

MARCELA INÉS GARCÍA

**ADIÇÃO DE BIOPOLÍMERO EM PASTAS DE CIMENTO PARA UTILIZAÇÃO
EM POÇOS DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Programa de Pós Graduação em Engenharia – PIPE, área de concentração Engenharia e Ciência dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Kleber Franke Portella.

Co-orientadora: Dra. Helena Maria Wilhelm.

Curitiba

2007

**A meus queridos pais, Paula e Carlos...
e minha irmã Guadalupe.**

AGRADECIMENTOS

Ao fim desta importante etapa da minha vida aproveito este espaço para agradecer às várias pessoas que colaboraram, direta ou indiretamente, para esta conquista.

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de mais esta conquista.

Aos meus pais, Paula Ferro e Carlos García, pela educação, carinho e apoio em todas as etapas da minha vida. À minha irmã, Guadalupe García, pelo companheirismo e atenção em todos os momentos.

À Universidade Federal do Paraná, mais especificamente ao PIPE, pelo fomento à educação e condução deste curso de fundamental importância para o desenvolvimento profissional.

À FINEP e ao CNPQ pela aprovação e apoio no desenvolvimento do projeto ao qual este estudo pertence. E pelos subsídios para a importação constantes da Lei 8010/90, L.I. 06/1020664-5.

A todas as pessoas do laboratório de cimentação do CENPES, principalmente ao Kleber, Aline e Ronaldo, por todo o esforço e dedicação para que fossem realizados o maior número de ensaios em um pequeno espaço de tempo.

Aos professores e doutores, Kleber Franke Portella e Helena Maria Wilhelm, orientador e co-orientadora, pelo acompanhamento, apoio e pelas informações fornecidas durante o período de elaboração deste trabalho.

À minha grande amiga, engenheira e também aluna de mestrado do PIPE, Camila Freitas, companheira e incentivadora em todos os momentos.

À Metacaulim do Brasil, em especial ao Guilherme Gallo, pela rápida ajuda fornecendo matéria-prima e fonte bibliográfica referente.

Ao João Jayme, da Votorantin Cimentos, pela doação de todo o cimento utilizado nesta pesquisa.

À Corn Products pela doação de biopolímeros.

Ao Kirke Andrew Wrubel Moreira, que prontamente forneceu o aditivo superplastificante.

A todas as pessoas que participaram do projeto que originou esta pesquisa: Clayton, Miryan, Cristiane Ribeiro, Vivian Scheffer e à Professora Maria Rita Sierakowski. E, em especial, àquelas que acabaram se tornando amigas: Valeska Schmidt, Mônica Bufara Cecato e Danielle Gonzaga dos Santos.

Aos funcionários do LAME, em especial ao Fabiano, Marcelo e Eustáquio, pela pronta ajuda na realização de ensaios, empréstimo de material, etc.

Aos funcionários e bolsistas do LACTEC que colaboraram de alguma maneira: Sergio Weckerlin, Marilda Munaro, Orlando Baron e Laiz Valgas de Castilhos.

E a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão de mais uma etapa de minha formação acadêmica e profissional.

***“Mantenha-se forte diante do fracasso
e livre diante do sucesso”***

Jean Couteau

SUMÁRIO

<u>LISTA DE TABELAS.....</u>	<u>X</u>
<u>LISTA DE FIGURAS.....</u>	<u>XIII</u>
<u>LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....</u>	<u>XVI</u>
<u>LISTA DE SÍMBOLOS.....</u>	<u>XVIII</u>
<u>RESUMO.....</u>	<u>XIX</u>
<u>ABSTRACT.....</u>	<u>XX</u>
<u>1. INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>1.1. ESTRUTURA DA PESQUISA.....</u>	<u>1</u>
<u>1.2. CARACTERÍSTICAS DA PESQUISA.....</u>	<u>2</u>
<u>1.2.1 Objetivo principal.....</u>	<u>2</u>
<u>1.2.2 Objetivos específicos.....</u>	<u>2</u>
<u>1.2.3 Trabalhos resultantes da pesquisa realizada.....</u>	<u>3</u>
<u>1.3. IMPORTÂNCIA DA PESQUISA.....</u>	<u>4</u>
<u>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u>	<u>6</u>
<u>2.1. POÇOS DE PETRÓLEO.....</u>	<u>6</u>
<u>2.1.1 Histórico da cimentação dos poços.....</u>	<u>7</u>
<u>2.1.2 Importância do processo.....</u>	<u>9</u>
<u>2.1.2.1. Cimentação primária.....</u>	<u>10</u>
<u>2.1.2.2. Cimentação secundária.....</u>	<u>11</u>
<u>2.2. CARACTERÍSTICAS DAS PASTAS DE CIMENTO E MATERIAIS</u>	
<u>COMPONENTES.....</u>	<u>12</u>
<u>2.2.1 Esforços a que a pasta está submetida.....</u>	<u>12</u>

2.2.2 Cimento.....	14
2.2.2.1. Cimento Portland.....	15
2.2.2.2. Cimentos especiais para poços de petróleo.....	17
2.2.2.3. Hidratação do cimento Portland.....	22
2.2.3 Cura de materiais a base de cimento.....	23
2.2.3.1. Tempo.....	24
2.2.3.2. Umidade.....	24
2.2.3.3. Temperatura.....	25
2.2.4 Água.....	25
2.2.5 Influência do fator água/cimento.....	26
2.2.6 O uso de adições e aditivos.....	26
2.2.6.1. Histórico.....	28
2.2.7 Polímeros.....	29
2.2.7.1. Redutores de filtrado.....	31
2.2.8 Metacaulim.....	33
2.2.9 Dispersante.....	38
2.2.10 Antiespumante.....	39
2.2.11 Interação entre os aditivos.....	40
2.2.12 Outros tipos de adições.....	40
2.3. MEDIDAS DINÂMICO-MECÂNICAS.....	41
2.3.1 Mecanismo de funcionamento.....	41
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
3.1. SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	46
3.1.1 Cimento.....	47
3.1.2 Metacaulim.....	48
3.1.3 Biopolímero.....	48
3.1.4 Dispersantes.....	48
3.1.5 Anti-espumante.....	49
3.1.6 Água.....	49
3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS.....	49
3.2.1 Agitador magnético.....	49
3.2.2 Batedeira.....	49

3.2.3	Misturador.....	50
3.2.4	Estufa.....	51
3.2.5	Moldes.....	51
3.2.6	Prensas.....	51
3.3.	CONFECCÃO DAS PASTAS PARA ESTUDO.....	52
3.3.1	Cálculo de pasta.....	52
3.3.2	Confeção das pastas de cimento.....	54
3.3.2.1.	Mistura e homogeneização.....	54
3.3.3	Moldagem dos CPs.....	55
3.3.4	Cura.....	55
3.4.	ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO.....	56
3.4.1	Teor de água livre.....	56
3.4.2	Tempo de pega.....	56
3.4.2.1.	Método de Vicat.....	57
3.4.2.2.	Ensaio dinâmico-mecânico.....	57
3.5.	ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA.....	62
3.5.1	Resistência à compressão axial simples.....	62
3.5.2	Resistência à tração na flexão.....	63
3.5.3	Absorção d'água, índice de vazios e massa específica.....	63
3.5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	64
3.5.5	Difração de raios X.....	64
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1.	MATERIAIS.....	65
4.1.1	Cimento.....	65
4.1.2	Metacaulim.....	67
4.1.3	Biopolímero.....	68
4.1.4	Dispersantes.....	69
4.2.	ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO.....	70
4.2.1	Teor de água livre.....	70
4.2.2	Tempo de pega.....	73
4.2.2.1.	Método de Vicat.....	73

4.2.2.2. Ensaio dinâmico-mecânico.....	76
4.2.2.3. Comparação entre os dois métodos.....	82
4.3. ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA.....	84
4.3.1 Resistência à compressão.....	84
4.3.2 Resistência à tração na flexão.....	91
4.3.3 Absorção de água, índice de vazios e massa específica.....	94
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	99
4.3.5 Difração de raios X.....	100
5. CONCLUSÕES.....	102
6. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DOS ESTUDOS..	105
6.1.1 Estudo do método de DMA.....	105
6.1.2 Estudo com outros biopolímeros.....	105
6.1.3 Estudo da influência das características do poço.....	106
6.1.4 Estudo da degradação dos biopolímeros.....	106
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PRINCIPAIS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND3.	16
TABELA 2: PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND18.....	16
TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICAS DOS TIPOS DE CIMENTO DESCRITOS PELO API1.....	19
TABELA 4: MARCOS HISTÓRICOS NA EVOLUÇÃO DOS ADITIVOS10.....	28
TABELA 5: NORMAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO.....	47
TABELA 6: COMPOSIÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO, EM GRAMAS.....	53
TABELA 7: PARÂMETROS MANTIDOS CONSTANTES NA CONFECÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	53
TABELA 8: DADOS RELATIVOS DE UM SACO DE CIMENTO.	65
TABELA 9: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO..	65
TABELA 10: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DO CIMENTO.....	66
TABELA 11: CARACTERIZAÇÃO DO METACAILIM.....	67

TABELA 12: LIMITES QUÍMICOS DAS NORMAS PARA O METACAULIM45.	67
TABELA 13: LIMITES FÍSICOS DAS NORMAS PARA O METACAULIM.....	68
TABELA 14: PROPRIEDADES DOS ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES.....	69
TABELA 15: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 1ª ETAPA.....	70
TABELA 16: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 2ª ETAPA.....	71
TABELA 17: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 1ª ETAPA.....	74
TABELA 18: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 2ª ETAPA.....	74
TABELA 19: RESULTADOS DO ENSAIO DE DMA.....	77
TABELA 20: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES - 1ª ETAPA.....	84
TABELA 21: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES - 2ª ETAPA.....	86
TABELA 22: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 1ª ETAPA.	91
TABELA 23: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 2ª ETAPA.	92
TABELA 24: ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA - 1ª ETAPA.....	94

TABELA 25: ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA - 2ª ETAPA.....	96
---	-----------

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: TIPOS DE POÇOS DE PETRÓLEO.....	7
FIGURA 2: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CURA NA RESISTÊNCIA DE UMA PASTA DE CIMENTO3.....	24
FIGURA 3: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA NA RESISTÊNCIA DE UMA PASTA DE CIMENTO3.....	25
FIGURA 4: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DMA 242C.....	42
FIGURA 5: CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS DE ACORDO COM O ATRASO DE FASE.....	45
FIGURA 6: MISTURADOR DE PALHETAS “WARING BLENDOR”.	50
FIGURA 7: FÔRMA PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO.....	51
FIGURA 8: DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARELHO DE VICAT.	57
FIGURA 9: PORTA-AMOSTRAS PARA ENSAIO DO TEMPO DE PEGA DE PASTAS DE CIMENTO PELO MÉTODO DE DMA.....	59
FIGURA 10: PONTA DE PROVA PARA ENSAIO DE DMA..	60
FIGURA 11: ESQUEMA DE MONTAGEM DO DMA.....	60
FIGURA 12: PASTA DE CIMENTO APÓS ENSAIO DE DMA.	62

FIGURA 13: CORPO-DE-PROVA APÓS ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO.....	63
FIGURA 14: ESPECTRO FTIR DO BIOPOLÍMERO.....	68
FIGURA 15: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 1ª ETAPA.....	71
FIGURA 16: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 2ª ETAPA.....	72
FIGURA 17: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 1ª ETAPA.....	74
FIGURA 18: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 2ª ETAPA.....	75
FIGURA 19: GRÁFICO FORNECIDO PELO ENSAIO DE DMA. 77	77
FIGURA 20: TEMPO DE PEGA POR VARIAÇÃO DA TAN δ.78	78
FIGURA 21: TEMPO DE PEGA POR ESTABILIDADE DA FORÇA DINÂMICA.....	79
FIGURA 22: TEMPO DE PEGA POR PICO DE MÓDULO.....	80
FIGURA 23: TEMPERATURA MÁXIMA ALCANÇADA.....	81
FIGURA 24: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT E DE DMA.....	83
FIGURA 25: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DO TEOR DE BP - 1ª ETAPA.....	85
FIGURA 26: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DA IDADE DE CURA - 1ª ETAPA.....	86

FIGURA 27: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DO TEOR DE BP - 2ª ETAPA, SEM MK.....	88
FIGURA 28: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DO TEOR DE BP - 2ª ETAPA, COM MK.....	89
FIGURA 29: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DA IDADE - 2ª ETAPA.....	90
FIGURA 30: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 1ª ETAPA.	92
FIGURA 31: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 2ª ETAPA.	94
FIGURA 32: ÍNDICE DE VAZIOS - 1ª ETAPA.....	95
FIGURA 33: ABSORÇÃO DE ÁGUA - 1ª ETAPA.....	95
FIGURA 34: ÍNDICE DE VAZIOS - 2ª ETAPA.....	97
FIGURA 35: ABSORÇÃO DE ÁGUA - 2ª ETAPA.....	98
FIGURA 36: MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE CPS, OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.	100
FIGURA 37: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS PASTAS 1BP00 E 1BP10.....	100

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a.C.	- ANTES DO NASCIMENTO DE CRISTO
A/C	- RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO
ABNT	- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
ABS	- ACRILONITRILA ESTIRENO BUTADIENO
ACI	- do inglês AMERICAN CONCRETE INSTITUTE - INSTITUTO AMERICANO DE CONCRETO
AE	- ANTI-ESPUMANTE
API	- do inglês AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - INSTITUTO AMERICANO DE PETRÓLEO
ASTM	- do inglês AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - SOCIEDADE AMERICANA PARA ENSAIOS E MATERIAIS
BP	- BIOPOLÍMERO
C ₂ S	- SILICATO BICÁLCICO
C ₃ A	- ALUMINATO TRICÁLCICO
C ₃ S	- SILICATO TRICÁLCICO
C ₄ AF	- TETRACÁLCIO ALUMINOFERRITA
CP II E	- CIMENTO PORTLAND COMPOSTO COM ESCÓRIA
CP II F	- CIMENTO PORTLAND COMPOSTO COM FÍLER
CP	- CORPO-DE-PROVA
CPP	- CIMENTO ESPECIAL PARA POÇOS DE PETRÓLEO
d.C.	- DEPOIS DO NASCIMENTO DE CRISTO
DMA	- do inglês DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS - ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA
DTMA	- do inglês DYNAMIC MECHANICAL THERMOANALYSIS – TERMO-ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA
FCC	- do inglês FOOD CHEMICAL CODEX - CÓDIGO DE QUÍMICA DE ALIMENTOS
FTIR	- ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER
HP	- do inglês HIGH PERFORMANCE - ALTO DESEMPENHO
IBRACON	- INSTITUTO BRASILEIRO DE CONCRETO
LACTEC	- INSTITUTO DE TECNOLOGIA PARA O DESENVOLVIMENTO
MEV	- MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

MK	- METACAU LIM
MPa	- MEGA PASCAL
NBR	- NORMA BRASILEIRA
NM	- NORMA MERCOSUL
PA	- POLÍMERO DE AMIDO
PAD	- POLÍMERO AMBIENTALMENTE DEGRADÁVEL
PIPE	- PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
rpm	- ROTAÇÕES POR MINUTO
SC	- SACA
SI	- SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES
SP	- SUPERPLASTIFICANTE
UFPR	- UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LISTA DE SÍMBOLOS

ε	- DEFORMAÇÃO
δ	- DIFERENÇA DE FASE
ω	- FREQUÊNCIA
σ	- TENSÃO
A	- ÁREA DA SEÇÃO TRANSVERSAL
E''	- MÓDULO DE PERDAS
G'	- MÓDULO ELÁSTICO DE CISALHAMENTO
G''	- MÓDULO DE PERDAS DE CISALHAMENTO
G^*	- MÓDULO DE CISALHAMENTO
h	- ALTURA DA AMOSTRA
t	- TEMPO

RESUMO

A estabilidade física das misturas à base de cimento é o requerimento mais importante para o sucesso da etapa de cimentação de poços petrolíferos. Biopolímeros têm sido incorporados a pastas de cimento para conferir melhorias em suas propriedades, com a vantagem de serem obtidos a partir de fontes renováveis e biodegradáveis. Deste modo, procurou-se determinar o método de atuação de um biopolímero nacional e encontrado comercialmente nas principais propriedades de pastas de cimento Portland, tanto no estado fresco como depois de endurecida, para serem utilizadas em poços de petróleo. Os materiais constituintes das pastas foram caracterizados para viabilizar sua utilização. Confeccionaram-se pastas de cimento em duas etapas de estudo, utilizando cimento Portland especial para poços de petróleo, metacaulim, aditivo superplastificante, aditivo anti-espumante, água destilada e um biopolímero, que foi adicionado em diferentes concentrações: de 0% a 0,30%, com variação de 0,05%. A avaliação do estudo baseou-se nos resultados de resistência à tração na flexão, à compressão axial simples, tempo de pega, teor de água livre e absorção de água, utilizando como parâmetro de comparação um traço padrão de referência, sem adição de biopolímero. Os resultados comprovaram melhorias em todas as propriedades avaliadas, sendo necessários ensaios complementares para permitir sua utilização no processo de cimentação de poços de petróleo.

Palavras-chave: pastas de cimento - poços de petróleo - biopolímero - metacaulim - redutor de filtrado

ABSTRACT

Physic cement paste stability is a major requirement for successful oilwell cementing. Biopolymers had been incorporated to the cement pastes to confer an improvement of their properties, with the advantage that have been obtained of renewed sources and biodegradables. In this way, it looked to determine the biopolymer actuation method in the main properties of the Portland cement pastes, as much in the fresh state as after hardened, to be used in oilwells. The constituent materials of the pastes had been characterized to make possible their use. Cement pastes had been prepared in two stages of study, using special Portland cement for oilwells, metacaulim, superplasticizer, unfoaming additive, distilled water and a national and commercial biopolymer, added in different concentration: of 0% to 0,30%, with variation of 0,05%. The study evaluation was based on the results of tensile strenght, compressive strenght, tack free, free water and water absorption. A comparative model was used like reference paste which contents all the reagents without biopolymer. The results confirmed improvement in all the evaluated properties, the complementary tests are necessary for permit their use in the cementing oilwell process.

Key-words: cement paste - oilwells – biopolymer – metacaulim - reducing of filtered

1. INTRODUÇÃO

Neste primeiro capítulo consta a introdução, na qual estão dispostas as principais características do estudo e a importância da pesquisa no contexto atual.

1.1. ESTRUTURA DA PESQUISA

Os capítulos seguintes foram estruturados de maneira a tornar claros os conceitos fundamentais envolvidos neste trabalho, o desenvolvimento da pesquisa, as conclusões e as atribuições desta dissertação.

Desta maneira, o trabalho foi estruturado em 6 capítulos conforme explicação a seguir.

No segundo capítulo é realizada uma explanação das características dos materiais constituintes das pastas de cimento, tanto do próprio cimento como das principais adições utilizadas, e das características exigidas para sua utilização na etapa de cimentação de poços petrolíferos, bem como da utilização do método de DMA para caracterizar o tempo de enrijecimento das mesmas.

Com base nas características necessárias para a utilização, elaborou-se a pesquisa experimental, disposta no terceiro capítulo, no qual estão apresentadas as características dos materiais, os principais equipamentos utilizados e a metodologia empregada para a avaliação do desempenho das pastas de cimento.

No quarto capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização dos materiais e das propriedades avaliadas das pastas de cimento, tanto no estado fresco como depois de endurecidas.

No quinto capítulo estão apresentadas as conclusões do trabalho e, no sexto e último, estão sugeridas idéias para posterior continuidade dos estudos.

Finalmente, têm-se as citações bibliográficas adquiridas e estudadas no desenvolvimento deste trabalho.

1.2. CARACTERÍSTICAS DA PESQUISA

Esta dissertação de mestrado foi realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia (PIPE), vinculado ao Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná (UFPR), em parceria com o Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - LACTEC.

O estudo foi vinculado ao projeto BIOLACTEC - Desenvolvimento de biopolímeros para serem adicionados ao cimento Portland para obtenção de pastas flexíveis - que firmou uma parceria entre LACTEC e PETROBRÁS contando, ainda, com a colaboração da UFPR.

1.2.1 Objetivo principal

O objetivo principal desta pesquisa foi o de avaliar o comportamento de pastas de cimento Portland confeccionadas com incorporação de um biopolímero nacional, visando melhorar diversas propriedades das mesmas frente a esforços oriundos do aumento de pressão e temperatura, observados em poços de petróleo, com o propósito de diminuir os problemas técnicos inerentes ao processo e a dependência existente atualmente de produtos importados.

1.2.2 Objetivos específicos

Constituíram objetivos específicos da presente pesquisa:

- Analisar a influência do teor de biopolímero adicionado nas propriedades investigadas das pastas de cimento;

- correlacionar as principais propriedades das pastas de cimento com adição do biopolímero com as propriedades das pastas de cimento convencionais;
- avaliar o desempenho de pastas de cimento com e sem biopolímero, confeccionadas, também, com adição de metacaulim; e,
- aumentar o conhecimento técnico e laboratorial com relação às pastas de cimento e suas diferentes adições para aplicação no processo de cimentação de poços de petróleo.

1.2.3 Trabalhos resultantes da pesquisa realizada

Uma pesquisa ou estudo, por mais interessantes ou inovadoras que sejam suas conclusões, pode ser de pouca valia se seus resultados não forem divulgados no meio técnico-científico e/ou transferidos ao mercado. O projeto de pesquisa que fundamentou a elaboração desta dissertação gerou duas patentes e trabalhos científicos relacionados a seguir:

- Registro de patente junto ao INPI nº 699 - método de determinação do tempo de enrijecimento de pastas de cimento pelo ensaio dinâmico-mecânico (DMA);
- registro de patente junto ao INPI nº 700 - porta-amostras para execução do ensaio dinâmico-mecânico para determinação do tempo de enrijecimento de pastas de cimento;
- GARCÍA, M. I.; SCHMIDT, V.; CECATO, M. B.; PORTELLA, K. F.; WHILHELM, H. M.; RIBEIRO, C.; SIERAKOWSKI, M. R. **Adição de biopolímeros em pastas de cimento**. In: 17º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu/PR, 2006. Ref. 105-021, p. 36;
- SANTI, M. R.; PORTELLA, K. F.; FREITAS, C.; GARCÍA, M. I. **Adição de resíduos reciclados em concretos**. In: IV ENCONTRO NACIONAL E II ENCONTRO LATINO-AMERICANO SOBRE EDIFICAÇÕES E COMUNIDADES SUSTENTÁVEIS. Campo Grande/MS. Artigo aceito para apresentação em novembro de 2007;

- CAMPITELI, V.; WOZNIAK, R.; FREITAS, C.; GARCÍA, M. I.; SANTI, M. R.; NIEBEL, P. R. **Influência de adições minerais na trabalhabilidade, porosidade e resistência à compressão axial no concreto**. In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Bento Gonçalves/RS. Artigo aceito para apresentação em setembro de 2007;
- SANTI, M. R.; PORTELLA, K. F.; FREITAS, C.; GARCÍA, M. I. **Adição de resíduos reciclados em concretos**. In: 49º CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO. Bento Gonçalves/RS. Artigo aceito para apresentação em setembro de 2007.

1.3. IMPORTÂNCIA DA PESQUISA

A operação de cimentação de um poço de petróleo consiste em um trabalho de extrema importância, pois possui grande influência sobre sua produtividade final. A falta de integridade do cimento pode comprometer a produção do poço e causar uma comunicação indesejada entre as diferentes zonas do reservatório, podendo assim, causar transtornos e resultar em graves danos ecológicos¹.

Atualmente, diversas inovações tecnológicas têm sido introduzidas e um grande número de adições minerais e orgânicas passaram a ser empregadas na produção de compostos especiais, destinados a aplicações cada vez mais específicas². Com o objetivo de se obter pastas de cimento com as características desejadas para sua utilização em poços de petróleo, um ou mais aditivos são adicionados às mesmas³.

A aplicação de polímeros com a função de dar maior fluidez a compostos à base de cimento Portland constitui uma prática bastante antiga e, basicamente, surgiu da necessidade de proporcionar aos materiais à base de cimento, um melhor desempenho em aplicações nas quais eram exigidas maior capacidade de absorção de energia e maior resistência à tração².

Mais recentemente, muitas pesquisas têm surgido voltadas ao desenvolvimento e à aplicação de biopolímeros para melhorar a flexibilidade de

pastas curadas nas atividades de cimentação de poços do segmento de Exploração & Produção do setor petrolífero. Entretanto, a tecnologia envolvida nesses processos, em sua grande maioria, é de domínio de empresas internacionais, criando uma dependência muito grande do mercado brasileiro com as referidas empresas. Diante disso, existe a necessidade de desenvolver produtos e serviços nacionais que tenham a possibilidade de substituir competitivamente aqueles normalmente importados.

Além de promover um aumento na viscosidade das pastas de cimento⁴, os polímeros também podem melhorar a sua flexibilidade. Eles podem ser de origem sintética (produzidos a partir do petróleo que é uma fonte finita e esgotável, cuja possível escassez alarma a todos os continentes), ou natural (materiais renováveis, originários de fontes inesgotáveis e renováveis), como por exemplo: cana-de-açúcar, milho, batata, trigo, dentre outros⁵.

O Brasil, dentre outros países, devido à grande dimensão territorial, características de clima, diversidade e natureza predominantemente agrícola, apresenta um imenso potencial a ser explorado na área de biopolímeros. Julga-se, assim, que os estudos com biopolímeros nacionais, aliados a competências complementares, permitirão a utilização racional, o aproveitamento comercial e a ampliação das áreas de aplicação, possibilitando a valorização agrícola assim como a introdução de novos produtos de origem natural, a abertura de novas fronteiras de pesquisa no país e, especialmente, a valorização de nossos polímeros naturais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão serão abordados alguns aspectos técnicos a respeito das pastas de cimento e sua utilização em poços de petróleo. A utilização de aditivos e alguns métodos necessários para avaliação do comportamento das mesmas também serão discutidos.

2.1. POÇOS DE PETRÓLEO

O petróleo é uma fonte de energia não-renovável e de origem fóssil. Quando encontrado na natureza está nos poros das rochas, chamadas rochas reservatórios, cuja permeabilidade permite sua produção. Por possuir uma densidade relativa média de 0,8, inferior à das rochas que constituem o subsolo, o petróleo tende a migrar para a superfície. Se, no caminho, encontrar uma estrutura impermeável que impeça sua migração e faça seu confinamento, forma um reservatório de petróleo⁶.

Uma das motivações para o uso de novas tecnologias neste setor, foram as dificuldades enfrentadas pelas companhias petrolíferas no final da década de 1990, quando o preço do petróleo atingiu níveis muito baixos. Houve, então, uma imensa pressão para redução dos custos de exploração e desenvolvimento de novas reservas e dos campos existentes⁷.

Em uma estimativa grosseira, a perfuração dos poços de petróleo pode consumir até 85% do custo total da exploração⁷. Assim, o projeto aparece como peça fundamental para a diminuição dos custos e riscos envolvidos⁸.

Todo o processo envolvido na exploração de um poço de petróleo depende de inúmeros fatores, desde o tipo de solo até a profundidade do mesmo. De acordo com a geometria de escavação, os poços de petróleo

podem ser classificados em vertical, direcional e horizontal, conforme apresentado na Figura 1⁹.

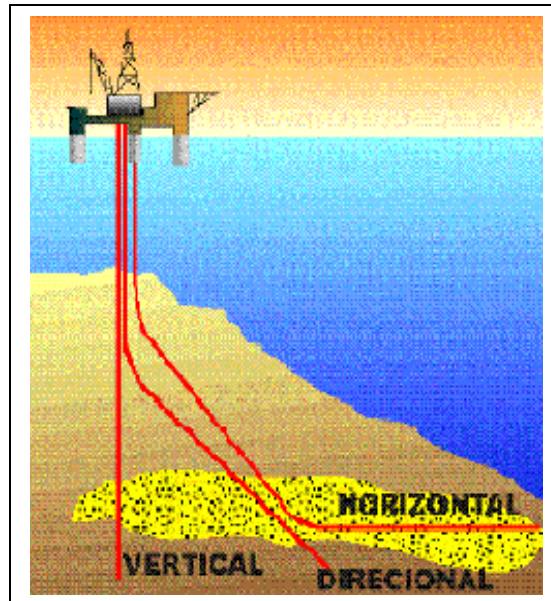


FIGURA 1: TIPOS DE POÇOS DE PETRÓLEO.

2.1.1 Histórico da cimentação dos poços

A primeira perfuração de um poço de petróleo se deu em 1859, porém, apenas em 1903 utilizou-se a cimentação em um poço, no campo Lompoc, na Califórnia. Na ocasião, esperavam-se 28 dias para o endurecimento do cimento¹⁰.

Almond Perkins, em 1910, patenteou uma operação de cimentação com dois tampões, um à frente e um atrás da pasta, para evitar sua contaminação durante o deslocamento por água de fluido de perfuração¹⁰.

No ano de 1918, foi criada a primeira companhia de serviço especializada na cimentação de poços petrolíferos (Companhia Perkins), localizada em Los Angeles. No ano seguinte, foi criada a Companhia de serviço Halliburton, no Norte da Califórnia, que atua até hoje. Halliburton realizou a primeira cimentação fora da Califórnia, em 1920, em Oklahoma, e a pasta de cimento endureceu após 10 dias¹⁰.

Em 1922, Erle P. Halliburton patenteou o “*jet mixer*”, um misturador automático com jatos, ampliando assim as possibilidades operacionais, fato que motivou diversas companhias a passarem a adotar a prática de cimentar revestimentos¹.

A partir de 1923, fabricantes americanos e europeus de cimento passaram a fabricar cimentos especiais para a indústria de petróleo, onde certas propriedades das suas pastas foram sendo trabalhadas ao longo do tempo. Até então, aguardavam-se de 7 a 28 dias para o seu endurecimento, mas com o advento dos aditivos químicos, o tempo de pega foi sendo paulatinamente reduzido (72 horas até 1946 e posteriormente de 24 a 36 horas)¹.

No ano de 1926, a Barnsdall Oild Company, introduziu importantes acessórios para a operação de cimentação¹⁰.

Em 1929, foi criado o primeiro laboratório de cimentação. Nos anos seguintes aprimorou-se a sua técnica em termos de equipamentos e processo¹⁰.

O primeiro estudo efetivo sobre as técnicas de deslocamento de pasta foi realizado em 1948¹⁰.

Em 1964, foram introduzidas as pastas de cimento mais pesadas, ou seja, reduziu-se a concentração de água para obter-se um ganho na resistência à compressão¹⁰.

Atualmente, as pastas podem se manter fluidas por certo tempo, a altas temperaturas e pressões, permitindo seu deslocamento em poços profundos. Logo depois, a pasta endurece rapidamente e as atividades no poço podem ser retomadas apenas 6 a 8 h após¹⁰.

O poço mais profundo em produção nos dias atuais é o RO-0021, no campo do Roncador, na Bacia de Campos, com profundidade de 1886 metros¹¹.

2.1.2 Importância do processo

As pastas de cimento são muito utilizadas em operações de cimentação de poços de petróleo, que têm sua produtividade futura completamente afetada pela qualidade desta etapa^{4, 12}. 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. A integridade das pastas de cimento a serem utilizadas deve ser garantida por ensaios realizados anteriormente em laboratórios de cimentação¹.

A cimentação de um poço petrolífero consiste, basicamente, no preenchimento do espaço anular entre os tubos colocados e a parede da formação, unindo a tubulação de revestimento com a parede do poço^{1, 12}. Também, pode formar um tampão de selo no fundo do poço ou corrigir desvios do furo durante a perfuração¹.

O processo de assentamento de pastas de cimento em poços de petróleo é bastante complexo, pois tem interferência de muitos parâmetros: retração, temperatura, pressão, permeabilidade da pasta, propriedades da formação, dentre outros¹³.

Após a perfuração, até alcançar a profundidade desejada, a cimentação do anular oferece o meio mais econômico de alcançar os propósitos descritos a seguir¹⁰:

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

2.1.2.1.Cimentação primária

Define-se como completação o conjunto de serviços efetuados no poço desde o momento no qual a broca de perfuração atinge a base da zona produtora, até a cimentação do revestimento de produção. A completação consiste em transformar o poço de petróleo perfurado em uma unidade produtiva e geradora de receita¹.

O objetivo básico da cimentação primária é colocar uma pasta de cimento íntegra, não contaminada (sem contato com o fluido de perfuração), no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento que, após atingir resistência compressiva, oferece fixação e vedação eficiente e permanente deste anular¹⁰. Para isso, tem-se o seguinte procedimento: ao atingir a profundidade desejada, a tubulação de perfuração é substituída pela tubulação de bombeamento; a lama proveniente do processo de perfuração que encontra-se no poço deve ser removida e substituída por cimento endurecido; o cimento é bombeado até a superfície para excluir outros fluidos indesejáveis da perfuração; deve haver proteção das zonas de água fresca e do tubo contra corrosão¹⁴.

Em resumo, os principais objetivos de uma cimentação primária são¹⁰:

- aderência mecânica do revestimento e à formação;
- isolamento das formações atravessadas; e, a
- proteção do revestimento contra corrosão e cargas dinâmicas decorrentes de operações no seu interior.

Para que a pasta de cimento atenda aos requisitos, é necessário que alguns cuidados na fase de projeto e execução da cimentação primária sejam tomados. Antes de uma pasta de cimento ser bombeada para dentro do poço, uma variedade de testes laboratoriais devem ser executados para assegurar uma colocação apropriada no anular e garantir suas propriedades, por meio de um acompanhamento das estimativas de desempenho e comportamento, quando do bombeamento e após sua colocação¹⁰. Sem um completo

isolamento na perfuração do poço, este nunca atingirá sua formação de máxima produção¹⁴.

A qualidade da cimentação primária é de fundamental importância para o ciclo de vida de um poço, razão pela qual qualquer deficiência no isolamento irá requerer uma operação de correção da cimentação primária, representando um custo adicional no processo de construção do poço¹⁰.

2.1.2.2.Cimentação secundária

Dá-se o nome de cimentação secundária àquela realizada para abandonar zonas esgotadas e, também, aos procedimentos emergenciais que visam corrigir falhas ocorridas na cimentação primária a fim de permitir a continuidade das operações, assim como garantir o isolamento eliminando a entrada de água e a passagem de gás ou reparar vazamentos na coluna de revestimento^{1, 10}.

Este processo pode ser classificado em¹:

- tampão de cimento. Consiste no bombeamento de um volume de pasta para o poço, visando obstruir um trecho. É aplicado nos casos de perda de circulação, base para desvios, abandono total ou parcial, dentre outros;
- re-cimentação. É a correção da cimentação primária, quando o cimento não alcança a altura desejada no anular;
- Compressão de cimento ou “squeeze”. Consiste na injeção forçada de cimento sob pressão para corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir água.

2.2. CARACTERÍSTICAS DAS PASTAS DE CIMENTO E MATERIAIS COMPONENTES

Pasta de cimento, ou simplesmente pasta, é a mistura de cimento, água e aditivos, com a finalidade de se obter propriedades físicas e químicas específicas, destinadas à operação de cimentação, neste caso relacionada aos poços petrolíferos^{10, 15}. São, tradicionalmente, compostas por duas fases reativas, cimento (fase dispersa) e água de mistura (fase contínua), portanto, as propriedades do sistema resultante serão decorrentes da interação química entre elas¹⁰.

As pastas de cimento são projetadas para atender às exigências em três situações distintas: preparação, deslocamento e pós-colocação no anular¹⁰. Para o bombeamento de uma pasta de cimento para dentro do poço são necessárias propriedades químicas e físicas apropriadas que permitam seu deslocamento através de um anular¹².

Sendo as pastas um sistema reativo, significa exatamente que seu comportamento tem influência das três variáveis: tempo, pressão e temperatura, que atuam de forma combinada sobre as propriedades dos materiais, sendo que a pasta de cimento depende, também, do processo de cura^{3, 10}.

2.2.1 Esforços a que a pasta está submetida

As tensões geradas em um poço, ao longo de sua vida útil, são as mais variadas. Podem ser, simplificadaamente, divididas em razão do modo de aplicação do esforço e classificados em processos quase-estáticos e dinâmicos¹⁰.

Processos quase-estáticos:

- mudanças de pressão no interior do revestimento;
- pressão adicional aplicada ao interior do revestimento; e, as

- mudanças de temperatura (no mínimo no período transiente).

Processos dinâmicos:

- operação de canhoneio (curto período de tempo);
- injeção de vapor (periódico ou repetitivo); e, a
- abertura de janela em poços (impactos repetitivos e vibrações).

As pastas de cimento são bombeadas a profundidades que, em algumas ocasiões, podem estar abaixo de 6100 m e, onde a mistura pode estar exposta a temperaturas acima de 204 °C e a pressões acima de 140 MPa. O ideal é que a mistura permaneça fluida dentro das condições de serviço durante as várias horas necessárias ao seu bombeamento na posição desejada e, então, endureça rapidamente³.

O efeito do aumento de temperatura na pasta de cimento depende do grau de hidratação e da umidade. Com o aquecimento, os vários tipos de água (livre, capilar e adsorvida) são prontamente perdidos. A presença de grande quantidade de água evaporável pode causar o lascamento superficial da pasta, que ocorre quando a taxa de aquecimento é alta e a sua permeabilidade é baixa, tornando a pressão do vapor dentro do material maior que a taxa de alívio da mesma³.

O gás proveniente da formação também pode causar danos, para isso o gás tem que superar a pressão de entrada nos poros do cimento, e uma vez dentro do cimento o gás pode fraturar a estrutura do cimento¹³.

Cuidados especiais com a pasta de cimento devem ser tomados para evitar a sedimentação da mesma, durante a cimentação de poços de petróleo horizontais ou muito inclinados¹².

Atualmente, busca-se a utilização de sistemas de pastas mais flexíveis e resistentes a choques. Para isso, tem-se utilizado a adição de fibras misturadas a seco ao cimento, que podem ser de origens variadas. Outro recurso utilizado para aumentar a elasticidade é a utilização de pastas de baixa densidade ou leves. Para se avaliar o desempenho destes novos sistemas,

foram incorporados ao conjunto de ensaios com pastas tradicionais, ensaios mecânicos com pastas curadas: ensaios de compressão uniaxial, flexão, tração e ensaio de impacto¹⁰.

2.2.2 Cimento

A urbanização da humanidade só foi possível graças ao desenvolvimento de técnicas de construção e de materiais de construção avançados¹⁶.

As primeiras construções foram feitas de terra, muitas vezes erguidas na forma de muros ou cúpulas, em camadas sucessivas compactadas, ou de blocos de pedra colocados uns sobre os outros, sem a ajuda de nenhum material cimentante.

Nas construções dos egípcios são encontrados sistemas de blocos e pedras, unidos por uma argamassa consistente de uma mistura de areia com material aglomerante.

Com a descoberta de um material cimentante chamado de "*caementitium opus*", os romanos fizeram prosperar a tecnologia da construção. Marcus Vitruvius Pollio (84-10 a.C.) escreveu uma famosa enciclopédia *De Architectura libri decem* sobre a construção e seus materiais, provando que os romanos já reconheciam a importância das misturas para melhorar as propriedades dos materiais de construção, como por exemplo, a adição de biopolímeros tais como proteínas, que serviam como retardadores, e o sangue seco que era utilizado como aerador¹⁶. Os romanos levaram consigo seu conhecimento do preparo da argamassa às partes mais distantes do seu Império.

As misturas orgânicas foram muito usadas em concretos e argamassas por diversas décadas, fornecendo as propriedades específicas que se faziam necessárias durante a construção.

É sabido que a palavra “cimento” foi primeiramente empregada para materiais que atualmente são classificados como pozolanas artificiais; seu significado logo mudou para denotar argamassas preparadas misturando-se três ingredientes, e, somente em tempos recentes adquiriu seu significado moderno.

As investigações de L. J. Vicat sobre a cal hidráulica levaram-no a preparar uma cal hidráulica artificial pela calcinação de uma mistura íntima de pedra calcária e argila, moídas juntamente com água. Este procedimento pode ser considerado como o precursor da fabricação de cimento Portland. O nome cimento Portland foi dado ao produto por uma suposta semelhança de cor do cimento depois de endurecer com a pedra de Portland.

A grande demanda de cimento Portland, especialmente como um componente do concreto, aumentou as exigências dos engenheiros por um material com maior qualidade. Fez-se necessário que se estabelecessem normas pelas quais fosse possível julgar qualquer desconformidade depois da realização de determinados ensaios. Assim surgiram, na maior parte dos países, especificações normalizadas, porém, o estudo científico dos cimentos é considerado relativamente recente.

2.2.2.1.Cimento Portland

Comparado a outros aglomerantes, o cimento Portland e suas várias modificações são os principais cimentos utilizados atualmente na produção de concretos estruturais e outros. Isto porque o cimento Portland é verdadeiramente hidráulico, não necessitando de adição de materiais pozolânicos para desenvolver as propriedades de endurecimento com água e resistência à mesma³.

O cimento Portland pode ser definido, segundo a norma ASTM C 150 (2005)¹⁷, como um material pulverulento, com partículas angulares de tamanho entre 1 e 50 µm, produzido da mistura íntima de materiais calcários e argilosos

ou outros que contenham sílica, alumina e óxido de ferro, calcinados à temperatura de clínquerização, com moagem do clínquer^{3, 18}.

As principais características do cimento Portland são as partículas finas, a alta área superficial, a alta força de atração entre as partículas e outros cristais, e a baixa porosidade e permeabilidade do sistema curado¹⁰.

O clínquer é produzido pelo aquecimento até 1450 °C de uma mistura homogênea de diversos óxidos: SiO₂ (sílica), Al₂O₃ (alumina), Fe₂O₃ (óxido de ferro) e CaO (cal). Porém, os constituintes do clínquer não aparecem puros, sua rede cristalina contém outros elementos como álcalis, magnésio, fósforo, titânio, dentre outros¹⁹. Durante a etapa de moagem é adicionado o sulfato de cálcio, na forma de gesso (CaSO₄.2H₂O), hemidrato (CaSO₄.1/2 H₂O), ou anidrido CaSO₄, para controle da hidratação inicial do cimento².

A composição química dos compostos presentes nos cimentos Portland industriais pode ser observada na Tabela 1.

TABELA 1: PRINCIPAIS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND³.

Fase	Fórmula	Código químico
Silicato tricálcico	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicato bicálcico	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminato tricálcico	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Tetracálcio aluminoferrita	4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

A proporção destes compostos no cimento determina suas propriedades, como resistência inicial, retardamento, velocidade de hidratação, resistência aos sulfatos, dentre outras (GOUVÊA¹ *apud* COSTA, 2004)¹. As quantidades geralmente observadas estão entre 45 e 60% de C₃S; 15 e 30% de C₂S; 6 e 12% de C₃A; e, 6 e 8% de C₄AF³.

As principais características de cada composto estão descritas na Tabela 2.

TABELA 2: PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DO CIMENTO PORTLAND¹⁸.

¹ GOUVÊA, P. C. V. M. **Cimentação**. Petrobrás, SEREC/CEN-NOR, 1983.

Propriedades	C₃S	C₂S	C₃A	C₄AF
Resistência à compressão nas primeiras idades	Boa	Fraca	Boa	Fraca
Idades posteriores	Boa	Boa	Fraca	Fraca
Velocidade de reação com água (hidratação)	Média	Lenta	Rápida	Rápida
Quantidade de calor gerado na hidratação	Média	Pequena	Grande	Média
Resistência a águas agressivas	Média	boa	Fraca	Fraca

2.2.2.2. Cimentos especiais para poços de petróleo

A descoberta de que o tempo de espessamento da pasta de cimento a altas temperaturas pode ser aumentado reduzindo-se o teor de C₃A e a finura do cimento Portland comum, levou ao desenvolvimento inicial dos cimentos de poços de petróleo. Mais tarde, foi observado que, para aplicações em temperaturas superiores a 82 °C, o cimento deveria ser ainda mais retardado pela adição de lignossulfonatos, produtos de celulose, ou sais ácidos. Também, foi descoberto que no caso de temperaturas superiores a 110 °C, a relação CaO/SiO₂ do produto de hidratação do cimento deveria ser diminuída para menos que 1,3 pela adição de pó de sílica, para alcançar alta resistência após endurecimento. Estas descobertas tornaram-se a base para o desenvolvimento de aditivos e cimentos para aplicação na indústria de cimento para poços petrolíferos³.

O cimento para poços petrolíferos, cuja nomenclatura é CPP, é um tipo de cimento Portland de aplicação específica, regulamentado pela NBR 9831 (2006)²⁰. Em sua composição não se observam outros componentes além do clínquer e do gesso, adicionado para retardar o tempo de pega. No processo de fabricação do cimento para poços petrolíferos são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades de plasticidade necessárias em condições de pressão e temperatura elevadas, observadas a grandes profundidades, durante a aplicação nos poço²¹.

Estes cimentos fornecem uma uniformidade maior, propriedades físicas e químicas mais controladas, maior compatibilidade com aditivos e melhor estabilidade no armazenamento²².

O consumo deste tipo cimento é pouco expressivo se comparado aos outros tipos de cimentos, empregados na produção de concreto estrutural, normalizados no país³.²¹.

Oito classes de cimento Portland especial para poços de petróleo são abrangidas pelo manual API²³. Estas estão subclassificadas em 3 de acordo com a resistência ao sulfato: ordinário, com resistência moderada e com elevada resistência. A seguir, é apresentada uma descrição de cada classe:

- Classe A - utilizada quando propriedades especiais não são requeridas, até 6000 pés. Apresenta-se disponível apenas no tipo ordinário;
- Classe B - utilizada quando são requeridas condições de moderada e alta resistência ao sulfato, até 6000 pés. É similar à classe A;
- Classe C - utilizada quando é requerida alta resistência nas primeiras idades, com pega rápida. Possui o grão mais fino de todas as classes API. Pode ser utilizada até 6000 pés e encontra-se disponível em todos os graus de resistência ao sulfato;
- Classe D - utilizada de 6000 a 10000 pés, sob condições de moderadas temperaturas e pressões. Disponível para média e alta resistência ao sulfato;
- Classe E - utilizada de 10000 a 14000 pés, sob condições de altas temperaturas e pressões. Produto similar ao da classe D. Disponível para média e alta resistência ao sulfato;
- Classe F - utilizada 14000 a 16000 pés, sob condições extremas de altas temperaturas e pressões. Produto similar, também, ao da classe D. Disponível para média e alta resistência ao sulfato;
- Classes G e H - São duas classes muito similares, utilizadas sem aditivos químicos até 8000 pés, ou com aceleradores e retardadores para cobrir grandes intervalos de pressões e temperaturas. Disponível para média e alta resistência ao sulfato. A principal diferença entre estas classes está na área superficial.

As classes D, E e F são conhecidas como cimentos retardados, para utilização em grandes profundidades. A retardação é acompanhada por significativa redução da quantidade de fases de hidratação mais rápidas (C_3S e C_3A), e pelo aumento do tamanho dos grãos de cimento. Desde que estas classes começaram a ser fabricadas, a tecnologia de retardadores químicos teve grande melhoria¹.

As classes G e H foram desenvolvidas em resposta ao incremento de tecnologia na aceleração e retardo da pasta por meio químico. Estas classes são as mais utilizadas na indústria do petróleo¹.

O clínquer para os cimentos classe G e Especial, de fabricação nacional, é moído numa temperatura o mais baixa possível, para evitar formação do sulfato de cálcio hemidratado ($CaSO_4 \cdot 1/2 H_2O$), conforme recomendado pela NBR 9831 (2006)²⁰. Estes cimentos apresentam uma distribuição granulométrica na faixa de 0 a 100 μm , com um diâmetro equivalente médio de partícula de 10 a 20 μm . Sua superfície específica Blaine situa-se na faixa de 250 m^2/kg a 320 m^2/kg ¹⁰.

Recentemente vem sendo desenvolvido o cimento classe J, que representa um cimento Portland modificado, que pode ser utilizado a temperaturas acima de 150 °C sem adição de um retardador.

Na Tabela 3, estão especificadas as propriedades físicas das diferentes classes de cimento.

TABELA 3: PROPRIEDADES FÍSICAS DOS TIPOS DE CIMENTO DESCRITOS PELO API1.

Propriedade	Classes				
	A e B	C	D, E e F	G	H
Densidade	3,14	3,14	3,16	3,15	3,15

	2900 - 3800	4300 - 5000	2300 - 3100	3000 - 3800	2300 - 2700
Área superficial (cm ² /g)					
Massa (lb/sc)	94	94	94	94	94
Volume absoluto (gal/sc)	3,59	3,59	3,57	3,58	3,58
Água de mistura (l/sc)	19,6	23,9	16,3	18,8	16,3
Rendimento (l/sc)	33	37	30	33	30
Massa específica (lb/gal)	15,6	14,8	16,4	15,8	16,4

A Petrobrás utiliza, em operações de cimentação dos revestimentos de poços petrolíferos, quatro tipos de cimento: cimento Portland CPP-Classe G, cimento Portland Composto CP-II-F-32 e CP-II-E-32 e o cimento Portland CPP-Classe Especial. O cimento Portland composto, corriqueiramente utilizado na construção civil, tem aplicações restritas, sendo empregado apenas nas cimentações até a profundidade de 2000 m ou na temperatura de circulação de, no máximo, 100 °C¹⁰.

O cimento Portland CPP-Classe G, assim como o Cimento Portland CPP-Classe Especial, podem ser definidos conforme descrito na norma NBR 9831 (2006)²⁰: “aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland, constituído em sua maior parte por silicatos de cálcio hidráulicos e que apresenta características especiais para uso em poços de petróleo até a profundidade de 2440 m, assim como produzido. A única adição permitida durante a moagem nestes dois tipos de cimento é a de gesso”.

As propriedades físicas das pastas de cimento, dependem das características das fases mineralógicas do clínquer, da composição química do cimento, da superfície específica Blaine e da distribuição granulométrica de suas partículas. As principais influências estão descritas a seguir¹⁰:

- C₃A - embora seja o composto de menor concentração no cimento classe G, possui grande importância pois, juntamente com o gesso, 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 à compressão;

- C_3S - é o composto de maior concentração no cimento classe G. 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 à compressão;
- C_4AF - estudos recentes confirmaram que sua hidratação é similar à do C_3A ;
- C_2S - exerce pouca influência sobre as propriedades físicas das pastas de cimento Classe G;
- perda ao fogo (%) - é a perda de massa por calcinação a 950 °C. Indica o início da hidratação do cimento e/ou presença de $CaCO_3$, por adição ao cimento ou por recarbonatação de cal livre;
- resíduo insolúvel (%) - porção do cimento que não é solúvel em ácido clorídrico diluído a 10% em ebulição. Indica a quantidade de componentes não-hidráulicos no cimento;
- SO_3 (%) - indica a quantidade de gesso adicionado ao cimento;
- CaO livre (%) - teor controlado por ser expansivo. Inerente à fabricação do cimento, decorre da não combinação integral das matérias-primas durante a clinquerização;
- MgO (%) - teor controlado por ser expansivo;
- equivalente alcalino (%) - teor controlado porque, em contato com agregados reativos, os álcalis formam compostos expansivos;
- superfície específica (m^2/kg) - expressa o somatório da área das partículas por unidade de massa do cimento. É inversamente proporcional ao tempo de espessamento e à água livre, é diretamente proporcional à viscosidade, ao limite de escoamento e à resistência à compressão;
- resíduo na peneira 325 mesh (%) - caracteriza a finura do cimento, sendo indicativo da presença de impurezas maiores que 44 μm podendo, também, estar associado à aglomeração de partículas devido à pré-hidratação.

2.2.2.3. Hidratação do cimento Portland

Quando o cimento Portland é adicionado à água, os componentes do clínquer, que são anidros, reagem dando origem a um novo sistema de compostos hidratados estáveis de aparência gelatinosa, que possuem características de pega e endurecimento^{19, 24}.

A reação de hidratação ocorre de fora para dentro do grão de cimento, sendo assim, quanto menor for o grão de cimento, mais rápida será a hidratação. Tal processo ocorre independentemente da presença de ar, o cimento hidratado endurece mesmo quando debaixo de água¹⁸.

Em questão de horas, a mistura é transformada irreversivelmente em um produto endurecido com considerável resistência mecânica e baixa permeabilidade¹⁰.

Caso a pasta de cimento seja conservada úmida as reações persistem por anos, assim, o produto continua ganhando resistência, durante um longo período de tempo^{18, 24}.

A evolução da reação de hidratação depende dos seguintes fatores¹⁰:

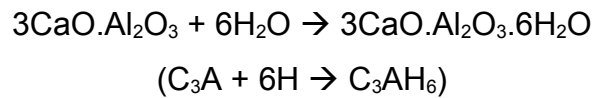
- taxa de dissolução das fases envolvidas;
- taxa de nucleação e de crescimento dos cristais de hidratos formados; e,
- taxa de difusão da água e de íons dissolvidos dos materiais hidratados que são continuamente formados.

O processo de pega do cimento Portland é uma combinação de reações de solução/precipitação em que minerais solúveis dissolvem em água para produzir hidratos de baixa solubilidade, que então precipitam de soluções supersaturadas¹⁰.

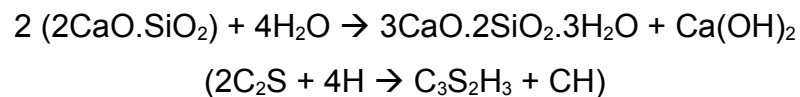
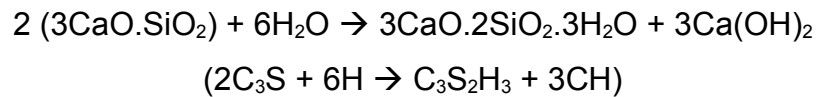
Como regra geral, a taxa de hidratação do cimento nos primeiros dias segue a seguinte ordem: $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$ ¹⁰.

A reação do C_3A com a água é imediata. Formam-se rapidamente hidratos cristalinos, tais como C_3AH_6 , C_4AH_9 e C_2AH_8 , com liberação de uma

grande quantidade de calor de hidratação³. Uma das reações de hidratação do C₃A é apresentada a seguir²⁴:



A hidratação dos silicatos de cálcio produz uma família de silicatos de cálcio hidratados, estruturalmente similares, referidos como C-S-H. As reações estequiométricas de hidratação desses silicatos são apresentadas a seguir e, entre parênteses, são apresentadas as mesmas reações de acordo com a notação adotada para química do cimento³:



A reação de hidratação é exotérmica, ou seja, ocorre com liberação de calor^{3,10}.

Em geral, na mistura do cimento com a água, ocorre uma rápida evolução de calor durante poucos minutos, sendo conseqüente, provavelmente, do calor de dissolução de aluminatos e sulfatos. Esta evolução de calor inicial cessa rapidamente quando a solubilidade dos aluminatos é reduzida na presença de sulfatos em solução. O ciclo seguinte de evolução de calor, culmina a, aproximadamente, quatro ou oito horas de hidratação para a maioria dos cimentos Portland, representando o calor de formação da etringita³.

2.2.3 Cura de materiais a base de cimento

O termo hidratação refere-se não apenas à reação entre a água e o cimento, mas inclui ainda todo o processo de formação da microestrutura e do desenvolvimento das propriedades físicas e mecânicas que irão proporcionar

as características finais do material à base de cimento. Este processo, denominado cura, depende de fatores como tempo, umidade e temperatura²⁵.

2.2.3.1. Tempo

Para uma dada relação água/cimento (a/c), quanto maior o período de cura, maior a resistência do material, admitindo-se que a hidratação das partículas de cimento anidro continua ocorrendo³. A avaliação da resistência à compressão em função do tempo é de fundamental importância, pois com ela pode-se determinar quando a estrutura estará liberada para receber o carregamento para a qual foi projetada.

2.2.3.2. Umidade

A influência da umidade durante o processo de cura do concreto na resistência pode ser observada na Figura 2. Pode-se perceber que, após 180 dias, para uma dada relação (a/c), a resistência do concreto curado sob condições continuamente úmidas foi 2,5 vezes maior do que a resistência do concreto curado sob condições continuamente ao ar³.

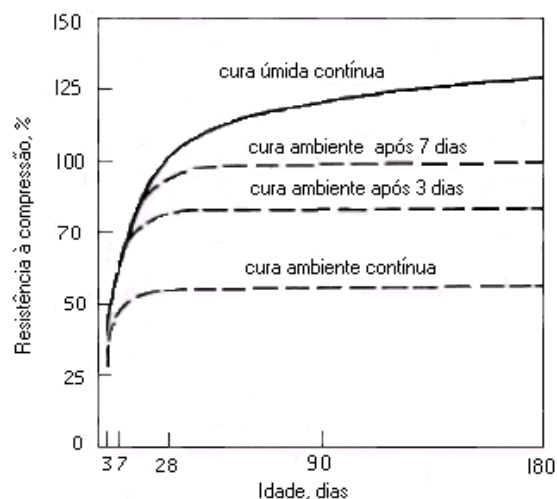


FIGURA 2: INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE CURA NA RESISTÊNCIA DE UMA PASTA DE CIMENTO³.

2.2.3.3. Temperatura

O calor integral liberado na reação de hidratação do cimento Portland depende do tipo e da quantidade de cimento utilizado, e a temperatura interna depende do tamanho do corpo-de-prova. A temperatura de cura utilizada é geralmente a temperatura ambiente. Essa temperatura varia de acordo com o local ou época do ano em que se realiza a cura²⁵.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994)³, a temperatura de cura de um concreto é muito mais importante para a resistência do que a temperatura de lançamento. Para concretos lançados e mantidos a temperatura ambiente por 6 horas, observou-se que o aumento da temperatura de cura ocasiona um aumento na resistência do material, após 28 dias, como mostrado na Figura 3.

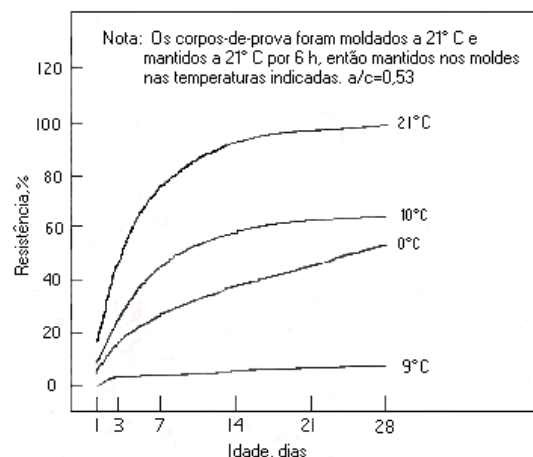


FIGURA 3: INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA NA RESISTÊNCIA DE UMA PASTA DE CIMENTO³.

2.2.4 Água

Quando a água é adicionada às pastas de cimento, tem como função dar plasticidade ao conjunto no estado fresco e reagir com os componentes do cimento, permitindo seu endurecimento²⁶.

A água de mistura é de fundamental importância na resistência e nas demais propriedades. Impurezas na água podem alterar a pega e a resistência, além de causar defeitos na superfície das peças²⁶.

Segundo PETRUCCI (1993)²⁷, os maiores defeitos provenientes da água de amassamento têm maior relação com o seu excesso do que propriamente com os elementos que ela possa conter.

2.2.5 Influência do fator água/cimento

A quantidade de água empregada em relação ao peso de cimento (relação a/c) é de fundamental importância. A diluição do cimento depende da quantidade de água utilizada, porém, quanto mais diluído, pior será a qualidade da pasta e menor sua resistência¹⁸. Por outro lado, é interessante que todos os grãos de cimento hidratem. Para obter este resultado tem-se que utilizar uma quantidade mínima e necessária de água. A água em excesso cria na pasta de cimento uma porosidade capilar, tanto maior quanto for a relação a/c, aumentando assim a sua permeabilidade e prejudicando sua durabilidade¹⁸.

2.2.6 O uso de adições e aditivos

Denominam-se aditivos os compostos químicos adicionados às pastas de cimento, argamassas e concretos visando a adequação às necessidades do poço¹. As melhorias nas propriedades dos materiais à base de cimento Portland são conferidas tanto nas reações ocorridas em seu estado fresco quanto em seu comportamento mecânico e de durabilidade depois de endurecido²⁸. Algumas dessas propriedades são: melhorar a trabalhabilidade, aumentar a resistência, retardar ou acelerar a pega, retardar ou acelerar a evolução da resistência, incorporar ar, dentre outras¹⁹.

Pela NBR 11768 (1992)²⁹ os aditivos são definidos como produtos, que adicionados em pequena quantidade (menos que 5% da quantidade de massa de cimento) a concretos de cimento Portland, modificam algumas propriedades, no sentido de melhorar e adequá-las a determinadas condições.

De uma maneira geral, os aditivos são adicionados aos componentes normais durante a mistura. Quando se utilizam aditivos solúveis, são

dissolvidos na água de amassamento, porém, quando se apresentam como sólidos insolúveis, são adicionados na forma de pó ou também dispersos na água de amassamento¹⁹.

Os aditivos não atuam única e exclusivamente em uma propriedade, paralelamente a uma ação principal, podem exercer ações secundárias tanto benéficas como maléficas, devendo ser devidamente consideradas. Dependendo de sua dosagem, condições de emprego e natureza e proporções do aglomerante, o mesmo aditivo pode apresentar ação oposta¹⁹.

As adições também são muito utilizadas na indústria da construção civil. Estes materiais, quando adicionados às misturas, não têm uma classificação oficial, mas pode-se dizer que, no concreto, tudo o que não é cimento, agregado, água ou aditivo, pode ser chamado de adição³⁰.

A indústria de petróleo utiliza cimentos Portland básicos, aos quais um ou mais aditivos do tipo listado na seqüência são adicionados³:

- retardadores - aumentam o tempo de pega do cimento, possibilitando o tempo necessário para o lançamento;
- aceleradores - reduzem o tempo de pega do cimento e do desenvolvimento da resistência inicial;
- adições leves ou pesadas - reduzem ou aumentam o peso da coluna de pasta de cimento quando necessário;
- redutores de atrito - permitem o lançamento da pasta com menos pressão de atrito (de 2 a 3% de argila bentonítica);
- aditivos de baixa perda de água - retêm a água na pasta quando passa por zonas permeáveis;
- redutores de regressão da resistência - reduzem a relação CaO/SiO_2 do produto de hidratação a temperaturas acima de 110 °C.

A ASTM C 494(1992)³¹, classifica os produtos químicos redutores de água e modificadores de pega nos sete tipos seguintes: tipo A, redutor de água; tipo B, retardador; tipo C, acelerador; tipo D, redutor de água e retardador; tipo E, redutor de água e acelerador; tipo F, redutor de água de alta eficiência e tipo G, redutor de água de alta eficiência e retardador³.

Alguns dos materiais mais utilizados como adições são: fibras de nylon ou de propileno que evitam fissuras, pigmentos para colorir, fibras de aço que substituem armaduras, isopor para enchimento, sílica ativa e metacaulim que aumenta a resistência e diminui a permeabilidade, dentre outros³⁰.

2.2.6.1.Histórico

O século XX transformou-se na idade das misturas. A história começou em 1920, com a introdução do lignossulfonato, um biopolímero utilizado para plastificar o concreto, primeiro polímero funcional a ser utilizado em grande escala na construção¹⁶.

Na Tabela 4, estão apresentados os principais marcos na evolução dos aditivos utilizados em pastas para cimentação de poços de petróleo.

TABELA 4: MARCOS HISTÓRICOS NA EVOLUÇÃO DOS ADITIVOS¹⁰.

Época	Avanço tecnológico
1929	Primeiro cimento desenvolvido contendo retardador.
1930	Introdução da bentonita no fluido de perfuração e no cimento.
1937	Estabelecimento da API para controle do cimento.
1939	Desenvolvimento de aparelho que testa o tempo de pega (consistômetro).
1940	Dois tipos de cimentos disponíveis; introdução do cimento a granel; introdução de gesso no cimento.
1946	Primeira utilização de acelerador de pega (cloreto de cálcio).
1948	Introdução de sal na pasta.
1949	Introdução de aditivos pozolânicos.
1951	Introdução da perlita, material de origem vulcânica expandido artificialmente com o calor.
1952	Elaboração de normas API para cimentos para poços petrolíferos; introdução da sílica para controle da perda de resistência à compressão em altas temperaturas.
1953	Introdução de polímeros celulósicos à base de hidróxi-etil-celulose para controle de filtrado.
1956	Introdução de cimentos pozolânicos com cal e cinza volante; introdução de silicato de sódio como acelerador e extensores.
1957	Introdução de aditivos densificantes (baritina e hematita) ao cimento; primeiro uso do látex (PVA, acetato de polivinila) na pasta, Dowell; primeira aplicação de escória na indústria petrolífera.
1958	Introdução da gilsonita (asfaltita) e kolite (carvão) como extensores e redutores de densidade da pasta; introdução de cimento à base de sulfoaluminato de cálcio para expansão.
Década de 1960	Introdução de aditivos líquidos para controle de filtrado; introdução de cimento com alto teor de alumina para utilização em altas temperaturas. Introdução de aditivos

	dispersantes e redutores de fricção. Introdução de pastas espumadas com nitrogênio; introdução de dispersante: polinaftaleno (PNS) e polimelamina sulfonada (PMS). Introdução de compostos inorgânicos como retardadores de alta temperatura.
	Introdução de ácidos carboxílicos como retardadores de média temperatura.
Década de 70	Desenvolvimento de pastas especiais para condições de baixa temperatura. Primeira patente emitida para uso de escória. Introdução de organofosfatos como retardadores de alta temperatura. Introdução de microsilica.
Anos 80	Introdução de polímeros sintéticos como redutores de filtrado. Introdução de látex para controle de migração de gás.

2.2.7 Polímeros

O desenvolvimento na segunda metade do século XX foi profundamente caracterizado pelo surgimento dos materiais poliméricos e plásticos, os quais constituem, atualmente, boa parte dos materiais utilizados pelo homem. Espera-se que esse sucesso continue no século XXI, quando a demanda por estes materiais deverá aumentar de duas a três vezes, resultante, principalmente, do aumento no consumo nos países em desenvolvimento em consequência da versatilidade de suas propriedades mecânicas^{32, 33}.

O crescimento explosivo do consumo de polímeros ou plásticos tem tornado necessária a produção de substitutos ambientalmente sustentáveis, importantes no gerenciamento de resíduos. Os polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis (PADs) abrem uma opção adicional de gerenciamento de resíduos que, juntamente com o uso de recursos renováveis, são as questões mais importantes no desenvolvimento dos PADs³².

Os biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua manufatura é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantas comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa⁵. As fontes renováveis e não renováveis são freqüentemente indistinguíveis, quando se olha para o produto final³².

Do ponto de vista das matérias-primas renováveis, como cana-de-açúcar, soja, milho e mandioca, o Brasil possui grupos de pesquisa ligados a instituições públicas e privadas, que o coloca na linha de frente da tecnologia de produção destes insumos. O Brasil tem posição mundial privilegiada por dispor de matérias-primas renováveis a baixo custo e por, potencialmente, possuir mão-de-obra qualificada formada pelos diversos grupos de pesquisa já estabelecidos, oferecendo-se oportunidade para tornar-se plataforma mundial produtora e exportadora de biopolímeros⁵.

Os biopolímeros podem oferecer diversas vantagens de comportamento e/ou custo sobre polímeros sintéticos e, em algumas áreas, podem ser o único produto disponível que fornece determinadas propriedades. Os biopolímeros carregam, também, a imagem de ser ambientalmente mais aceitáveis que os polímeros sintéticos produzidos em uma indústria e, embora este ponto possa ser discutido, influencia na escolha dos materiais utilizados¹⁶.

Os polímeros naturais mais abundantes são os polissacarídeos e proteínas³². Os polímeros de amido (PA) são polissacarídeos, modificados quimicamente ou não, produzidos a partir de amido extraído de milho, batata, trigo ou mandioca⁵.

Esses grânulos do amido nativo possuem propriedades hidrofílicas, mas seu processamento é prejudicado, pois sua temperatura de fusão é acima de sua temperatura de degradação⁵.

O amido nativo ou natural apresenta estrutura granular semicristalina. Os grânulos são constituídos por macromoléculas de amilose e amilopectina⁵.³⁴ A amilose é uma cadeia linear, insolúvel em água, composta de unidades de glicose ligadas por ligações alfa, 1-4 glicosídicas e a amilopectina, composta também de unidades de glicose mas contendo altas taxas de ligações cruzadas 1-6 entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia⁵.

Processos de produção dos PAs que empregam menor quantidade de matéria-prima e utilizam matérias-primas mais baratas, revelam custos de produção próximos, tornando-os menos competitivos no mercado internacional⁵.

Polímeros são empregados em materiais à base de cimento modificados para melhorar diversas propriedades como impermeabilidade, durabilidade, capacidade de adesão em outros substratos, reologia, dentre outras³⁵.

2.2.7.1.Redutores de filtrado

Os aditivos redutores de filtrado são aditivos usados para controlar a quantidade de água perdida por filtração pela pasta de cimento, para as zonas permeáveis adjacentes. Eles evitam, de uma forma geral¹⁰:

- a desidratação prematura da pasta;
- as mudanças nas propriedades da pasta; e,
- o dano induzido em zonas de produção pelo filtrado de cimento.

Os controladores de filtrado são, geralmente, polímeros que podem atuar de duas maneiras¹⁰:

- aumentando a viscosidade da fase líquida da pasta de cimento; e
- aumentando a superfície das partículas do polímero ao entrar em contato com a água, formando uma cadeia de macromoléculas com as partículas de cimento, constituindo uma espécie de "fio" ou "malha" nos espaços intersticiais da pasta de cimento.

Vários polissacarídeos têm sido utilizados como agentes modificadores de viscosidade. Polissacarídeos derivados como hidroxietil celulose, carboximetil celulose, hidroxipropil celulose ou vários ésteres de amido têm sido aplicados como "adensantes" e agentes retentores de água³⁶.

OLLITRAULT-FICHET *et al.* (1998)³⁷ observaram que a adição de polímeros modificadores de cimento provoca três efeitos:

- obstrui parcialmente a rede fina de poros dentro dos hidratos;
- preenche os poros grandes; e,
- forma membranas que encapsulam os grãos de cimento.

A adição de geopolímero às pastas puras de cimento Portland promove o aumento na viscosidade do sistema, gerando a necessidade de correção usando aditivos dispersantes⁴.

PESCHARD *et al.* (2004) investigaram a adição de polissacarídeos, tanto como plastificantes quanto para o aumento da viscosidade, nas pastas de cimento em idades prematuras. Mostrou que a adição de uma pequena quantidade de polissacarídeo (0,50% em peso de cimento) induz uma forte modificação na hidratação do cimento, retardando a hidratação do mesmo. A origem da retardação pode estar ligada à adsorção das adições aos primeiros hidratos, formando uma menor camada permeável. O efeito retardador dos polissacarídeos depende da composição do cimento, sendo maior para cimentos com baixo teor de C₃A. O efeito retardador também depende da estrutura química da adição, os amidos compostos com maior fração solúvel são mais eficazes no retardamento.

SCHULZE, 1999³⁸ observou que a influência da relação a/c e da quantidade de cimento nas propriedades de argamassas modificada por polímero é a mesma que em argamassas não modificadas, ou seja, a resistência mecânica diminui com o acréscimo do fator a/c.

Os polímeros modificadores de viscosidade podem, também, ser adicionados ao fluido de perfuração. Estes fluidos são utilizados para permitir um equilíbrio entre as pressões das formações e a pressão dentro dos poços. Este equilíbrio é fundamental por impedir que o fluido de perfuração invada a formação de petróleo danificando a capacidade produtiva do poço, bem como para impedir que o reservatório de petróleo possa produzir de forma descontrolada para dentro do poço⁶. AMORIM *et al.* (2004)³⁹ estudaram a influência destes aditivos poliméricos nas propriedades reológicas e de teor de filtrado, observando aumento da viscosidade aparente e plástica e de redução dos valores de teor de filtrado. Com estes resultados, avaliaram ser viável sua

utilização para uso em perfurações geológicas com possibilidade de contaminação, pois a película polimérica envolve as partículas de argila evitando floculação.

WILLIAMS, SAAK e JENNINGS (1999)⁴⁰ estudaram a influência do método de mistura na reologia da pasta de cimento fresca e concluíram que a pasta preparada com misturador com elevada taxa de cisalhamento resultou em propriedades melhoradas de fluxo.

VLACHO e PIAU (2000)⁴¹ forneceram alta taxa de cisalhamento às pastas de cimento, para evitar sua sedimentação durante a determinação das propriedades reológicas.

A taxa de cisalhamento durante a mistura é uma das mais importantes variáveis que interfere nas propriedades reológicas da pasta de cimento fresca, devido aos seguintes fatores⁴⁰:

- estruturas aglomeradas podem ser quebradas com o aumento da taxa de cisalhamento;
- há inibição de fluxo nas propriedades das estruturas aglomeradas;
- em altas taxas, os produtos hidratados são liberados na fase aquosa resultando num decréscimo das propriedades de fluxo.

2.2.8 Metacaulim

MALHOTRA e MEHTA (1996)⁴² afirmaram que o uso de adições provém do período de 1500 a.C., na Grécia, onde se adotava um material de origem vulcânica originado de erupções ocorridas na ilha Santorini. Isto comprova que o uso de adições minerais na construção é anterior à invenção do cimento.

A ASTM C 618 (1991)⁴³ e a NBR 12653 (1992)⁴⁴ definem materiais pozolânicos como sendo materiais silicosos ou sílico-aluminosos não cristalinos ou pouco cristalinos, com propriedades pozolânicas e/ou cimentícias, apresentando poder aglomerante quando na presença de umidade em

temperaturas próximas à ambiente, reagindo quimicamente com o hidróxido de cálcio produzido na hidratação do cimento.

Esta reação promove, durante a hidratação de materiais a base de cimento, um aumento do desempenho tecnológico destas misturas, o que leva a uma redução de custo devido à menor necessidade de cimento para alcançar as características desejadas⁴⁵.

De acordo com NEVILLE (1997)²⁴ as pozolanas podem ter origem natural ou artificial. As naturais são aquelas que possuem atividade pozolânica no seu estado natural, ou podem ser facilmente transformadas em pozolanas, por um processo de calcinação e moagem. Já as artificiais, também denominadas de subprodutos industriais, podem ou não necessitar de um tratamento para que venham a desenvolver atividade pozolânica.

O material para ser classificado como pozolana de alta reatividade deve, segundo MALHOTRA e MEHTA (1996)⁴², combinar dois fatores: uma estrutura amorfa e uma grande área específica.

São exemplos de adições minerais: as cinzas vulcânicas, a cinza volante, a escória de alto forno, a cinza de casca de arroz, a sílica ativa e o metacaulim⁴⁶.

O metacaulim de alta reatividade (HP – “high performance”) foi desenvolvido, originalmente, na França, em meados da década de 70, mas somente nos últimos 10 anos passou a ser utilizado na Europa e nos Estados Unidos como adição mineral de alta reatividade em concretos e argamassas.

Seu significado provém do grego - “*meta*” que denota transformação e na química é sinônimo de desidratado - e do chinês, “caulim” de “Kao Ling - colina branca” fazendo referências às jazidas de argila daquele país.

O metacaulim é uma pozolana de alta reatividade originada da calcinação entre 700 °C e 800 °C de argilas extremamente finas com elevado teor de caulinita^{46, 47}.

O metacaulim, tanto o comum quanto o de alta reatividade, provém de certos tipos de argilas, sendo deste modo classificado, segundo a NBR 12653 (1992)⁴⁴, como uma pozolana do tipo N.

É uma pozolana constituída basicamente por compostos à base de sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3) em fase amorfa (vítrea), que reagem com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente nas pastas de cimento, formando compostos quimicamente estáveis e mecanicamente mais resistentes⁴⁸.

BATTAGIN (1987)^{II}, apud CARMO (2006)⁴⁵, relaciona uma maior quantidade de Al_2O_3 a uma maior atividade pozolânica do metacaulim e, ainda, relata que quanto maior o teor de SiO_2 , a partir de uma determinada faixa de concentração química, maior é a presença de materiais com pouca atividade pozolânica, como o quartzo.

Segundo BARATA e DAL MOLIN, 1998⁴⁶ ⁴⁸ o metacaulim HP se posiciona entre as partículas de cimento preenchendo os vazios (ação microfíller), proporcionando uma matriz densa e homogênea, com reduzido volume de vazios, melhorando as propriedades mecânicas e de durabilidade. Além deste efeito, a pozolana age como ponto de nucleação para os produtos de hidratação, resultando no refinamento da estrutura dos poros e dos produtos de hidratação do cimento⁴⁵.

A estrutura da caulinita, segundo GRIM (1962)^{III}, apud CARMO (2006)⁴⁵, é constituída por unidades lamelares, sendo cada unidade formada por uma folha tetraédrica de silicato (SiO_4) e uma folha octaédrica de gibsita, cujas unidades $\text{Al}(\text{OH})_3$ estão ligadas entre si pelos átomos de oxigênio, que possuem em comum. Esta estrutura, quando sujeita ao tratamento térmico, com temperaturas entre 400 °C e 550 °C, tem o seu arranjo estrutural destruído

^{II} BATTAGIN, A. F. **Características das escórias e pozolanas aos cimentos Portland brasileiro**. In: CURSO DE APERFEIÇOAMENTO DE TECNOLOGIA DO CONCRETO, 4, ABCP. São Paulo, 1987. p 1-55.

^{III} GRIM, R. E. **Applied clay mineralogy**. New York: McGRAW-HILL BOOK COMPANY, INC., 1962.

e, pela retirada de íons de hidroxila, que também é denominado de desidroxilação, o material formado é denominado de metacaulinita, apresentando perante a difração de raios X como uma estrutura amorfa.

O cimento Portland, quando totalmente hidratado, produz em torno de 28% de sua massa de Ca(OH)_2 . Porém, geralmente não ocorre a hidratação total do cimento, originando um total de 20% de sua própria massa de hidróxido de cálcio⁴⁵.

O hidróxido de cálcio presente no cimento Portland é um composto fraco e solúvel que, reagindo com o metacaulim HP, origina reações químicas denominadas pozolânicas, formando outros compostos mais resistentes, estáveis e insolúveis, conhecidos esquematicamente como “C-A-S-H” ou “gelenita”. As reações são mostradas a seguir⁴⁸:

metacaulim HP + hidróxido de cálcio → REAÇÃO POZOLÂNICA

Quimicamente: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 5\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow 5\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Esquematicamente: A-S + C-H → C-A-S-H

As principais características de atuação do metacaulim são:

- dispensa o uso de aditivo acelerador, na maioria dos casos; pois diminui o tempo de início de pega;
- acelera o ganho de resistência nas primeiras horas; e
- garante maior aderência ao substrato (rocha, argila ou concreto antigo).

A caulinita não pode ser utilizada sem outro aditivo porque afeta negativamente a trabalhabilidade⁴⁹. Segundo BARATA e DAL MOLIN (1998)⁴⁶, o uso de metacaulim, em razão da extrema finura, está sempre vinculado ao uso de aditivos químicos.

Para MEHTA e MONTEIRO (1994)³, a adição de pozolanas resulta numa melhoria do aspecto reológico da mistura, que está diretamente relacionada ao seu menor diâmetro das partículas, haja vista que reduz o tamanho e o volume dos vazios. Outra importante vantagem da introdução de

pozolanas de alta reatividade é o fato de resultarem numa redução ou até mesmo na eliminação da segregação da pasta de cimento.

O aumento da coesão em situações em que haja a necessidade de bombeamento tem uma importância considerável⁴⁵.

A ação química e física das pozolanas de alta reatividade normalmente produzem a melhoria da resistência à compressão⁴⁵. MEHTA e MONTEIRO (1994)³ creditam esta melhoria na resistência principalmente ao processo de refinamento dos poros e dos cristais presentes na pasta de cimento hidratada.

As adições minerais provocaram um aumento no desempenho de blocos estruturais de concreto, observado pelo aumento da resistência à compressão e diminuição da umidade, além do favorecimento das questões ambientais, pois é produzido a partir de rejeitos⁵⁰.

Na literatura^{46, 47}, foi observado que a adição de metacaulim também elevou os resultados da resistência à compressão, sendo que o ganho mais expressivo de resistência ocorreu nas primeiras idades. Em idades mais avançadas não se observaram acréscimos de resistência substanciais.

BARBOSA, MOTA e CARNEIRO (2006)⁵¹ estudaram argamassas com substituição total de cimento por metacaulim, cujo comportamento mecânico aos 28 dias foi inferior ao de argamassas confeccionadas com cimento. Também, observaram que o desempenho com relação à capilaridade das amostras foi bem similar, independente das misturas terem sido produzidas com cimento Portland ou com metacaulim.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994)³, no caso da resistência à tração tem-se, aparentemente, um aumento relativamente pequeno, até que a resistência intrínseca dos produtos de hidratação seja aumentada; o aumento da resistência à tração só ocorrerá quando se processarem as reações pozolânicas com o hidróxido de cálcio. Com base neste comportamento, argumenta-se que o aumento da resistência à compressão decorrente do efeito microfíler não se reflete na resistência à tração.

2.2.9 Dispersante

Os dispersantes são aditivos que permitem a obtenção de pastas de cimento com reologia otimizada, para efetuar seu bombeamento a vazões mais baixas e com menores perdas de carga¹⁰.

Os superplastificantes são redutores de água de alta eficiência, compostos por polímeros orgânicos hidrossolúveis formados por longas moléculas de elevada massa molecular, com baixo teor de impurezas de maneira a não provocar efeitos colaterais prejudiciais²⁴.

As propriedades dispersivas dos polímeros dependem de muitos fatores, em particular, do peso molecular e dos grupos iônicos poliméricos³⁶.

Os superplastificantes são divididos em quatro categorias principais: condensados sulfonados de naftaleno-formaldeídos, condensados de lignossulfonados modificados e outros (ésteres de ácido sulfônico e ésteres de carboidratos)²⁴.

Os agentes dispersantes mais usados são produtos solúveis em água como formaldeído naftaleno sulfonatado condensado, formaldeído melamina sulfonatado condensado e compostos poliméricos como policarboxilato. Estes superplastificantes não são biodegradáveis, ao contrário, biopolímeros como celulose ou amido são materiais crus renováveis e poderiam ser uma alternativa ecológica para polímeros petroquímicos³⁶.

Em condições normais, as partículas estão carregadas positiva e negativamente de forma balanceada, havendo um equilíbrio entre as forças que unem as partículas (forças de coesão), e as forças que separam as partículas (forças de repulsão). Nessa interação eletrostática entre as partículas os grãos rearrumam-se entre si, formando agregados das mais diferentes configurações¹⁰. Com a adição de superplastificante, suas moléculas longas envolvem as partículas de cimento, conferindo-lhes uma carga negativa de maneira que elas passam a se repelir²⁴.

Os superplastificantes são empregados extensamente na tecnologia do cimento, haja vista que melhoram a trabalhabilidade em uma dada relação a/c ou permitem obter a mesma trabalhabilidade com uma redução no índice de água, o que origina produtos finais com forças mecânicas mais elevadas⁵².

Outros benefícios são: aumento da durabilidade, melhor adesão, maior resistência à ação do gelo e degelo, maior resistência à abrasão e maior resistência ao impacto. Podem, também, incorporar ar que, apesar de diminuir a resistência à compressão, melhora a capacidade de absorção das deformações e a trabalhabilidade do material no estado fresco, pois as bolhas de ar podem funcionar como esferas lubrificantes².

Segundo SAKAI *et al.* (2006)⁵³, o uso de aditivos superplastificantes interferem na estrutura de coagulação das partículas de cimento e, conseqüentemente, na hidratação do cimento retardando-a. Em idades maiores, a influência do aditivo é mínima.

PINTO *et al.* (2006)⁴ observaram que a adição de policarboxilato em pasta de cimento para poços de petróleo reduziu a consistência inicial da mesma, mas não melhorou seu comportamento tixotrópico.

2.2.10 Antiespumante

Durante a mistura da pasta no campo, a densidade é o parâmetro utilizado para verificar se os materiais estão na proporção definida no teste de laboratório. Se, durante a mistura da pasta, for incorporado ar na mesma, será medida a densidade do sistema cimento + água + ar. Como o ar é compressível, ao atingir o fundo do poço, a densidade real será maior do que a medida na superfície¹⁰.

O aditivo antiespumante produz uma alteração na tensão superficial e/ou modifica a dispersibilidade dos sólidos que poderiam estabilizar a espuma. O mecanismo mais importante de ação destes ativos é por espalhamento sobre a superfície da espuma, ou penetrando na mesma. Ao baixar a tensão

superficial, a película de líquido não consegue conter o ar encapsulado e a espuma se destrói¹⁰.

Os antiespumantes normalmente utilizados são à base de poliglicóis. Já os quebradores de espuma são derivados do silicone¹⁰.

2.2.11 Interação entre os aditivos

Alguns aditivos têm melhor desempenho quando utilizados em conjunto, outros são incompatíveis entre si e não devem ser utilizados em uma mesma pasta de cimento¹⁰.

Quando se utiliza simultaneamente um dispersante e um redutor de filtrado, o primeiro geralmente melhora a eficiência do segundo, que pode ter sua concentração reduzida à metade. Entretanto, uma elevada concentração do dispersante pode causar sedimentação da pasta, resultando em baixos valores de filtrado, induzindo à crença de que este desempenho seria ocasionado pelo efeito conjunto dos aditivos¹⁰.

2.2.12 Outros tipos de adições

MIRANDA, ALMEIDA e CAMPOS (1999)¹⁵ testaram pastas de cimento com adição de escória em operações de cimentação e de combate à perda de circulação em poços de petróleo. Ocorreu necessidade de colocação de ativadores da escória, como hidróxido de sódio e carbonato de sódio, que têm como maior efeito a redução do tempo de pega e o aumento da resistência à compressão, respectivamente. Foi obtida uma redução de custo mínima de 20%, em termos de material empregado.

AMARAL *et al.* (2000)¹⁴ estudaram a adição de argilas bentonitas nacionais modificadas, para serem utilizadas em substituição às mesmas argilas naturais provenientes dos Estados Unidos, para utilização em poços de petróleo. Os resultados comprovaram a possibilidade de substituição, porém, com pequena perda de desempenho no que diz respeito às propriedades de

aumento da viscosidade (por inchamento na presença de água) e de resistência à compressão.

PALOS *et al.* (2001)⁵⁴ estudaram a adição de ABS (acrilonitrila estireno butadieno) reciclado em argamassas e observaram que a adição deste material, apesar de provocar um aumento da porosidade que ocasiona redução de adesão com a barra de aço, pode ser utilizada para promover um aumento da resistência à compressão.

A necessidade da utilização de um processo de cura úmida em argamassas com adição de cinza de casca de arroz foi melhor evidenciada com 50% e 95% de umidade relativa, pelo aumento conseqüente nos resultados médios em resistência mecânica à compressão⁵⁵.

2.3. MEDIDAS DINÂMICO-MECÂNICAS

A análise dinâmico-mecânica DMA (Dynamic Mechanic Analysis), também chamada de DMTA (Dynamic Mechanical Thermal-Analysis), utiliza a técnica de deformação oscilatória, fornecendo uma perturbação ao material, e o uso de sua propagação fornece várias informações a respeito de sua estrutura⁵⁶.

Esta análise tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e a deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares⁵⁷. Como resultado desse estudo, pode ser explicada a relação entre as propriedades dinâmicas, parâmetros estruturais e variáveis externas (temperatura, tempo, freqüência, etc.)³³.

2.3.1 Mecanismo de funcionamento

Um analisador mecânico-dinâmico tem seu esquema apresentado na Figura 4. Uma força (tensão) é aplicada à amostra por intermédio de um motor

e transferida à mesma por meio de um eixo de movimentação. Enquanto a amostra se deforma, a quantidade de deslocamento é medida por um sensor posicionado sobre a amostra⁵⁸.

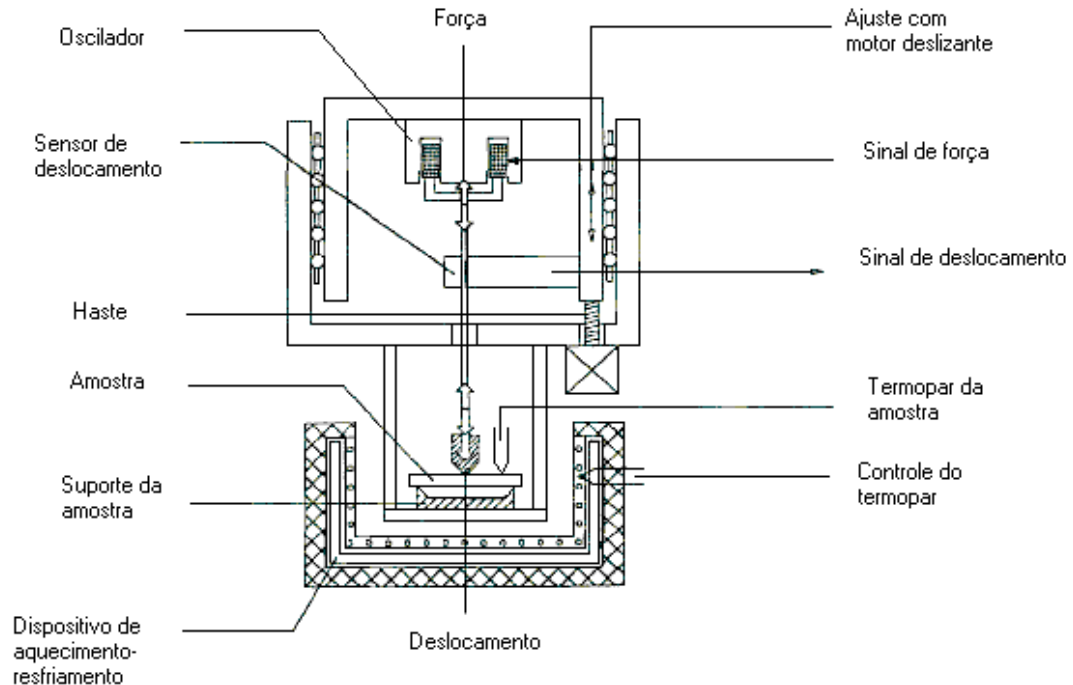


FIGURA 4: ESQUEMA DO EQUIPAMENTO DMA 242C⁵⁹.

Ao aplicar uma força senoidal sobre uma amostra, mede-se a deformação resultante. No regime viscoelástico linear, ambas variam de forma senoidal com o tempo, mas a deformação possui um atraso de fase em relação à tensão (δ)³³.

As amostras podem ser classificadas de acordo com o atraso da resposta em deformação em relação à tensão, como⁵⁸:

- elásticas: quando a deformação está em fase com a tensão, onde $\delta = 0^\circ$ - Figura 5 (a);
- viscosas: quando a deformação está 90° fora de fase com a tensão, onde $\delta = 90^\circ$ - Figura 5 (b);
- viscoelásticas: quando a deformação se encontra entre 0° e 90° fora de fase com a tensão, onde $0^\circ < \delta < 90^\circ$ - Figura 5 (c).

A tensão e a deformação podem ser expressas matematicamente conforme representado nas equações 1 a 357:

$$\begin{array}{ll} \text{Tensão} & \sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{sen}(\omega t) & (1) \\ \text{Deformação} & \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) & (2) \end{array}$$

onde:

- ω : frequência angular;
- δ : atraso de fase;
- t: tempo.

Reescrevendo a equação (2), obtém-se⁵⁷:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \cdot \cos\delta + \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \text{sen}\delta \quad (3)$$

A simplificação matemática que ocorre para materiais perfeitamente elásticos e para materiais completamente viscosos pode ser observada nas equações 4 e 557:

$$\text{Materiais elásticos} \quad \delta = 0^\circ \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t) \quad (4)$$

$$\text{Materiais viscosos} \quad \delta = 90^\circ \quad \varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (5)$$

A análise dinâmico-mecânica permite a separação da contribuição elástica e viscosa em materiais viscoelásticos, em função tanto da temperatura como do tempo⁵⁷.

Quando as pastas de cimento são submetidas a uma força externa, elas respondem de uma maneira intermediária entre um material elástico e um material viscoso⁶⁰. Segundo MEHTA e MONTEIRO (1994)³, este comportamento viscoelástico muda durante o processo de hidratação das partículas de cimento.

A relação tensão-deformação pode ser definida por G' (módulo de armazenamento) em fase com a deformação, e G'' (módulo de perda) 90° fora de fase com a deformação, onde^{57, 61}:

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \right) \cos \delta \quad (6)$$

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \right) \sin \delta \quad (7)$$

Segundo WETTON^{IV}, *apud* CASSU e FELISBERTI (2005)⁵⁷, o módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, na forma de energia potencial ou elástica.

O módulo de perda está associado à dissipação de energia em forma de calor, quando da deformação do material³³.

O módulo de cisalhamento, G^* , pode ser separado em componente em fase (real) e fora de fase (imaginário), e expresso em notação de números complexos^{33, 57}:

$$G^* = G' + i \cdot G'' \quad (8)$$

Onde, como todo número complexo, apresenta módulo:

$$|G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (9)$$

Dividindo-se a Equação (7) pela Equação (6), tem-se que:

$$\frac{G''}{G'} = \frac{\left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \right) \sin \delta}{\left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \right) \cos \delta} = \tan \delta \quad (10)$$

Onde: $\tan \delta$ é denominada de fator de perda ou "damping" - MURAYAMA^V, *apud* CASSU e FELISBERTI (2005)⁵⁷ - e expressa a razão de energia dissipada por ciclo para uma energia potencial máxima armazenada durante o mesmo³³. Com isso, sólidos que apresentam apenas a componente elástica ($\delta = 0^\circ$), possuem $\tan \delta = 0$ ⁵⁷.

^{IV} WETTON, R. E. **Em Developments in Polymer Characterization**; Dawkins, J. V., ed.; Elsevier Applied Sci. Publishers: London, 1986, p. 179.

^V MURAYAMA, T. **Em Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., Eds.; 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 1988, vol. 5, p. 85.

SUN, VOIGT e SHAH (2006)⁶⁰ utilizaram esta metodologia numérica, porém aplicada a um reômetro, para monitorar o endurecimento de pastas frescas de cimento, observando o aumento da viscosidade com a redução da relação a/c com o tempo de hidratação.

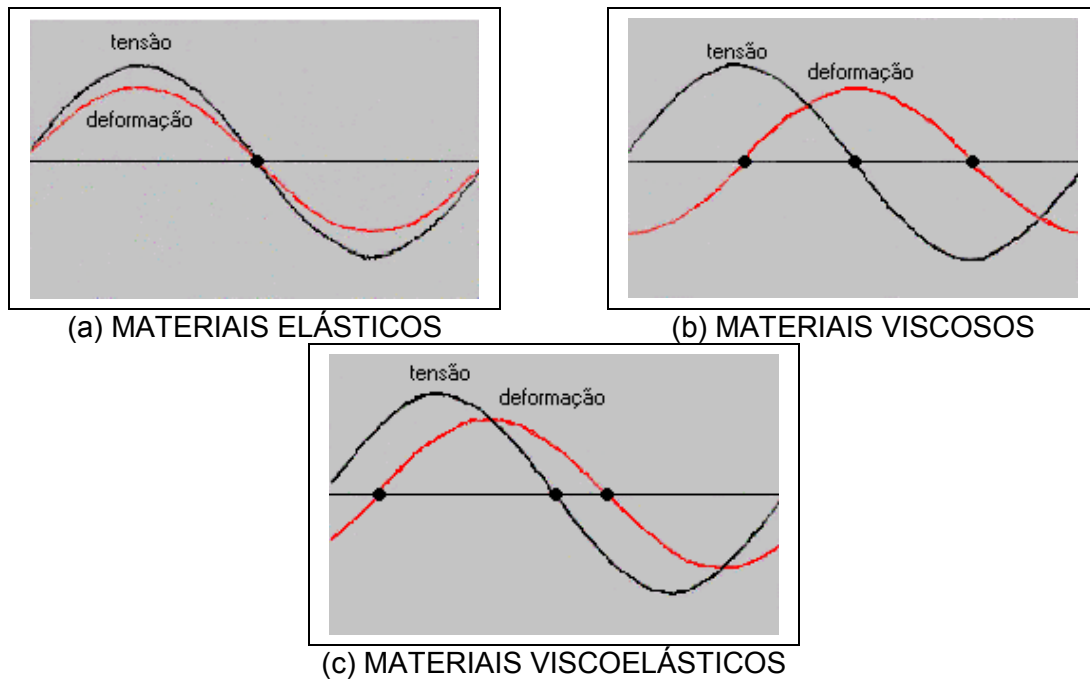


FIGURA 5: CLASSIFICAÇÃO DOS MATERIAIS DE ACORDO COM O ATRASO DE FASE.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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

O trabalho foi constituído basicamente de três etapas, nas quais primeiramente ocorreu a caracterização dos materiais e a determinação das quantidades para a confecção das pastas de cimento. Posteriormente, desenvolveram-se dois estudos de dosagem. Na primeira etapa do estudo procurou-se avaliar as condições necessárias para adição do biopolímero na pasta de cimento, identificando-se a necessidade de melhorar a fluidez e evitar sua decantação. A partir dos dados obtidos na primeira etapa, a segunda etapa foi desenvolvida procurando determinar as principais propriedades da pasta de cimento com os diferentes teores de adição de biopolímero, para utilização em poços de petróleo.

3.1. SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Para se produzir uma pasta de cimento para cimentação de poços de petróleo deve-se selecionar com muito cuidado os materiais constituintes, pois estes contribuem no desempenho final da mistura e na garantia de suas propriedades¹⁰.

Os materiais utilizados para a confecção das pastas de cimento deste estudo, foram:

- Cimento Portland Poty Especial para poços de petróleo (CPP);
- água destilada;

- metacaulim HP;
- biopolímero;
- aditivo superplastificante Sikament 163;
- aditivo superplastificante Muraplast FK 49 B; e
- anti-espumante.

3.1.1 Cimento

O tipo de cimento utilizado nesta pesquisa foi o cimento Portland do tipo Poty especial para poços de petróleo, por ser o tipo mais comumente utilizado neste setor.

Na Tabela 5 estão informadas as análises realizadas para a caracterização deste cimento, bem como as respectivas normas técnicas que as regulamentam. O intuito principal foi determinar os componentes considerados primordiais e de interesse para o conhecimento e a compreensão do desempenho do material. Dados da caracterização foram fornecidos pelo fabricante.

TABELA 5: NORMAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO.

Referência	Título
NBR NM 18 (2004) ⁶²	Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo.
NBR NM 15 (2004) ⁶³	Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel.
NBR NM 16 (2004) ⁶⁴	Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico.
NBR NM 17 (2004) ⁶⁵	Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama.
NBR 5748 (1993) ⁶⁶	Análise química de cimento Portland - Determinação de óxido de cálcio livre.
NBR 14656 (2001) ⁶⁷	Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios X - Método de ensaio.
NBR NM 11-2 (2004) ⁶⁸	Cimento Portland - Análise química - Método optativo para determinação de óxidos principais por complexometria.

Os procedimentos para os testes físicos com as pastas de cimento Portland CPP-Classe G e Especial constam nas normas NBR 9825 (1993)⁶⁹ e NBR 9831 (2006)²⁰. O cimento Portland Composto também é classificado pela norma NBR 11578 (1991)⁷⁰.

3.1.2 Metacaulim

O metacaulim foi adicionado às pastas na segunda etapa do estudo de dosagem devido a uma tendência à sedimentação observada nos primeiros estudos, tendo por objetivo, melhorar a resistência e a qualidade de fluxo das mesmas.

Foi utilizado teor de 8% em peso de cimento⁵⁰.

As principais propriedades físicas e químicas deste material foram fornecidas pelo fabricante.

3.1.3 Biopolímero

Foi utilizado um polissacarídeo derivado do amido de fécula de mandioca, biopolímero natural doado pela empresa “Corn Products”, de Balsa Nova - Paraná.

O biopolímero foi adicionado à pasta de cimento nas proporções de 0,10% e 0,20% na primeira etapa, e de 0,05% a 0,30%, com variação de 0,05%, na segunda etapa de dosagem, ambas em peso de cimento. Tais valores foram baseados na literatura⁴⁹.

O amido foi caracterizado por Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) com o intuito de caracterizar os componentes químicos presentes.

3.1.4 Dispersantes

Visando aumentar a fluidez da pasta, cuja viscosidade aumenta consideravelmente com o acréscimo do biopolímero, foi utilizado um aditivo superplastificante. Na primeira etapa de dosagem foi utilizado o aditivo superplastificante Sikament 163 e, na segunda etapa, o superplastificante

Muraplas FK 49 B, recomendado a este tipo de estudo. Nos dois casos a quantidade adicionada foi de 0,50% em peso de cimento.

3.1.5 Anti-espumante

A adição de superplastificante à pasta de cimento provoca um aumento na quantidade de bolhas de ar presentes na pasta durante a agitação. A fim de se evitar tal influência foi utilizado um anti-espumante a base de poliglicóis nas pastas com adição de metacaulim, confeccionadas durante a segunda etapa de dosagem.

3.1.6 Água

Em todas as etapas de dosagem foi utilizada água destilada para o preparo das pastas de cimento.

3.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.2.1 Agitador magnético

Um agitador magnético foi utilizado na primeira etapa de dosagem para solubilizar a totalidade da adição de biopolímero em 100 mL de água.

3.2.2 Batedeira

A incorreta mistura de cimento, água e aditivos é um dos problemas operacionais mais relevantes, uma vez que o processo de mistura, pela energia despendida nesta etapa, influencia consideravelmente as propriedades finais das pastas de cimento¹⁰.

O aparelho utilizado na preparação das pastas de cimento foi um misturador de palhetas, geralmente referenciado apenas como bateadeira, Constant Speed Mixer, modelo 30-60, mostrado na Figura 6. Este é composto de motor onde se acopla o copo de vidro ou inox, possuindo hélice para cisalhamento da mistura. Por intermédio do motor mantém-se as velocidades constantes de 4000 e 12000 rpm por controlador de velocidade acionado por teclas.

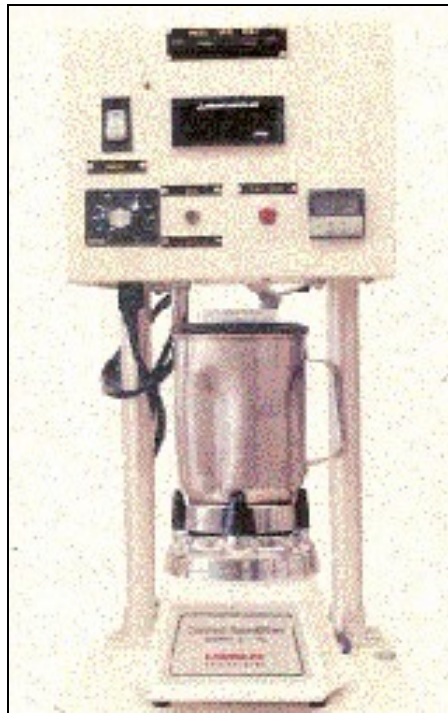


FIGURA 6: MISTURADOR DE PALHETAS “WARING BLENDOR”.

3.2.3 Misturador

A homogeneização da pasta se deu com o auxílio de misturador, logo após a agitação da pasta de cimento, durante 20 minutos, em banho a 27 °C, com rotação constante de 250 rpm.

3.2.4 Estufa

Uma estufa foi utilizada com temperatura constante em $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$ para a secagem dos corpos-de-prova, durante a realização do ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica.

3.2.5 Moldes

A fim de se avaliar o comportamento das pastas de cimento depois de endurecidas quando submetidas a uma força de tração à flexão, planejou-se a moldagem dos corpos-de-prova (CPs), prismáticos com dimensões de $(20 \times 5 \times 5)$ cm. A fôrma desenvolvida pode ser observada na Figura 7.

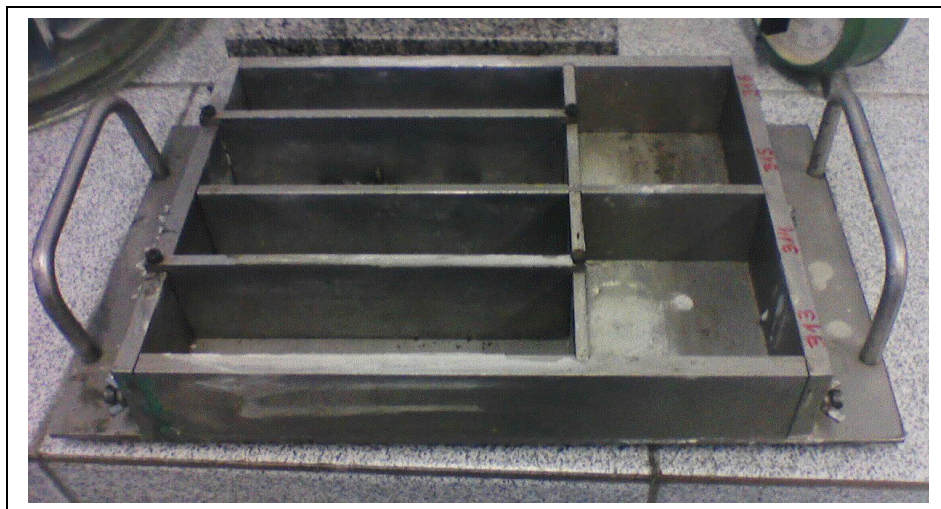


FIGURA 7: FÔRMA PARA ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO.

3.2.6 Prensas

Para a realização do ensaio de resistência à compressão axial utilizou-se uma máquina universal de ensaios, marca Leipzig/WPM, modelo ZD-100, com capacidade máxima de carga de 100.000 kgf (100 tf). Para romper os CPs, por tração à flexão, foi utilizada uma máquina de tração Instron, modelo 4407, com célula de carga de 3000 kgf.

3.3. CONFECÇÃO DAS PASTAS PARA ESTUDO

Uma das etapas de maior importância para um correto planejamento de uma operação de cimentação é a escolha do sistema de pasta de cimento a ser utilizado. Esta escolha é realizada com base em testes laboratoriais, segundo técnicas que permitam a simulação das condições reais a que a pasta de cimento estará submetida no poço, e a padrões que permitam diferenciar e comparar os resultados sem dificuldades de interpretação¹⁰.

3.3.1 Cálculo de pasta

A etapa de cálculo de um sistema de pasta tem sua importância na definição das suas propriedades e na quantificação dos materiais utilizados para a sua fabricação, tanto no laboratório quanto no campo¹⁰.

Objetivando maior simplificação, os materiais adicionados às pastas de cimento serão referidos pelas abreviaturas, a seguir:

- biopolímero - BP;
- superplastificante - SP;
- metacaulim - MK;
- anti-espumante - AE.

A nomenclatura das pastas apresenta, primeiro, um número que representa a etapa de dosagem na qual foi confeccionada. Depois, a sigla BP seguida do teor de biopolímero adicionado, desconsiderando as casas decimais, exemplo: 05 corresponde a 0,05% de adição. E, por último, a sigla MK caso a pasta tenha sido confeccionada com adição de 8% de metacaulim.

As quantidades de cada componente adotadas na preparação da pasta de cimento, foram calculadas segundo norma fornecida pela Petrobrás, que leva em conta o volume absoluto dos materiais para fazer os ajustes de cálculo. Esta norma utiliza unidades inglesas. A base para o cálculo das pastas foi manter o peso específico com um valor estipulado de 15,85 lb/gal.

As quantidades de materiais utilizadas na confecção das pastas de cimento, para volumes de 1500 e 1700 mL na 1ª etapa e 600 mL para a 2ª etapa, estão apresentadas na Tabela 6.

TABELA 6: COMPOSIÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO, EM GRAMAS.

Pasta	Cimento	água	SP	BP	MK	AE
1 BP00	*1981,65	*857,34	*9,91	-	-	-
	**2245,84	**971,65	**11,23	-	-	-
1 BP10	*1980,67	*856,32	*9,90	*1,98	-	-
	**2244,75	**970,50	**11,22	**2,24	-	-
1 BP20	*1979,71	*855,31	*9,90	*3,96	-	-
	**2243,67	**969,35	**11,22	**4,49	-	-
2 BP00	792,65	342,94	3,96	-	-	-
2 BP05	792,46	342,73	3,96	0,40	-	-
2 BP10	792,27	342,53	3,96	0,79	-	-
2 BP15	792,07	342,33	3,96	1,19	-	-
2 BP20	791,88	342,12	3,96	1,58	-	-
2 BP25	791,69	341,92	3,96	1,98	-	-
2 BP30	791,50	341,72	3,96	2,37	-	-
2 BP00 MK	676,12	357,47	3,38	-	58,79	4 gotas
2 BP05 MK	675,98	357,29	3,38	0,34	58,78	4 gotas
2 BP10 MK	675,84	357,12	3,38	0,68	58,77	4 gotas
2 BP15 MK	675,70	356,94	3,38	1,01	58,76	4 gotas
2 BP20 MK	675,56	356,77	3,38	1,35	58,74	4 gotas
2 BP25 MK	675,42	356,59	3,38	1,69	58,73	4 gotas
2 BP30 MK	675,28	356,41	3,38	2,03	58,72	4 gotas

Nota: * volume para 1500 mL; ** volume para 1700 mL.

Os parâmetros utilizados para a confecção das pastas de cimento nas duas etapas de dosagem estão relacionados na Tabela 7.

TABELA 7: PARÂMETROS MANTIDOS CONSTANTES NA CONFECÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.

Parâmetros de dosagem	Valores	
	1ª etapa	2ª etapa
Relação a/c	0,43	0,43
Peso específico (lb/gal)	15,85	15,85
Teor de SP (%)	0,50	0,50
Teor de BP (%)	0 a 0,20% - variação de 0,10%	0 a 0,30% - variação de 0,05%
Teor de MK (%)	-	0 e 8%

3.3.2 Confeção das pastas de cimento

3.3.2.1. Mistura e homogeneização

O processo de mistura seguiu as recomendações da norma NBR 9826 (1993)⁷¹, para ensaio a 27 °C. Duas maneiras diferentes de mistura e homogeneização foram utilizadas para as duas fases de dosagem, sendo denominadas, a título de entendimento, como etapa 01 e etapa 02.

- Etapa 01: a quantidade de pasta preparada variou de acordo com a quantidade necessária (1500 mL e 1700 mL). O biopolímero foi, primeiramente, solubilizado em 100 mL de água com auxílio de um agitador magnético. Esta mistura, o restante da água e o superplastificante foram colocados no pote do misturador e, com rotação constante de 250 rpm, o cimento foi adicionado aos poucos, num processo que durou 10 minutos. Após o mesmo, a pasta foi agitada com rotação 1500 rpm por 1 minuto e 10 segundos e, em seguida, homogeneizada em banho a 27 °C por 20 minutos, com rotação de 250 rpm.
- Etapa 02: a quantidade de pasta preparada foi, sempre, de 600 mL. Todos os materiais sólidos foram misturados em um saco plástico, enquanto todos os componentes líquidos foram colocados no copo da batedeira. O cimento foi colocado com auxílio de um funil dentro da batedeira, com rotação de 4000 rpm, num processo que durou 15 segundos. Sem interrupção, passou-se para a rotação de 12000 rpm por 35 segundos. Posteriormente, a pasta foi homogeneizada em banho a 27 °C, por cerca de 20 minutos, com rotação de 250 rpm.

Terminada a homogeneização iniciou-se a realização dos ensaios de tempo de pega e do teor de água livre, e a confecção dos CPs para a realização dos ensaios de resistência à tração na flexão e resistência à compressão axial.

3.3.3 Moldagem dos CPs

CPs de diferentes formatos e dimensões foram moldados com o intuito de avaliar a resistência mecânica à compressão axial simples, à tração por flexão e à absorção de água, índice de vazios e massa específica. A sua moldagem seguiu as recomendações da NBR 5738 (2003)⁷²:

- resistência à compressão axial: CPs cilíndricos de (5 x 10) cm, seguindo as recomendações da NBR 5738 (2003)⁷²;
- resistência à tração na flexão: CPs prismáticos de (20 x 5 x 5) cm, seguindo as recomendações da NBR 5738 (2003)⁷²; e, para o
- índice de vazios, a absorção de água e a massa específica: CPs cilíndricos de dimensões aproximadas de (3 x 2,5) cm.

3.3.4 Cura

O termo cura trata dos procedimentos destinados a promover a hidratação do cimento, consistindo do controle do tempo, temperatura e condições de umidade, imediatamente após a colocação nas fôrmas³.

A cura dos CPs destinados aos diferentes ensaios deu-se da seguinte forma:

- resistência à compressão axial simples: os CPs foram mantidos em câmara úmida até a desforma, 24 h após a moldagem. Após a desmoldagem, os mesmos foram mantidos em banho com 30% de cal à temperatura ambiente até as datas de ruptura, aos 3, 7 e 28 dias;
- resistência à tração por flexão: os CPs foram desenformados 24 h após a moldagem e mantidos em temperatura ambiente cobertos com filme plástico até a data de ruptura aos 28 dias;
- índice de vazios, absorção de água e massa específica: CPs cilíndricos de dimensões aproximadas de (3 x 2,5) cm.

3.4. ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO

As pastas de cimento no estado fresco foram submetidas aos ensaios para determinação do tempo de pega e do teor de água livre.

3.4.1 Teor de água livre

O ensaio para determinação do teor de água livre existente na pasta de cimento foi realizado seguindo as orientações da norma NBR 9831 (2006)²⁰. O teor máximo a ser observado fica limitado em 1,4%¹, devido à susceptibilidade da pasta ter seu volume total efetivo reduzido devido a segregação¹⁰.

3.4.2 Tempo de pega

Pega é o termo usado para o enrijecimento da pasta de cimento. Em termos gerais, a pega se refere à mudança do estado fluido para um estado rígido. Embora durante este processo a pasta adquira uma certa resistência, para efeitos práticos é importante distingui-la do endurecimento, pois este último se refere ao aumento da resistência mecânica depois da pega²⁴.

As características da pega fornecem indicações do tempo em que uma pasta tem consistência que permite ser movimentada em condições de utilização, que são avaliadas pelo tempo de pega inicial e final, definindo o limite de manuseio e o início do desenvolvimento da resistência mecânica, respectivamente³.

Aditivos são adicionados com o objetivo de alterar o tempo de pega, tanto aumentando (retardadores) como diminuindo (aceleradores).

Neste estudo, procurou-se determinar o tempo de endurecimento das pastas de cimento utilizando dois métodos de ensaio: pelo método de Vicat e pelo ensaio mecânico-dinâmico (DMA). Apresentando, ao final dos resultados do ensaio de tempo de pega, uma comparação entre os dois métodos.

3.4.2.1. Método de Vicat

O tempo de pega foi determinado segundo a NBR NM 65 (2003)⁷³. O ensaio é realizado utilizando o aparelho de Vicat (Figura 8) que se baseia na consistência da pasta com o decorrer do tempo. Para isso é realizada a leitura da distância entre o fundo de um molde e a extremidade de uma sonda ou agulha.

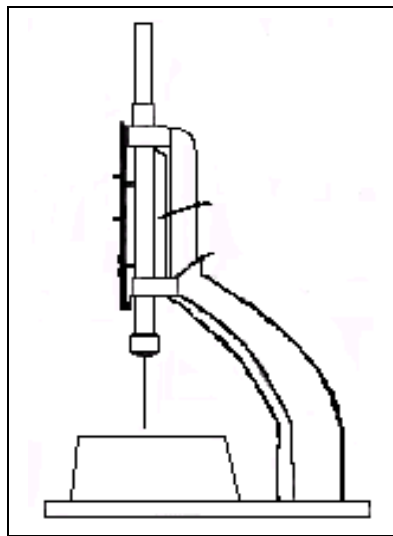


FIGURA 8: DESENHO ESQUEMÁTICO DO APARELHO DE VICAT.

A pasta deve ser acrescentada a um molde de formato tronco-cônico com posterior arrasamento, devendo ser deixada em repouso. Medidas periódicas devem ser realizadas até que a distância entre o fundo do molde seja de $(1 \pm 0,25)$ cm; quando isso ocorrer, deu-se início à pega. Após o início, inverte-se o molde e troca-se a agulha utilizada para outra agulha de fim de pega. Quando esta agulha não conseguir mais penetrar na pasta de cimento, considera-se o fim de pega.

3.4.2.2. Ensaio dinâmico-mecânico

O ensaio mecânico-dinâmico (DMA) foi realizado com o objetivo de determinar as características de cura das diversas pastas de cimento, como: tempo de pega e temperatura máxima que a pasta atinge.

As pastas confeccionadas para este ensaio receberam a mesma nomenclatura, porém, nenhuma conteve adição de anti-espumante. Todas elas seguiram o método utilizado na etapa 2 de mistura. A pasta RF não foi utilizada para confecção dos gráficos, é apenas uma referência por ter sido confeccionada sem utilização de aditivo superplastificante.

A pasta de cimento, logo após homogeneizada, foi colocada na cavidade do porta-amostras, com volume aproximado de 3,8 mL (Figura 9). Para este desenho industrial foi solicitado registro de patente junto ao INPI, sob o número 700, em 09/02/2007. Durante o processo de seu enrijecimento, uma carga conhecida foi transmitida à amostra, por intermédio de uma ponta de prova, conforme mostrada na Figura 10, sendo a sua deformação medida e registrada de forma gráfica e contínua.

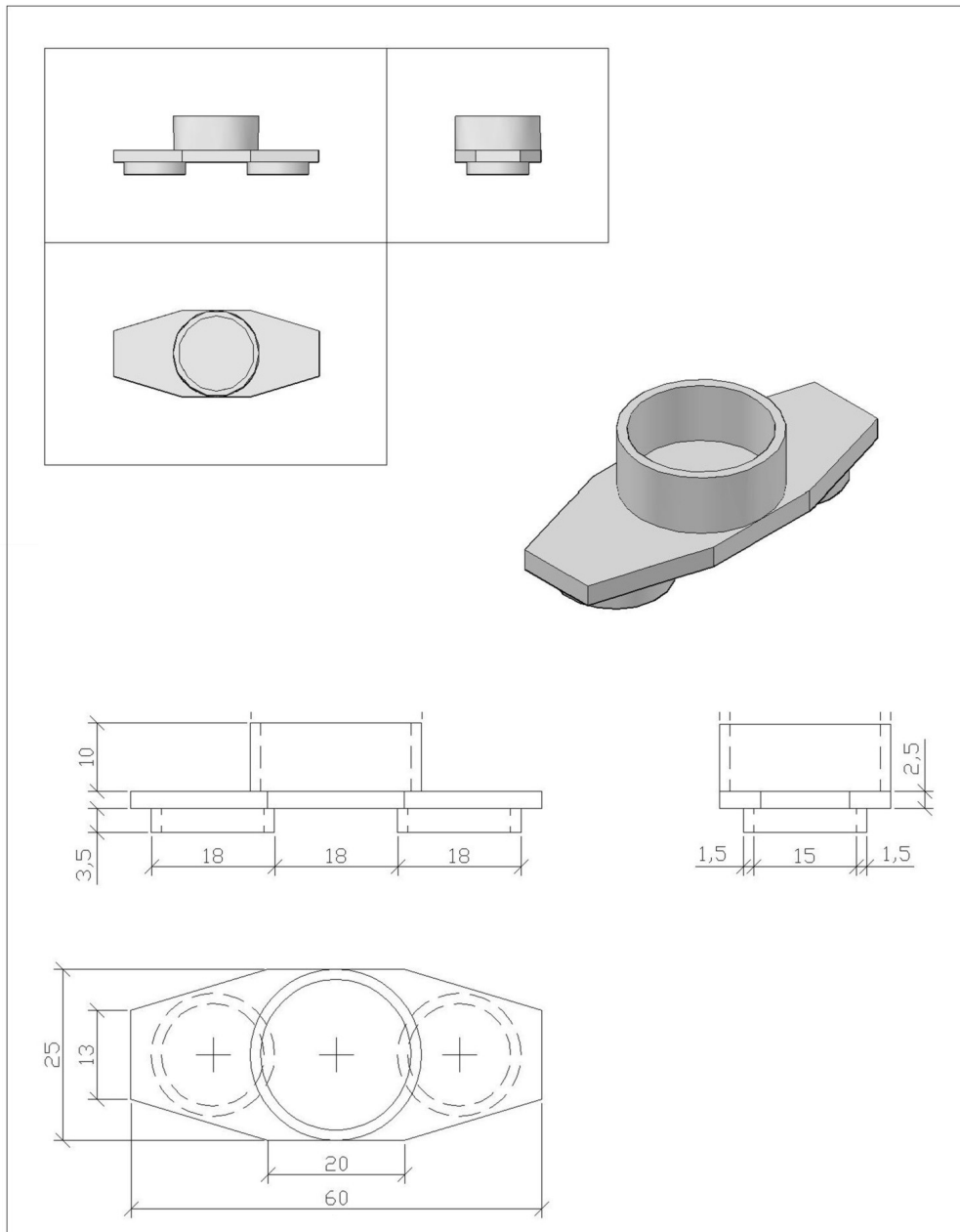


FIGURA 9: PORTA-AMOSTRAS PARA ENSAIO DO TEMPO DE PEGA DE PASTAS DE CIMENTO PELO MÉTODO DE DMA.

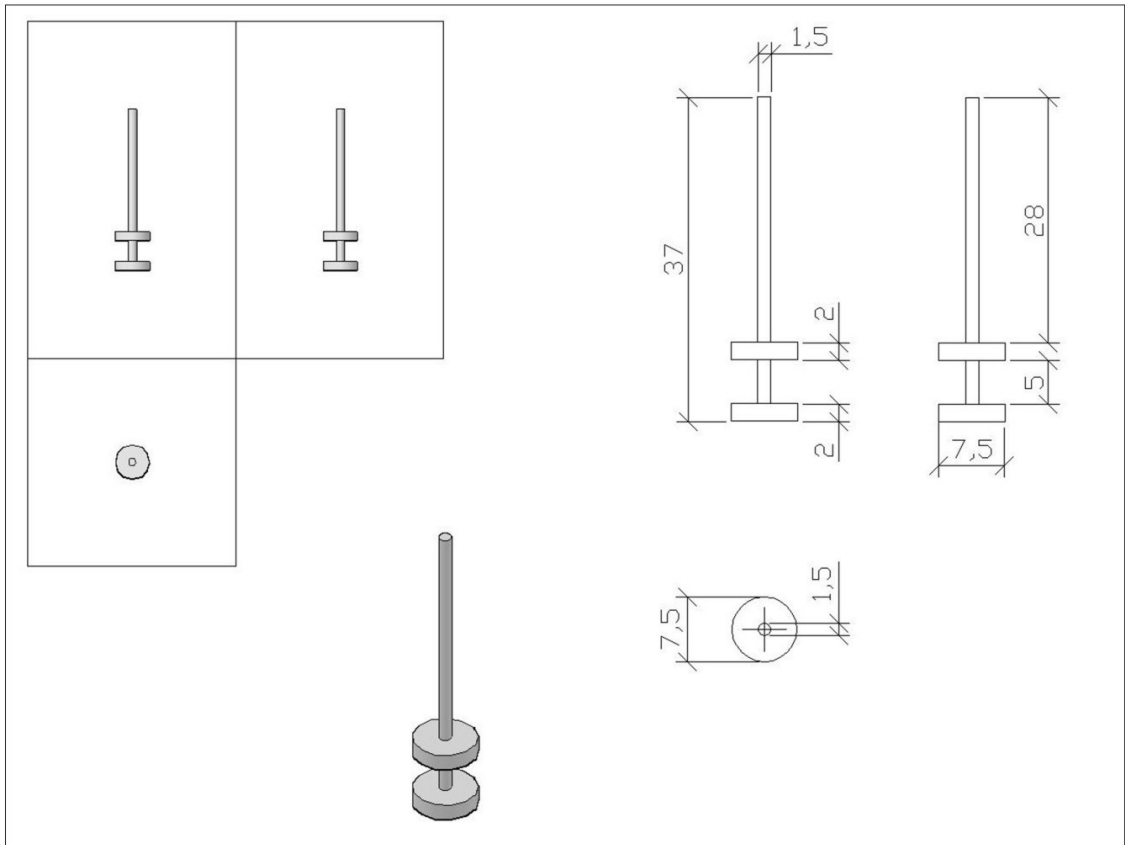


FIGURA 10: PONTA DE PROVA PARA ENSAIO DE DMA.

O procedimento de montagem utilizado no equipamento foi o de compressão, cujo esquema e aplicação de forças estão apresentados na Figura 11.

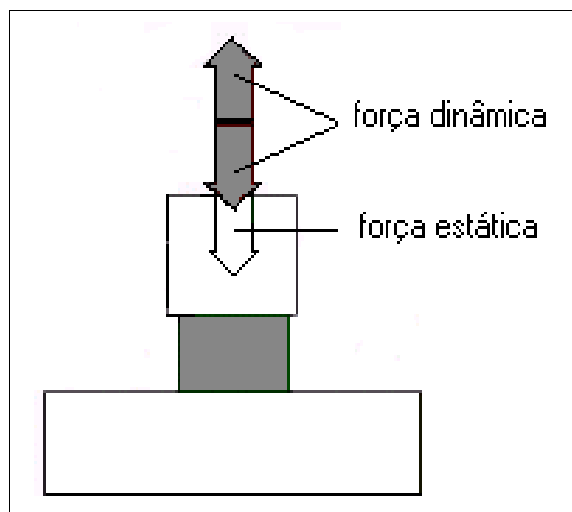


FIGURA 11: ESQUEMA DE MONTAGEM DO DMA.

Pelo fato da amostra de cimento colocada no equipamento ser fluida, ao receber a força compressiva transmitida pela superfície achatada da haste, sofre deslocamento vertical para cima junto às bordas da mesma originando, também, uma tensão de cisalhamento. Optou-se por escolher o método de compressão pelo fato da área sujeita ao esforço de compressão ser maior que aquela sujeita ao esforço de cisalhamento.

O equipamento utiliza a formulação apresentada na Equação 12, que leva em consideração a geometria de montagem da amostra no equipamento, para cálculo do módulo de cisalhamento complexo:

$$G^* = \frac{h}{2 \cdot A} \cdot \frac{F}{a^*} \quad (12)$$

onde:

- G^* : módulo de cisalhamento complexo (MPa);
- a^* : deslocamento dinâmico complexo (mm);
- F: carregamento dinâmico;
- h: altura da amostra.

O ensaio foi realizado com temperatura constante de 25 °C, sendo observado um aumento de temperatura devido às reações de hidratação do cimento, com tempo de análise de 10 horas, frequência constante de 1 Hz, força dinâmica de 0,05 N e força estática de 0,1 N.

Após o período de ensaio, a pasta endurece no porta-amostras, como pode ser observado na Figura 12.

Para o método prescrito foi solicitado registro de patente junto ao INPI, sob o número 699, em 09/02/2007.

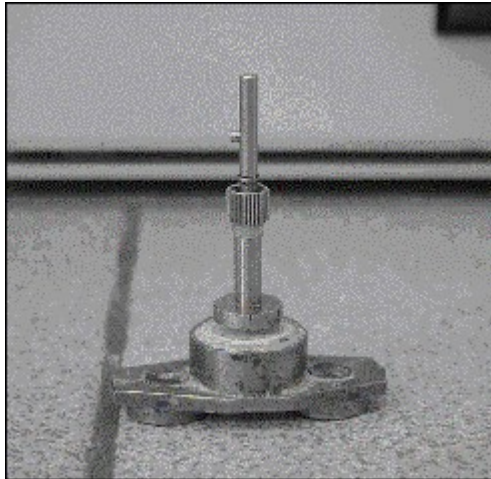


FIGURA 12: PASTA DE CIMENTO APÓS ENSAIO DE DMA.

3.5. ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA

A resistência mecânica de um material é definida como a capacidade deste resistir à tensão sem ruptura e que pode ser identificada, algumas vezes, com o aparecimento de fissuras³.

Os CPs foram submetidos aos ensaios para a determinação da resistência à compressão, de resistência à tração na flexão, de absorção de água, índice de vazios e massa específica, de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3.5.1 Resistência à compressão axial simples

Para a determinação da resistência à compressão axial seguiram-se as recomendações da NBR 7215 (1996)⁷⁴. Os CPs foram submetidos à ruptura aos 3, 7 e 28 dias após a moldagem.

Com o objetivo de distribuir uniformemente a tensão aplicada, previamente à execução dos ensaios, os CPs receberam capeamento com uma pasta constituída de 70% de enxofre e 30% de quartzo, ambos em pó, misturados a quente.

3.5.2 Resistência à tração na flexão

A determinação da resistência à flexão foi realizada pelo ensaio de resistência à tração na flexão aos 28 dias em 4 pontos, no qual CPs prismáticos foram carregados simetricamente em duas seções, tendo outras duas seções como apoio (Figura 13), até a ruptura. Para isso, seguiram-se as recomendações da NBR 12816 (1993)⁷⁵.

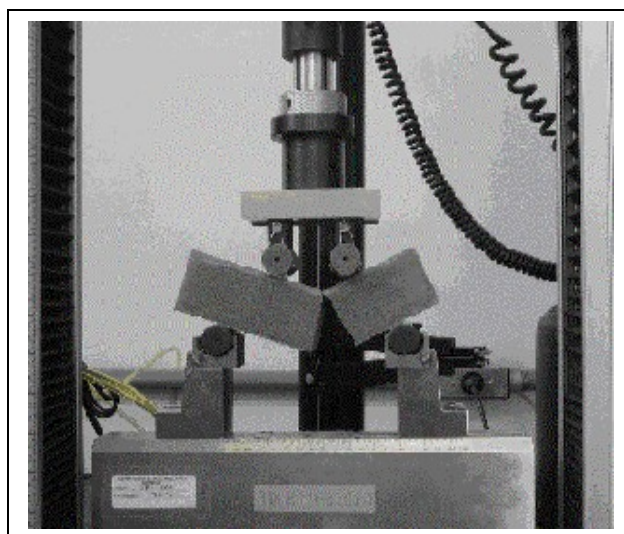


FIGURA 13: CORPO-DE-PROVA APÓS ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO.

3.5.3 Absorção d'água, índice de vazios e massa específica

A absorção de água, o índice de vazios e a massa específica são parâmetros importantes a serem medidos pois interferem diretamente na resistência, na permeabilidade e na durabilidade das pastas de cimento. Quanto maior a porosidade de um material, menor a sua resistência.

Para a realização deste ensaio, seguiram-se as recomendações da NBR 9778 (2005)⁷⁶.

Para o cálculo das propriedades, os CPs tiveram suas massas determinadas após todos os processos, mediante: condição ambiente, secagem em estufa por 72 h, com temperatura aproximada de $(110 \pm 5) ^\circ\text{C}$,

imersão em água por 72 h e fervura por 5 h. Sendo que , depois da imersão em água e fervura, as massas foram determinadas com uma balança hidrostática.

3.5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com o objetivo de visualizar a estrutura da pastas de cimento endurecida, a superfície de fratura dos CPs submetidos ao ensaio de resistência à compressão axial, confeccionados na primeira etapa de dosagem, foi metalizada com ouro e analisada quanto à micrografia.

Foi utilizado para a análise um equipamento Philips, modelo XL30.

3.5.5 Difração de raios X

O método foi aplicado em amostras moídas de pasta de cimento, retiradas de CPs rompidos da primeira etapa de dosagem, aos 90 dias.

Para a realização do ensaio, a amostra foi acomodada no porta-amostras como recebida, sendo analisada em um equipamento PHILIPS, modelo X'PERT.

As condições de operação do difratômetro foram: radiação CuK α , $\lambda=1,54184 \text{ \AA}$, TENSÃO= 40 kV; CORRENTE= 40 mA. - varredura $2\theta= 5$ a 90° - tamanho do passo: $0,020^\circ$ - tempo por passo: 1,00 s - velocidade de varredura: $0,020^\circ/\text{s}$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados da caracterização dos materiais utilizados bem como as análises das propriedades das pastas de cimento.

4.1. MATERIAIS

Neste item estão apresentadas as caracterizações dos diferentes materiais utilizados, tanto obtidas no laboratório quanto fornecidas pelo fabricante.

4.1.1 Cimento

As principais propriedades do cimento Portland classe G a granel estão listadas na Tabela 810.

TABELA 8: DADOS RELATIVOS DE UM SACO DE CIMENTO.

Propriedades	Saco de cimento fabricado	
	no Brasil	nos EUA
Peso	50 kg	94 lb
Volume aparente	33,1 dm ³	1 pé ³
Volume de sólidos	15,92 dm ³	0,48 pé ³
Massa específica	3,14 kg/dm ³	195,83 lb/pe ³
Densidade relativa	3,14	3,14

Na Tabela 9 estão apresentados os resultados da caracterização química realizada no cimento Poty especial para poços de petróleo utilizado neste estudo.

TABELA 9: CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO.

Ensaio	Resultado
Composição química (%)	
CaO	63,07
Al ₂ O ₃	4,14
SiO ₂	21,27
Fe ₂ O ₃	3,10
MgO	2,73
SO ₃	2,82
Na ₂ O	0,12
K ₂ O	0,85
P ₂ O ₅	0,17
TiO ₂	0,30
MnO	0,01
Perda ao fogo (%)	0,90
TOTAL	99,48
Resíduos insolúveis	0,39
Óxido de cálcio livre	0,80
Equivalente alcalino (Na ₂ O + 0,658 K ₂ O)	0,68

Os valores da análise química resultaram dentro dos limites estipulados pelas normas deste tipo de cimento. Tais resultados também estiveram de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante, o qual forneceu, também, os valores de análises físicas e mecânicas (mostrados na Tabela 10). Os resultados dos testes de resistência referem-se aos valores médios obtidos do ensaio de 3 CPs.

As quantidades de C₃S e de C₃A, fornecidas pelo fabricante, foram de 57,28% e 6,23%, respectivamente, e a relação 2 C₃A + C₄AF de 22,48%.

TABELA 10: CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MECÂNICA DO CIMENTO.

Ensaio	Resultado
Resíduo na peneira # 200 (%)	5,3
Resíduo na peneira # 325 (%)	20,8
Expansibilidade de Le Chatelier à quente (mm)	0,50
Início de pega (h:min)	02:24
Fim de pega (h:min)	03:16
Resistência à compressão (MPa)	

3 dias	21,6
7 dias	27,1
28 dias	36,0
Área específica - Blaine (cm ² /g)	2927
Água da pasta de consistência normal	25,8

4.1.2 Metacaulim

Na Tabela 11 são apresentados os dados da caracterização do metacaulim fornecida pelo fabricante.

TABELA 11: CARACTERIZAÇÃO DO METACAU LIM.

Ensaio	Resultado
Composição química (%)	
SiO ₂	52,5
Al ₂ O ₃	36,0
Fe ₂ O ₃	4,7
CaO	0,6
MgO	0,5
SO ₃	< 0,1
Na ₂ O	< 0,1
K ₂ O	0,8
TiO ₂	1,1
Área específica BET (cm ² /g)	> 300.000
Resíduo na peneira # 325 (%)	< 1,0
Massa específica (kg/dm ³)	2,59
Massa unitária (kg/dm ³)	0,66

Os valores apresentados na Tabela 11 estão de acordo com as exigências químicas estabelecidas pela norma indiana IS 1344 (1968)⁷⁷, pela norma americana ASTM C 618 (1991)⁴³ e pela norma brasileira NBR 12653 (1992)⁴⁴, cujos valores estão apresentados na Tabela 12.

TABELA 12: LIMITES QUÍMICOS DAS NORMAS PARA O METACAU LIM⁴⁵.

Exigências químicas	IS 1344 (1968) ⁷⁷	ASTM C 618	NBR 12653
		(1991) ⁴³	(1992) ⁴⁴
(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)	> 70%	> 70%	> 70%
SiO ₂	> 40%	-	-
CaO	< 10%	-	-
MgO	< 3%	-	-
SO ₃	< 3%	< 4%	< 4%
Na ₂ O + K ₂ O	< 3%	-	-
Teor de umidade	-	< 3%	< 3%
Álcalis solúveis em água	< 0,1%	-	-
Álcalis disponíveis em Na ₂ O	-	< 1,5%	< 1,5%
Material solúvel em água	< 1%	-	-
Perda ao fogo	< 5%	< 10%	< 10%

As principais exigências físicas das normas indiana, americana e brasileira, com relação ao uso do metacaulim como pozolana comum, estão colocadas na Tabela 13.

TABELA 13: LIMITES FÍSICOS DAS NORMAS PARA O METACAUULIM.

Exigências físicas	IS 1344 (1968)77	ASTM C 618 (1991)43	NBR 12653 (1992)44
Material retido na peneira 0,045 mm	< 12	< 34	< 34
Superfície específica, Blaine, (m ² /kg)	> 320	> 320	> 320

Analisando a área específica do metacaulim, observa-se que esta é pelo menos cem vezes maior que a área específica do cimento, o que significa que o grão do primeiro é muito menor que o grão do segundo. Este fato explica o efeito microfíler que o metacaulim possui, preenchendo os vazios da pasta de cimento.

4.1.3 Biopolímero

O resultado da análise de FTIR está mostrado no gráfico da Figura 14, e indicou que se trata de um amido hidroxipropil com 0,4 grau de substituição, ciano-etilado.

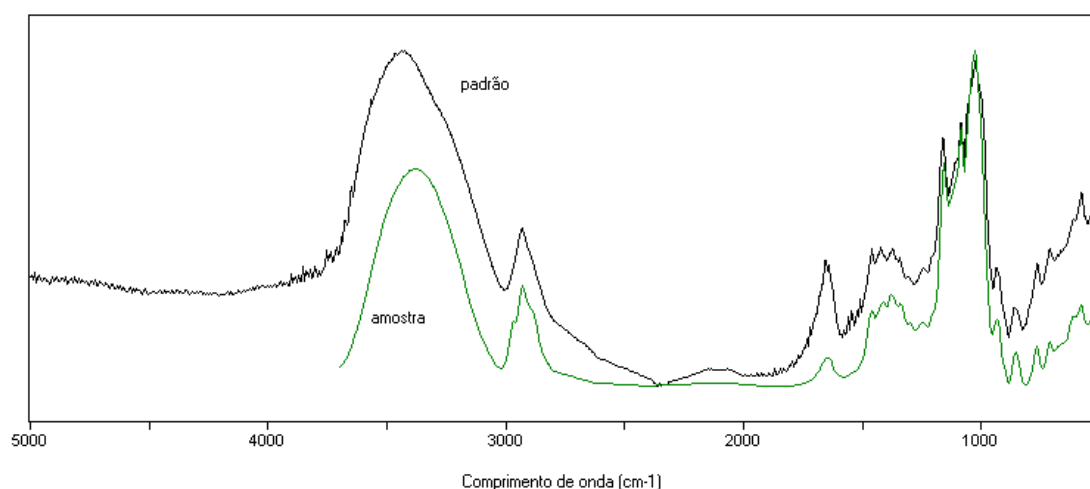


FIGURA 14: ESPECTRO FTIR DO BIOPOLÍMERO.

Trata-se de um amido acetilado, ou seja, utilizou-se a acetilação para melhorar as propriedades e proporcionar maior estabilidade ao polímero.

Além de sua composição normal, o amido contém grupos acetil ligados às moléculas mediante ligação covalente. A introdução desses grupos substituintes diminui a temperatura de gelatinização e aumenta a capacidade de inchamento e a solubilidade dos mesmos.

O teor de sais de fósforo contido no produto é o máximo permitido pelo Food Chemical Codex⁷⁸, ou seja, 0,45%. No produto final o teor de fósforo ligado é no máximo 400 ppm.

4.1.4 Dispersantes

Os dois superplastificantes utilizados, Sikament 163 e Muraplast FK 49B, possuíram as mesmas características físicas, que estão apresentadas na Tabela 14.

TABELA 14: PROPRIEDADES DOS ADITIVOS SUPERPLASTIFICANTES.

Parâmetros	Unidade	Sikament 163	Muraplast FK49
Massa específica	g/cm ³	1,18 a 1,22	1,19
Dosagem recomendada	%	0,5 a 1,5	0,2 a 3,0
Aspecto	-	Líquido	Líquido
Cor	-	castanho escuro	castanho escuro
pH	-	7-9	8,0

O aditivo superplastificante Sikament 163 é constituído de polímeros orgânicos, isento de cloretos. Sua composição básica é formada por sais condensados sulfônicos e formaldeído.

O aditivo superplastificante Muraplast FK49 B é uma mistura de lignossulfonatos, naftalenos e melaminas.

4.2. ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO NO ESTADO FRESCO

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios realizados na pasta de cimento no estado fresco: teor de água livre e determinação do tempo de pega pelo método de Vicat e pelo método de DMA.

4.2.1 Teor de água livre

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados do ensaio do teor de água livre, nas pastas de cimento confeccionadas durante a primeira etapa de dosagem.

TABELA 15: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 1ª ETAPA.

Pasta	Teor de água livre (%)
1 BP00	3,36
1 BP10	2,32
1 BP20	1,92

Na Figura 15 percebe-se a redução do teor de água livre com o aumento do teor de biopolímero adicionado. A linha em 1,4% do gráfico representa o limite máximo estabelecido para a sua utilização em poços de petróleo²³.

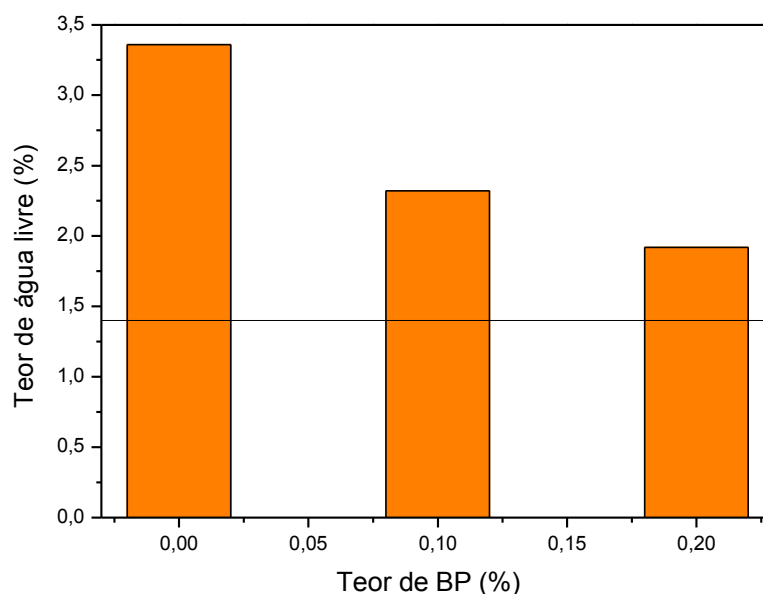


FIGURA 15: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 1ª ETAPA.

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados do ensaio de teor de água livre, nas pastas de cimento confeccionadas durante a segunda etapa de dosagem.

TABELA 16: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 2ª ETAPA.

Pasta	Teor de água livre (%)	Pasta	Teor de água livre (%)
2 BP00	0,96	2 BP00 MK	1,04
2 BP05	0,76	2 BP05 MK	0,8
2 BP10	0,96	2 BP10 MK	1,04
2 BP15	0,72	2 BP15 MK	0,96
2 BP20	0,8	2 BP20 MK	0,8
2 BP25	1,12	2 BP25 MK	0,96
2 BP30	0,96	2 BP30 MK	1,2

No gráfico da Figura 16 estão apresentados os resultados na forma gráfica, com e sem adição de metacaulim.

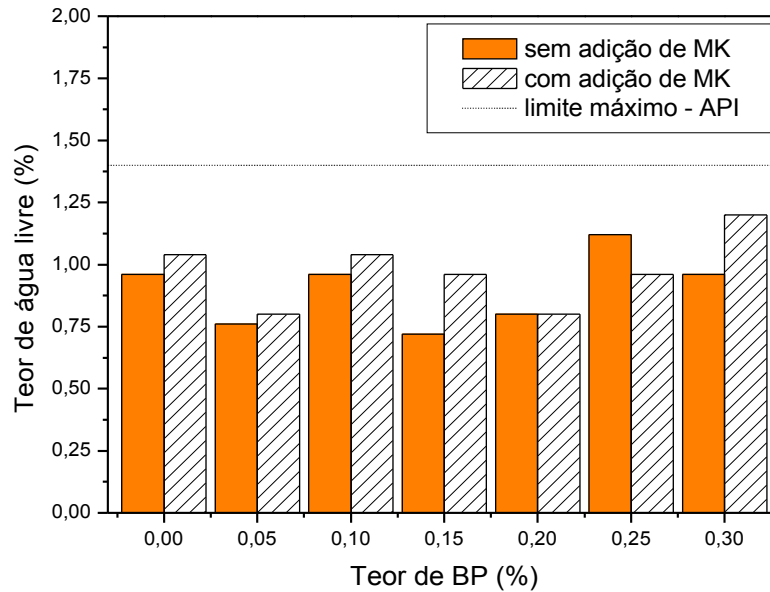


FIGURA 16: TEOR DE ÁGUA LIVRE - 2ª ETAPA.

Analisando o gráfico da Figura 15 percebe-se que a adição de biopolímero reduziu o teor de água livre presente na pasta de cimento após o repouso. No gráfico da Figura 16, apesar deste comportamento não ser tão visível devido ao método de mistura utilizado, tal tendência foi confirmada. Este comportamento se deve ao fato de que esta adição, quando em contato com a água, aumenta a sua superfície, formando uma "malha" com as partículas de cimento obstruindo, assim, os espaços intersticiais. Além disso, o biopolímero aumenta a viscosidade da fase líquida da pasta de cimento, evitando a perda de água¹⁰.

A redução máxima no teor de água livre foi de 43% na primeira fase, entre a pasta sem adição e com 0,20% de adição de biopolímero, e de 25% na segunda fase, entre a pasta sem adição de biopolímero e a pasta com adição de 0,15% do mesmo, ambos sem metacaulim. Isto demonstra que as pastas confeccionadas na segunda etapa tiveram menos influência do redutor de filtrado adicionado.

Os menores valores encontrados para esta propriedade foram na pasta com adição de 0,20% de BP, na primeira etapa, e, de 0,05%, 0,15% e 0,20% sem adição de metacaulim e 0,05% e 0,20% com adição de metacaulim, na segunda etapa.

As pastas confeccionadas durante a segunda etapa de dosagem perderam menos água durante o repouso quando comparadas às pastas confeccionadas na etapa anterior, ficando todos os traços abaixo dos valores recomendados pelo API23, ao contrário das pastas confeccionadas na primeira etapa. Isto corrobora que o método de mistura influencia significativamente esta propriedade^{39, 40}.

4.2.2 Tempo de pega

As necessidades do tempo de pega variam de acordo com a temperatura e a pressão no fundo do poço que se pretende cimentar. De maneira geral, a pasta tem que se manter fluida durante tempo suficiente que permita executar todo o processo de transporte e cimentação da pasta, adquirindo resistência mecânica rapidamente após o término deste.

O tempo de pega ou espessamento indica se o cimento está ou não sendo submetido a uma hidratação normal e é um teste muito importante por indicar o tempo em que uma pasta tem consistência que permita ser movimentada em condições de utilização.

4.2.2.1.Método de Vicat

O ensaio do tempo de pega utilizando o método de Vicat foi realizado em temperatura e umidade ambientes, fatores que influenciam significativamente a hidratação do cimento. Por este motivo, pequenas variações não podem ser consideradas.

Conforme apontado na literatura, é recomendado que o tempo de pega inicial não seja inferior a 48 minutos e o tempo de pega final não ultrapasse 8 h.

Na Tabela 17, podem ser observados os tempos de início e fim de pega para as pastas confeccionadas utilizando o método 1 de mistura, valores representados graficamente na Figura 17.

TABELA 17: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 1ª ETAPA.

Pasta	Tempo de pega (min)	
	Início	Fim
1 BP00	267	343
1 BP10	270	342
1 BP20	280	345

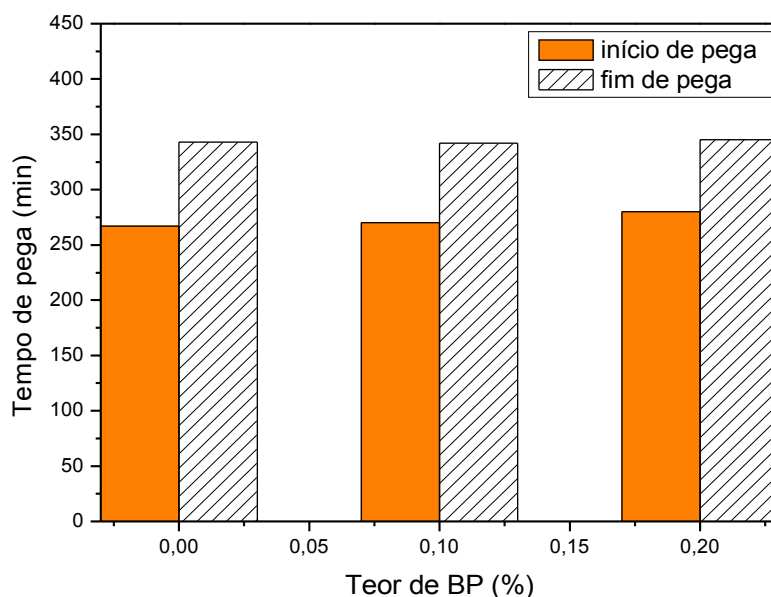


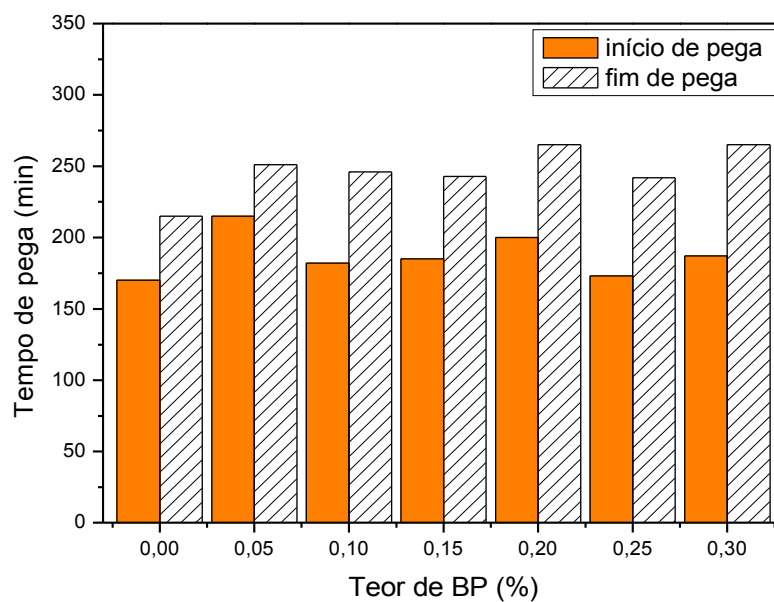
FIGURA 17: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 1ª ETAPA.

Os resultados do ensaio de tempo de pega para a segunda etapa de dosagem estão apresentados na Tabela 18.

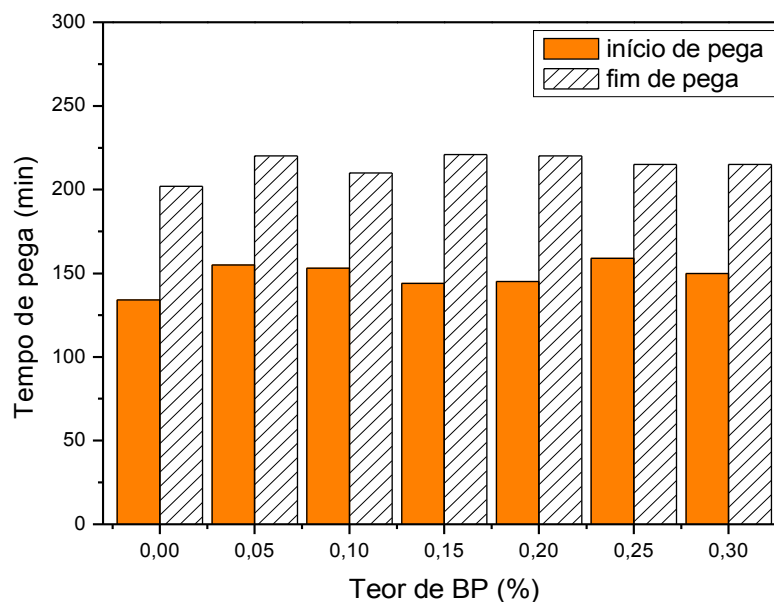
TABELA 18: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 2ª ETAPA.

Pasta	Tempo de pega (min)		Pasta	Tempo de pega (min)	
	Início	Fim		Início	Fim
2 BP00	170	215	2 BP00 MK	134	202
2 BP05	215	251	2 BP05 MK	155	220
2 BP10	182	246	2 BP10 MK	153	210
2 BP15	185	243	2 BP15 MK	144	221
2 BP20	200	265	2 BP20 MK	145	220
2 BP25	173	242	2 BP25 MK	159	215
2 BP30	187	265	2 BP30 MK	150	215

Os gráficos da Figura 18 mostram a variação do tempo de pega em função do teor de BP adicionado, para as pastas da segunda etapa de dosagem, sem adição e com adição de metacaulim, respectivamente.



a) sem MK



b) com MK

FIGURA 18: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT - 2ª ETAPA.

Novamente, na análise desta propriedade percebeu-se a influência do método de mistura. Todas as pastas confeccionadas na segunda etapa de dosagem apresentaram tempos de pega, tanto inicial quanto final, menores que as pastas confeccionadas na primeira etapa. Isto está relacionado ao fato de que o segundo método origina uma mistura mais homogênea, favorecendo ao desenvolvimento da pega na pasta.

Todas as pastas de cimento tiveram um retardamento do tempo de pega com a adição de biopolímero. Segundo OLLITRAULT-FICHET *et al.* (1998)³⁷, que estudaram polímeros modificadores de cimento, o efeito retardador dos mesmos pode ser atribuído à membrana formada pelo polímero que encapsula os grãos de cimento, evitando sua rápida hidratação.

Portanto, o biopolímero utilizado pode ser classificado, também, como um aditivo classe B, ou seja, retardador do tempo de pega.

Os maiores atrasos provocados foram para 0,20% de biopolímero na primeira etapa de dosagem, 0,05% e 0,20% do mesmo para as pastas da segunda etapa sem adição de metacaulim e 0,25% e 0,05% e 0,20% para as pastas da segunda etapa com adição de metacaulim no início e fim de pega, respectivamente.

4.2.2.2. Ensaio dinâmico-mecânico

As metodologias utilizadas atualmente para determinar o tempo de pega de uma pasta de cimento não cobrem todos os fatores relevantes, especialmente no que diz respeito à monitoração contínua da cura. Outro problema existente é o caráter discreto das medidas, que não levam em consideração que as propriedades das pastas de cimento mudam continuamente devido ao processo de hidratação durante um longo período de tempo.

No ensaio dinâmico-mecânico, os parâmetros adotados para determinar as características de hidratação das pastas de cimento foram o módulo de armazenamento ou módulo de elasticidade (G' ou E'), a amplitude, o fator de perda ou coeficiente de umedecimento ($\tan \delta$), a força dinâmica e a temperatura máxima alcançada durante o ensaio. Estas respostas expressaram o enrijecimento da pasta de cimento ao longo do tempo.

Um gráfico apresentando os resultados detidos neste trabalho para o ensaio de DMA, para a pasta SP15BP, com 0,15% de adição de biopolímero e 0,50% de superplastificante, pode ser observado na Figura 19. O módulo G^*

medido apresentou um aumento, o que caracterizou o enrijecimento do material em relação ao tempo.

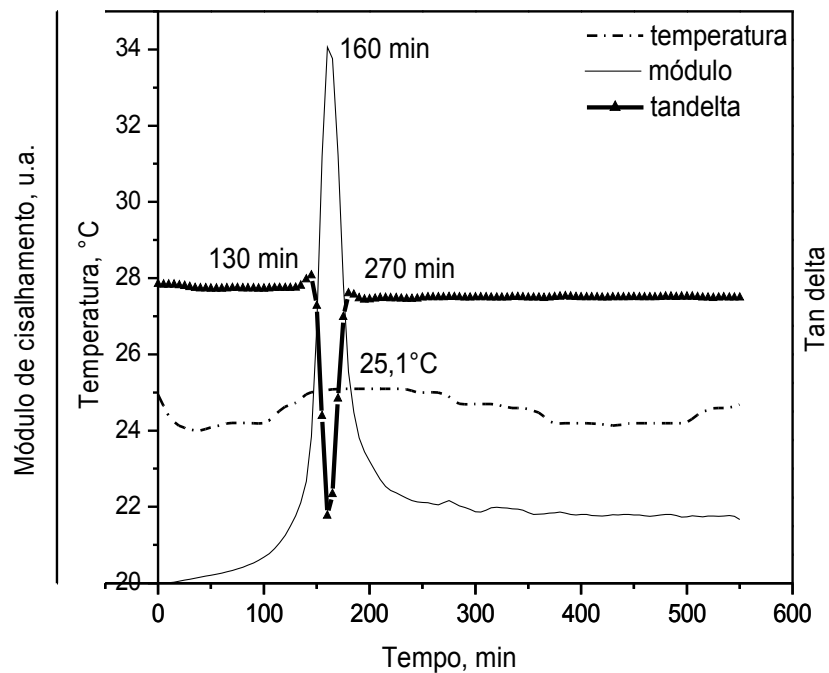


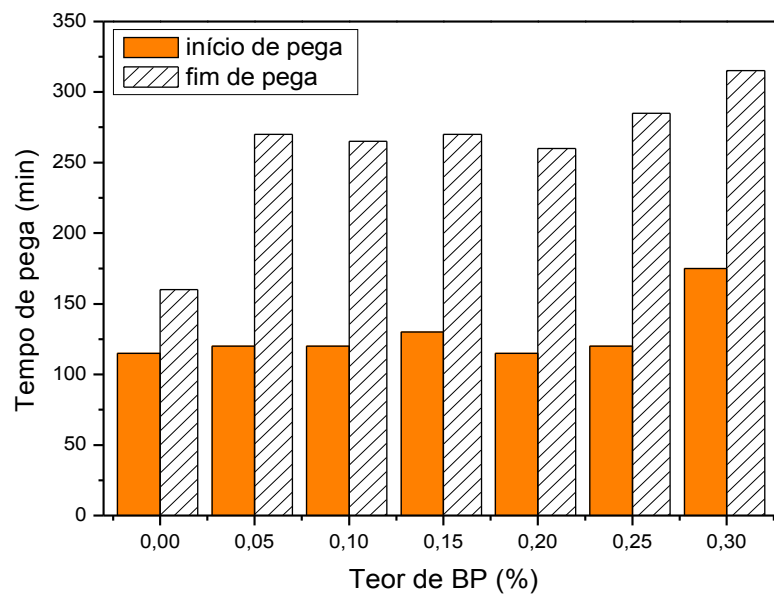
FIGURA 19: GRÁFICO FORNECIDO PELO ENSAIO DE DMA.

Os resultados fornecidos pelo ensaio de DMA estão apresentados na Tabela 19.

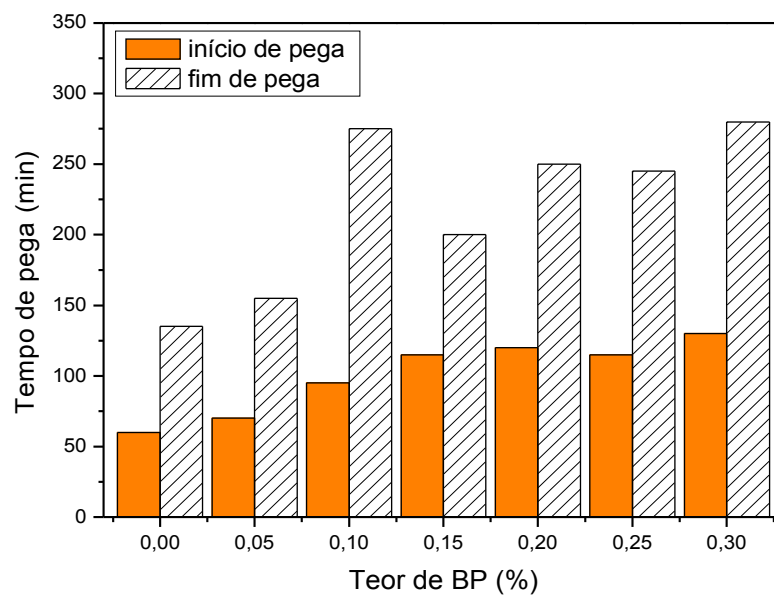
TABELA 19: RESULTADOS DO ENSAIO DE DMA.

Pasta	Tan δ		Pico de módulo (min)	Força estável (min)	Temperatura máxima (°C)
	Início (min)	Fim (min)			
RF	75	165	105	150	27,7
SP 00BP	115	160	140	155	26,1
SP 05BP	120	270	140	245	26,1
SP 10BP	120	265	145	265	25,7
SP 15BP	130	270	160	270	25,1
SP 20BP	115	260	145	260	24,5
SP 25BP	120	285	140	265	24,9
SP 30BP	175	315	195	285	25,2
SP 00BP MK	60	135	75	130	27,0
SP 05BP MK	70	155	90	145	26,5
SP 10BP MK	95	275	110	160	24,7
SP 15BP MK	115	200	135	170	24,7
SP 20BP MK	120	250	135	190	24,2
SP 25BP MK	115	245	145	190	25,3
SP 30BP MK	130	280	150	260	25,2

O tempo de início e fim das reações foi estimado em função da variação do valor de $\tan \delta$, que está relacionada às propriedades viscosas e elásticas do material. Quando esta começou a variar até atingir um pico foi considerado o tempo de início de pega, e quando o valor voltou a estabilizar considerou-se o tempo de fim de pega. Nos gráficos da Figura 20, pode ser observada esta variação do tempo de início e fim das reações para as pastas confeccionadas com e sem adição de biopolímero, e com e sem adição de metacaulim.



(a) sem MK



(b) com MK

FIGURA 20: TEMPO DE PEGA POR VARIAÇÃO DA TAN δ .

Quando a pasta de cimento atinge certo grau de enrijecimento, consegue devolver quase que a totalidade da força dinâmica aplicada pela haste (0,05 N). A leitura realizada pelo equipamento desta força, então, estabiliza neste valor. A variação do tempo em que esta força estabilizou pode ser observada nos gráficos da Figura 21.

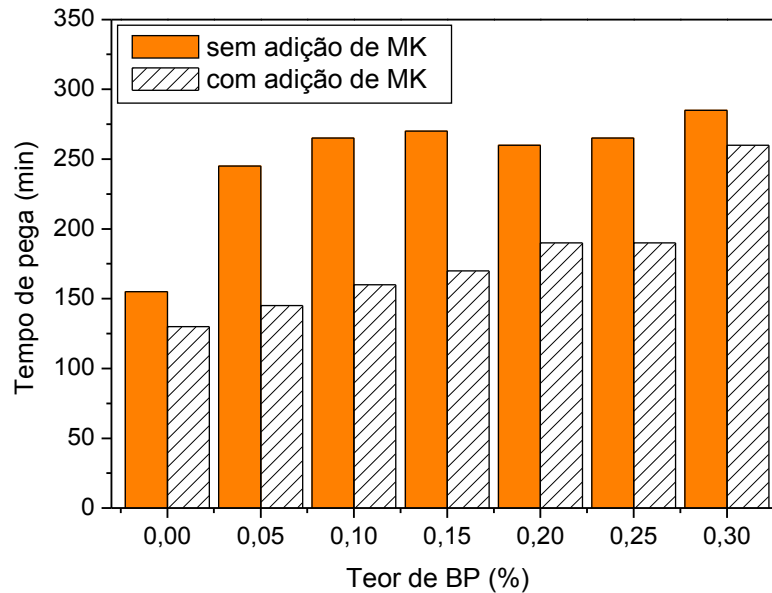


FIGURA 21: TEMPO DE PEGA POR ESTABILIDADE DA FORÇA DINÂMICA.

O pico máximo do módulo caracterizou o enrijecimento da pasta de cimento. Após isso, a haste ficou presa à pasta e o valor do módulo voltou a cair. O tempo que a pasta demorou para atingir o pico do módulo também foi utilizado para medir o tempo de pega da pasta, e tais valores podem ser observados nos gráficos da Figura 22.

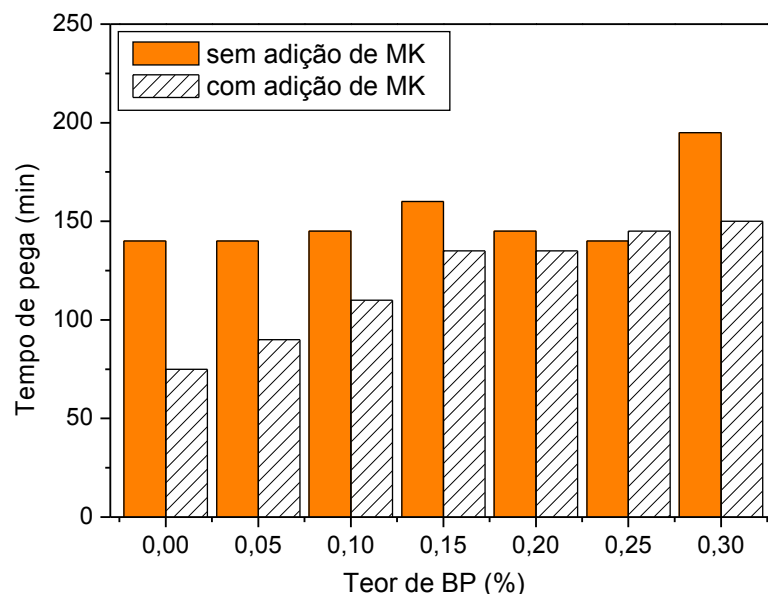


FIGURA 22: TEMPO DE PEGA POR PICO DE MÓDULO.

Apesar das variações observadas, os resultados obtidos utilizando os métodos de Vicat e de DMA confirmaram a tendência geral de retardamento do tempo de pega apresentado pelas pastas de cimento. Sendo que o método de Vicat apresentou menor variação nos valores dos resultados quando comparados aos resultados obtidos pelo método de DMA.

A adição do biopolímero provocou um atraso no tempo de ganho de rigidez da pasta de cimento, tanto maior quanto maior o teor adicionado. Efeito similar foi observado com a adição do superplastificante que, em pastas sem adição de biopolímero, também retardou o endurecimento da pasta.

Observando-se o tempo de início e fim de pega pela $\tan \delta$, em pastas de cimento sem adição de metacaulim a variação máxima foi de quase 100% para o fim de pega, entre as pastas sem adição de biopolímero e com a adição de 0,30% do mesmo. Já, para as pastas de cimento com adição de metacaulim esta variação máxima foi de 117% para o início de pega, também entre as pastas sem adição de biopolímero e com adição de 0,30% do mesmo.

Observando-se o tempo de pega da pasta pelo pico do módulo, percebeu-se que os valores são muito próximos daqueles observados pela $\tan \delta$ para o início da pega.

Comparando-se as pastas com e sem adição de metacaulim, notou-se que as pastas de cimento com esta adição apresentaram menor tempo de pega, como já havia sido observado pelo ensaio utilizando o método de Vicat.

Pelo fato da reação de hidratação do cimento ter características exotérmicas, a intensidade das mesmas pode ser avaliada em função da temperatura observada durante o ensaio, ao longo de 10 horas.

Analisando os gráficos da Figura 23, percebe-se que a influência da adição do biopolímero vai além do atraso no tempo de pega. Esta adição também proporciona uma pequena redução na temperatura máxima alcançada pela pasta, durante o processo de hidratação do cimento. As pastas de cimento com metacaulim apresentaram temperatura pouco maior que aquelas sem adição de metacaulim, podendo ser atribuída às reações pozolânicas que esta adição apresenta ao entrar em contato com a água, nas primeiras idades de hidratação.

O tempo de pega final ocorreu, geralmente, antes que a pasta mostrasse a taxa máxima do desenvolvimento de calor, sendo consequência das reações exotérmicas ocorridas.

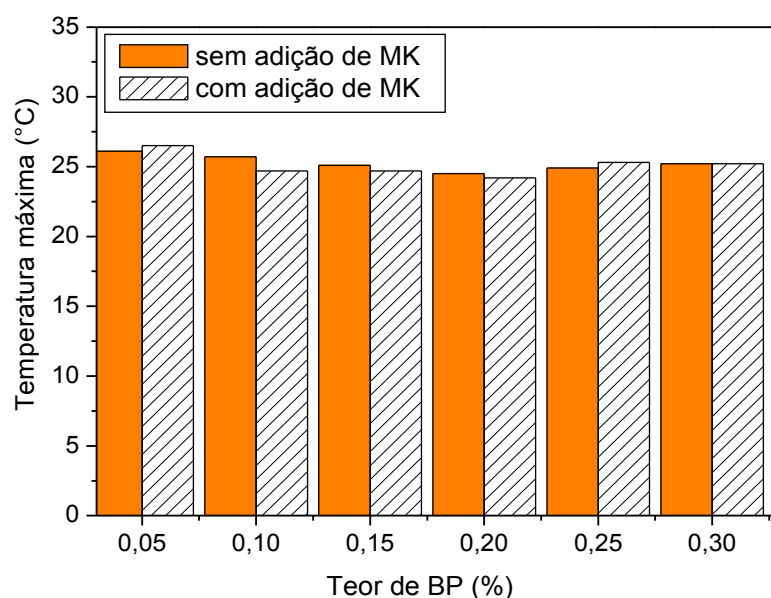


FIGURA 23: TEMPERATURA MÁXIMA ALCANÇADA.

Pode-se perceber observando os gráficos da Figura 23 que, apesar da variação de temperatura ser pouco expressiva, da ordem de 10%, todas as pastas com adição de biopolímero apresentaram temperatura menor que as pastas sem esta adição. Apesar das reações pozolânicas nas primeiras idades provenientes da adição de metacaulim, estas não provocaram grande variação no valor da temperatura máxima alcançada. Tanto para as pastas de cimento com adição de metacaulim como para as mesmas sem esta adição, a maior redução de temperatura ocorreu para as pastas com 0,20% de adição de biopolímero.

4.2.2.3. Comparação entre os dois métodos

A tendência do comportamento de tempo de pega das pastas de cimento estudadas foi avaliada tanto pelo método de Vicat quanto pelo método do DMA. Os dois métodos, apesar de fornecerem uma idéia geral do comportamento das pastas de cimento com os diferentes teores e adições, não fornecem os mesmos valores porque estão sujeitos a diferentes fatores de interferência. Por exemplo:

- o método de Vicat é mais susceptível a alterações climáticas, visto que o ensaio é realizado em condições ambientes; enquanto pelo método de DMA, o porta-amostras fica confinado pelo equipamento mantendo as condições ambientais internas constantes;
- o método de Vicat é dependente das condições impostas pelo operador e por sua sensibilidade de análise, enquanto que pelo método de DMA deve ser realizada uma interpretação dos gráficos gerados pelo equipamento, além de fornecer os dados de entrada para realização do ensaio;
- o método de DMA oferece a vantagem de fornecer um acompanhamento contínuo e constante da amostra durante todo o período de ensaio, revelando etapas intermediárias do processo de enrijecimento somente visíveis pela análise “on-line”.

No gráfico da Figura 24 podem ser observados os valores do tempo de início e fim de pega para o ensaio realizado pelo método de Vicat e para os valores de $\tan \delta$ pelo método do DMA. Percebe-se, também, que os valores fornecidos pelo método de DMA são inferiores àqueles fornecidos pelo método de Vicat para o tempo de início de pega, porém são mais elevados para o tempo de fim de pega. Desta forma, o método de DMA abrange maior espaço entre o tempo de início e fim de pega, mostrando que este método é mais sensível na percepção das primeiras reações de hidratação do cimento e considera o fim de pega quando a pasta de cimento se apresenta em estado rígido. Para a metodologia proposta foi solicitado registro de patente, sobre os números 699 e 700, em 2007.

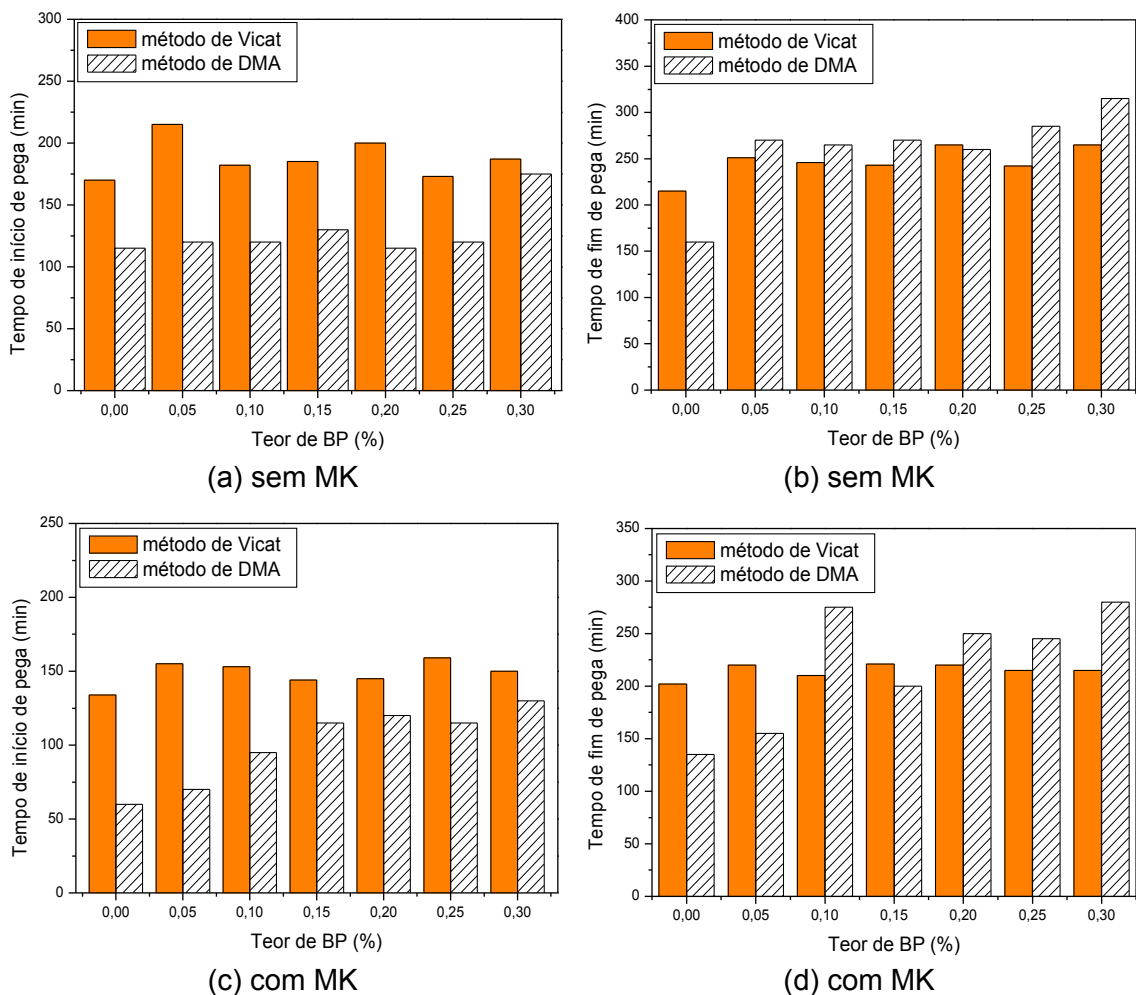


FIGURA 24: TEMPO DE PEGA PELO MÉTODO DE VICAT E DE DMA.

4.3. ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA

Neste item serão apresentados os resultados dos ensaios realizados nas pastas de cimento depois de endurecidas: resistência à compressão axial simples, resistência à tração na flexão, absorção de água, índice de vazios e massa específica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

4.3.1 Resistência à compressão

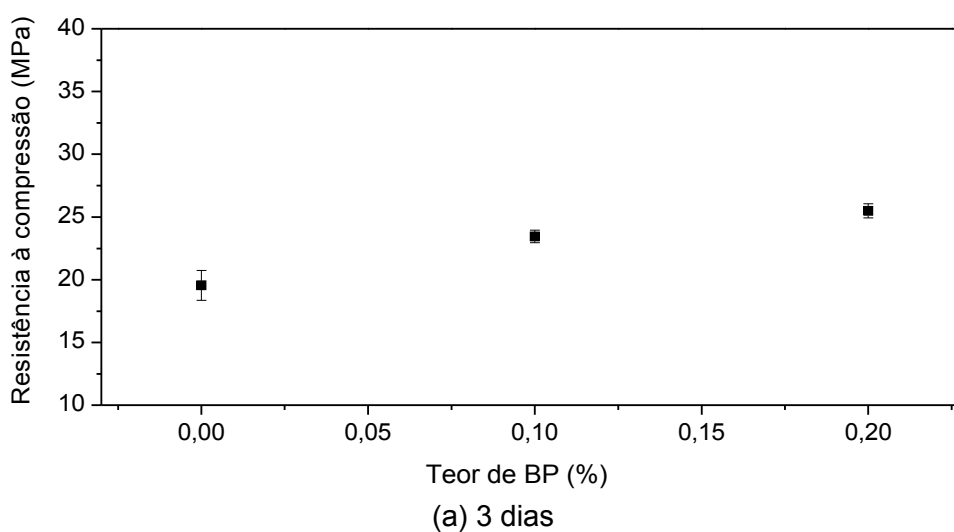
Todos os valores de resistência à compressão apresentados, para ambas as etapas de dosagem, consistem do valor médio da ruptura de dois CPs.

Os resultados de resistência à compressão axial para a primeira fase de dosagem estão apresentados na Tabela 20.

Uma melhor visualização dos resultados da Tabela 20 pode ser obtida observando os gráficos da Figura 25.

TABELA 20: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES - 1ª ETAPA.

Pasta	Resistência à compressão (MPa)			Desvio padrão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias
1 BP00	19,55	23,45	32,40	1,20	2,33	1,84
1 BP10	23,45	30,45	36,10	0,49	3,61	3,39
1 BP20	25,50	32,65	41,25	0,57	1,77	1,20



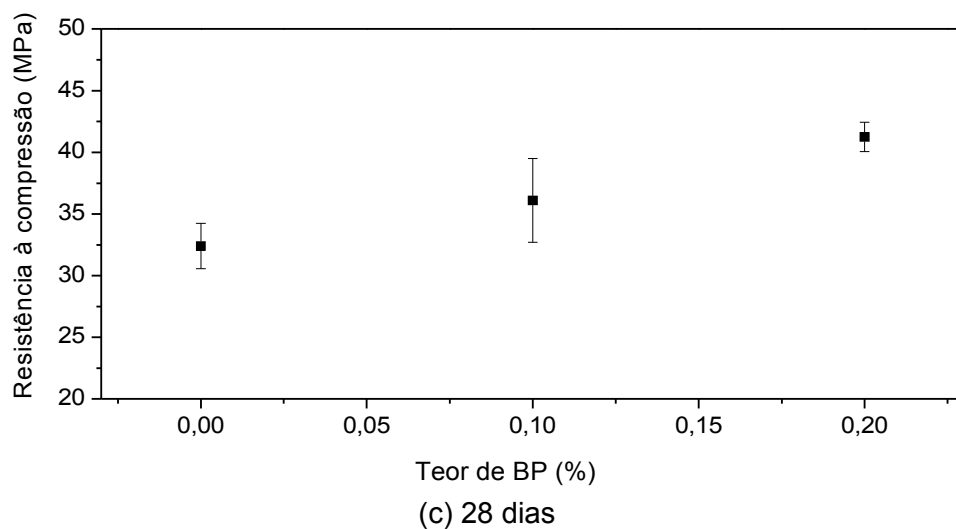
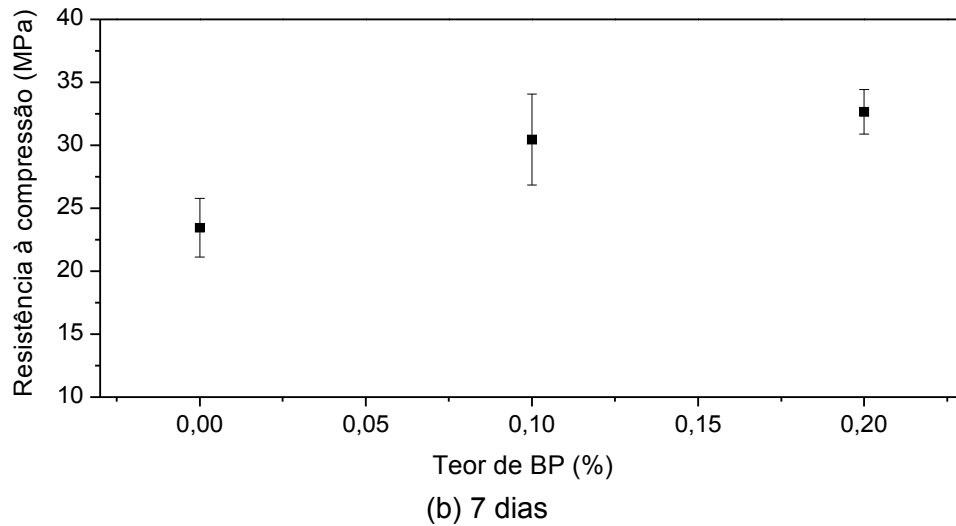


FIGURA 25: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DO TEOR DE BP - 1ª ETAPA.

Observa-se que a adição de biopolímero aumentou a resistência mecânica à compressão axial em todas as idades ensaiadas. Comparando-se as pastas de cimento sem adição às aquelas com 0,20% de adição de biopolímero, o aumento observado de resistência foi de 30% aos 3 dias, 39% aos 7 dias e 27% aos 28 dias.

O gráfico da Figura 26 mostra a tendência do comportamento da resistência à compressão das diferentes pastas de cimento em função da idade das mesmas.

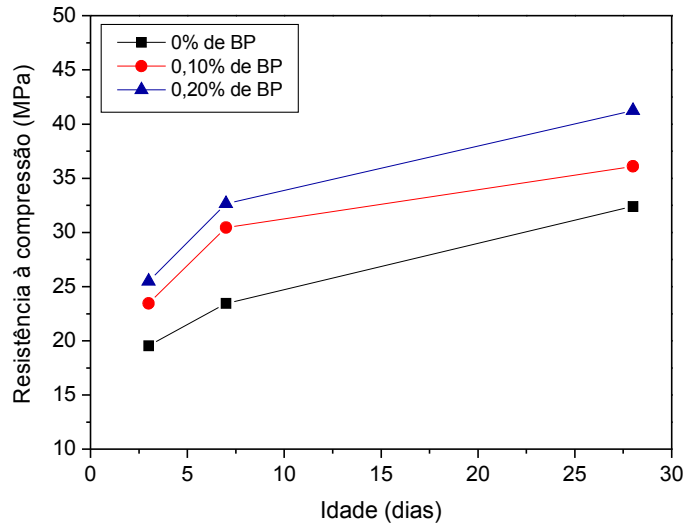


FIGURA 26: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DA IDADE DE CURA - 1ª ETAPA.

Pode-se perceber que o maior ganho de resistência à compressão nas primeiras idades, entre 3 e 7 dias, ocorreu nas pastas com adição de biopolímero.

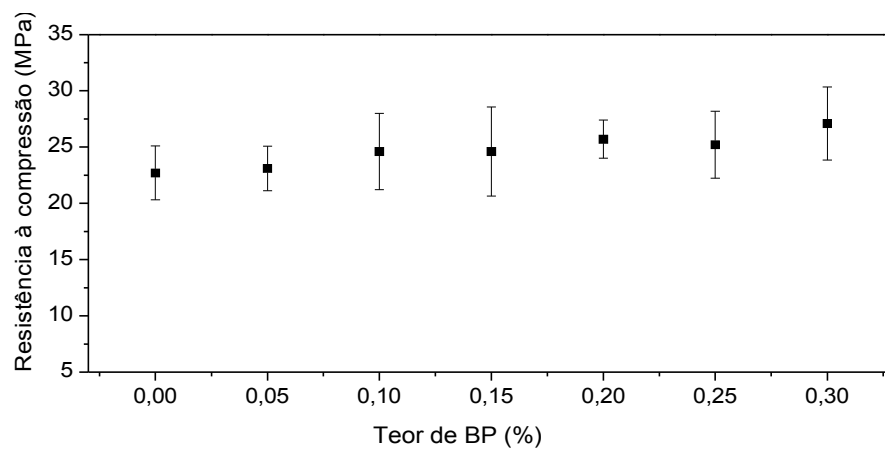
Os valores de resistência à compressão para as pastas confeccionadas na segunda etapa do estudo estão relacionados na Tabela 21.

TABELA 21: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES - 2ª ETAPA.

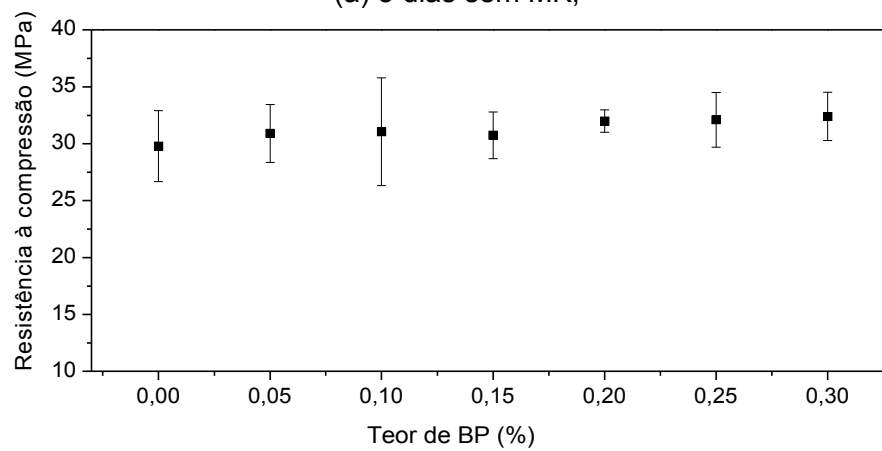
Pasta	Resistência à compressão (MPa)			Desvio padrão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias	3 dias	7 dias	28 dias
2 BP00	22,70	29,80	31,60	2,40	3,11	0,85
2 BP05	23,10	30,90	32,10	1,98	2,55	4,24
2 BP10	24,60	31,05	32,55	3,39	4,74	0,78
2 BP15	24,60	30,75	32,00	3,96	2,05	5,09
2 BP20	25,70	32,00	34,60	1,70	0,99	7,78
2 BP25	25,20	32,10	36,50	2,97	2,40	4,10
2 BP30	27,10	32,40	37,60	3,25	2,12	-
2 BP00 MK	22,20	30,20	32,55	1,41	1,41	0,49
2 BP05 MK	23,40	30,80	32,40	4,67	4,53	1,27
2 BP10 MK	26,60	31,85	35,65	6,22	4,17	1,34

2 BP15 MK	28,05	32,60	36,30	0,78	3,39	2,55
2 BP20 MK	27,60	33,30	38,85	0,99	5,66	2,05
2 BP25 MK	27,55	33,80	39,30	1,35	4,38	4,67
2 BP30 MK	27,40	35,00	39,50	2,69	4,38	5,09

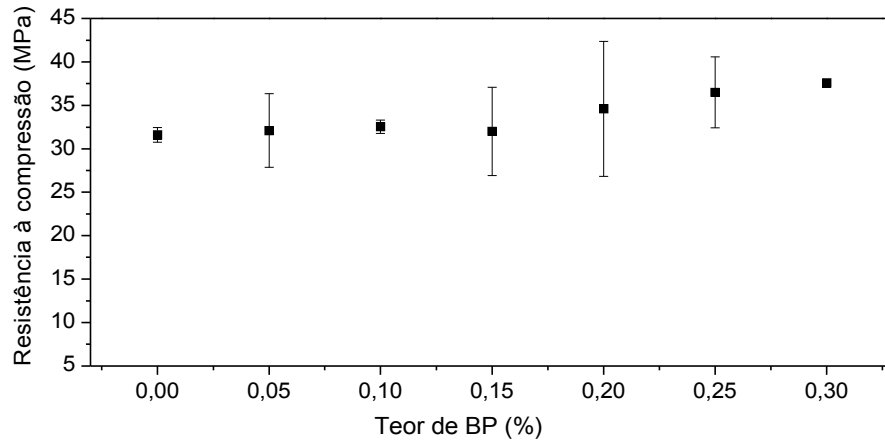
Nos gráficos da Figura 27 e Figura 28 podem ser observadas as variações dos valores da resistência à compressão para pastas com diferentes teores de biopolímero, sem e com metacaulim, aos 3, 7 e 28 dias de idade.



(a) 3 dias sem MK,

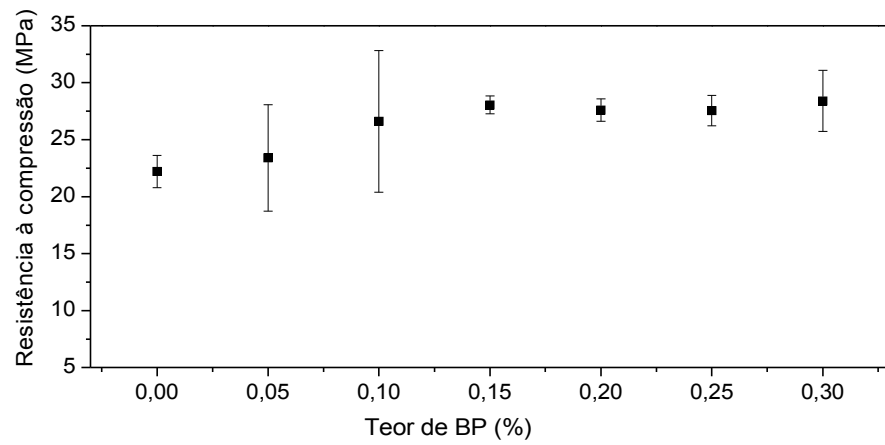


(b) 7 dias sem MK,

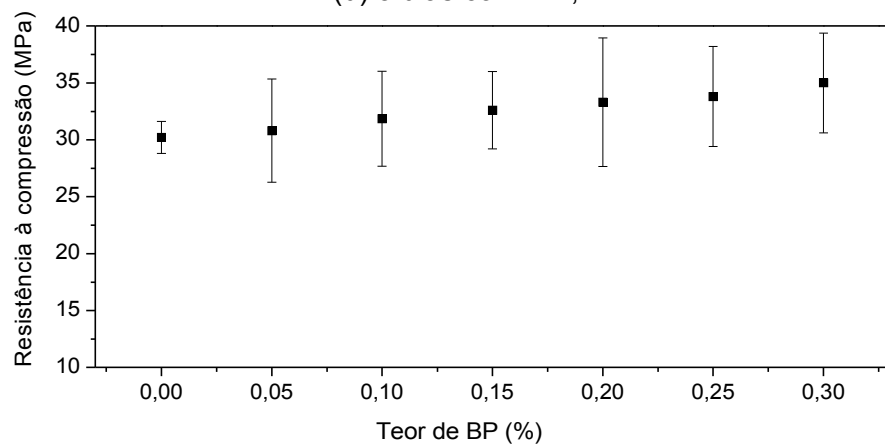


(c) 28 dias sem MK,

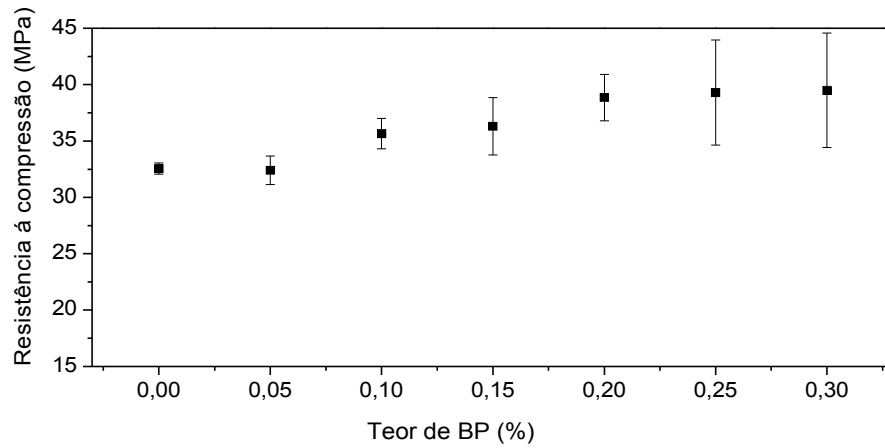
FIGURA 27: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DO TEOR DE BP - 2ª ETAPA, SEM MK.



(d) 3 dias com MK,



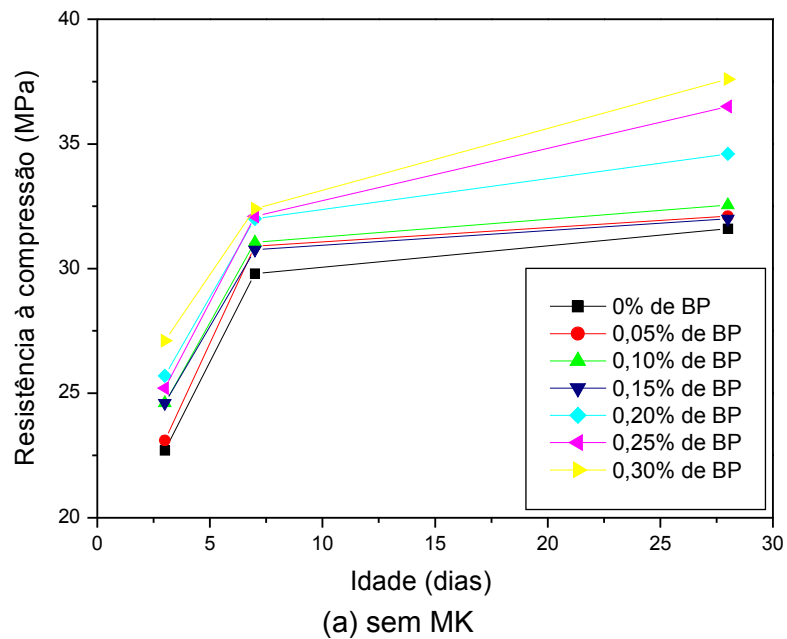
(e) 7 dias com MK,



(f) 28 dias com MK.

FIGURA 28: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DO TEOR DE BP - 2ª ETAPA, COM MK.

A tendência da variação da resistência à compressão em função da idade do CP, para a segunda etapa de dosagem, pode ser observada nos gráficos da Figura 29, para as pastas de cimento sem adição e com MK.



(a) sem MK

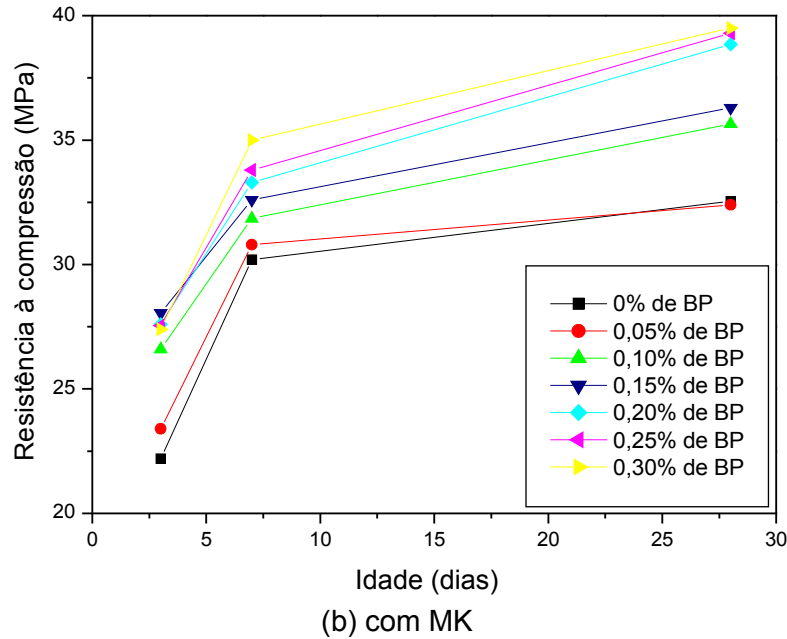


FIGURA 29: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES, FUNÇÃO DA IDADE - 2ª ETAPA.

Em todas as dosagens percebeu-se uma tendência não linear de aumento da resistência à compressão tanto maior quanto maior o aumento do teor de biopolímero adicionado, ou seja, em todas as dosagens, a pasta que apresentou maior resistência à compressão foi aquela com maior teor de biopolímero.

O método de mistura não teve influência significativa nos resultados desta propriedade, quanto aos valores da resistência. Porém, observou-se maior acréscimo de resistência em função do teor biopolímero nas pastas da primeira etapa de dosagem, chegando a valores de, aproximadamente, 40% aos 7 dias. Já, nas pastas confeccionadas com o método utilizado na etapa 2 de mistura, o acréscimo máximo foi de 23% e ocorreu naquelas com adição de metacaulim aos 3 dias de idade.

Segundo OLLITRAULT-FICHET *et al.* (1998)³⁷, um material redutor de filtrado, quando adicionado à pasta de cimento, obstrui parcialmente a rede fina de poros e preenche os poros grandes presentes na mesma. Este fato pode explicar o ganho de resistência à compressão que ocorreu com a adição deste tipo de material.

Notou-se, também, uma tendência de aumento nos valores da resistência à compressão das pastas com adição de metacaulim, fato que se deve, como já dito anteriormente, ao efeito microfíler e à pozolanicidade que esta adição possui.

Um aumento na resistência à compressão de materiais a base de cimento com adição de metacaulim já foi reportado na literatura⁴⁶⁻⁴⁷, na qual os autores concluíram que o maior aumento de resistência ocorria nas primeiras idades de hidratação.

No estudo de CARETTE e MALHOTRA (1993)^{VI}, *apud* CARMO (2006)⁴⁵, para a adição de 10% material pozolânico em substituição ao cimento Portland, concluíram que as adições pozolânicas aumentaram os valores de resistência à compressão de concretos, porém, após o vigésimo oitavo dia a diferença de resistência entre eles começou a diminuir e atingiu valores similares após 3,5 anos.

4.3.2 Resistência à tração na flexão

Os resultados do ensaio de resistência à tração na flexão para a primeira etapa de dosagem estão na Tabela 22 e apresentados graficamente na Figura 30.

TABELA 22: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 1ª ETAPA.

Pasta	Resistência à tração na flexão	Desvio padrão (MPa)
	(MPa)	
1 BP00	5,98	0,86
1 BP10	6,85	1,75
1 BP20	7,76	0,85

^{VI} CARETTE, G. G.; MALHOTRA, V. M. **Long term strength development of silica fume concrete**. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLY ASH, SILICA FUME, SLAG AND NATURAL POZOLANS IN CONCRETE, 4, 1992, Istambul, Turkey. Proceedings.... Detroit: American concrete institute, 1993. v. 2, p. 1017-1044 (ACI Special publication, 132).

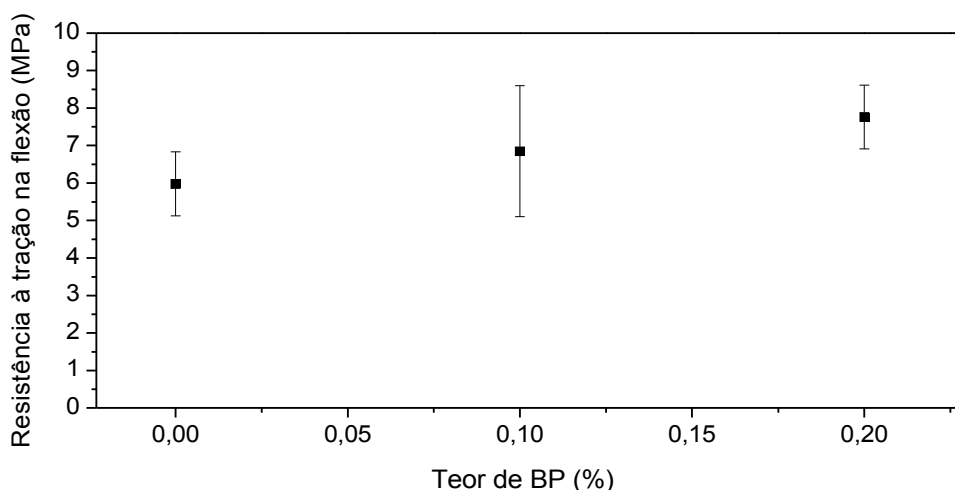


FIGURA 30: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 1ª ETAPA.

Os resultados do ensaio de resistência à tração na flexão para a segunda etapa de dosagem, com e sem adição de metacaulim, estão apresentados na Tabela 23.

TABELA 23: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 2ª ETAPA.

Pasta	Resistência (MPa)	Desvio padrão (MPa)
2 BP00	3,50	0,69
2 BP05	3,82	0,08
2 BP10	3,99	0,08
2 BP15	4,15	1,15
2 BP20	4,61	0,38
2 BP25	5,03	1,17
2 BP30	7,58	1,44
2 BP00 MK	2,11	0,19
2 BP05 MK	2,62	0,01
2 BP10 MK	3,59	0,04
2 BP15 MK	4,03	1,22
2 BP20 MK	4,45	1,67
2 BP25 MK	4,85	0,90
2 BP30 MK	7,17	1,28

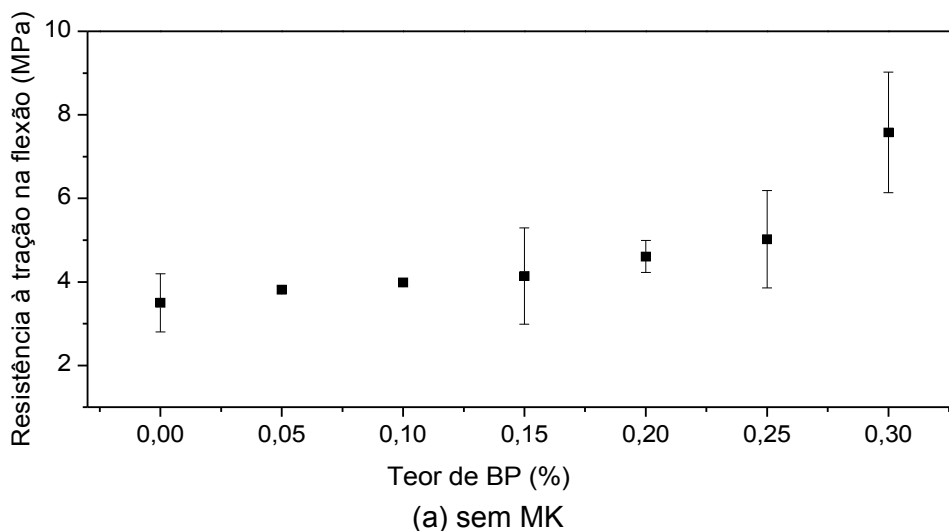
A tendência geral da resistência à tração na flexão em função do teor de biopolímero adicionado, para a segunda etapa de dosagem, pode ser observada no gráfico da Figura 31.

O comportamento observado foi não linear, porém, percebeu-se que a adição de biopolímero provocou um aumento da resistência à tração na flexão, tanto maior quanto maior o teor de adição para ambas as etapas de dosagem.

O método utilizado na etapa 2 de mistura proporcionou, também, uma melhor qualidade de fluxo às pastas de cimento, ou seja, as partículas possuíram uma maior capacidade de deslizamento umas sobre as outras.

A adição de metacaulim não se mostrou tão favorável nesta propriedade quanto nas outras. Segundo LACERDA e HELENE (2005)⁷⁹, a estrutura lamelar estratificada do metacaulim provoca um efeito de deslizamento, onde as minúsculas placas deslizam umas sobre as outras. Isso porque tanto no metacaulim como em outros materiais com estruturas lamelares, as camadas estão fracamente ligadas entre si. Assim, as tensões de cisalhamento adequadamente alinhadas provocam o escorregamento entre as camadas.

A adsorção de água na superfície das camadas dos cristais acentua o escorregamento, pois funciona como “lubrificante” no sentido de facilitar o deslizamento de uma placa sobre a outra⁷⁹.



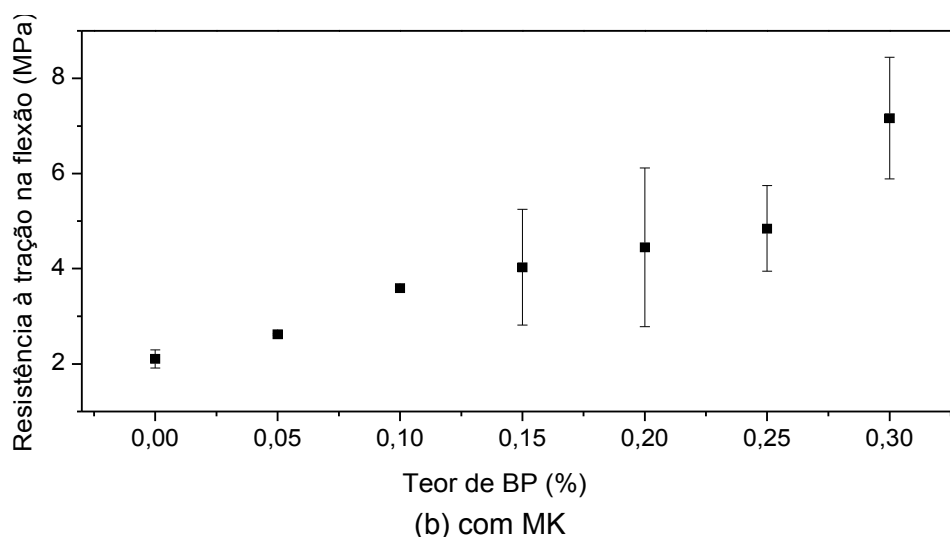


FIGURA 31: RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO - 2ª ETAPA.

4.3.3 Absorção de água, índice de vazios e massa específica

Os resultados do ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica da primeira etapa de dosagem podem ser observados na Tabela 24.

TABELA 24: ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA - 1ª ETAPA.

Pasta	Absorção (%)		Massa específica (kg/dm ³)				Índice de vazios (%)	
	Após imersão	Após imersão e fervura	Real	Seca	Após saturação	Após saturação e fervura	Após saturação	Após saturação e fervura
1 BP00	23,97	23,41	2,67	1,65	2,04	2,03	39,00	38,07
1 BP10	23,10	22,20	2,63	1,66	2,04	2,03	37,73	35,77
1 BP20	22,42	21,80	2,62	1,67	2,04	2,04	36,98	35,00

Nos gráficos da Figura 32 e da Figura 33 podem ser observadas as variações percentuais do índice de vazios e da absorção d'água na pasta de cimento, pelos métodos após saturação e depois da saturação e fervura, em função do teor de biopolímero adicionado. Verificou-se por ambos os métodos que a variação máxima percentual ficou em torno de 2,5%. Tais valores estão demonstrando a efetividade tanto da metodologia de preparo do material

utilizado quanto do emprego do biopolímero na homogeneidade microestrutural das pastas.

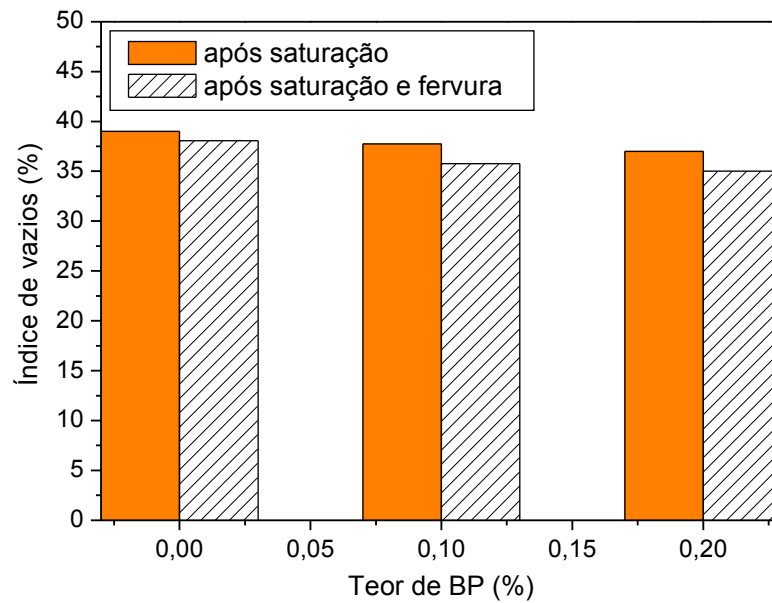


FIGURA 32: ÍNDICE DE VAZIOS - 1ª ETAPA.

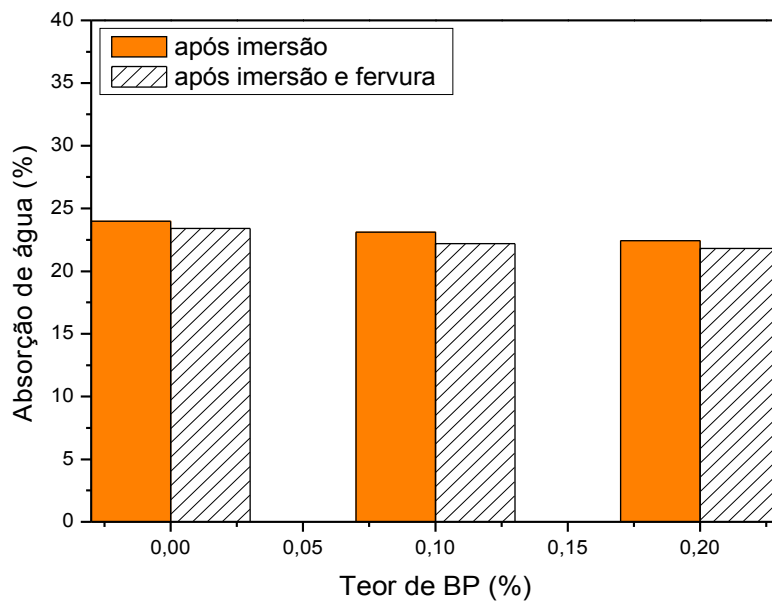
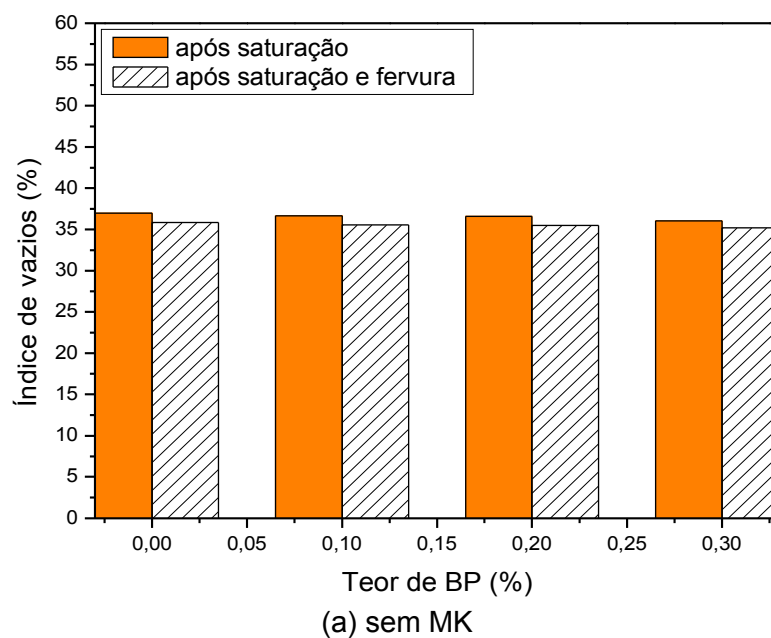


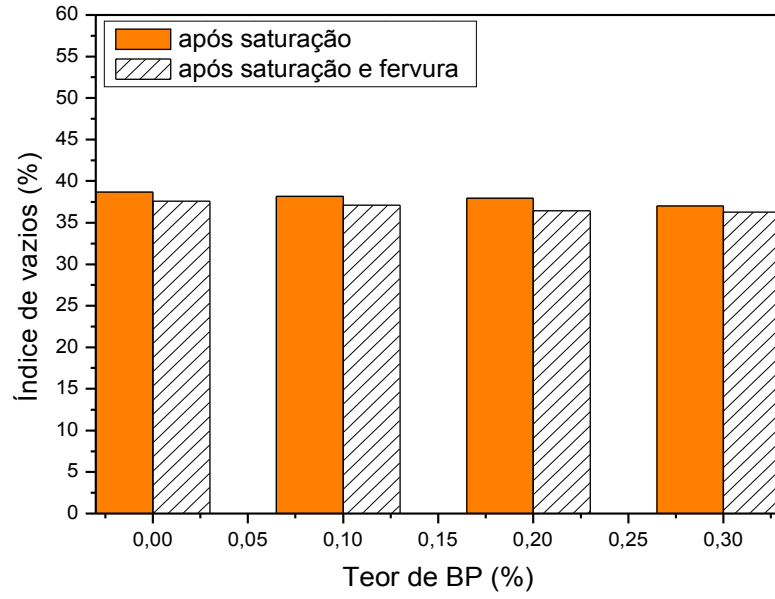
FIGURA 33: ABSORÇÃO DE ÁGUA - 1ª ETAPA.

Os resultados do ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica para a segunda etapa de dosagem estão apresentados na Tabela 25, na Figura 34 e Figura 35.

TABELA 25: ABSORÇÃO DE ÁGUA, ÍNDICE DE VAZIOS E MASSA ESPECÍFICA - 2ª ETAPA.

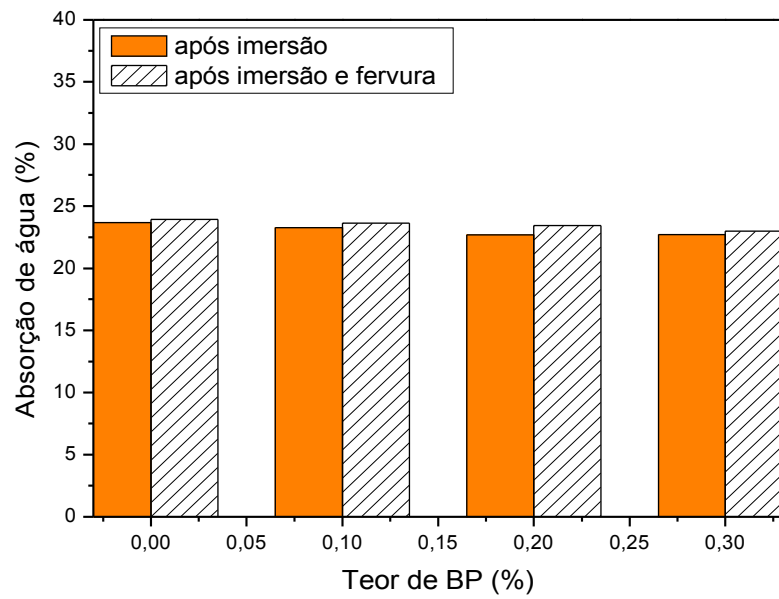
Pasta	Absorção (%)		Massa específica (kg/L)			Índice de vazios		
	Após imersão	Após imersão/ fervura	Real	Seca	Após saturação	Após saturação /fervura	Após satura- ção	Após satura- ção /fervura
2 BP00	23,69	23,94	2,46	1,57	1,93	1,93	36,97	35,85
2 BP10	23,27	23,64	2,48	1,56	1,93	1,93	36,67	35,57
2 BP20	22,69	23,45	2,49	1,57	1,94	1,94	36,59	35,49
2 BP30	22,71	22,98	2,48	1,58	1,94	1,94	36,04	35,20
2 BP00 MK	25,67	25,87	2,51	1,52	1,90	1,91	38,70	37,57
2 BP10 MK	25,53	25,84	2,48	1,52	1,90	1,91	38,16	37,12
2 BP20 MK	24,86	25,47	2,44	1,50	1,87	1,88	37,96	36,44
2 BP30 MK	24,02	24,43	2,45	1,53	1,90	1,91	37,01	36,27





(b) com MK

FIGURA 34: ÍNDICE DE VAZIOS - 2ª ETAPA.



(a) sem MK

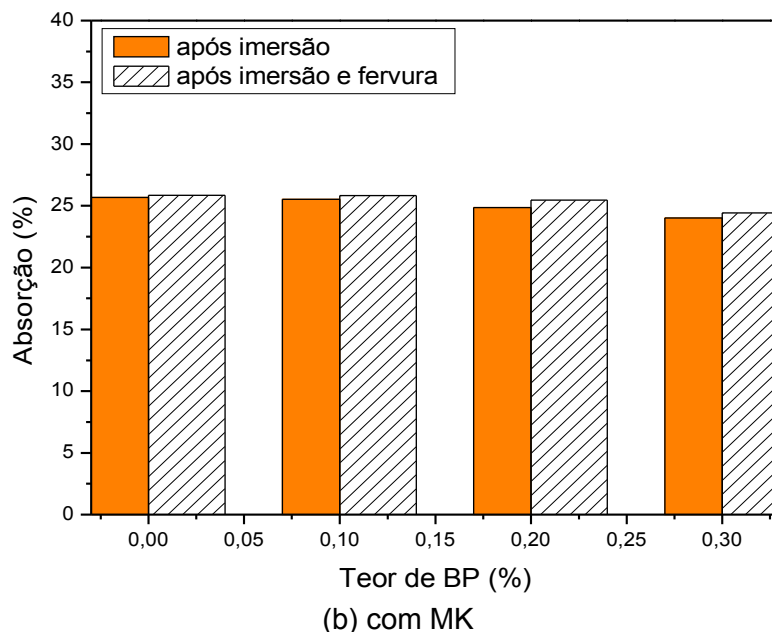


FIGURA 35: ABSORÇÃO DE ÁGUA - 2ª ETAPA.

Apesar da variação da porcentagem de índice de vazios e de absorção de água nas pastas de cimento ser muito pequena, mais uma vez, o método utilizado na etapa 2 de mistura mostrou-se muito mais eficiente, pois reduziu o teor de índice de vazios a absorção de água presente na pasta de cimento.

Observou-se, também, que a variação da porcentagem do índice de vazios foi maior para a primeira etapa de dosagem, aproximadamente, 5% para a medida após saturação entre as pastas sem adição de biopolímero e com 0,20% desta adição. Já, esta variação, entre as pastas sem adição de biopolímero e com 0,30% de adição, sem metacaulim, foi 50% menor.

Analisando esta propriedade percebe-se, novamente, que a adição de biopolímero às pastas de cimento reduziu a quantidade de poros. Este fato pode explicar o ganho de resistência mecânica observado nas propriedades de resistência à compressão axial simples e de resistência à tração na flexão.

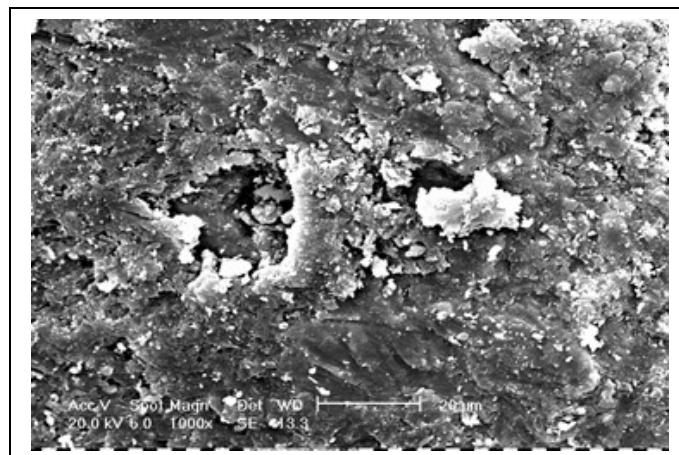
Apesar do efeito “fíler”, que levaria a uma maior massa específica devido à maior compactidade e ao aumento da coesão da pasta de cimento, pode-se observar que as massas específicas das pastas com adição de metacaulim foram inferiores àquelas sem esta adição. Isso se justifica pelo fato

de que a adição mineral possui massa específica entre 2500 e 2650 kg/m³, muito menor que a massa específica do cimento, que é de 3140 kg/m³.

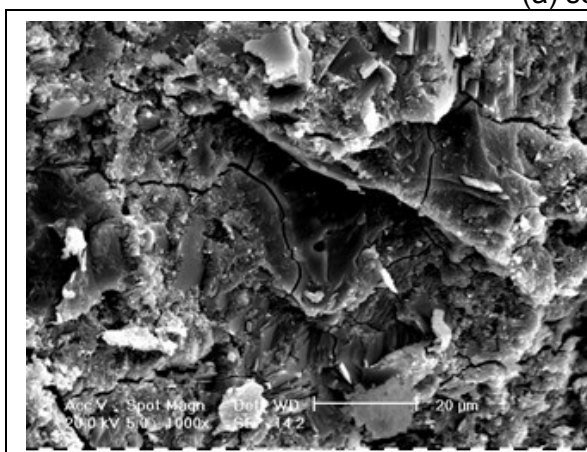
Além disso, devido à forma lamelar de suas partículas, o metacaulim absorve maior quantidade de água originando maior número de vazios na pasta.

4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

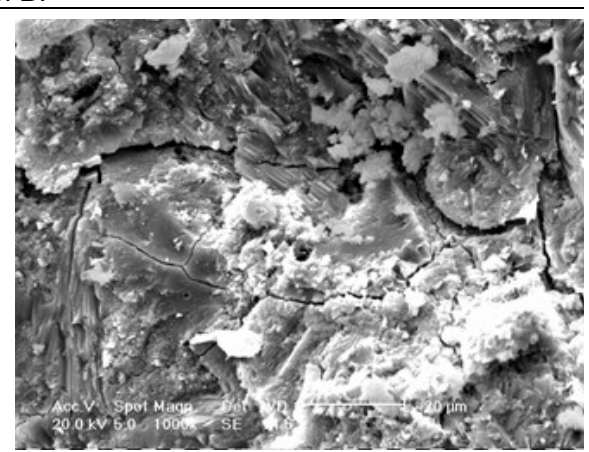
Na Figura 36, pode-se observar três imagens do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), todas com ampliação de 1000 vezes. As imagens correspondem a três pastas confeccionadas na primeira etapa de dosagem, com adição de 0,50% de superplastificante Sikament 163 em peso de cimento, porém (a) não possui adição de biopolímero, (b) apresenta 0,10% e (c) contém 0,20% desta adição, em peso de cimento.



(a) sem BP



(b) com 0,10% de BP



(c) com 0,20% de BP

FIGURA 36: MICROGRAFIAS DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA DE CPS, OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

As trincas observadas nas imagens (b) e (c) da Figura 36 podem ser resultantes dos ensaios prévios de resistência à ruptura por compressão dos CPs. Na imagem (a) da Figura 36 observa-se a presença de poros no material sem adição de biopolímero.

4.3.5 Difração de raios X

Nenhuma fase química adicional foi observada nos materiais analisados, sem e com adição de biopolímero, entre 2θ de 0 a 60° , conforme pode ser observado na Figura 37. A diferença em intensidade de alguns dos picos observados no difratograma podem ser conseqüentes do método não ser aplicado a uma única amostra e a um único local de análise. Porém, observa-se que todos os picos encontram-se presentes em ambas as amostras. Também, cabe destacar que as fases químicas resultantes não foram identificadas por se referir a um mesmo cimento-referência.

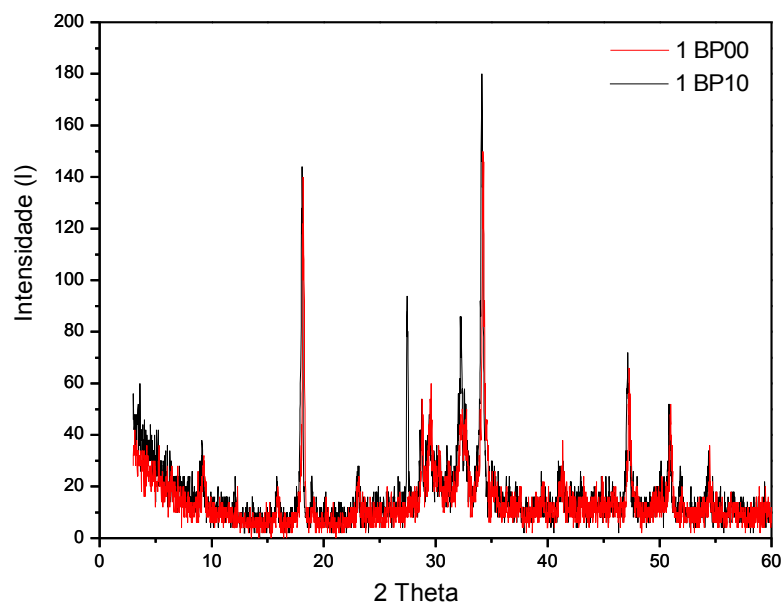


FIGURA 37: DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS PASTAS 1BP00 E 1BP10.

5. CONCLUSÕES

Na presente pesquisa foram avaliados os desempenhos de pastas de cimento com adição de biopolímero e metacaulim para serem aplicadas no processo de cimentação de poços petrolíferos.

Dois métodos de mistura foram utilizados e mostraram que esta etapa possui grande influência sobre todas as propriedades das pastas de cimento, tanto no estado fresco quanto depois de endurecida, pois resultaram em variações significativas.

Observando os resultados obtidos, o método utilizado na etapa 2 de mistura, que fornece maior taxa de cisalhamento à pasta de cimento durante o processo de agitação, mostrou ser mais adequado quando comparado ao método utilizado na etapa 1. Assim, melhorou a qualidade de fluxo das pastas e evitou a tendência à sedimentação observada nas mesmas durante a primeira etapa de dosagem. Isto pôde ser comprovado pela análise da propriedade de teor de água livre, que mostrou redução até atingir teores aceitáveis pelo API, e pelo ganho de resistência à compressão axial simples.

Apesar do biopolímero ser adicionado em quantidades muito pequenas em relação ao volume total da pasta, sua atuação como redutor de filtrado, controlando a quantidade de água perdida, possui grande influência em todas as propriedades avaliadas.

Com o ensaio de difração de raios X observou-se que o biopolímero não reage com nenhum composto da pasta de cimento (no máximo 0,30% de adição em peso de cimento), comprovando que seu modo de atuação é puramente físico.

O retardamento que ocorre na hidratação do cimento pôde ser comprovado pelo maior tempo de pega apresentado no ensaio pelo método de Vicat e por diversos parâmetros avaliados pelo método de DMA. Devido ao

tempo requerido pelo processo de cimentação de um poço de petróleo, este atraso pode ser considerado providencial.

Além do retardamento do tempo de pega, a adição de biopolímero gerou menor liberação de calor durante a hidratação do cimento, comprovado pela curva de temperatura gerada pelo ensaio de DMA ao longo das 10 horas de análise.

A adição do biopolímero aumentou a resistência mecânica, tanto à compressão quanto à tração na flexão, e proporcionou uma redução no índice de poros presentes, observada no ensaio de absorção de água e de microscopia, para todas as pastas de cimento estudadas.

A adição de metacaulim às pastas favoreceu um aumento na resistência à compressão axial simples, observado em todas as idades de hidratação, porém, não se mostrou eficaz no aumento da resistência à tração na flexão.

O aumento da resistência à compressão foi um fator importante a ser considerado do ponto de vista econômico e de operação dos poços petrolíferos, pois quanto antes for atingida a resistência necessária para sua liberação, mais rápido poderá se proceder a continuidade do processo de exploração de petróleo.

De uma maneira geral, a adição do biopolímero melhorou as propriedades estudadas para um aditivo redutor de filtrado, porém, sua aplicação definitiva na cimentação de um poço de petróleo está relacionada a outras características que devem ser consideradas.

Uma nova metodologia de análise foi proposta e desenvolvida para o acompanhamento do enrijecimento de pastas de cimento de forma “on-line” e contínua, utilizando o método de análise dinâmico-mecânico, sendo comparado ao de Vicat. A vantagem deste novo método ficou centrada no acompanhamento dos fenômenos envolvidos na hidratação dos componentes da mistura cimentícia ao longo do tempo, sendo que, entre as duas

metodologias trabalhadas observou-se uma tendência a valores diferenciados, sendo tal diferença atribuída a:

- o método de Vicat é mais susceptível a alterações climáticas, visto que o ensaio é realizado em condições ambientes; enquanto pelo método de DMA, o porta-amostras fica confinado pelo equipamento mantendo as condições ambientais internas constantes;
- o método de Vicat é dependente das condições impostas pelo operador e pela sua sensibilidade de análise, além de não ser acompanhado continuamente em função do tempo, já pelo método de DMA deve ser realizada uma interpretação dos gráficos gerados pelo equipamento, além de ser necessário fornecer os dados de entrada para a realização do ensaio; assim, tem-se que
- o método de DMA oferece a vantagem de fornecer um acompanhamento contínuo e constante da amostra durante todo o período de ensaio, revelando etapas intermediárias do processo de enrijecimento somente visíveis de forma “on-line”.

6. SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DOS ESTUDOS

Para dar continuidade ao estudo, sugere-se a investigação de outras propriedades das pastas de cimento, métodos e tipos de materiais que poderiam influenciar o processo de cimentação de um poço de petróleo, mas não foram levados em conta neste estudo.

6.1.1 Estudo do método de DMA

Aprofundar o conhecimento em relação à utilização do ensaio de DMA para determinação do tempo de pega de pastas de cimento.

Quantificar valores no que diz respeito ao tamanho dos picos das curvas fornecidas pelo ensaio de DMA e ao que cada pico representa quimicamente no endurecimento da pasta de cimento.

6.1.2 Estudo com outros biopolímeros

Para melhorar suas propriedades, amidos podem ser modificados por métodos químicos, no sentido de se substituir parte das hidroxilas das cadeias de amilose e amilopectina por grupos éter ou éster, produzindo amidos modificados⁵.

Sugere-se a caracterização de pastas de cimento Portland com incorporação de biopolímeros modificados, caracterizando-as no estado fresco e endurecido, e fazendo uma comparação com as pastas de cimento sem adição e com adição de biopolímeros sem modificação.

6.1.3 Estudo da influência das características do poço

O comportamento da pasta de cimento deve ser avaliado de acordo com as características do poço que se pretende cimentar. Para isso, diversas variáveis devem ser levadas em consideração, como: profundidade, temperatura e pressão do fundo do poço, geometria da escavação, condições do terreno de perfuração, dentre outros.

6.1.4 Estudo da degradação dos biopolímeros

A degradação é descrita como um processo irreversível que leva a uma alteração significativa na estrutura do material, sendo caracterizada tipicamente por alterações em suas propriedades (integridade, peso molecular, estrutura e força mecânica)³².

A degradação de um polímero depende de sua natureza e das condições ambientais, as quais podem variar desde a exposição a fatores abióticos (sol, calor, umidade) até a assimilação por um microorganismo vivo (bactérias e fungos). É comum que dois ou mais fatores ativos atuem simultaneamente³².

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ COSTA, J. C. do C. **Cimentação de poços de petróleo**. Monografia - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense. Macaé/RJ, 2004. 34p.

² GOMES, C. E. M. **Propriedades da pasta de cimento Portland com adição de copolímero Va/VeoVa e fibras de poliamida: estudo da interface fibra matriz**. Tese de doutorado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2005. 200p.

³ MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994.

⁴ PINTO, E. N. M. G.; MARINHO, E. P.; PAIVA, M. D. M.; MELO, D. M.; MARTINELLI, A. E.; MELO, M. A. F.; ARAÚJO, R. G. S. **Polycarboxilate effect on the composite slurries rheological properties for oil well cementing**. In: V encontro da SBPMat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais), Florianópolis/SC, 2006.

⁵ PRADELLA, J. G. da C. **Biopolímeros e intermediários químicos**. Relatório técnico do Centro de tecnologia de processos e produtos - Laboratório de tecnologia industrial LBI/CTPP. São Paulo/SP, 2006.

⁶ AMBIENTE BRASIL. Disponível em:

[http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?](http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/petroleo/index.html&conteudo=./energia/petroleo/petroleo.html)

[base=./energia/petroleo/index.html&conteudo=./energia/petroleo/petroleo.html](http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/petroleo/index.html&conteudo=./energia/petroleo/petroleo.html). Acesso em mar/2007.

⁷ RUSSO, E. E. R.; RAPOSO, A. B.; TERRENCE, F.; GATTASS, M. **A realidade virtual na indústria de exploração e produção de petróleo**. In: C. Kirner and R. Tori (eds.), Realidade Virtual: Conceitos e tendências - Livro do Pré-Simpósio SVR 2004, Cap. 21, p. 283-288. Editora Mania de Livro, São Paulo/SP, 2004.

⁸ TESES UNICAMP. Disponível em:

<http://www.cepetro.unicamp.br/teses/doutorado/2001.html#Jose%20Ricardo%20Pelaquim%20Mendes> Acesso em fev/2007.

⁹ PALESTRAS UFSC. Disponível em:

http://www.petroleo.ufsc.br/palestras/2004_08_05.pdf. Acesso em fev/2007.

¹⁰ CAMPOS, G.; SIMÃO, C. A.; TEIXEIRA, K. de C. CONCEIÇÃO, A. C. F. **Curso básico sobre cimentação primária**. Petrobrás. Novembro de 2002.

¹¹ PETROBRAS. Disponível em:

<http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>. Acesso em mar/2007.

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

¹³ BACKE, K. R.; LILE, O. B.; LYOMOV, S. K.; ELVEBAKK, H.; SKALLE, P. Characterizing Curing-Cement Slurries by Permeability, Tensile Strength, and Shrinkage. **SPE Drill. & Completion**, v. 14 n° 3, 1999.

¹⁴ AMARAL, M. S. O. A.; WIEBECK, H.; TOFFOLI, S. M.; VALEZUELA-DÍAZ, F.R. **Influência de argilas nas propriedades de pastas de cimento Portland. Parte 1. Sistemas contendo bentonita sódica, água e água do mar.** In: 44º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. São Pedro/SP, 2000.

¹⁵ MIRANDA, C. R. de; ALMEIDA, A. R. de; CAMPOS, G. **Utilização de escória de alto forno em cimentação de poços de petróleo.** In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO. São Paulo/SP, 1999.

¹⁶ PLANK, J. **Applications of biopolymers in construction engineering.** In: Steinbüchel A (ed) Biopolymers, vol. 10. Wiley-VCH, Weinheim, pp 29-95, 2003.

¹⁷ AMERICAN STANDARD of TECHNOLOGY the MATERIALS. **ASTM C 150:** Standard Specification for Portland Cement. 2005.

¹⁸ TARTUCE, R.; GIOVANNETTI. **Princípios básicos sobre concreto de cimento Portland.** São Paulo: Pini: Ibracon, 1990.

¹⁹ SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLO, F. R. **Concreto e seus materiais - propriedades e ensaios.** São Paulo: Pini, 1986.

²⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9831:** Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.

²¹ CIMENTO PORTLAND. Disponível em:

http://www.abcp.org.br/duvidas_frequentes.shtml#resp7. Acesso em dez/2006.

²² POÇOS DE PETRÓLEO. Disponível em:

<http://www.dsr.gov.in/reports/techreps/tsr156.pdf> Acesso em set/2006.

²³ API (American Petroleum Institute). **Recommended practice for testing well cements**. 22ª edição, 1997.

²⁴ NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2ª edição. Tradução de Salvador Giamusso. São Paulo: Pini, 1997.

²⁵ SEGRE, N.C. **Reutilização de borracha de pneus usados como adição em pasta de cimento**. Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas/SP, 1999. 92p.

²⁶ LEONARDO, C. R. de T. **Estudo de concreto de alto desempenho, visando aplicação em reparos estruturais**. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PR, 2002. 152p.

²⁷ PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland**. Rio de Janeiro: Globo, 1993.

²⁸ JOUKOSKI, A. **Estudo do desempenho de concretos para artefatos de redes de distribuição de energia elétrica destinadas a ambientes litorâneos**. Tese de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, 2003. 242p.

²⁹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768**: Aditivos para concreto de cimento Portland. Rio de Janeiro, 1992.

³⁰ PORTAL DO CONCRETO. Disponível em:
<http://www.portaldoconcreto.com.br/index.php?pagina=adicao>. Acesso em: jan/2007.

³¹ AMERICAN STANDARD of TECHNOLOGY the MATERIALS. **ASTM C 494**: Specification for Chemical Admixtures for Concrete. 1992.

³² INNOCENTI, L. H.; MARIANI, P. D. S. C. **Guia sobre a visão geral sobre os polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis, PADs**. Campinas/SP, 2005.

³³ MURAYAMA, Takayuki. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material**. New York, v. 1, 1978.

- ³⁴ CORRADINI, E.; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S. de; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, v. 15, nº 4, p. 268-273, 2005.
- ³⁵ SILVA, D. A.; JOHN, V. M.; RIBEIRO, J. L. D.; ROMAN, H. R. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1177-1184, 2001.
- ³⁶ VIEIRA, M. C.; KLEMM, D.; EINFELDT, L.; ALBRECHT, G. Dispersing agents for cement based on modified polysaccharides. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 883-890, 2005.
- ³⁷ OLLITRAULT-FICHET, R.; GAUTHIER, C.; CLAMEN, G.; BOCH, P. Microstructural aspects in a polymer-modified cement. **Cement and Concrete Research**, v. 28, p. 1687-1693, 1998.
- ³⁸ SCHULZE, J. Influence of water-cement ratio and cement content on the properties of polymer-modified mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 909-915, 1999.
- ³⁹ AMORIM, L. V.; PEREIRA, E.; GOMES, C. M.; VIANA, J. D.; FARIAS, K. V.; BARBOSA, M. I. R.; FRANÇA, K. B.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Aditivos poliméricos como fator de proteção e reabilitação de fluidos hidroargilosos. **Revista Águas Subterrâneas**, nº 18, p. 9-17, 2004.
- ⁴⁰ WILLIAMS, D. A.; SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M. The influence of mixing on the rheology of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1491-1496, 1999.
- ⁴¹ VLACHO, V.; PIAU, J. M. A new tool for the rheometric study of oil well cement slurries and other setting suspensions. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1551-1557, 2000.
- ⁴² MALHOTRA, V. M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and cementitious materials**. Advances in Concrete Technology, v. 1, Gordon and Breach Publishers, 1996.
- ⁴³ ASTM. **ASTM C 618**: Standard Test Method for Fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use as a mineral admixture in Portland cement concrete. Philadelphia, 1991.

- ⁴⁴ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - Especificação. Rio de Janeiro, 1992.
- ⁴⁵ CARMO, J. B. M. do. **Análise comparativa do desempenho de concretos compostos com sílica ativa e metacaulim face à resistência mecânica e à viabilidade econômica**. Curitiba/PR, dissertação de mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia da UFPR, 2006. 136p.
- ⁴⁶ BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. **O emprego de metacaulim como adição ativa em concretos de alto desempenho**. In: ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO, 7., 1998, Florianópolis/SC. Anais... Florianópolis: EMAC, 1998. v. 1, p. 141-148.
- ⁴⁷ LIDUÁRIO, A. S.; FARIAS, L. A.; ANDRADE, M. A. de S.; BITTENCOURT, R. M. **Estudo da influência de adições pozolânicas e minerais no concreto**. FURNAS Centrais Elétricas S. A.. Projeto plurianual 2000/2001.
- ⁴⁸ METACAULIM. Disponível em:
<http://www.metacaulim.com.br/tecnica/efeito.htm> Acesso em dez/2006.
- ⁴⁹ Sahmaran, Mustafa; Christiano, H. A.; Yaman, I., Ö. The effect of chemical admixtures and mineral additives on the properties of self-compacting mortars. **Cement & concrete composites**, v. 28, p. 432-440, 2006.
- ⁵⁰ SILVA, W. A. da; TEIXEIRA, L. M. **Estudo do comportamento de blocos estruturais de concreto com adição de metacaulim e de sílica**. In: 42º CONGRESSO BRASILEIRO DE CONCRETO. Fortaleza/CE, 2000.
- ⁵¹ BARBOSA, F. R.; MOTA, J. M. F.; CARNEIRO, A. M. P. **A influência do teor de adição de metacaulim nas propriedades no estado endurecido: capilaridade e resistência mecânica de argamassas inorgânicas para recuperação de monumentos históricos**. In: XI ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA DO AMBIENTE CONSTRUÍDO. Florianópolis/SC, 2006.
- ⁵² PAPO, A.; PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, 2004

- ⁵³ SAKAI, E.; KASUGA, T.; SUGIYAMA, T.; ASAGA, K.; DAIMON, M. Influence of superplasticizers on the hydration of cement and the pore structure of hardened cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 2049-2053, 2006.
- ⁵⁴ PALOS, A.; D'SOUZA, A.; SNIVELY, C. T.; REIDY III, R. F. Modification of cement mortar with recycled ABS. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1003-1007, 2001.
- ⁵⁵ JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSÉ, I. K. Properties of cement - rice husk mixture. **Construction and Building Materials**, v. 17, p. 239-243, 2003.
- ⁵⁶ THERMO EVOLUTION. Disponível em:
<http://www.thermoevolution.com.br/portugues/faq.php?topic=81#faq35> Acesso em: fev/2007.
- ⁵⁷ CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, nº 2, p. 255-263, 2005.
- ⁵⁸ TRITON TECNOLOGIA. Disponível em:
<http://www.triton-technology.co.uk> Acesso em: out/2006.
- ⁵⁹ FABRICANTE DMA. Disponível em:
<http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products/detail/pid,20,t,2.html> Acesso em: jan/2007.
- ⁶⁰ SUN, Z.; VOIGT, T.; SHAH, S. P. Rheometric and ultrasonic investigations of viscoelastic properties of fresh Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 278-287, 2006.
- ⁶¹ WASILKOSKI, C. M. **Uma nova abordagem sobre a interpretação de dados experimentais da análise termo-mecânica**. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Universidade Federal do Paraná. Curitiba/PR, 2006. 68p.
- ⁶² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2004.
- ⁶³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 15**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2004.

- ⁶⁴ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 16**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de anidrido sulfúrico. Rio de Janeiro, 2004.
- ⁶⁵ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 17**: Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 2004.
- ⁶⁶ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5748**: Análise química de cimento Portland - Determinação de óxido de cálcio livre. Rio de Janeiro, 1993.
- ⁶⁷ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14656**: Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios-X - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.
- ⁶⁸ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 11-2**: Cimento Portland - Análise química - Método optativo para determinação de óxidos principais por complexometria. Rio de Janeiro, 2004.
- ⁶⁹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9825**: Extração e preparação de amostras para classificação de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferas. Rio de Janeiro, 1993.
- ⁷⁰ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1991.
- ⁷¹ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9826**: Preparação e homogeneização das pastas de cimento para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos. Rio de Janeiro, 1993.
- ⁷² ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2003.
- ⁷³ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 65**: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.
- ⁷⁴ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

⁷⁵ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12816**: Concreto endurecido - Determinação da capacidade de deformação de concreto submetido à tração na flexão. Rio de Janeiro, 1993.

⁷⁶ ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778**: Argamassas e concretos endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2005.

⁷⁷ INDIAN STANDARDS INSTITUTION. **IS 1344**: Specification for burnt clay pozzolan. New Delhi, 1968.

⁷⁸ N. A. P. **Food Chemical Codex**. Comitee on Specifications of the Food Chemical Codex. 5ª edição, 2003. p. 1039.

⁷⁹ LACERDA, C. S.; HELENE, P. R. L. **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos**. Boletim técnico da Escola Politécnica da USP, Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo/SP, 2005. 20p.