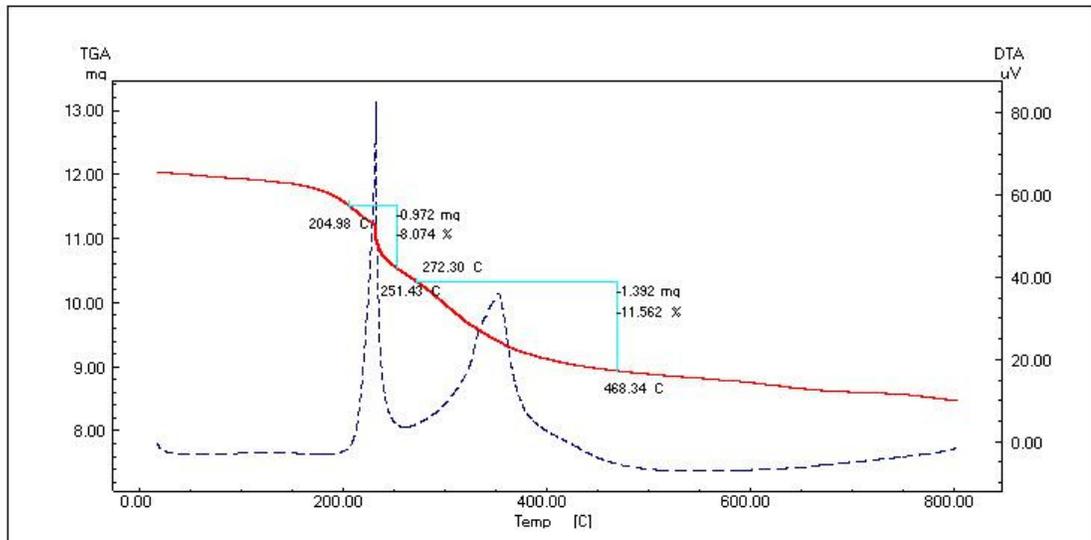


Figura 6-12. TG/DTG da pasta 25RP-25SF, densidade 1,87 g/cm³ após o segundo ciclo de cura.

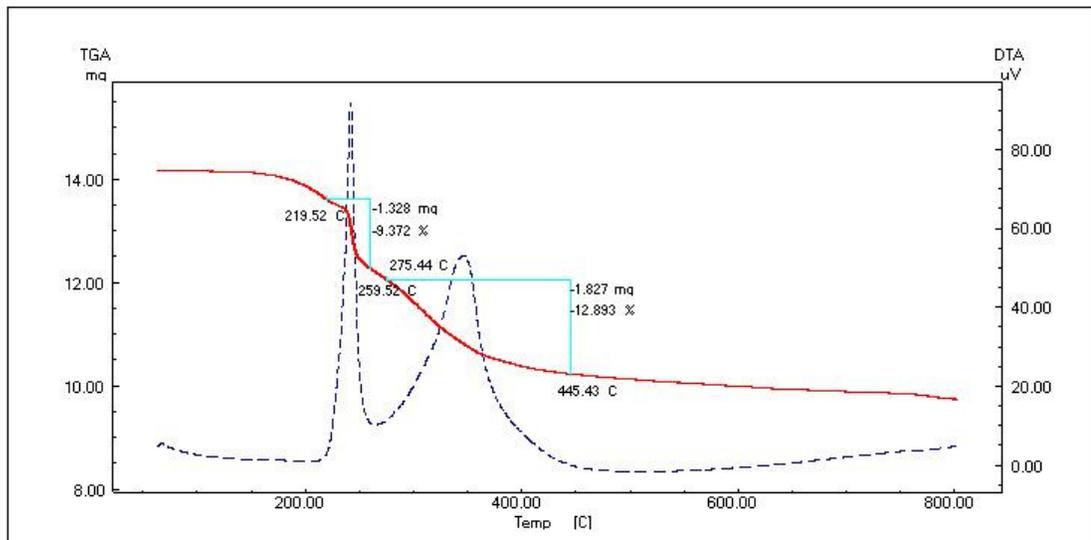


Figura 6-13. TG/DTG da pasta 30RP-20SF, densidade 1,78 g/cm³ após o segundo ciclo de cura.

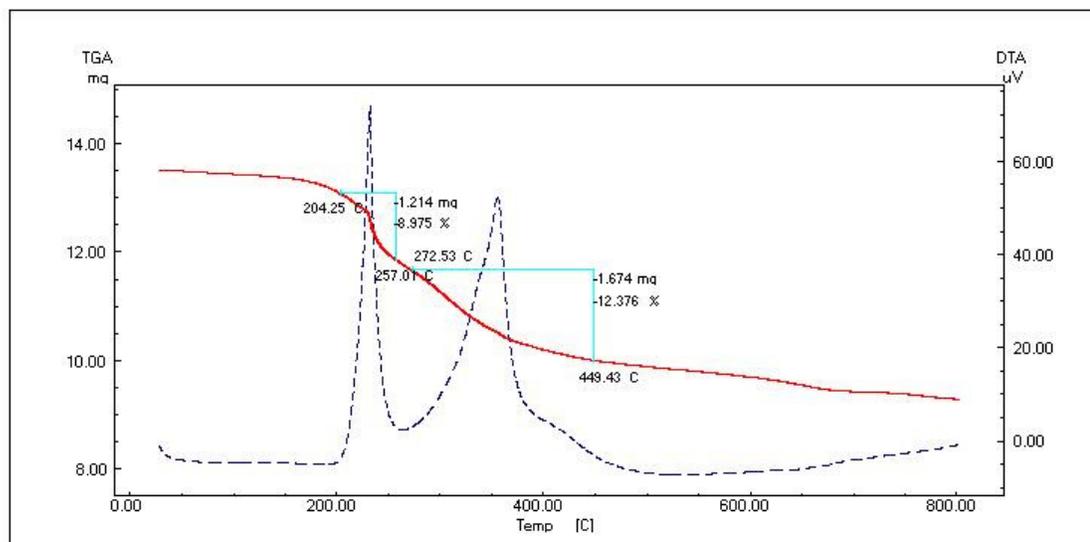


Figura 6-14. TG/DTG da pasta 30RP-20SF, densidade 1,87 g/cm³ após o segundo ciclo de cura.

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](#)