



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ESTRUTURAL E CONSTRUÇÃO CIVIL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL:
ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

MIGUEL ADRIANO GONÇALVES CIRINO

ESTUDO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÕES
DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL PARA USO NA CIMENTAÇÃO
DE POÇOS DE PETRÓLEO

FORTALEZA

2016

MIGUEL ADRIANO GONÇALVES CIRINO

ESTUDO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÕES
DE CINZAS DE CARVÃO MINERAL PARA USO NA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS DE PETRÓLEO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil: Estruturas e Construção Civil da Universidade Federal do Ceará, como parte integrante para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Habitação de Interesse Social

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Bezerra Cabral.

FORTALEZA

2016

Dedico este trabalho, em primeiro lugar, a Deus.
A minha esposa, Leilia Mara dos Santos Gonçalves.
A minha mãe, Antonia Gonçalves dos Santos.
A minha avó e minha tia, Geralda e Raimunda.
Ao meu padrasto, Cicero e meu irmão Cidiney.
Aos meus amigos e colegas do mestrado.

AGRADECIMENTOS

Neste momento, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram nesta caminhada, com palavras de incentivos, de críticas e questionamentos.

Agradeço a Deus por tudo que me proporcionou nesta jornada, revelando os caminhos que me levaram a tomar certas decisões que me levaram até aqui, pela saúde e força para atingir os objetivos dessa jornada.

A minha esposa, Leilia Mara; minha mãe, Antonia; minha avó, Geralda; minha tia, Raimunda; ao meu padrao, Cícero e ao meu irmão, Cidiney. Importantes em todos os momentos, incentivando e ajudando sempre que possível.

Ao meu orientador, Professor Eduardo Cabral, por me suportar e sempre disposto a ajudar e orientar nesta fase tão importante.

Aos professores da UFRN, Antonio Eduardo Martinelli, por possibilitar a realização da pesquisa, auxiliar quanto a algumas dúvidas, além de se dispor a ajudar. Meus mais sinceros agradecimentos por tudo.

A CAPES e CNPq pela bolsa, tão importante para fomentar a minha estada no mestrado.

A toda a família do LABICIM – UFRN, o professor Júlio Freitas, Paulo Henrique (PH), Adriano, e todos os bolsistas que me ajudaram e muito na realização dos ensaios e sempre se mostraram pacientes quanto as minhas dúvidas. Vocês são fantásticos.

A todos os amigos que encontrei no LABIM, que me fizeram sentir em casa, sempre. Tomás, Marcelo e dona Silvia, Mirzain, Breno, Mateus, Will...Obrigado.

Aos meus amigos de Natal /RN, por dividir parte de seu tempo comigo.

Aos meus amigos de mestrado, sobretudo do GPMAT, Ana Mara, André, Afrânia, Heloina, David, Kalil, Ada... Muito obrigado por me ouvir, me incentivar e dividir as dificuldades enfrentadas.

A APODI, pela realização de alguns ensaios e doação de material para a realização da pesquisa.

Aos meus amigos que dividiram o tempo comigo e me incentivaram o tempo todo, Cezar, Maxwell e Evangelista.

“A ciência nunca resolve um problema sem
criar pelo menos outros dez”.
(George Bernard Shaw).

RESUMO

Dentre os cimentos Portland utilizados para a cimentação de poços de petróleo no Brasil, destacam-se o CPP Classe G e o CPP Classe Especial. Os quais possuem maior controle fabril, custos logísticos e de produção do que os cimentos comuns. As pastas formuladas, com cimentos para construção civil, não atendem aos requisitos normativos da NBR 9831/2006, sobretudo quanto à resistência à compressão. Para se melhorar as propriedades de resistência à compressão das pastas se faz necessário modificar sua microestrutura, para tal, pode-se fazer uso de adições minerais, como as cinzas da combustão de carvão mineral que no estado de Ceará encontra-se em abundância como resíduo industrial proveniente das termelétricas do Pecém, tornando-se um passivo ambiental e um problema econômico para as empresas. Assim, esta pesquisa tem como objetivo o estudo da viabilidade de utilização dos cimentos CPII F 32 e CP V, com menor custo de produção e distribuição do que os cimentos para poços de petróleo, com substituição parcial dos cimentos por dois tipos de cinzas de carvão mineral, CV1 (cinza de fundo) e CV2 (cinza leve), nas proporções de 0% (pastas sem adições), 5% e 10% em massa do cimento, para aplicação em cimentação de poços de petróleo com pastas formuladas com densidade de 14,5 lb/gal (1,737 g/cm³). Para se avaliar as pastas formuladas, inicialmente caracterizou-se os cimentos e as cinzas de carvão mineral quanto aos aspectos químicos, físicos e microestruturais, e as pastas formuladas quanto aos requisitos físico-químicos e ensaios tecnológicos API (consistometria, teor de água livre, resistência à compressão na idade de 8 horas), baseadas na NBR 9831 (2006) e API SPEC 10A (2002), além de avaliar a evolução da resistência à compressão nas idades de 24 horas, 7 dias e 28 dias à temperatura de cura de 38°C. Conclui-se que as pastas formuladas apresentaram bons resultados quanto ao teor de água livre, consistometria e resistência à compressão com 8 horas de cura, além de desenvolver boa resistência à compressão aos 28 dias, com resultados próximos ou superiores às pastas formuladas com os cimentos Portland CPP classe G e CPP Classe Especial, para a uma densidade de pasta de 14,5 lb/gal, quando comparados com pesquisas semelhantes. Os resultados possibilitam a viabilidade do uso das pastas formuladas para aplicação em cimentação de poços de petróleo rasos, sobretudo para a pasta CPV10CV2, com melhores resultados para os ensaios tecnológicos API.

Palavras-chave: Cimentação de poços de petróleo, Cinzas de carvão mineral, Pastas de cimento Portland.

ABSTRACT

Among the Portland cements used for the cementing of oil wells in Brazil, the CPP Class G and the CPP Special Class stand out. They have greater factory control, logistics costs and production costs than ordinary cements. The formulated pastes, with cements for civil construction, do not meet the normative requirements of NBR 9831/2006, especially regarding the compressive strength. In order to improve the compressive strength properties of the pulps, it is necessary to modify its microstructure. For this purpose, mineral additions can be made, such as the ash from coal combustion, which in the state of Ceará is abundant as a residue From the Pecém thermoelectric plants, becoming an environmental liability and an economic problem for companies. Thus, this research has the objective of studying the feasibility of using CII F 32 and CP V cements, with lower production and distribution costs than cements for oil wells, with partial replacement of cements by two types of coal ash CV1 (gray bottom) and CV2 (light gray), in the proportions of 0% (paste without additions), 5% and 10% by mass of the cement, for application in cementing oil wells with pastes formulated with density of 14.5 lb / gal (1.737 g / cm³). In order to evaluate the formulated pastes, mineral cements and ash were characterized in terms of chemical, physical and microstructural aspects, as well as formulated pastes for physico-chemical requirements and technological API tests (consistometry, free water content, (NBR 9831 (2006) and API SPEC 10A (2002)), in addition to evaluating the evolution of the compressive strength at the ages of 24 hours, 7 days and 28 days at the curing temperature of 38 ° C. It is concluded that the formulated pastes presented good results in terms of free water content, consistometry and compressive strength with 8 hours of curing, besides developing good compressive strength at 28 days, with results close to or higher than the pastes formulated with the cements Portland CPP grade G and Special Grade CPP, at a pulp density of 14.5 lb / gal, when compared to similar searches. The results allow for the feasibility of the use of pulps formulated for application to shallow oil wells, especially for the CPV10CV2 pulp, with better results for API technological tests.

Keywords: Cementing of oil wells, coal ash, cement pastes Portland.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribuição das fábricas de cimento no Brasil.....	15
Figura 1.2 Pátio de depósito das cinzas de carvão mineral.	18
Figura 2.1 Processo produtivo do cimento Portland	26
Figura 2.2 Taxa de evolução de calor de hidratação do cimento Portland.	40
Figura 2.3 Processo de hidratação e precipitação e torno do grão de cimento.....	42
Figura 2.4 Poço de petróleo.....	45
Figura 3.1 Organização da fase experimental da pesquisa.....	49
Figura 3.2 Misturador Chandler 80-60	58
Figura 3.3 Consistômetro atmosférico Chandler 1200.....	59
Figura 3.4 Materiais utilizados para determinar o teor de água livre	61
Figura 3.5 Consistômetro pressurizado.	62
Figura 3.6 Fôrmas metálica	63
Figura 3.7 Máquina de ensaio universal de ensaios.	65
Figura 4.1 Distribuição granulométrica do cimento CII F.....	68
Figura 4.2 Distribuição granulométrica do cimento CPV	68
Figura 4.3 Microscopia dos grãos dos cimentos	71
Figura 4.4 Distribuição granulométrica da cinza de carvão mineral CV1	72
Figura 4.5 Distribuição granulométrica da cinza de carvão mineral CV2	73
Figura 4.6 Porcentagem acumulada da distribuição granulométrica das cinzas de carvão mineral.	74
Figura 4.7 Microscopia dos grãos das cinzas de combustão de carvão mineral	75
Figura 4.8 Teor de água livre das pastas de cimento Portland formuladas.	84
Figura 4.9 Consistência máxima entre 15 e 30 minutos de ensaio.....	88
Figura 4.10 Tempo de bombeabilidade - 50Uc (minutos)	91
Figura 4.11 Tempo de espessamento - 100 Uc (minutos)	92
Figura 4.12 Evolução da consistência das pastas em função do percentual do tempo de execução do ensaio	95
Figura 4.13 Resistência à compressão das pastas formuladas como CII F 32	98
Figura 4.14 Resistência à compressão das pastas formuladas como CPV	98
Figura 4.15 Microscopia das pastas de cimento CPV5CV2.....	105
Figura 4.16 Micrografia de pastas de cimento hidratadas com representação das principais fases hidratadas	108

Figura 4.17 Difratoograma da formulação CP11, com cura de 28 dias.....	110
Figura 4.18 Difratoograma da formulação CP11F10CV1, com cura de 28 dias.....	110
Figura 4.19 Difratoograma da formulação CP11F10CV2, com cura de 28 dias.....	111
Figura 4.20 Difratoograma da formulação CPV, com cura de 28 dias	111
Figura 4.21 Difratoograma da formulação CPV10CV1, com cura de 28 dias.....	112
Figura 4.22 Difratoograma da formulação CPV10CV2, com cura de 28 dias.....	112
Figura 4.23 Pastas misturadas: (a) pastas recém misturadas. (b) pastas nos moldes dos corpos de prova para ensaios de resistência à compressão	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Alguns Cimentos Portland produzidos	31
Tabela 2.2 Cimentos Portland comumente encontrados no mercado brasileiro.....	32
Tabela 2.3 Classes dos cimentos utilizados em cimentação poços de petróleo API.....	36
Tabela 3.1 Misturas utilizadas para a formulação das pastas de cimento Portland.....	51
Tabela 3.2 Massa específica e volume específico dos componentes das pastas de cimento Portland à temperatura de 25°C.....	52
Tabela 3.3 Nomenclatura das formulações, massas dos componentes e FAC (Fator água cimento) das pastas de cimento Portland.....	53
Tabela 3.4 Caracterização química das misturas formuladas.....	55
Tabela 4.1 Composição química dos cimentos (percentuais).....	66
Tabela 4.2 Diâmetros máximos dos grãos de cimento	69
Tabela 4.3 Composição química das cinzas de combustão de carvão mineral.	70
Tabela 4.4 Complementação da caracterização química e física das cinzas da combustão de carvão mineral	71
Tabela 4.5 Diâmetros máximos dos grãos da cinzas combustão de carvão mineral.	74
Tabela 4.6 Resultados e comparação dos requisitos normativos da atividade pozolânica das cinzas de combustão de carvão mineral quanto às propriedades químicas	76
Tabela 4.7 Resultados e comparação dos requisitos normativos da atividade pozolânica das cinzas de combustão de carvão mineral quanto às propriedades físicas.....	76
Tabela 4.8 Características químicas das misturas formuladas (percentuais).....	77
Tabela 4.9 Relação CaO/SiO ₂ e FSC (Fator de saturação da cal)	82
Tabela 4.10 Granlometria dos materiais.....	85
Tabela 4.11 Resistência à compressão das psstas de cimento Portland, com cura de 28 dias à temperatura de 38°C	95

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Justificativa.....	14
1.2	Objetivos.....	21
1.2.1	<i>Objetivo Geral</i>	19
1.2.2	<i>Objetivos específicos</i>	19
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	20
2.1	Adições minerais.....	20
2.1.1	<i>Materiais pozolânicos</i>	20
2.1.2	<i>Cinzas da combustão de carvão mineral</i>	23
2.2	Cimento Portland.....	25
2.2.1	<i>Introdução e processos de fabricação</i>	25
2.2.2	<i>Componentes do cimento Portland</i>	28
2.2.3	<i>Tipos de cimento</i>	31
2.2.4	<i>Cimentos Portland para poços de petróleo</i>	34
2.2.5	<i>Hidratação dos cimentos Portland</i>	38
2.3	Cimentação de poços de petróleo.....	43
2.3.1	<i>Introdução</i>	43
2.3.2	<i>Cimentação primária</i>	46
2.3.3	<i>Cimentação secundária</i>	47
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1	Materiais básicos e formulação das pastas.....	50
3.2	Caracterização físico-química dos constituintes anidros e das pastas de cimento Portland.....	54
3.3	Mistura e homogeneização das pastas de cimento Portland.....	58
3.4	Ensaio tecnológico API.....	60
3.4.1	<i>Teor de água livre</i>	60
3.4.2	<i>Avaliação da consistometria</i>	61
3.4.3	<i>Resistência à compressão</i>	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1	Caracterização dos materiais.....	66
4.1.1	<i>Caracterização físico-química dos cimento Portland</i>	66

4.1.2	<i>Caracterização físico-química das cinzas de carvão mineral</i>	70
4.1.3	<i>Caracterização química das misturas formuladas</i>	77
4.2	Ensaio tecnológico API	84
4.2.1	<i>Teor de água livre</i>	84
4.2.2	<i>Teste de consistometria</i>	87
4.2.3	<i>Resistência à compressão</i>	96
4.2.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	107
4.2.5	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	109
5	CONCLUSÕES	115
6	REFERÊNCIAS	118
	ANEXO A - GRÁFICOS REPRESENTATIVOS DO ENSAIO DE CONSISTOMETRIA DAS PASTAS FORMULADAS	126
	ANEXO B – MICROGRAFIAS DAS PASTAS AVALIADAS PÓS CURA DE 28 DIAS À TEMPERATURA DE 38°C	130

1 INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa

O cimento Portland é o principal material para se executar a etapa de cimentação de poços de petróleo. Dentre os cimentos utilizados para a cimentação de poços de petróleo, destaca-se o CPP Classe G, que em função de suas características atendem as especificações de uso referentes aos cimentos de classes anteriores, entre o CPP Classe A e o CPP Classe F. No Brasil, como alternativa ao cimento Portland para poços de petróleo Classe G, desenvolveu-se pela Petrobrás, o CPP Classe Especial, que apresenta características semelhantes de aplicação do CPP Classe G, desenvolvido para atender à demanda na Região Nordeste do Brasil.

Para os cimentos CCP Classe G e Classe Especial, tem-se no Brasil, uma norma específica para a aceitação destes cimentos, a NBR 9831/2006, que especifica propriedades químicas, físicas e reológicas.

No que se refere à diferença entre os cimentos utilizados na construção civil e na cimentação de poços de petróleo, destacam-se o processo de fabricação e os teores das fases principais fases do clínquer.

Para a produção dos cimentos Portland para poços de petróleo deve-se modificar os parâmetros dos equipamentos para a sua fabricação, o que gera uma interrupção do processo contínuo de fabricação dos cimentos Portland de uso geral, diminuindo o montante de produção, reduzindo-se as vendas e conseqüentemente há uma menor geração de divisas. Esse fato é justificado pela menor demanda dos cimentos para poços de petróleo, se comparada aos cimentos Portland para construção civil.

Como alternativa ao uso dos cimentos Portland Classe G e Classe Especial, os estudos de BELÉM (2011), apontam a possibilidade de uso do cimento Portland CII F para cimentação de poços de petróleo onde se aplicam pastas com densidades inferiores a 15,6 lb/gal.

Dentre os cimentos Portland utilizados na construção civil pode-se citar o CII F 32 (NBR 11578, 1991) e o CP V (NBR 5733, 1991). Estes apresentam produção diversificada entre diferentes fabricantes e abrange todas as regiões do país.

Na Figura 1.1, observa-se a distribuição das fábricas de cimento Portland no Brasil, onde os triângulos vermelhos representam os locais onde se produzem os cimentos

Portland para poços de petróleo. Enquanto que os círculos azuis representam a localização das fábricas de cimento Portland para construção civil.

Figura 1.1 – Distribuição das fábricas de cimento no Brasil.



Fonte: SNIC (2013).

De todo o montante de cimentos Portland produzidos, cerca de 2% são destinados ao uso pelas indústrias petrolíferas (processo de cimentação de poços) e o restante, cerca de 98%, atendem à demanda da indústria da construção civil. (SNIC, 2013).

Quanto à produção e logística, os cimentos para construção civil, são produzidos sem interrupções o ano todo, e como se trata de um material perecível, dificulta sua estocagem que requer condições especiais. Vale salientar que a produção dos cimentos CPP Classe G e do CPP Classe Especial ocorrem, respectivamente, nos estados do Rio de Janeiro e do Sergipe, o que implica em custos logísticos, sobretudo de transporte.

Pode-se apontar também que os cimentos apresentam um baixo valor unitário por tonelada de cimento produzido, além de alto custo de transporte com o modal rodoviário, responsável por 96% do transporte do material.

Quanto aos dados referentes à indústria nacional, observa-se que as maiores reservas de petróleo e gás natural são oriundas de produção marítima, com 88%, e cerca de 12% produzido em terra. Para a produção em terra destacam-se os estados do Rio Grande do Norte, Bahia, Sergipe, Amazonas, Espírito Santo e Ceará (ANP, 2015).

Baseando-se nos dados referentes à perfuração de poços de petróleo disseminados, sobretudo para os estados da região Nordeste e Norte do Brasil, e também na localização das fábricas de cimentos Portland para poços de petróleo, reforçam a evidência de

custos logísticos para o atendimento à demanda, justificando os estudos referentes ao uso dos cimentos Portland usualmente produzidos para o atendimento da indústria da construção civil como alternativa à cimentação de poços de petróleo rasos.

O processo de cimentação de poços de petróleo figura como sendo uma etapa de grande importância para toda a cadeia de exploração do petróleo, uma vez que problemas oriundos do processo de cimentação podem ocasionar desde problemas de fácil solução, como também causa a redução da vida útil do poço ou até mesmo a sua inutilização.

Os problemas na matriz cimentícia, podem aparecer na forma de fissuras e/ou presença de vazios gerados pelos espaços sem cimentação, implicam na necessidade de novas cimentações para correções das falhas, tal operação de nova cimentação para correção de problemas na cimentação inicial chama-se de cimentação secundária (MIRANDA, 2008).

A necessidade de nova cimentação dificulta o processo de produção e encarece a exploração do petróleo, devido o aumento dos custos de produção, função extra do uso de mão de obra, além do uso dos equipamentos e a elevação da quantidade de materiais, como por exemplo, o uso de cimentos (NELSON, 1990).

As pastas de cimento formuladas para a maioria das operações de cimentação devem apresentar baixa viscosidade, não gelificar quando estática, manter sua consistência o mais constante possível até a ocorrência da pega, ter baixa perda de filtrado (perda mínima do constituinte líquido da pasta de cimento), não apresentar separação de água livre ou decantação de sólidos no estado fluido e apresentar boa resistência à compressão (BALTHAR, 2010).

Em muitas situações utilizam-se pastas de cimento Portland com altas densidades, com a finalidade de obter altos valores de resistência à compressão. No entanto, em algumas situações se faz necessário o uso de pastas com menores densidades, comumente utilizadas em cimentações rasas, objetivando-se a redução de custos e propiciando maior rendimento do cimento. Estas pastas formuladas com densidades inferiores 15,6 lb/gal, apresentam alta relação água/cimento que implicam na redução da resistência à compressão (NELSON, 1990).

Em algumas situações, para atender à vasta faixa de condições físico-químicas requeridas pelas pastas de cimento, se faz necessário o uso de sistemas compostos de cimento Portland com aditivos químicos e/ou adições minerais, com a finalidade de melhorar as propriedades requeridas pelas pastas, como o desenvolvendo de bons valores resistência à compressão, isolamento adequado das zonas de exploração, a redução da porosidade, aumento

da estanqueidade e durabilidade que possibilita o aumento da vida útil do poço (NELSON, 1990) e (PINTO, 2007).

As adições minerais são oriundas, na grande maioria dos casos, de rejeitos ou subprodutos industriais, que em muitos casos são considerados como passivo ambiental, que podem causar danos ao meio ambiente e ao homem.

Nos últimos anos, como alternativa de utilização destes resíduos industriais, observa-se o uso no processo de fabricação dos cimentos Portland e também na substituição parcial dos cimentos por este resíduo.

Ao fazer uso destes resíduos industriais, há uma redução do consumo de cimento, e por consequência redução da produção do clínquer, uma vez que a sua obtenção é energeticamente mais econômica do que a produção do clínquer. Além de contribuir ecologicamente com o melhor aproveitamento dos resíduos que tendem a ser acumulados, gerando-se riscos ambientais, objetivando um maior investimento das empresas quanto à disposição final destes resíduos.

Dentre estes resíduos industriais, podem-se destacar as cinzas provenientes da queima de carvão mineral para obtenção de energia em usinas termelétricas. Tais materiais serão utilizados como substituição parcial dos cimentos na formulação das pastas de cimento, uma vez que apresentam indícios de atividade pozolânica, não lixiviam produtos tóxicos ou perigosos, além de propiciar maior resistência, menor permeabilidade e maior resistência às reações com álcalis e sulfatos (SABEDOT *et al*, 2011).

As usinas termelétricas geram toneladas de cinzas, onde apenas 30% deste resíduo é destinado à produção de cimentos, o que gera a necessidade de se tomar precauções quanto à disposição adequada do montante restante. No Brasil estima-se que se produzam três milhões de toneladas de cinzas por ano (LEVANDOWSKI e KALKREUTH, 2009).

No estado do Ceará, especificamente no complexo portuário do Pecém, localizado no Município de São Gonçalo do Amarante/CE, encontram-se duas termelétricas, a Pecém I e Pecém II, as quais atendem a demanda energética da siderúrgica do Pecém. De acordo com dados provenientes do plano mestre do terminal portuário do Pecém (2015), para o atendimento da demanda da Siderúrgica do Pecém, foram importados em 2013, cerca de 1.042.325 toneladas de carvão mineral proveniente da Colômbia, que gera em média 80 toneladas de cinzas por dia (leves e de fundo).

Na Figura 1.2, observa-se o pátio de deposição das cinzas de carvão mineral geradas nas duas usinas termelétricas do Pecém.

Figura 1.2 – Pátio de depósito das cinzas de carvão mineral.



Fonte: Google Earth (2015).

De acordo com reportagem da UFC (2015), de toda a produção de cinzas geradas pelas termelétricas, cerca de 550 toneladas são destinadas mensalmente a uma cimenteira, que também se localiza no complexo portuário do Pecém. E o restante das cinzas produzidas é armazenado no pátio da empresa responsável pela operação das usinas, onde são divididas por tipo de cinzas, como pode ser observado na Figura 1.2.

Com a utilização destes resíduos busca-se a redução do montante do resíduo dando destino adequado e propiciando por meio de suas características físicas e químicas propiciarem a redução do consumo de cimento sem prejudicar as propriedades de resistência mecânica e durabilidade das pastas de cimento Portland.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar pastas de cimento Portland, de baixa densidade com 15,6 lb/gal (1,737 g/cm³), formuladas com CII F e CP V e com substituição parcial destes cimentos por cinzas de carvão mineral provenientes das termelétricas do Pecém/CE, quanto ao atendimento dos requisitos físicos prescritos pela NBR 9831/2006 e API SPEC 10 A, para pastas de cimentação de poços de petrolíferos.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar as cinzas de carvão mineral e os cimentos Portland CII F 32 e CP V quanto às características químicas, físicas e mecânicas;
- Caracterizar quimicamente as misturas formuladas com cimento Portland CII F 32 e CP V com substituição parcial das cinzas da combustão de carvão mineral;
- Avaliar as propriedades das pastas formuladas quanto ao teor de água livre e consistometria;
- Avaliar as propriedades mecânicas de resistência à compressão simples das pastas formuladas em diferentes idades, observando-se as características microestruturais das pastas hidratadas.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

O presente capítulo aborda as características do cimento Portland, composição da matéria prima principal (clínquer), os tipos de cimentos, a hidratação das pastas de cimento e o seu comportamento com as adições minerais. Como também são abordados os aspectos referentes à cimentação de poços de petróleo, os tipos de cimentação, os problemas recorrentes ao processo e aspectos referentes às pastas de cimentos Portland.

2.1 Adições Minerais

Adições minerais são utilizadas em substituição parcial dos cimentos, na qual se busca modificar as propriedades dos materiais cimentícios, tanto no estado fluido quanto no estado endurecido. Dentre os benefícios da utilização das adições minerais, há a redução de clínquer no cimento Portland, assim reduzindo as emissões de CO₂ proveniente da produção dos cimentos, além de proporcionar melhoria nas propriedades mecânicas das pastas (NAKANISHI *et al.*, 2014).

Entre aos diversos tipos de adições minerais existentes destacam-se as pozolanas pouco reativas, onde se encontram as cinzas de forno e as escórias de caldeira. As pozolanas comuns, como as cinzas volantes de baixo teor de cálcio, as cinzas vulcânicas (pozolanas naturais) e as argilas calcinadas. As superpozolanas como a sílica ativa, o metacaulim e a cinza de casca de arroz; os materiais com propriedades cimentantes e pozolanas, como as cinzas de alto teor de cálcio; os materiais com propriedades cimentantes como as escórias de alto-forno e materiais inertes como o calcário, pó de calcário e o pó de pedra.

2.1.1 *Materiais pozolânicos*

Os materiais pozolânicos são materiais silicosos ou sílico-aluminosos, que apresentam estrutura pouco ou não cristalina, com propriedades pozolânicas e/ou cimentantes. Ao se adicionar água estes materiais apresentam propriedades aglomerantes, em temperaturas próximas à ambiente, além do que, devido a sua composição química possibilita a reação com o hidróxido de cálcio (CH) proveniente das reações de hidratação dos cimentos dando origem ao Silicato de cálcio hidratado (CSH) (ABNT, 1992).

As pozolanas são constituídas por fases ativas de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 além de porções reativas de CaO e pequenas quantidades, desprezíveis, de outros óxidos (MEHTA e MONTEIRO, 1994). Tais características são fundamentais para a ocorrência de reações pozolânicas e para a classificação química de um material como pozolânico, observando-se também as características necessárias quanto à granulometria e propriedades de resistência à compressão com cura de 28 dias (ABNT, 2014).

Quanto à origem os materiais pozolânicos podem ser de origem natural ou artificial. As pozolanas naturais apresentam atividade pozolânica em seu estado natural ou podem adquirir tais propriedades por meio de moagem e calcinação de produtos naturalmente encontrados na natureza. Destacam-se as pozolanas obtidas por processo de trituração, como as rochas de origem vulcânica e a pedra-pomes que é obtida por meio de calcinação, tal qual as argilas e terras diatomíticas (NEVILLE, 1997).

No que se referem às pozolanas artificiais, estas são oriundas processos industriais. Ao se utilizar minérios para confecção de produtos industriais ou geração de energia, por meio de alterações de origem térmica, obtêm-se o produto final (com valor comercial ou objetivo do processo) e os subprodutos muitas vezes em forma de pó. Estes resíduos, dependendo do grau de impurezas, podem ou não precisar de tratamento para que venham a desenvolver atividade pozolânica. Dentre as pozolanas artificiais destacam-se as cinzas volantes, as cinzas da combustão de carvão mineral e as cinzas de bagaço de cana açúcar (ANJOS *et al.*, 2013), (LEA, 1998) e (NEVILLE, 1997).

Segundo a NBR 12653 (2014), as pozolanas podem ser classificadas em pozolanas classe N: Naturais e artificiais, como as originadas de material vulcânico. Pozolanas classe C, correspondentes às cinzas volantes e materiais resultantes de combustão mineral e pozolanas classe E, as quais se inserem as pozolanas não atendidas nas classes C e N.

Os materiais pozolânicos atuam por meio da alteração das características dos materiais cimentícios, modificando sua microestruturas, além das propriedades químicas e físicas, que se refletem no comportamento macroscópico das peças produzidas (comportamento mecânico). As alterações de suas propriedades dependem da finura das partículas constituintes, como a área superficial, e das proporções entre os óxidos de ferro, óxido de alumínio e o óxido de silício (CABRAL, 2011).

As modificações referidas são provenientes de três processos possíveis: a reação pozolânica, o efeito *filler* e o efeito nucleação.

- Reação pozolânica:

As reações pozolânicas ocorrem devido à adição de material silicoso amorfo que reage com o hidróxido de cálcio, formado no processo de hidratação dos cimentos, dando origem ao silicato de cálcio hidratado secundário, formado pela reação do hidróxido de cálcio com os compostos das pozolanas.

Segundo Taylor (1997), na reação pozolânica os vários íons das pozolanas são dissolvidos pelo alto valor do PH, devido à hidrólise do hidróxido de cálcio. A reação entre os íons de cálcio com os íons provenientes dos silicatos, aluminatos e pozolanas. Os aluminatos tendem a precipitar sobre os poros e os silicatos de cálcio hidratados sobre as pozolanas,

As reações pozolânicas inicialmente ocorrem por processos de precipitação e depois por difusão dos íons Ca^{+2} e OH^{-} , através das camadas de produtos hidratados.

- Efeito *filler*:

Devido à dimensão das partículas constituintes do material pozolânico há o refinamento dos poros da estrutura do material, com o preenchimento dos espaços, entre as partículas de cimento, pelas partículas do material. Fato observado, principalmente, para partículas que não participaram das reações para a formação do CSH.

- Efeito nucleação:

Devido ao pequeno tamanho das partículas das adições minerais, estas se alojam nos espaços formados pelos grãos de cimento, onde se acumulam água formando focos ou núcleos de hidratação, que possibilitam o aumento da superfície efetiva de contato entre os grãos.

Diante da apresentação dos mecanismos de atuação dos materiais pozolânicos em compostos cimentícios, decorrem algumas modificações nas pastas de cimento. Dentre elas pode-se citar:

- Alteração na hidratação dos cimentos, por se reduzir o total de clínquer na mistura. Reduzindo-se o total de material para reagir com a água devido a menor área

superficial total para ocorrer às reações de hidratação, e como consequência, há o retardo das reações. Este mesmo aspecto também é responsável pelo menor tempo de pega e também pela menor taxa de liberação de calor observada (ÇETIN *et al.*, 2016) e (ULUSU *et al.*, 2016).

- As adições promovem em matrizes cimentícias, redução do peso específico, devido a menor densidade das partículas constituintes do material pozolânico. Mesmo havendo a redução dos vazios devido o refinamento dos poros, que também propicia a redução da permeabilidade e da porosidade, possibilitando uma menor fissuração por retração das pastas no processo de endurecimento (GARCIA, 2007), (RAO, 2003) e (ULUSU *et al.*, 2016).

- Para Vegas *et al.*, (2015), com o aumento do percentual de materiais pozolânicos na mistura, há um aumento da demanda por água. Nas situações onde se mantem constante o total de água, alterando-se somente o percentual de substituição, observa-se um aumento da pressão capilar, com o refinamento dos poros, o que dificulta a trabalhabilidade das pastas. No entanto, para Usulu *et al.*, (2016), o excesso de água pode ser utilizado para hidratar grãos de cimento ainda não hidratados além de promover a atividade pozolânica quanto à união do hidróxido de cálcio.

- Aumento do total de impurezas na mistura. Ao se adicionar matérias pozolânicos, pode ocorrer um aumento no percentual de resíduos insolúveis, em função da composição e das reações químicas das pozolanas com as fases do clínquer.

Outros aspectos que se destacam são: a redução do total de cimento na mistura (quanto ao aspecto ambiental); maior durabilidade; aumento da capacidade resistente em altas temperaturas, como na ocorrência da retrogressão (fenômeno comum em poços sujeitos às temperaturas superiores a 110°C, onde há uma redução da propriedade de resistência das pastas); bom comportamento quanto à corrosão química; redução da retração volumétrica e aumento da capacidade resistente para maiores idades, uma vez que estas reações ocorrem de maneira secundária (BERRA *et al.*, 2012) e (USULU *et al.*, 2016).

Diante das propriedades expostas anteriormente e devido às condições de aplicação das pastas de cimento, em muitos casos, se faz necessário o acréscimo de aditivos químicos e/ou adições minerais, com a finalidade de melhorar as propriedades químicas e físicas das pastas de cimento (ROCHA, 2010).

2.1.2 Cinzas da combustão do carvão mineral

As cinzas da combustão de carvão mineral constituem-se de um subproduto industrial proveniente da queima do carvão mineral em termelétricas para a geração de energia elétrica. São definidos como materiais silicoaluminosos que reagem com o hidróxido de cálcio (CH), formando o silicato de cálcio hidratado (CSH) em matrizes de cimento (HUI *et al.*, 2014).

Estes materiais são usualmente utilizados como adições minerais na produção de cimentos Portland compostos, onde o teor de substituição gira em torno de 30%, para as cinzas volantes.

A utilização das cinzas da combustão de carvão mineral é ainda é pouco expressivo no mundo, o que implica em grandes volumes em estoque, que se depositam nos pátios industriais sem uso ou aplicação, tornando-se um passivo ambiental importante para as empresas produtoras/geradoras destes resíduos (KOCAK e NAS, 2014).

As cinzas de carvão mineral apresentam forma esférica e diferenciam-se quanto ao tipo em função da quantidade de microesferas finas, que em sua maioria são vítreas, que dependendo da densidade, podem ser cinzas pesadas (conhecidas como cinzas de fundo) e cinzas leves flutuantes (conhecidas como cinzas volantes), que são coletadas nos filtros dos fornos.

As cinzas pesadas são as que se depositam no fundo dos fornos de queima do carvão mineral, estas apresentam composição semelhantes às pozolanas tradicionais, as quais podem diferir quanto à proporção dos componentes químicos e características granulométricas das partículas. Em estudos realizados por Repette *et al.* (2011), aponta que estas cinzas apresentam indícios de atividade pozolânica, uma vez que ao substituir parcialmente pelo cimento, não comprometem a resistência à compressão dos materiais cimentícios.

As cinzas volantes podem ser classificadas como flutuantes, magnética ou de fundo. As cinzas volantes flutuantes são constituídas por esferas ocas e com paredes finas e porosas. As magnéticas são esferas sólidas e grosseiras distribuídas com concavidades que envolvem pequenas quantidades de esferas com propriedades magnéticas. As cinzas volantes de fundo apresentam alto teor de silício e alumínio que possuem microesferas estruturadas, envolvidas numa esfera redonda com superfície vítrea.

Ao se adicionar cinzas de carvão mineral aos compostos cimentícios tende-se a alterar as propriedades das pastas no estado fresco e no estado endurecido, por meio de modificações microestruturas e morfológicas dos produtos hidratados.

Segundo Kocak e Nas (2014), estes materiais apresentam atividade pozolânica significativa em idades superiores aos 28 dias, com melhores resultados em idades próximas aos 91 dias de cura, tal fato se deve ao maior consumo do hidróxido de cálcio proveniente das reações de hidratação das pastas de cimento.

Vale salientar que estas reações ocorrem de forma lenta, motivada pela baixa reatividade das cinzas da combustão de carvão mineral, principalmente para as primeiras idades de cura (VELÁZQUES *et al.*, 2016).

As cinzas também podem atuar como núcleos de hidratação, tornando a pasta mais homogênea e densa, devido ao efeito *filler* proveniente do tamanho menor de suas partículas, se comparadas aos grãos de cimento, facilitando o desenvolvimento das propriedades mecânicas.

2.2 Cimento Portland

2.2.1 Introdução e processo de fabricação

Cimento Portland é definido como sendo um material inorgânico, aglomerante hidráulico que é finamente moído, constituído por partículas angulares de tamanho variável entre 1 μm a 50 μm . Ao se adicionar água forma uma pasta fluida onde, na medida em que se processam as reações químicas de hidratação entre os constituintes do clínquer e a água, formam compostos hidratados que ao endurecer conferem ao material resistência mecânica (ABCP, 2002); (ANJOS, 2009) e (MIRANDA, 2008).

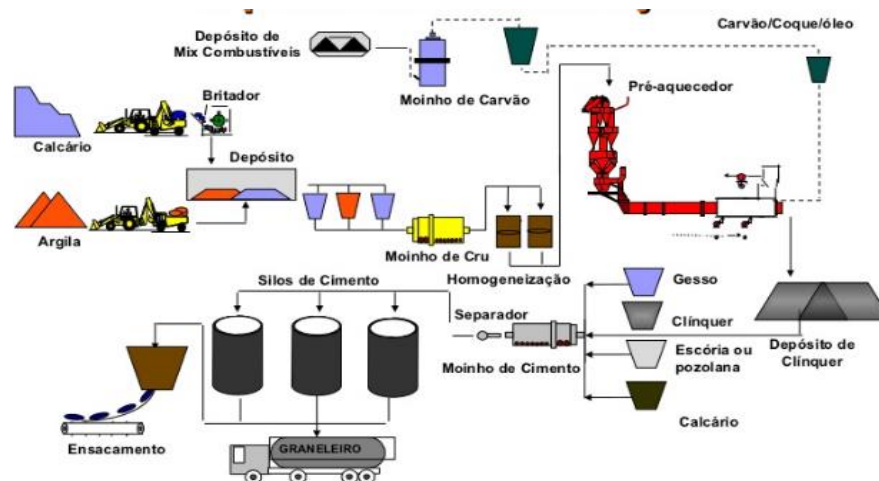
Os cimentos Portland são produzidos pela mistura de materiais argilosos e calcários, que contem alumina e sílica na sua composição (ABCP, 2002), (ASTM, 2016) e (MEHTA e MONTEIRO, 1994). O principal produto constituinte do cimento é o clínquer, que serve de matéria prima básica para a produção de todos os tipos de cimentos Portland, incluindo-se os cimentos Portland para cimentação de poços de petróleo.

Para produção do clínquer são usados na mistura a argila, o calcário, o óxido de ferro e as adições minerais (ABCP, 2002). A composição entre os constituintes é importante para a formação dos produtos anidros que constituem o clínquer, sendo fundamentais para se

propiciar a formação das fases hidratadas, fases estas características das pastas de cimento Portland como o silicato de cálcio hidratado (CSH) e hidróxido de cálcio (CH), principais compostos hidratados do cimento.

Na Figura 2.1, observa-se o esquema do processo de produção dos cimentos, desde o processo de extração da matéria-prima, moagem, queima dos componentes, britagem, ensacamento e despacho para o mercado consumidor.

Figura 2.1 – Processo produtivo do cimento Portland.



Fonte: Santos *et. al.* (2009).

A produção do cimento Portland é iniciada com a retirada do calcário da jazida; que então é britado, com a finalidade de se reduzir o tamanho das partículas (HELGEN, 2003). Após a britagem o material é misturado com a argila e depois segue para os moinhos de rolos, para transformar o material granular grosso em pó, formando uma farinha.

Após o processo de produção da farinha, esta é bombeada aos silos e, por meio de esteiras, é levada ao forno rotatório onde sofre processo de térmico de calcinação. Neste processo térmico, a temperatura é elevada a 1450°C onde ocorre a formação do clínquer que é resfriado a taxas controladas e moído com gipsita; então é ensacado, estocado e segue para distribuição e comercialização (METHA, 2008).

A gipsita, Sulfato de cálcio di-hidratado, também conhecida como gesso, é introduzida com a finalidade de se controlar o tempo de pega dos cimentos. Caso não sejam adicionados, ao se misturar o cimento com a água resultaria numa reação de hidratação de grande velocidade, observando o rápido endurecimento da mistura (COOK, 2006). A gipsita age retardando a difusão das reações químicas do aluminato e, para se evitar problemas

quanto à ocorrência de teor de impurezas, é adicionada uma pequena parcela, na ordem de 3% em relação à massa do clínquer.

Além da gipsita, na fabricação dos cimentos Portland, são inseridas adições minerais que visam a melhoria das propriedades do material e possibilitam diferentes aplicações. As principais adições minerais utilizadas nesse processo são:

- Escórias de aciaria – O termo escória refere-se à utilização de materiais fundidos que são formados pro meio de reações químicas da matéria-prima com impurezas que são oxidadas no processo de produção do metal (MACHADO, 2000). A escória de aciaria é obtida pelo processo de produção do ferro gusa em indústrias siderúrgicas, no qual os resíduos formados apresentam propriedades ligantes, similares ao clínquer. Estes materiais são adicionados no processo de moagem do clínquer com a finalidade de se melhorar o desempenho do produto endurecido, por meio da maior resistência e durabilidade conferidas às estruturas que são feitas com este tipo de cimentos Portland.
- Pozolanas – São materiais de origem natural (vulcânica) ou artificiais, derivadas de algum processo industrial, como subproduto do processo. Constituem-se por partículas finas que apresentam propriedades ligantes. Estes materiais são adicionados com a finalidade de se melhorar a resistência à compressão, melhorar a durabilidade e reduzir a porosidade de compostos cimentícios endurecidos, por meio de reações entre o hidróxido de cálcio e os constituintes do material adicionado (reação pozolânica) (BU *et al.*, 2016).
- Carbonáticos – Constitui-se de material finamente moído composto fundamentalmente por carbonato de cálcio (ABNT 11578, 1991). Possui a propriedade de deixar o material cimentício mais trabalhável, devido à granulometria finas de suas partículas, propiciando que se aloquem nos espaços entre os grãos de cimento, funcionando como material deslizante entre os grãos (BELÉM, 2011).

O produto final (cimento Portland) é constituído de quatro compostos químicos principais, os silicatos e aluminatos: C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . A partir destes materiais básicos

anidros, constituintes do clínquer, derivam-se os componentes responsáveis pelas propriedades mecânicas e de durabilidade das pastas, observados por meio de reações complexas com a água, reações de hidratação (HEWLETT, 2001) e (TAYLOR, 1997).

De acordo com o processo de fabricação, condições de queima, grau de controle de impurezas e inclusão de adições minerais, podem-se desenvolver diferentes tipos de cimentos Portland. Cada tipo de cimento possui finalidades diferentes que possibilitam inúmeras aplicações garantindo maior segurança e controle na sua aplicação.

2.2.2 Componentes do cimento Portland

Os cimentos Portland são obtidos por meio da pulverização do clínquer com determinadas quantidades de adições minerais e a gipsita.

O clínquer possui como matérias-primas principais o calcário, a sílica, a alumina, o óxido de ferro além da magnésia e outros componentes tidos como impurezas. Estes materiais são oriundos das argilas, do calcário e das adições minerais que após o processo de calcinação ocorrem combinações químicas formando os constituintes do clínquer.

De acordo com Lima (2006), Melo (2009), Nelson (1990) e Miranda (2008), os principais constituintes do clínquer são apresentados abaixo:

- C_3S - Alita ou Silicato tricálcio ($3CaO.SiO_2$) - é o composto mais abundante e dá origem a resistência inicial do cimento. Apresenta como propriedades o endurecimento rápido, alto calor de hidratação e resistência inicial. Este composto apresenta forma polimórfica, sem relevantes modificações quanto a estrutura cristalina, sendo constituído essencialmente por 73,7% de óxido de cálcio CaO e 26,3% de dióxido de silício SiO_2 . (GOBBO, 2003).
- C_2S - Belita ou Silicato dicálcio ($2CaO.SiO_2$) - apresenta menor velocidade de reação de hidratação, é observado com maior frequência na forma arredondada. Este composto pouco influencia na resistência inicial do cimento, no entanto se torna mais importante para a resistência ao longo do tempo, além de apresentar baixo calor de hidratação.
- C_3A - Aluminato ou Aluminato tricálcio ($3CaO.AlO_2O_3$) - possui maior velocidade de hidratação e maior calor de hidratação (dentre os constituintes básicos do clínquer) reage em poucos minutos com a água e também possui a

função de controlar o tempo de pega. O teor incorporado deve ser baixo para se evitar ataque dos cimentos pelos sulfatos (LIMA, 2006 *apud* TAYLOR 1998). Taylor (1990) aponta que, sua constituição básica percentual de óxido de cálcio é de 62,3% e 37,7% de óxido de alumínio (Al_2O_3).

- C_4AF - Ferrita ou Ferro aluminato tetracálcio ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) - contribui de maneira pouco significativa para a resistência do cimento, apresenta baixo calor de hidratação, sendo um composto resistente a sulfatos e responsável pela coloração escura dos cimentos.

Segundo Taylor (1997), além dos componentes do clínquer também são encontradas espécies químicas secundárias, que não apresentam maior significância para os processos de hidratação dos cimentos. Podem também se observar a ocorrência de impurezas sob a forma de soluções sólidas ou de compostos individualizados.

Os principais elementos químicos encontrados nos cimentos Portland como impurezas são: o Alumínio, o Ferro, o Magnésio, o Sódio, o Potássio, o Titânio, o Manganês, o Flúor, o Enxofre e o Fósforo. Além destes dos elementos químicos citados acima, são observados também compostos individualizados como o periclásio (MgO), comum em clínques magnesiano, e a cal livre (CaO) que é encontrado em clínques com alto teor de cal.

Em muitos casos, estas impurezas são encontradas nos cimentos, devido à proporção incorreta das matérias primas na moagem, como também podem ter origem na temperatura incorreta ou tempo insuficiente na zona de calcinação do forno de clínquerização (COSTA, 2012) e (TAYLOR, 1997).

Dentre as impurezas referidas nos parágrafos anteriores se destacam: a cal livre, o flúor, os álcalis, o enxofre e a magnésia. Na ocorrência de alto percentual de cal livre nos cimentos, há a possibilidade de ocorrência de expansão a frio que pode gerar tensões internas na pasta de cimento provocando sua fissuração. O processo de hidratação da cal livre ocorre de maneira lenta, onde ao se hidratar, a cal livre é convertida em Portlandita, gerando o aumento do volume em torno de 97,6% em relação à cal livre não hidratada (GOBBO, 2003) e (OLIVEIRA, 2011).

Devido à possibilidade de expansão da cal livre, seu percentual deve ser controlado quanto ao seu teor máximo no processo de fabricação do cimento. A cal livre é decorrente de uma combinação não completa da cal no processo de produção do clínquer,

quando se observa um percentual em excesso. Para se verificar o teor de cal livre pode ser usado o Fator de Saturação da Cal (FSC), que é determinado pela fração de cal presente na amostra em relação aos componentes ácidos tais como o óxido de ferro, o óxido de alumínio e o óxido de silício.

O Flúor como impureza, segundo Bélem (2011) *apud*. Sprungs (1982) pode retardar o processo de endurecimento dos cimentos. O Flúor pode ser encontrado combinado nas argilas minerais, que no processo de clínquerização estabilizam-se na forma gasosa e ao se resfriar combina-se com excesso de óxido de cálcio (CaO) formando uma nova espécie química o CaF_2 . Na ocorrência desta nova espécie química, há a diminuição na formação da alita, com efeito no aumento da viscosidade e porosidade do clínquer.

Na ocorrência de álcalis, K_2O (óxido de potássio) e Na_2O (óxido de sódio), em taxas superiores às limitadas pelas normas brasileiras, podem ocorrer alterações nas taxas de desenvolvimento da resistência mecânica, além de reduzir a viscosidade e temperatura de formação do clínquer. Outra possível consequência de altos teores dos álcalis, se dá ao fato de que também podem reagir com agregados reativos provocando a reação álcali-sílica (ou álcali agregado) que causa a expansão e fissuração dos compostos cimentícios, sobretudo nos concretos.

Quanto ao Enxofre, em altas temperaturas tende a estabilizar a belita e a cal, além de aumentar o tamanho dos cristais de alita, assim implicando no desenvolvimento da resistência à compressão, uma vez que os processos de hidratação ocorrem na superfície dos grãos formados quando em contato com água reduzindo quantidade presente, sobretudo devido a redução da quantidade de alita, belita e cal na mistura (COSTA, 2012).

A magnésia (MgO), como impureza, pode ocorrer tanto na forma cristalina quanto em solução sólida. Quando se apresenta como solução sólida, não causa potenciais problemas aos compostos do clínquer. No entanto, se estiver presente na mistura, na forma de cristais, podem precipitar como periclásio (MgO), o qual possui cinética química lenta e, por tal característica, tende a provocar expansão na matriz cimentícia endurecida gerando a fissuração do material (OLIVEIRA, 2011).

Em resumo, as impurezas encontradas nos cimentos, podem alterar o processo e a velocidade das reações químicas de hidratação dos cimentos. Estas alterações tendem a gerar problemas nas matrizes cimentícias, implicando em problemas econômicos, podendo causar riscos na segurança das obras e danos ao meio ambiente.

2.2.3 Tipos de cimentos

Comercialmente existem diversos tipos de cimentos para o atendimento às demandas específicas. Os cimentos Portland são representados pela sigla CP (abreviatura de Cimento Portland), acompanhadas de algarismos romanos indicativos da classe para cada tipo de cimento.

Os cimentos Portland são classificados quanto às adições introduzidas no processo de fabricação, a classe de resistência e a finalidade de aplicação. Na Tabela 2.1, observa-se um levantamento feito por BELÉM (2011), tendo como base estudos de Maronna e Prizkulnik (2001), Mehta e Monteiro (1994), Hewlett *et al* (2004), Taylor (1990) e Muntean (2000) apresentando um apanhado dos cimentos produzidos no mundo. Neste levantamento observam-se os cimentos Portland e os cimentos especiais que apresentam especificidades quanto a sua finalidade de uso.

Tabela 2.1 – Alguns cimentos produzidos no mundo.

Cimento Portland
Cimento Portland composto (CPII F, CPII E, CPII Z)
Cimento Portland modificado
Cimento Portland pozolânico
Cimento Portland hidrofóbico
Cimento Portland para cimentação de poços de petróleo
Cimento Portland com polímeros
Cimento Portland impregnado com polímero
Cimento Portland sem adição de gesso
Cimento branco
Cimento Portland ARI - Alta resistência Inicial
Cimentos especiais
Cimento a base de óxido de magnésio
Cimento a base de fosfato de cálcio
Cimento colorido
Cimento expansivo (K,M,S e O)
Cimento de pega e endurecimento rápido
Cimento com alto teor de ferro
Cimento termoplástico
Cimento à base de cal
Cimento à base de gesso
Cimento à base de materiais orgânicos
Cimento à base de geopolímeros
Cimento à base de aluminossilicatos

Fonte: Belém (2011).

Os cimentos apresentados na Tabela 2.1 foram desenvolvidos devido às necessidades do mercado quanto às características específicas de aplicação. A diferenciação possuem relação direta com as propriedades que se deseja alcançar, e para tal, são inseridos durante o processo produtivo, aditivo e adições minerais que alteram as propriedades básicas dos cimentos de acordo com a finalidade que se almeja.

No entanto, no Brasil a maioria dos cimentos Portland, apresentados na Tabela 2.1, não são encontrados à disposição do mercado consumidor, muitas vezes devido às características das obras brasileiras.

Os principais cimentos produzidos no Brasil são apresentados na Tabela 2.2 e diferenciam-se quanto às proporções de tipos de adições minerais usadas durante o processo de fabricação.

Tabela 2.2: Cimentos Portland comumente encontrado no mercado brasileiro.

Tipo de cimentos Portland	Simbologia	Clínquer + gipsita (%)	Escória de aciaria (%)	Material pozolânico (%)	Filler calcário (%)
Cimento Portland Comum	CP I	100	∣	∣	∣
Cimento Portland comum (com adição)	CP I S	95 - 99	1 - 5	1 - 5	1 - 5
Cimento Portland com <i>filler</i>	CP II F	90 - 94	∣	∣	6 - 10
Cimento Portland com escória	CP II E	56 - 94	6 - 34	∣	0 - 10
Cimento Portland com Pozolana	CP II Z	76 - 94	∣	6 - 14	0 - 10
Cimento Portland de alto forno	CP III	25 - 85	35 - 70	∣	0 - 5
Cimento Portland pozolânico	CP IV	45 - 85	∣	15 - 50	0 - 5
Cimento Portland ARI	CP V ARI	95 - 100	∣	∣	0 - 5
Cimento Portland para poços de petróleo	CPP	95 - 100	∣	∣	0 - 5

Fonte: Adaptado (ABCP, 2002).

Dentre os cimentos apresentados na Tabela 2.2, os mais produzidos são o CP Comum, CP alto forno, CP Composto e o CP pozolânico e em menor escala destacam-se o CP V ARI, CP resistente a sulfatos, CP branco, CP de baixo calor de hidratação e CP para poços de petróleo.

Abaixo são apresentadas características dos principais cimentos Portland produzidos no Brasil.

- Cimento Portland Comum - CPI:

Foram os primeiros cimentos Portland produzidos. No seu processo de fabricação não é adicionado nenhum outro tipo de adição mineral, se não a gipsita, que é adicionado com a finalidade de se retardar o tempo de pega. Este cimento serve de referência para se avaliar as propriedades dos demais tipos de cimentos produzidos (ABCP, 2002).

- Cimento Portland Composto - CII:

Segundo ABNT 11578 (1991), os cimentos Portland compostos correspondem aos cimentos CII F, CII E e CII Z que se diferem quanto ao tipo e proporção de adições minerais usadas para a produção destes cimentos, conforme observado na Tabela 2.2.

Estes cimentos Portland compostos representam cerca de 75% da produção de cimentos no Brasil, sendo utilizados fortemente na indústria da construção civil, a qual é responsável por praticamente toda a demanda.

- Cimento Portland de alto forno e pozzolânico – CIII e CIV:

O surgimento dos cimentos Portland CIII e CIV remonta da necessidade de reduzir o consumo energético, uma vez que o processo de produção dos cimentos Portland apresenta alto consumo energético, sendo responsável por cerca de 8% da emissão mundial de CO₂ (ULUSU *et al*, 2016). Tendo em vista esse desafio, buscaram-se alternativas como o uso de resíduos industriais e materiais pozzolânicos.

As adições minerais adicionadas no processo de produção dos cimentos CIII e CIV modificam a microestrutura dos compostos cimentícios reduzindo a permeabilidade, melhorando a difusão iônica, reduzindo a porosidade e o calor de hidratação, além de aumentar a estabilidade e a durabilidade do produto final hidratado. No entanto, como apresentam menor velocidade de hidratação podem vir a desenvolver valores de resistência inicial baixos para as primeiras idades de cura.

- Cimento Portland Alta Resistência Inicial – CPV ARI:

Corresponde a um tipo particular de cimento Portland comum, no qual apresenta a propriedade de atingir altos valores de resistência nas primeiras idades.

Durante sua fabricação se permite a adição de até 5% de material carbonático durante a moagem, onde o restante é composto pelo clínquer e por sulfato de cálcio (ABNT 5733, 1991).

A alta resistência inicial é obtida por meio do seu processo de fabricação que conseguido pela dosagem dos materiais constituintes, como o calcário e a argila, além da moagem do clínquer em granulometrias finas que possibilitam, mediante a reação com a água adicionada, altas resistências iniciais em velocidades superiores aos outros tipos de cimentos (ABCP, 2002).

Além dos cimentos apresentados anteriormente pode-se encontrar também variações dos mesmos, tais como o Cimento Portland resistente aos sulfatos e o Cimento Portland baixo calor de hidratação. Vale observar que qualquer tipo de cimento pode se enquadrar como resistente aos sulfatos ou ser de baixo calor de hidratação, desde que atendam aos requisitos necessários para esta classificação.

Os cimentos Portland resistentes aos sulfatos possuem a propriedade de resistir aos sulfatos provenientes de esgotos de indústria ou de águas servidas do consumo humano, como também oriundos de água do mar ou de tipos de solos que contenham sulfatos em sua composição.

Para se determinar que um cimento pertença à classe dos resistentes aos sulfatos, deve atender aos seguintes requisitos: o teor de C_3A , alumina do clínquer, deve conter até 8% e as adições carbonáticas em torno de 5%; se for um cimento de alto-forno, o teor de escória deve-se situar-se entre 60% e 70% em massa; e caso seja um cimento pozolânico, a adição mineral deve situar-se entre 25% e 40%, em massa.

No que se refere ao cimento Portland de baixo calor de hidratação, observa-se que ao se aumentar a temperatura, devido às reações de hidratação dos cimentos, ocorre o surgimento de fissuras de origem térmica. Estas fissuras podem levar a problemas estruturais e de integridade de matrizes de concreto, muito frequente em estruturas com grandes volumes. Tal situação pode ser evitada ou minimizada por meio do controle da taxa de elevação de calor das reações de hidratação (ABCP, 2002).

Para tal controle, a NBR 13116 (1994), aponta que se pode utilizar qualquer tipo de cimento para tal finalidade, desde que atendam aos requisitos normativos, onde no terceiro dia devem apresentar 260 J/g e aos sete dias, apresentar 300 J/g de taxa de calor.

2.2.4 Cimentos Portland para poços de petróleo

Além dos cimentos apresentados na seção anterior, existem os cimentos para poços de petróleo que, no Brasil, são encontrados os cimentos CPP Classe G e CPP Classe especial.

Os cimentos para poços de petróleo apresentam aplicação específica para a cimentação. A *American Petroleum Institute* – API analisa que os métodos utilizados para o testes em cimentos para a construção civil, não eram ideais para a avaliação dos cimentos para poços de petróleo. Assim foi desenvolvida uma norma específica para a avaliação destes cimentos como a API SPEC 10A (2002) e ISO 10426-1 (2005). Observa-se também que, no Brasil, tem-se a NBR 9831 (2006), desenvolvida posterior as normas API e ISSO citadas anteriormente.

Os cimentos desenvolvidos para o atendimento à operação de cimentação de poços de petróleo são produzidos com as mesmas matérias-primas utilizadas para a fabricação dos demais tipos de cimentos Portland fabricados para atender à demanda da construção civil. Este tipo de cimento é constituído por clínquer e gipsita, no entanto, diferem dos cimentos usuais para construção civil quanto à maior granulometria dos grãos constituintes e a ocorrência de algumas adições e aditivos incluídos na sua fabricação (MELO, 2009).

Para se conseguir as propriedades específicas dos CPP's, são tomadas no processo de fabricação possibilitando com que o produto atenda de maneira satisfatória as propriedades de plasticidade requeridas, como maior uniformidade da granulometria das partículas constituintes, atendimento aos requisitos físicos e químicos, além de maior compatibilidade com aditivos químicos que são adicionados na formulação das pastas de cimento em função das características específicas dos poços.

No processo de fabricação, o clínquer é moído em temperaturas mais baixas quanto possível, com a finalidade de se evitar a formação de sulfato de cálcio hemihidratado. Quanto a suas características destacam-se, a distribuição granulométrica variando entre 0 μm a 100 μm e diâmetros equivalente médios entre 10 μm a 20 μm (GARCIA, 2007 *apud* CONCEIÇÃO *et al*, 2002).

No Brasil estes cimentos são regulamentados pela ABNT NBR 9831 (2006), onde se observam métodos para testes dos cimentos destinados a cimentação de poços de petróleo (MELO, 2009).

A norma brasileira faz referência somente aos cimentos Portland para poços de petróleo classe G e classe especial, diferindo da norma API (2002), que se reportam a outros tipos de cimentos Portland que podem ser utilizados para cimentação de poços de petróleo em situações diferentes requisitos como profundidade do poço, e características de pressão e temperatura.

Dentre os requisitos químicos que devem ser controlados destacam-se: os percentuais de perda ao fogo, de resíduos insolúveis, de CaO livre, trióxido de enxofre, equivalente alcalino, óxido de magnésio, percentuais de silicato tricálcico, aluminato tricálcico e de ferroaluminato (NBR 9831, 2006).

No que se refere aos requisitos físicos observam-se: teor de água livre, resistência à compressão com cura de 38°C e 60°C, consistometria e as propriedades reológicas das pastas. Para *American Petroleum Institute* (API, 2002), Cook (2006) e Nelson (1990), os cimentos para poços de petróleo são classificados conforme Tabela 2.3, em função das características de aplicação requeridas e profundidade de aplicação das pastas de cimento.

Tabela 2.3- Classes dos cimentos utilizados em cimentação poços de petróleo pela API

Classe	Profundidade de aplicação	Aplicação
A	Até 1830 m	Uso restrito revestimento superficial
B	Até 1830 m	Moderada resistência a sulfatos
C	Até 1830 m	Requerida resistência Inicial
D	Poços até 3050 m	Temperatura Moderadamente elevadas e altas pressões
E	De 1830 m a 4270 m	Pressão e temperatura Elevadas
F	De 3050 m a 4880 m	Condições extremamente altas de temperatura e Pressão
G e H	Até 2440 m	Uso sem aditivos e podem ser usadas nas condições das classes A até E
J	De 3660 m a 4880 m	Condições de pressão e temperaturas muito elevadas

Fonte: Adaptado de API e Nelson (1990).

De acordo com LEA's (1998), os cimentos para poços de petróleo, possuem características equivalentes aos cimentos classificados pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), onde o CPP classe A apresenta similaridades com o classe I da

ASTM; o CPP classe B, tem alta resistência aos sulfatos e baixo teor de aluminato; o CPP classe C apresenta alto teor de alita com alta área superficial, boa resistência é observada no início da pega.

O CPP Classe D se caracteriza por ter sua pega retardada em maiores profundidades, considerável resistência aos sulfatos e moderada resistência a altas temperaturas e pressões; o CPP Classe E também possui tempo pega retardado, média resistência a sulfatos e alta resistência a altas temperaturas e pressões.

O CPP classe F tem sua pega retardada em maiores profundidades, média e alta resistência à sulfatos e alta resistência em altas temperaturas e pressões em grandes profundidades.

O Cimento CPP classe G é o cimento básico para a cimentação de poços de petróleo, o qual apresenta uma boa resistência aos sulfatos. Este cimento admite o uso de adições minerais ou aditivos químicos, com a finalidade de melhorar algumas propriedades requeridas das pastas de cimento Portland.

Quanto ao CPP Classe H, este também pode ser considerado sendo um cimento básico para a utilização em cimentação de poços de petróleo. Este também pode também possibilita o uso de aditivos químicos e adições minerais, tal qual o CPP Classe G, porém difere-se por possuir menor área superficial do clínquer (LEA'S, 1998).

Nas operações de cimentação de poços de petróleo, a Petrobrás utiliza-se, para operações de cimentação de poços de petróleo, quatro tipos de cimentos, o CPP Classe G, CPP Classe especial, os cimentos compostos CII F 32 e CII E 32. Dentre estes cimentos referidos, os cimentos Portland compostos, apresentam maior utilização na indústria da construção civil, além de ter sua aplicação limitada a operações rasas de até 2000 m de profundidade e temperaturas de circulação de até 100°C (GARCIA, 2007).

Outro tipo de cimento utilizado nas operações de cimentação de poços de petróleo destaca-se o cimento Portland Classe Especial. Trata-se de um cimento modificado industrialmente, que possuem propriedades equivalentes ao cimento Portland classe G. Este cimento foi desenvolvido pela Petrobrás com a finalidade de atender a demanda no Nordeste brasileiro. Sua fabricação o se dá no município de Laranjeiras no estado do Sergipe (NÓBREGA, 2008).

Quanto a sua composição os cimentos Portland CPP Classe G e CPP Classe Especial apresentam maiores concentrações de C_3S , sendo esta a principal fase formadora do CSH. Com menores percentuais de C_3A , onde este fase apresenta a menor proporção, já que

apresenta maior velocidade de hidratação. Quanto às fases C₂S, C₄AF, os percentuais ficam em teores intermediários (HEWLETT, 2004) e (NELSON, 1990). As proporções devem situar-se, para o C₃S, com percentual em torno de 50%, para o C₂S com 30%, 12% para o C₄AF e a fase C₃A com a menor proporção entre as fases principais do clínquer na ordem de 5%.

2.2.5 Hidratação dos cimentos Portland

As reações de hidratação são consideradas complexas, e ocorrem por meio de reações químicas entre os compostos anidros do cimento, silicatos e aluminatos, com a água dando origem aos produtos hidratados (ROCHA, 2010). No processo de hidratação, cada fase do clínquer, as reações ocorrem com velocidade e mecanismos diferentes, onde as fases se processam de forma interligada entre si (COOK, 2006).

Quanto às fases de hidratação dos cimentos Portland podem ser divididas em dois mecanismos de hidratação. O primeiro mecanismo de hidratação é caracterizado pela dissolução e precipitação. Neste processo ocorre a dissoluções dos compostos anidros também com a formação de hidratos na solução aquosa com baixa solubilidade e assim, acabam por precipitar os produtos hidratados. No segundo mecanismo de hidratação o processo ocorre na fase sólida, e as reações ocorrem na superfície dos grãos do cimento (ANJOS 2009) e (NÓBREGA 2009).

Para Taylor (1997), Metha (1994) e Nelson (1990), os principais fatores que influem na hidratação do cimento são: pressão; umidade relativa do ar; temperatura; superfície específica dos materiais sólidos constituintes, como o clínquer, as adições minerais e relação água/cimento.

O processo de hidratação dos cimentos Portland tem impacto direto nas propriedades e desempenho dos materiais cimentícios, podendo afetar a resistência à compressão, a permeabilidade, modificando o mecanismo de evolução da camada de hidratos e alterando o desenvolvimento do calor de hidratação.

Segundo Anjos *et al.* (2013), normalmente toma-se como referência a idade de cura com 28 dias, para se avaliar a hidratação dos cimentos, visto que nesta idade, alcança-se cerca de 80% dos produtos hidratados totais. Fato também justificado ao fato de que em idades superiores aos 28 dias, a taxa de evolução da resistência e o processo de hidratação ocorrem de maneira mais lenta.

O termo hidratação corresponde à reação química entre uma espécie química com a água que converte os constituintes anidros em hidratados com a inclusão da molécula de água (TAYLOR, 1997). Estas reações são complexas onde cada fase presente no clínquer apresenta diferentes velocidades de processos de reação com a água e ocorre de maneira simultânea, fato este que dificulta o entendimento completo do mecanismo de hidratação dos cimentos (COOK, 2006).

Os processos de hidratação sofrem influência da composição das fases do cimento, da presença de íons distribuídos na rede cristalina, da granulometria do cimento, razão água cimento, da temperatura de cura e da presença de aditivos químicos ou adições minerais (MIRANDA, 2008) e (ODLER, 2004). As diferentes interações entre os componentes atrelados aos fatores oriundo do processo de fabricação e de uso dos cimentos implicam na complexidade do processo.

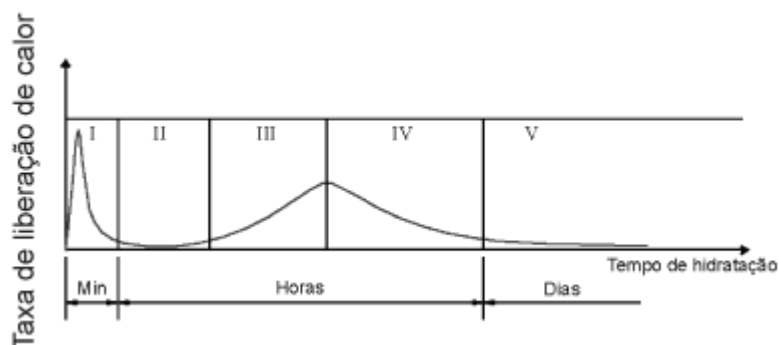
Os diferentes processos de hidratação são dependentes da taxa de dissolução, da nucleação e crescimento de cristais de hidratos formados, que aumentam à medida que se prossegue o processo de hidratação, como também dependem da difusão da água e dos íons dissolvidos. Os mecanismos de hidratação tem início logo após o contato dos grãos de cimento com a água, ocorrendo na superfície para o interior dos grãos, ocorrendo à troca de espécies iônicas entre a fase sólida e a fase líquida (Jawed *et al*, 1983). À medida que se prossegue o processo de dissolução do clínquer há a formação de compostos hidratados de menor solubilidade que se precipitam e constituirão a pasta de cimento no estado endurecido.

Vale salientar que ao se aumentar a espessura da camada de hidratos, que se depositam sobre os grãos de cimento, ocorrendo o impedimento das moléculas da água de entrar em contato com a superfície dos grãos de cimento. Assim, em grãos de cimento com maior tamanho, ocorre à impossibilidade de reação de hidratação completa em maiores idades, o que também justifica uma maior taxa de hidratação para cimentos com maior finura e de maior área superficial (NÓBREGA, 2008).

Como a hidratação dos cimentos ocorre por meio de reações exotérmicas, o calor que é liberado durante as reações, pode fornecer um método de se avaliar o processo de hidratação. Tal fundamentação baseia-se na ocorrência da liberação de energia na forma de calor no processo. Ao liberar calor nos fornece uma boa resposta macroscópica da evolução das fases de hidratação, uma vez que os diferentes estágios da hidratação ocorrem com diferentes taxas de evolução de calor.

Na Figura 2.2 observa-se o processo de hidratação dos cimentos Portland quanto à evolução da taxa de calor liberado durante as reações químicas. Os estágios de hidratação dos cimentos Portland são divididos em 5 estágios: (I) período de pré-indução, (II) período de indução, (III) período de aceleração, (IV) período de desaceleração e (V) período de difusão. Estes estágios estão descritos abaixo, conforme Miranda (2008) e Nóbrega (2009).

Figura 2.2: Taxa de Evolução de Calor na Hidratação do Cimento Portland.



Fonte: Castro e Pandolfelli (2009).

De maneira simplificada os estágios são descritos abaixo:

- Estágio (I):

Denominado etapa de pré-indução. Com o contato da água com os grãos de cimento há uma rápida dissolução das espécies iônicas na fase líquida, com a formação de hidratos e ocorre a liberação intensa de calor.

Neste estágio inicia-se a dissolução das fases anidras C_3S , C_3A e C_4AF , que dá origem a uma camada de gel precipitada de silicato de cálcio hidratado- CSH sobre a superfície dos grãos dos cimentos anidros, diminui a taxa de hidratação, com menor liberação de calor (HEWLETT, 2001). Com a liberação dos íons provenientes da alita e da ferrita, estes reagem com os íons de Ca^{2+} e SO_4^{2-} , provenientes da dissolução do sulfato de cálcio, dando origem ao gel amorfo, rico em aluminato, depositado na superfície dos grãos do cimento a formação de pequenas agulhas de etringita.

- Estágio (II):

Período de dormência ou indução. Ocorre redução da taxa de hidratação dos compostos com conseqüente redução da taxa de liberação do calor. No final desse estágio

tem-se início a pega. Devido à instabilidade da camada de etringita ela se desintegra o que caracteriza o fim do período de indução das hidratações (NÓBREGA, 2008).

A estrutura da camada de hidratos sobre a superfície dos grãos dos grãos de cimento ocorre por efeito da pressão osmótica e há a nucleação e crescimento do silicato de cálcio hidratado e o hidróxido de cálcio (MIRANDA, 2008).

O estágio II se caracteriza pela baixa taxa de evolução do calor, com a formação de íons Ca^{2+} e OH^- , porém com taxas menores. Observa-se também um maior grau de saturação quanto ao hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) que atinge um patamar mais estável, iniciando-se o período e precipitação. A saturação do hidróxido de cálcio depende de fatores relacionados à relação água/cimento e o tamanho dos grãos da alita.

Com a supersaturação do hidróxido de cálcio, retoma-se o processo hidratação dos cimentos com taxas mais significativas, marcando o fim do período de indução (NELSON e GUILLOT, 2006).

Esta etapa da hidratação ainda não é totalmente compreendida. De maneira simplificada, a estrutura da camada de hidratos sobre a superfície dos grãos dos grãos de cimento ocorre por efeito da pressão osmótica e há a nucleação e crescimento do silicato de cálcio hidratado e o hidróxido de cálcio (MIRANDA, 2008).

- Estágio (III):

Período de aceleração. Caracteriza-se pelo aumento das taxas de hidratação que são controladas pela nucleação e crescimento dos produtos da reação (NELSON 1994). Ocorre o aumento da hidratação da alita, e uma significativa taxa de aumento da hidratação da belita, dando origem à formação de nova fase de silicato de cálcio hidratado além da precipitação da etringita (HEWLETT, 2001).

Vale salientar que a taxa de liberação de calor é controlada pela formação do CSH, onde a área específica do clínquer é responsável pela taxa de aceleração e extensão da hidratação neste período (MOSTAFÁ e BROWN, 2005).

Neste estágio ocorre um novo pico de liberação de calor, observado na Figura 2.4 na interface entre os estágios III e IV, marcando também o fim da pega e iniciando endurecimento das pastas.

- Estágio (IV):

Período de desaceleração. Caracteriza-se pela redução da taxa de hidratação, resultante da menor disponibilidade de material para reagir. Nesta fase há a formação de fases hidratadas sobre os grãos de cimento, que diminuem o total de material disponível para ocorrer às reações de hidratação.

O estágio IV tem início logo após o segundo pico exotérmico, ocorrendo à conversão da etringita em monossulfato, e também uma menor taxa de formação de do CSH e do CH.

Após este processo, o mecanismo passa a ser controlado por difusão iônica, ou reação topoquímica que ocorrem em idades mais avançadas devido a menor mobilidade iônica da solução (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

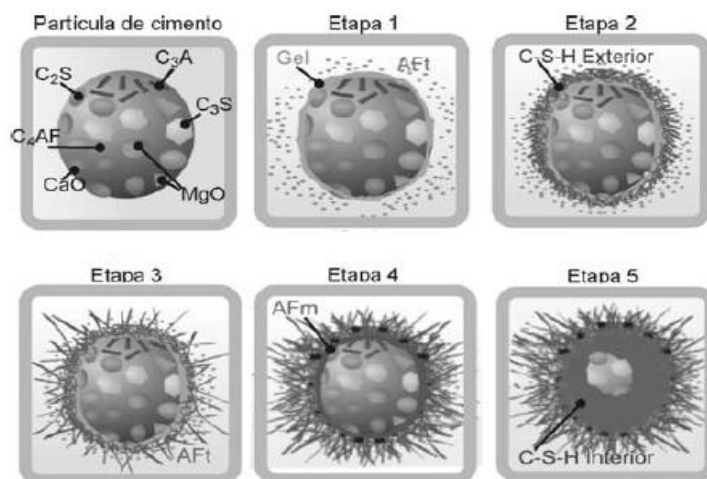
- Estágio (V):

Corresponde ao período de difusão. Neste processo o silicato de cálcio hidratado continua a ser formado oriundo da hidratação da ferrita com o C3A e o C4AF, devido à indisponibilidade de sulfato de cálcio. Como também pode ocorrer devido a conversão de trissulfatoaluminato de cálcio (AFt) em monossulfatoaluminato de cálcio (AFm).

Nesta etapa há um aumento gradual da densidade microestrutural da pasta de cimento Portland que causam o preenchimento dos poros, tornando a matriz cimentícia mais homogênea.

Na Figura 2.3, observa-se o processo de formação de precipitados hidratação em torno do grão de cimento, representado de maneira esquemática o processo descrito na Figura 2.4.

Figura 2.3 – Processo de hidratação e precipitação em torno do grão de cimento.



Fonte: Costa *et al* (2011).

Os principais produtos resultantes do processo de hidratação dos cimentos são o silicato de cálcio hidratado – CSH e o hidróxido de cálcio – CH.

O CSH é formado pela hidratação dos silicatos, e sua composição química é variável em função da relação água/cimento, temperatura, idade e relação CaO/SiO_2 (MIRANDA, 2008) e (FARIA, 2004). Nas pastas hidratadas, entre 50% a 60% do volume total de hidratos corresponde ao CSH em suas distintas estequiometrias. O CSH é o principal responsável pelo desenvolvimento da resistência de compostos cimentícios. O composto apresenta predominância de forma amorfa, ou pouco cristalina, de aspecto sólido poroso com características de um gel rígido.

Para o hidróxido de cálcio, conhecido também como portlandita. Segundo Dal Molin (1995), é um sólido que ocupa um volume entre 20% e 25% do total de hidratos formados. A sua morfologia observam-se grandes cristais prismáticos hexagonais, onde a sua ocorrência depende da temperatura de hidratação e da ocorrência de impurezas no sistema.

O CH apresenta baixa influência quanto ao desenvolvimento da resistência à compressão das pastas de cimento, também sua presença é desfavorável em formações ácidas no que se refere à resistência à compressão. No entanto, o CH apresenta a vantagem de ser alcalino que se torna importante quando aplicado em estruturas armadas, como estruturas de concreto armado.

Vale salientar também que o hidróxido de cálcio participa das reações pozolânicas. Ao se adicionar materiais com propriedades pozolânicas, ricos em sílica e alumina, estes reagem com o CH, devido à vulnerabilidade do hidróxido de cálcio frente à

sílica e a alumina, além da instabilidade de suas ligações químicas que promovem a reação química entre estas espécies formando o CSH.

2.3 Cimentação de poços de petróleo

2.3.1 Introdução

De acordo com Thomas (2001), o processo de execução do poço de exploração de petróleo, inicia-se com a avaliação da ocorrência de hidrocarbonetos em uma determinada área de formação sedimentar, por meio de processos de investigação geológicos e geofísicos. Uma vez encontrada, na área em estudo, hidrocarbonetos, avalia-se a viabilidade econômica de sua exploração, para posterior exploração da jazida.

O processo de execução do poço consiste, inicialmente, da perfuração com a utilização de equipamentos apropriados, seguido da descida do revestimento metálico. Posterior a essa etapa, ocorre à cimentação primária, onde através da coluna de revestimento são inseridas tubulações que irão injetar a pasta de cimento Portland no espaço anular, que corresponde ao espaço deixado entre o furo de perfuração na formação rochosa e as paredes do revestimento.

O conjunto das três etapas (perfuração, revestimento e cimentação) é repetido até se alcançar a profundidade desejada para a exploração do petróleo, com gradativa redução do diâmetro e modificação do tipo de revestimento metálico que pode ser: revestimento de condução, revestimento intermediário, revestimento de produção (THOMAS, 2001).

Historicamente a primeira perfuração de um poço de petróleo data de 1859 no estado norte-americano da Pensilvânia, onde se executou uma perfuração com 21 metros. O processo histórico da cimentação desenvolveu-se, de acordo com Halliburton (1998) e Costa (2012), seguindo os períodos apresentados a seguir:

- 1903 – Foi realizada a primeira cimentação num campo na Califórnia. Nesta operação utilizou-se cerca de 50 sacos de cimentos, com o objetivo de se evitar o influxo de água da formação para o poço de produção. Vale salientar que a cura demorou 28 dias para se endurecer o cimento;

- 1910 – Almond Perking patenteia a operação de cimentação com dois tampões, onde a pasta era bombeada com tampões metálicos na frente e atrás, buscando-se evitar a contaminação;
- 1919 – Erlen Halliburton sai da empresa Perking e cria sua própria empresa, a Halliburton Cementing Co. Considerada a maior empresa do ramo de cimentação especializada nesta operação até os dias atuais;
- 1922 – Halliburton patenteou o misturador com jatos, o que automatizava o processo de produção das pastas. Neste período, os cimentos endureciam entre 7 e 28 dias;
- 1923 – Iniciou-se a fabricação de cimentos específicos para a realização da operação de cimentação, onde estes produtos apresentavam alta resistência inicial e possibilitava a introdução de aditivos químicos e adições inerais, o que possibilitava a redução do tempo de pega além da possibilidade de se controlar outras variáveis do processo.

À medida que o processo de cimentação foi avançando tecnologicamente, gerou-se a necessidade de melhoramentos no processo de produção e controle dos cimentos, além da inserção de novos aditivos químicos e adições minerais que buscam a melhoria das propriedades químicas, físicas e mecânicas.

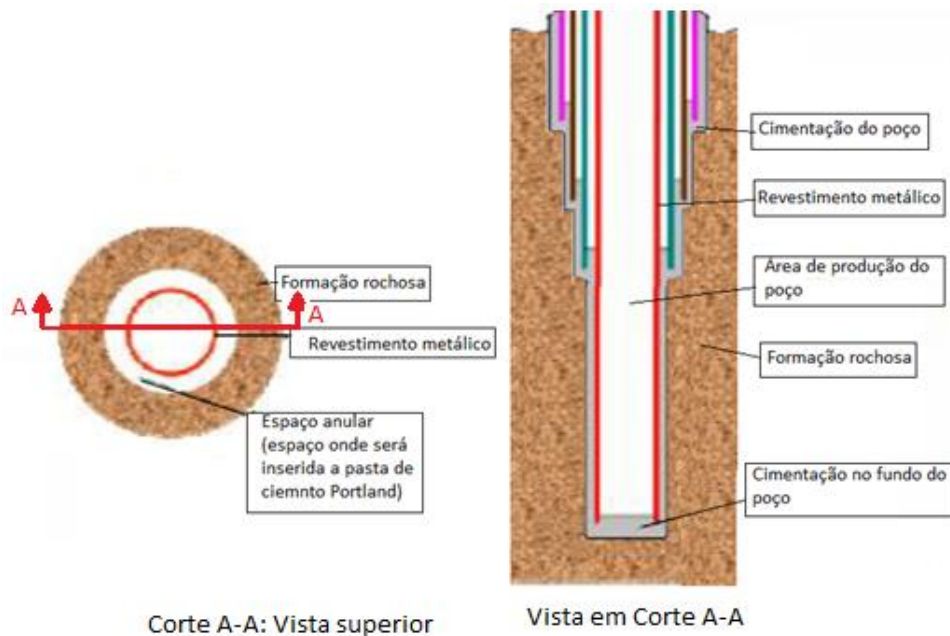
As necessidades são oriundas das características dos poços que, devido a crescente demanda por hidrocarbonetos, gerava-se a necessidade de exploração de jazidas em maiores profundidades e sob condições de temperatura e pressão adversas. Estas tecnologias buscavam não somente o avanço tecnológico da exploração, como também visava uma maior segurança nas operações reduzindo os riscos ambientais e para a saúde dos envolvidos na operação.

A cimentação é uma das operações mais importantes que se realizam em poços de petróleo, sendo executada após a perfuração do poço e a inserção do revestimento metálico. Vale salientar que a qualidade da operação de cimentação impacta diretamente na produção e vida útil do poço (BASSIONI e ALI, 2013).

A etapa da cimentação do poço de petróleo é definida como sendo o bombeamento da pasta de cimento Portland, deslocado pelo interior do revestimento metálico,

para o preenchimento do espaço anular formado entre o revestimento e a formação rochosa (THOMAS, 2011), conforme ilustrado na Figura 2.4.

Figura 2.4 – Poço de petróleo



Fonte: Adaptado de Cavalcanti (2013).

A cimentação de poços de petróleo pode ser de dois tipos, a cimentação primária e a cimentação secundária, que se distinguem pela função e necessidade de sua execução (OLIVEIRA, 2011); (NELSON, 1990) e (ROCHA, 2010).

2.3.2 Cimentação primária

O processo de cimentação primária é realizado logo após a inserção do revestimento metálico, no qual a pasta de cimento é inserida no espaço anular formado entre o revestimento metálico e a formação rochosa (COOK, 2006). Após o endurecimento da pasta esta tem a função de suportar a estrutura do poço, constituído pelo do revestimento e pelos equipamentos que nele se apoiam. Busca também garantir proteção ao invólucro metálico (revestimento) contra a ação de fluidos corrosivos provenientes da formação rochosa; assegurar proteção contra cargas de impacto e isolar zonas produtoras e não produtoras de óleos (BASSIONI e ALI, 2013), (CHOO LAEI, 2012), (LIU *et al.*, 2016) e (MELO, 2009).

Concluída a etapa de cimentação do poço de exploração de petróleo, em algumas situações podem ocorrer problemas na matriz cimentícia. Dentre os problemas mais comuns

podem-se destacar o surgimento de canais preferenciais, o craqueamento, fissuração, formação de estruturas porosas como também contrações volumétricas da pasta endurecida. Estas ocorrências são passíveis de migração de fluidos e gases corrosivos, que devido a sua alta permeabilidade, percorrem o interior da matriz cimentícia podendo atingir o revestimento metálico do poço causando problemas à sua condição ideal de produção (BU, 2016).

Os problemas na cimentação de poços podem ter origem tanto no processo executivo do poço como também na concepção da pasta de cimento.

Dentre os problemas com origem na formulação das pastas de cimento Portland destacam-se os erro de densidade da pasta de cimento, insuficiência ou falta de aderência da pasta ao revestimento ou à formação rochosa e formação de gelificação prematura, pode ocorrer também à contaminação da pasta de cimento e contração volumétrica (CAVALCANTI, 2013) e (SANTOS JÚNIOR, 2006).

Na ocorrência de problemas, como falhas no isolamento, o poço não consegue alcançar, por completo todo seu potencial de produção. Vale salientar que o sucesso da cimentação depende de fatores como as propriedades das pastas utilizadas, se estão de acordo com o exigido para as condições do poço, tempo de bombeabilidade, geometria do poço, procedimento de mistura dos componentes das pastas (HODNEA *et. al.*, 2000).

A avaliação da qualidade da cimentação é feita durante a etapa de complementação dos poços, e objetiva à investigação da pasta de cimento no espaço anular, observando possíveis trincas ou falhas na cimentação. Esta avaliação é realizada por meio de testes hidráulicos, testes de pressão diferencial, por meio de perfis de temperatura, uso de traçadores radioativos e de perfis sônicos e ultra-sônicos.

Na constatação de problemas na cimentação primária deve-se recorrer a uma operação emergencial para correção destes problemas. Esta nova cimentação é chamada de cimentação secundária.

2.3.3 Cimentação secundária

A cimentação secundária corresponde ao processo de nova inserção da pasta de cimento visando à correção de problemas oriundos do processo de cimentação primária. O objetivo é reduzir os impactos dos problemas sobre a produção do poço de petróleo, de maneira econômica, segura ambientalmente e eficaz, visando o aumento da vida útil do poço (NELSON, 1990).

Segundo Costa (2012), Melo (2009) e Oliveira (2011), as principais operações de cimentação secundária são:

- Tamponamento da pasta de cimento:

Definido como o bombeamento de um dado volume de pasta cimento no poço, para tamponar (selar) algum trecho do poço ou para o encerramento de suas atividades de maneira definitiva ou provisória;

- Compressão do cimento (squeeze):

Corresponde à injeção forçada da pasta sob pressão, usada para sanar vazamentos, isolar zonas que não possuem mais interesse de produção e combate à perda de circulação (perda de fluido injetado para os vazios ou fraturas abertas na formação rochosa);

- Recimentação:

Refere-se a uma correção propriamente dita da cimentação primária, nas situações onde esta não se atinge a altura planejada ou quando não se selou trechos extensos do espaço anular de maneira satisfatória, deixando espaços vazios.

- Reparo de vazamento no revestimento:

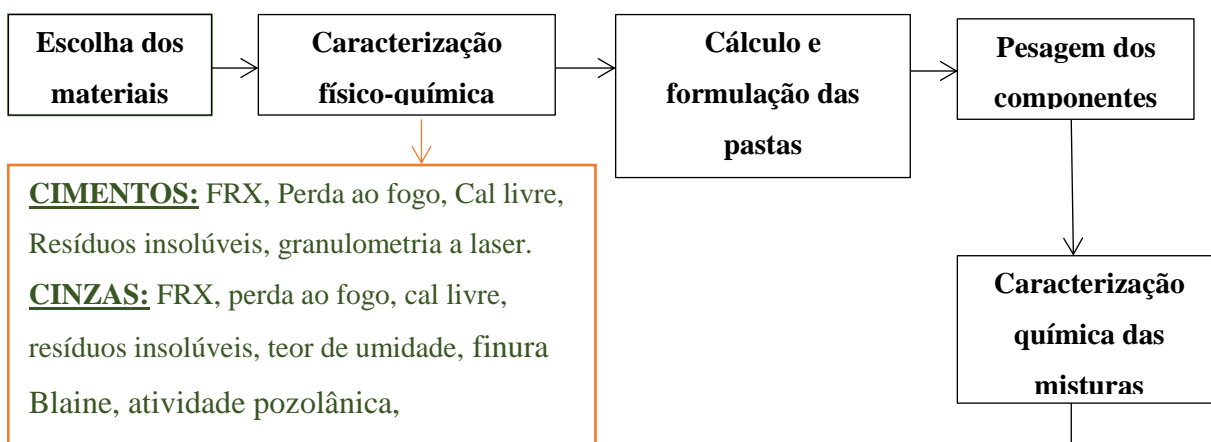
Este processo de correção é semelhante ao tamponamento, sendo executado nas situações onde há a possibilidade de ocorrer vazamento devido à corrosão, colapso estrutural da bainha de cimento (pasta de cimento colocado no espaço anular), fissuração, desgaste ou falha das conexões. Nesta operação é fundamental identificar o local a extensão e a causa do problema.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo serão apresentados os materiais e os métodos de pesquisa utilizados para a caracterização físico-química dos materiais anidros (cimentos e cinzas da combustão de carvão mineral) e das pastas de cimento formuladas. Também se aborda a formulação e avaliação das pastas de cimentos Portland quanto aos ensaios tecnológicos API (teor de água livre, consistometria e resistência à compressão) definidos pela norma brasileira ABNT NBR 9831/2006, API SPEC 10 (2009) e API RP 10B (2003).

O fluxograma apresentado na Figura 3.1, expressa as diferentes etapas de realização da pesquisa experimental.

Figura 3.1 – Organização da fase experimental da pesquisa



ESPESSAMENTO:

Tempo de espessamento, Consistência máxima entre 15 e 30 minutos, Tempo de bombeabilidade (50UC).

RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO:

Cura de 8 horas, 24 horas, 7 dias e 28 dias.

Fonte: Autor.

Iniciou-se com a escolha dos materiais de partida; seguido pela caracterização dos componentes na sua forma anidra; para então poder se calcular o total de cada componente nas pastas, tendo como base uma pasta de cimento Portland com densidade de 14,5 lb/gal (1,737 g/cm³).

As pastas de cimentos foram formuladas para uma densidade de 14,5lb/gal, devido a presença das adições de cinzas da combustão de carvão mineral, que dificultavam a trabalhabilidade das pastas, para densidades superiores à adotada, escolhendo-se então uma pasta leve com possibilidade de aplicação em cimentações rasas. Esta densidade adotada é também utilizada no trabalho de Belém (2011), que serviu de referencial comparativo dos resultados avaliados.

Com a formulação dos percentuais dos constituintes das misturas, deu-se início aos ensaios com as pastas de cimento formuladas. Onde se caracterizou quimicamente as misturas, com base nos ensaios característicos dos cimentos Portland, além dos ensaios API de teor de água livre, consistometria e resistência à compressão. Também foram avaliadas as pastas curadas aos 28 dias por meio de MEV e DRX.

Este trabalho é derivado de uma parceria entre a Universidade Federal do Ceará – UFC, com a Termelétrica do Pecém, na qual visa dar destino apropriado (utilização em concretos, pavimentação e destino ambiental adequado) aos resíduos industriais provenientes

da queima do carvão mineral. Assim, o trabalho visa verificar uma utilização futura para pastas de cimento Portland visando à cimentação de poços de petróleo, para pastas formuladas com densidade de 14,5 lb/gal.

3.1 Materiais Básicos e Formulação das Pastas

Para a realização da fase experimental da pesquisa foram utilizados, para a confecção das pastas de cimento Portland, os materiais listados abaixo:

- Cimento Portland CP II F 32 (Cimento Portland composto com *filler* calcário);
- Cimento Portland CP V ARI (Cimento Portland de alta resistência inicial);
- Água da rede de abastecimento da UFRN;
- Cinza da combustão de carvão mineral (CV1 e CV2).

As cinzas da combustão de carvão mineral utilizadas como adição mineral nas pastas de cimentos, são provenientes da Usina Termelétrica Energia Pecém, localizada no município de São Gonçalo do Amarante, nas margens da rodovia CE-085, Km 37. As termelétricas atendem a demanda de energia da Companhia Siderúrgica do Pecém, onde o combustível para a geração da energia, o carvão mineral, tem origem colombiana.

Quanto aos cimentos, optou-se CII F 32 e CPV, por se tratar de cimentos de fácil obtenção na região Nordeste e também apresentam em sua composição menores proporções de adições minerais.

Os resultados obtidos, quanto aos ensaios tecnológicos API, serão comparados entre si e também por meio de pesquisas bibliográfica que apresentam a mesma metodologia de ensaios empregada e mesma densidade de pasta (14,5 lb/gal). Para tal, balizou-se a avaliação dos resultados pela dissertação de Belém (2011).

Na Tabela 3.1 se apresentam as diferentes proporções dos materiais e os valores percentuais correspondentes à adição de materiais, cinzas da combustão de carvão mineral, com base na definição de *Blend*, referida na API SPEC 10 A (2009).

Tabela 3.1 – Misturas utilizadas para a formulação das pastas de cimento Portland.

Tipo de cimento	% cimento na mistura	Adição mineral	% de adição mineral	Quantidade de misturas
-----------------	----------------------	----------------	---------------------	------------------------

CP II F 32	100%	-	0%	1
CP V ARI	100%	-	0%	1
CP II F 32	95% e 90%	CV1	5% e 10%	2
CP II F 32	95% e 90%	CV2	5% e 10%	2
CP V ARI	95% e 90%	CV1	5% e 10%	2
CP V ARI	95% e, 90%	CV2	5% e 10%	2
Total:				10

Fonte: Autor.

Foram formuladas dez misturas, das quais duas correspondem a pastas formuladas com os cimentos CP II F 32 e CP V e água, sem adições de cinzas da combustão de carvão mineral. As oito formulações restantes, correspondem às pastas produzidas com estes cimentos e as cinzas da combustão de carvão minerais, CV1 e CV2, nas proporções de 10% e 5%, em massa.

- Cálculo das Pastas de Cimento Portland

A formulação das pastas inicia-se com o cálculo do fator água/cimento (FAC), água de mistura, do rendimento e das concentrações dos componentes da pasta. Inicialmente, fixa-se a massa específica da pasta, que nesta pesquisa utilizou-se valor de 14,5 lb/gal (1,737 g/cm³), como também as concentrações das adições minerais.

Vale salientar que o cálculo das adições minerais é realizado com base no BWOC – *By Weight Of Cement*, que referente à massa do cimento. O procedimento para o cálculo das pastas foi efetuado de acordo com a norma americana API RP 10B (2003).

Para dar início ao cálculo se faz necessário o conhecimento das massas específicas (g/cm³) dos materiais constituintes da pasta, para então se calcular o volume específico (gal/lb), que é obtido por meio do inverso da massa específica e dividido por 8,3454. Na Tabela 3.2, encontram-se os valores da massa específica dos componentes das pastas e o volume específico.

Tabela 3.2 – Massa específica e volume específico dos componentes das pastas de cimento à temperatura de 25°C.

Material	Massa específica (g/cm ³)	Volume específico (gal./lb)
CP II F	3,10	0,0386
CP V ARI	3,14	0,0381
Cinza de carvão mineral (CV1)	2,33	0,0514
Cinza de carvão mineral (CV2)	2,36	0,0507

Fonte: Autor.

Para a obtenção da massa específica dos cimentos e das cinzas da combustão de carvão mineral, utilizou-se o procedimento normativo NBR NM 23 (2000), com uso do método de Le Chatelier.

Foi utilizada na pesagem de todos os materiais utilizados na preparação das pastas de cimento, uma balança digital Tecnal Mark modelo 3100 com resolução de 0,01g, conforme determinações normativas de precisão da massa dos materiais.

Com a determinação dos volumes específicos dos componentes das pastas, então se calculou a quantidade de material suficiente para se obter 600 cm³ de pasta de cimento, onde esta quantidade é necessária para se realizar os ensaios laboratoriais definidos pela API SPEC 10A (2009) e NBR 9831 (2006).

A Tabela 3.3, apresenta as massas dos materiais utilizados nas formulações, bem como o fator água/cimento (FAC) e a nomenclatura utilizada para as pastas utilizadas para o cálculo em laboratório.

Tabela 3.3 – Nomenclatura das formulações, massas dos componentes e FAC das pastas de cimento Portland.

Formulação	Cimento (g)	Água (g)	Cinza de carvão mineral (g)	FAC (%)
CP II F	652,77	389,72	-	59,70
CP V	652,77	389,72	-	59,70
CP II F 5 CV1	628,32	384,79	31,32	61,43
CP II F 10 CV1	602,21	380,23	60,21	63,16
CP II F 5 CV2	628,32	384,79	31,32	61,43
CP II F 10 CV2	602,21	380,23	60,21	63,16
CP V 5 CV1	628,32	384,79	31,32	61,43
CP V 10 CV1	602,21	380,23	60,21	63,16
CP V 5 CV2	628,32	384,79	31,32	61,43

CP V10 CV2	602,21	380,23	60,21	63,16
------------	--------	--------	-------	-------

Fonte: Autor.

OBS.: Massa específica da pasta: 14,5 lb/gal (1,737 g/cm³). Volume da pasta: 600 ml.

Vale salientar que houve uma aproximação dos valores das massas dos componentes das pastas, uma vez que as diferenças eram muito pequenas e para facilitar a execução da pesagem dos componentes, optou-se pela mesma proporção de massa para os diferentes cimentos e cinzas da combustão de carvão mineral.

Com base nas quantidades de material para a elaboração das dez formulações, deu-se início à caracterização química das pastas formuladas e os ensaios experimentais importantes para a avaliação dos parâmetros tecnológicos API quanto ao teor de água livre, consistometria e resistência à compressão.

3.2 Caracterização físico-química dos componentes anidros e das pastas de cimento Portland

A caracterização físico-química foi realizada para os materiais na sua forma anidra (cimentos e cinzas de carvão mineral), como também para as pastas formuladas (mistura entre os componentes anidros). Buscou-se caracterizar os cimentos Portland e as cinzas da combustão de carvão mineral também foram caracterizados por meio de perda ao fogo, cal livre, teor de umidade (apenas as cinzas), resíduos insolúveis, finura pelo método de Blaine (apenas as cinzas).

Vale explicar que alguns ensaios foram realizados apenas para as cinzas de carvão mineral, uma vez que estes foram realizados como parte integrante de um projeto em parceria da UFC com a empresa administradora das termelétricas do Pecém, na qual parte do projeto se refere á caracterização físico-química das cinzas de carvão mineral, como mencionado anteriormente. A caracterização das cinzas de carvão mineral foi realizada por David Araujo (Até então mestrado em Engenharia Civil do PEC, DEECC da UFC).

- Fluorescência de Raio-X (FRX):

O ensaio de Fluorescência de Raio-X, foi realizado para se determinar os principais óxidos presentes nos cimentos, nas cinzas da combustão de carvão mineral e para as formulações (misturas entre as cinzas e os cimentos).

Para o ensaio de FRX utilizou-se o equipamento Shimadzu modelo EDX-820, do Departamento de Física da UFC. A preparação das amostras e realização do ensaio segue a determinação prescrita na NBR 14656 (2001). No ensaio, o material em pó, contendo cerca de 300 mg, é colocado em um filme plástico de polietileno, então este é inserido no equipamento que emite feixes de raio X na amostra obtendo-se o espectro de fluorescência. Os ensaios de resíduos insolúveis, cal livre e perda ao fogo, foram realizados nos laboratórios de análise dos cimentos da cimenteira APODI localizada no Porto do Pecém – CE.

Para a realização da caracterização química das pastas formuladas utilizou-se as normas referidas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Caracterização química das misturas formuladas.

Análises químicas (%)	Norma
Óxido de magnésio (máx)	ABNT NBR NM 11-2, ABNT NBR NM 14, ABNT NBR 14656
Trióxido de enxofre (máx)	ABNT NBR NM 16, ABNT NBR 14656
Perda ao fogo (máx)	ABNT NBR NM 18
Resíduos insolúveis (máx)	ABNT NBR NM 15
Cal livre (máx)	ABNT NBR NM 13
Equivalente alcalino total expresso como Na ₂ O equivalente (máx)	ABNT NBR NM 17

Fonte: Adaptado da NBR 9831 (ABNT, 2006).

Para a avaliação do óxido de magnésio, do trióxido de enxofre, do silicato tricálcio, do aluminato tricálcio e do ferro aluminato tetracálcio, se fará uso da norma brasileira ABNT NBR 14656/2001, referente à análise química de Fluorescência de raios-X (FRX).

- Equivalente alcalino:

Para o equivalente alcalino, expresso como Na₂O equivalente, avalia-se por meio dos teores de óxido de potássio (K₂O) e óxido de sódio (Na₂O), então se calcula por meio da expressão (1), obtendo-se o total percentual do parâmetro avaliado.

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = 0,658 \cdot \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} \quad (1)$$

- Perda ao fogo:

Tem por finalidade determinar o grau de carbonatação. Observa-se o aquecimento do material com a diminuição de peso, até a perda de material atingir um valor constante. Esta situação indica a perda de material devida o aumento da temperatura. Para a determinação do ensaio segue as recomendações prescritas pela NBR NM 18 (2012).

O ensaio de perda ao fogo foi realizado para os cimentos, para as cinzas da combustão de carvão mineral e para as misturas formuladas (pastas).

- Cal livre:

Tem como objetivo a determinação do teor de cal residual presente na amostra, não diferenciando quanto ao óxido de cálcio (CaO) ou hidratado [Ca(OH)₂]. O ensaio segue as recomendações prescritas pela NBR NM 13 (2012).

O ensaio de cal livre foi realizado para os cimentos, para as cinzas da combustão de carvão mineral e para as misturas formuladas (pastas).

- Teor de umidade:

Expressa a quantidade de água presente na amostra, sendo que esta água não faz parte dos constituintes hidratados.

Apenas as cinzas da combustão de carvão mineral foram avaliadas quanto ao teor de umidade.

- Resíduos insolúveis:

Correspondem ao percentual do material que não é solúvel e não faz parte das reações de hidratação. Estes resíduos insolúveis são oriundas da calcinação material e a metodologia de execução e avaliação dos resultados seguem determinações da NBR NM 15 (2012).

O ensaio foi realizado para os cimentos, para as cinzas da combustão de carvão mineral e para as misturas formuladas (pastas).

- Finura pelo método de Blaine:

É a medição da superfície específica, com a finalidade de se observar a uniformidade das partículas do material no processo de moagem ou produção do material pulverulento. O método utilizado é o de permeabilidade ao ar, conhecido como método de Blaine. O procedimento de ensaio segue descrições referidas na NRB 16372 (2015)

Apenas as cinzas da combustão de carvão mineral foram avaliadas quanto à finura pelo método de Blaine.

- Atividade Pozolânica:

Por fim, foi determinada a atividade pozolânica das cinzas de carvão mineral CV1 e CV2. A atividade pozolânica das cinzas da combustão de carvão mineral é importante para o entendimento do comportamento mecânico das pastas de cimento Portland, formuladas com a substituição parcial dos cimentos pelas cinzas da combustão de carvão mineral CV1 e CV2.

A atividade pozolânica foi avaliada para as cinzas da combustão de carvão mineral, de acordo com as normas ABNT NBR 12653/2014, NBR 5752/2014 e NBR 5751/2014, respectivamente, quanto aos requisitos químicos, índice de atividade pozolânica com cal e determinação de atividade pozolânica quanto ao desempenho com cimento Portland aos 28 dias de cura.

- Granulometria a Laser:

Outro ensaio realizado foi a granulometria a laser, o qual tem a finalidade de determinar a distribuição granulométrica das partículas constituintes das amostras. Este parâmetro é fundamental para a determinação da área superficial, implicando na maior ou menor quantidade de água necessária para a hidratação das fases anidras dos cimentos e das cinzas da combustão de carvão mineral. Este foi realizado apenas para os materiais anidros, cimentos e cinzas de carvão mineral.

Para a realização do ensaio, pesa-se aproximadamente 5g da amostra seca, é colocada num compartimento no interior do Granulômetro CILAS 920L da UFRN, onde é agitada e há a emissão de feixes de laser que colidem com as partículas, ocorrendo à interação entre os elétrons do material que espalham a luz, que por as vez é captada pelo equipamento, processada e determina-se então a distribuição granulométrica do material.

Depois de caracterizados os constituintes anidros das pastas de cimento Portland e as misturas entre as cinzas e os cimentos; também foram avaliadas as pastas curadas, com idade posterior à 28 dias à temperatura de 38°C por meio do DRX e MEV.

Para a realização destes ensaios, após o rompimento dos corpos de prova, pós cura de 28 dias, utilizou-se os fragmentos dos corpos de prova que foram transformados em pó e secos para se realiza o ensaio de DRX. Quanto ao ensaio de MEV, os resíduos foram

fragmentados em tamanho compatível com o suporte para realização do ensaio do equipamento.

- Difração de Raio-X (DRX):

O ensaio de DRX, Difração de Raio-X, foi utilizado com o objetivo e se determinar as fases cristalinas presentes no material. A realização dos ensaios utilizou-se o Difratorômetro de raios-X Shimadzu – modelo 7000, pertencente ao LABCIM da UFRN.

O ensaio consiste na inserção do conteúdo em pó do material, previamente preparado, no inteiro do equipamento de que emite um feixe de raios X nos ângulos de 2θ com variação entre 5 e 80 graus. Como resultado, obtém-se um difratograma que apresenta as principais fases cristalinas presentes na amostra.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

Foi realizada ainda a microscopia eletrônica de varredura – MEV, onde o objetivo do ensaio é a caracterização e observação morfológica dos materiais constituintes. Utilizou-se do microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI TM 3000 com periférico acoplado tipo EDS SWIFT ED 3000, do Departamento de Geologia da UFC.

O procedimento é realizado com uma pequena parcela do material, compatível com o suporte de amostras do equipamento, que então é colocado sobre uma fita adesiva à base de carbono, inserida no suporte do equipamento onde se realizam as leituras por meio da emissão de raios-X sobre a amostra. Os resultados podem ser realizados por meio de análises pontuais ou por varredura.

3.3 Mistura e homogeneização das pastas de cimento Portland

As misturas das pastas de cimento foram realizadas no misturador da Chandler modelo 80-60 (Figura 3.2), do laboratório de cimentos, LABCIM, da UFRN. O procedimento para a elaboração da pasta baseia-se na metodologia referida na NBR 9831 (2006) e API (2009).

Figura 3.2– Misturador Chandler 80-60



Fonte: Autor.

Primeiramente, pesam-se os cimentos e as cinzas da combustão de carvão mineral em balança de precisão com resolução de 0,01g, misturando os componentes secos da pasta. Pesa-se diretamente no copo do misturador a água, e com ajuda de um funil de cano curto, adiciona-se o cimento pela abertura central da tampa do copo.

A adição dos componentes secos foram realizadas sob taxa constante, equivalente a posição um do misturador, com velocidade de $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$. O período para a adição do material deve ser realizado em 15 segundos. Passado este tempo inicial, sem interrupção, altera-se para a posição 2, equivalente a velocidade de $12000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$ por um período de 35 segundos e então desliga-se o misturador.

Concluída a etapa de confecção da pasta de cimento, inicia-se a etapa de homogeneização, realizada com o consistômetro atmosférico da Chandler modelo 1200 (Figura 3.3). Esta etapa deve ser realizada para os ensaios de água livre, resistência à compressão e avaliação das propriedades reológicas na temperatura ambiente e aquecida.

Figura 3.3 – Consistômetro atmosférico
Chandler 1200



Fonte: Autor.

A pasta de cimento preparada no misturador é então vertida na célula do consistômetro atmosférico até a marcação interna da célula. Em seguida coloca-se a palheta e a tampa, daí então este conjunto é inserido no banho a uma temperatura de $27^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, ou dependendo da temperatura determinada para o ensaio das pastas, liga-se o motor de circulação, a resistência e o temporizador.

A temperatura de 27°C foi aplicada para o ensaio de teor de água livre e resistência à compressão, na qual a taxa de elevação de temperatura a $1,25^{\circ}\text{C}$ por minuto; ficando no banho por 20 minutos, conforme determinações da API (2009) e da NBR 9831 (2006).

3.4 Ensaio tecnológicos API

As propriedades físicas das pastas de cimento são realizadas nas pastas fluidas e endurecidas, que por sua vez são fatores importantes para o comportamento das pastas desde a inserção no poço, processo de hidratação e endurecimento das pastas, e assim, fundamentais para a durabilidade e segurança do poço de petróleo após o endurecimento das pastas. Para tal, as propriedades avaliadas foram:

- Teor de água livre;
- Consistometria: consistência máxima da pasta no período de 15 a 30 minutos de ensaio, tempo de bombeabilidade (50Uc) e tempo de espessamento (100Uc);

- Resistência à compressão, com cura à temperatura de 38°C nas idades de 8 horas (ensaio API), 24 horas, 7 dias e 28 dias.

3.4.1 Teor de Água Livre

Foram submetidas todas as formulações ao teste de teor de água livre com o objetivo de se determinar o total de água sobrenadante (teor de água livre), que não participará das reações químicas de hidratação das pastas de cimento.

A pasta de cimento preparada e homogeneizada na temperatura de 27°C, segundo procedimento da NBR 9831/2006, é transferida para um frasco de Erlenmeyer onde se pesa uma quantidade de $769\text{g} \pm 5\text{g}$, diretamente no frasco sobre balança de precisão tarada; então veda-se o frasco com uso de plástico filme; coloca-se frasco com a pasta de cimento sobre uma mesa isenta de vibrações. Passadas 2 horas remove-se por meio de seringa o conteúdo de água livre formada na superfície da pasta, transfere-se o total para um tubo graduado onde se verifica o volume de água sobrenadante.

Na Figura 3,4, observam-se alguns materiais utilizados no ensaio de determinação do teor de água livre, como pipeta, tubo de ensaio graduado, cronômetro e Erlenmeyer.

Figura 3.4 – Materiais utilizados para se determinar o teor de água livre.



Fonte: Autor.

Para se determinar o teor de água livre, em porcentagem, substituem-se os valores observados de volume de água livre (V_{al}); massa da pasta de cimento inserida no Erlenmeyer (m_p) e a densidade da pasta de cimento (ρ), para a pesquisa em questão a densidade é de 14,5 lb/gal (1,74g/cm³); na equação (6) abaixo.

$$Al = \frac{V_{al} \times \rho}{m_p} \cdot 100 \quad (2)$$

3.4.2 Avaliação da Consistometria

Foram avaliadas quanto ao teste de consistometria seis pastas, do total de dez formulações, escolhidas para reduzir o custo operacional da pesquisa. Escolheu-se as pastas formuladas sem adições de cinzas da combustão de carvão mineral, CPIIF e CPV, além das pastas com percentual de 10% de cinzas da combustão de carvão mineral, CPII10CV1, CPIIF10CV2, CPV10CV1 e CPV10CV2.

Avalia-se a consistometria por meio da determinação do tempo de espessamento e da consistometria no período entre 15 e 30 minutos de ensaio. Tais parâmetros permitem a determinar o período em que a pasta de cimento permanecerá em condições de ser bombeada para o poço de petróleo, sendo um importante parâmetro execução do poço, influenciando na necessidade ou não de aditivos para controle de pega da pasta de cimento. Optou-se também por se avaliar a o tempo necessário para a pasta atingir uma consistência de 50Uc, valor referido por Belém (2011), como sendo o tempo de bombeabilidade.

Para a determinação do tempo de espessamento, será utilizado o consistômetro pressurizado da marca Chandler modelo 7716, apresentado na Figura 3.5. O procedimento de execução do ensaio segue a metodologia da NBR 9831/2006.

Figura 3.5 – Consistômetro pressurizado.



Fonte: Autor.

A pasta preparada no misturador é vertida, cerca de 350g, na célula cilíndrica engraxada, onde é inserido um conjunto eixo-palheta que após o preenchimento até a marca,

há o extravasamento da pasta pelo orifício da célula. O conjunto da célula preenchida com a pasta de cimento é posicionado na câmara interna do consistômetro pressurizado. Após a montagem e preparação do equipamento ocorre a pressurização e aquecimento da pasta de cimento.

O processo de aquecimento e pressurização, que deve efetuado conforme especificado na ABNT NBR 9831/2006, na qual determina valores de pressão e de temperatura que deverão ser aplicados em função do tempo. Observa-se que o *schedule* (condições de temperatura e pressão do ensaio), podem ser alteradas de acordo com as condições do poço. Para o trabalho optou-se pela progressão de pressão e temperatura descritas na NBR 9831/2006, na qual se inicia com temperatura de 27°C e pressão de 6900 kPa e chega-se até 52°C com pressão de 35600 kPa num período de 28 minutos. Estes valores se mantêm constante até se encerrar o ensaio, que ocorre quando a pasta atinge 100 unidades de consistência (Uc).

A determinação do tempo de espessamento se dá pelo tempo decorrido, desde o início da elevação da temperatura e da pressão, até o momento em que se atinge uma consistência de 100 Uc (unidades de consistência) momento tal que determina o fim da possibilidade da pasta de ser bombeada de maneira satisfatória.

O requisito físico de consistência máxima no período compreendido entre 15 e 30 minuto é obtido pelo maior valor observado da consistência compreendido neste intervalo.

Como complementação da avaliação da consistência das pastas também se avaliou o tempo de bombeabilidade, que corresponde ao tempo necessário que a pasta de cimento atinja 50 Uc, representando o valor limite no qual a pasta pode ser bombeável ao espaço anular do poço de petróleo.

3.4.3 Resistência à Compressão

Para o ensaio de resistência à compressão foram realizadas nas idades de 8 horas, 24 horas, 7 dias e 28 dias. No qual a NBR 9831/2006, refere-se como requisito de aceitação dos cimentos, a idade de cura de 8 horas com temperatura de cura de 38°C e 60°C. Na pesquisa optou-se por se avaliar as pastas curadas com 8 horas e cura de 38°C, para reduzir o custo operacional. Também se optou por se avaliar, para a temperatura de cura de 38°C, as pastas curadas com idades de 24 horas, 7 dias e 28 dias, para se determinar o comportamento da resistência ao longo do tempo e se avaliar a ação das adições minerais no desenvolvimento da resistência à compressão.

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em corpos-de-prova confeccionados em moldes cúbicos metálicos com dimensões internas de 50 ± 5 mm (Figura 3.6), onde se preparou os moldes com aplicação de graxa à base de sabão de lítio, no contato metal-metal, nas faces internas dos moldes, nas arestas onde é retirada do excesso de graxa, esta etapa tem a finalidade de se vedar e impedir a perda de água. Para a realização deste ensaio todas as formulações foram avaliadas.

Figura 3.6 – Fôrmas metálicas.



Fonte: Autor.

As pastas preparadas e homogeneizadas foram vertidas nos moldes em duas camadas, com alturas aproximadamente iguais, para cada camada agitou-se a pasta de cimento, com um bastão de vidro com 25 movimentos circulares constantes no sentido horário e anti-horário, com a finalidade de se retirar as bolhas de ar.

A pasta é adicionada até ultrapassar a parte superior do molde que é coberto com placa de vidro, também engraxada, e presa com elásticos. Foram feitos um total de 3 corpos de prova por formulação, o que dá um total de 30 corpos de prova para cada idade de avaliação da resistência à compressão.

Os moldes foram levados ao banho para cura na temperatura de 38°C nas idades de 8 horas, 24 horas, 7 dias e 28 dias. A cura se deu em banho termostático da Nova Ética, modelo 500/3DE, que foram preenchidos com água até cobrirem por completo os moldes. Decorrido o tempo necessário de cura para a realização dos ensaios, os corpos de prova foram retirados do banho térmico, desmoldados e colocados em banho de resfriamento por 35 minutos.

Decorrido o tempo no banho de resfriamento os corpos de prova foram enxutos com papel absorvente e medidos com paquímetro, com a finalidade de se observar possíveis variações de dimensões, tal operação não deve transpor mais do que 5 minutos.

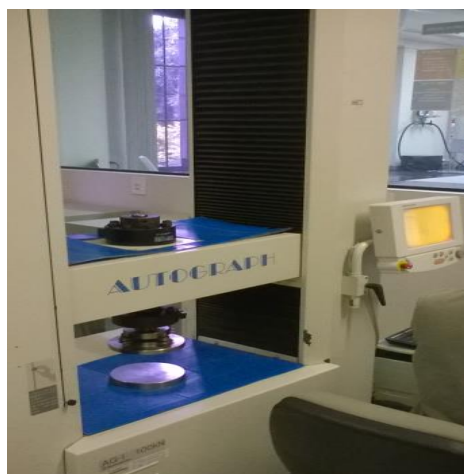
Para a realização do ensaio de resistência à compressão, os corpos de prova são colocados na base da plataforma de ensaio do equipamento com uma das faces perpendiculares à face de moldagem voltada para a parte posterior do equipamento. O tempo total para a retirada do banho térmico, colocação no banho de resfriamento, secagem e medição dos corpos de prova é de 45 minutos.

Foram observadas as dimensões de largura, altura e comprimento e estas são anotadas e registradas no software da máquina de ensaio de ruptura, uma vez que a resistência à compressão é determinada pela carga de ruptura dividida pela área da seção transversal do corpo de prova.

Para os corpos de prova com curas de 7 e 28 dias, foram desmoldados e identificados após decorrido 24 horas de cura, onde foram levados novamente ao banho para completar o tempo necessário aos ensaios pré definidos.

A ruptura dos corpos de prova se deu na Máquina Universal de Ensaios da marca Shimadzu Autograph do modelo AG-I, observada na Figura 3.7, a qual é controlada pelo software TRAPEZIUM 2, onde se identifica-se a sequência de corpos de prova ensaiados, com as dimensões e condições de aplicação de carga.

Figura 3.7 – Máquina de ensaio Universal de ensaios.



Fonte: Autor.

Após o rompimento, calcula-se a média aritmética dos 3 corpos de prova, e o valor do desvio relativo máximo não deve ultrapassar 10% (ABNT 9831, 2006). Caso o desvio padrão superar este valor, devem ser realizados novos ensaios.

Após a conclusão dos ensaios de resistência à compressão, parte do material foi preparado para a realização dos ensaios de Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia

Eletrônica de Varredura (MEV) como parte integrante da avaliação das pastas de cimento hidratadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados observados mediante os diferentes ensaios tanto de caracterização dos materiais de partida, avaliação dos requisitos químicos, físicas e mecânicas das pastas formuladas.

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Caracterização físico-química dos cimentos Portland

- ***Caracterização química dos cimentos Portland***

Os resultados da caracterização química dos cimentos Portland utilizados estão na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição química dos cimentos (percentuais).

CIMENTO	MgO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Cal livre	Perda ao fogo	Resíduos insolúveis	Silicato tricálcico	Aluminato tricálcico	Ferroaluminato	Na ₂ O	K ₂ O	Equivalente alcalino
CPII F 32	2,75	2,63	19,62	4,95	3,20	60,46	1,30	6,61	2,88	46,47	7,70	9,74	0,37	1,02	1,04
CPV	1,62	2,20	20,31	5,40	2,90	60,54	2,27	3,49	1,03	36,22	9,40	8,82	0,25	1,26	1,08

Fonte: Autor.

As referências normativas NBR 11578 (2012) e NBR 5733 (2012), respectivamente referentes aos cimentos CP II F e CP V, limitam a presença dos óxidos de magnésio e trióxido de enxofre a valores inferiores a 6,5% e 4,0%. Na ocorrência de óxido de magnésio, caso não seja bem controlada a sua quantidade, pode reagir com a água, por meio de reação lenta de hidratação, dando origem ao hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂) que é expansivo e pode causar fissuração e trincas nos concretos e pastas de cimento.

Os óxidos de potássio e de sódio também se compõem como fundamentais na determinação das características químicas dos cimentos utilizados na cimentação de poços de petróleo, pois determinam o valor máximo do equivalente alcalino total máximo, constituindo-se como fundamental para a especificação dos cimentos. Estes dois óxidos tiveram concentrações inferiores aos limites normativos.

Os cimentos analisados apresentaram percentuais compatíveis com o que usualmente se encontram nos cimentos Portland para o óxido de cálcio (em torno de 60% a 67%), óxido de silício (de 17% a 25%), óxido de alumínio (de 3% a 8%) e óxido de ferro (de 0,5% a 6%).

De maneira geral os cimentos, CPII F e CPV, apresentam características químicas equivalentes no que se refere aos teores dos principais óxidos, não havendo significativas diferenças percentuais entre as amostras avaliadas.

Baseado nos resultados observados também é importante se quantificar a relação CaO/SiO₂, uma vez que, segundo Mehta e Monteiro (2008), esta relação é fundamental para a formação do Silicato hidratado de cálcio (CSH) no processo de hidratação dos compostos cimentícios, devendo apresentar valores entre 1,5 e 2,0 e segundo Silva (1998), esta relação pode variar de 0,8 até 3,0.

Para os cimentos avaliados, o CPII F apresentou uma relação de 3,08 e o CPV de 2,98, o que pode representar algum prejuízo para a formação dos cristais de CSH para ambos os tipos de cimentos, sobretudo para as formulações com pastas puras, sem adições de cinzas de carvão mineral.

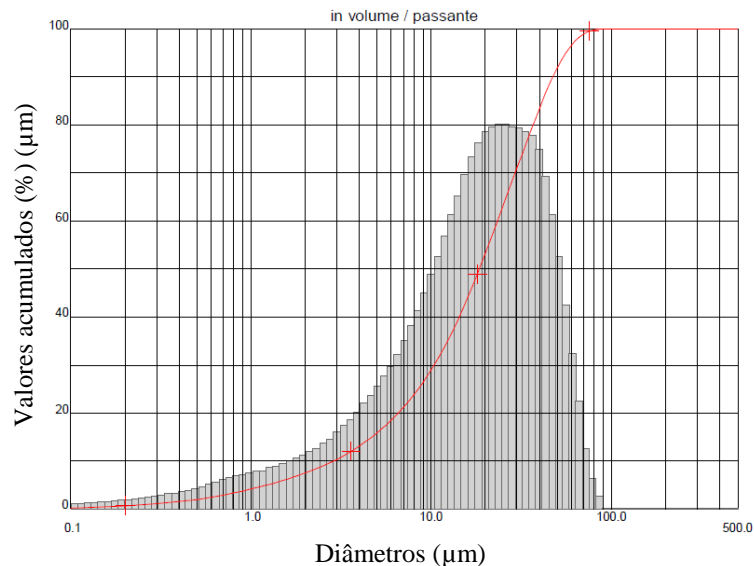
- ***Caracterização granulométrica dos cimentos Portland***

A distribuição granulométrica e a forma dos grãos determinam o teor de água por meio da área superficial, uma vez que a ocorrência das reações de hidratação ocorre da superfície para o seu interior do grão. Assim, cimentos que apresentam menor distribuição granulométrica, possuem maior área superficial, implicando na elevação da velocidade de reações de hidratação.

As propriedades mais impactadas pela distribuição e forma dos grãos são as relativas às pastas no estado fresco, como a reologia e consistometria, que são fundamentais para a bombeabilidade e fluidez das pastas. Além do que, tendo-se em vista a relação direta entre o empacotamento dos grãos, a reatividade das partículas, a distribuição granulométrica das partículas também afeta o comportamento mecânico das patas curadas.

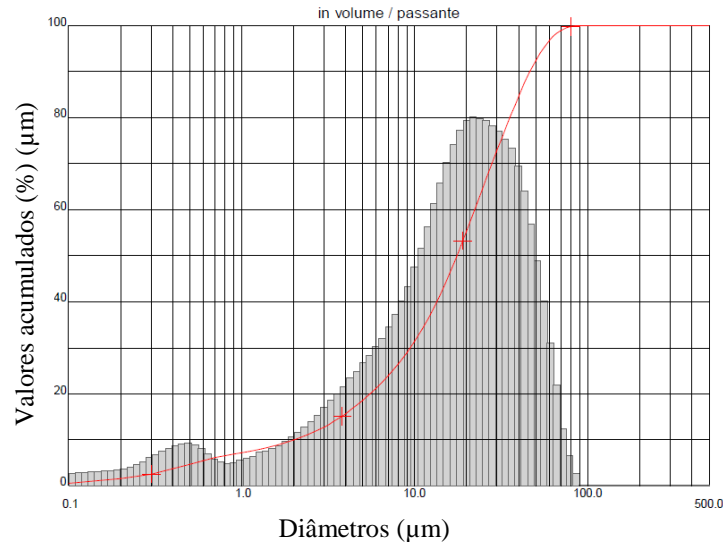
As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam a distribuição granulométrica dos cimentos CII F 32 e do CPV, respectivamente, onde os histogramas apresentam a distribuição em função diâmetro dos grãos e as curvas apresentam as porcentagens acumulativas.

Figura 4.1 – Distribuição granulométrica do cimento CII F.



Fonte: Autor.

Figura 4.2 – Distribuição granulométrica do cimento CPV.



Fonte: Autor.

Avaliando-se a distribuição e frequência granulométrica dos cimentos, observa-se que ambos os cimentos apresentam distribuição granulométrica equivalentes, situando-se os diâmetros entre 0,1 μm a 100 μm . A curva acumulativa apresenta também o mesmo comportamento, o que evidencia a paridade entre os cimentos quanto à distribuição granulométrica.

Nestas análises granulométricas, é importante também observar os diâmetros máximos apresentados por 10%, 50% e 90% dos grãos, e os diâmetros médios dos cimentos analisados. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Diâmetros máximos dos grãos de cimento.

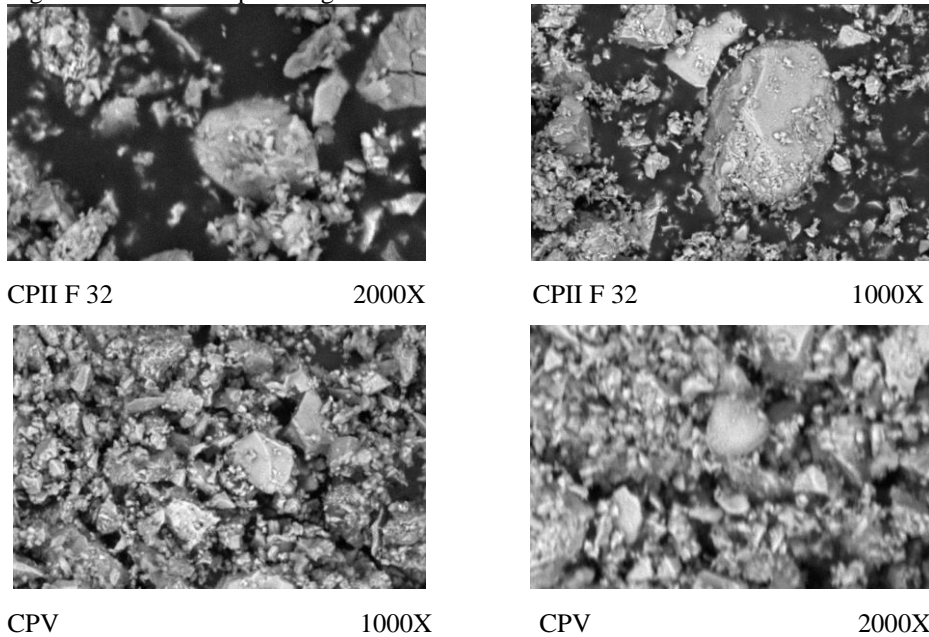
Cimento Portland	D. 10 (μm)	D. 50 (μm)	D. 90 (μm)	D médio (μm)
CPII F	2,85	28,51	47,32	22,28
CPV	2	17,56	46,36	21,32

Fonte: Autor.

Observa-se que para todas as porcentagens máximas analisadas dos cimentos, o CPII F 32 apresenta diâmetros ligeiramente superiores ao CPV, em média 4,30% maior.

De maneira complementar à granulometria, é importante observar a forma dos grãos dos cimentos CPII F e CPV que podem ser observadas, por meio da microscopia eletrônica de varredura apresentada na Figura 4.3. Tal parâmetro reforça os resultados da granulometria que implicará diretamente nos fenômenos de superfície como a área superficial que tem papel fundamental na demanda por água na fase de hidratação dos grãos de cimento.

Figura 4.3– Microscopia dos grãos dos cimentos.



Fonte: Autor.

Para ambos os cimentos, observa-se formas irregulares e levemente angulares, observado nos grão mais ao centro das micrografias. O mesmo se observando para os grãos menores, nas bordas da micrografia, onde tais resultados podem ajudar a explicar o comportamento das pastas no estado fluido e de água livre.

4.1.2 Caracterização físico-química das cinzas de carvão mineral

- *Caracterização química das cinzas da combustão de carvão mineral*

Para a determinação da composição química das cinzas da combustão de carvão mineral foi utilizada a técnica da fluorescência de raios-X (FRX), onde se buscou a determinação percentual de seus constituintes principais, na forma de óxidos. Os resultados são observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Composição química das cinzas da combustão de carvão mineral.

CINZAS	Óxidos (percentual - %)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
CV1	29,97	10,96	11,05	31,06	1,00	10,77	0,75	1,32	1,10
CV2	50,33	18,62	14,96	6,76	1,25	1,64	1,37	2,27	1,40

Fonte: Autor.

A composição química típica das cinzas de carvão mineral revela que a cinza CV1 apresenta teores elevados de óxido de cálcio, quase cinco vezes superior ao da CV2. O mesmo comportamento ocorre para o trióxido de enxofre com percentual sete vezes superior.

De maneira geral a cinza de carvão mineral CV1, apresenta uma paridade percentual entre os óxidos de silício e o óxido de cálcio, o mesmo ocorrendo entre o óxido de ferro e o óxido de alumínio, além de uma elevada percentagem de trióxido de enxofre com 10,77%.

Para a cinza de carvão mineral CV2, observa-se uma distribuição comumente observada para materiais pozolânicos, com elevada concentração de óxido de silício, proporções percentuais próximas para os óxidos de ferro e óxido de alumínio, além da baixa composição de impurezas como trióxido de enxofre, com percentual de 1,64%.

Fazendo-se os cálculos, observa-se que a cinza de carvão mineral CV2, apresenta um valor de 2,86% e a cinza CV1 com 1,6%. De acordo com o valor observado a cinza de carvão mineral CV2 apresenta uma maior possibilidade de elevar a alcalinidade dos compostos cimentícios, devido a maior percentagem de álcalis.

Além da análise da composição química das cinzas de carvão mineral, também foram avaliados outros parâmetros químicos e físicos, como a perda ao fogo, os total de resíduos insolúveis, a determinação do teor de cal livre, o teor de umidade e a finura pelo método de Blaine, onde os resultados para estas análises são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Complementação da caracterização química e física das cinzas da combustão de carvão mineral.

Cinza de carvão mineral	Perda ao fogo (%)	Resíduos insolúveis (%)	CaO livre (%)	Umidade	Finura Blaine
CV1	6,57	57,90	4,04	0,88	3760
CV2	1,83	88,72	0,10	0,35	8220

Fonte: Autor.

Conforme dados da Tabela 4.4, em relação à perda ao fogo, observa-se que a cinza de carvão mineral CV1, é quase quatro vezes superior ao observado para a CV2, indicativo de maior perda de massa, com maior porcentagem de material menos estável quanto à temperatura.

Para os resíduos insolúveis, importante fator que indica o total de resíduos não reativos presentes no material, a cinza de carvão mineral CV2 apresenta percentual de 53,23%

superior ao encontrado para a cinza CV1, indicando uma maior possibilidade de elevar o teor deste parâmetro nos compostos formulados com a cinza CV2.

Vale observar que, para ambas as cinzas têm-se altos percentuais de material residual, se comparados ao limite normativo, e que esta ocorrência pode afetar a hidratação das pastas de cimento formuladas com as cinzas da combustão de carvão mineral. No entanto, tais resultados podem indicar a ocorrência de efeito *filler* prevalecendo sobre o efeito químico da reação pozolânica para formulações contendo as cinzas de carvão mineral.

O parâmetro químico da cal livre apresentou a maior diferença entre os componentes avaliados, Onde a cinza de carvão mineral CV1 apresentou maior percentual de óxidos de cálcio.

Este parâmetro é importante, pois uma vez que a hidratação do CaO, tende a formar o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, composto expansivo, 99% superior ao CaO em volume e 54% em superfície (BÉLEM, 2011). Com isso, há uma tendência que o CV1 tenda a ser mais expansivo que o CV2, no entanto vale salientar que esta avaliação se dá em compostos puramente cimentícios, não se observando as proporções de adição nas pastas de cimento Portland.

No que se refere ao teor de umidade, observam-se baixos teores para ambas as cinzas, no entanto a cinza de carvão mineral CV1 apresenta mais que o dobro do observado para a CV2. Tais valores não apresentam grandes problemas para a utilização das cinzas.

A finura pelo método de permeabilidade ao ar, ou método de Blaine, é um parâmetro importante para a determinação da superfície específica do material, ligado aos parâmetros de granulometria, forma e finura dos grãos.

A cinza de carvão mineral CV1 apresenta maior finura, o que pode determinar uma maior área superficial. Sendo um indicativo de maior demanda por água para envolver os grãos e assim, tende a formar pastas com menor fluidez exercendo maior influência nas pastas fluidas, num primeiro instante, do que no comportamento endurecido.

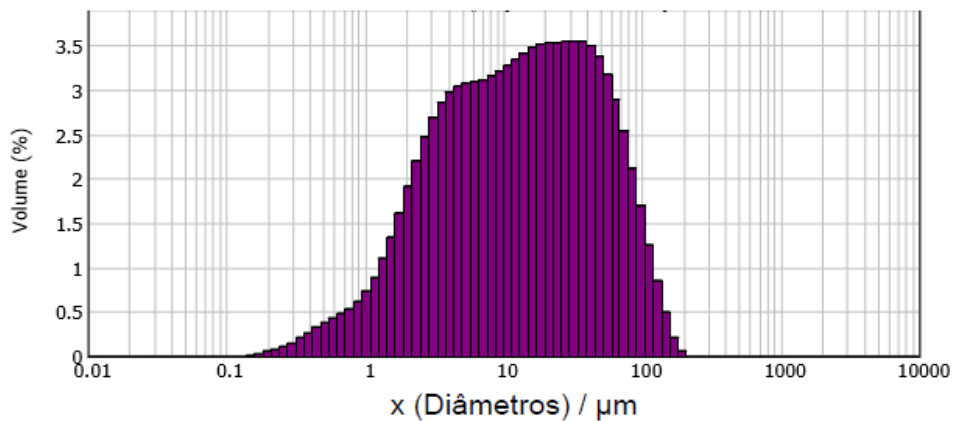
- ***Caracterização granulométrica das cinzas da combustão de carvão mineral***

A caracterização granulométrica das cinzas de carvão mineral e a forma dos grãos auxiliam na compreensão do comportamento dos materiais juntamente com as características granulométricas dos cimentos.

As características dos grãos das cinzas de carvão mineral e dos cimentos são fatores fundamentais para explicar o processo de hidratação das pastas de cimento Portland formuladas com cimentos e cinzas de carvão mineral, tanto para as pastas no estado fresco quanto para o entendimento dos resultados de resistência a compressão, sobretudo para as idades iniciais avaliadas de 8 e 24 horas.

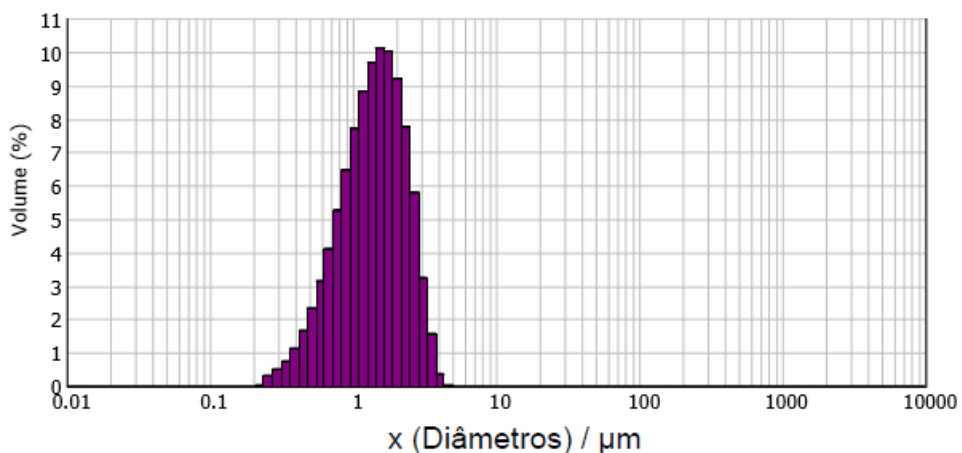
Os fatores que sofrem maior influência das características dos grãos do material são os ligados a distribuição granulométrica das partículas. Na Figura 4.4 e na Figura 4.5, observam-se os histogramas de distribuição granulométrica das cinzas de carvão mineral CV1 e CV2.

Figura 4.6 – Distribuição granulométrica da cinza de carvão mineral CV1.



Fonte: Autor.

Figura 4.7 – Distribuição granulométrica da cinza de carvão mineral CV2.



Fonte: Autor.

Ao se observar a distribuição granulométrica das cinzas, constata-se que a cinza CV2 situa-se com distribuição granulométrica entre 0,2 μm a 5,0 μm , constituindo-se de um

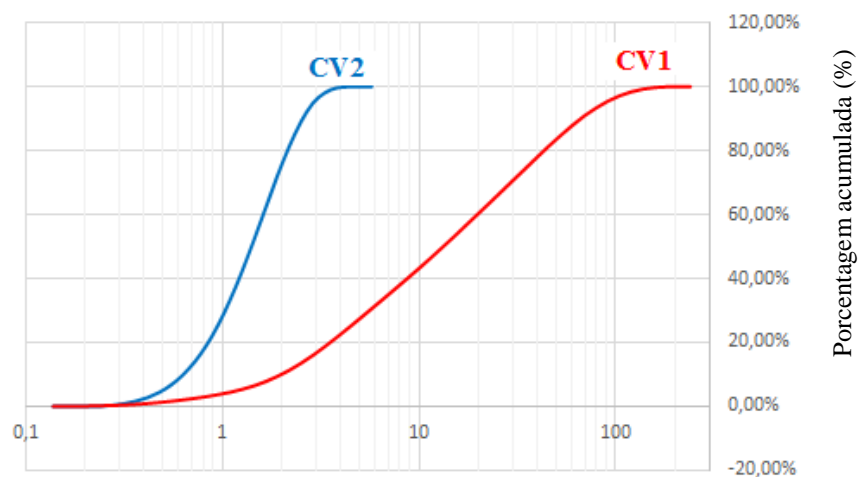
material com grande quantidade de grãos com menores diâmetros, se comparado ao CV1, que apresenta grãos distribuídos entre a faixa de 0,15 μm a 200 μm .

Quando se verifica a frequência da distribuição granulométrica, representada pela porcentagem de volume em relação aos diâmetros dos grãos, a cinza CV1 apresenta maior amplitude na distribuição de grãos. O mesmo não ocorrendo com a CV2, que possui maior concentração de partículas para os menores de diâmetro dos grãos, o que proporciona uma distribuição das partículas menos uniforme.

As curvas de acumulação, Figura 4.6, representam bem a disparidade granulométrica entre as duas cinzas da combustão de carvão mineral, e facilitam a visualização da concentração distributiva das partículas por meio da inclinação das curvas.

Observa-se pela inclinação das curvas que a CV2 possui maior inclinação do que a CV1, o que representa uma menor distribuição granulométrica dos grãos com maior concentração dos grãos para os mesmos diâmetros.

Figura 4.6 – Porcentagem acumulada da distribuição granulométrica das cinzas da combustão de carvão mineral.



Fonte: Autor.

Nestas análises granulométricas, é importante também observar os diâmetros máximos apresentados por 10%, 50% e 90% dos grãos, e os diâmetros médios dos cimentos analisados. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Diâmetros máximos dos grãos das cinzas da combustão de carvão mineral.

Cinzas	D. 10 (μm)	D. 50 (μm)	D. 90 (μm)	D médio (μm)
CV1	1,90	13,18	69,00	31,11
CV2	0,630	1,26	2,512	1,70

Fonte: Autor.

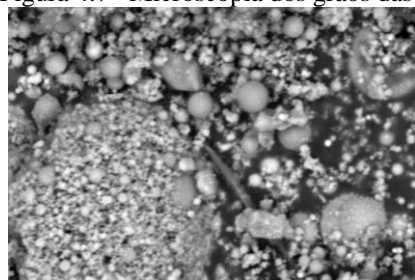
De acordo com estes resultados apresentados na Tabela 4.5, observa-se que os grãos da cinza CV1 são maiores que as cinzas CV2. Estes resultados podem implicar diretamente por uma maior demanda por água para o CV2, tendo em vista a maior porcentagem de grãos com menores diâmetros.

Comparando-se os resultados da distribuição granulométrica das cinzas CV1 e CV2 com os cimentos CP II F e CPV, observa-se que a cinza de carvão mineral CV2, apresenta em média menores diâmetros do que os cimentos, cerca de 12,5 vezes inferior, no entanto, para a CV1 o diâmetro médio é 45% superior aos dos cimentos. Tal resultado pode ter como origem o processo de produção destas cinzas, o que poderia representar uma menor demanda por água nos processos de hidratação.

Assim, os diâmetros médios das partículas das cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, apresentam granulometria inferior a 63 μm , indicado por Hendriks, Koppen e Nijkerk (2007), como sendo o diâmetro médio esperado das partículas de cinzas de carvão mineral.

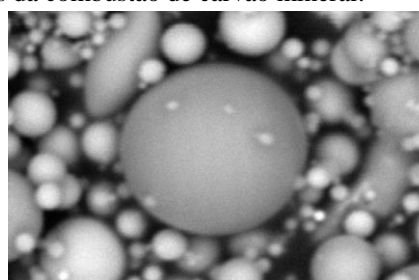
Para se complementar os resultados de caracterização granulométrica, buscou-se observar a forma dos grãos das cinzas volantes, CV1 e CV2, realizadas por meio de imagens de microscópio eletrônico de varredura. A forma dos grãos é apresentada na Figura 4.7.

Figura 4.7– Microscopia dos grãos das cinzas da combustão de carvão mineral.



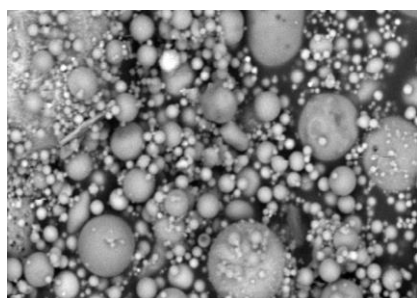
CV1

1000X



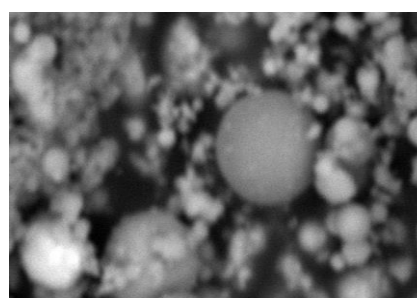
CV1

2000X



CV2

1000X



CV2

2000X

Fonte: Autor.

Para ambas as cinzas de carvão mineral observam-se formas esféricas, para os grãos de maior e menor diâmetro. Devido à forma esférica há uma tendência de deslizamento dos grãos, que pode implicar num comportamento mais trabalhável para os concretos, ou nas pastas de cimento, maior fluidez das pastas.

Baseadas nas características dos materiais de partida buscou-se então, como etapa posterior, avaliar o comportamento químico das formulações compostas pelos cimentos puros e com adição de cinzas de carvão mineral.

- ***Atividade Pozolânica das cinzas da combustão de carvão mineral***

Na Tabela 4.6, observam-se valores percentuais, para as cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, quanto aos requisitos químicos de teor de óxido de ferro, de óxido de alumínio, dióxido de silício; trióxido de enxofre; da umidade; da perda ao fogo e álcalis Na₂O, além dos requisitos físicos para determinar se o material apresenta atividade pozolânica.

Tabela 4.6 – Resultados e comparação dos requisitos normativos da atividade pozolânica das cinzas da combustão de carvão mineral quanto às propriedades químicas.

Propriedades químicas	Requisito normativo (%)	CV1 (%)	CV2 (%)
Al ₂ O ₃ + Si O ₂ + Fe ₂ O ₃	≥ 70,0	52	84,03
SO ₃	≤ 5,0	10,77	1,64
Perda ao fogo	≤ 3,0	0,88	0,35
Umidade	≤ 6,0	6,57	1,83
Álcalis Na ₂ O	≤ 1,5	0,75	1,35

Fonte: Autor.

Tabela 4.7 – Resultados e comparação dos requisitos normativos da atividade pozolânica das cinzas da combustão de carvão mineral quanto às propriedades físicas.

Propriedades físicas	Referência normativa	Cimento de referência	CV1	CV2
Material retido na peneira 45 µm	< 20,0 %	-	13,18 %	1,26 %
Desempenho com cimento Portland aos 28 dias de cura	≥ 90,0 % da resistência do cimento de referência	26,76 Mpa	26,90 Mpa	28,31 Mpa
Atividade pozolânica com cal aos 7 dias	≥ 6,0 Mpa	-	6,6 Mpa	7,6 Mpa

Fonte: Autor.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.6 e Tabela 4.7, a cinza de carvão mineral CV1, não apresentou desempenho químico satisfatório, uma vez que os valores para o somatório dos óxidos de silício, óxido e ferro e óxido de alumínio apresentou 52,0%, onde o valor mínimo deveria ser 70,0%. O mesmo pode se verificar pelo alto percentual de trióxido de enxofre, no qual é limitado a 5,0%. Para a perda ao fogo, a cinza de carvão mineral ficou 0,57% superior ao limite permitido de 6,0%.

Os únicos desempenhos satisfatórios foram observados para o teor de umidade, com valor inferior a 3,0% e álcali Na₂O com 0,75%, inferiores ao máximo estipulado pela NBR 12653/2014. Para os requisitos físicos, os três parâmetros avaliados apresentaram valores dentro dos limites normativos. Tais resultados podem indicar uma possível atividade pozolânica, observada principalmente pelo aumento da resistência e demais parâmetros físicos avaliados.

Para a cinza de carvão mineral CV2, todos os parâmetros avaliados apresentaram-se de acordo com a NBR 12653/2014, onde se pode constatar que tal material corresponde a uma pozolana classe C, com atividade pozolânica comprovada.

4.1.3 Caracterização química das misturas formuladas

A caracterização química das misturas formuladas para a execução das pastas de cimento Portland, foi balizada pela norma brasileira NBR 9831 (2006), que compreendem aos ensaios referentes à especificação dos cimentos Portland para Poços de petróleo, ou seja, prescrevem os requisitos químicos para classificar ou aceitar dos cimentos como CPP Classe G ou CPP classe Especial. Estes parâmetros avaliados serviram de base para se avaliar as

propriedades físicas das pastas de cimento formuladas, auxiliando numa melhor interpretação do comportamento das pastas diante dos ensaios tecnológicos API.

Os percentuais, referentes à caracterização química das misturas formuladas, são observados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Caracterização química das misturas formuladas, em percentuais.

Formulação	Perda ao fogo (%)	Resíduos insolúveis (%)	CaO livre (%)	Equivalente alcalino (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)
CPIIF	6,61	2,88	1,30	1,04	2,75	2,63
CPIIF5CV1	6,61	5,63	1,44	1,07	2,66	3,04
CPIIF10CV1	6,61	8,38	1,57	1,10	2,58	3,44
CPIIF5CV2	6,37	7,17	1,24	1,13	2,67	2,58
CPIIF10CV2	6,13	11,46	1,18	1,22	2,60	2,53
CPV	3,49	1,03	2,27	1,08	1,62	2,2
CPV5CV1	3,64	3,87	2,36	1,11	1,59	2,63
CPV10CV1	3,80	6,72	2,45	1,13	1,56	3,06
CPV5CV2	3,41	5,41	2,16	1,17	1,60	2,17
CPV10CV2	3,32	9,80	2,05	1,28	1,58	2,14
Valores de referência da NBR 9831/2006						
CPP Classe G	3,00	0,75	2,00	0,75	6,00	3,00
CPP Cl. Especial	2,00	0,75	1,60	0,85	6,00	3,00

OBS: Os valores nulos para o C₃S se referem ao baixo percentual calculado, pela equações de Bogue (2), devido ao percentual observado nas formulações, como também, devido ao peso relativo dos óxidos para o cálculo do silicato tricálcico.

Fonte: Autor.

- Perda ao Fogo (PF):

Todas as formulações apresentaram valores percentuais de perda ao fogo superiores aos limites máximos requeridos pela NBR 9831/2006.

Os valores percentuais para o grupo de misturas formulados com o cimento CPII F 32 apresentam uma variação percentual entre 6,13% a 6,61%, e para o grupo de misturas com o CPV à variação percentual ficou entre 3,32% e 3,80. Estes valores superaram os limites estabelecidos tanto para o CPP Classe G (3,0%) quanto para o CPP Classe Especial (2,0%).

De acordo com os resultados observados as formulações contendo o CPV apresentaram resultados mais próximos, percentualmente, ao CPP Classe Especial.

Ao se avaliar o comportamento quanto às formulações com a adição da cinza de carvão mineral CV1 observa-se que: Para as formulações contendo o cimento CPII F 32, observa-se que não houve alteração no percentual de perda ao fogo, ao se elevar o percentual

de substituição de 5% para 10%. No que se refere às formulações contendo o cimento CP V, observa-se um pequeno aumento no percentual de perda ao fogo.

Para as formulações contendo a cinza CV2, para ambos os tipos de cimentos utilizados, CII F 32 e CPV, observa-se o mesmo comportamento, com a redução do percentual de perda ao fogo, com o aumento do percentual de substituição dos cimentos pelas cinzas da combustão de carvão mineral.

Assim, pode-se concluir que o fator fundamental para se determinar o percentual de perda ao fogo se dá pelo tipo de cimento utilizado, onde o CII F apresenta maior percentual de perda ao fogo do que o CPV, e em menor grau de impacto, pelo tipo de cinza utilizada, onde as formulações contendo o CV2 apresentaram menores percentuais de perda ao fogo.

Os resultados observados revelam uma maior tendência à redução de massa, em função do aumento da temperatura, para as formulações contendo o cimento CII F 32. Tal resultado pode ser decorrente de uma maior concentração, para o cimento CII F 32, de material de maior decomposição térmica como no caso da adição de *filler* calcário.

No que se refere ao maior percentual de perda ao fogo para as formulações contendo as cinzas de carvão mineral CV1, esta cinza apresentou maior percentual de perda ao fogo, fato decorrente de sua composição, uma vez que apresenta maior percentual de teor de umidade e de impurezas como o óxido de enxofre, que apresenta percentual superior ao observado para a cinza CV2.

- Resíduos Insolúveis (RI):

Com relação aos resíduos insolúveis, comparando-se os resultados obtidos para as formulações com o percentual máximo requerido pela NBR 9831/2006 para os cimentos CPP classe G e classe Especial (valores referenciais comparativos), que é de 0,75%, observa-se que todas as formulações apresentam alta formação de resíduos insolúveis.

As formulações a base do cimento Portland CPV possuem menor formação de resíduos insolúveis, com percentuais variando de 1,03% a 9,8%, se comparado com o CII F, com variação entre 1,30% a 11,46%.

Para as formulações compostas com ambas as cinzas, CV1 e CV2, observa-se o mesmo comportamento de elevação do percentual de resíduos insolúveis com o aumento do percentual de cinzas adicionadas. Vale salientar também que as formulações contendo a cinza CV2 apresentam maior percentual de resíduos insolúveis, se comparadas às demais

formulações. Tal resultado pode ser explicado pela caracterização química das cinza de carvão mineral CV2, com percentual na ordem de 88,72%.

O melhor resultado, dentre todas as misturas, foi obtido com a formulação CPV. Reforçando que os maiores percentuais decorrem das adições minerais, onde os menores percentuais ocorreram para as formulações sem adições minerais, indicando que as cinzas da combustão de carvão mineral adicionadas tendem a uma maior formação de resíduos insolúveis, sobretudo, a cinza CV2.

O percentual de resíduos insolúveis tem relação direta com a quantidade de material não reativo, que não participará das reações químicas de hidratação. Tal situação pode auxiliar no efeito *filler* nos compostos hidratados.

- Cal livre (CaO livre):

A cal livre tem importância, principalmente em teores elevados, pois se pode no processo de hidratação das pastas de cimento Portland, gerar produtos expansivos pela formação da Portlandita - Ca(OH)_2 . No entanto, devido aos baixos percentuais observados não deve implicar em maiores problemas para o desenvolvimento da hidratação das pastas de cimento.

Ao se comparar os percentuais de cal livre das formulações com os valores máximos determinados para o CPP classe G e o CPP classe especial, pela NBR 9831/2006, respectivamente 2% e 1,6%, apenas as formulações com CII F apresentam percentuais inferiores aos referido na NBR 9831/2006.

As formulações contendo o cimento CPV apresentaram, em média, o dobro de cal livre para todas as formulações, se comparadas às formulações com CII F 32. Por este motivo, as formulações que utilizam o CPV não atendem ao requisito normativo em questão.

Quando se avalia o percentual de cal livre por tipo de cinza de carvão mineral, as formulações que contêm CV1 apresentaram maiores percentuais quando comparadas às formulações com CV2.

Ao se elevar o percentual de adição de cinza na mistura com o cimento CPV, para a cinza CV1, observa-se um aumento no percentual de cal livre, no entanto, este comportamento não se repete para a cinza CV2, onde há uma redução no total de cal livre ao se elevar o percentual desta cinza.

Tais resultados podem ser explicados pelo maior percentual de óxido de cálcio na CV1, cerca de quatro vezes superior ao observado na CV2.

Para as misturas com o CII F 32, onde todas as formulações atendem ao limite normativo, o melhor resultado foi observado para a formulação CPIIF10CV2. No que as misturas com o cimento CPV, a que mais se aproximou do limite normativo, foi à formulação CPV10CV2 com 0,5% acima do limite estabelecido em norma.

- Equivalente Alcalino (Na₂ Oeq):

Todas as formulações apresentam valores superiores, quando comparados com os valores referidos na NBR 9831/2006 para o teor de equivalente alcalino. Dentre o grupo de cimentos utilizados, as misturas compostas com o CPV apresentaram percentuais ligeiramente superiores aos observados para as formulações com o CII F 32.

Para as formulações contendo as cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, observa-se um aumento do percentual de equivalente alcalino, ao se elevar o percentual de cinzas, para ambos os grupos de cimentos. No entanto, há um percentual ligeiramente maior para as formulações contendo a cinza CV2, se comparadas às formulações com CV1. Este comportamento se deve pelo fato que a cinza de carvão mineral CV2 apresenta um percentual de equivalente alcalino da ordem de 2,86%, valor superior ao da CV1 que é de 1,61%, indicando assim uma presença maior dos álcalis, óxido de sódio e óxido de potássio.

O requisito de equivalente alcalino tem importância, sobretudo em estruturas de concreto, uma vez que ao entrar em contato com agregados reativos a álcalis, há a formação de gel expansivo, causando fissuração.

- Óxido de magnésio (MgO):

Para todas as formulações, os valores ficaram inferiores ao máximo observado pela NBR 9831/2006 para os cimentos CPP classe especial e CPP classe G, fixado em 6%.

Os maiores percentuais de óxido de magnésio se deram nas misturas com o cimento Portland CII F 32, variando-se os teores entre 2,60% a 2,75%, valores em média 50% superiores aos observados nas misturas formuladas com o cimento CPV. Tais percentuais decorrem da maior concentração de óxido de magnésio, observado no cimento CII F.

Em todas as misturas observa-se o mesmo comportamento de redução dos percentuais de óxido de magnésio, ao se elevar o teor de cinzas de carvão mineral CV1 e CV2 de 5% para 10%, onde os maiores percentuais foram verificados para os cimentos sem adições de cinzas de carvão mineral.

- Trióxido de enxofre (SO₃):

Comparando-se os teores de SO₃ obtidos nas formulações com o teor máximo apresentado pela NBR 9831/2006, observa-se que apenas as formulações CPIIF5CV1, CPIIF10CV1 e CPV10CV1 apresentaram percentuais superiores aos 3% máximos. Todas as demais formulações apresentaram percentuais inferiores ao estipulado como máximo na norma referida.

Vale salientar que mesmo as formulações que apresentaram percentuais superiores aos limites estipulados na NBR 9831/2006, a diferença entre o maior valor observado e o requisito da norma ficou em 0,44%. Portanto, pode-se concluir que todas as formulações apresentam teores aceitáveis.

No que se refere às cinzas de carvão mineral, as formulações contendo CV1 obtiveram maiores percentuais de SO₃, para ambos os tipos de cimentos utilizados. Tal fato provem de que as cinzas da combustão de carvão mineral CV1 possuem percentual de trióxido de enxofre na ordem de 10% superior ao observado na cinza CV2 assim, ao se adicionar a cinza CV1, estas formulações apresentam maior percentual de trióxido de enxofre.

Ao se elevar o percentual da cinza CV1 observa-se um aumento no teor de SO₃, divergindo do comportamento observado ao se elevar o percentual de CV2, onde ocorre uma redução do percentual do parâmetro analisado.

O melhor resultado observado se refere à formulação CPV, uma vez que esta formulação apresentou menor percentual do trióxido de enxofre, e o pior resultado observado foi da formulação CPIIF10CV1 com 3,44%.

- Relação CaO/SiO₂ e FSC (Fator de saturação de cal):

Os valores relativos à relação CaO/SiO₂ e FSC são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Relação CaO/SiO₂ e FSC (Fator de Saturação de Cal).

Formulação	CaO/SiO ₂	FSC
CP II F	3,08	0,96
CP II F 5 CV1	2,93	0,91
CP II F 10 CV1	2,78	0,86
CP II F 5 CV2	2,73	0,84
CP II F 10 CV2	2,43	0,74
CPV	2,98	0,93
CP V 5 CV1	2,84	0,88
CP V 10 CV1	2,71	0,83
CP V 5 CV2	2,65	0,82
CP V 10 CV2	2,37	0,73

Fonte: Autor.

A relação CaO/SiO₂ adequada é importante para a formação do silicato de cálcio hidratado CSH, que corresponde à principal fase responsável pela resistência das pastas de cimentos e concretos.

De acordo com os valores observados na Tabela 4.9, verifica-se que as formulações apresentam valores aceitáveis e compatíveis com os definidos por Silva (1998), com valores de 0,8 a 3,0, com exceção do CPIIF com relação CaO/ SiO₂, com valor levemente superior (3,08). No entanto, os valores referidos por Silva (1998) são referentes às formulações contendo apenas os cimentos, sem adições minerais, podendo servir de referência para a formação de silicato de cálcio hidratado.

Como as formulações, em sua maioria, apresentam valores dentro dos limites estipulados por Silva (1998), pode-se afirmar que estas misturas favorecem a formação de silicato de cálcio hidratado.

No que se refere ao FSC (fator de saturação de cal), indica uma relação entre a cal e os componentes ácidos que apresenta importância quanto à formação de cal livre na clínquerização que, por sua vez, pode estar presente na pasta endurecida, para altos valores de FSC. Para Kihara e Marciano (1995), os valores ideais devem situar-se entre 0,88 e 0,98.

Com exceção das formulações CPIIF10CV2 e CPV10CV2, todas as outras se situam nos valores satisfatórios quanto ao FSC, o que representa a baixa probabilidade de se encontrar cal livre no produto final.

Como os valores de FSC situaram-se próximos aos valores estipulados por Kihara e Marciano (1995) como valores ideais, mesmo as formulações CPIIF10CV2 e CPV10CV2 com valores superiores de FSC, há pouca possibilidade da ocorrência de cal livre

no produto final hidratado. Pode-se justificar tal resultado pelo baixo percentual de CaO se comparados aos demais óxidos presentes na cinza de carvão mineral.

De uma maneira geral, as pastas apresentam teores superiores aos observados pela norma ABNT NBR 9831/2006, para os cimentos Portland CPP Classe G e CPP Classe Especial (tomado como base comparativa para as misturas formuladas), sobretudo quanto aos percentuais de perda ao fogo, resíduos insolúveis, equivalente alcalino. Atendendo apenas no requisito de máximos de óxido de magnésio, para todas as misturas formuladas. Para o teor de cal livre, apenas as misturas formuladas com CPII F 32 atendem aos requisitos comparativos referente na NBR 9831/2006. e para o trióxido de enxofre só não atendem as misturas formuladas com CV1 (CPIIF5CV1, CPIIF10CV1 e CPV10CV1).

Os resultados observados, nas misturas formuladas com os cimentos e as cinzas de carvão mineral, decorrem da composição química dos componentes, como também das proporções adotadas nas misturas realizadas. Para as formulações sem adições minerais, CPIIF e CPV, percentuais são superiores ao adotado como referência pela NBR 9831/2006, devido à própria composição química dos cimentos, sem haver grandes diferenças percentuais entre a composição química destes cimentos, o que não possibilita grandes diferenças no comportamento entre estes dois cimentos.

Para as formulações contendo as cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, nas proporções de 5% e 10%, observa-se que há alterações na composição química das misturas decorrente das proporções de substituição e também da própria composição químicas das cinzas.

Devido à composição e teores utilizados nas formulações das pastas ocorre alteração da composição das misturas e alteram as proporções entre os requisitos químicos avaliados. Para o trióxido de enxofre, a maior concentração deste composto para a cinza CV1, eleva teor para as misturas formuladas com tal cinza, implicando num resultado superior ao requisitado pela NBR 9831/2006 e superior aos resultados observados para a cinza CV2.

Vale salientar que a comparação entre os valores observados para as misturas e os percentuais requeridos para os cimentos para poços de petróleo, segundo a NBR 9831/2006, é apenas referencial, onde se buscou avaliar a proximidade percentual entre as misturas formuladas e os requisitos químicos, sendo uma importante análise para uma melhor compreensão do comportamento das pastas nos ensaios tecnológicos API.

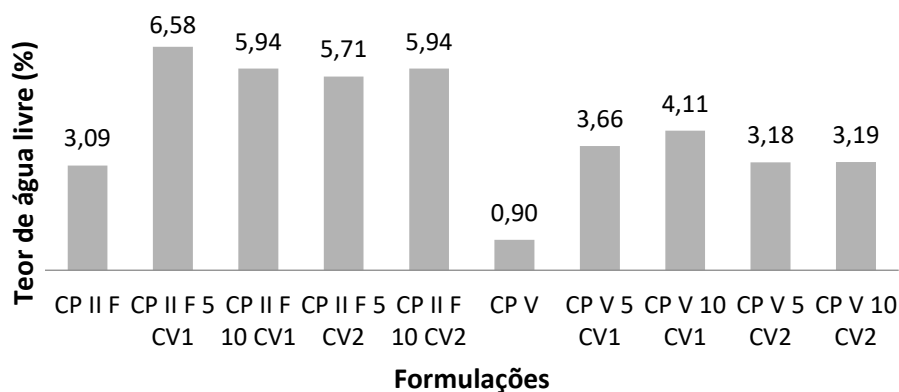
4.2 Ensaios Tecnológicos API

4.2.1 Teor de água livre

A propriedade física das pastas de cimento quanto ao teor de água livre, refere-se à água sobrenadante, que não participará das reações químicas de hidratação. Tal parâmetro é definido como necessário para os ensaios de especificação dos cimentos, segundo a NBR 9831/2006.

O percentual de água livre para as pastas de cimento Portland formuladas são apresentadas na Figura 4.8.

Figura 4.8 – Teor de água livre das pastas de cimento Portland formuladas.



Fonte: Autor.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 4.8 observa-se que as formulações contendo o cimento Portland CII F 32 apresentaram maiores percentuais de água livre que as formulações contendo o cimento CPV.

As pastas formuladas sem adições de cinzas da combustão de carvão mineral, o menor percentual para o teor de água livre, corresponde à pasta CPV, com 0,89%, resultado inferior ao observado para a pasta CPIIF (3,09%). Como estas duas pastas foram formuladas com o mesmo fator água/cimento de 59,70 e o cimento CPV não apresenta adições minerais ou *filler* calcário, como no caso da pasta formulada com CII F 32, o único fator que poderia explicar o comportamento da pasta CPV é o tamanho diâmetro das partículas do cimento CPV (21,32 μm) que se apresentou ligeiramente menor do que o observado para o cimento CII F 32 (22,28 μm), observado na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Granulometria dos materiais.

CIMENTO	D. 10 (μm)	D. 50 (μm)	D. 90 (μm)	D. médio (μm)
CPII F 32	2,85	23,51	47,35	22,28
CPV	2,00	17,56	46,36	21,32
CV1	1,90	13,18	69,00	31,11
CV2	0,63	1,26	2,51	1,70

Fonte: Autor.

O pequeno tamanho das partículas possibilita partículas mais reativas, devido a maior área superficial, o que acelera as reações de hidratação, além do que, nas pastas formuladas. Também pode ter ocorrido algum problema na realização do ensaio como alguma vibração nas proximidades do local onde esta se realizando o ensaio.

Observando-se os resultados das pastas formuladas por grupo de cimento, as pastas formuladas com o cimento CPV, apresentaram menores teores de água livre se comparadas às pastas contendo o cimento CPII F 32. As formulações contendo o CPII F 32, sobretudo as pastas compostas com as cinzas de carvão mineral, apresentam maior quantidade de materiais adicionais finos, como o *filler* calcário e adições minerais, o que pode reduzir as reações de hidratação das pastas de cimento, principalmente para o tempo de ensaio de 2 horas.

No que se refere ao comportamento das cinzas de carvão mineral, a cinza CV1, apresentou comportamento distinto quanto ao tipo de cimento utilizado, uma vez que ao se elevar o percentual de 5% para 10%, para o cimento CPII F 32, o teor de água livre reduz de 6,58% para 5,94%. O comportamento quanto ao cimento CPV o percentual de água livre eleva-se de 3,66% para 4,11%.

Quanto ao comportamento da cinza CV2, em relação aos cimentos CPII F 32 observa-se um aumento no teor de água livre. O comportamento da cinza CV2 com o cimento CPV apresenta aumento para 5%, o mesmo se mantém em relação ao teor de 10% com 3,19% de água livre. De maneira geral, as formulações contendo a cinza CV1 apresentaram maiores percentuais de água livre se comparado às misturas formuladas com a cinza CV2.

Este comportamento pode ser justificado pelo grande diâmetro das partículas das cinzas CV1, que em relação ao diâmetro médio, assemelha-se aos diâmetros médios dos cimentos. Devido esta caracterização granulométrica tende-se uma menor área superficial o que implica numa menor demanda por água e assim, há uma redução na taxa de hidratação das pastas elevando o percentual de água livre, também pode ter contribuído para este

comportamento forma arredondadas dos grãos das cinzas minerais que reduzem ainda mais a área superficial das partículas.

No que se refere à cinza de carvão mineral CV2 apresentam granulometria média cerca de 30 vezes menor que a cinza CV1, conforme observado na Tabela 4.15, tal característica sugere que as pastas formuladas com partículas de menor diâmetro tendem a absorver mais água, portanto, há uma menor percentagem de água livre. Fato observado para ambos os grupos de cimentos avaliados.

Ao se comparar as formulações avaliadas na pesquisa com o percentual máximo de 5,90% exigido para aceitação dos cimentos, CPP Classe G e CPP Classe especial, segundo a norma brasileira NBR 9831/2006, observa-se que a pasta CPIIF5CV10 apresentou teor de água livre superior ao requerido na norma brasileira, com 0,68% superior. Vale salientar que os percentuais das formulações CPIIF5CV2 e CPIIF10CV2, apresentaram percentuais apenas 0,04% superior. O que se pode considerar, devido à pequena margem, como desprezível.

De maneira geral, o teor de água livre corresponde a um percentual sugerido, não necessariamente apresenta valores ideais para definir quanto ao uso das pastas. No entanto, a NBR 9831/2006, apresenta como valor limite de 5,9 % para especificação de cimentos CPP Classe G e CPP Classe Especial.

Os resultados observados ficaram próximos ao valor limite estabelecidos para a NBR 9831/2006, com diferenças variando entre 0,04% e 0,68% para as formulações CPIIF5CV1, CPIIF10CV1 e CPIIF10CV2, justificado pelo percentual de adição mineral e pela menor parcela de material reativo com água. No entanto, devido à margem observada pode-se considerar que atenderam ao requisito.

Segundo os estudos de Belém (2011), que avaliou pastas com a mesma densidade avaliada na pesquisa de 14,5lb/gal, o percentual do teor de água livre para a pasta formulada com CPP Classe G apresentou 17,22% e a pasta com o cimento CPP Classe especial com 14,75%. Assim, ao se comparar os resultados das pastas formuladas na pesquisa com os resultados de Belém (2011), para a mesma densidade de pasta, observa-se que todas as pastas misturas apresentaram percentuais de água livre inferiores em relação ao CPP Classe G e CPP Classe Especial.

Estes resultados justificam a viabilidade quanto ao teor de água livre das pastas avaliadas, quanto ao limite estabelecidos pela NBR 9831/2006 e quando comparados aos resultados obtidos por Belém (2011) para pastas com a mesma densidade de 14,5lb/gal.

4.2.2 Teste de consistometria

Neste item serão apresentados os resultados quanto ao teste de consistometria, na qual se refere ao tempo de pega das pastas de cimento, sob determinadas condições de temperatura e pressão. Tal propriedade está relacionada diretamente à fase de bombeamento das pastas para o espaço anular do poço, constituindo-se como uma importante propriedade operacional para a cimentação de poços de petróleo.

Foram avaliadas seis pastas de um total de dez formulações, referentes às pastas formuladas com os cimentos CII F 32 e CPV com os percentuais de 10% das cinzas de carvão mineral CV1 e CV2. Onde as variáveis que afetam o comportamento de consistência das pastas são decorrentes da granulometria, adições de materiais na mistura, área superficial dos materiais, fator água/cimento, teor de cal na mistura, teor de trióxido de enxofre que são fatores que influenciam diretamente na velocidade das reações de hidratação das pastas de cimento (GÁRCIA, 2007).

As propriedades avaliadas quanto a NBR 9831/2006, correspondem ao tempo de espessamento (tempo decorrido para a pasta atingir 100 Uc) e a consistência no período entre 15 e 30 minutos de ensaio. Observa-se também a evolução da consistência da pasta ao longo do tempo de ensaio (expresso em porcentagem do tempo total) e o tempo necessário para a pasta atingir 50 Uc (tempo de bombeabilidade).

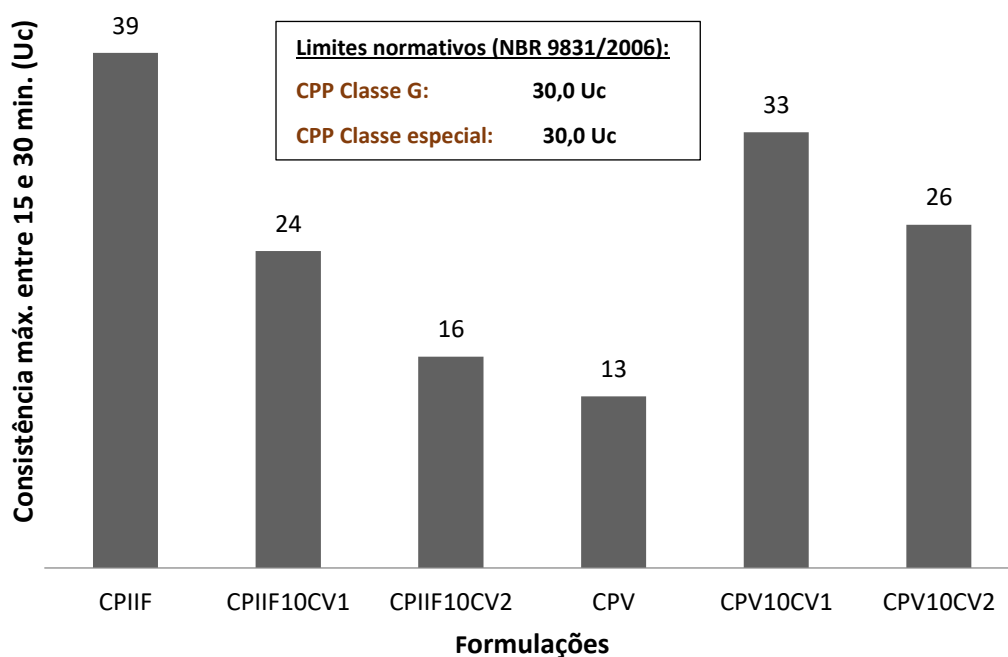
Os dados que auxiliam na análise dos dados são reportados às tabelas: Tabela 4.1: Composição química dos cimentos. Tabela 4.2: Diâmetro das partículas de cimento. Tabela 4.3: Composição química das cinzas de carvão mineral. Tabela 4.5: Diâmetro dos grãos das cinzas de carvão mineral e Tabela 4.9: Percentual dos requisitos químicos das pastas formuladas.

OBS.: Os resultados gráficos obtidos no ensaio de consistometria, gráficos gerados pelo software integrado ao consistômetro pressurizado, são apresentados no Anexo A.

- Consistência máxima no período entre 15 e 30 minutos de ensaio.

Os resultados observados, para as pastas avaliadas, quanto à consistência máxima no período de ensaio compreendido entre 15 e 30 minutos são apresentados na Figura 4.10.

Figura 4.10 – Consistência máxima entre 15 e 30 minutos de ensaio.



Fonte: Autor.

Comparando-se os valores de consistência observados para as pastas formuladas, com a consistência máxima estipulada na NBR 9831/2006 de 30 Uc, observa-se que as formulações contendo 10% da cinza CV2, para ambos os cimentos CII F 32 e CPV, apresentaram valores inferiores ao estipulado pela norma. Este mesmo resultado foi observado para as demais formulações, com exceção das pastas CPIIF10CV1 e CPV.

Ao se comparar os resultados obtidos com os valores encontrados por Belém (2011), em relação às pastas formuladas com densidade 14,5lb/gal. Todas as pastas formuladas apresentaram consistência máxima, no período de 15 a 30 minutos de ensaio, superiores em relação às consistências observadas por Belém (2011) para os cimentos CPP Classe G (5 Uc), CPP Classe Especial (3 Uc) e CII F (18 Uc), para esta última formulação, apenas as pastas CPV e CPIIF10CV2 apresentaram menores consistências, respectivamente com, 13 Uc e 16 Uc.

As pastas formuladas com o cimento CII F 32 apresentaram menores consistências, com exceção da pasta CPIIF que apresentou o maior valor (39 Uc) para este parâmetro dentre todas as pastas. Ao se substituir parcialmente o cimento CII F 32 pelas cinzas de carvão mineral, na proporção de 10%, observou-se uma redução da consistência da

pasta no intervalo de 15 a 30 minutos de ensaio. Comportamento inverso foi observado para as misturas formuladas com o cimento CPV, onde as misturas contendo as cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, apresentaram maiores consistências do que a pasta sem adições minerais.

Uma possível justificativa tal comportamento decorre do fato que o grupo de pastas formuladas com o cimento CPV, apresenta maior percentual de óxido de cálcio, do que o grupo formado com o cimento CII F 32. Atrélendo-se também que o cimento CP V apresenta área superficial menor, do que o cimento CII F 32, tende a reter mais água que associado ao menor diâmetro dos grãos, propicia uma maior taxa de hidratação, elevando-se a consistência da pasta.

Para as formulações compostas pelo cimento CII F 32, ao se substituir parcialmente os cimentos pelas cinzas de carvão mineral, há um decréscimo da consistência das pastas. Mesmo aumentando o total de finos na mistura, devido ao maior fator água/cimento (pastas com 10% de substituição 63,16% contra 59,70% das pastas sem adições minerais), ocorre um maior distanciamento entre as partículas constituintes, associado a não hidratação e reação dos constituintes minerais com a portlandita para o intervalo de tempo de ensaio (até 30 minutos).

Para as pastas formuladas com o cimento CPV, ao substituir parcialmente os cimentos pelas cinzas de carvão, aumentou-se o percentual de finos na mistura, provocando um maior contato entre os grãos constituintes e assim, elevando a consistência das pastas, conforme esperado.

No que se refere ao comportamento das cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, de maneira geral, observam-se maiores consistências para as formulações contendo a cinza de carvão mineral CV1, para ambos os tipos de cimentos utilizados, quando comparada com as misturas formuladas com o a cinza CV2.

No entanto, este parâmetro é apenas m indicativo do estado de tensões da pasta, em repouso, não refletindo o comportamento da consistência das pastas ao longo do tempo de ensaio.

Este comportamento pode ter ocorrido devido às cinzas CV1 apresentarem maior percentual de SO_3 , que por sua vez reage com o C_3A potencializando sua reação, elevando a consistência da pasta. Este pode ser associado também ao maior percentual de CaO , que devido ao seu pequeno tamanho também tendem a aumentar a consistência das pastas. No entanto, estes fatores devem ter prevalecido em relação à maior área superficial e maior percentual de sílica para a cinza CV2.

Assim, para este período de ensaio analisado, constata-se que as misturas formuladas apresentam bons indícios de aceitação quanto este parâmetro, uma vez que ficaram próximas aos valores máximos estabelecidos pela NBR 9831/2006, mesmo os valores sendo superiores aos observados por Belém (2011).

Com exceção das pastas CPV10CV1 (33 minutos) e CPIIF (39 minutos), todas as demais apresentaram a consistência inferior a 30 Uc.

Tais resultados não implicam em rejeição da pasta, uma vez que se consta de um parâmetro plausível de ser corrigido com aditivos, além de ser observado em conjunto com as demais informações observadas no ensaio de consistometria.

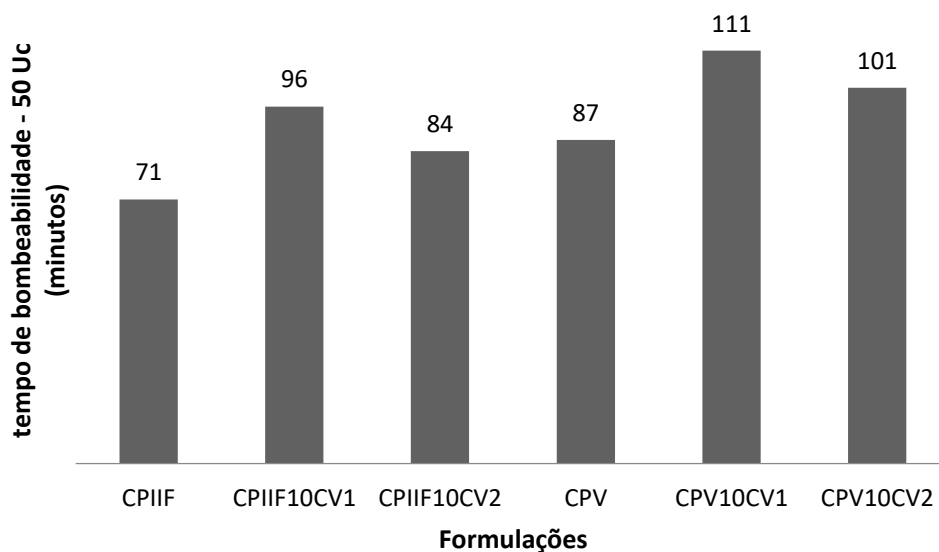
- Tempo de bombeabilidade.

O tempo de bombeabilidade corresponde ao tempo necessário que a pasta de cimento atinja 50 Uc, correspondendo a um valor limita na qual a pasta pode ser bombeado (BELÉM, 2011).

Este parâmetro não é contemplado pela NBR 9831/2006 para aceitação ou rejeição dos cimentos para cimentação de poços de petróleo, no entanto, corresponde a um parâmetro operacional da etapa de cimentação, no entanto é um importante fator que deve ser avaliado para a operação de cimentação, estima-se que a pasta deve atingir uma consistência de 50 Uc depois de decorridos 75% do tempo total de ensaio (AMORIM, 2013).

Os resultados observados, para as pastas avaliadas, quanto ao tempo de bombeabilidade são apresentados na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Tempo de bombeabilidade – 50 Uc (Minutos).



Fonte: Autor.

Ao se observar os valores apresentados na Figura 4.12 para o parâmetro de execução da cimentação de tempo de bombeabilidade, observa-se que as pastas formuladas com o cimento Portland CPV atingiram a consistência de 50 Uc em maior tempo do que as formuladas com o cimento Portland CII F 32.

Quanto às pastas sem adições minerais, a pasta CPIIF apresentou o menor tempo de ensaio para atingir a consistência de 50 Uc do que a pasta CPV, sendo também a pastas com menor tempo dentre todas analisadas. Comportamento semelhante foi observado ao substituir parcialmente os cimentos pelas cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, na proporção de 10%.

Observando-se o comportamento das cinzas de carvão mineral, as pastas formuladas com a cinza CV1 atingiram uma consistência de 50 Uc com tempos superiores do que as formulações contendo a cinza CV2, principalmente à formulação CPV10CV2 que apresenta o maior tempo para atingir 50 Uc.

Pastas que apresentam maior consistência tendem a reduzir o tempo de início e fim de pega, como no caso das pastas formuladas com o cimento CII F 32 e com as cinzas de carvão mineral. Os resultados observados evidenciam uma maior dificuldade para se bombear as pastas com maior concentração de material fino, conforme esperado, uma vez que se observam um maior contato entre os grãos constituintes e também menores distâncias para se entrelaçar os cristais formados na hidratação das pastas dificultando o processo de bombeamento das pastas.

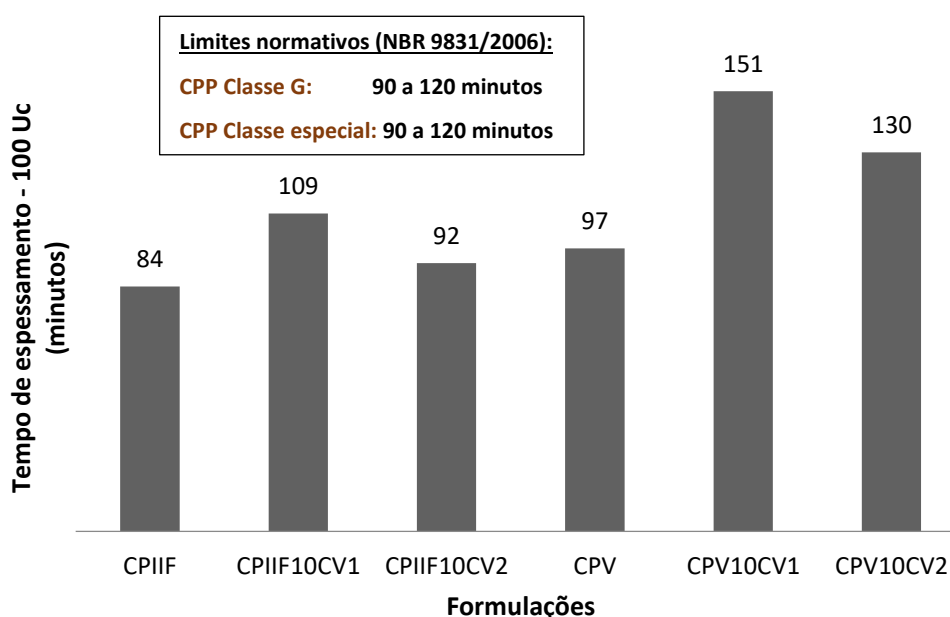
De maneira geral, o tempo de bombeabilidade foi avaliado como positivo, uma vez que, as pastas apresentaram baixos valores de consistência inicial, além de atingir a consistência de 50 Uc em tempo de ensaio, superior ou próximo aos 75% do tempo total de ensaio.

- Tempo de Espessamento.

Quanto ao tempo de espessamento, que corresponde ao tempo de pega da pasta de cimento, observado quando se atinge 100 Uc. A pega é evidenciada pelo crescimento de cristais de etringita e também decorrente da maior interação entre as partículas não hidratadas dos constituintes da pasta, cimentos e adições minerais, com as fases hidratadas (NONAT *et al.*, 1997).

Os resultados observados, para as pastas avaliadas, quanto ao tempo de bombeabilidade são apresentados na Figura 4.12.

Figura 4.12 – Tempo de espessamento – 100 Uc (Minutos).



Fonte: Autor.

Comparando-se o comportamento das pastas formuladas com o intervalo de tempo estabelecido pela NBR 9831/2006 para aceitação dos cimentos, intervalo entre 90 minutos e 120 minutos, e os observados por Belém (2011), referentes aos cimentos CPP

Classe G (303 minutos), CPP Classe Especial (150 minutos) e CII F (120 minutos), observa-se que:

As misturas formuladas com o cimento CII F 32 apresentaram tempo de espessamento dentro do intervalo estipulado pela norma brasileira NBR 9831/2006, com exceção da pasta CIIIF que apresentou valor ligeiramente inferior (84 minutos). Quanto às misturas formuladas com o cimento CIIIV, apenas a pasta CPV atingiu 100 Uc dentro do intervalo referido na norma brasileira.

Todas as pastas formuladas apresentaram tempo de espessamento inferior aos observados por Belém (2011), para todos os cimentos avaliados (CPP Classe G e CPP Classe especial). Comparando-se com a pasta CII F (amostra testada por Belém), apenas as formulações CPV10CV1 e CPV10CV2 atingiram 100 Uc num tempo superior ao observado por Belém (2011), respectivamente, com 151 minutos e 130 minutos.

As pastas formuladas com o cimento CPV apresentaram tempo de espessamento superior às pastas formuladas com o cimento CII F 32, comportamento semelhante ao se elevar utilizar as cinzas de carvão na proporção de 10% de substituição, comparando-se as pastas sem adições minerais, e dentre elas, as pastas formulações com a cinza CV1 atingiram 100 Uc num tempo superior às formulações com a cinza CV2.

De uma maneira geral, as pastas formuladas sem as cinzas da combustão de carvão mineral, apresentaram menor tempo de espessamento. Por sua vez, as pastas contendo a cinza CV1 apresentaram maior tempo de espessamento para ambos os tipos de cimentos utilizados.

Estes resultados evidenciam que ao se utilizar matérias com maior constituição de materiais finos, como as cinzas de carvão mineral e o *filler* calcário (presente no cimento CII F 32), há o aumento da consistência das pastas e, por consequência, a redução do tempo de início e fim de pega das pastas.

Onde o grupo de pastas formuladas com o cimento CII F 32 apresentou menor tempo de espessamento, o mesmo ocorrendo com as misturas formuladas com a cinza CV2 e ao se substituir parcialmente os cimentos pelas cinzas de carvão mineral.

No que se refere ao comportamento das pastas formuladas com o cimento CII F 32 e com a cinza CV2, a evolução da consistência das pastas decorre do maior percentual de adições minerais presentes, o *filler* calcário do cimento e da adição mineral (decorrente da substituição parcial dos cimentos pela cinza). Na qual a cinza CV2 apresenta menor área superficial e menores diâmetros médios, se comparadas à cinza CV1. Assim, no processo de

hidratação das pastas de cimento há um maior entrelaçamento entre os compostos formados (Portlandita - CH, silicato de cálcio hidratado – CSH e etringita) e os constituintes minerais que não reagiram (efeito *filler*), tornando a pasta mais consistente, e com menor tempo de espessamento avaliado.

Associa-se a este comportamento, possivelmente, o início das reações entre as adições minerais e a portlandita, formada pela reação dos silicatos com a água, formando novas fases de CSH.

O mesmo comportamento é observado para as formulações contendo o cimento CPV a adições minerais, onde a pasta CPV10CV2 apresentou o menor tempo de espessamento. Fato justificado de forma semelhante às formulações com o cimento CII F 32 (exceto pelo alto percentual de *filler* calcário).

Mesmo adicionando-se as cinzas de carvão mineral aos cimentos, observa-se um aumento do tempo de espessamento (aumentando do tempo de pega) em relação às pastas sem adições minerais, tal fato pode ser explicado pela elevação do fator água/cimento, de 59,70% para 63,16%, prevalecendo sobre o teor de finos na mistura. Ao se adicionar mais água, observa-se um maior distanciamento e decorre-se mais tempo para ocorrer o entrelaçamento entre os compostos formados, evidenciando o aumento no tempo de pega das pastas.

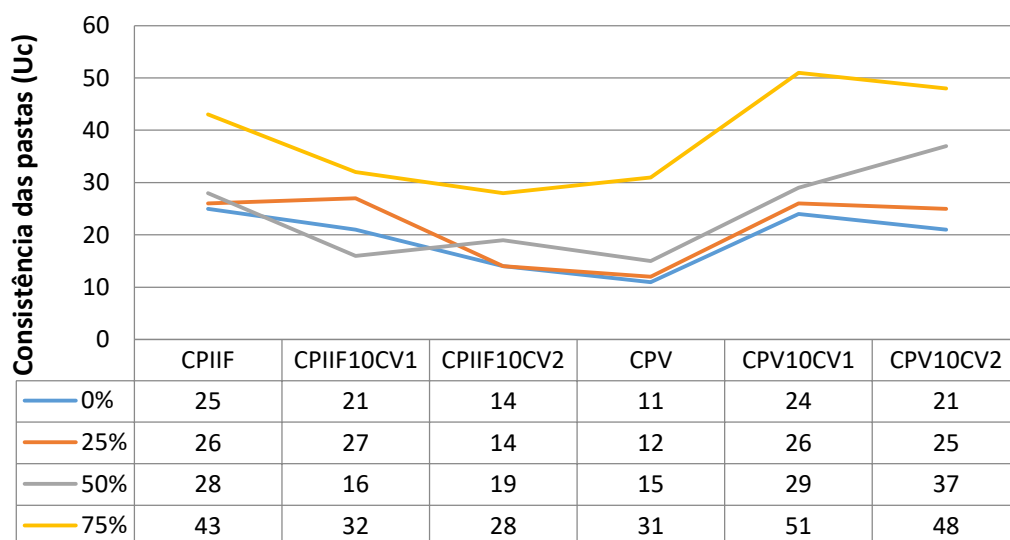
Comparando-se o comportamento por grupo de pastas, as formuladas com o cimento CII F 32 apresentaram menores tempos de espessamento, do que as pastas formuladas com o cimento CPV.

Decorre-se que à medida que se reduz o tempo de espessamento, observa-se a pega da pasta mais cedo. Este fato decorre da maior consistência da pasta, ao passo que se processam as reações químicas de hidratação há um maior entrelaçamento entre os compostos formados e os materiais não hidratados. Assim, as pastas formuladas com o cimento CII F 32, observa-se maior concentração de adições minerais, do que as pastas contendo o cimento CPV, que tendem a diminuir os espaços, aumentando a consistência das pastas e por fim retardando o tempo de pega.

- Evolução da consistência das pastas ao longo do tempo de ensaio.

A evolução da consistência das pastas formuladas é apresentada na Figura 4.13, em função do percentual de tempo de execução do ensaio.

Figura 4.13 – Evolução da consistência das pastas em função do percentual do tempo de execução do ensaio.



Fonte: Autor.

Segundo Nelson (1999), as pastas ideais devem apresentar consistência inicial entre 10 Uc e 30 Uc, além de apresentar consistência inferior a 40 Uc por cerca de 75% do tempo total de ensaio, e no restante do tempo, 25% do tempo total de ensaio, apresentar uma curva acentuada.

Dito isto, todas as pastas formuladas apresentaram uma consistência inicial entre 10Uc e 30Uc. No entanto, para as pastas CPIV10CV1, CPV10CV2 e CPIIF verificou-se consistências superiores a 40 Uc no ultimo quarto do tempo total de ensaio, assim não apresentaram um comportamento tido como ideal, segundo Nelson (1999). Este resultado refere-se a um indicativo de evolução da consistência no tempo, devendo ser abordado juntamente com os requisitos normativos (NBR 9831/2006) de consistência máxima entre 15 e 30 minutos de tempo de ensaio, tempo de espessamento e o parâmetro de tempo de bombeabilidade (não contemplado pela norma brasileira).

A evolução da consistência das pastas, do início do teste até o intervalo entre 15 e 30 minutos, observou-se uma pequena variação da consistência, com maiores taxas de crescimento observadas para as pastas CPV10CV1 e CPIIF. Valendo ressaltar que estas mesmas pastas também não atenderam ao limite máximo estabelecido pela NBR 9831/2006.

Quanto à bombeabilidade das pastas, refere-se como comportamento ideal, que a consistência de 50 Uc deva ser observada depois de decorridos 75% do tempo total de ensaio (AMORIM, 2013).

Todas as pastas apresentaram atingiram 50 Uc de consistência decorridos 75% do tempo total de ensaio, com exceção da formulação CPV10CV1 que apresentou esta consistência num tempo ligeiramente inferior ao estipulado como ideal (65% do tempo de ensaio). Estes resultados indicam a boa evolução das taxas de consistência das pastas possibilitando a sua bombeabilidade de maneira segura e mais econômica.

Observando-se também o tempo decorrido entre a consistência de 50 Uc e 100 Uc, para todas as pastas, o intervalo de tempo máximo observado foi de 40 minutos para a formulação CPV10CV1. O menor intervalo de tempo decorrido entre a consistência de 50 Uc e 100 Uc foi observado para a pasta CPIIF10CV2, onde apresentou uma curva acentuada para o último quarto de tempo de ensaio. Este resultado deve ser avaliado conjuntamente com o tempo de espessamento, no qual apenas as pastas CPV10CV1 e CPV10CV2 apresentaram valores fora do limite ideal, segundo a NBR 9831/2006. No entanto são valores inferiores aos observados por Belém (2011) para os cimentos CPP Classe G e CPP Classe especial para a mesma densidade de pasta utilizada na pesquisa de 14,5lb/gal.

Para o teste de consistometria, como um todo, os resultados indicam bons parâmetros de aceitação, mesmo para as pastas que apresentaram parâmetros inferiores aos estipulados pela NBR 9831/2006 e observados por Belém (2011), uma vez que este parâmetro pode ser modificado com a inclusão de aditivos químicos.

4.2.3 Resistência à compressão

A seção atual destina-se à avaliação do requisito físico de resistência à compressão, onde foram avaliados corpos de prova nas idades de 8 horas, 24 horas, 7 dias e 28 dias com temperatura de cura a 38°C, correspondente a uma das temperaturas utilizadas para a especificação dos cimentos pela NBR 9831/2006.

A determinação da resistência à compressão das pastas de cimento Portland é um importante fator para determinar o comportamento da pasta de cimento no espaço anular após a cura. O desempenho mecânico das formulações, quanto à resistência à compressão, depende fundamentalmente das características físicas e químicas dos seus constituintes.

Dentre as características dos constituintes que interferem diretamente no comportamento mecânico das pastas estão: A mineralogia do clínquer; a superfície específica, e distribuição granulométrica das partículas dos constituintes minerais e dos cimentos; além

de fatores como a composição química dos constituintes da pasta, o teor de aluminato tricálcico, o teor do silicato tricálcico, a ocorrência de reações pozolânicas e efeito *filler*, da temperatura e tempo de cura, da proporção de aditivos e adições presentes na pasta, do teor de água livre apresentado pelas pastas e do fator água/cimento. Estes fatores podem ocorrer de maneira simultânea, prevalecendo ou não em relação uns aos outros.

A apresentação dos resultados de resistência à compressão podem ser observados na Tabela 4.11, correspondendo ao tempo de cura nas idades de 8 horas, 24 horas, 7 dias e 28 dias.

Vale salientar que a idade de cura de 8 horas corresponde a um parâmetro normativo, presente na NBR 9831/2006, no entanto, optou-se também por avaliar nas idades de 24 horas, 7 dias e 28 dias para se determinar a evolução da resistência à compressão das pastas.

Tabela 4.11– Resistência à compressão das pastas de cimento Portland, com cura à temperatura de 38°C.

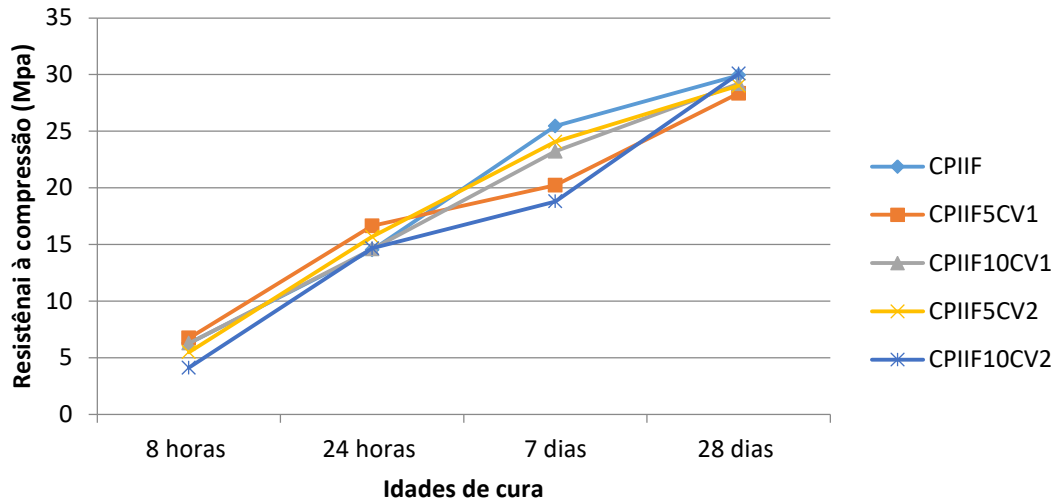
AMOSTRA	8 horas (Mpa)	24 horas (Mpa)	7 dias (Mpa)	28 dias (Mpa)
CPIIF	6,27	14,50	25,45	29,94
CPIIF5CV1	6,73	16,64	20,22	28,33
CPIIF10CV1	6,27	14,58	23,22	29,18
CPIIF5CV2	5,49	15,68	24,07	29,01
CPIIF10CV2	4,12	14,66	18,80	30,07
CPV	5,17	12,58	20,45	22,16
CPV5CV1	3,72	12,39	23,99	28,22
CPV10CV1	3,30	10,70	25,18	29,62
CPV5CV2	4,92	12,20	23,44	26,12
CPV10CV2	5,32	12,61	23,35	30,78

(*) OBS: Segundo a NBR 9831/2006 a avaliação da resistência à compressão é realizada na idade de 8 horas de cura com temperaturas de 38°C e 60°C. Para a idade de cura de 8 horas à temperatura de 38°C, avaliada na pesquisa, a resistência à compressão mínima requerida é de 2,1 Mpa.

Fonte: Autor.

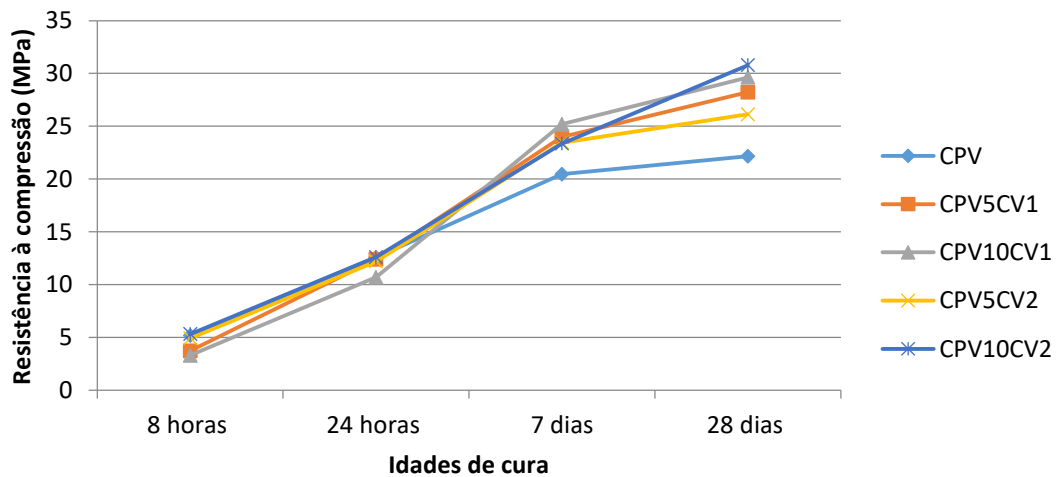
Para uma melhor visualização da evolução da resistência à compressão, por grupo de cimento utilizado na pesquisa, as Figura 4.14 e 4.15, apresentam a comportamento das pastas para as idades de 8 horas, 24 horas, 7 dias e 28 dias de cura.

Figura 4.14 – Resistência à compressão das pastas formuladas com o CII F 32.



Fonte: Autor.

Figura 4.17 – Resistência à compressão das pastas formuladas com CPV.



Fonte: Autor.

Observa-se uma evolução acentuada para as primeiras idades, evolução entre as idades de cura de 8 horas e 24 horas, para todas as formulações avaliadas. No entanto, para as formulações compostas pelo CII F 32 observa-se uma tendência dos valores de resistência a compressão ficarem próximos a partir de 7 dias de cura.

Para as formulações contendo o cimento Portland CPV apresentou uma tendência similar à observada para as pastas contendo o cimento CII F 32, uma vez que os resultados

mais representativos se deram nas pastas formuladas com CV2 e na pasta contendo 10% de CV1.

- **8 horas de Cura.**

Para a idade de cura de 8 horas, observam-se baixos valores de resistência à compressão tendo em vista que ainda se encontra nas fases iniciais de desenvolvimento das reações de hidratação, uma vez que os principais resultados de resistência à compressão são observados para a idade de cura de 28 dias.

A NBR 9831/2006, especifica que a resistência à compressão, para 8 horas de cura a uma temperatura de 38°C, a resistência mínima deve ser de 2,1 Mpa para ambos os cimentos, CPP Classe G e CPP Classe Especial.

Todas as pastas formuladas apresentaram valores de resistência à compressão superiores ao mínimo estabelecido pela NBR 9831/2006. No que se refere à comparação dos dados obtidos pelas pastas, na presente pesquisa, com os valores obtidos por Belém (2011), em relação aos cimentos CPP Classe G (1,2 Mpa), CPP Classe especial (4,2 Mpa) e CPIIF (0,8 Mpa), também constata-se valores superiores para todas as formulações avaliadas, com destaque para a pasta CPIIF5CV1, com resistência à compressão de 6,73 Mpa.

Avaliando-se o comportamento das pastas de cimento Portland formuladas com o cimento CII F 32, de maneira geral, observam-se maiores valores de resistência à compressão, se comparadas com as pastas contendo CPV, com exceção da pasta CPIIF10CV2 que apresentou valor inferior à média observada.

O comportamento das pastas, no que se refere às cinzas de carvão mineral, as pastas formuladas com a cinza CV1, apresenta decréscimo de resistência ao se elevar o percentual de cinza na mistura, para ambos os grupos de cimentos avaliados. O mesmo comportamento também é observado para a cinza CV2 com o cimento CII F 32, não se repetindo para formulação CPV10CV2, que apresentou resistência à compressão de 5,32 Mpa.

Também pode-se observar que, para ambos os tipos de cimentos CII F 32 e CPV, as pastas formuladas com a cinza de carvão mineral CV1, se comparadas formuladas com a cinza CV2, desenvolveram menores resistências para 8 horas de cura.

De uma maneira geral, os melhores resultados são observados nas pastas contendo o cimento CII F 32 com adição da cinza de carvão mineral CV1 e os piores resultados para

as pastas formuladas com o cimento CPV contendo as cinzas da combustão de carvão mineral CV1.

De acordo com os resultados observados, constata-se que as misturas formuladas atendem aos requisitos mínimos de aceitação da NBR 9831/2006 e superiores aos resultados observados por Belém (2011), para pastas com densidade de 14,5 lb/gal, tanto para as pastas sem adições mineral quanto as pastas com adições minerais (CV1 e CV2).

- **24 horas de Cura.**

A avaliação da resistência à compressão, para idade de cura de 24 horas, apresentou elevação do valor da resistência, se comprado à cura de 8 horas, tendo em vista a evolução da hidratação dos cimentos.

A idade de cura de 24 horas não é requerida como critério de aceitação dos cimentos Portland pela NBR 9831/2006, assim o critério de comparação se deu em relação aos resultados observados por Belém (2011), onde as pastas formuladas com CPP Classe G, CPP Classe Especial e CPII F apresentaram, respectivamente, resistência à compressão de 6,0 Mpa, 8,5 Mpa e 7,4 Mpa. Todas as formulações avaliadas apresentaram resistências à compressão superiores aos observados por Belém.

De acordo com os resultados observados na Tabela 4.14 as misturas formuladas com o cimento CII F 32, apresentaram resistência à compressão superior as misturas formuladas com o cimento CPV, para todas as adições e porcentagens de cinzas da combustão de carvão mineral. Resultado também observado para as pastas puras, sem adições de cinzas da combustão de carvão mineral, onde a pasta CPIIF apresentou resistência superior à CPV em 13,65%.

Ao se observar o comportamento da resistência das pastas, com adições das cinzas de carvão mineral, as pastas formuladas com o cimento CII F 32, apresentam o mesmo comportamento para ambas as cinza, CV1 e CV2, com ao se substituir os cimentos numa proporção de 5% pelas cinzas, no entanto, ao se elevar o percentual de substituição para 10% há redução da resistência à compressão das pastas.

Para as pastas formuladas com o cimento CPV, ao se elevar o percentual de cinzas de carvão mineral na mistura de 5% para 10%, há uma redução da resistência à compressão para a cinza CV1. O mesmo comportamento não é observado para a cinza CV2, onde há um leve aumento da resistência à compressão da ordem de 0,41 Mpa.

As pastas de cimento formuladas com a cinza de carvão mineral CV1 apresentaram desenvolvimento de resistência à compressão maiores do que as pastas formuladas com a cinza CV2, para o cimento CII F 32. No entanto, para o cimento CPV com as cinzas CV1 e CV2, observaram-se valores próximos entre si, com exceção da formulação CPV10CV1, que apresentou menor resistência à compressão.

De uma maneira geral, para as primeiras idades, as pastas formuladas apresentaram elevação de resistência com o aumento do tempo de cura e para a idade de 24 horas de cura, as pastas formuladas com o cimento Portland CII F 32 obtiveram resultados superiores as pastas formuladas com o cimento CPV.

Observa-se também uma tendência de redução da resistência à compressão ao se elevar o percentual das cinzas da combustão de carvão mineral para percentuais superiores a 5%, para a idade de cura de 24 horas, exceção feita à pasta CPV10CV2.

Vale salientar que os valores observados e resistência à compressão ficaram próximos, quanto ao tipo de cimento utilizado, constatando a importância da composição química como fator de maior influência para o desenvolvimento da resistência à compressão nas primeiras idades de cura, do que do tipo de cinza utilizada.

- **7 dias de Cura.**

A idade de cura de 7 dias não apresenta-se como requisito normativa referente a aceitação dos cimentos pela NBR 9831/2006, sendo utilizado para se avaliar, em uma idade intermediária, a evolução da resistência à compressão das pastas formuladas.

Observando-se o comportamento da resistência à compressão na idade intermediária de 7 dias, para as pastas sem adições minerais, o maior valor foi obtido para a pasta CIIIF, com percentual superior ao da pasta CPV em 19,65%.

Avaliando-se o comportamento das pastas formuladas com o cimento Portland CII F 32 quanto ao teor de cinzas como substituição parcial dos cimentos, observa-se que, na proporção de 5% de substituição para ambas as cinzas, a pasta reduz o valor da resistência à compressão, o mesmo comportamento se observa para a cinza CV2, ao se elevar o percentual para 10%. No entanto, a formulação CIIIF10CV2 apresentou comportamento inverso ao apresentado anteriormente, porém manteve a mesma tendência, em relação à formulação com CIIIF5CV2 para as idades de 8 horas, 24 horas e 7 dias.

No que se refere às pastas com adições minerais formuladas com o cimento CPV, ao substituir o cimento por 5% da cinza CV1 observou-se uma redução no valor da resistência à compressão e ao se elevar o percentual para 10%, observou-se um aumento do seu valor. Este comportamento se mostrou inverso ao observado quando a substituição foi feita utilizando-se a cinza CV2.

Vale salientar também que todas as pastas formuladas com o cimento CP V e as cinzas de carvão mineral CV1 e CV2, apresentaram resistência à compressão superior à pasta CPV (sem adição mineral). Agora, avaliando-se o grupo de pastas formuladas como cimento CII F 32, a pasta que apresentou o maior valor de resistência à compressão foi a pasta sem adições minerais.

Com estes resultados pode-se concluir que as misturas do grupo CP V apresentam comportamento divergente quanto ao tipo de cinza utilização na substituição, ao se elevar o percentual de cinza acima de 5%, onde a CV1 propicia o aumento de resistência e a cinza CV2 tende a reduzir o desenvolvimento da resistência ao se elevar o percentual de 5% para 10%, para a idade de cura de 7 dias.

No que se refere às misturas formuladas com o cimento CII F 32, há uma tendência que ao se elevar o percentual de adições minerais na mistura, há uma redução da resistência à compressão, com exceção da pasta CIIIF10CV1. Este fato pode ser constatado pois a formulação que apresentou o maior resistência à compressão foi a pasta CIIIF que apresenta a menor proporção de adição mineral dentre as formulações deste grupo.

O melhor comportamento para a substituição parcial de 10% dos cimentos pelas cinzas de carvão mineral, os melhores resultados foram observados para as pastas formuladas com a cinza CV1 na qual apresentou elevação do valor de resistência comparando-se com as formulações com substituição parcial de 5%.

De maneira geral, observa-se como melhor resultado a pasta de cimento CIIIF com 25,45 MPa e a que apresentou o resultado menos significativo a formulação CIIIF10CV2, indicando algum problema na confecção dos corpos de prova desta pasta. Excluindo-se este resultado, percebe-se que as demais formulações apresentam valores próximos de resistência à compressão quanto ao grupo de cimento utilizado.

- **28 dias de Cura.**

Para a idade de 28 dias de cura avaliada, que corresponde à idade na qual as reações de hidratação apresentam praticamente seu valor final, observa-se que as pastas de cimento Portland apresentaram elevação dos valores de resistência à compressão, como é de se esperar, porém vale salientar que a taxa de elevação da resistência à compressão, entre as idades de 7 dias e 28 dias.

Nas formulações elaboradas com o cimento Portland CPIIF, observou-se um aumento de resistência à compressão, tanto para as pastas formuladas com a CV1 quanto para a CV2, ao se adicionar maior percentual de cinzas (de 5% para 10%). Com tudo, deve-se destacar também a proximidade dos valores encontrados no teste com pequena vantagem para as formulações contendo CV2, se comparadas às contendo CV1 para as mesmas percentagens.

As pastas compostas pelo cimento Portland CPV, ao elevar o percentual de substituição de 5% para 10% de cinza de carvão mineral, apresentaram para todas as pastas formuladas um equilíbrio entre os valores observados, com maior desenvolvimento de resistência para às formulações contendo a cinza CV2. A maior elevação ocorreu para as formulações contendo CV2, superando em 28,01% a pasta sem adições de cinzas da combustão de carvão mineral (CPV).

De uma maneira geral, constatam-se, para a idade de cura de 28 dias, valores próximos para a resistência à compressão, indicando que a adição das cinzas de carvão mineral não prejudicou o desenvolvimento da resistência à compressão das pastas.

Na seção de discussão dos resultados serão abordadas as causas e os efeitos do comportamento das diferentes pastas formuladas. Para tal, se levará em consideração a composição químicas, características granulométricas das cinzas de carvão mineral e dos cimentos, além do teor de água livre e os dados complementares de microscopia eletrônica de varredura e difração de Raio-X, que são parâmetros fundamentais para a avaliação das pastas no estado endurecido.

- Comportamento da resistência à compressão das pastas formuladas com os cimentos CPII F 32 e CPV.

Para ambos os grupos de cimentos avaliados, CPII F 32 e CPV, não apresentaram grandes valores de resistência à compressão, principalmente devido ao curto intervalo de

tempo de cura. No entanto, como se trata de um requisito normativo que deve ser avaliado para a aceitação dos cimentos, segundo a NBR 9831/2006.

Todas as formulações avaliadas, para a idade de cura de 8 horas à temperatura de 38°C, apresentaram valores de resistências à compressão superiores ao mínimo estipulado de 2,1 Mpa.

Nas idades posteriores de análise, 24 horas e 7 dias, observa-se o crescimento da resistência à compressão, devido o processo de hidratação dos cimentos, com aumento e entrelaçamento de cristais dos compostos resultantes da hidratação (Etringita, Portlandita e Silicato de cálcio hidratado).

Para a idade de 24 horas as pastas formuladas com o cimento CII F 32, apresentam resistências à compressão maiores que as pastas contendo o CPV. Tal ocorrência pode ter sido influenciada pela maior presença de material fino, como o *filler* calcário, aumentando a demanda por água e, devido ao seu pequeno tamanho, aumenta o contato entre os grãos de cimento e a água, elevando a taxa de hidratação do cimento CII F 32. O mesmo processo pode ter ocorrido para as formulações com as cinzas de carvão mineral, quando se comparam o mesmo tipo e percentual de cinzas entre os dois grupos de cimentos.

Para a idade de cura de 7 dia, além da evolução esperada da hidratação dos cimentos, a reação pozolânica das cinzas de carvão mineral apresenta indícios de ter iniciado (OBS.: a cinza CV1 apresenta indícios de reação pozolânica quanto aos requisitos físicos e a cinza CV2 atende aos requisitos por completo os requisitos para se classificar como material pozolânico). Este resultado evidenciado se deu para o grupo das pastas formuladas com o cimento CPV, no qual apresentou resistências à compressão superiores, em média, ao grupo formulado com o CII F 32 e superior à pasta CPV, sem adições minerais em sua formulação.

Outros fatores podem ter corroboram para este comportamento, referente ao grupo de cimentos CPV, como a menor área superficial (21,32 μm) e a maior quantidade de cimento do que o grupo formulado com o CII F 32.

Para as pastas formuladas com o cimento CII F 32, observa-se um comportamento inverso ao apresentado no parágrafo anterior. Este resultado pode ser justificado pelo menor percentual de cimento nas formulações contendo as cinzas de carvão mineral, quando comparadas com a pasta CIIIF (sem adições minerais além do *filler* de sua própria constituição).

Ao se avaliar os resultados da resistência à compressão aos 28 dias, observam-se valores próximos de resistência à compressão, exceto para as formulações CPV e

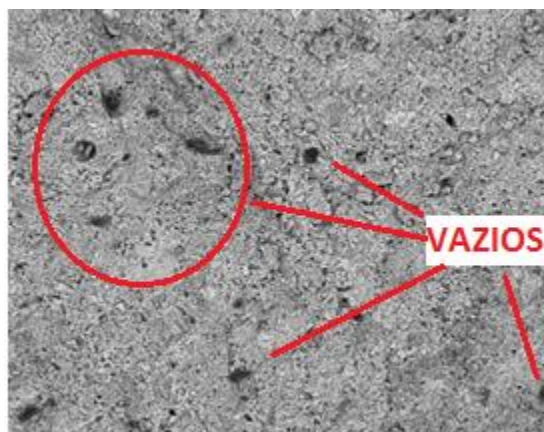
CPV10CV1. Este equilíbrio pode ser decorrente das reações pozolânicas entre os compostos oriundos da hidratação dos cimentos com as cinzas de carvão mineral.

Comparando-se as pastas sem adições minerais, CPIIF e CPV, a formulação CPIIF apresentou maior resistência à compressão do que a pasta CPV, pois apresenta em sua composição o *filler* calcário, que pode ter tornado a estrutura da pasta mais homogênea (conforme observado na Figura 4.19 referente à micrografia da pasta CPIIF), devido ao pequeno tamanho de seus grãos pode ter favorecido os efeitos *filler* e nucleação.

Quimicamente, a formulação CPIIF, apresenta maiores percentuais de C_3S e C_4AF do que a formulação CPV, que apresenta maiores percentuais em relação ao C_2S e C_3A , estes resultados favorecem um maior favorecimento para a formação de CSH e CH, como pode ser constatado ao se observar os resultados do DRX, uma vez que se observaram picos de maior intensidade, para as fases hidratadas do que a pasta CPV (Figura 4.21 e 4.22).

No que se refere às exceções, a formulação CPV5CV2, apresentou a menor resistência à compressão com 26,12 Mpa dentre as pastas contendo as cinzas de carvão mineral e a pasta CPV, com menor resistência dentre todas as pastas formuladas. Tal comportamento pode ser decorrente de algum problema na confecção do corpo de prova, provocando a ocorrência de vazios, como exemplificado na Figura 4.16, que tendem a fragilizar a pasta e pode também se comportar como um ponto de concentração de tensões.

Figura 4.16 – Micrografia da pasta CPV5CV2. (Aumento de 500x).



Fonte: Autor.

- Comportamento da resistência à compressão das pastas formuladas com cimento as cinzas de carvão mineral CV1 e CV2 - CPIIF5CV1, CPIIF10CV1, CPIIF5CV2, CPIIF10CV2, CPV5CV1, CPV10CV1, CPV5CV2 e CPV10CV2.

O comportamento da resistência à compressão quanto ao tipo de cinza de carvão mineral utilizada na substituição parcial do cimento CII F 32, para as primeiras 8 horas de cura, apresentou resistências superiores aos valores observados para a cinza CV2. Comportamento inverso foi observado para o grupo do cimento CPV.

Este comportamento, referente à cinza CV1 e o cimento CII F 32, não era esperado, uma vez que as misturas CPIIF5CV2 e CPIIF10CV2 apresentaram maior teor de C₃A, composto com maior velocidade de hidratação propiciando ganho de resistência nas primeiras idades, do que as formulações CPIIF5CV1 e CPIIF10CV1. Vale salientar também que a cinza CV2 apresenta maior diâmetro médio das partículas constituintes e maior superfície Blaine do que a cinza CV1. Assim, possibilitaria um maior contato entre os grãos de cimento e a água, devido a maior demanda por água da cinza CV2, funcionando como pontos de nucleação. O comportamento descrito acima foi observado para as misturas formuladas com o cimento CPV, conforme esperado.

Nas idades posteriores de 24 horas e 7 dias, observa-se um crescimento da resistência em função das reações de hidratação para ambas as cinzas, sem se observar prevalência de uma cinza em relação a outra.

O mesmo equilíbrio foi verificado para a idade de cura de 28 dias, onde se observou um crescimento da reação pozolânica, sobretudo para as formulações com 10% de substituição dos cimentos pela cinza de carvão mineral CV2 que apresentaram os melhores resultados, respectivamente, CPV10CV2 (30,78 Mpa) e CPIIF10CV2 (30,07 Mpa).

Os difratogramas (Figuras: 4.21, 4.22 e 4.23) e as micrografias (Figuras: 4.18, 4.19 e 4.20) apresentaram similaridade quanto às fases observadas (CSH, CH e Etringita), com variações referentes aos picos principais. Vale salientar que as pastas contendo CV1, apresentaram maiores energias quanto aos principais picos de Portlandita e com pouca variação para o CSH. Uma possível justificativa para tal este resultado, advém do fato de que algumas fases de CSH não são totalmente cristalinas o que dificultaria a observação das fases no difratograma.

Pode-se inferir que os melhores resultados, para as pastas de cimento formuladas com a cinza de carvão mineral CV2 com 28 dias de cura, pode decorrer da atividade pozolânica, comprovada por testes referentes à NBR 12653/2014, como também a sua menor granulometria, se comparada a cinza CV1.

No entanto, também se pode inferir que a cinza de carvão mineral CV1, também apresentou indícios de atividade pozolânica, se avaliada as resistências com cal e com cimento Portland, mesmo não atendendo aos requisitos químicos da referida norma brasileira, tal fato poderia justificar o comportamento próximo das pastas avaliadas.

- Comportamento da resistência à compressão das pastas quanto ao percentual de substituição dos cimentos pelas cinzas de carvão mineral nas proporções de 5% e 10%.

O desenvolvimento da resistência à compressão das pastas, quanto à variação percentual de 5% para 10% de substituição parcial dos cimentos pelas cinzas de carvão mineral, para a idade de cura de 8h apresentou o mesmo comportamento verificado para 24 horas de cura. A única exceção foi verificada para o cimento CPV com a cinza CV2, no qual apresentou resultado inverso do esperado.

Ao se elevar o percentual de substituição observou-se um decréscimo da resistência á compressão, para todas as cinzas avaliadas. Onde o fator determinante para tal comportamento decorre da própria formulação da pasta, já que as formulações com 5% de substituição possuem FAC de 61,43% e as pastas formuladas com 10% de substituição tem FAC de 63,16%. Este fato também é agravado pela redução do total de cimento na mistura, devida a substituição de parcela do cimento pelas cinzas de carvão mineral.

O comportamento da resistência à compressão para as idades de cura de 7 dias e 28 dias, se mostraram semelhantes para todas as formulações avaliadas. Ao se elevar o percentual de cinza na mistura há o aumento da resistência das pastas. Este comportamento pode ser explicado pelo crescente desenvolvimento dos compostos hidratados, associados com a reação pozolânica das cinzas de carvão mineral (CV2 apresenta atividade pozolânica e CV1 apresenta indícios de atividade pozolânica), além do efeito *filler*, decorrente dos grãos de cimento e cinzas não hidratadas.

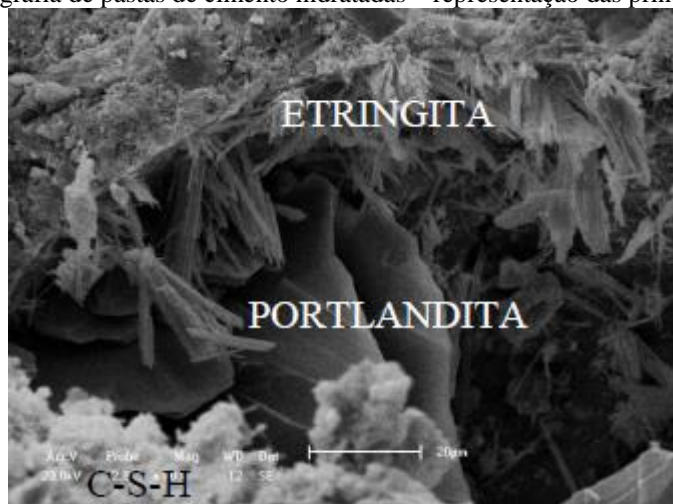
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura busca a caracterização morfológica das pastas de cimento hidratadas e curadas aos 28 dias, além de ser um indicativo do comportamento da hidratação na superfície dos cimentos, mesmo não apresentando o mecanismo de formação dos componentes ou formações internas, o MEV auxilia para uma

melhor compreensão dos resultados quanto ao comportamento mecânico das pastas de cimento Portland formuladas.

As micrografias das pastas formuladas são observadas no Anexo B. De maneira geral, as micrografias apresentam formação de fases hidratadas de etringita, portlandita e silicato de cálcio hidratado, como exemplificado na Figura 4.17.

Figura 4.17 – Micrografia de pastas de cimento hidratadas – representação das principais fases hidratadas



Fonte: Costa (2012).

Para a pasta CPIIF, observam-se cristais entrelaçados de etringita (E), com formação de silicato de cálcio hidratado (CSH) e em menor quantidade formada de Portlandita (CH), cujo cristal formado tem forma de placa hexagonal, a mesma representação da sua estrutura cristalina.

No que se refere à pasta CPV, verifica-se maior formação de CSH e em menor quantidade do CH, além da identificação de vazios, além de não se observar formação de cristais de etringita.

Para as pastas de cimento Portland formuladas com o cimento CPII F 32 e as cinzas da combustão de carvão mineral CV1 e CV2 curadas e rompidas aos 28 dias de idade.

A pasta hidratada CPIIF10CV1, apresentou formação de etringita e cristais de Portlandita e silicato de cálcio hidratado. Onde também se observou alguns grãos de cimentos que não hidrataram o que auxiliou a preencher alguns espaços vazios tornando a pasta mais densa e com menos vazios.

Quanto à pasta CPIIF10CV2, encontram-se cristais de etringita entrelaçados com os cristais de Portlandita, como também se observa e formação do gel silicato de cálcio

hidratado, que é o principal responsável pela resistência mecânica das pastas de cimento Portland hidratadas.

Vale salientar que há um entrelaçamento entre as diversas fases formadas durante a hidratação, e por consequência disto, observa-se uma pasta com menor ocorrência de vazios. Onde na micrografia desta pasta não foi possível observar a ocorrência de grãos não hidratados de cimento.

A pasta de cimento CPV10CV1 apresentou, na sua micrografia, formação de cristais de etringita (cristais na forma de agulhas), além da formação de cristais de Portlandita e de gel de silicato de cálcio hidratado. Há também a ocorrência de poucos vazios, uma vez que há um entrelaçamento entre as diferentes fases hidratadas.

Para a pasta CPV10CV2, encontram-se cristais de etringitas entrelaçadas com os cristais de portlandita, bem como se observa a ocorrência de silicato de cálcio hidratado. Evidenciam-se também poucos vazios, o que se caracteriza a pasta formulada como uma estrutura densa e menos porosa. Devido esta caracterização, apresentada pela pasta, observou-se um maior desenvolvimento de resistência à compressão, sendo a formulação com maior resistência, dentre todas as avaliadas com 30,78 Mpa.

De uma maneira geral, todas as formações apresentaram na micrografia, as principais fases de hidratação em compostos cimentícios tais como: o silicato de cálcio hidratado, a portlandita e a etringita.

Em algumas das imagens, não se conseguiu identificar com clareza a esta fase hidratada. No entanto, em algumas fases pode-se observar de forma mais clara os cristais referentes aos produtos hidratados como a etringita e a portlandita. Outra observação relevante se dá pelo fato das pastas não apresentarem grandes vazios, sobretudo, devido o entrelaçamento das fases de hidratação.

4.2.5 Difração de Raio-X (DRX)

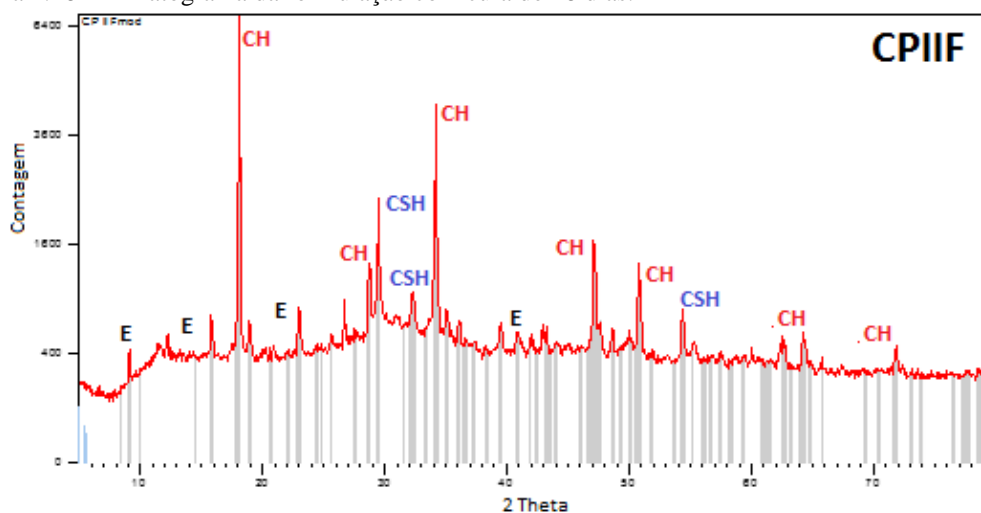
O ensaio de Difração de Raio-x foi utilizado com a finalidade de se para identificar as fases cristalinas presentes nas pastas de cimento que auxiliaram na explicação dos resultados de resistência à compressão, juntamente com o ensaio de microscopia eletrônica de varredura.

Foram avaliadas as pastas sem adições de cinzas da combustão de carvão mineral, CPIIF e CPV, além das pastas formuladas com 10% das cinzas volantes CV1 e CV2, ou seja, CPIIF10CV1, CPIIF10CV2, CPV10CV1 e CPV10CV2.

De acordo com Taylor (1990) e Nelson (1990), as principais fases de hidratação das pastas de cimento Portland, observadas no difratograma pelos picos principais com maior energia dispersiva, correspondem ao silicato de cálcio hidratado (CSH), a Portlandita (CH) e a etringita (E).

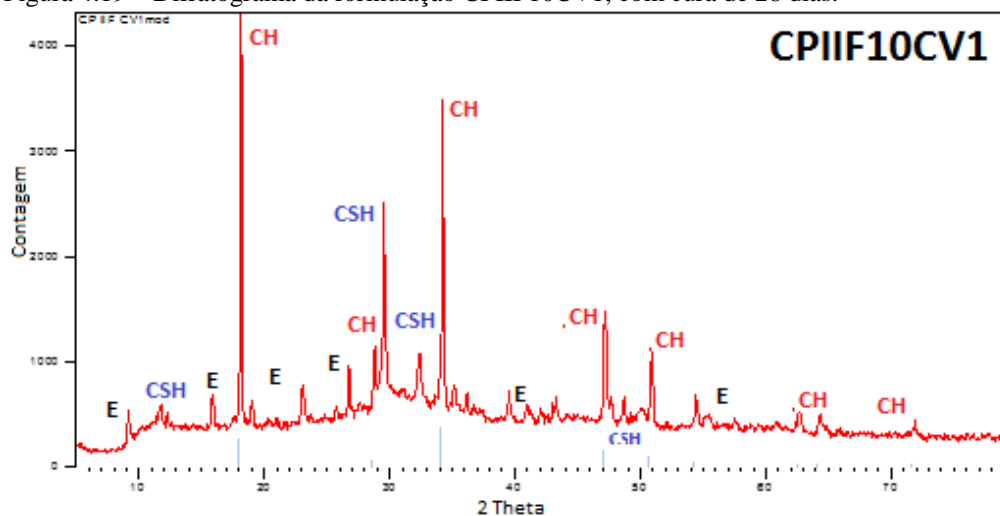
Observam-se os difratogramas das pastas formuladas nas Figuras 4.18 a 4.23, onde os picos são referentes às principais fases hidratadas para a idade de 28 dias de cura.

Figura 4.18 – Difratograma da formulação com cura de 28 dias.



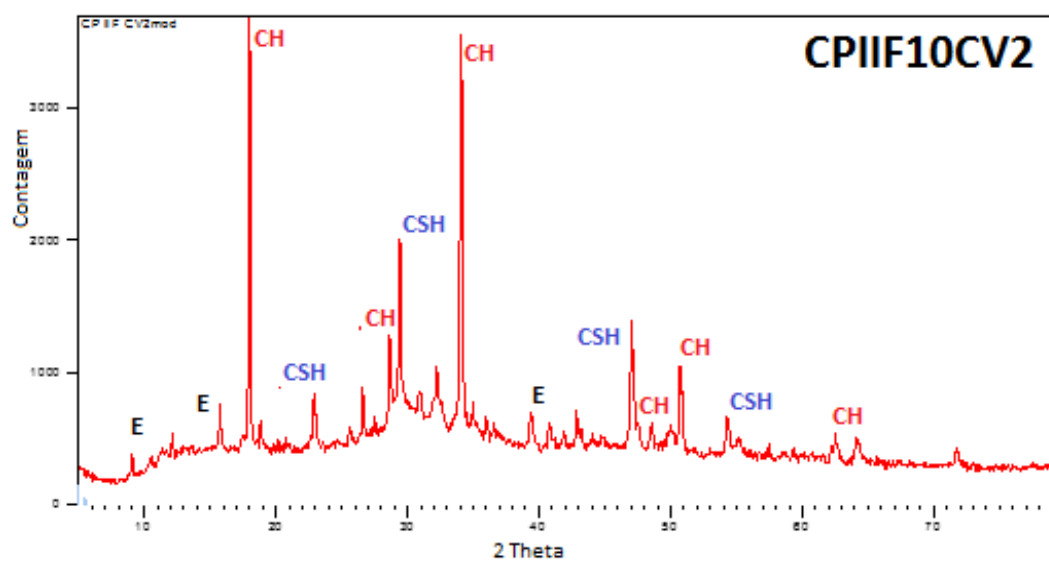
Fonte: Autor

Figura 4.19 – Difratograma da formulação CPIIF10CV1, com cura de 28 dias.



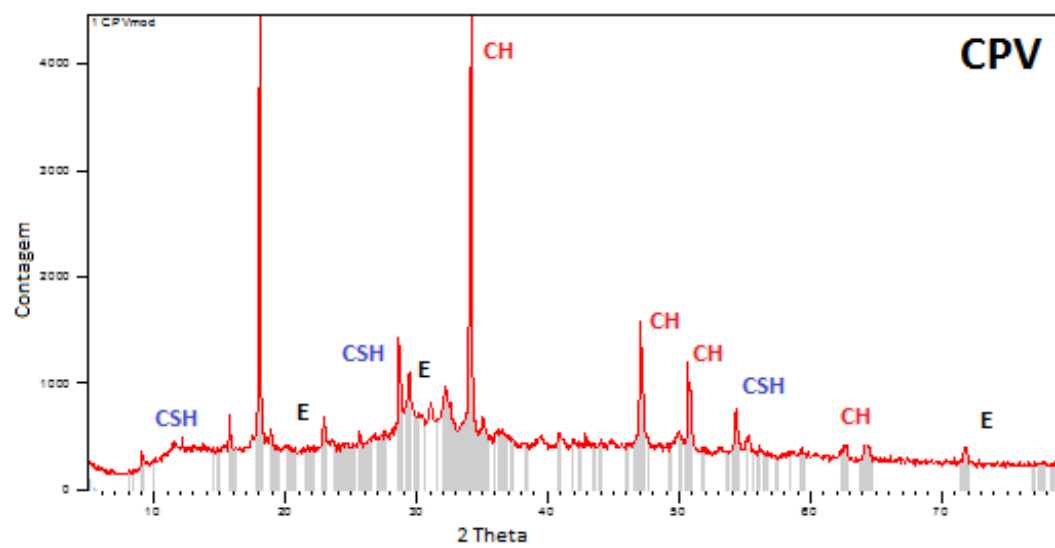
Fonte: Autor

Figura 4.20 – Difratoograma da formulação CPIIF10CV2, com cura de 28 dias.



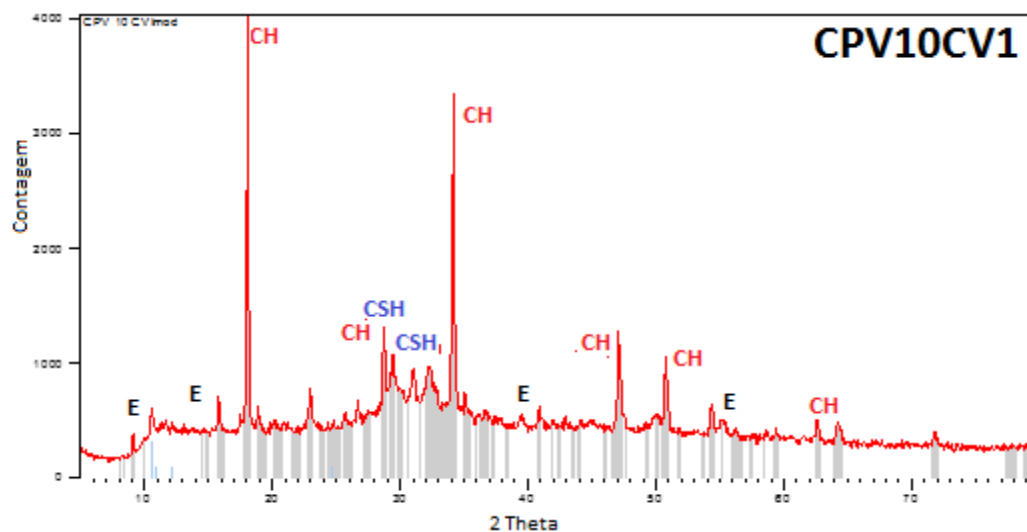
Fonte: Autor

Figura 4.21 – Difratoograma da formulação CPV, com cura de 28 dias.



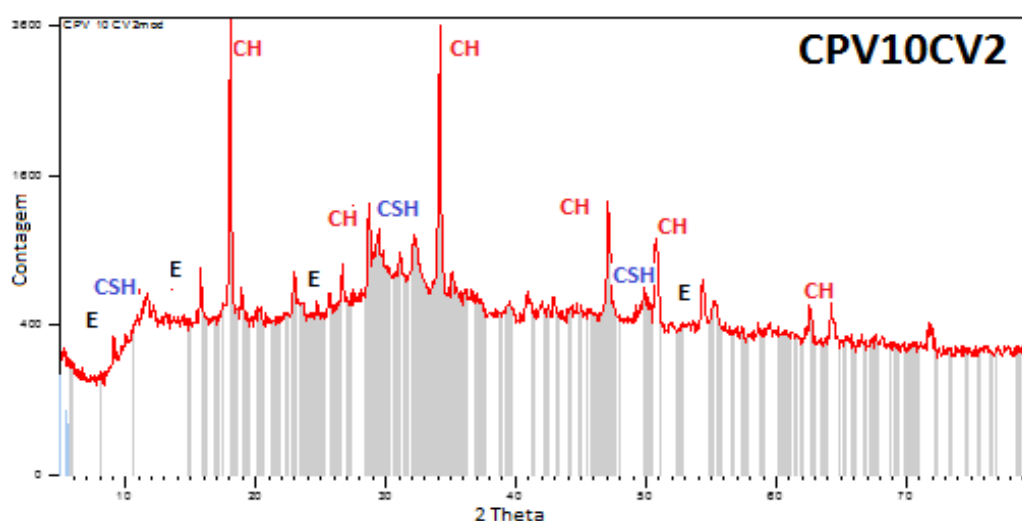
Fonte: Autor.

Figura 4.22– Difratoograma da formulação CPV10CV1, com cura de 28 dias.



Fonte: Autor.

Figura 4.23– Difratoograma da formulação CPV10CV2, com cura de 28 dias.



Fonte: Autor.

Pode-se avaliar de uma maneira geral que todas as pastas formuladas apresentam as mesmas fases cristalinas (silicato de cálcio hidratado, portlandita e etringita) diferenciando-se quanto à intensidade dos picos de energia observados. Os picos observados que apresentam maiores intensidades e frequência são referentes à portlandita, que está presente em todas as amostras avaliadas.

Foram verificados, em menor intensidade e frequência, picos referentes ao silicato de cálcio hidratado e a etringita, também presentes em todas as pastas avaliadas.

Vale salientar que a reação pozolânica ocorre entre a portlandita e a sílica, assim tal reação ocorre de forma lenta, observado apenas em maiores idades de hidratação para a ocorrência de novas fases de CSH.

As pastas que apresentaram maiores picos de energia foram às pastas puras, CPIIF e CPV, com picos de portlandita, no entanto, observou-se um equilíbrio entre as demais fases de hidratação para as demais pastas formuladas para esta fase cristalina.

As maiores intensidades de pico de energia, para o CSH, decorreram das pastas formuladas com o cimento Portland CPII F, com picos superiores aos observados para as pastas contendo o cimento Portland CP V. Os picos observados, para ambas as cinzas da combustão de carvão mineral, mostraram-se com energias semelhantes, para cada tipo de cimento Portland utilizado.

No que se refere à etringita, todas as pastas formuladas apresentaram picos de energia com intensidades semelhantes, sem maiores observação quanto ao tipo de cimento ou cinza de carvão mineral utilizada.

Os resultados comprovam, em parte, os resultados visualizados na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), além de serem compatíveis com a literatura, quanto às fases observadas de silicato de cálcio hidratado, portlandita e etringita. Estas fases hidratadas se diferenciam quanto à quantidade de cada fase observada. Tal fato pode ser explicado, pela região ou parte do corpo de prova observado nas análises, que podem favorecer alguma fase em relação à outra.

- Considerações gerais.

De uma maneira geral, constata-se que não houveram grandes diferenças quanto aos valores observados de resistência à compressão, para a idade de cura de 28 dias. Para as demais idades avaliadas, observou-se uma evolução com idade de cura justificada pelos percentuais das fases presentes no clínquer que apresentam velocidade de hidratação diferente, prevalecendo maiores resistências para as pastas contendo C₃A.

Verificou-se que o fator água/cimento (FAC), não se apresentou como fator decisivo para a determinação da resistência à compressão para as pastas curadas a 28 dia.

Os fatores mais importantes para o equilíbrio entre as resistências a compressão, foram a granulometria dos materiais utilizados, composição química, a existência de materiais adicionados ou em substituição ao cimento, como o *filler* calcário para as formulações com

CPII F 32 e as pastas formuladas com as cinzas da combustão de carvão mineral, CV1 e CV2 que possuem indicativo de atividade pozolânica, principalmente a cinza CV2.

Uma questão que pode ter influenciado o comportamento das pastas contendo cinzas da combustão de carvão mineral, se deu pela massa específica das cinzas, que são inferiores às densidades dos cimentos CPII F 32 e CPV, com massa específica cerca de 25% menor do que a observada nos cimentos.

Tal fato pode ser observado nas Figuras 4.25 (a) e (b), onde se observam as pastas misturadas para execução dos ensaios de resistência à compressão. A Figura 2.25 (a) observa-se a pasta misturada e a Figura 2.25 (b) mostra as pastas de cimento, contendo as cinzas de carvão mineral, nos moldes para a realização do ensaio de resistência à compressão.

Figura 4.25 – Pastas misturadas: (a) pasta recém-misturada. (b) pastas no molde dos corpos de prova para ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Autor.

Todas as pastas formuladas, que continham as cinzas da combustão de carvão mineral, ao se misturar observava-se que partes das cinzas ficavam em suspensão na pasta, sem maior homogeneização, e ao se inserir a pasta misturada nas fôrmas, para realização da cura para o ensaio de resistência à compressão, observava-se o mesmo comportamento observado após a mistura da pasta, onde a suspensão não permanecia no dentro do corpo de prova, e ao se retirar o material em excesso, perdia-se parte dele, sem a possibilidade de se quantificar o total de material perdido na operação de mistura e moldagem dos corpos de prova.

5 CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho são:

- De maneira geral, as pastas formuladas apresentaram teor de água livre próximos ou inferiores ao limite estabelecido pela NBR 9831/2006 de 5,90%, como também, menores do que os observados por Belém (2011) para pastas de cimento CPP Classe G e CPP Classe Especial formuladas com a mesma densidade de pasta utilizada na pesquisa de 14,5 lb/gal.

- De uma maneira geral, as pastas apresentaram bons valores quanto ao parâmetro de consistometria, para a possibilidade de utilização para condições de aplicação requeridas similares aos valores observados. No entanto, devem-se fazer ressalvas quanto aos resultados observados, sobretudo quanto à consistência das pastas na fase inicial de bombeio. O melhor resultado observado se deu pela pasta CPV. Vale salientar que, mesmo as pastas apresentem altas consistências, estas podem ser corrigidas por meio de aditivos químicos controladores de pega.

- No que se refere à resistência à compressão, todas as pastas avaliadas atendem ao requisito para idade de cura de 8 horas à temperatura de 38°C, superando o limite inferior estabelecido pela NBR 9831/2006 de 2,1 Mpa. Para a idade de 28 dias, as pastas formuladas com as cinzas de carvão mineral CV2 formuladas com 10% de substituição, apresentaram maiores resistências, como também, as pastas formuladas com as cinzas CV1 apresentaram bons valores de resistência à compressão. Tais resultados evidenciam a atividade pozolânica das pastas desenvolvidas com adições minerais, e contendo o *filler* calcário. Vale observar que todas as pastas apresentaram valores de resistência à compressão próximos, com exceção da pasta CPV.

- Um fator importante que deve ser comentado se dá pela dificuldade de mistura das cinzas de carvão mineral nas pastas de cimento. Fato observado ao se executar a misturas dos componentes das pastas, pois se observava uma quantidade, não passível de quantificação, das cinzas na superfície da mistura. O mesmo ocorrendo ao se fazer o preenchimento dos corpos de prova, para a realização dos ensaios de resistência à

compressão, no qual parte deste material se perdia. Este resultado pode ter interferido no de resistência à compressão das pastas formuladas com as cinzas de carvão mineral.

- As cinzas da combustão de carvão mineral CV2 confirmou a atividade pozolânica, observada pelas normas NBR 575/2015 e NBR 5752/2014, conforme os bons resultados de resistência à compressão. O melhor resultado foi observado para as formulações contendo 10% de substituição para ambos os cimentos avaliados CII F e CP V.

- Para a cinza de carvão mineral CV1, que não apresenta aplicação indústria, o resultado evidencia uma possível utilização da mesma, visto os resultados observados não afetarem o desempenho mecânicos das pastas, já que não implica em perdas ou danos para as propriedades observadas das pastas formuladas.

- Devido à possibilidade de utilização dos resíduos industriais, como as cinzas de carvão mineral, pode-se reduzir o total deste passivo ambiental nos pátios de deposição das termelétricas, além de aumentar a possibilidade de parcerias e reduzir os custos da operação de cimentação (menor necessidade de cimentos para se conseguir as boas condições de resistência). Mesmo para cinza CV2, que apresenta potencialidade de uso para indústrias cimenteiras, ainda se tem muito material acumulado sem destinação, uma vez que a produção deste resíduo é superior ao seu consumo.

- Devido a possibilidade de uso dos cimentos CII F 32 e CPV, possibilita uma redução de custos logísticos para aquisição de cimentos para poços de petróleo onde se requer pastas com densidade de 14,5 lb/gal, pois as fábricas que produzem tais cimentos são localizadas em todas as regiões do país, incluído nos estados produtores de hidrocarbonetos.

De uma maneira geral as pastas formuladas apresentam evidência de aplicação em cimentação de poços de petróleo, para operações rasas com densidade de pasta requerida de 14,5 lb/gal, por apresentarem valores próximos ou superiores aos requisitos químicos, de consistometria, teor de água livre e bom desempenho mecânico de resistência à compressão. Não obstante a possibilidade de correção de propriedades requeridas para a cimentação de algum poço de petróleo.

Como recomendações para trabalhos futuros que possibilitem o aprofundamento da pesquisa e maiores possibilidades de aplicação sugerem-se: a avaliação das propriedades reológicas das pastas formuladas na pesquisa; estudo simulando de aplicação das pastas em função de diferentes condições de temperatura e pressão em profundidades que se almeja e avaliação dos cimentos CPP Classe G e CPP Classe Especial com substituição parcial de cinzas da combustão de carvão mineral provenientes do Pecém-Ce.

REFERÊNCIAS

ABCP, Associação Brasileira de Cimento Portland. **Guia Básico de utilização do cimento portland**. 7. ed. São Paulo: Abcp, 2002.

AMORIM, Natália Meira de Moura. **Estudo da formulação de pré-misturas secas para a cimentação de poços em terra**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

ANJOS, M A S *et al.* Hydration of well cement containing sugarcane biomass waste as a function of curing temperature and pressure. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, Amsterdã, n. 109, p.291-297, jan. 2013.

ANJOS, Marcos Alyssandro Soares dos. **Adição de resíduos de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados**. 2009. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ANP, Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário Estatístico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. 2015. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=76798>>. Acesso em: 12 maio 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS ANP. **Boletim da produção de Petróleo e Gás Natural: Superintendência de desenvolvimento e produção**. 2011. Disponível em:< <http://www.anp.gov.br/?dw=57292>.> Acesso em: 03 fev. 2015.

API. **API SPEC 10A**: Specification for cements and materials for well cementing API SPEC 10A. Usa: Api, 2009.

API. **RP 10B**: Recommended practice for testing well cements. Houston: Api, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**.7.ed. São Paulo,2002.28p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578**: Cimento Portland Composto. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12653**: Materiais pozolânicos - requisitos. Rio de Janeiro, 2014. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14656**: Cimento Portland e matérias primas - Análise química por espectrometria de Raio-X - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro, 2015. 11 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de Alta Resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5751**: Materiais pozolânicos - Determinação de atividade pozolânica com cal aos 7 dias. Rio de Janeiro, 2015. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5752**: Materiais pozolânicos - Determinação do índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias. Rio de Janeiro, 2014. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9831**: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - requisitos e métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006. 36 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 11-2**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxidos por complexometria. Parte 2. Rio de Janeiro, 2012. 17 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 13**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de óxido de cálcio livre pelo etileno glicol. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 14**: Cimento Portland - Análise química - Método de arbitragem para determinação de óxidos de silício, óxido férrico, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido de magnésio. Rio de Janeiro, 2012. 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 15**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduos insolúveis. Rio de Janeiro, 2012. 3 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 17**: Cimento Portland - Análise química - Método e arbitragem para a determinação de óxido de sódio e óxido de potássio por fotometria de chama. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012. 4 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 23**: Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001. 5 p.

ASTM. **ASTM C150 / C150 M 16 E1**: Standart Specification for Portland cement. West Conshohocken: Astm, 2016.

BALTHAR, Vivian Karla Castelo Branco Louback Machado. **Caracterização físico-química e mecânica de pastas de cimento leves e fibrosas para poços de petróleo**. 2010. 361 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Engenharia Civil, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-

graduação e Pesquisa de Engenharia- Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BASSIONI, Ghada; ALI, Mohammed M. Studying the physico-chemical properties of commercially available oil-well cement additives using calorimetry. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, Amsterdã, v. 111, n. 1, p.295-303,2013.

BELÉM, Francisco Aldemir Teles. **Desenvolvimento de pastas cimentantes utilizando cimento Portland composto para cimentação de poços de petrolíferos**. 2011. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, C, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

BERRA, M *et al.* Effect of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction And Building Materials**, Amsterdã, v. 35, p.666-675, 2012.

BEZERRA, U. T. **Compósitos Portland-biopolímero para cimentação de poços de petróleo**. 2006. 287f. Tese (Tese de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2006.

BU, Yuhuan *et al.* Properties of oil well cement with high dosage of metakaolin. **Construction And Building Materials**, Amsterdã, v. 112, p.39-48,2016.

CABRAL, Kleber Cavalcanti. **Efeito da adição de cargas minerais leves na resistência mecânica de grautes para cimentação de poços offshore**. 2011. 136 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CAVALCANTI, Barbara Taciana de Vasconcelos. **Comportamento reológico de materiais cimentícios para poços de petróleo contendo naftaleno condensado ou policarboxilato**. 2013. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

ÇETIN, Can; ERDOGAN, Sina T; MUSTAFA, Tokyay. Effect of particle size and slag content on the early hydration of interground blended cements. **Cement And Concrete Composites**, Amsterdã, n. 67, p.39-49, 2016.

GARCIA, M. I. **Adição de biopolímeros em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo**. 2007. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia, Engenharia de materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

GHOOLAEI, M., RASHIDI, A.M., ARDJMAND, M., YADEGARI, A., SOLTANIAN, H. **The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement**. *Materials Science and Engineering*. n.638, p. 288-294, 2012.

COOK, R.; LAKE, L. W.; MITCHELL, R.F. **Cementing. Petroleum handbook, drilling engineering**. Volume 2. Richardson, Texas. Estados Unidos da América, SPE, 2006.

COSTA, B. L. S *et al.* **Avaliação das propriedades físicas do cimento Portland Composto do tipo CPII-F para aplicação em cimentação de poços petrolíferos.** Florianópolis, 2011.

COSTA, B.L.S. **Influência da adição de diferentes sais em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo.** 2012. 116f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

DAL MOLIN, D. C. C.. **Adições minerais para concreto estrutural: Concreto: Ensino, Pesquisa e realizações.** São Paulo: Ibracon, 1995. 1 v.

DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G. **Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements,** J. Appl. Crystallogr. 36, p.1169–1176. 2003.

DNPM, Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2014.** 2014. Vol. 34. Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 22 maio 2016.

FARIA, E.F. **Predição da exortemia da reação de hidratação do concreto através de modelo termo-químico e modelo de dados.** 2004. 130f. Tese (Tese de Doutorado em Engenharia) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

GOBBO, L. **Os compostos do clínquer Portland: Sua caracterização por difração de raio-X e quantificação por ref.** 2003. 155 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Recursos Minerais e Hidrogeologia, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

GOOGLE EARTH. **Porto do Pecém geração de energia: Mapas.** 2016. Disponível em: <<https://www.google.com.br/maps/place/Porto+do+Pec%C3>>. Acesso em: 12 maio 2016.

HALLIBURTON, Company. **Cimentação.** Mossoró: (apostila), 1998.

HELGE, H; A SAASEN,. **Rheological properties of the silica phases in clinker slurries:** Annual Transactions of the nordic Rheology society. Oslo: Oslo, 2003. 11 v.

HENDRICKS, F; A NIJKERK, A; VAN KOPPEN, A e. **O ciclo da construção.** Brasília: Universidade de Brasília, 2007.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete.** 4. ed. London: Butterworth-Heinemann, 2001.

HEWLET, P. C.. **Lea's chemistry of cement and concrete.** 4. ed. Oxford: Butterwort Heineman, 2004.

HODNEA, H *et al.* Effects of time shear energy on the rheological behavior of oilwell cement slurries. **Cement And Concrete Research.** A, p. 1759-1766. 2000.

HARARI, Z. Y.; KING, F.U. Monitoring short-term corrosion rates in some oilwell cements. **Journal of Petroleum technology,** Richardson, v. 42. n. 73, p.418-421, 1990.

HUI, Li *et al.* Microstructure and performance of fly ash micro-beads in cementitious material system. **Construction And Building Materials**, Amsterdã, v. 52, p.422-427, 2014.

ISO. **ISO 10426 - PART 1**: Petroleum and natural gas industries - cementing and materials for well cementing - part 1 - especification. Usa: Iso, 2009.

JAWED, I; SKALNY, J; YOUNG, J F. Hydration of Portland Cement. **Essex: Applied Science: BARNES Structure and performance of cements**. A, p. 237-318.1983.

KIHARA, Y; MARCIANO, JR. **Qualidade e produtividade na indústria de cimento**. Out: Informativo Abesc, 1995.

KOCAK, Yilmaz; NAS, Suna. The effect of using fly ash on the strenght and hydration characteristic of blended cements. **Construction And Building Materials**, Amsterdã, n. 73, p.25-32, jan. 2014.

LEA`S: **Chemistry of cement and concrete**. Elsevier Butterworth-Heinemann. 5th edition. 1998.

LEVANDOWSKI, Janaina; KALKREUTH, Wolfgang. Chemical and petrographical characterization of feed coal, fly ash and bottom ash from the Figueira Power Plant, Paraná, Brazil. **International Journal of Coal Geology**, Amsterdã, 77, p 269–281. 2009.

LIMA, Frank Melo de. **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificante**. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

LIU, Huajie *et al.* The application of coated superabsorbent polymer in well cement forplugging the microcrack.**Construction And Building Materials**, Amsterdã, n. 104, p.72-84, 2016.

MACHADO, A.T. **Estudo comparativo dos métodos de ensaio para avaliação da expansibilidade das escórias de aciaria**. Dissertação (Dissertação de Mestrado), Escola Politécnica, USP, São Paulo, Brasil, 2000.

MARONNA, M. G.; PRISZKULNIK, S. **Cimento aluminoso na construção civil: usar ou não usar?** 43ºCongresso Brasileiro do Concreto. Foz do Iguaçu: Anais do congresso. 2001.

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

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. M. **Concrete: Microstructure, properties and materials**. Berkeley: University Of California, 1994.

MEHTA, P. K; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3. ed. São Paulo: Ibracon, 2008.

MELO, Abimael Lopes de. **Análise do comportamento reológico de pastas de cimento Portland contendo resíduos de pneu para poço**. 2009. 126 f. Dissertação (Mestrado) -

Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

MELO, C.G.M. **Avaliação da influência do NaCl em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas.** 2009. 100f. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Núcleo de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2009.

MIRANDA, C.R. **Pasta de cimento Portland para poços de petróleo – processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química.** 2008. 291f. Tese (Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais) – Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2008.

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

MUNTEAN, Marcela. **Low energy ecological cements:** 1st Inter american conference on non-conventional materials and technologies in the eco-construction and infrastruture. João Pessoa: Abmtenc, 2000.

NAKANISHI, *et al.* Characterization and properties of elephant grass ashes as supplementary cementing material in pozzolan/Ca(OH)₂ pastes. **Construction And Building Materials**, Amsterdã, n. 73, p.391-398, 2014.

NELSON, E. B. **Well cementing.** Houston: Dowell Schlumberger Educational Services, 1990.

NELSON, E.B.; GUILLOT, D. **Well cementing.** 2. ed. A: Schlumberger, 2006.

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

NÓBREGA, Ana Cecília Vieira da. **Estudos de durabilidade frente ao ataque ácido de compósitos Portland-polímero para cimentação de poços de petróleo.** 2008. 193 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

NOBREGA, Andreza Kelly Costa. **Formulação de pastas cimentícias com adição de suspensões de quitosana para cimentação de poços de petróleo.** 2009. 135 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

NONAT, A. *et al.* **Physico-Chemical parameters determining hydrationadparticle interaction during the setting of silicate cements.** Solids state ionics, V. 101-103, n2, 1997.

ODLER, I. **Hydration, setting and hardening of Portland cement:** In: Hewlett. LEA's Chemistry of cement and concrete. 4. ed. London: Elsevier, 2004.

OLIVEIRA, F.S. **Desenvolvimento de pastas de cimento flexíveis para poços de petróleo submetidos à injeção de vapor utilizando látex do tipo SBR.** 2011. 155f. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Núcleo de Pós-graduação em Ciência e engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2011.

PANDOLFELLI, V C; CASTRO, A L de. Revisão: Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Cerâmica**, São Paulo, n. 55, p.18-32, 2009.

PINTO, Érica Natasche de Medeiros Gurgel. **Aditivção de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo.** 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

RAO, G. A. *et al.* **Investigation on the performance of silica fume incorporated cements pastes and mortars.** A: Cement And Concrete Research, 2003.

REPETTE, W L et al. **Uso da cinza pesada na produção de concreto autoadensável:** In: Congresso de inovação tecnológica em energia elétrica (VI CITENEL). Fortaleza: Aneel, 2011. 8 p.

RIBEIRO, B.R. **Utilização de nanosilica como aditivo estendedor para pastas cimentantes de baixa densidade destinadas à cimentação de poços de petrolíferos.** 2012. 104f. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

ROCHA, J.M.S. **Estudo de migração de gases em pastas de cimento para uso em poços de petróleo.** 2010. 144f. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Programa de Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2010.

SABEDOT, S.; SUDSTRON, M. G.; BOER, S. C.; SAMPAIO, C. H.; DIAS, R. G. O.; RAMOS, C. G. **Caracterização e aproveitamento de cinzas de combustão de carvão mineral gerados em usinas termelétricas.** 3º Congresso Brasileiro de Carvão Mineral. Gramado. Anais do congresso. 2011.

SANTOS JUNIOR, B.F. **Modificações estruturais de pasta de cimento aditivadas com termofixo a base de epóxi para utilização em poços de petróleo.** 2006. 139f. Dissertação (Dissertação de Mestrado) – Núcleo de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2006.

SANTOS, T. R *et al.* **Avaliação da permeabilidade e resistência mecânica de pasta de cimento portland para cimentação de poços de petróleo com adição de um resíduo cerâmico.** In: 51º Congresso Brasileiro do Concreto. Anais. 13 pag. Curitiba/PR, 2009.

SILVA, M G. **Influência da cura térmica em pastas e argamassas de cimento de escória de alto-forno.** 1998. 232 f. Tese (Doutorado) - Curso de Escola Politécnica, Departamento de Engenharia e Construção Civil, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SNIC, Sindicato Nacional da Indústria do Cimento - **Relatório Anual 2013**. 2013.
Disponível em: <<http://www.snic.org.br/pdf/RelatorioAnual2013final.pdf>>. Acesso em: 16 jun. 2016.

SOARES, L.W.O; VENTURA, R.A.; MELO, M.A.; FREITAS, J.C.O.; BRAGA, R.M.
Caracterização de cinza de casca de arroz e sua aplicação em pastas de cimento para poços de petróleo. ABPG, Associação Brasileira de pesquisa e desenvolvimento em Petróleo e Gás. 7º PDPetro. Aracaju. 2013.

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

TAYLOR, H. J. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. Londres: Academic Press, 1997.

THOMAS, J E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Intelligence, 2001.

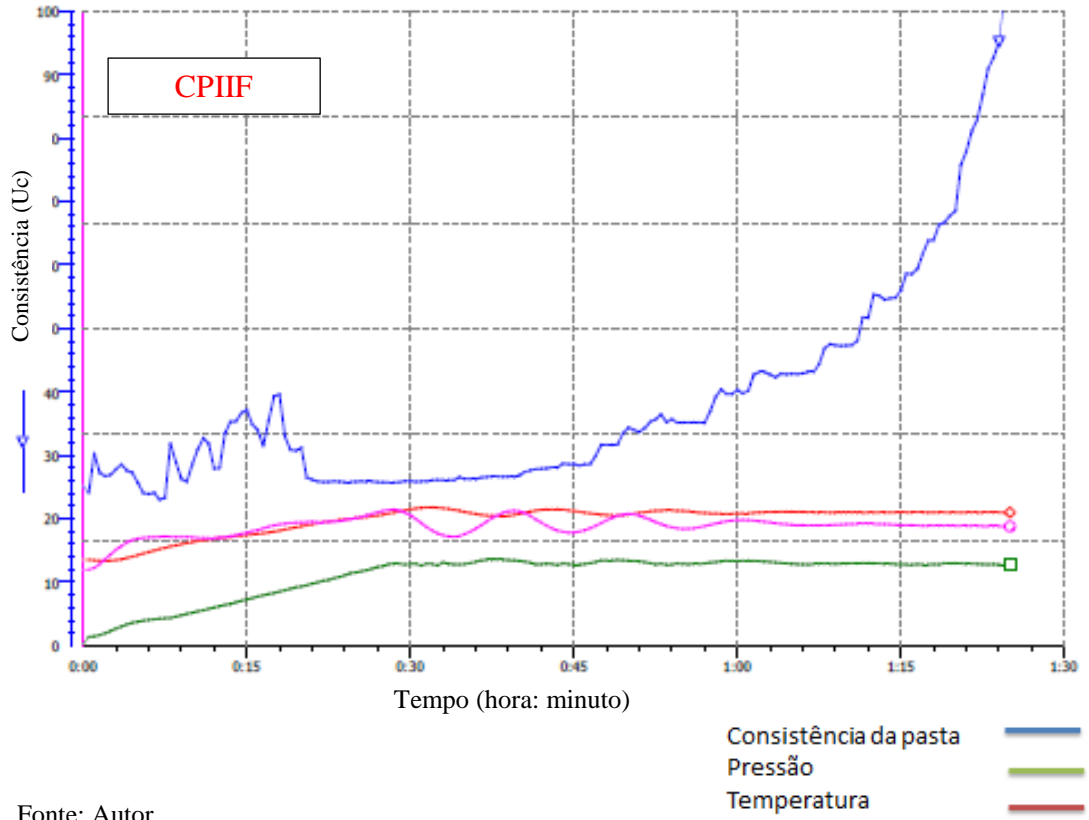
UFC. UFC realiza pesquisa para aplicação de cinzas de usina termelétricas a carvão. 2015.
Disponível em:< <http://www.ufc.br/noticias/noticias-de-2015/7503-ufc-realiza-pesquisa-para-aplicacao-de-cinzas-de-usinas-termeletricas-a-carvao>>. Acesso: 27 de junho de 2016.

ULUSU, H; ARUNTAS, H Y; GENCEL, O. Investigation on characteristics of blended cements containing pumice. **Construction And Building Materials**, Amsterdã, n. 118, p.11-19, 2016.

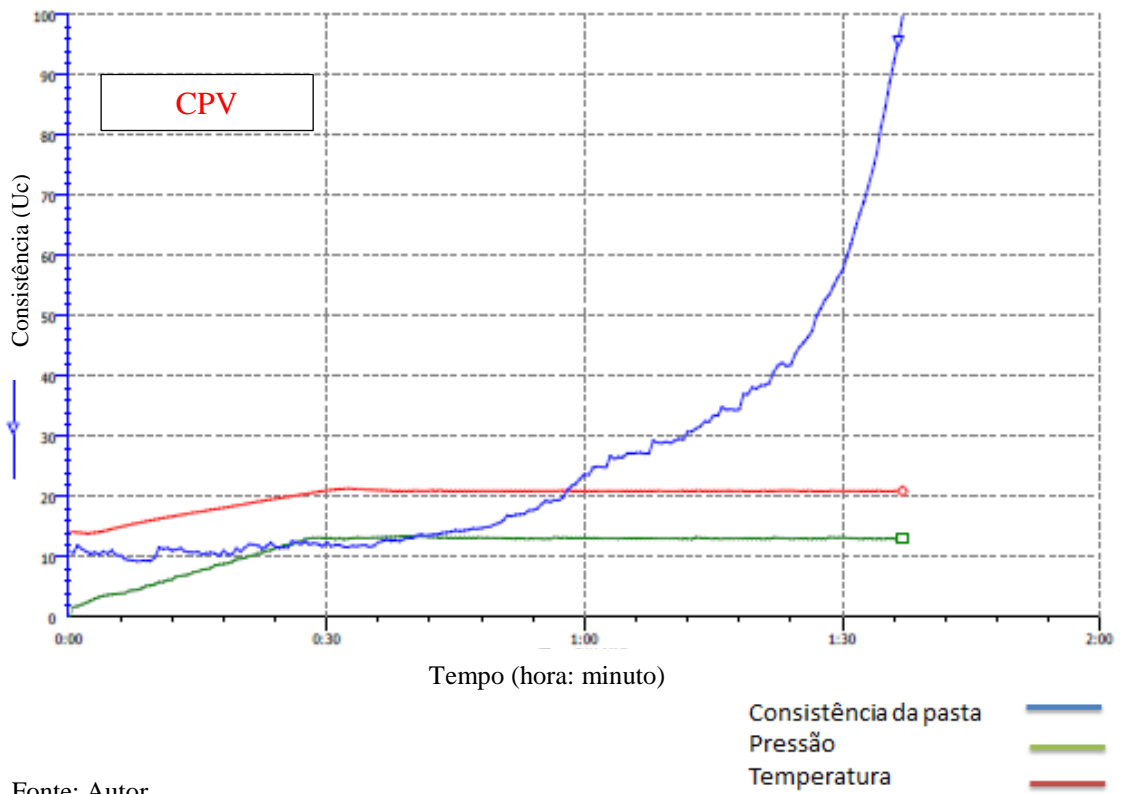
VEGAS, I *et al.* Physical-mechanical behavior of binary cements blended with thermally. **Construction And Building Materials**, Amsterdã, n. 99, p.169-174, 2015.

VELÁZQUEZ, S *et al.* Evaluation of the pozzolanic activity of spent FCC catalyst/fly ash mixtures in Portland cement pastes. **Thermochimica Acta**, Amsterdã, n. 632, p.29-36, 2016.

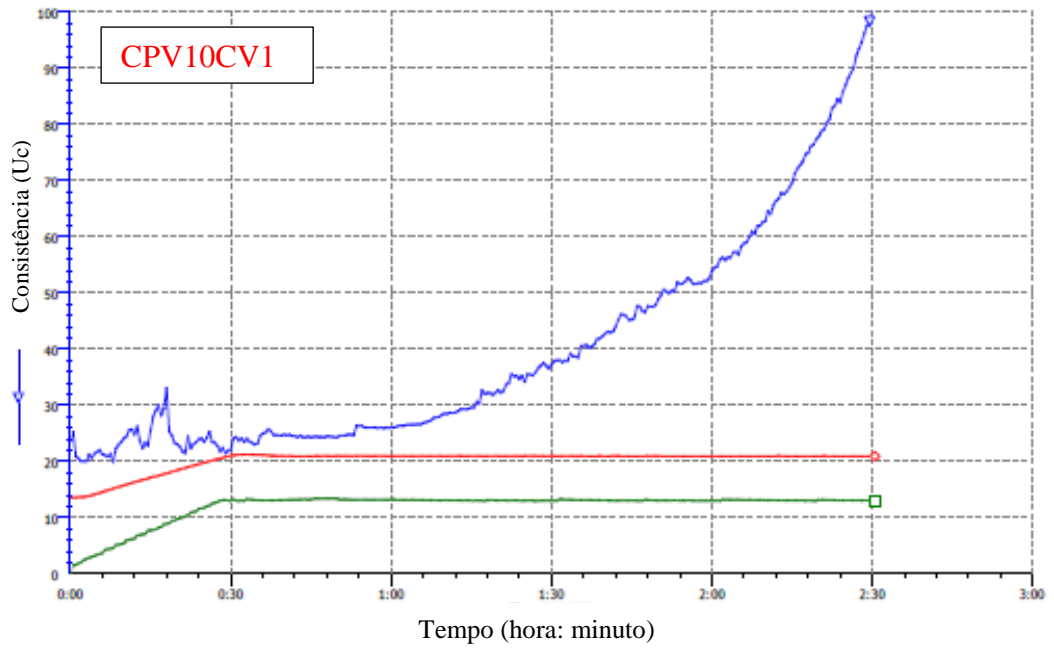
**ANEXO A – GRÁFICO REPRESENTATIVO DO ENSAIO DE CONSISTOMETRIA
DAS PASTAS FOMULADAS.**



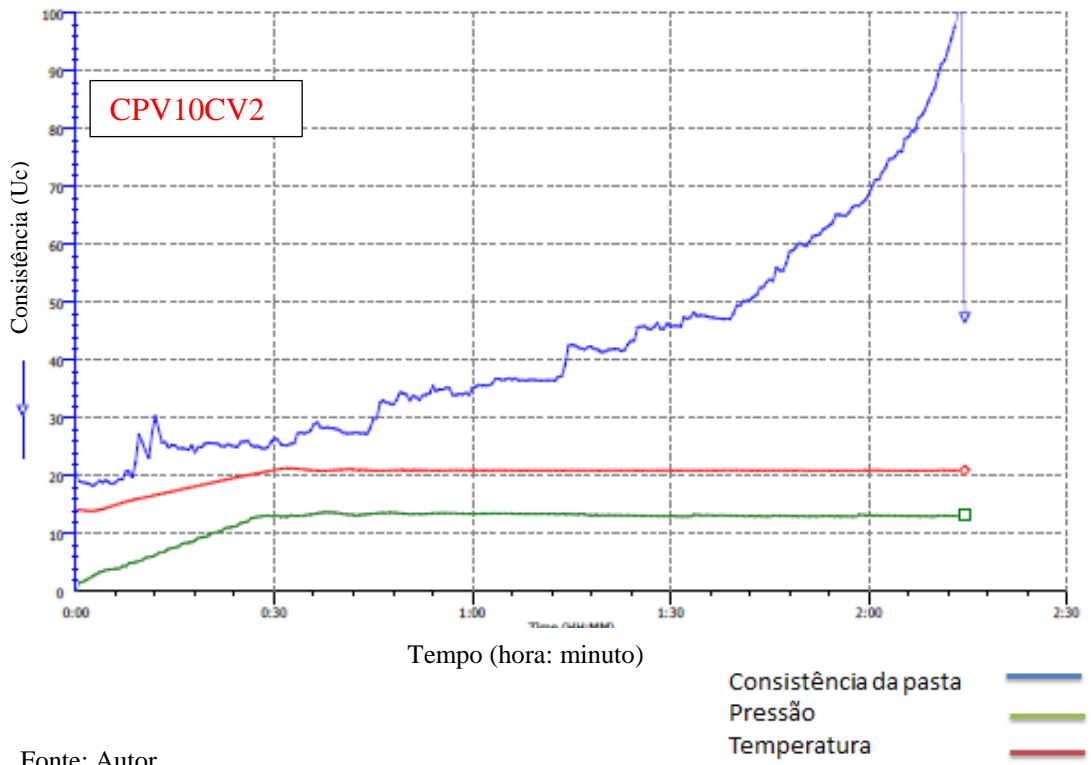
Fonte: Autor



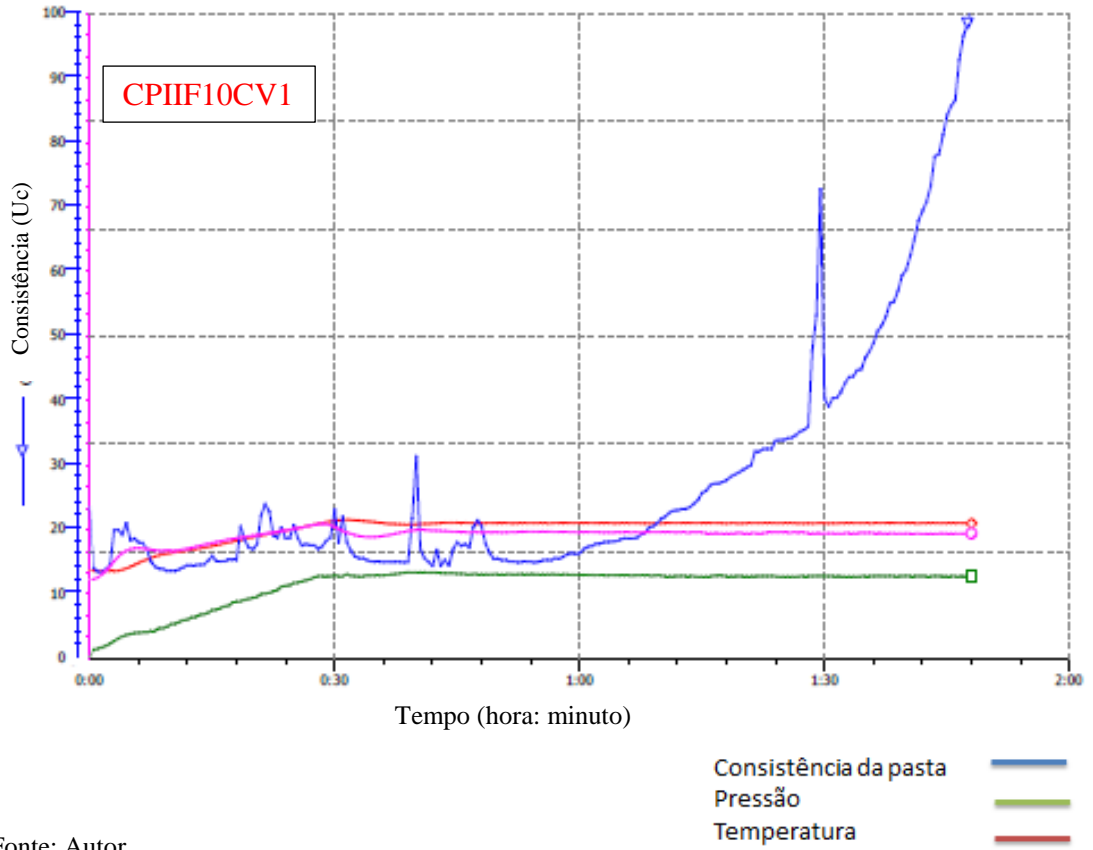
Fonte: Autor.



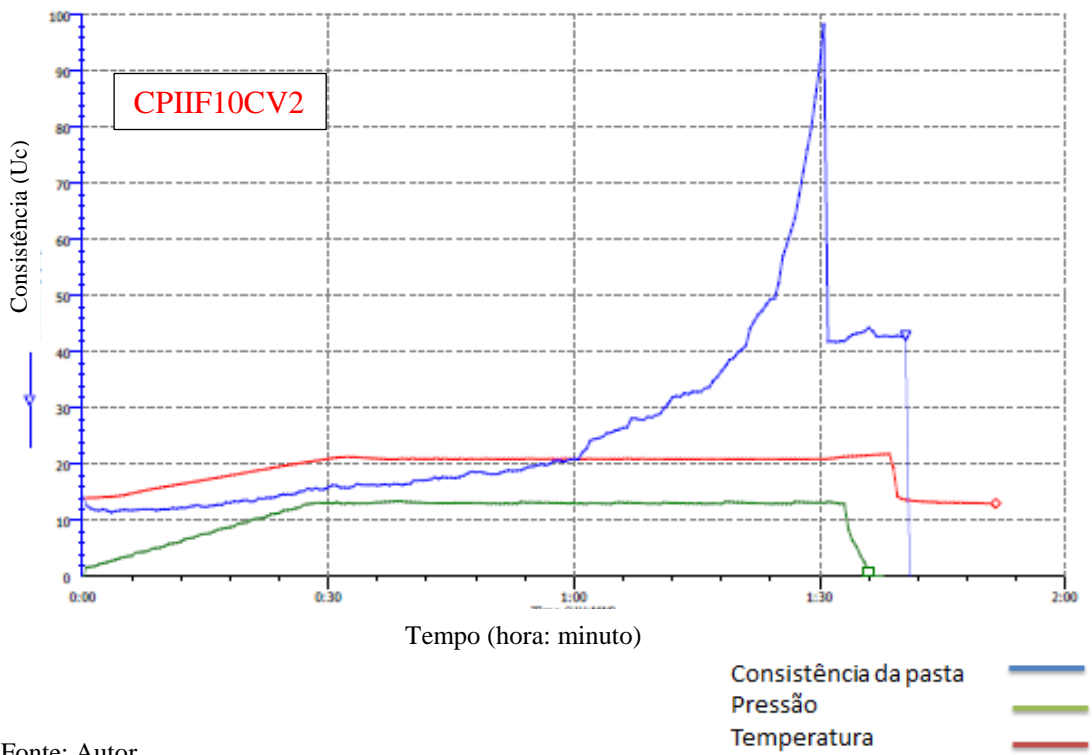
Fonte: Autor



Fonte: Autor.

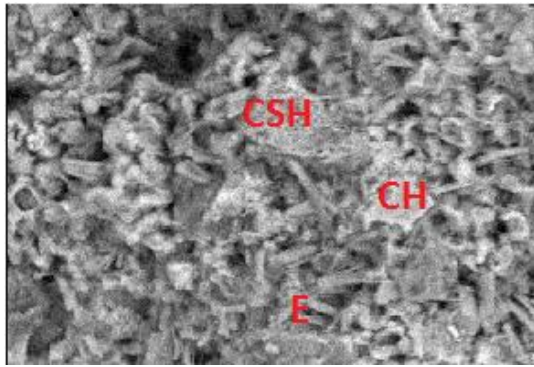


Fonte: Autor.



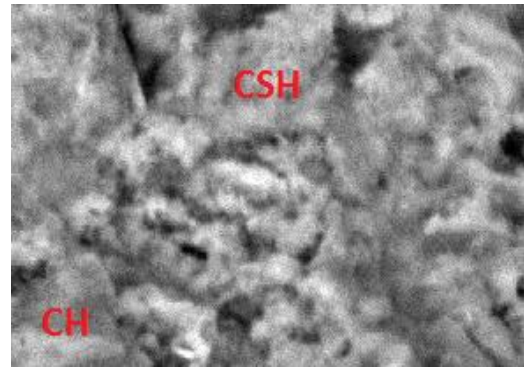
Fonte: Autor.

**ANEXO B – MICROGRAFIAS DAS PASTAS AVALIADAS, PÓS CURA DE 28 DIAS
À TEMPERATURA DE 38°C.**



CPIIF

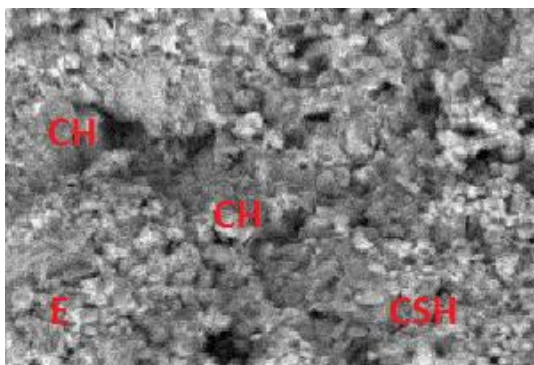
2000x



CPV

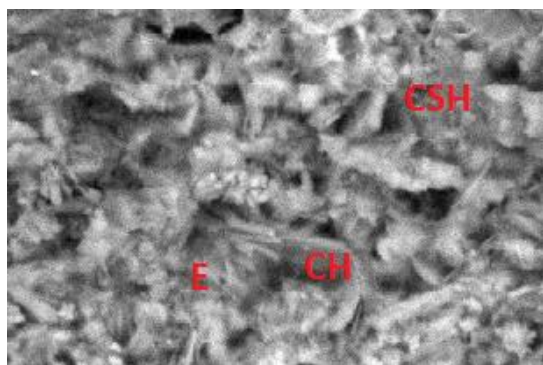
5000x

Fonte: Autor.



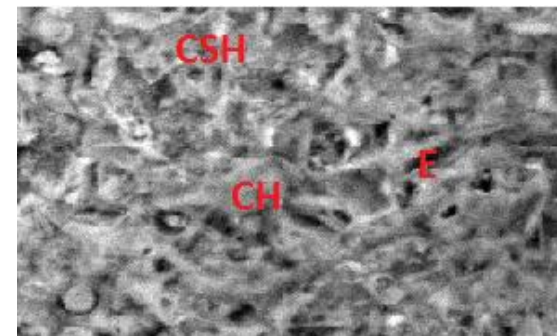
CPIIF10CV1

2000x



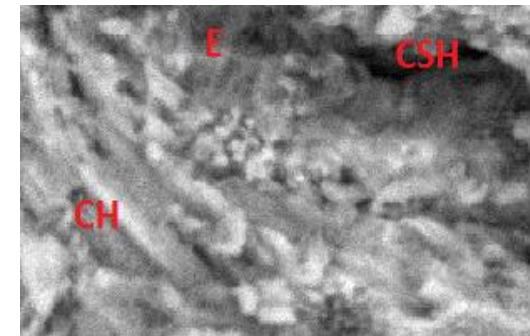
CPIIF10CV2

3000x



CPV10CV1

3000x



CPV10CV2

5000x

Fonte: Autor.