

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Danielle do Nascimento Silva Oliveira

**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES DE CIMENTOS PORTLAND COMERCIAIS E
SILICA FLOUR PARA CIMENTAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO**

Campina Grande - PB

2016

Danielle do Nascimento Silva Oliveira

**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES DE CIMENTOS PORTLAND COMERCIAIS E
SILICA FLOUR PARA CIMENTAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais

Orientador: Prof. Dr. Ulisses Targino Bezerra

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande-PB

2016

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48e Oliveira, Danielle do Nascimento Silva.
 Estudo de composições de cimentos Portland comerciais e *Silica Flour* para
 cimentação de poço de petróleo / Danielle do Nascimento Silva Oliveira. –
 Campina Grande, 2016.
 105 f. : il. color.

 Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade
 Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2016.
 "Orientação: Prof^a. Dr^a. Crislene Rodrigues da Silva Morais, Prof. Dr. Ulisses
 Targino Bezerra".
 Referências.

 1. Cimento Portland. 2. Pasta Cimentícia. 3. Delineamento de Mistura.
 I. Morais, Crislene Rodrigues da Silva. II. Bezerra, Ulisses Targino. III. Título.

CDU 666.942(043)

VITAE DO CANDIDATO

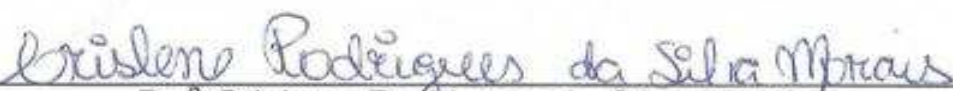
- Tecnóloga em Construção de Edifícios pelo IFPB (2008).
- Especialista em Fundamentos da Educação: Práticas Pedagógicas Interdisciplinares pela UEPB (2015).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011).

Danielle do Nascimento Silva Oliveira

**ESTUDO DE COMPOSIÇÕES DE CIMENTOS PORTLAND COMERCIAIS E
SILICA FLOUR PARA CIMENTAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Aprovado em: 29/08/2016


Dr.^a Crislene Rodrigues da Silva Morais
Orientadora
UFCG


Dr. Ulisses Targino Bezerra
Orientador Externo
IFPB


Dr.^a Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça
Examinadora Externa
UFCG


Dr. José Lourenço Santos Aquino
Examinador Externo
IFCE


Dr.^a Marina Elizabeth Dias Altidis
Examinadora Externa
IFPE


Dr.^a Maria do Socorro Lopes Cavalcanti
Examinadora Externa
UEPB

*A todos aqueles que de forma direta ou indireta
me incentivaram e apoiaram nessa empreitada
não me deixando desistir, **Dedico.***

AGRADECIMENTOS

A Deus, que esteve comigo em todos os momentos, me dando força para concluir este trabalho.

A minha família, em especial aos meus pais, Antonio Clementino e Vera Lúcia, minha irmã Vanessa, meu filho Wendel e meu esposo Waldemberg por todo apoio e carinho. E pela compreensão nas horas de trabalho e estudo em que não pude partilhar de suas companhias.

Aos meus orientadores, professora Crislene Rodrigues da Silva Moraes que me acolheu calorosamente contribuindo para o desenvolvimento desta tese e ao professor Ulisses Targino Bezerra, pela orientação e dedicação durante o período de realização deste estudo.

Às minhas amigas e companheiras de jornada acadêmica, Alexsandra Cristina, Ana Flávia (Flavinha), Cibelle, Isabelle Albuquerque, Izabelle Marie, Ivina, Joseane (Josy), Loredana (Lore), Mirtys, Munique, Poliana (Poly), Suellen Lisboa, Taciana (Taci) e Wilma, pela cumplicidade e apoio emocional, ajudando a suportar as tensões e incertezas de um doutorado.

Aos professores, funcionários e pesquisadores do LEP (Laboratório de Engenharia de Pavimentos), que me acolheram e disponibilizaram as ferramentas necessárias para o desenvolvimento desta pesquisa. Em especial a professora e pesquisadora Ana Maria G. D. Mendonça (grande amiga); a professora Lêda Cristina F. L. Lucena e ao professor Jonh Kennedy G. Rodrigues; aos técnicos Joseildo (Ildinho) e Jadilson.

Aos companheiros do LASMAV (Laboratório de Síntese e Materiais Vítreos), em especial à Adna, Francisco, Josué, Lourenço, Rafael e Baiano, que de alguma forma contribuíram para conclusão deste trabalho.

Aos professores Maria Luiza Resende, Flávio Luiz H. da Silva e Walman B. de Castro por disponibilizarem tempo e atenção no intuito de sanar algumas dúvidas surgidas no desenvolvimento deste trabalho.

Ao LABEME, por permitir a realização de alguns ensaios e ao pesquisador Carlos Maviael de Carvalho pelo auxílio na realização dos mesmos.

À técnica de laboratório Danielle Cibelle, pelo auxílio na realização de ensaios, mesmo estando em seu período de férias.

Ao Laboratório de Raios X (LRX) da UFC e ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (Labsmac) da UFCG pela realização dos ensaios de caracterização química e mineralógica.

A todos, que mesmo não sendo citados aqui, deram sua contribuição nessa jornada árdua – A vocês, sou muito grata!

Á CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

A cimentação de poços é uma atividade rotineira na indústria de petróleo, mas exige uma série de cuidados, pois trata-se de uma atividade onerosa que, quando não realizada adequadamente, pode ocasionar gastos extras além de danos ambientais. Esses poços geralmente apresentam altas temperaturas e pressão, que podem desestabilizar a pasta cimentícia provocando fissuras. Este trabalho tem como objetivo propor através do delineamento de misturas e da metodologia de superfície de resposta, uma composição constituída de cimentos Portland comerciais e *Silica Flour* (SF) que possa substituir de forma eficiente, o cimento Portland especial para poços de petróleo, quando o mesmo não estiver disponível em alguma etapa da cimentação e houver a necessidade do seu emprego imediato. Inicialmente foi realizada a caracterização das matérias primas através dos ensaios de análise granulométrica a laser, análise química, difração de Raios X e análise térmica. Em seguida, foram formuladas composições formadas pelos cimentos CP II E, CP III, CP IV mais adição de SF por meio da metodologia de delineamento de misturas, e submetidas a ensaios de determinação da resistência a compressão simples e análise térmica com a finalidade de determinar a composição ótima que mais se aproxima das características do Cimento Portland Especial para poços de petróleo. A partir dos resultados obtidos com o delineamento de misturas, foram selecionadas as composições constituídas por CP III e CP IV com adição de SF por apresentarem melhores resultados. Estas composições foram submetidas a testes de absorção de água e resistência ao ataque por sulfatos. O cimento CP IV se mostrou mais estável frente ao ataque por sulfato. A adição de SF como substituição do cimento Portland, melhorou as propriedades destas pastas frente ao ataque e a absorção de água. O que permitiu concluir que o cimento CP IV se mostrou mais eficaz para substituir o cimento Portland especial para poço de petróleo e que a adição de *silica flour* como substituição do cimento Portland melhora as propriedades das pastas de cimento frente ao ataque e a absorção de água. Além de proporcionar estabilidade térmica às mesmas.

Palavras-chave: Cimento Portland; Pasta Cimentícia; Delineamento de Mistura.

ABSTRACT

Cementing wells is a routine activity in the oil industry, but requires care series because it is a costly activity that, if not properly conducted, can cause extra expenses as well as environmental damage. These wells, generally, feature high temperatures and pressure, which can destabilize the cement paste causing cracks. This study aims propose through the mixture design and response surface methodology, a composite composition of cement Portland commercial and silica flour (SF), that can replace efficiently, the special Portland cement for oil well, when it is not available in some stage of cementation and there is the need for their immediate use. Initially, the characterization of the raw materials they were made by through the sieve analysis of the laser granulometry, chemical analysis, X-ray diffraction and thermal analysis. Then, were made compositions for cements CP II E, CP III and CP IV more addition of SF through by the mixture design methodology, and subjected to the determination tests of resistance to compressive and thermal analysis, with the purpose to determine optimum composition that most resembles the features of the Portland cement Special for oil wells. From the results obtained with the mixture design, they were selected the compositions constituted of CP III and CP IV with the addition of SF, because they presented better results. These compositions were subjected to tests of water absorption and resistance to attack by sulphates. The cement that showed more stability against attack by of sulfate was CP IV. The addition of the SF as replacement of the Portland cement, improved properties of these pastes against attack and water absorption. This allowed to conclude that the CP IV cement was more effective to replace the special portland cement for oil well and that the addition of silica flour as replacement of the Portland cement improves the properties of the cement pastes against attack and the water absorption. In addition to providing the same thermal stability.

Keywords: Portland cement; Cementitious paste; mix design.

PUBLICAÇÕES

OLIVEIRA, D. N. S.; NEVES, G. A.; BEZERRA, U. T.; CHAVES, A. C.; LIRA, B. S. Employment of response surface methodology for optimization of the Portland cement mechanical resistance. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 547-552, 2014.

OLIVEIRA, D. N. S.; BEZERRA, U. T.; BELTRÃO, S. L. D.; CHAVES, A. C.; MENDONÇA, A. M. G. D.; NEVES, G. A. Oil well cement developed from common cement: physical, chemical and mineral characterization. **Materials Science Forum**, v. 805, p. 558-563, 2015.

OLIVEIRA, D. N. S., MORAIS, C. R. S., BEZERRA, U. T., MENDONÇA, A. M. G. D., CHAVES, A. C. **Comportamento térmico de pastas de cimento submetidas ao ataque por sulfato de sódio**. In: 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal – RN, 2016 (Aceito).

OLIVEIRA, D. N. S., MORAIS, C. R. S., BEZERRA, U. T., MENDONÇA, A. M. G. D., CHAVES, A. C. Comportamento térmico de pastas de cimento Portland comerciais com adição de *silica flour*. **Revista Matéria** (Submetido).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação de mudanças de fases do cimento Portland aquecido em função da fração Ca/Si (Nelson, 1990).	32
Figura 2 – Espaço experimental para processos com três variáveis independentes (Vieira e Dal Bello, 2006).	35
Figura 3 - Fluxograma das atividades realizadas.	38
Figura 4 – Sistema quaternário mostrando o triangulo dos cimentos (CP II E, CP III, CP IV), a SF e os pontos simplex.....	41
Figura 5 - Distribuição granulométrica acumulada dos Cimentos Portland.....	49
Figura 6 - Histograma de frequência da percentagem em volume passante dos cimentos.	50
Figura 7 – Difratoograma de Raios X dos cimentos CP II E (a), CP III (b), CP IV (c), CPE (d).....	51
Figura 8 - Difratoograma de Raios X da <i>Silica Flour</i> (SF).....	52
Figura 9 – Curvas TG/DTG dos Cimentos Portland e da SF.	52
Figura 10 - Curvas DSC dos cimentos Portland e da SF.....	54
Figura 11 - Resistência à compressão simples das composições.	56
Figura 12 - Superfície de resposta para resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia com 0% de sílica.	60
Figura 13 - Superfície de resposta para resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia com 15% de sílica.	60
Figura 14 - Superfície de resposta para resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia com 30% de sílica.	61
Figura 15 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias com 0% de sílica.	64
Figura 16 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias com 15% de sílica.	64
Figura 17 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias com 30% de sílica.	64
Figura 18 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dia com 0% de sílica.	68
Figura 19 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dia com 15% de sílica.	68

Figura 20 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dia com 30% de sílica.	69
Figura 21 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias com 0% de sílica.	72
Figura 22 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias com 15% de sílica.	72
Figura 23 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias com 30% de sílica.	72
Figura 24 - Curva TG/DTG das composições do delineamento de misturas.	75
Figura 25 - Curvas DSC das composições do delineamento de misturas.	80
Figura 26 - Absorção de água das pastas de CP III com adição e sem adição de SF.	86
Figura 27 - Absorção de água das pastas de CP IV com adição e sem adição de SF.	87
Figura 28 - Corpos de prova das composições de cimento CP III submetidos ao sulfato de sódio.	87
Figura 29 – Corpos de prova das composições de cimento CP IV submetidos ao sulfato de sódio.	88
Figura 30 - Variação de massa após ensaio de ataque por sulfatos.	89
Figura 31 - Resistência à compressão simples dos corpos de prova curados em solução de sulfato e dos corpos de prova curados em água.	90
Figura 32 – TG e DTA das pastas de cimento imerso em água.	91
Figura 33 - TG e DTA das pastas de cimento submetidas ao ataque por sulfato de sódio.	92
Figura 34 - Comparação entre a perda de massa total das pastas de cimento com e sem adição de SF submetidas a análise térmica após imersão em água e ataque por sulfato de sódio.	92
Figura 35 - Perda de massa das pastas de cimento submetidas a análise térmica após ensaio de ataque por sulfato.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições do planejamento experimental.	42
Tabela 2 – Teores dos componentes dos cimentos Portland de acordo com a ABNT.	46
Tabela 3 - Composição química dos Cimentos Portland e da SF.....	47
Tabela 4 - Exigências físicas dos cimentos de acordo com as NBR.	48
Tabela 5 - Características físicas dos cimentos obtidos experimentalmente.	48
Tabela 6 – Análise granulométrica dos Cimentos Portland.	49
Tabela 7 - Decomposição térmica dos cimentos Portland e da SF.....	53
Tabela 8 – DSC dos Cimentos Portland CP II E, CP III, CP IV e da SF.	55
Tabela 9 - Valores da resistência à compressão simples das composições.....	57
Tabela 10 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 38 °C por 1 dia.....	58
Tabela 11 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 38 °C por 1 dia.....	59
Tabela 12 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38°C por 1 dia.....	61
Tabela 13 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 38 °C por 7 dias.	62
Tabela 14 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 38 °C por 7 dias.	63
Tabela 15 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão dos corpos de prova curados a 38°C por 7 dias.....	65
Tabela 16 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 60 °C por 1 dia.....	66
Tabela 17 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 60 °C por 1 dia.....	67
Tabela 18 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C por 1 dia.....	69
Tabela 19 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 60 °C por 7 dias.	70

Tabela 20 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 60 °C por 7 dias.	71
Tabela 21 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão dos corpos de prova curados a 60°C por 7 dias.	73
Tabela 22 – Decomposições térmicas das composições do delineamento de misturas.	76
Tabela 23 - Curvas DSC das composições do delineamento de misturas.	81
Tabela 24 - Resistência à compressão simples de corpos de prova submetidos a 150 °C.	84
Tabela 25 - Resistência à compressão simples de corpos de prova submetidos a 250 °C.	85
Tabela 26 - Absorção de água das pastas de cimento com e sem adição de SF.	86
Tabela 27 - Variação dimensional dos corpos de prova submetidos a solução de sulfato de sódio anidro.	88
Tabela 28 - Resistência a compressão simples dos corpos de prova curados em solução de sulfato e dos corpos de prova curados em água.	90
Tabela 29 - Perda de massa das amostras submetidas a análise termogravimétrica após cura em solução de sulfato e cura em água.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABCP – BT - Associação Brasileira de Cimento Portland - Boletim Técnico
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas
AG - Análise granulométrica por difração de laser
API - *American Petroleum Institute*
BC - Baixo Calor de hidratação
Ca/Si - Relação cálcio e sílica
CCT - Centro de Ciência e Tecnologia
CIMESA - Cimento Sergipe S/A
CP (RS) - Cimento Portland (Resistente a Sulfato)
CP I – S - Cimento Portland composto tipo I com 5% de material pozolânico
CP I - Cimento Portland tipo I sem adição
CP II E - Cimento Portland composto tipo II com adição de escória
CP II F - Cimento Portland composto tipo II com adição de filer calcário
CP II Z - Cimento Portland composto tipo II com adição de pozolana
CP III - Cimento Portland de Alto Forno tipo III
CP IV - Cimento Portland composto tipo IV com adição de material pozolânico
CP V ARI - Cimento Portland composto tipo V com alta resistência inicial
CPB - Cimento Portland Branco
CPE - Cimento Portland Especial
CPP - Cimento para Poço de Petróleo
DRX - Difração de Raios X
DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG - Derivada da Curva Termogravimétrica
EDX - Espectrometria de fluorescência de Raios X
g.l. - Grau de liberdade
IFCE - Instituto Federal do Ceará
IFPB - Instituto Federal da Paraíba
IFPE - Instituto Federal de Pernambuco
ISSO - *International Organization for Standardization*
LabSMac - Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos
LEP - Laboratório de Estradas e Pavimentação

LTM - Laboratório de Tecnologia dos materiais
MPa - Mega Pascal
MQ - Média quadrática
NBR - Norma Brasileira Registrada
NM - Norma Mercosul
°C - Grau Celcius/ Grau centígrado
PF - Perda ao fogo
R² - Coeficiente de determinação
RGO - Razão gás/óleo
RRAA - Resistente à reação álcali-agregado
SF - *Silica flour*
SQ - Soma quadrática
T_f - Temperatura final
TG - Termogravimétrica
T_i - Temperatura inicial
T_p - Temperatura de pico
UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UEPB - Universidade Estadual da Paraíba
UFCG - Universidade Federal de Campina Grande
UFRN - Universidade Federal do Rio Grande do Norte
UEPB - Universidade Estadual da Paraíba
Ȳ - Valores médios observados
Ŷ - Valores médios previstos
ΔH - Variação de entalpia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Cimento Portland	20
2.2	Cimento Portland para poço de petróleo	25
2.3	Cimentação de poços petrolíferos.....	28
2.4	Comportamento das pastas de cimento quando submetidas a altas temperaturas	30
2.5	Comportamento das pastas de cimento quando submetidas ataque por sulfato.....	32
2.6	<i>Silica flour</i>	33
2.7	Delineamento experimental de misturas	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1	Materiais	37
3.2	Métodos.....	37
3.2.1	Ensaio de caracterização das matérias primas	39
3.2.1.1	Análise química por fluorescência de Raios X.....	39
3.2.1.2	Finura por meio da peneira 75 µm (nº 200)	39
3.2.1.3	Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Blaine).....	39
3.2.1.4	Determinação da massa específica dos cimentos.....	39
3.2.1.5	Tempo de pega.....	40
3.2.1.6	Análise granulométrica por difração de laser	40
3.2.1.7	Difração de Raios X das matérias primas	40
3.2.1.8	Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	41
3.2.2	Planejamento e otimização de misturas	41
3.2.2.1	Delineamento de misturas	41
3.2.2.2	Parâmetros de avaliação	43

3.2.2.2.1 Resistência à compressão simples das composições	43
3.2.2.2.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das composições	43
3.2.2.3 Processamento dos dados	43
3.2.2.4 Avaliação das composições selecionadas	44
3.2.2.4.1 Resistência à compressão simples	44
3.2.2.4.2 Absorção de água por imersão	44
3.2.2.4.3 Avaliação da resistência ao ataque por sulfatos	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterização dos materiais	46
4.1.1 Análise química por fluorescência de Raios X	46
4.1.2 Análise física	48
4.1.3 Análise granulométrica por difração a laser	49
4.1.4 Difração de Raios X	50
4.1.5 Análise Termogravimétrica (TG) e calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	52
4.2 Estudo da composição ideal para cimentação de poços de petróleo	56
4.2.1 Delineamento de mistura	56
4.2.2 Análise térmica das composições	73
4.3 Avaliação das composições do delineamento de misturas	83
4.3.1 Resistência a compressão simples	84
4.3.2 Absorção de água	86
4.3.3 Resistência ao ataque por sulfato	87
5 CONCLUSÃO	94
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

1 INTRODUÇÃO

O material mais utilizado nas cimentações de poços petrolíferos é o cimento Portland para poços de Petróleo (CPP), trata-se de um tipo de cimento que contém apenas clínquer e gesso, que fornece uma maior uniformidade, propriedades físicas e químicas mais controladas, maior compatibilidade com aditivos e melhor estabilidade no armazenamento (Garcia, 2007).

No Brasil são empregados dois tipos de cimento Portland destinados à cimentação de poços de petróleo: cimento Portland Classe G, que é padronizado pelo *American Petroleum Institute* (API), pelo *International Organization for Standardization* (ISO) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT); e o cimento Portland Classe Especial, que é padronizado pela ABNT.

A etapa de cimentação dos poços é uma etapa importante e ao mesmo tempo crítica, pois, durante a operação de bombeamento da pasta, problemas podem acontecer e um preenchimento incompleto do espaço anular entre o tubo de revestimento e a formação rochosa, pode causar a perda do poço gerando, conseqüentemente, gastos adicionais (Miranda, 2008). A correta elaboração da pasta, entre outras ações, é imprescindível para que a vida útil do poço seja estendida.

Problemas de origem geotérmica como a alta temperatura e a alta pressão, bem como a formação de fluido corrosivo devido à elevada concentração de sais minerais tais como o conteúdo de sulfato e de bicarbonato e de gases, tais como o CO₂ e o H₂S também são muito comuns (Herianto e Fathaddin, 2005).

Apesar do cimento Portland usado para esta finalidade apresentar bom comportamento químico diante das condições de poço, seu comportamento mecânico não é satisfatório quando tensões de tração e de compressão de origem térmica são despertadas. Assim, vários materiais alternativos estão sendo pesquisados com o objetivo de otimizar as propriedades mecânicas do cimento Portland (Pinto *et al.*, 2007).

Entre as adições utilizadas, destaca-se o uso da *silica flour* (SF). Trata-se de um tipo de aditivo mineral utilizado na composição de pastas para cimentação de poços de petróleo a fim de melhorar as suas propriedades mecânicas. Além disso, as pastas podem ser formuladas com percentuais variados desse aditivo mineral para diminuir o consumo de cimento (Barbosa, 2012).

No desenvolvimento de produtos e otimização de suas propriedades, são utilizadas várias técnicas de análises de composições e planejamentos experimentais. Entre essas técnicas, o uso do delineamento de misturas vem crescendo continuamente e despertando interesse das universidades e das indústrias. Esse interesse, deve-se ao fato de muitos materiais serem formados pela mistura de vários componentes e das propriedades do produto manufaturado dependerem das proporções dos componentes na formulação. Neste trabalho, o delineamento de misturas é empregado para o estudo de composições de cimentos Portland comerciais e SF visando suas aplicações em cimentações de poços de petróleo. Tendo em vista que, no cotidiano das atividades de cimentação de poços petrolíferos, não é muito raro ocorrer a falta do cimento específico para esta finalidade. Como não é viável parar as atividades de cimentação, a alternativa imediata é substituí-los por outros comumente encontrados no comércio. Porém, nas pesquisas realizadas neste âmbito de cimentação de poços de petróleo, há uma escassez de trabalhos que busquem propor uma substituição mais adequada desde material quando o mesmo não estiver disponível em algumas das etapas de cimentação.

Portanto, o objetivo principal desta pesquisa é propor, através do delineamento de misturas e da metodologia de superfície de resposta, uma composição constituída por cimentos Portland comerciais e *silica flour* que possa substituir, de forma eficiente, o cimento Portland especial para poços de petróleo. E para isso pretendemos: (i) Caracterizar física, química e mineralogicamente os cimentos Portland comerciais (CP II E, CP III e CP IV) e a *silica flour* (SF); (ii) formular composições através da mistura de cimentos Portland comuns e SF, que mais se aproxime do Cimento Portland Especial (CPE) para poço de petróleo, através de delineamento de misturas; (iii) avaliar o comportamento térmico das misturas pelas técnicas de TG e DSC; (iv) avaliar o comportamento mecânico das misturas submetidas a temperaturas de 150°C e 250°C; e (v) avaliar o comportamento das pastas frente ao ataque por sulfato de sódio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimento Portland

Nos dias atuais, o segundo material mais consumido no planeta Terra é o concreto, que tem como principal componente o cimento Portland, sendo superado apenas pelo consumo da água (Mehta e Monteiro, 2013; Bezerra, 2006; Helene, 1986).

A palavra “cimento” é oriunda do latim *caementu*. *Caementu* era o nome dado a uma espécie de pedra natural de rochedos. Na antiguidade, a palavra “cimento” foi usada para designar materiais que são conhecidos como pozolanas artificiais. A expressão *Portland* foi dada ao cimento por uma suposta semelhança da cor deste material depois de endurecido, com uma pedra encontrada na ilha de Portland, localizada na Inglaterra. Atualmente, essa palavra é utilizada para nomear um tipo de material cerâmico, pertencente a classe de materiais denominados aglomerantes hidráulicos que, ao ser misturado com a água, adquire consistência pastosa de fácil modelagem e endurece com o passar do tempo, ganhando resistência mecânica, devido às reações de hidratação que ocorrem entre estes materiais.

O cimento Portland é, assim, a designação dada ao pó fino constituído de complexos silicatos e aluminatos, cujas características variam, principalmente, de acordo com o tamanho de suas partículas e da quantidade dos seus principais compostos.

De acordo com Petrucci (1987), o cimento Portland é um material pulverulento obtido pela moagem de um produto denominado clínquer, proveniente do cozimento até a fusão incipiente de mistura de calcário e argila convenientemente dosados e homogeneizados, de tal forma que toda a cal se combina com os compostos argilosos, sem que, após o cozimento, resulte cal livre em quantidade prejudicial. Após a queima, é feita uma pequena adição de sulfato de cálcio (até 6%), de modo que o teor de SO_3 não ultrapasse 3%, a fim de regularizar o tempo de início das reações do aglomerante quando em contato com a água.

Callister (2014) define cimento Portland como sendo um tipo de aglomerante artificial quimicamente ativo, considerado hidráulico, pelo fato de que, ao entrar em contato com a água, formar uma pasta que, subseqüentemente, pega e endurece,

conservando sua estrutura. Nesse processo, o cimento produz uma reação exotérmica de cristalização parcial de produtos, ganhando resistência mecânica.

Há no mercado uma grande variedade de cimentos, cada qual voltado para uma aplicação específica. Entre eles podem-se citar os cimentos Portland e seus derivados; os cimentos aluminosos, usados em altas temperaturas e em ambientes sulfatados, podendo obter resistência equivalente ou superior ao cimento Portland aos 28 dias; os cimentos hidrófobos, usados para estabilização de solos; os cimentos com adição de inertes, feitos com clínquer moído e adição de areia, usado para pasta de concreto-massa, entre outros. Entretanto, de acordo com Bezerra (2006), o cimento Portland e suas variações dominam este mercado devido as suas propriedades aliadas ao seu baixo custo.

Ao ser misturado com a água, o cimento Portland forma uma pasta. As propriedades e características dessas misturas vão depender, principalmente, do tipo e quantidade do cimento usado, por ele ser o elemento mais ativo da mistura (ABCP - BT 106, 2002).

A utilização do cimento é bem antiga, supõe-se que o homem primitivo já conhecia uma forma de material com propriedades aglomerantes. Ao acenderem fogueiras junto às pedras de calcário e gesso, parte das pedras descarbonatava com a ação do fogo, formando um pó que, quando hidratado pelo sereno da noite, convertia-se novamente em pedra (Lopes, 1998 *apud* Sá, 2009).

Grandes obras da Antiguidade, tais como as ruínas romanas, as pirâmides egípcias e as muralhas da China, mostram que no século V antes de Cristo, esses povos já empregavam uma espécie de aglomerante entre os blocos de pedras na construção de seus monumentos. Posteriormente, os gregos e os romanos passaram a usar um material proveniente da queima de um gesso impuro, composto de calcário calcinado e cinzas vulcânicas. Esse cimento era misturado com areia e cacos de telhas, formando uma argamassa de notável dureza, que os romanos executavam com o cuidado de adensar energeticamente, resultando em construções que resistem até aos dias de hoje (Comunidade da Construção, 2008). Segundo Santos Júnior (2006), na Idade Média houve um grande declínio no uso do cimento, só retornando em 1756, quando John Smeaton, encarregado de reconstruir o farol de Eddystone, desenvolveu uma argamassa resultante da queima de argila e cal. Em 1818, Louis Vicat compreende perfeitamente as causas do endurecimento dos cimentos. Porém, apenas em 1824, é patenteado por Joseph Aspdin o aglomerante

de nódulos calcinados de calcário argiloso em proporções apropriadas com o nome de cimento Portland (Petrucci, 1987).

Para a fabricação do cimento faz-se necessário, basicamente, o emprego dos seguintes produtos minerais: calcário, argila e gipsita (gesso). O gesso é adicionado ao clínquer (mistura calcinada do calcário com argila) para retardar o tempo de pega, pois, sem adição do mesmo, o cimento endurece rapidamente tornando sua utilização inviável. As etapas que envolvem o processo de fabricação do cimento Portland são: extração das matérias-primas; preparo e dosagem da mistura crua; mistura e homogeneização; aquecimento ao forno; esfriamento; adição de gesso na moagem do clínquer; e ensacamento ou estocagem em silos. Tartuce e Giovannetti (1999) descrevem, de maneira simplificada, o processo de fabricação do cimento da seguinte forma: os materiais crus (argila e calcário) são moídos finamente e intimamente misturados; em seguida, são aquecidos até princípio de fusão (cerca de 1400°C) em grandes fornos rotativos, gerando um material chamado clínquer; o clínquer é resfriado e misturado com gesso bruto ou moído e essa mistura é, então, reduzida a um pó muito fino em grandes moinhos de bolas, gerando cimento Portland.

Os principais constituintes de um clínquer com fases puras são os silicatos e aluminatos e são representados pelas tradicionais abreviaturas da indústria cimenteira (Gobbo *et al.*, 2013):

(i) silicato tricálcico ou alita ($(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$ ou C_3S) - é o componente que controla a resistência inicial do cimento (até 28 dias). É o composto mais abundante no cimento com alta resistência inicial. Sua hidratação começa em poucas horas e desprende quantidade de calor inferior ao C_3A ;

(ii) silicato dicálcico ou belita ($(2\text{CaO})\text{SiO}_2$ ou C_2S) - possui uma baixa resistência mecânica inicial, porém confere ao cimento um aumento da resistência a longo prazo. Reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação;

(iii) aluminato tricálcico ou celita ($3(\text{CaO})\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A) - é responsável pelo controle da pega inicial e do tempo de endurecimento da pasta. É também responsável pela baixa resistência aos sulfatos, a não ser que o cimento tenha um teor inferior a 3% deste composto. Reage rapidamente com a água e cristaliza em poucos minutos. É o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação (quantidade de calor desenvolvida durante as reações de pega e endurecimento da pasta); e

(iv) ferro aluminato tetracálcico ou ferrita ($(4\text{CaO})\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF) - é o componente responsável pela coloração cinzenta do cimento, devido à presença de ferro. Libera baixo calor de hidratação e reage menos rapidamente que o C_3A , além de controlar a resistência à corrosão química do cimento.

De acordo com Nelson e Guillot (2006), a faixa usual de concentração dos óxidos presentes no cimento é de: CaO : 60% - 70%; SiO_2 : 18% - 22%; Al_2O_3 : 4% - 6%; e Fe_2O_3 : 2% - 4%. Além dos compostos principais, existem compostos secundários, como MgO , TiO_2 , MnO_2 , K_2O e Na_2O , sendo que estes não representam mais do que uma pequena porcentagem da massa de cimento. Os álcalis de sódio e potássio (Na_2O e K_2O) podem acelerar a pega do cimento e estão na forma livre e como dopante nos C_2S e C_3S do cimento. Também se percebe que estes óxidos secundários influenciam na taxa de crescimento da resistência à compressão do cimento (Santos Júnior, 2006; Lima, 2008; Anjos, 2009).

O mercado nacional dispõe de oito opções de cimento Portland, que atendem com igual desempenho aos mais variados tipos de obras e que se diferem entre si, principalmente em função de sua composição. O cimento Portland comum (CP I) é referência aos demais tipos básicos de cimento Portland disponíveis no mercado brasileiro devido as suas características e propriedades. Todos eles são regidos por normas da ABNT e classificados nos seguintes tipos:

(i) cimento Portland comum (CP I e CP I S): o CP I é um tipo de cimento sem nenhuma adição além do gesso. O CP I S, é uma variação do CP I com 5% de material pozolânico em massa. Ambos são regulamentados pela NBR 5732 (ABNT, 1991) e recomendados para construções de concreto em geral, porém, não são indicados para ambientes sulfatados nem expostos a águas subterrâneas;

(ii) cimento Portland composto (CP II): é regulamentado pela NBR 11578 (ABNT, 1991) e dividido em: CP II Z (com adição de 6% a 14% de material pozolânico e 0% a 10% de material carbonático/fíler), CP II E (com adição de 6% a 34% de escória granulada de alto-forno e de 0% a 10% de material carbonático/fíler), e CP II F (com 6% a 10% de adição de material carbonático/fíler);

(iii) cimento Portland de alto forno (CP III): a este é adicionado um teor de 35% a 70% de escória, apresenta maior impermeabilidade e durabilidade, além de baixo calor de hidratação, assim como alta resistência à expansão devida à reação álcali-agregado, além de ser resistente a sulfatos. É particularmente vantajoso em obras de concreto-massa, tais como barragens, peças de grandes dimensões,

fundações de máquinas, pilares, obras em ambientes agressivos, tubos e canaletas para condução de líquidos agressivos, esgotos e efluentes industriais, concretos com agregados reativos, pilares de pontes ou obras submersas, pavimentação de estradas e pistas de aeroportos. É regulamentado pela NBR 5735 (ABNT, 1991);

(iv) cimento Portland pozolânico (CP IV): é mais impermeável, durável e mecanicamente mais resistente que o Cimento Portland Comum em idades avançadas, além de apresentar baixo calor de hidratação, possui adição de pozolana que varia de 15% a 50%. É regulamentado pela NBR 5736 (ABNT, 1991), sendo indicado especialmente para obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos;

(v) cimento Portland de alta resistência Inicial (CP V ARI): é indicado para aplicações que necessitem de resistência inicial elevada e desforma rápida. O desenvolvimento dessa propriedade é conseguido pela utilização de uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, e pela moagem mais fina do cimento (ABCP - BT 106, 2002). Assim, ao reagir com a água, o CP V ARI adquire elevadas resistências com maior velocidade. É regulamentado pela NBR 5733 (ABNT, 1999);

(vi) cimento Portland resistente a sulfatos (RS): apresenta resistência aos meios agressivos sulfatados, tais como redes de esgotos de águas servidas ou industriais, água do mar e em alguns tipos de solos. É regulamentado pela NBR 5737(ABNT, 1992). No entanto, vale salientar que qualquer Portland pode ser classificado como resistente a sulfatos, desde que o mesmo se enquadre dentro de uma das características: apresente um teor de aluminato tricálcico (C_3A) do clínquer e de adições carbonáticas de no máximo 8% e 5% em massa, respectivamente, cimentos do tipo alto-forno que contiverem entre 60% e 70% de escória granulada de alto-forno, em massa, cimentos do tipo pozolânico que contiverem entre 25% e 40% de material pozolânico, em massa, cimentos que tiverem antecedentes de resultados de ensaios de longa duração ou de obras que comprovem resistência aos sulfatos;

(vii) cimento Portland de baixo calor de hidratação (BC): tem a propriedade de retardar o desprendimento de calor em peças de grande massa de concreto, evitando o aparecimento de fissuras de origem térmica, devido ao calor desenvolvido durante a sua hidratação. É regulamentado pela NBR 13116 (ABNT, 1994); e

(viii) cimento Portland branco (CPB): o cimento Portland Branco é regulamentado pela NBR 12989 (ABNT, 1993). Diferencia-se dos demais devido a sua coloração (ausência de ferrita) e está classificado em dois subtipos: estrutural e não estrutural.

Além desses cimentos, existe outro de aplicação bastante específica e de consumo pouco expressivo no mercado brasileiro que é o CPP (cimento para Poços Petrolíferos).

2.2 Cimento Portland para poço de petróleo

De acordo com Costa (2004), o primeiro uso de cimento em poço de petróleo ocorreu na Califórnia em 1883, mas só em 1902 se deu início ao uso do cimento Portland em processo manual de mistura. Em 1910, Almond A. Perkins patenteou o método de bombeamento em que a pasta é deslocada para o poço através de vapor, água ou fluido de perfuração. Já em 1922, Erle P. Halliburton patenteou o Jet Mixer, um misturador automático com jatos, expandindo, deste modo, as possibilidades operacionais. Devido a este fato, diversas companhias passaram a adotar a prática de cimentar as colunas de revestimento. No ano seguinte, em 1923, indústrias americanas e europeias de cimento começaram a fabricar cimentos especiais para a indústria de petróleo, em que certas propriedades da pasta de cimento foram trabalhadas ao longo do tempo. Até então, aguardava-se de 7 a 28 dias para o endurecimento do cimento, mas com o advento dos aditivos químicos, o tempo de pega foi sendo paulatinamente reduzido (72 h até 1946 e posteriormente de 24 h a 36 h). Hoje, as pastas podem se manter fluidas a alta temperatura e pressão por cerca de 4 h, em geral, permitindo seu deslocamento em poços profundos. A partir deste tempo, a pasta endurece rapidamente e as atividades no poço só podem ser retomadas de 6 h a 8 h após a cimentação.

De acordo com Mehta e Monteiro (2013), a descoberta de que o tempo de espessamento das lamelas de cimento a altas temperaturas pode ser aumentado pela redução do teor de C_3A e pela finura do cimento Portland comum (pelo uso de cimento de granulometria mais grossa) levou ao desenvolvimento dos primeiros cimentos para poços de petróleo.

Os cimentos de uso geral se diferem dos destinados para cimentação de poços de petróleo pelo controle adotado no processo de fabricação (estes devem

apresentar baixo grau de moagem a fim de proporcionar uma cinética de hidratação lenta) e também pelos teores dos quatro componentes básicos do cimento Portland (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF) (Bezerra, 2006).

De modo geral, Bezerra (2006) relata que não são compostos diferentes que determinam as propriedades do cimento Portland, mas a finura e a proporção de cada uma de suas quatro fases principais. Contudo, ele não pretende dizer que adições e aditivos incorporados ao cimento Portland não são capazes de modificar suas propriedades, eles podem sim ser utilizados, mas geralmente o são com a finalidade de otimizar alguma propriedade desejada e específica. Neste sentido, novos desafios têm sido propostos aos pesquisadores da área cimenteira, particularmente no que diz respeito ao consumo, utilização e melhorias dos cimentos e à adequação do produto às diversas solicitações de um poço de petróleo (Gouvêa, 1994; Pinto *et al.*, 2007).

No Brasil, o cimento mais utilizado para cimentação de poços petrolíferos é o Cimento Portland Especial, que surge como alternativa encontrada para substituir o cimento Portland classe G, que apresenta um custo superior. É regulamentado pela NBR 9831 (ABNT, 2006), que o define como sendo um aglomerante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland, constituído, em sua maior parte, por silicatos de cálcio hidráulicos e que apresenta características específicas para uso em poços de petróleo até a profundidade de 2 440 m, sendo apenas permitida a adição de gesso durante sua moagem. É fabricado para atender certos requisitos físicos e químicos que dependem da profundidade do poço (Silva *et al.*, 2006). Fornecem uma uniformidade maior, propriedades físicas e químicas mais controladas, maior compatibilidade com aditivos e melhor estabilidade no armazenamento. Isso garante que as pastas cimentícias feitas com esses tipos de cimentos conservem propriedades como capacidade de suportar altas temperaturas e pressão, bem como resistência a ambientes corrosivos.

A API (1997), classifica os cimentos especiais para poços de petróleo em nove classes (de A a J) de acordo com a profundidade do poço de petróleo, temperatura e pressão de trabalho da seguinte forma:

(i) classe A: é empregada até 1 830 m, quando propriedades especiais não são requeridas. Atualmente, o uso deste está restrito a cimentação de revestimento, em profundidade inferior a 830 m;

(ii) classe B: esta classe é usada quando são requeridas condições de moderada resistência ao sulfato, até 1 830 m e baixo teor de C_3A ;

(iii) classe C: é utilizada quando é requerida alta resistência nas primeiras idades, com pega rápida, pois possui os grãos mais finos de todas as classes API e um teor mais elevado de C_3S . Pode ser utilizada até 1 830 m e encontra-se disponível em todos os graus de resistência ao sulfato;

(iv) classe D: possui pega retardada para maiores profundidades. É disponível para média e alta resistência ao sulfato, é utilizada de 1 830 m a 3 050 m, sob condições de moderadas temperaturas e pressões;

(v) classe E: é um produto semelhante ao da classe D. Sendo disponível para média e alta resistência a sulfato e utilizada de 3 050 m a 4 270 m, sob condições de altas temperaturas e pressões;

(vi) classe F: utilizada sob condições extremas de altas temperaturas e pressões, de 4 270 m a 4 880 m, é um produto também similar ao da classe D. Disponível para média e alta resistência ao sulfato;

(vii) classes G e H: são as classes mais utilizadas atualmente na indústria de petróleo, por admitirem uso de aditivos para ajuste de propriedades e por poderem ser usados em maiores profundidades com mais segurança. A principal diferença entre elas está na área superficial. Ambas são utilizadas com poucos aditivos químicos até 2 440 m, ou com aceleradores, como os cloretos de sódio, e retardadores, tais como os fabricados a base de lignossulfonatos, para cobrir grandes intervalos de pressões e temperaturas e disponíveis para média e alta resistência a sulfato; e

(viii) classe J: utilizada em profundidades de 3 660 m até 4 880 m, sob condições de pressão e temperatura extremamente elevadas.

Entre as classes de cimento especiais para poços de petróleo as mais usadas são as de classe G e H por incorporarem, de um modo geral, as boas propriedades das demais classes sem elevar em demasia o custo das operações (Nelson, 1990; Hewlett, 2004; Nascimento, 2006; Silva *et al.*, 2006; Mehta e Monteiro, 2013). Estes cimentos são quimicamente semelhantes ao cimento Tipo I da ASTM. No entanto, o cimento de classe H apresenta tamanho de partícula maior, e as fases de aluminato das classes H e G estão principalmente sob a forma de C_4AF , com baixo teor de C_3A (menor que 3%), além de estes cimentos serem particularmente ricos em silicatos (Tavares e Costa, 2008). O conteúdo de aluminato

tricálcico nestes cimentos determina as categorias de resistência ao sulfato, variando entre moderada e alta resistência ao sulfato (Nelson, 1990).

2.3 Cimentação de poços petrolíferos

No isolamento de poços de petróleo é utilizada uma mistura composta, basicamente, por cimento, água e aditivos, denominada pasta cimentícia. Esta pasta é bombeada para o interior do espaço anular compreendido entre o tubo de revestimento e a formação rochosa, com o objetivo principal de evitar o contato entre diferentes zonas da formação com o interior do tubo de revestimento (isolamento zonal). A esse processo dá-se o nome de cimentação. O perfeito isolamento zonal entre o revestimento e a formação é de extrema importância, pois mantém a integridade da bainha de cimento, caso não seja bem executado, pode gerar um grande problema econômico e impacto ambiental (Boukhelifa *et al.*, 2005; Darbe *et al.*, 2008; Karakosta *et al.*, 2015).

As pastas endurecidas de cimento Portland são materiais porosos, resultantes de reações químicas complexas entre o clínquer do cimento e a água (Ghabezloo, 2010). As reações químicas geram o endurecimento ao diminuir a água no interior da pasta e boa parte desse líquido também evapora com o calor gerado pela reação. Na formulação das mesmas para uso em operações de cimentação de poços de petróleo, são realizados vários ensaios, tais como: tempo de espessamento, perda de filtrado, resistência mecânica e reologia. Os resultados devem atender às condições de cada poço, tais como profundidade, temperatura, tipo de formação, presença de gás, pressão, entre outros (Miranda *et al.*, 2009).

Segundo Campos *et al.* (2002), para que a pasta de cimento atenda aos requisitos necessários, é importante que alguns cuidados na fase de projeto e execução da cimentação primária sejam tomados. Antes de uma pasta de cimento ser bombeada para dentro do poço, uma série de ensaios laboratoriais deve ser executado para assegurar uma colocação apropriada no anular e garantir suas propriedades, por meio de um acompanhamento das estimativas de desempenho e comportamento, do bombeamento e após a sua colocação.

A cimentação pode ser classificada como cimentação primária, que ocorre logo após a descida do tubo de revestimento; e secundária, que serve para corrigir falhas ou tamponar os poços para abandono. A cimentação primária consiste na

cimentação do espaço anular realizada logo após a descida do tubo de revestimento. É de grande importância que seja realizada sem nenhum defeito, pois uma cimentação primária mal elaborada reduz o ciclo de vida do poço e implica em custos adicionais em sua manutenção. Para Mehta e Monteiro (2013), a cimentação do tubo de revestimento na formação rochosa é a forma mais econômica de atingir os seguintes objetivos: evitar a migração indesejável de fluidos de uma formação para outra; evitar a poluição de valiosas zonas de petróleo; proteger o tubo de revestimento de pressões externas que podem causar seu desmoronamento; e proteger a tubulação contra possíveis danos devido à água e gases corrosivos. A cimentação secundária consiste em toda cimentação realizada visando corrigir falhas na cimentação primária, ou seja, é aquela que pode ser realizada para eliminar a entrada de água de uma zona indesejável, reduzir a razão gás/óleo (RGO), através do isolamento da zona de gás adjacente à zona de óleo, abandonar zonas depletadas ou reparar vazamentos na coluna de revestimento. A cimentação secundária é subdividida em pelo menos três tipos: recimentação, que consiste na injeção da pasta através do canhoneio sobre a parte superior e inferior da área afetada; compressão da pasta ou *squeeze*, que é feita quando o primeiro método não é eficaz, na qual a injeção da pasta é feita forçadamente através de pressão; e tamponamento, que é usado quando há casos de perda de circulação, abandono total ou parcial do poço, como base para desvios, entre outros, consistindo no bombeamento de determinado volume de pasta para o poço, visando tamponar um trecho deste (Mota, 2003; Costa, 2004; Lima, 2008).

Em síntese, a operação de cimentação é a etapa em que se concentra o maior interesse na perfuração de um poço, tendo em vista que a mesma tem um papel fundamental no selamento de diferentes zonas, evitando a circulação de fluidos (Tavares e Costa, 2008).

Contudo, devido a diversos fatores físicos e químicos a que estão expostas as pastas de cimento, tais como elevadas temperaturas, aumento de pressão, interferência de fluidos, entre outros, faz-se necessário a adição de produtos conhecidos como aditivos. Os aditivos são utilizados com o intuito de modificar as características e propriedades dessas pastas adequando-as as necessidades dos poços. Sua concentração é determinada por testes laboratoriais. De acordo com a NBR 11768 (ABNT, 1992), os aditivos são produtos que, adicionados em pequena quantidade (menos que 5% da quantidade de massa de cimento) a pastas de

cimento Portland, modificam algumas propriedades, no sentido de melhorar e adequá-las a determinadas condições. Os aditivos podem ser fornecidos em pó ou líquido. Quando em pó, sua dosagem é dada em percentagem do peso do cimento, enquanto os líquidos são dosados por volume, usualmente em galões/pé de cimento. Dependendo de sua aplicação, os principais aditivos usados na cimentação de poços petrolíferos são classificados como:

(i) retardadores: tem a finalidade de aumentar o tempo de pega do cimento e permitir tempo para lançamento da lama. Exemplos de aditivos retardadores de pega bastante usados são os fabricados à base de lignossulfonatos e seus derivados, ácidos orgânicos, derivados de celulose e derivados de glicose;

(ii) aceleradores: serve para diminuir o tempo de pega do cimento para desenvolvimento de resistência inicial quando necessário, ou seja, em zonas de congelamento permanente. Os aditivos aceleradores de pega mais utilizados são cloreto de cálcio (CaCl_2), em proporção de 0,5% a 2,0%, e cloreto de sódio (NaCl) em proporção que não pode ultrapassar 6,0%;

(iii) estendedores: servem para aumentar o rendimento da pasta ou para diminuir a sua densidade. Um dos mais usados é o silicato de sódio;

(iv) dispersantes ou redutores de fricção: atuam alterando as propriedades reológicas das pastas, reduzindo a viscosidade aparente, o limite de escoamento e a força gel das pastas, além de facilitar a mistura da pasta, reduzir a fricção e permitir a confecção de pastas de elevadas densidades. O sal de polinaftaleno é o mais usado na cimentação de poços petrolíferos; e

(v) controladores de filtrados: são aditivos que agem diminuindo a velocidade de filtração através da redução da permeabilidade do reboco e/ou pelo aumento da viscosidade da fase aquosa. Os aditivos mais usados para esta finalidade são os polímeros derivados da celulose e polímeros sintéticos.

2.4 Comportamento das pastas de cimento quando submetidas a altas temperaturas

Apesar das excelentes propriedades do cimento empregado para cimentação de poços petrolíferos, as pastas cimentícias, quando submetidas a altas temperaturas, apresentam mudanças em sua microestrutura e no seu comportamento mecânico (Anjos *et al.*, 2011). Esse fenômeno é conhecido como

regressão de resistência (Nelson, 1990). A regressão de resistência acontece quando o Cimento Portland hidratado é submetido a temperaturas superiores a 110 °C, em que ocorrem mudanças de fases, apresentando perda significativa de resistência à compressão (Mehta e Monteiro, 2013; Bezerra *et al.*, 2011).

A primeira e mais abundante fase formada durante o processo de hidratação do Cimento Portland é o silicato de cálcio hidratado (C-S-H gel) que é uma fase responsável pela estabilidade física e química do cimento e principalmente pela resistência mecânica do cimento endurecido. Ao ser aquecido, o C-S-H gel é convertido em várias outras fases de acordo com o valor da temperatura (Bezerra, 2006). Havendo um aumento da relação de hidratos cristalinos de cálcio/silício (Ca/Si) e prejudicando as propriedades mecânicas da pasta (Souza *et al.*, 2012; Jupe *et al.*, 2007). De acordo com Bezerra (2006), entre 110 °C e 120 °C o C-S-H gel é convertido na fase α -silicato dicálcico hidratado (α -C₂S ou [Ca₂(HSiO₄)OH]), que possui estrutura cristalina, massa específica alta, elevada permeabilidade e baixa resistência mecânica à compressão. Em torno de 202 °C, o C-S-H gel também pode ser convertido em silicato tricálcico hidratado (C₃S ou [Ca₆Si₂O₇(OH)₆]), que possui características semelhantes ao α -C₂S. Observa-se que o aumento da temperatura provoca, na realidade, a desidratação do cimento Portland, com a geração de compostos semelhantes aos seus compostos originais.

Uma das formas utilizadas para reduzir a regressão de resistência, é substituir parcialmente o cimento Portland por quartzo moído, *silica sand* (areia de sílica) ou *silica flour* (farinha de sílica) para diminuir a relação Ca/Si (Silva, 2009). A adição de 30% a 40% de sílica reduz a relação Ca/Si da fases C-S-H 1,5 para 1,0, melhorando a resistência mecânica (Eilers e Root, 1976; Herianto e Fathaddin, 2005; Rogers *et al.*, 2006; Anjos *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2012). Com a adição de sílica cristalina, na forma de pó de sílica (*silica flour*) ou na forma de areia de sílica (*silica sand*) modifica-se a trajetória deste processo natural de conversão e transforma o C-S-H gel, na temperatura de 120 °C, em tobermorita [Ca₅(H₂Si₆O₁₈) 4H₂O], que apresenta baixa permeabilidade e alta resistência à compressão. Porém, podem ser formadas outras fases com o aumento da temperatura, no total, são 22 fases conhecidas (Bezerra, 2006). A Figura 1 mostra as fases geradas no processo de regressão de resistência e outros fenômenos relacionados às mudanças de fases que podem ocorrer quando o cimento Portland hidratado é aquecido.

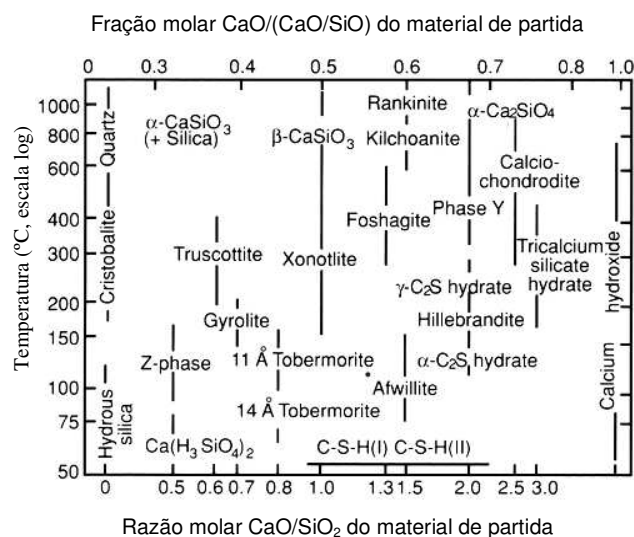


Figura 1 - Representação de mudanças de fases do cimento Portland aquecido em função da fração Ca/Si (Nelson, 1990).

2.5 Comportamento das pastas de cimento quando submetidas a ataque por sulfato

O sulfato é um íon facilmente encontrados na natureza. Surge nas águas subterrâneas através da dissolução de solos e rochas. Em águas superficiais, são provenientes de descargas de esgotos domésticos (degradação de proteínas, por exemplo) e efluentes industriais, como por exemplo, de efluentes de indústrias de celulose e papel, indústrias química, indústrias farmacêuticas, entre outras. Também é bastante abundante em águas marinhas. Sulfato de sódio anidro ocorre em ambientes áridos como o mineral thenardita. Ele lentamente torna-se em mirabilita ao ar livre. Sulfato de sódio é também encontrado como glauberita, um mineral de sulfato de sódio e cálcio. Ambos os minerais são menos comuns que a mirabilita.

Como pode-se perceber, trata-se de um elemento bastante abundante. Este elemento, quando em contato com produtos cimentícios pode afetar sua durabilidade. Pois, quando atacados por sulfatos, o material cimentício conduz uma expansão, fissuração e deterioração (Al-Akhras, 2006; Mauri *et al.*, 2009). Porém, Neville (1995) explica que os sais na forma sólida não atacam o cimento. Esse ataque só ocorre quando os sais são dissolvidos, reagindo com a pasta de cimento hidratado. Para Costa (2004), os dois principais meios de ataque por sulfatos são: reação com os produtos de hidratação do aluminato tricálcico não hidratado (C_3A) produzindo etringita; e reação com o hidróxido de cálcio produzindo gipsita. O autor sintetiza as reações da seguinte forma:

- (i) hidróxido de cálcio + sulfato + água → gipsita
- (ii) aluminato tricálcico + gipsita + água → monossulfato
- (iii) monossulfato + gipsita + água → etringita

Quanto à origem da fonte de sulfatos nos materiais cimentícios, o processo de deterioração pode ser classificado em dois tipos: (i) deterioração por sulfatos de origem externa, cujos sulfatos têm origem no ambiente de exposição, como solo contaminado por sulfato ou exposição a águas agressivas contendo sulfato; e (ii) deterioração por sulfatos de origem interna cujos sulfatos têm origem intrínseca ao concreto ou argamassa, isto é, por contaminação ou adição excessiva de sulfatos aos materiais constituintes, também por sulfatos provenientes da clínquerização com combustíveis alternativos ricos em enxofre (Collepari, 2003; Padilha Júnior *et al*, 2015).

De acordo com Souza (2006), entre as formas de ataque por sulfatos, a mais comum é a que resulta de ataques por fontes externas onde há a infiltração de íons sulfato, pelas aberturas dos poros da pasta de cimento, para o interior da estrutura. Neste caso, o acesso de fontes externas de sulfato, em meio aquoso, depende da porosidade e da permeabilidade da estrutura. Na ocorrência do ataque por sulfatos, compostos agressivos em meio aquoso migram para dentro da pasta endurecida, através dos poros, passando a reagir com os produtos de hidratação do cimento e formando produtos como a etringita e a gipsita caracterizando reações expansivas. A principal manifestação dessas reações é o lascamento da superfície. Este processo leva ainda a perda progressiva de resistência e massa.

2.6 Silica flour

Encontrada na areia, granito, mármore e muitos outros materiais, pode-se dizer que a sílica é um componente básico do planeta Terra. Também conhecido como dióxido de silício (SiO_2), pode ser encontrada de várias formas incluindo sílicas cristalinas e sílicas amorfas.

A diferença entre o pó de sílica e a areia de sílica está em sua granulometria, ou seja, o pó de sílica apresenta partículas inferiores a 75 μm e a areia de sílica apresenta partículas entre 75 μm e 210 μm (Bezerra, 2006).

A sílica cristalina é bastante utilizada na indústria de cimentação de poços petrolíferos, pois auxilia na minimização dos efeitos da regressão de resistência

(Nelson, 1990; Hewlett, 2004). Neste caso, a sílica pode substituir em até 40% o cimento com o objetivo de reduzir a relação CaO/SiO_2 na pasta melhorando a resistência e a permeabilidade (Bezerra, 2006). Fernandes *et al* (2009) estudaram a resistência mecânica à compressão e o módulo de elasticidade de pastas cimentícias com adição de 40% de SF, 0% a 25% de polímero e antiespumante. Concluindo-se que o cimento combinado com polímero e sílica pode ser usado como aditivo para diminuir o módulo de elasticidade e, desta forma, fornecendo maior plasticidade e resistência às ciclagens térmicas ocasionadas pelo processo de injeção de vapor. Silva *et al* (2009) analisaram pastas de cimento submetidas a 180 °C com adição de 40% de sílica e constataram que a adição mostrou-se ser indispensável à otimização de sistemas de pastas para poços expostos a altas temperaturas e alta pressão, visto que a mesma previne a regressão da resistência mecânica do cimento. Em ambientes corrosivos e com altos níveis de salmouras, a adição de sílica em pastas cimentícias é muito importante (Salim e Amani, 2013), pois mostra-se eficiente ao minimizar o efeito da agressão às pastas nesses ambientes.

2.7 Delineamento experimental de misturas

O planejamento experimental para o estudo de misturas é uma ferramenta muito importante para se modelar, simular e otimizar, de forma prática e eficiente, determinada propriedade de uma mistura. Além de apresentar uma importante diferença em relação aos demais planejamentos. Para Myers *et al* (2009) e Cornell (1990), o delineamento de misturas pode ser entendido como um caso especial da metodologia do cálculo de superfícies de resposta, que utiliza ferramentas estatísticas e matemáticas para modelagem de uma dada propriedade de uma mistura em função de seus componentes. Nele, a soma das proporções dos diversos componentes é sempre 100%. Neste caso, para especificar a composição de uma mistura qualquer de q componentes, é preciso fixar as proporções de $q-1$ componentes e a proporção do último componente será sempre o que falta para completar 100% (Barros Neto *et al*, 2001). Neste caso, tem-se para uma mistura de q componentes na Equação 1:

q

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1 \quad (1)$$

Nesta equação, o x_i corresponde a proporção do i -ésimo componente numa escala em que 100% corresponde a um. A existência dessa restrição torna o espaço disponível para experimentação mais restrito. Para sistemas com três fatores independentes, por exemplo, é possível investigar todos os pontos contidos no cubo mostrado na Figura 2. No caso de misturas de três componentes, a Equação 1 torna-se $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Essa equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo. As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes.

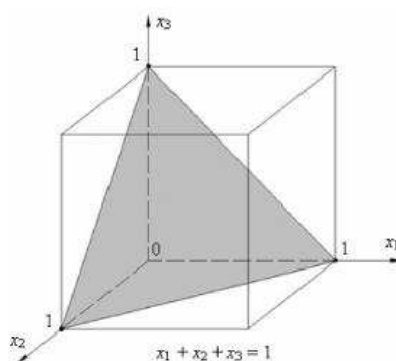


Figura 2 – Espaço experimental para processos com três variáveis independentes (Vieira e Dal Bello, 2006).

O número e a localização das composições selecionadas no espaço fatorial em que se representam as composições são definidos, normalmente, por uma rede de pontos uniformemente espaçados, conhecido como arranjo simplex $\{q, m\}$, em que q é o número de componentes e m é o parâmetro de espaçamento no arranjo. As proporções de cada componente são tomadas a $m+1$ valores igualmente espaçados de 0 a 1 (Barros Neto et al., 2001) e todas as combinações possíveis (ou misturas) são formadas usando as proporções da Equação 2.

$$x_i = 0, 1/m, 2/m, \dots \text{ onde } i = 1, 2, \dots, q \quad (2)$$

A partir da coleta dos dados do experimento, busca-se estimar uma superfície de resposta, que relaciona uma resposta do processo com os fatores de entrada que é feito através da análise da regressão. As etapas de uma investigação das propriedades de uma mistura são idênticas àquelas que se emprega para sistemas com variáveis independentes. Onde inicia-se escolhendo um ou mais modelos (modelo linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo), para descrever as propriedades de interesse em função da composição da mistura. O ajuste do modelo aos resultados é avaliado e comparado com os resultados de modelagens alternativas. A forma escolhida para o modelo determina quais são as composições mais adequadas, do ponto de vista estatístico, para obtenção de estimativas de seus parâmetros. Os parâmetros desconhecidos ou coeficientes no modelo são estimados pelo método dos mínimos quadrados (Kniess *et. al.*, 2012; Alves, 2016). Os modelos para misturas contendo mais de três componentes são simples extensões dos modelos para três componentes.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item serão abordados os materiais utilizados para realização deste trabalho, bem como a metodologia para a sua execução.

3.1 Materiais

Foram selecionados cimentos Portland comuns, de fácil acesso no comércio com o intuito de facilitar uma possível substituição do cimento Portland especial para poço de petróleo, no caso deste faltar no momento da cimentação do poço. A adição da sílica nas pastas avaliadas foi devido ao material ser bastante utilizado nas atividades de cimentação com intuito de melhorar as propriedades mecânicas das pastas.

Os materiais utilizados na realização deste estudo, foram:

- (i) cimento Portland CP II E 32 - composto por escória granulada de alto forno;
- (ii) cimento Portland CP III 40 RS - apresenta escória granulada de alto-forno em sua composição;
- (iii) cimento Portland CP IV 32 RS RRAA - possui adição de pozolana;
- (iv) *silica flour*: fornecida pelo LABCIM, pertencente a UFRN;
- (v) cimento Portland para Poço de Petróleo Classe Especial: produzido em Laranjeiras - SE e fornecido pelo LABCIM/UFRN;
- (vi) água destilada.

3.2 Métodos

A Figura 3 ilustra o fluxograma que descreve as atividades realizadas para o desenvolvimento desta pesquisa.

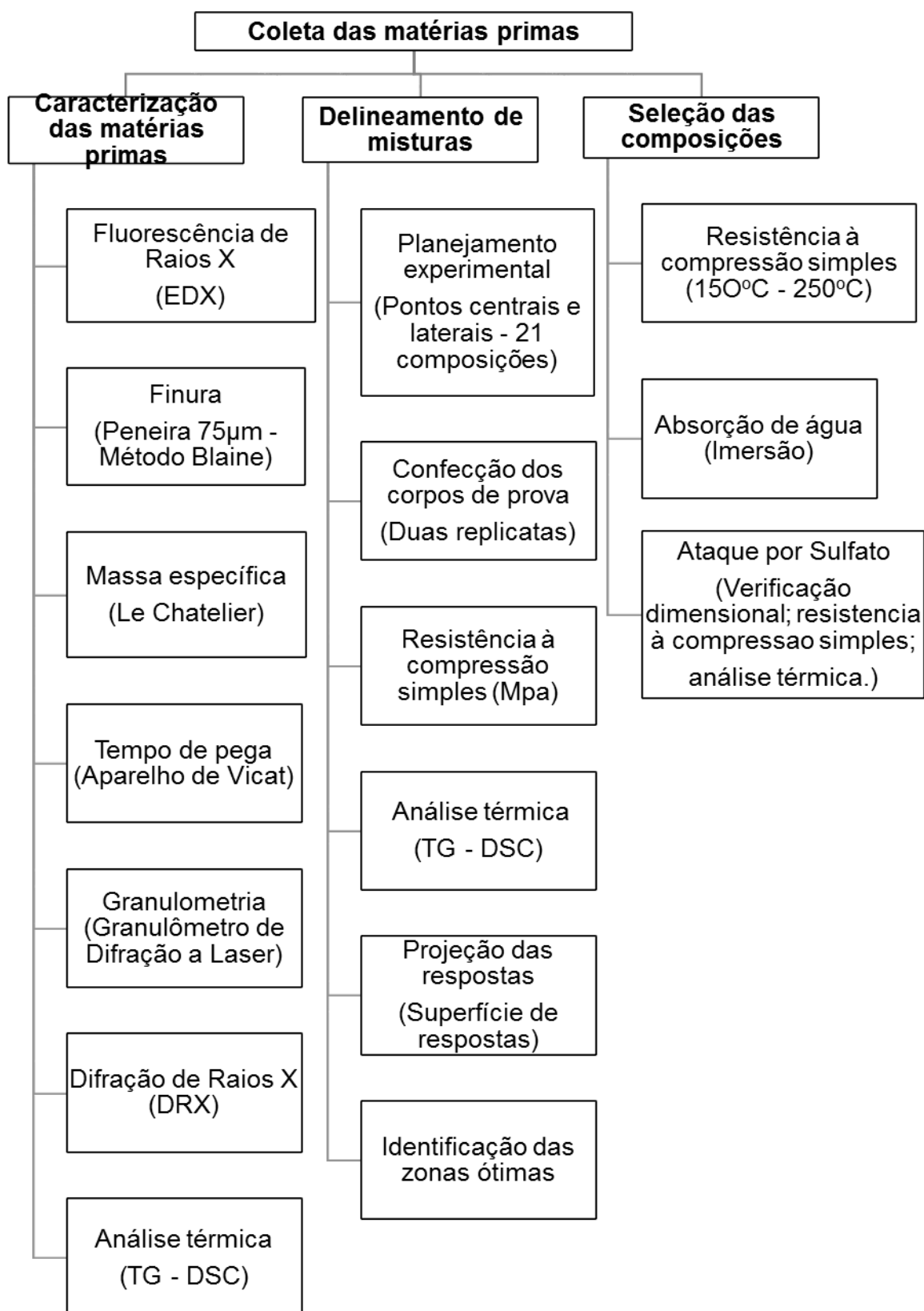


Figura 3 - Fluxograma das atividades realizadas.

3.2.1 Ensaio de caracterização das matérias primas

3.2.1.1 Análise química por fluorescência de Raios X

As amostras foram analisadas quimicamente por espectrômetro de Fluorescência de Raios X, modelo ZSX-Mini da Rigaku, pertencente ao Laboratório de Raios X do Departamento de Física da UFC, Fortaleza - CE.

3.2.1.2 Finura por meio da peneira 75 μm (n° 200)

A determinação da finura em peneira 75 μm (n° 200) foi realizada de acordo com a norma NBR 11579 (ABNT, 2012). Esse ensaio é utilizado para determinar o percentual da massa de cimento que fica retida da peneira 75 μm (n° 200). O resíduo retido nessa peneira não deve exceder 15% em peso. Esse ensaio foi realizado no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande-PB.

3.2.1.3 Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Blaine)

A determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine) foi realizada com base na NBR 16372 (ABNT, 2015). O objetivo foi determinar a finura de um cimento por comparação com uma amostra padrão (calibração do aparelho) para servir como instrumento de checagem da uniformidade do processo de moagem do cimento. Para isso verificou-se o tempo necessário para que um certo volume de ar atravessasse uma camada compactada de cimento. O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estrutura (Labeme) da UFPB, João Pessoa-PB.

3.2.1.4 Determinação da massa específica dos cimentos

A determinação da massa específica do cimento por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier foi realizada de acordo com a NBR NM 23 (ABNT, 2001). Como a massa específica é a massa da unidade de volume do material, obtém-se o resultado dividindo-se a massa de cimento introduzida pela diferença de

volume do recipiente utilizado. O ensaio foi realizado no Laboratório de Ensaio de Materiais e Estrutura (LABEME) da UFPB, João Pessoa-PB.

3.2.1.5 Tempo de pega

A determinação do tempo de pega foi realizada de acordo com a NBR NM 65 (ABNT, 2003). Para o ensaio, foi utilizado o aparelho de Vicat que se baseia na consistência da pasta com o decorrer do tempo. Para isso, é realizada a leitura da distância entre o fundo de um molde e a extremidade da agulha padronizada de Vicat. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estradas e Pavimentação (LEP) da UFCG, Campina Grande-PB.

3.2.1.6 Análise granulométrica por difração de laser

Foram realizadas análises granulométricas no Laboratório de Tecnologia dos Materiais (LTM) da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande-PB, através do Granulômetro de difração a laser da marca Cilas, modelo 1064. Esse equipamento utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida ótica através de difração a laser. Combina a relação proporcional entre a difração a laser e a concentração e tamanho das partículas. Para o cimento Portland, a dispersão não pode ser realizada em água, pois como o cimento é um material anidro, reage quimicamente neste meio. Por isso, utilizou-se álcool a 98% para esta análise.

3.2.1.7 Difração de Raios X das matérias primas

Para análise de difração de Raios X foi utilizado o difratômetro de Raios X da marca Bruker, modelo D2 Phaser, em varredura de $2^\circ/\text{min}$ e valores de 2θ entre 2° e 70° . Os ensaios foram realizados no Laboratório de Síntese de materiais cerâmicos (LabSMaC) da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande-PB

3.2.1.8 Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os cimentos Portland e a SF foram caracterizados através da Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em um analisador térmico diferencial da TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 800°C . A massa utilizada foi de $4,0 \pm 0,5 \text{ mg}$ para caracterização dos materiais. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande-PB.

3.2.2 Planejamento e otimização de misturas

3.2.2.1 Delineamento de misturas

As composições dos cimentos foram formuladas empregando-se a metodologia de modelagem de misturas de um planejamento experimental (Cornell, 1990). Para definir as composições, utilizou-se um planejamento experimental para misturas com restrições. A restrição foi em relação à quantidade de SF que variou de 0% a 30%. Utilizou-se neste planejamento pontos em vértices e centrais totalizando 21 pontos como pode ser observado na Figura 4 e Tabela 1.

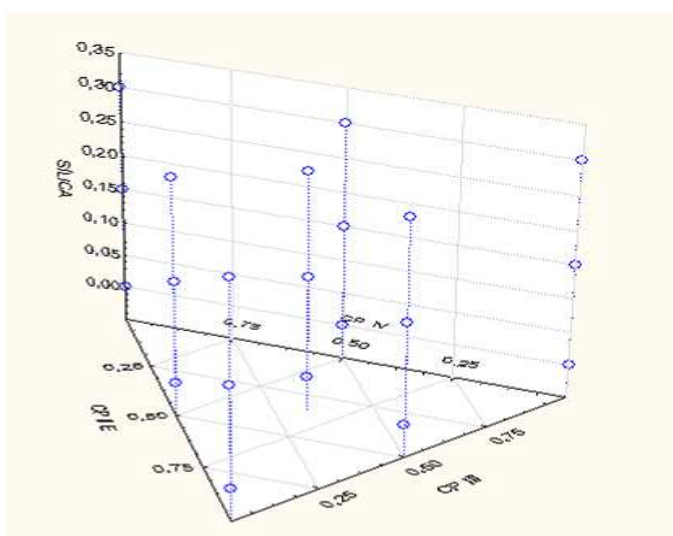


Figura 4 – Sistema quaternário mostrando o triângulo dos cimentos (CP II E, CP III, CP IV), a SF e os pontos simplex.

Tabela 1 – Composições do planejamento experimental.

Composições	CP II E	CP III	CP IV	SF
C1	1,00	0,00	0,00	0,00
C2	0,00	1,00	0,00	0,00
C3	0,00	0,00	1,00	0,00
C4	0,70	0,00	0,00	0,30
C5	0,00	0,70	0,00	0,30
C6	0,00	0,00	0,70	0,30
C7	0,00	0,00	0,85	0,15
C8	0,00	0,85	0,00	0,15
C9	0,00	0,50	0,50	0,00
C10	0,00	0,35	0,35	0,30
C11	0,85	0,00	0,00	0,15
C12	0,50	0,00	0,50	0,00
C13	0,35	0,00	0,35	0,30
C14	0,50	0,50	0,00	0,00
C15	0,35	0,35	0,00	0,30
C16	0,00	0,43	0,43	0,15
C17	0,43	0,00	0,43	0,15
C18	0,43	0,43	0,00	0,15
C19	0,33	0,33	0,33	0,00
C20	0,23	0,23	0,23	0,30
C21	0,28	0,28	0,28	0,15

Para o ajuste dos valores das respostas foram utilizados os modelos linear (Equação 3), quadrático (Equação 4), cúbico especial (Equação 5) em termos dos componentes A, B, C e D (cimentos CP II E, CP III, CP IV e SF, respectivamente).

$$Y (A,B,C,D) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4D \quad (3)$$

$$Y (A,B,C,D) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6AD + b_7BC + b_8BD + b_9CD \quad (4)$$

$$Y (A,B,C,D) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6AD + b_7BC + b_8BD + b_9CD + b_{10}ABC + b_{11}ACD + b_{12}BCD \quad (5)$$

Sendo:

Y - a estimativa da resposta de resistência à compressão;

b_x - os coeficientes lineares das equações; e

A, B, C e D - as proporções das matérias primas presentes nas formulações, ou seja, CP II E, CP III, CP IV e SF, respectivamente.

3.2.2.2 Parâmetros de avaliação

3.2.2.2.1 Resistência à compressão simples das composições

Foram realizados ensaios de resistência à compressão simples baseado na NBR 9831(ABNT, 2006) - Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio. Foi utilizada água destilada com relação água cimento (a/c) de 0,44. Foram moldados corpos de prova cúbicos, de 50 mm de aresta e submetidos a cura úmida durante 1 e 7 dias sob as temperaturas de 38 °C e 60 °C. Foram moldados 6 corpos de prova para cada composição e condição de análise, retirando 2 médias (2 replicatas para cada composição) totalizando 504 corpos de prova para esta etapa. A prensa utilizada foi da marca Shimadzu, modelo Servopulser. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estradas e Pavimentação (LEP) da UFCG, Campina Grande-PB.

3.2.2.2.2 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) das composições

A fim de verificar o comportamento térmico dessas composições, foi realizada Termogravimetria (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) em um analisador térmico diferencial da TA Instruments SDT-Q600 Simultaneous TGA/DSC, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 mL.min⁻¹, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em uma faixa de temperatura que variou da ambiente até 800 °C. A massa utilizada foi de 12,0 ± 0,1 mg. As pastas foram preparadas no momento da análise com cada uma das composições e uma relação a/c de 44%. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização da UFCG, Campina Grande-PB.

3.2.2.3 Processamento dos dados

Os resultados obtidos na análise de resistência a compressão simples foram usados para o cálculo dos coeficientes das equações de regressão, utilizando o programa Statistica 7.0, da StatSoft. Os modelos e coeficientes foram determinados estatisticamente com um nível de significância de 5%.

3.2.2.4 Avaliação das composições selecionadas

3.2.2.4.1 Resistência à compressão simples

Os corpos de prova foram moldados e submetidos a cura em temperatura ambiente por 1, 3 e 28 dias. Após esses períodos, foram submetidos a temperatura de 150 °C e 250 °C por 1 e 3 dias em forno sem a presença de umidade e pressão. Em seguida foram submetidos a testes de compressão em uma prensa da marca Shimadzu, modelo Servopulser. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estradas e Pavimentação (LEP) da UFCG, Campina Grande-PB.

3.2.2.4.2 Absorção de água por imersão

Neste ensaio foi determinado o aumento de massa ocorrido nos corpos de prova, decorrente da penetração de água em seus poros permeáveis, em relação à sua massa seca, sendo procedimento descrito pela NBR 9778 (ABNT, 2005). Sendo a água um dos principais agentes de degradação de materiais cimentícios.

3.2.2.4.3 Avaliação da resistência ao ataque por sulfatos

Devido a exposição a ambientes sulfatados aos quais podem ser submetidas as pastas de cimento para poço de petróleo, foi realizado ensaio de resistência a ataque por sulfato baseado na NBR 13583 (ABNT, 1996) - Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio - que estabelece uma concentração de 10% de sulfato.

Foram moldados corpos de prova cúbicos, de 50 mm de aresta. Para cada composição foram moldados 6 corpos de prova, sendo a metade imerso em solução com sulfato de sódio e a outra metade imerso em água. Os corpos de provas foram moldados e após 24 horas, desmoldados e colocados em um tanque de água saturada com cal durante 12 dias. Completado esse período, foram retirados do tanque de cura e realizadas as leituras iniciais e o peso inicial de cada um corpo de prova. Em seguida, três corpos de prova de cada composição foram colocados em água saturada com sulfato de sódio e três corpos de prova de cada composição

imersos em água em seguintes foram feitas com 14, 28 e 42 dias, retiradas 30 min. antes de cada medição.

Para determinar a expansão individual, foram realizadas quatro medições (mm) para cada corpo de prova, utilizando-se paquímetro digital com duas casas decimais. Os pontos de medições foram marcados com caneta de tinta permanente no início do ensaio, com a finalidade manter sempre o mesmo local de medição. Em seguida, eram pesados com a finalidade de verificar a variação de massa. A expansão individual e a variação de massa individual foram calculadas através da seguinte expressão (Equação 6):

$$M_{ind} = \frac{M_{idade} - M_{inicial}}{M_{inicial}} \quad (6)$$

Sendo:

M_{ind} - Medida individual;

$M_{inicial}$ - Médias das medições iniciais (mm) em cada corpo de prova;

M_{idade} - Média das medições (mm) efetuadas na idade correspondente em cada corpo de prova.

A expansão resultante e a variação de massa resultante foram determinadas a partir da diferença entre as medições realizadas nos corpos de prova submetidos a ataque por solução de sulfato de sódio e as dos corpos de prova imersos em água.

Após o período de medição (42 dias), os corpos de prova foram submetidos a testes de compressão em uma prensa da marca Shimadzu, modelo Servopulser, realizados no Laboratório de Estradas e Pavimentação (LEP) da UFCG, Campina Grande-PB. Em seguida, analisadas termicamente um analisador térmico DTG-60 da marca Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio, fluxo de 50 ml.mim⁻¹, com cadinho de alumina e razão de aquecimento de 10°C.mim⁻¹, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 800 °C. A massa utilizada foi de 10,0 ± 0,5 mg para caracterização dos materiais. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande-PB.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Análise química por fluorescência de Raios X

A Tabela 2 apresenta a composição química para o cimento CP II E, conforme a NBR 11578 (ABNT, 1991); para o cimento CP III, conforme a NBR 5735 (ABNT, 1991); para o cimento CP IV, conforme a NBR 5736 (ABNT, 1991); e para o cimento CPE, conforme a NBR 9831 (ABNT, 2006).

Tabela 2 – Teores dos componentes dos cimentos Portland de acordo com a ABNT.

Componentes	CP II E NBR 11578/91	CP III NBR 5735/91	CP IV NBR 5736/91	CPE NBR 9831/06
Clínquer + sulfato de cálcio	94 – 56%	65 - 25%	85 - 45%	-
Material pozolânico	-	-	15 - 50%	-
Escória granulada de alto-forno	6 - 34%	35 - 70%	-	-
Material carbonático	0 - 10%	0 - 5%	-	-
Óxido de magnésio (MgO)	≤ 6,5%	-	≤ 6,5%	6,0%
Trióxido de enxofre (SO ₃)	≤ 4,0%	≤ 4%	≤ 4%	3,0%
Anidrido carbônico (CO ₂)	≤ 5,0%	≤ 3%	≤ 3%	-
Perda ao fogo (PF)	≤ 6,5%	≤ 4,5%	≤ 4,5%	2,0%

Como pode ser observado na Tabela 2, alguns óxidos têm limites estabelecidos por normas. Como é o caso do óxido de magnésio (MgO) que deve ser inferior a 6,5%, para os cimentos CP II E, CP III e CP IV, e em 6% para o CPE. Esse óxido, quando em excesso, pode causar danos às pastas de cimento. Pois, em contato com a água, sua estrutura cristalina hidrata-se muito lentamente aumentando de volume e causando fissuras ao expandir-se dentro da pasta de cimento já endurecida. O trióxido de enxofre (SO₃) no cimento é resultado da incorporação das cinzas do combustível do forno e também da contribuição do gesso, adicionado para regular o tempo de pega. O teor de trióxido de enxofre é limitado a 4% para os cimentos CP II E, CP III e CP IV, e em 3% para o CPE, com intuito de evitar a interferência nas resistências iniciais.

Na Tabela 3 estão apresentadas as composições químicas dos cimentos Portland CP II E, CP III, CP IV, CPE (Cimento Portland Especial) e da SF, utilizados neste estudo.

Tabela 3 - Composição química dos Cimentos Portland e da SF.

Amostras	Determinações (%)									
	PF	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Outros
CP II E	10,6	62,35	12,84	4,23	3,4	2,75	2,23	1,01	0,29	0,25
CP III	3,3	59,14	21,12	6,62	3,19	3,15	2,23	0,59	0,40	0,25
CP IV	3,82	45,65	29,13	9,73	2,97	1,89	4,28	1,83	0,49	0,21
CPE	1,08	72,98	10,53	1,44	3,64	0,00	7,14	1,08	0,90	1,21
SF	1,63	9,56	84,16	0,43	0,00	0,28	0,91	0,33	0,00	2,7

PF– Perda ao Fogo.

Avaliando os valores da composição química (Tabela 3), verifica-se que o cimento CP II E, é constituído basicamente de óxido de cálcio (CaO) com 62,35% e dióxido de silício (SiO₂) com 12,84%. A perda ao fogo (massa total do cimento, calculada pela diferença entre a massa a 105 °C e a 1000 °C (Gonçalves *et al.*, 2006) foi superior ao especificado pela NBR 11578 (ABNT, 1991). Esta característica pode estar associada ao grau de carbonatação e hidratação do óxido de cálcio e de magnésio livres devido a exposição atmosférica (Neville, 1995). Os requisitos em termos de perda ao fogo estão associados à deterioração durante o armazenamento do cimento ou utilização de clínquer demasiado alterado por armazenamento prolongado no exterior (Coutinho, 2006). Pode ser atribuído também a perda devido à descarbonatação de algum carbonato de cálcio, que por falha no processo de fabricação do cimento, porventura ocasionou deficiências no produto final, sem ser calcinado, sem ser transformado em clínquer.

Observa-se, conforme apresentado na Tabela 3, que o cimento CP III apresenta uma composição majoritária de óxido de cálcio (59,14%) e de dióxido de silício (21,12%) e baixos teores de Al₂O₃ (6,62%); SO₃ (3,19%); MgO (3,15%); Fe₂O₃ (2,23%) e 1,24% dos demais óxidos. O CP IV é constituído basicamente por CaO (45,65%), SiO₂ (29,13%) e Al₂O₃ (9,73%). O CPE apresenta maior teor de CaO (72,98%); 10,53% de SiO₂ e 15,41% dos demais componentes.

Com isso, pôde-se observar que a cal (CaO) é o componente majoritário dos cimentos analisados, visto que está presente em maior percentual nos cimentos utilizados nesta pesquisa e que os teores dos óxidos estão de acordo com as especificações das normas vigentes (NBR 11578 (ABNT, 1991), NBR 5735 (ABNT,

1991), NBR 5736 (ABNT, 1991), NBR 9831 (ABNT, 2006), que regulamentam os cimentos CP II E, CP III, CP IV e CPP, respectivamente.

A SF é constituída basicamente por SiO_2 (84,16%) e frações minoritárias de Al_2O_3 , SO_3 e Fe_2O_3 .

4.1.2 Análise física

A Tabela 4 apresenta as especificações físicas aos quais devem atender os cimentos Portland de acordo com as determinações da ABNT.

Tabela 4 - Exigências físicas dos cimentos de acordo com as NBR.

Ensaio físico	Un	CP II E	CP III	CP IV	CPE
		NBR 11578/91	NBR 5735/91	NBR 5736/91	NBR 98315/06
Resíduo na peneira 75 μm	%	≤ 12	≤ 8	≤ 8	-
Área específica (Blaine)	m ² /kg	≥ 260	-	-	-
Início de pega	h	≥ 1	≥ 1	≥ 1	1:30
Fim de pega	h	≤ 10	≤ 12	≤ 12	2

A Tabela 5 apresenta as características físicas dos cimentos obtidos experimentalmente.

Tabela 5 - Características físicas dos cimentos obtidos experimentalmente.

Ensaio físico	Un	CP II E	CP III	CP IV	CPE*		
					Mínimo	Médio	Máximo
Resíduo na peneira 75 μm	%	1,44	0,78	0,62	3	4,61	6,3
Área específica (Blaine)	m ² /	612	418	598	251,00	277,8	302,00
Massa específica	(g/c	2,94	3,00	2,88	3,13	3,15	3,18
Início de pega	h	1:40	2:57	2:31	1:55	2:07	2:45
Fim de pega	h	2:36	3:37	3:32	2:55	3:18	4:00

*Dados Fornecidos pela Cimesa, Laranjeiras, SE.

Analisando os valores apresentados nas Tabelas 4 e 5, pode-se perceber que os cimentos estudados atendem às especificações técnicas das normas vigentes.

Observa-se que os resultados do resíduo retido na peneira 75 μm apresentado pelo Cimento Portland Especial (CPE) é superior aos dos CP II E, CP III e CP IV. Tendo área específica inferior, o que mostra, provavelmente, a predominância de grãos maiores. Quanto maior o valor de Blaine, mais fino é o

cimento, levando-o a hidratar mais facilmente. Isso pode ser observado para o cimento CP II E, que apresentou maior área específica e, conseqüentemente, menor tempo de pega. A massa específica é bastante similar para os quatro tipos de cimento. E os tempos de início e fim de pega apresentados pelo cimento especial abrangem os resultados obtidos pelos demais cimentos, ou seja, os valores mínimos obtidos pelo cimento especial são similares aos resultados obtidos pelo cimento CP II E, por exemplo.

4.1.3 Análise granulométrica por difração a laser

A Tabela 6 apresenta os resultados das análises granulométricas das amostras dos cimentos CP II E, CP III e CP IV.

Tabela 6 – Análise granulométrica dos Cimentos Portland.

Amostras	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)
CP II E	9,25	0,78	5,72	24,15
CP III	16,80	1,19	12,50	39,46
CP IV	11,20	0,99	7,09	28,33

As Figuras 5 e 6 apresentam a distribuição granulométrica acumulada e o histograma de frequência das amostras dos cimentos CP II E, CP III e do CP IV.

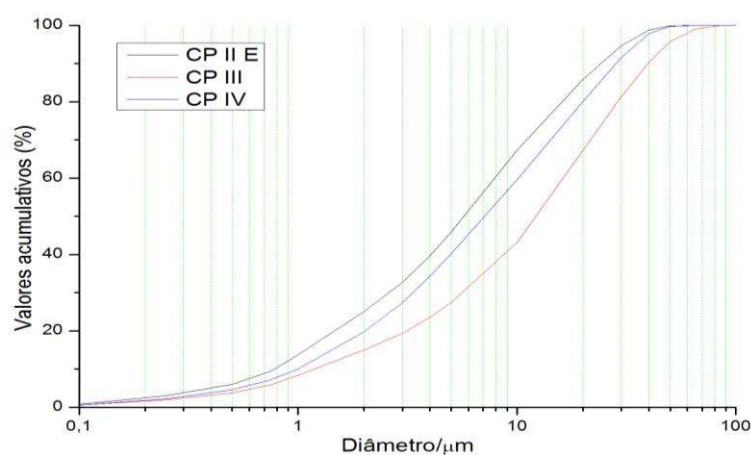


Figura 5 - Distribuição granulométrica acumulada dos Cimentos Portland.

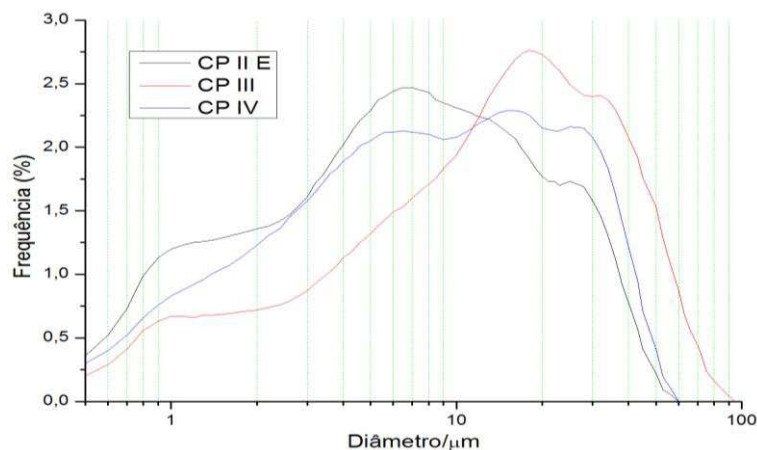


Figura 6 - Histograma de frequência da percentagem em volume passante dos cimentos.

Analisando as curvas de distribuição granulométrica (Figura 5) e o histograma de frequência da porcentagem em volume passante dos cimentos (Figura 6), verificou-se que o cimento CP II E apresentou comportamento modal, com $D_{10\%}$ de $0,78 \mu\text{m}$ e $D_{50\%}$ de $5,72 \mu\text{m}$ e $D_{90\%}$ de $24,15 \mu\text{m}$ e diâmetro médio de $9,25 \mu\text{m}$. Para o cimento CP III, verificou-se que a distribuição do tamanho de partículas apresentou comportamento modal, com $D_{10\%}$ de $1,19 \mu\text{m}$ e $D_{50\%}$ de $12,50 \mu\text{m}$ e $D_{90\%}$ de $39,46 \mu\text{m}$ e diâmetro médio de $16,8 \mu\text{m}$. O cimento CP IV, apresentou uma distribuição do tamanho de partículas com comportamento modal, com $D_{10\%}$ de $0,99 \mu\text{m}$ e $D_{50\%}$ de $7,09 \mu\text{m}$ e $D_{90\%}$ de $28,33 \mu\text{m}$ e diâmetro médio de $11,20 \mu\text{m}$.

Analisando conjuntamente os resultados, observou-se que o cimento CP II E apresenta o diâmetro médio inferior aos demais materiais e o CP III apresenta diâmetro médio um pouco superior à média dos demais. Esses resultados corroboram com os resultados do ensaio de determinação de tempo de pega. Pois, visto que, o tamanho dos grãos do cimento Portland influencia no tempo e no processo de hidratação do cimento, o cimento CP II E apresentou pega mais rápida e o CP III apresentou pega mais lenta.

4.1.4 Difração de Raios X

Na Figuras 7 (a, b, c, d) encontram-se os difratogramas das amostras dos Cimentos Portland CP II E, CP III, CP IV e CPE, respectivamente.

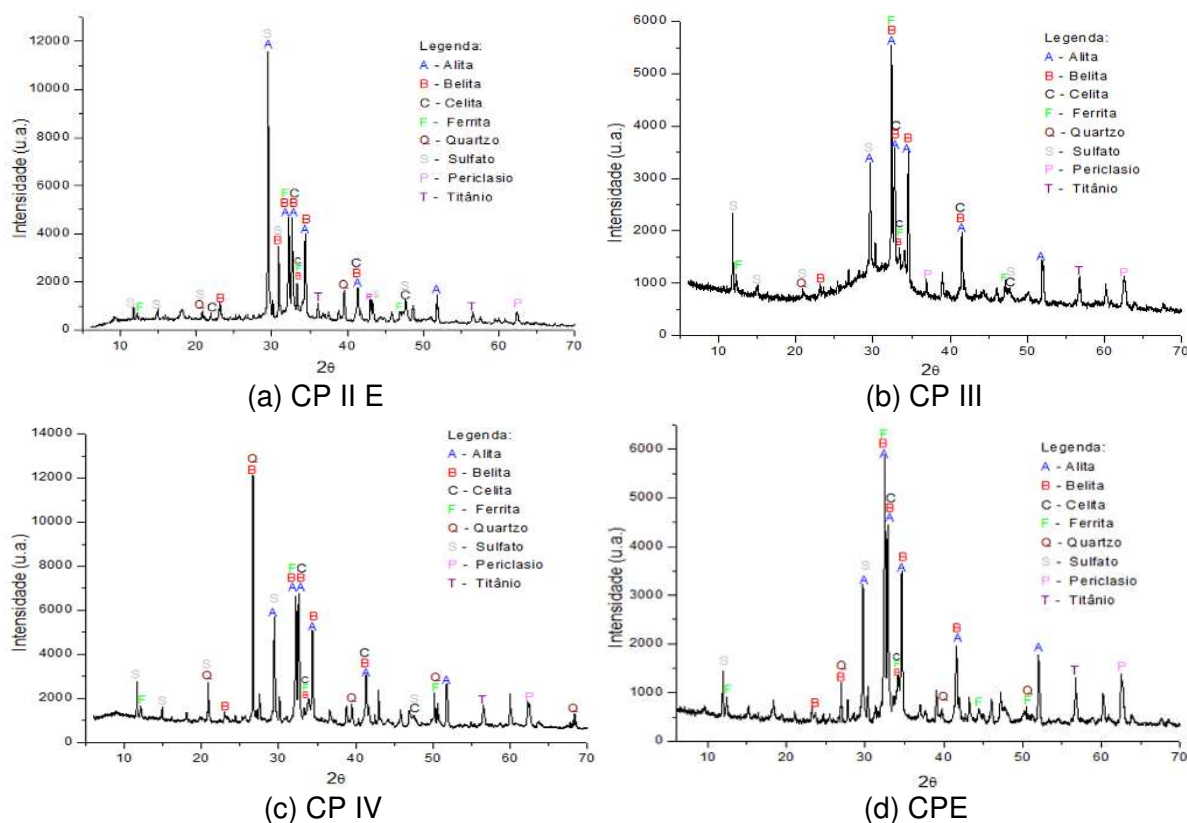


Figura 7 – Difratoograma de Raios X dos cimentos CP II E (a), CP III (b), CP IV (c), CPE (d).

Analisando a Figura 7 (a, b, c, d) verifica-se nos cimentos Portland as seguintes fases mineralógicas: C_3S (silicato tricálcico/alita); C_2S (silicato de dicálcio/belita); C_4AF (ferro aluminato tetracálcico/ferrita); C_3A (aluminato tricálcico/celita); dióxido de silício/quartzo (SiO_2); óxido de magnésio/periclásio (MgO), que tem como principal fonte a dolomita, que está presente como impureza na maioria dos calcários (Mehta e Monteiro, 2013); sulfato de cálcio, provavelmente oriundo da adição do gesso para retardar a tendência à pega rápida do clínquer Portland (Mehta e Monteiro, 2013). De acordo com Cincotto (2011), as fases C_3S (silicato tricálcico) e C_2S são os dois principais constituintes do cimento na forma de clínquer.

Na Figura 8 encontra-se o difratoograma da *silica flour* (SF).

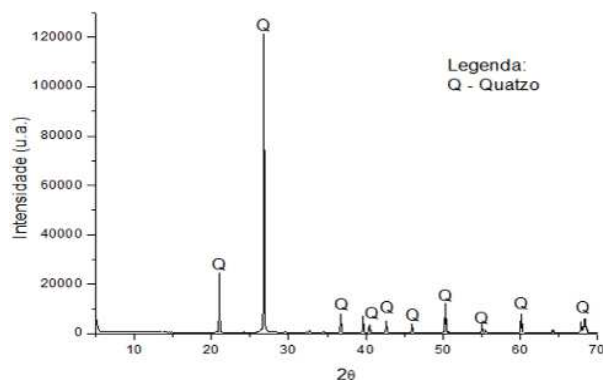


Figura 8 - Difratoograma de Raios X da *Silica Flour* (SF).

O difratograma da SF (Figura 8) indica um material composto basicamente por quartzo com picos bem definidos, o que corroboram com os dados obtidos por Anjos (2011).

4.1.5 Análise Termogravimétrica (TG) e calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise térmica foi realizada com o intuito de identificar a estabilidade dos cimentos e da SF diante de elevadas temperaturas presentes em poços petrolíferos. A Figura 9 e a Tabela 7 apresentam o perfil das curvas TG/DTG dos cimentos Portland e SF, os quais foram analisados com o auxílio do *software* TA 60.

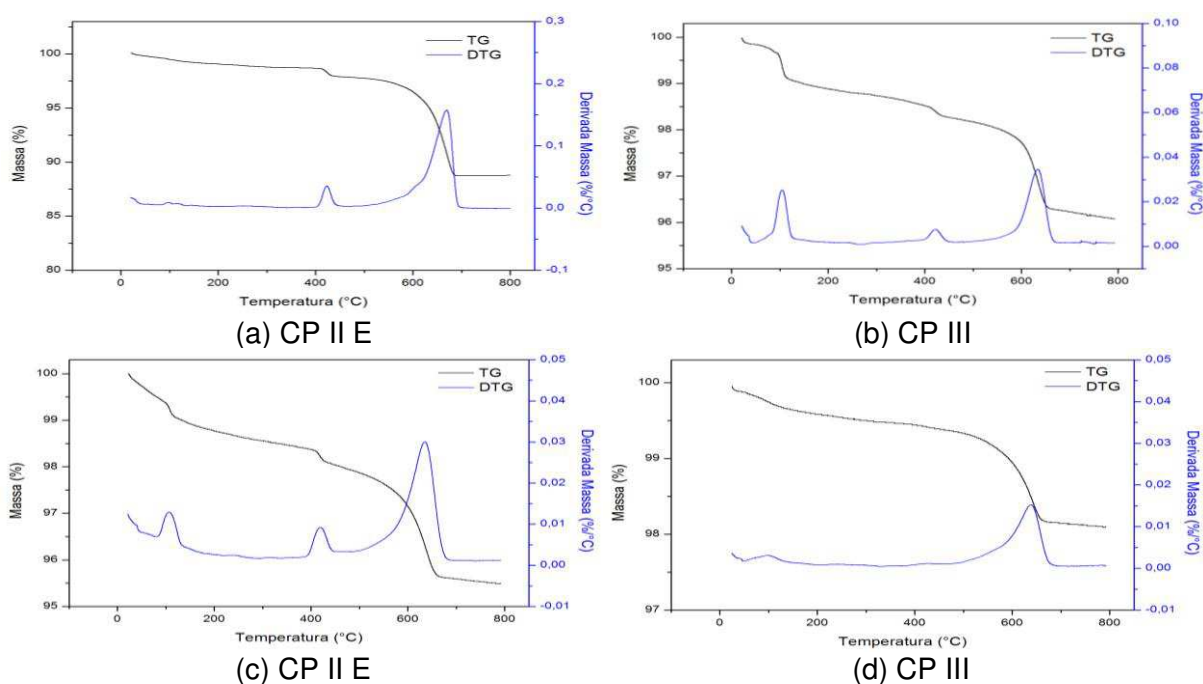


Figura 9 – Curvas TG/DTG dos Cimentos Portland e da SF.

Tabela 7 - Decomposição térmica dos cimentos Portland e da SF.

Amostras	Etapas	T _i	T _p	T _f	Massa		Total	
		(°C)			(%)	(mg)	(%)	(mg)
CP II E	1 ^a	20	98	163	0,8558	0,0355	10,82	0,45
	2 ^a	378	423	472	0,8663	0,0359		
	3 ^a	473	670	728	9,1000	0,3771		
CP III	1 ^a	21	105	209	1,053	0,0442	3,62	0,15
	2 ^a	375	421	459	0,541	0,0227		
	3 ^a	476	635	717	2,022	0,085		
CP IV	1 ^a	22	109	289	1,400	0,0629	4,30	0,19
	2 ^a	290	418	462	0,5783	0,0259		
	3 ^a	491	637	704	2,319	0,1042		
SF	1 ^a	28	95	128	0,2966	0,0298	1,63	0,16
	2 ^a	409	593	658	1,3370	0,1344		

Legenda: T_i (°C) – temperatura inicial; T_p (°C) – temperatura de pico; T_f (°C) – temperatura final; Σ – somatório.

Analisando as Figuras 9a, 9b, 9c e a Tabela 7, verifica-se a presença de três etapas de decomposição. As primeiras etapas com picos a 98 °C, 105 °C e 109 °C, com perdas de 0,85%, 1,5% e 1,4% respectivamente, provavelmente decorrente da perda de água livre e da decomposição do gesso presente na composição do cimento; as segundas etapas com picos a 423 °C, 421 °C e 418 °C apresentando perdas de 0,87%, 0,54% e 0,57% provenientes da decomposição do hidróxido de cálcio formado pela umidade durante a estocagem do material (Taylor, 2003; Nascimento, 2006); e a terceira etapa com picos a 670 °C, 635 °C e 637 °C decorrentes da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃ em CaO + CO₂ - descarbonatação) (Verçoza, 1984). Esses dados corroboram com os estudos realizados por Taylor (2003), que especifica que para o clínquer ou o cimento anidro, as perdas que ocorrem normalmente entre 100 °C e 200°C correspondem à decomposição do gesso; as que acontecem entre 400 °C e 500 °C corresponde ao hidróxido de cálcio; e entre 500 °C e 800°C a decomposição do CaCO₃.

O cimento que apresentou menor perda total de massa foi o CP III com 3,62%, seguido pelo CP IV com 4,30%. O cimento CP II E, mostrou-se termicamente menos estável, apresentando maior perda total de massa (10,82%).

Para a SF (Figura 9d) verifica-se a existência de dois estágios de decomposição com picos bem definidos. O primeiro estágio com pico a 99 °C correspondente à 0,30% da perda de massa referente a umidade adquirida durante

o manuseio. O segundo pico ocorre a 593 °C com perda de massa de 1,34%, provavelmente decorrente da transformação do quartzo beta para o quartzo alfa. Estudos realizados por Bó *et al* (2012) afirmam que durante a transição do quartzo, quando o gradiente térmico entre o centro e a superfície é alto, as partículas cristalinas de quartzo mais próximas a superfície do material sofrem a transformação alotrópica $\beta \xrightarrow{373^{\circ}\text{C}} \alpha$ antes que as partículas situadas no centro do material, o qual ainda apresenta temperaturas acima de 573 °C. Devido a esta transformação alotrópica superficial, ocorre conseqüentemente uma deformação vinculada à redução volumétrica abrupta do quartzo beta para o quartzo alfa (Jay, 1933).

A Figura 10 (a, b, c, d) e a Tabela 8 apresentam o perfil das curvas DSC dos cimentos Portland CP II E, CP III e CP IV e da SF, os quais foram analisadas com o auxílio do software TA 60.

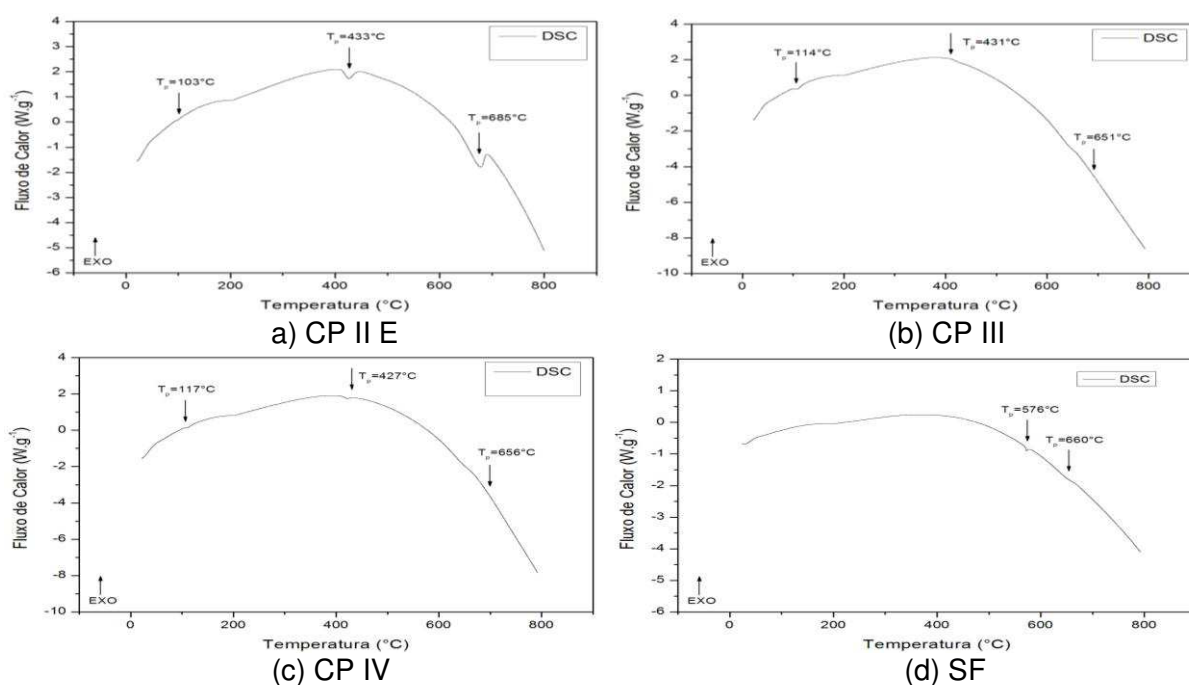


Figura 10 - Curvas DSC dos cimentos Portland e da SF.

Tabela 8 – DSC dos Cimentos Portland CP II E, CP III, CP IV e da SF.

Amostras	Eventos	ΔH (J.g⁻¹)	T_{pico}(°C)
CP II E	1°	5,60	103
	2°	12,21	433
	3°	54,90	685
CP III	1°	9,11	114
	2°	33,51	431
	3°	15,95	651
CP IV	1°	2,25	117
	2°	2,08	427
	3°	18,38	656
SF	1°	3,5	576
	2°	4,7	660

Legenda: ΔH (J.g⁻¹) – variação de entalpia; T_p (°C) – temperatura de pico.

Observando as curvas DSC dos cimentos e da sílica (Figuras 10 (a, b, c, d)), verifica-se a existência de picos endotérmicos, reação ou processo em que o sistema absorve energia do meio envolvente sob a forma de calor.

Os três cimentos analisados (CP II E, CP III e CP IV) apresentam perfis semelhantes, observam-se três picos endotérmicos. O primeiro pico a 103°C com $\Delta H = 5,6 \text{ J.g}^{-1}$, 114 °C com $\Delta H = 9,11 \text{ J.g}^{-1}$, 117°C com $\Delta H = 2,25 \text{ J.g}^{-1}$. Os segundos observados a 433 °C, 431 °C, 427 °C, respectivamente. As entalpias de reação nos eventos foram: 12,21 J.g⁻¹, 33,51 J.g⁻¹, 2,08 J.g⁻¹, isso indica que o cimento CP III precisa de maior absorção de calor para decompor o hidróxido de cálcio. O segundo pico apresentado pelos três cimentos (CP II E, CP III e CP IV) foram verificados a 685 °C ($\Delta H = 54,9 \text{ J.g}^{-1}$), 651 °C ($\Delta H = 15,95 \text{ J.g}^{-1}$), 656 °C ($\Delta H = 18,38 \text{ J.g}^{-1}$), respectivamente. O CP II E necessitou de maior absorção de calor para decompor as fases carbonáticas.

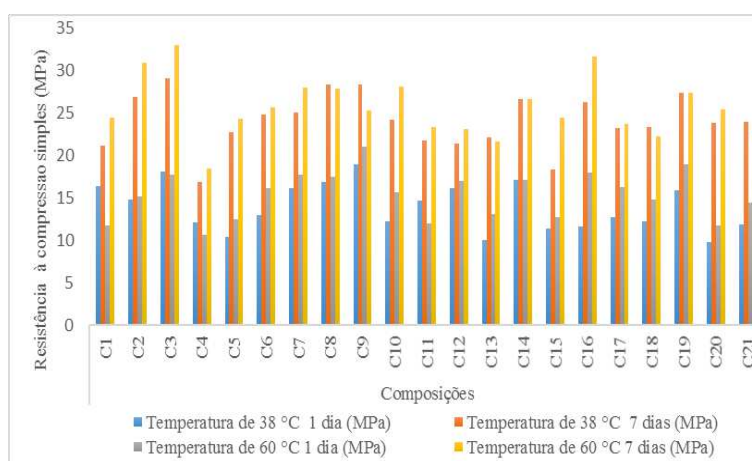
Observando o perfil calorimétrico da sílica, fica nítido a existência de um pico endotérmico a aproximadamente 576 °C que indica a mudança de fase (polimorfismo) do quartzo β para quartzo α .

Os resultados obtidos no ensaio de DSC corroboraram com os resultados obtidos nas análises termogravimétricas.

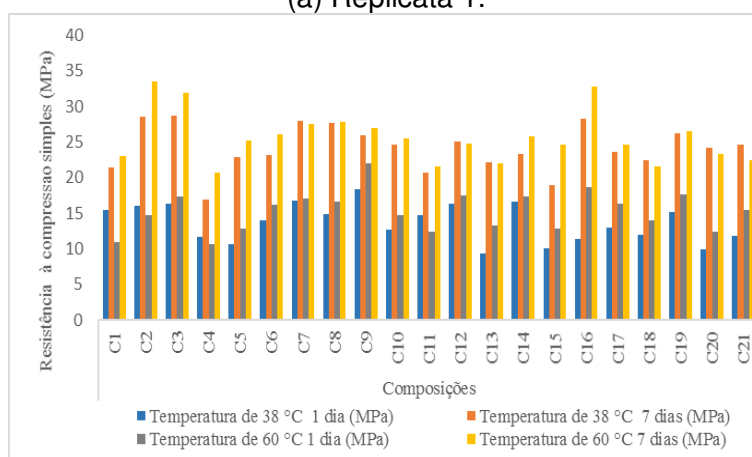
4.2 Estudo da composição ideal para cimentação de poços de petróleo

4.2.1 Delineamento de mistura

Para se chegar a uma mistura de cimento ideal, capaz de satisfazer algumas das principais características esperadas de um cimento a ser usado na cimentação de poços petrolíferos, tais como um cimento com baixo tempo de pega e uma boa resistência mecânica, foram formuladas algumas composições com misturas dos cimentos e SF. Na Figura 11 (a, b) e Tabela 9 estão contidos os valores médios da resistência à compressão simples das composições que foram testadas com base na NBR 9831 (ABNT, 2006). Os corpos de prova tiveram cura submersa em água a uma temperatura de 38 °C e 60 °C, nos períodos de 1 dia e 7 dias. Com esses dados foi realizado o tratamento estatístico para verificar a significância e a predição do planejamento.



(a) Replicata 1.



(b) Replicata 2.

Figura 11 - Resistência à compressão simples das composições.

Tabela 9 - Valores da resistência à compressão simples das composições.

		Composições				Temperatura de 38 °C		Temperatura de 60 °C	
		CP II	CP III	CP IV	SF	1 dia	7 dias	1 dia	7 dias
		MPa							
Replicata 1	C1	1,00	0,00	0,00	0,0	16,33	21,11	11,77	24,35
	C2	0,00	1,00	0,00	0,0	14,78	26,84	15,10	30,86
	C3	0,00	0,00	1,00	0,0	18,10	29,04	17,67	33,00
	C4	0,70	0,00	0,00	0,3	12,03	16,78	10,57	18,48
	C5	0,00	0,70	0,00	0,3	10,36	22,64	12,45	24,26
	C6	0,00	0,00	0,70	0,3	12,89	24,72	16,09	25,56
	C7	0,00	0,00	0,85	0,1	16,10	25,04	17,65	27,97
	C8	0,00	0,85	0,00	0,1	16,86	28,25	17,45	27,80
	C9	0,00	0,50	0,50	0,0	18,87	28,29	20,97	25,21
	C10	0,00	0,35	0,35	0,3	12,21	24,12	15,65	28,12
	C11	0,85	0,00	0,00	0,1	14,61	21,69	11,95	23,36
	C12	0,50	0,00	0,50	0,0	16,12	21,40	16,96	23,11
	C13	0,35	0,00	0,35	0,3	9,97	22,03	13,00	21,60
	C14	0,50	0,50	0,00	0,0	17,02	26,55	17,02	26,54
	C15	0,35	0,35	0,00	0,3	11,40	18,31	12,66	24,35
	C16	0,00	0,43	0,43	0,1	11,63	26,28	17,93	31,56
	C17	0,43	0,00	0,43	0,1	12,68	23,16	16,28	23,65
	C18	0,43	0,43	0,00	0,1	12,21	23,29	14,77	22,22
	C19	0,33	0,33	0,33	0,0	15,85	27,35	18,86	27,38
	C20	0,23	0,23	0,23	0,3	9,79	23,76	11,74	25,37
	C21	0,28	0,28	0,28	0,1	11,83	23,88	14,43	22,36
Replicata 2	C1	1,00	0,00	0,00	0,0	15,41	21,36	10,91	23,03
	C2	0,00	1,00	0,00	0,0	15,97	28,60	14,67	33,49
	C3	0,00	0,00	1,00	0,0	16,34	28,68	17,39	31,91
	C4	0,70	0,00	0,00	0,3	11,71	16,96	10,65	20,69
	C5	0,00	0,70	0,00	0,3	10,61	22,93	12,89	25,24
	C6	0,00	0,00	0,70	0,3	13,96	23,14	16,20	26,15
	C7	0,00	0,00	0,85	0,1	16,83	27,91	16,99	27,47
	C8	0,00	0,85	0,00	0,1	14,92	27,65	16,64	27,84
	C9	0,00	0,50	0,50	0,0	18,40	25,97	21,95	26,94
	C10	0,00	0,35	0,35	0,3	12,67	24,57	14,71	25,56
	C11	0,85	0,00	0,00	0,1	14,71	20,65	12,45	21,54
	C12	0,50	0,00	0,50	0,0	16,29	25,00	17,50	24,74
	C13	0,35	0,00	0,35	0,3	9,33	22,14	13,31	21,96
	C14	0,50	0,50	0,00	0,0	16,62	23,29	17,32	25,75
	C15	0,35	0,35	0,00	0,3	10,02	18,99	12,88	24,62
	C16	0,00	0,43	0,43	0,1	11,40	28,25	18,67	32,71
	C17	0,43	0,00	0,43	0,1	12,94	23,54	16,34	24,56
	C18	0,43	0,43	0,00	0,1	12,01	22,48	14,06	21,50
	C19	0,33	0,33	0,33	0,0	15,13	26,24	17,62	26,53
	C20	0,23	0,23	0,23	0,3	9,97	24,26	12,41	23,39
	C21	0,28	0,28	0,28	0,1	11,82	24,58	15,39	22,43

A partir dos resultados de resistência à compressão simples das composições apresentadas na Figura 11 (a, b) e na Tabela 9, foram determinadas as principais propriedades de regressão obtidas através da análise de variância.

A Tabela 10 apresenta a os resultados da análise de variância para significância dos modelos de regressão para as misturas curadas a 38 °C durante 1 dia.

Tabela 10 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 38 °C por 1 dia.

Modelo Linear									
Fonte de variação	SQ	Nº g.l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	208,05	3	69,35						
Resíduo	86,46	38	2,28	30,48	2,92	10,43	0,000	70,64%	
Total	294,51	41	71,63						
Modelo Quadrático									
Fonte de variação	SQ	Nº g.l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	229,96	9	25,55						
Resíduo	64,55	32	2,02	12,67	2,21	5,73	0,13	78,08%	
Total	294,51	41	27,57						
Modelo cúbico especial									
Fonte de variação	SQ	Nº g.l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	253,08	13	19,47						
Resíduo	41,43	28	1,48	13,16	2,12	6,21	0,01	85,93%	
Total	294,51	41	20,95						

Legenda: SQ - soma quadrática; Nºg.l. – número de grau de liberdade; MQ – média quadrática.

Analisando os resultados da Tabela 10, observou-se que apenas o modelo quadrático não apresentou significância estatística em função do valor p, sendo este valor superior a 0,05, mais especificamente 0,13, sendo, portanto, o primeiro modelo a ser descartado. Os demais modelos de regressão são considerados estatisticamente significativos por apresentarem valores de p inferiores a 0,05. O maior R² foi apresentado pelo modelo cúbico especial (85,93%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão.

Através do teste F pôde-se determinar a significância e a realização de previsões (Bezerra, 2014). Segundo Box e Wetz (1973), para que um modelo seja significativo e com fins preditivos, o valor do F calculado deve ser, no mínimo, de quatro a cinco vezes maior do que o F tabelado em distribuição Fisher-Snedecor. Para os resultados da Tabela 10, o modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab} foi o modelo linear, para um nível de confiança de 5%.

Porém, o modelo cúbico especial também obedeceu ao critério, pois apresentou o Teste F (F calculado (F_{cal})) seis vezes (6,21) maior que o F_{tab} (2,12). A fim de avaliar a adequação do modelo de regressão também se faz necessária uma análise dos resíduos.

Na Tabela 11 estão expostos os valores observados e os valores previstos para as composições e os modelos de regressão analisados. A diferença entre os valores observados e os valores previstos resulta no valor do resíduo.

Tabela 11 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 38 °C por 1 dia.

	Composição das misturas				\bar{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}
	(Matriz das Misturas)				(observado)	(linear)	(quadrático)	(cúbico especial)
	CP II E	CP III	CP IV	SF				
C1	1,00	0,00	0,00	0,00	15,87	15,65	16,95	16,07
C2	0,00	1,00	0,00	0,00	15,38	16,10	16,90	16,11
C3	0,00	0,00	1,00	0,00	17,22	17,55	18,43	17,45
C4	0,70	0,00	0,00	0,30	11,87	10,58	11,21	12,15
C5	0,00	0,70	0,00	0,30	10,49	10,89	10,96	11,80
C6	0,00	0,00	0,70	0,30	13,43	11,90	12,79	13,90
C7	0,00	0,00	0,85	0,15	16,47	14,73	15,39	15,82
C8	0,00	0,85	0,00	0,15	15,89	13,49	13,63	13,98
C9	0,00	0,50	0,50	0,00	18,64	16,82	16,86	17,71
C10	0,00	0,35	0,35	0,30	12,44	11,40	11,49	10,96
C11	0,85	0,00	0,00	0,15	14,66	13,12	13,79	14,18
C12	0,50	0,00	0,50	0,00	16,21	16,60	15,18	16,20
C13	0,35	0,00	0,35	0,30	9,65	11,24	10,77	10,04
C14	0,50	0,50	0,00	0,00	16,82	15,88	15,82	16,43
C15	0,35	0,35	0,00	0,30	10,71	10,73	10,55	10,31
C16	0,00	0,43	0,43	0,15	11,52	14,11	13,93	13,84
C17	0,43	0,00	0,43	0,15	12,81	13,92	12,78	12,60
C18	0,43	0,43	0,00	0,15	12,11	13,31	12,91	12,97
C19	0,33	0,33	0,33	0,00	15,49	16,43	15,47	15,65
C20	0,23	0,23	0,23	0,30	9,88	11,12	10,69	9,30
C21	0,28	0,28	0,28	0,15	11,83	13,78	12,85	11,89
Soma dos resíduos experimentais dos modelos					Σe	26,45	21,90	15,62

Analisando os valores da soma dos resíduos experimentais (Tabela 11), observa-se que o modelo cúbico especial apresenta o menor valor (15,62). Esse

dados corroboram com as análises anteriores que constatam que o modelo cúbico especial é estatisticamente significativo e preditivo para esta condição de ensaio.

A Equação 7 apresenta o modelo matemático obtido, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia com as proporções dos componentes (cimentos: CP II E; CP III; CP IV e SF).

$$RC_{38^{\circ}C1D} = 16,07 (CP II E) + 16,10 (CP III) + 17,44 (CP IV) - 73,63 ((CP II E) (CP IV) (SF)) - 63,85 ((CP III) (CP IV) (SF)) \quad (7)$$

A visualização do comportamento da resistência mecânica à compressão simples em corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia pode ser melhor observado nas Figuras 12, 13 e 14 que apresentam as superfícies de resposta obtidas para o modelo cúbico especial.

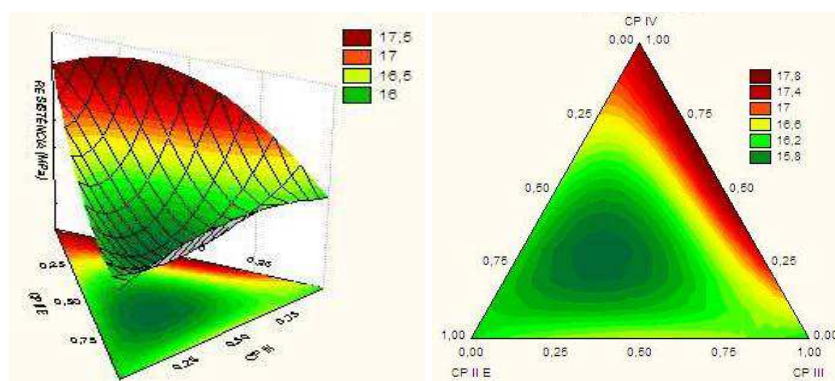


Figura 12 - Superfície de resposta para resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia com 0% de sílica.

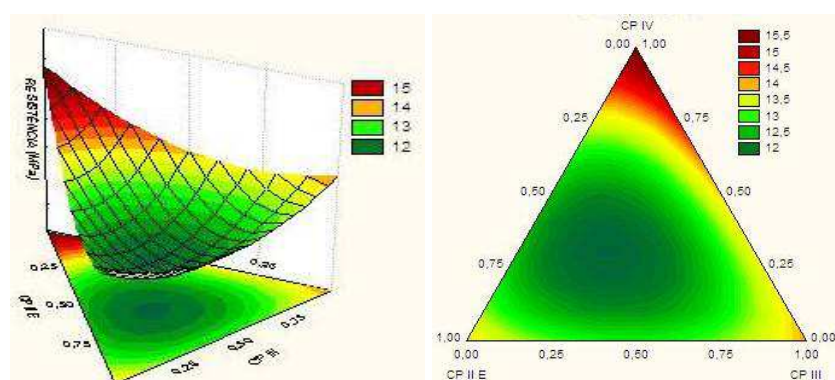


Figura 13 - Superfície de resposta para resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia com 15% de sílica.

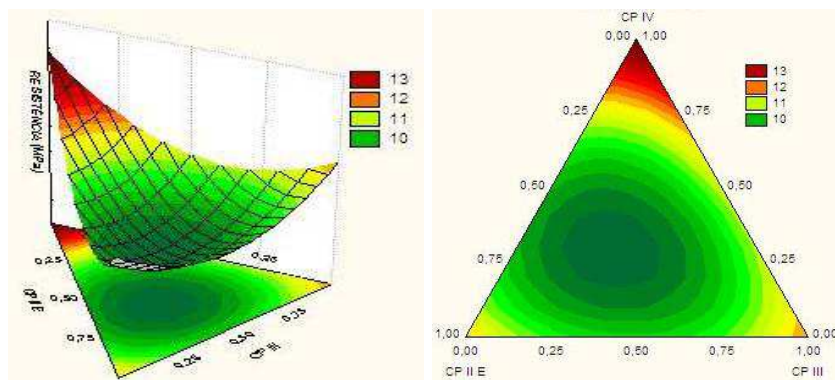


Figura 14 - Superfície de resposta para resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 1 dia com 30% de sílica.

A superfície de resposta gerada a partir dos resultados obtidos para resistência à compressão simples de misturas curadas a 38°C durante 1 dia com 0% de sílica (Figura 12) apresenta regiões de máxima resistência composta pela mistura binária dos cimentos CP III e CP IV e pela composição composta por uma maior quantidade do CP IV.

Nas projeções geradas pelas composições curadas a 38°C durante 1 dia com adição de 15% e 30% de sílica (Figuras 13 e 14), as resistências máximas são apresentadas pelas composições com maior concentração de CP IV. Porém, as composições com 30% de sílica apresentaram menor resistência mecânica.

A Tabela 12 apresenta as composições utilizadas para confirmar a predição do modelo. Foram determinadas duas composições (denominadas de A e B), escolhidas aleatoriamente, e em seguida foram testadas sob as mesmas condições de ensaio das composições determinadas pelo planejamento experimental com intuito de validar o cálculo do modelo.

Tabela 12 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38°C por 1 dia.

Composição	Proporções (%)				Valores previstos (MPa)	Valores observados (MPa)
	CP II E	CP III	CP IV	SF		
A	40	40	20	0	15,65	15,23
B	40	40	5	15	12,56	11,66

Com base na Tabela 12 verifica-se que os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores previstos pelo modelo. Isso indica que o modelo é estatisticamente representativo.

A Tabela 13 apresenta a análise de variância para significância dos modelos de regressão para as misturas curadas a 38 °C durante 7 dias.

Tabela 13 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 38 °C por 7 dias.

Modelo Linear								
Fonte de variação	SQ	N° g. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²
Regressão	327,36	3	109,12					
Resíduo	80,33	38	2,11	51,62	2,92	17,68	0,00	80%
Total	407,69	41	111,24					
Modelo Quadrático								
Fonte de variação	SQ	N° g. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²
Regressão	343,57	9	38,17					
Resíduo	64,12	32	2,00	19,05	2,21	8,62	0,27	84%
Total	407,69	41	40,18					
Modelo cúbico especial								
Fonte de variação	SQ	N° g. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²
Regressão	364,60	13	28,05					
Resíduo	43,10	28	1,54	18,22	2,12	8,59	0,02	89%
Total	407,69	41	29,59					

Legenda: SQ - soma quadrática; N°g.l. – número de grau de liberdade; MQ – média quadrática.

Analisando os resultados da Tabela 13, observa-se que o modelo quadrático não apresenta significância estatística em função do valor p, pois o p do modelo quadrático é >0,05, mais especificamente 0,27, sendo este o primeiro modelo a ser descartado. Os demais modelos de regressão são considerados estatisticamente significativos por apresentarem valores de p inferiores a 0,05. O maior R² foi apresentado pelo modelo cúbico especial (89%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão.

Para os resultados apresentados na Tabela 13, o modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab} foi o modelo linear, para um nível de confiança de 5%. Porém, o modelo especial cúbico também obedeceu ao critério, pois apresentou o F_{cal} (18,22), aproximadamente oito vezes (8,59) maior que o F_{tab} (2,12).

A fim de avaliar a adequação do modelo de regressão foi realizado a análise dos resíduos. Na Tabela 14 estão expostos os valores observados e os valores previstos para as composições e os modelos de regressão analisados.

Tabela 14 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 38 °C por 7 dias.

	Composição das misturas (Matriz das Misturas)				\bar{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}
	CP II E	CP III	CP IV	SF	(observado)	(linear)	(quadrático)	(cúbico especial)
C1	1,00	0,00	0,00	0,00	21,24	20,87	21,35	21,59
C2	0,00	1,00	0,00	0,00	27,72	28,39	28,14	28,22
C3	0,00	0,00	1,00	0,00	28,86	28,83	27,68	28,59
C4	0,70	0,00	0,00	0,30	16,87	18,53	17,50	17,43
C5	0,00	0,70	0,00	0,30	22,79	23,80	23,33	23,48
C6	0,00	0,00	0,70	0,30	23,93	24,11	24,65	23,63
C7	0,00	0,00	0,85	0,15	26,48	26,47	27,33	27,03
C8	0,00	0,85	0,00	0,15	27,95	26,09	26,72	26,78
C9	0,00	0,50	0,50	0,00	27,13	28,61	28,13	27,09
C10	0,00	0,35	0,35	0,30	24,35	23,95	24,10	24,59
C11	0,85	0,00	0,00	0,15	21,17	19,70	20,30	20,29
C12	0,50	0,00	0,50	0,00	23,20	24,85	24,33	22,94
C13	0,35	0,00	0,35	0,30	22,09	21,32	20,98	21,88
C14	0,50	0,50	0,00	0,00	24,92	24,63	24,57	24,98
C15	0,35	0,35	0,00	0,30	18,65	21,17	20,33	19,08
C16	0,00	0,43	0,43	0,15	27,27	26,28	27,19	27,19
C17	0,43	0,00	0,43	0,15	23,35	23,09	23,68	23,88
C18	0,43	0,43	0,00	0,15	22,89	22,90	23,38	22,55
C19	0,33	0,33	0,33	0,00	26,80	26,03	25,66	26,44
C20	0,23	0,23	0,23	0,30	24,01	22,15	21,79	22,58
C21	0,28	0,28	0,28	0,15	24,23	24,09	24,74	25,60
Soma dos resíduos experimentais					Σe	22,45	20,96	17,77
dos modelos								

Analisando os valores da soma dos resíduos experimentais (Tabela 14), observa-se que o modelo cúbico especial apresenta o menor valor (17,77). Esse dado corrobora com as análises anteriores que constataam que o modelo cúbico especial é estatisticamente significativo e preditivo para esta condição de ensaio.

A Equação 8 apresenta o modelo matemático obtido, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias com as proporções dos componentes.

$$RC_{38^{\circ}C7D} = 21,59 (CP II E) + 28,22 (CP III) + 28,59 (CP IV) - 8,59 ((CP II E) (CP IV)) + 41,40 ((CP III) (SF)) + 40,87 ((CP IV) (SF)) + 65,31 ((CP II E) (CP IV) (SF)) \quad (8)$$

A visualização do comportamento da resistência à compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias pode ser melhor observado nas Figuras 15, 16 e 17 que apresentam as superfícies de resposta obtidas para o modelo cúbico especial.

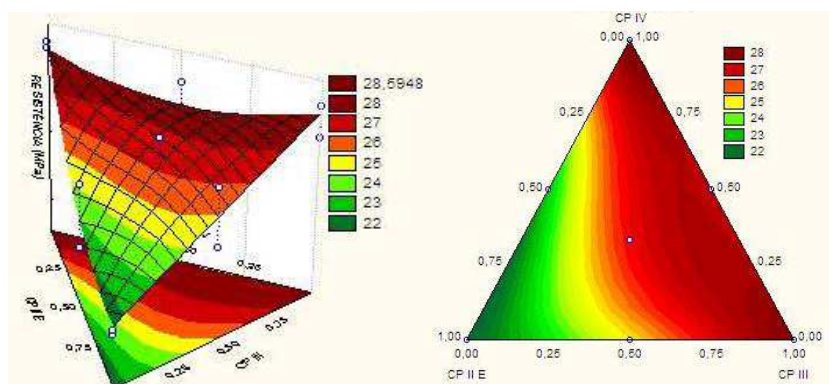


Figura 15 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias com 0% de sílica.

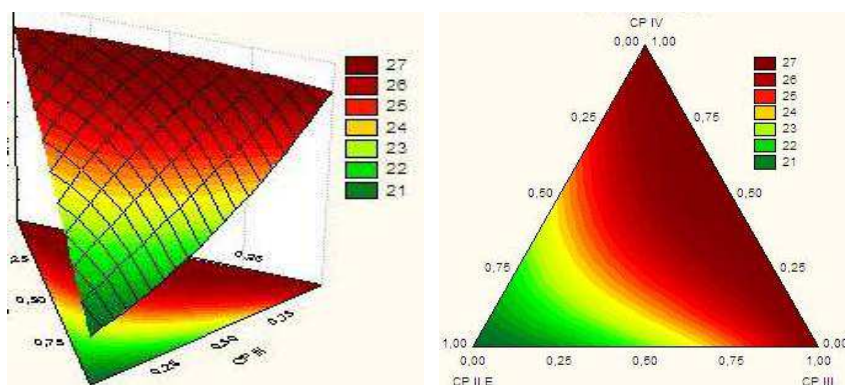


Figura 16 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias com 15% de sílica.

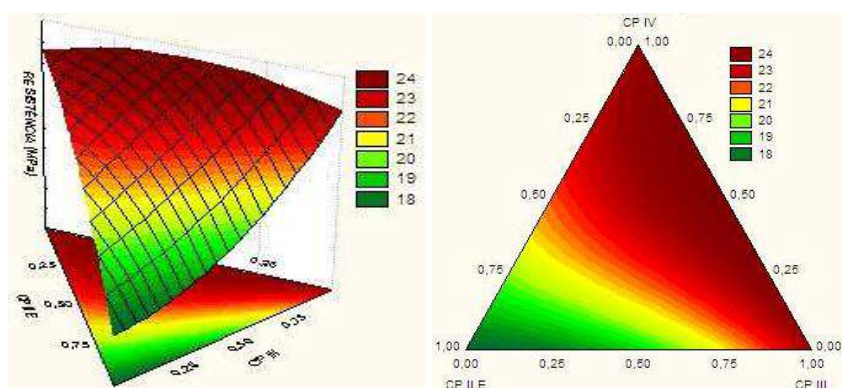


Figura 17 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 38 °C durante 7 dias com 30% de sílica.

Observando a superfície de resposta gerada pela resistência a compressão de misturas curadas a 38°C durante 7 dias com 0% de sílica (Figura 15), pode-se verificar que há dois pontos de máxima resistência localizados nas extremidades da superfície. Esses pontos são compostos de misturas com maior concentração de CP III e maior concentração de CP IV.

Nas projeções geradas pelas composições curadas a 38°C durante 7 dias com adição de 15% e 30% de sílica (Figuras 16 e 17), observa-se uma certa semelhança das projeções, porém, com menor resistência para as composições com adição de 30% de sílica. As áreas de ponto de máxima resistência são compostas por misturas desenvolvidas com CP III + CP IV + SF e por misturas com maior teor de CP III e maior teor de CP IV.

A Tabela 15 apresenta as composições utilizadas para confirmar a predição do modelo. Foram determinadas duas composições (denominadas de C e D), escolhidas aleatoriamente, e em seguida foram testadas sob as mesmas condições de ensaio das composições determinadas pelo planejamento experimental, a fim de verificar se os valores previstos pelo modelo são coerentes com os valores obtidos experimentalmente, ou seja, com intuito de validar o cálculo do modelo.

Tabela 15 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão dos corpos de prova curados a 38°C por 7 dias.

Composição	Proporções (%)				Valores previstos (MPa)	Valores observados (MPa)
	CP II E	CP III	CP IV	SF		
C	40	40	20	0	26,15	26,31
D	40	40	5	15	23,31	23,70

Com base na Tabela 15 verifica-se que os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores previstos pelo modelo. Isso indica que o modelo é estatisticamente representativo.

Na Tabela 16 está contida a análise de variância para significância dos modelos de regressão para as misturas curadas a 60 °C durante 1 dia.

Tabela 16 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 60 °C por 1 dia.

Modelo Linear									
Fonte de variação	SQ	Nºg. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	227,47	3	75,82						
Resíduo	83,71	38	2,20	34,42	2,92	11,79	0,00	73%	
Total	311,18	41	78,02						
Modelo Quadrático									
Fonte de variação	SQ	Nºg. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	267,89	9	29,77						
Resíduo	43,29	32	1,35	22,00	2,21	9,95	0,00	86%	
Total	311,18	41	31,12						
Modelo cúbico especial									
Fonte de variação	SQ	Nºg. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	294,94	13	22,69						
Resíduo	16,23	28	0,58	39,13	2,12	18,46	0,00	95%	
Total	311,18	41	23,27						

Analisando os resultados da Tabela 17, observa-se que todos os modelos apresentam significância estatística em função do valor p, pois o $p < 0,05$. O maior R^2 foi apresentado pelo modelo cúbico especial (95%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão.

O modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab} também foi o modelo especial cúbico, para um nível de confiança de 5%. Pois apresentou o F_{cal} 18,46 vezes maior que o F_{tab} .

A fim de avaliar a adequação do modelo de regressão foi realizado a análise dos resíduos. Na Tabela 17 estão expostos os valores observados e os valores previstos para as composições e os modelos de regressão analisados.

Tabela 17 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 60 °C por 1 dia.

Composição das misturas (Matriz das Misturas)					\bar{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}
	CP II E	CP III	CP IV	SF	(observado)	(linear)	(quadrático)	(cúbico especial)
C1	1,00	0,00	0,00	0,00	11,34	13,25	12,12	11,32
C2	0,00	1,00	0,00	0,00	14,89	17,87	16,39	15,42
C3	0,00	0,00	1,00	0,00	17,53	20,14	18,21	17,29
C4	0,70	0,00	0,00	0,30	10,61	10,79	10,06	10,78
C5	0,00	0,70	0,00	0,30	12,67	14,03	12,72	13,69
C6	0,00	0,00	0,70	0,30	16,15	15,62	15,05	15,95
C7	0,00	0,00	0,85	0,15	17,32	17,88	17,48	17,80
C8	0,00	0,85	0,00	0,15	17,05	15,95	15,29	15,63
C9	0,00	0,50	0,50	0,00	21,46	19,01	20,21	21,51
C10	0,00	0,35	0,35	0,30	15,18	14,82	15,31	14,70
C11	0,85	0,00	0,00	0,15	12,20	12,02	11,86	12,13
C12	0,50	0,00	0,50	0,00	17,23	16,70	16,58	17,49
C13	0,35	0,00	0,35	0,30	13,16	13,21	13,25	13,10
C14	0,50	0,50	0,00	0,00	17,17	15,56	16,04	17,07
C15	0,35	0,35	0,00	0,30	12,77	12,41	12,27	11,98
C16	0,00	0,43	0,43	0,15	18,30	16,91	18,49	18,49
C17	0,43	0,00	0,43	0,15	16,31	14,95	15,69	15,92
C18	0,43	0,43	0,00	0,15	14,42	13,99	14,86	15,02
C19	0,33	0,33	0,33	0,00	18,24	17,09	18,29	17,76
C20	0,23	0,23	0,23	0,30	12,08	13,48	13,94	12,41
C21	0,28	0,28	0,28	0,15	14,91	15,28	16,84	15,51
Soma dos resíduos experimentais dos modelos					Σe	23,28	17,26	10,00

Analisando os valores da soma dos resíduos experimentais, observa-se que o modelo cúbico especial apresenta o menor valor (10,00). Esse dado corrobora com as análises anteriores que constataam que o modelo cúbico especial é estatisticamente significativo e preditivo para esta condição de ensaio.

A Equação 9 apresenta o modelo matemático obtidos, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dia com as proporções dos componentes.

$$\begin{aligned}
 RC_{60^{\circ}C1D} = & 11,32 \text{ (CP II E)} + 15,42 \text{ (CP III)} + 17,29 \text{ (CP IV)} - 23,89 \text{ (SF)} + 14,79 \text{ ((CP II E) (CP III))} \\
 & + 12,74 \text{ ((CP II E) (CP IV))} + 47,72 \text{ ((CP II E) (SF))} + 20,63 \text{ ((CP III) (CP IV))} \\
 & + 47,93 \text{ ((CP III) (SF))} + 52,45 \text{ ((CP IV) (SF))} - 61,31 \text{ ((CP II E) (CP III) (CP IV))} \\
 & - 56,38 \text{ ((CP II E) (CP III) (SF))} - 49,71 \text{ ((CP II E) (CP IV) (SF))} - 72,15 \text{ ((CP III) (CP IV) (SF))}
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

A visualização do comportamento da resistência mecânica a compressão simples em corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dias pode ser melhor observado nas Figuras 18, 19 e 20 que apresentam as superfícies de resposta obtidas para o modelo cúbico especial.

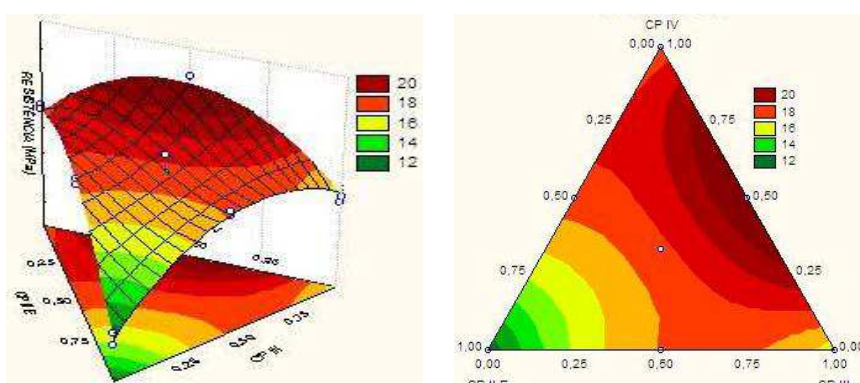


Figura 18 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dia com 0% de sílica.

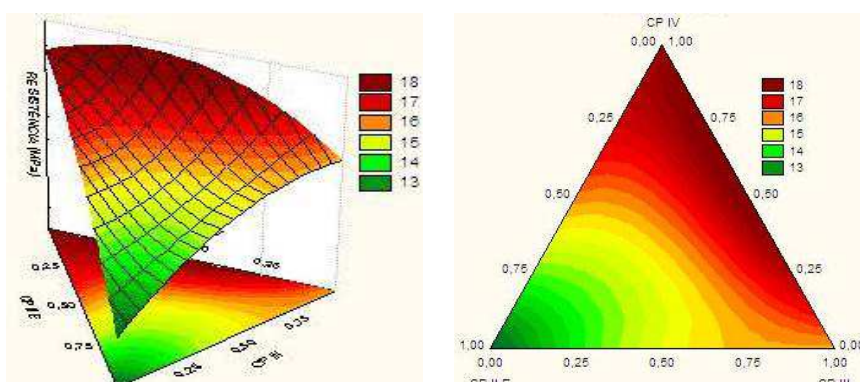


Figura 19 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dia com 15% de sílica.

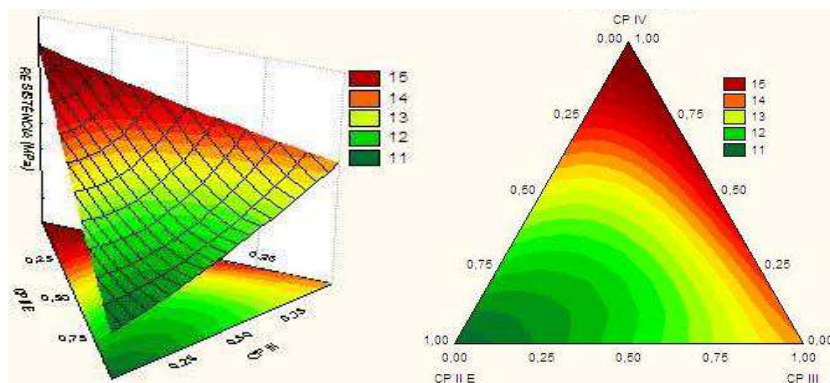


Figura 20 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 1 dia com 30% de sílica.

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que para as misturas curadas sob temperatura de 60 °C durante 1 dia com 0% de sílica (misturas binárias compostas por CP III + CP IV) apresentam maior resistência mecânica.

Nas projeções geradas pelas composições com adição de 15% de sílica, curadas a 60 °C durante 1 dia (Figura 19), observa-se que as áreas com maior resistência mecânica são aquelas compostas por grande quantidade de CP IV e as formuladas com os componentes CP III + CP IV + SF.

As misturas com 30% de sílica (Figura 20), são as de menor resistência. Seu ponto máximo está localizado na extremidade com maior teor de CP IV.

A Tabela 18 apresenta as composições utilizadas para confirmar a predição do modelo. Foram determinadas duas composições (denominadas de E e F), escolhidas aleatoriamente, e em seguida foram testadas sob as mesmas condições de ensaio das composições determinadas pelo planejamento experimental, a fim de verificar se os valores previstos pelo modelo são coerentes com os valores obtidos experimentalmente, ou seja, com intuito de validar o cálculo do modelo.

Tabela 18 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C por 1 dia.

Composição	Proporções (%)				Valores previstos (MPa)	Valores observados (MPa)
	CP II E	CP III	CP IV	SF		
E	40	40	20	0	17,23	17,86
F	40	40	5	15	14,94	14,79

De acordo com os resultados apresentados Tabela 18, verifica-se que os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores previstos pelo modelo. Isso indica que o modelo é estatisticamente representativo.

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos para a análise de variância para significância dos modelos de regressão para as misturas curadas a 60 °C durante 7 dias.

Tabela 19 - Análise de variância para significância dos modelos de regressão para os corpos de prova curados a 60 °C por 7 dias.

Modelo Linear									
Fonte de variação	SQ	N° g. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	332,51	3	110,84						
Resíduo	174,34	38	4,59	24,16	2,92	8,27	0,00	66%	
Total	506,85	41	115,43						
Modelo Quadrático									
Fonte de variação	SQ	N° g. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	368,20	9	40,91						
Resíduo	138,65	32	4,33	9,44	2,21	4,25	0,26	73%	
Total	506,85	41	45,24						
Modelo cúbico especial									
Fonte de variação	SQ	N° g. l.	MQ	Teste F	F_{tab}	F_{cal}/F_{tab}	Valor p	R²	
Regressão	410,31	13	31,56						
Resíduo	96,55	28	3,45	9,15	2,12	4,32	0,03	81%	
Total	506,86	41	35,01						

Analisando os resultados da Tabela 19, observa-se que o modelo quadrático não apresenta significância estatística em função de p. A maior percentagem de R² foi apresentada pelo modelo cúbico especial (81%), tendo, assim, a maior variação total em torno da média explicada pela regressão.

O modelo de regressão que apresentou o maior valor da relação F_{cal}/F_{tab} foi apresentado pelo o modelo linear, para um nível de confiança de 5%. Porém, o modelo especial cúbico também apresenta valor significativo e com fins preditivos em função do teste F. Pois, o F_{cal} é 4,32 vezes maior que o F_{tab}.

A fim de avaliar a adequação do modelo de regressão foi realizado a análise dos resíduos. Na Tabela 20 estão expostos os valores observados e os valores previstos para as composições e os modelos de regressão analisados.

Tabela 20 - Comparação entre os valores médios observado (\bar{Y}) e previstos (\hat{Y}) para os corpos de prova curados a 60 °C por 7 dias.

	Composição das misturas (Matriz das Misturas)				\bar{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}	\hat{Y}
	CP II E	CP III	CP IV	SF	(observado)	(linear)	(quadrático)	(cúbico especial)
C1	1,00	0,00	0,00	0,00	23,69	21,79	23,77	23,85
C2	0,00	1,00	0,00	0,00	32,18	30,08	30,89	32,05
C3	0,00	0,00	1,00	0,00	32,45	30,03	31,08	32,20
C4	0,70	0,00	0,00	0,30	19,58	20,05	20,36	20,43
C5	0,00	0,70	0,00	0,30	24,75	25,85	26,39	24,94
C6	0,00	0,00	0,70	0,30	25,85	25,81	26,92	25,52
C7	0,00	0,00	0,85	0,15	27,72	27,92	28,89	28,34
C8	0,00	0,85	0,00	0,15	27,82	27,96	28,48	27,92
C9	0,00	0,50	0,50	0,00	26,08	30,05	29,68	27,59
C10	0,00	0,35	0,35	0,30	26,84	25,83	26,02	28,38
C11	0,85	0,00	0,00	0,15	22,45	20,92	21,80	21,70
C12	0,50	0,00	0,50	0,00	23,93	25,91	24,44	24,67
C13	0,35	0,00	0,35	0,30	21,78	22,93	22,18	21,76
C14	0,50	0,50	0,00	0,00	26,15	25,93	25,65	25,79
C15	0,35	0,35	0,00	0,30	24,49	22,95	22,55	22,23
C16	0,00	0,43	0,43	0,15	32,14	27,94	27,75	28,82
C17	0,43	0,00	0,43	0,15	24,11	24,42	23,18	22,91
C18	0,43	0,43	0,00	0,15	21,86	24,44	23,92	23,70
C19	0,33	0,33	0,33	0,00	26,96	27,30	25,93	25,28
C20	0,23	0,23	0,23	0,30	24,38	23,90	23,26	24,42
C21	0,28	0,28	0,28	0,15	22,39	25,60	24,47	25,10
Soma dos resíduos experimentais dos modelos					Σe	33,02	30,05	24,50

Analisando os valores para a soma dos resíduos experimentais na Tabela 20, observa-se que o modelo cúbico especial apresenta o menor valor as somas dos resíduos experimentais (24,50). Esse dado corrobora com as análises anteriores que constata que o modelo cúbico especial é estatisticamente significativo e preditivo para esta condição de ensaio.

A Equação 10 apresenta o modelo matemático obtido, em termos dos componentes originais, correlacionando os valores de resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias com as proporções dos componentes.

$$\begin{aligned}
 RC_{60^{\circ}C7D} = & 23,85 (\text{CP II E}) + 32,05 (\text{CP III}) + 32,20 (\text{CP IV}) - 13,42 ((\text{CP II E}) (\text{CP IV})) \\
 & - 18,15 ((\text{CP III}) (\text{CP IV})) + 146,23 ((\text{CP III}) (\text{CP IV}) (\text{SF}))
 \end{aligned}
 \tag{10}$$

A visualização do comportamento da resistência mecânica a compressão simples em corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias pode ser melhor observado nas Figuras 21, 22 e 23 que apresentam as superfícies de resposta obtidas para o modelo cúbico especial.

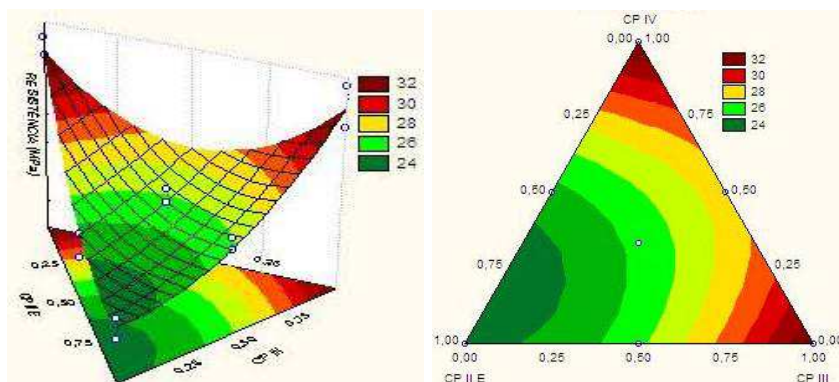


Figura 21 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias com 0% de sílica.

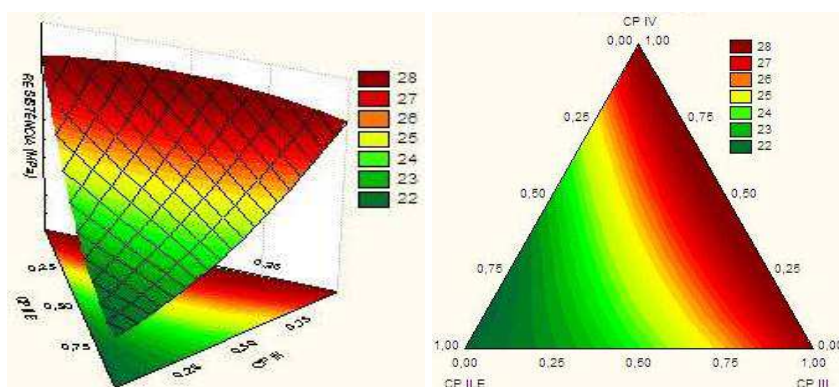


Figura 22 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias com 15% de sílica.

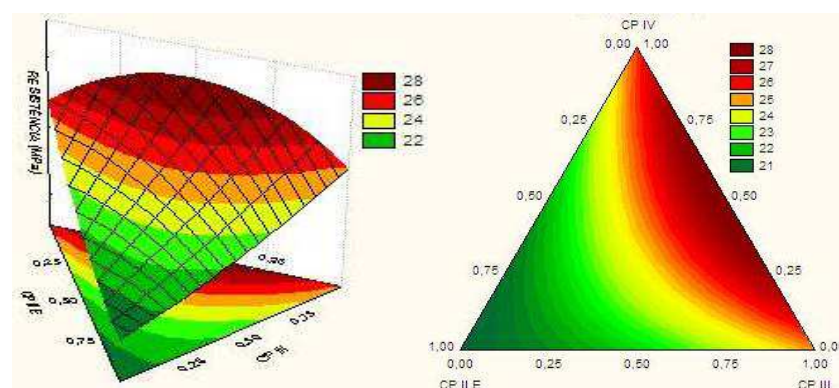


Figura 23 - Superfície de resposta para resistência a compressão simples dos corpos de prova curados a 60 °C durante 7 dias com 30% de sílica.

Analisando a superfície de resposta gerada pela resistência a compressão de misturas curadas a 60 °C durante 7 dias com 0% de sílica (Figura 21), pode-se verificar que há dois pontos de máxima resistência localizados nas extremidades da superfície. Esses pontos são compostos de misturas com maior concentração de CP III e maior concentração de CP IV.

Nas projeções geradas pelas composições curadas a 60 °C durante 7 dias com adição de 15% de sílica (Figura 22), as áreas de ponto de máximo são compostas por misturas desenvolvidas com CP III + CP IV + sílica e por misturas com maior teor de CP III e maior teor de CP IV.

Para as misturas com 30% de *silica flour* (Figuras 23), obteve-se menores valores de resistência à compressão simples. As áreas de ponto de máxima resistência são compostas por misturas desenvolvidas com CP III + CP IV + SF.

A Tabela 21 apresenta as composições utilizadas para determinar a predição do modelo. Foram determinadas duas composições (denominadas de G e H), escolhidas aleatoriamente, e em seguida foram testadas sob as mesmas condições de ensaio das composições determinadas pelo planejamento experimental, a fim de verificar se os valores previstos pelo modelo são coerentes com os valores obtidos experimentalmente, ou seja, com intuito de validar o cálculo do modelo.

Tabela 21 - Validação do delineamento de misturas para resistência a compressão dos corpos de prova curados a 60°C por 7 dias.

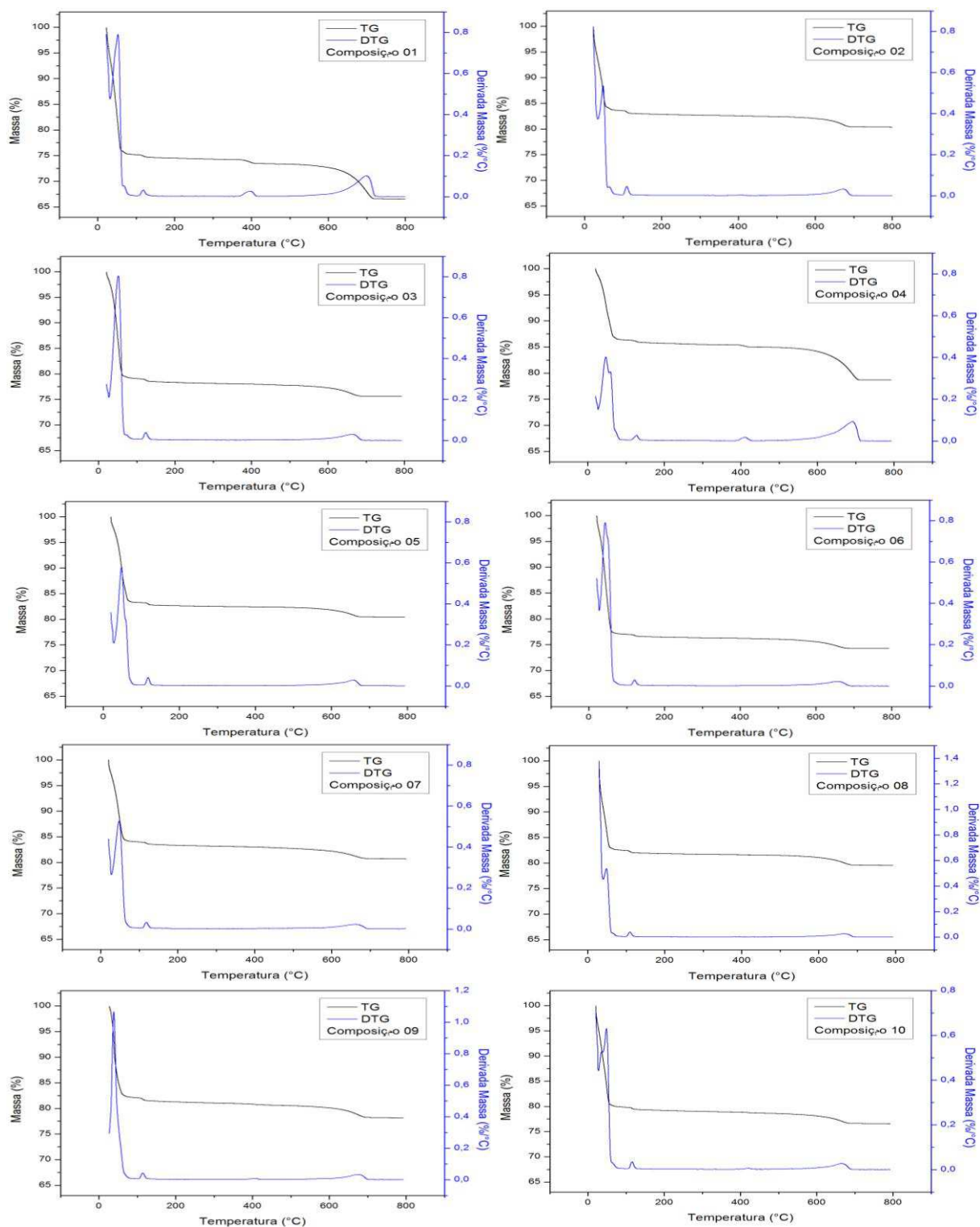
Composição	Proporções (%)				Valores previstos (MPa)	Valores observados (MPa)
	CP II E	CP III	CP IV	SF		
G	40	40	20	0	25,23	26,52
H	40	40	5	15	23,96	25,61

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 21 verifica-se que os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os valores previstos pelo modelo. Isso indica que o modelo é estatisticamente representativo.

4.2.2 Análise térmica das composições

As pastas formuladas foram submetidas a análise térmica a fim de verificar sua estabilidade perante altas temperaturas. A Figura 24 e a Tabela 22 apresenta os

perfis das curvas TG/DTG das composições determinadas pelo delineamento de misturas, as quais foram analisadas com o auxílio do *software* TA 60.



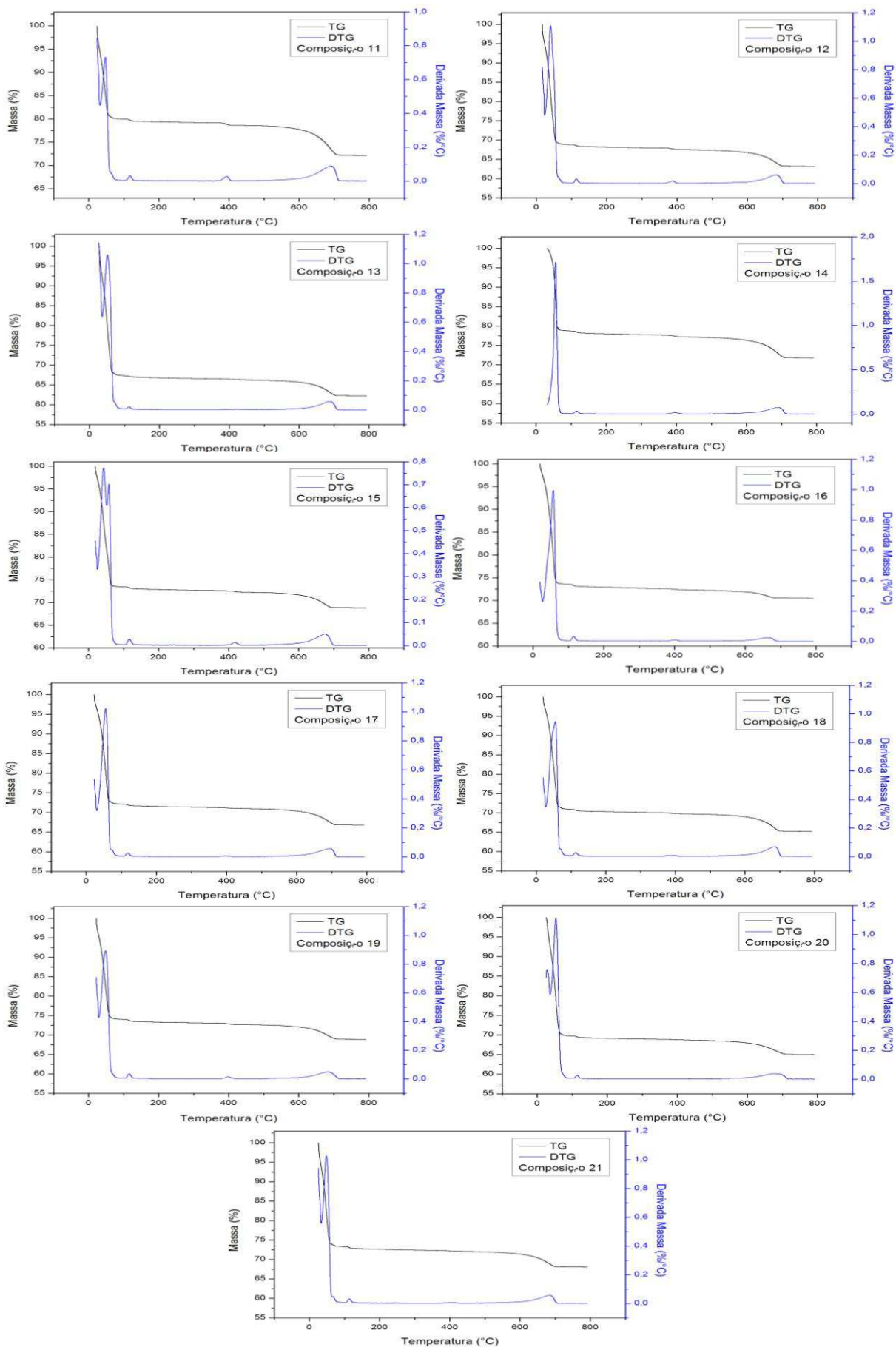


Figura 24 - Curva TG/DTG das composições do delineamento de misturas.

Tabela 22 – Decomposições térmicas das composições do delineamento de misturas.

Amostras	Etapas	T_i	T_p	T_f	Perda de massa	Perda de massa	Perda de massa total
			(°C)		(%)	(mg)	(%)
							(mg)
Composição 1	1 ^a	23	53	96	24,59	3,11	
	2 ^a	101	118	140	0,53	0,07	
	3 ^a	366	397	414	0,74	0,09	32,82
	4 ^a	503	699	731	6,96	0,88	4,15
Composição 2	1 ^a	23	48	81	16,27	2,13	
	2 ^a	100	109	126	0,54	0,07	18,88
	3 ^a	494	672	737	2,02	0,26	2,47
Composição 3	1 ^a	21	52	87	20,54	2,49	
	2 ^a	114	124	139	0,5	0,06	23,02
	3 ^a	542	663	704	1,99	0,24	2,79
Composição 4	1 ^a	21	47	90	13,41	1,71	
	2 ^a	114	128	139	0,39	0,05	
	3 ^a	391	410	432	0,39	0,05	20,41
	4 ^a	516	691	730	6,22	0,79	2,6
Composição 5	1 ^a	20	48	86	16,27	2,02	
	2 ^a	99	118	133	0,5	0,06	18,78
	3 ^a	434	660	685	2,01	0,25	2,33
Composição 6	1 ^a	22	43	84	22,31	2,66	
	2 ^a	112	121	135	0,35	0,04	24,4
	3 ^a	520	658	698	1,74	0,21	2,91
Composição 7	1 ^a	22	47	82	14,69	1,78	
	2 ^a	108	118	139	0,44	0,05	17,05
	3 ^a	512	660	711	1,92	0,23	2,06
Composição 8	1 ^a	30	48	79	15,9	1,96	
	2 ^a	101	110	120	0,44	0,05	18,25
	3 ^a	512	666	697	1,91	0,23	2,24
Composição 9	1 ^a	27	39	82	17,95	2,28	
	2 ^a	104	114	136	0,58	0,07	
	3 ^a	392	408	418	0,16	0,02	20,8
	4 ^a	561	673	720	2,13	0,27	2,65
Composição 10	1 ^a	21	48	84	20,06	2,47	
	2 ^a	103	116	133	0,44	0,05	
	3 ^a	400	419	437	0,15	0,02	22,58
	4 ^a	515	665	701	1,93	0,24	2,78
Composição 11	1 ^a	25	48	91	19,77	1,87	
	2 ^a	104	118	132	0,41	0,04	
	3 ^a	370	392	408	0,51	0,05	27,33
	4 ^a	481	688	719	6,65	0,62	2,58

(Continuação)

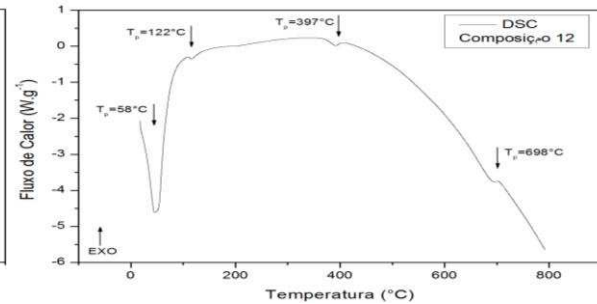
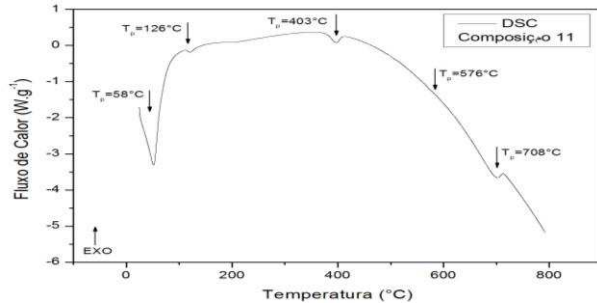
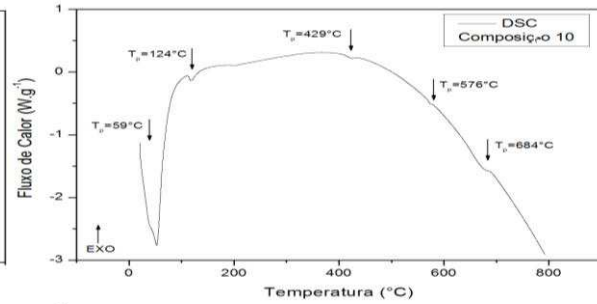
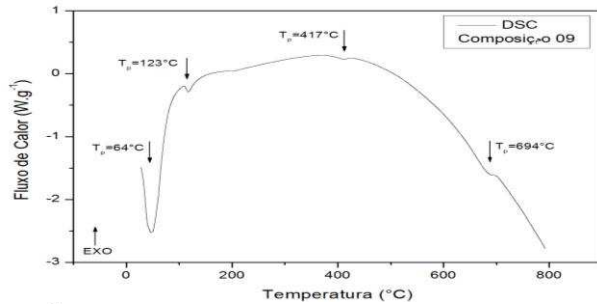
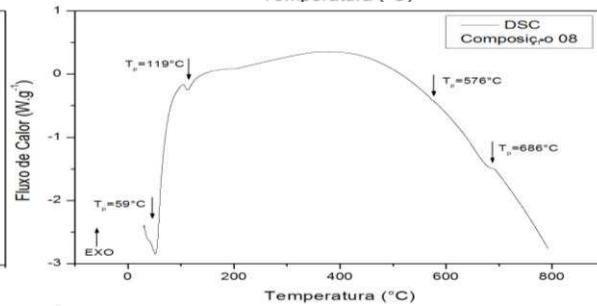
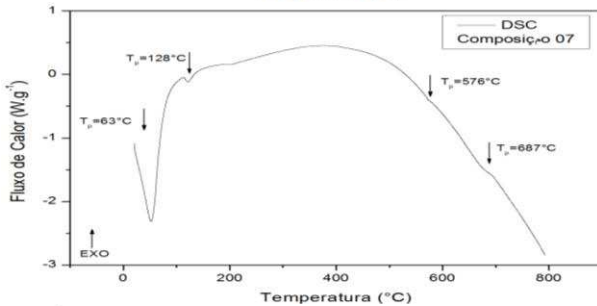
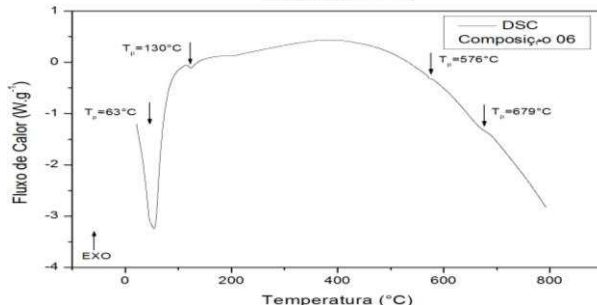
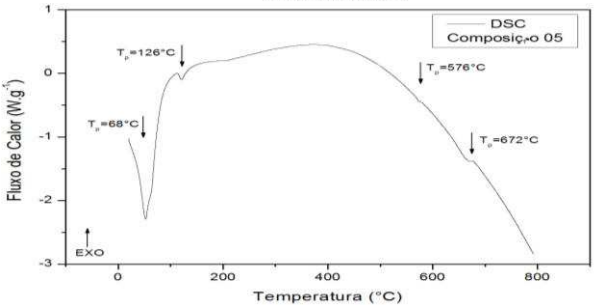
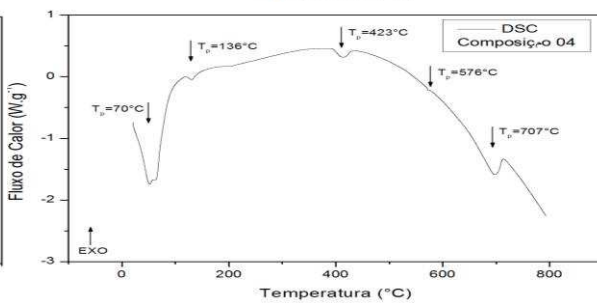
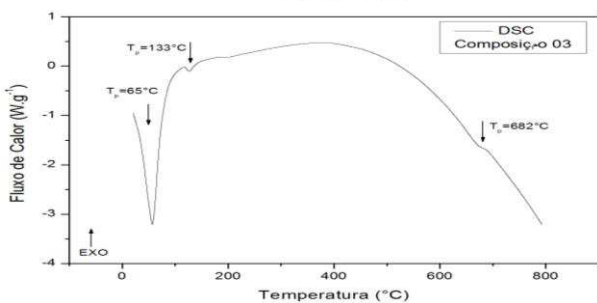
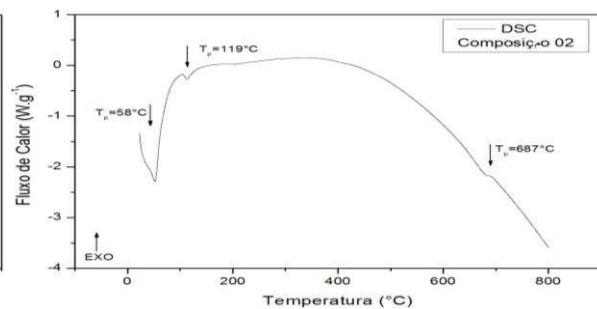
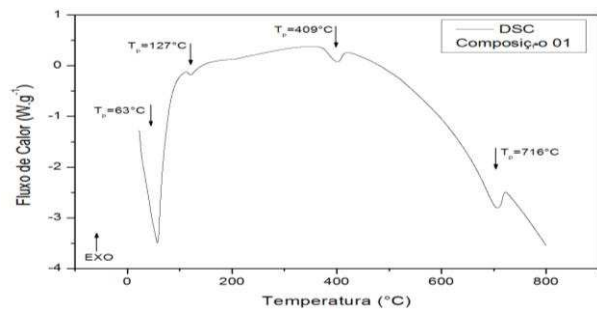
Amostras	Etapas	T_i	T_p	T_f	Perda de massa	Perda de massa total		
			(°C)		(%)	(mg)	(%)	(mg)
Composição 12	1 ^a	18	41	80	29,34	2,89	34,32	3,38
	2 ^a	93	114	135	0,47	0,05		
	3 ^a	358	388	411	0,39	0,04		
	4 ^a	522	682	712	4,13	0,41		
Composição 13	1 ^a	28	51	91	30,11	3,95	34,51	4,52
	2 ^a	102	113	125	0,26	0,03		
	3 ^a	391	483	451	0,21	0,03		
	4 ^a	521	687	711	3,93	0,51		
Composição 14	1 ^a	31	56	75	21,02	2,37	27,17	3,06
	2 ^a	106	115	126	0,45	0,05		
	3 ^a	374	394	418	0,45	0,05		
	4 ^a	524	689	721	5,25	0,59		
Composição 15	1 ^a	23	43	91	26,09	3,16	30,2	3,66
	2 ^a	100	117	147	0,46	0,06		
	3 ^a	388	418	438	0,3	0,04		
	4 ^a	524	674	704	3,35	0,41		
Composição 16	1 ^a	22	57	84	26,21	3,15	28,45	3,42
	2 ^a	95	115	139	0,5	0,06		
	3 ^a	365	404	419	0,26	0,03		
	4 ^a	567	664	694	1,48	0,18		
Composição 17	1 ^a	23	56	92	26,39	3,03	31,05	3,56
	2 ^a	105	119	135	0,38	0,04		
	3 ^a	376	397	425	0,22	0,02		
	4 ^a	536	694	722	4,06	0,47		
Composição 18	1 ^a	20	55	89	28,39	3,24	33,5	3,83
	2 ^a	96	113	133	0,45	0,05		
	3 ^a	355	383	423	0,31	0,04		
	4 ^a	512	686	720	4,35	0,5		
Composição 19	1 ^a	22	48	85	25,08	2,84	29,44	3,34
	2 ^a	103	116	138	0,52	0,06		
	3 ^a	375	398	421	0,34	0,04		
	4 ^a	546	683	732	3,51	0,4		
Composição 20	1 ^a	26	53	87	30,06	3,05	34,21	3,47
	2 ^a	96	114	136	0,43	0,04		
	3 ^a	386	400	419	0,23	0,02		
	4 ^a	511	675	735	3,49	0,35		
Composição 21	1 ^a	26	49	90	25,15	2,9	29,56	3,41
	2 ^a	103	114	135	0,44	0,05		
	3 ^a	363	405	431	0,23	0,03		
	4 ^a	536	684	717	3,75	0,43		

Como pode ser observado na Figura 24 e Tabela 22, a maioria das composições apresentaram 4 estágios de decomposição térmica. O primeiro estágio é decorrente da perda de água livre que, de acordo com Camarini e Cincotto (1996), acontece entre 20 °C e 80 °C; o segundo estágio, corresponde a decomposição do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que ocorre, aproximadamente, entre 110 °C e 120 °C, conforme especifica Morsy *et al* (2010); o terceiro estágio corresponde a decomposição do hidróxido de cálcio (CH), que para Taylor (2003) pode iniciar-se a partir de 370 °C, outros trabalhos como o de Camarini e Cincotto (1996), essa perda ocorre entre 440 °C e 500 °C, para Lacerda (2005), a decomposição do CH acontece entre 400 °C e 500 °C e para Morsy *et al* (2010) ocorre entre 470 °C e 500 °C; o quarto estágio corresponde a decomposição das fases carbonáticas, que acontece entre 600 °C e 700 °C de acordo com Lacerda (2005).

As composições 2, 3, 5, 6, 7 e 8 apresentaram três estágios de decomposição térmica: o primeiro correspondente a perda de água livre; o segundo a desidratação do C-S-H e o terceiro decomposição das fases carbonáticas.

As composições que apresentaram menor perda de massa foram as constituídas por cimentos CP III e/ou CP IV mais adição de SF. Sendo elas: a composição 7, composta por 85% de CP IV e 15% de SF, com perda de massa de 17,05%; a composição 8, composta por 85% de CP III e 15% de SF, com perda de massa de 18,25%; a composição 5, composta por 70% de CP III e 30% de SF, com perda de massa de 18,78%; e a composição 2, composta por 100% de CP III com perda de massa de 18,88%. Mostrando-se, termicamente, mais estáveis.

A Figura 25 e Tabela 23 apresentam os perfis das curvas DSC das composições determinadas pelo delineamento de misturas, os quais foram analisadas pelo uso do software TA 60.



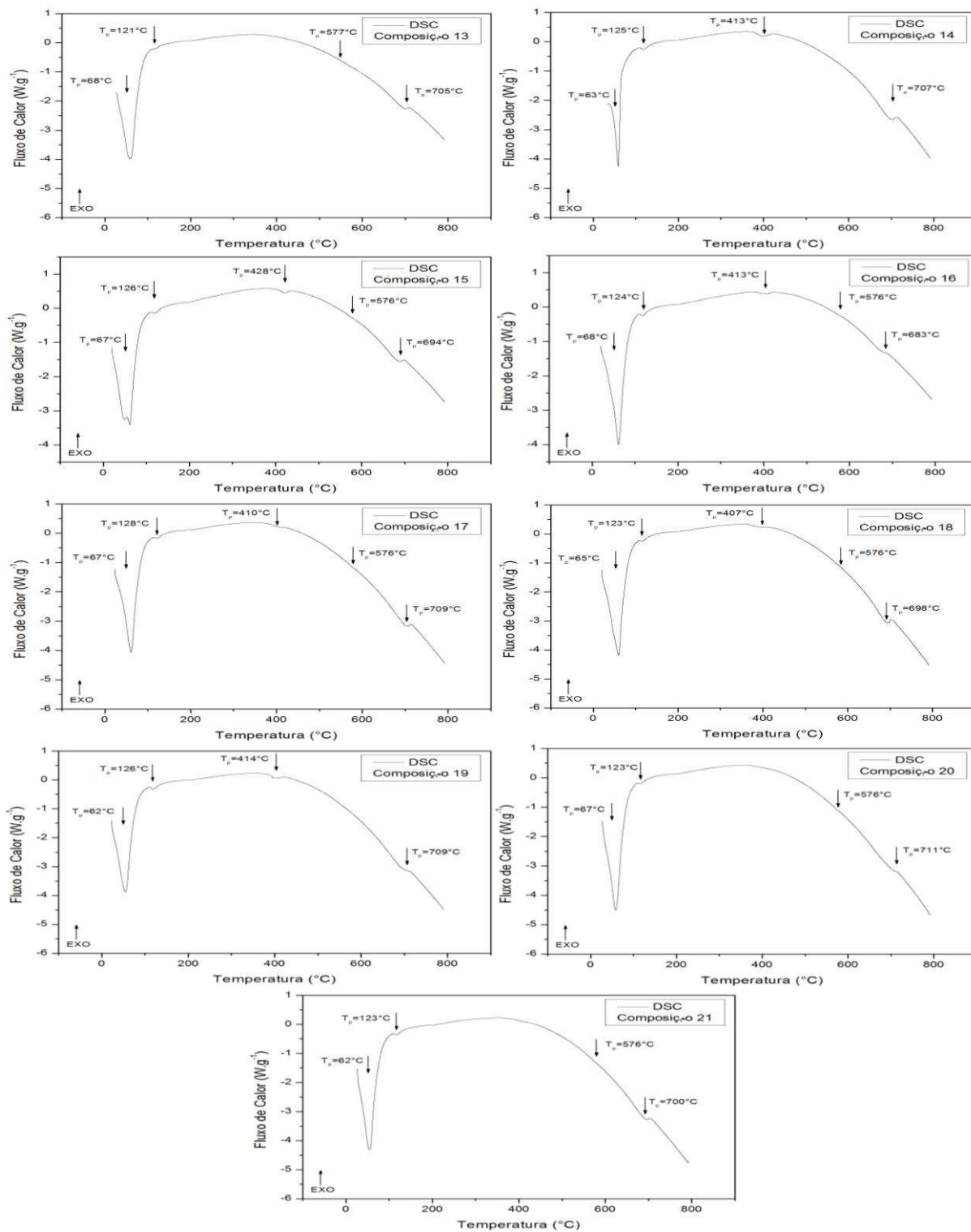


Figura 25 - Curvas DSC das composições do delineamento de misturas.

Tabela 23 - Curvas DSC das composições do delineamento de misturas.

Amostras	Eventos	ΔH (J.g⁻¹)	T_{pico} (°C)
Composição 1	1°	538,5	63
	2°	3,8	127
	3°	33,8	409
	4°	127	716
Composição 2	1°	264,2	58
	2°	8,2	119
	3°	13,78	687
Composição 3	1°	484,4	65
	2°	9,7	133
	3°	12	682
Composição 4	1°	314,3	70
	2°	6,4	136
	3°	16	423
	4°	0,6	576
	5°	57,9	707
Composição 5	1°	337	68
	2°	9,3	126
	3°	0,7	576
	4°	15,1	672
Composição 6	1°	483,7	63
	2°	6,5	130
	3°	0,7	576
	4°	6,2	679
Composição 7	1°	321,6	63
	2°	7,9	128
	3°	0,5	576
	4°	6,7	687
Composição 8	1°	205,4	59
	2°	9,8	119
	3°	0,3	576
	4°	11,2	686
Composição 9	1°	313,8	64
	2°	10,8	123
	3°	3,1	417
	4°	17,6	694
Composição 10	1°	408	59
	2°	7,9	124
	3°	2,2	429
	4°	0,8	576
	5°	17,6	684
Composição 11	1°	369,6	58
	2°	7,5	126
	3°	21,9	403
	4°	0,2	576
	5°	54,6	708

(Continuação)

Amostras	Eventos	ΔH (J.g⁻¹)	T_{pico} (°C)
Composição 12	1°	604,4	58
	2°	7,2	122
	3°	13,4	397
	4°	39,9	698
Composição 13	1°	586,5	68
	2°	1,6	121
	3°	0,7	577
	4°	24,2	705
Composição 14	1°	333,2	63
	2°	9,6	125
	3°	17,1	413
	4°	59,1	707
Composição 15	1°	626,7	67
	2°	5,9	126
	3°	8,7	428
	4°	0,5	576
	5°	25	694
Composição 16	1°	632,2	68
	2°	6,6	124
	3°	6,1	413
	4°	0,3	576
	5°	12,3	683
Composição 17	1°	637,2	67
	2°	5,1	128
	3°	3,9	410
	4°	0,4	576
	5°	43,6	709
Composição 18	1°	694,9	65
	2°	4,4	123
	3°	4,6	407
	4°	0,3	576
	5°	51,3	698
Composição 19	1°	568,5	62
	2°	8,9	126
	3°	11,1	414
	4°	41,2	709
Composição 20	1°	682,1	67
	2°	4,2	123
	3°	0,7	576
	4°	18,2	711
Composição 21	1°	589,3	62
	2°	6,4	123
	3°	0,3	576
	4°	17,2	700

Legenda: ΔH (J.g⁻¹) – variação de entalpia; T_p (°C) – temperatura de pico.

Para todos os eventos ocorridos nas composições, verifica-se a presença de picos endotérmicos. Os primeiros picos, apresentados por todas as composições, variou de 58 °C a 68 °C, corresponde a evaporação da água livre. Estes, são os que mais necessitam da absorção de energia para acontecer (de 202 J.g⁻¹ a 695 J.g⁻¹). Os eventos ocorridos a aproximadamente 120 °C correspondem a desidratação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Os eventos desenvolvidos a aproximadamente 400 °C correspondem a reação de decomposição do hidróxido de cálcio ($\text{Ca} \cdot (\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2$); os ocorridos a 576 °C foram comuns a todas composições com adição de SF, caracterizado por um pequeno pico endotérmico proveniente da mudança de fase do quartzo $\beta \rightarrow \alpha$; os picos endotérmicos localizados a aproximadamente 700 °C são característicos da reação de decomposição do carbonato de cálcio ($\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$).

4.3 Avaliação das composições do delineamento de misturas

De uma forma geral, as composições compostas por misturas com maior teor de CP III, maior teor de CP IV e pela interação desses dois componentes apresentaram os melhores resultados para a resistência a compressão simples. As misturas com adição de 30% de sílica apresentaram menor resistência a compressão simples nas condições de análise estudada. Porém, a literatura mostra que em temperaturas acima de 110 °C, a relação de sílica ideal para combater a perda de resistência a altas temperaturas é de 30% a 40% (Eilers e Root, 1976; Herianto e Fathaddin, 2005; Rogers *et al.*, 2006; Anjos *et al.*, 2011; Souza *et al.*, 2012), por isso as misturas com adição de 30% de SF continuaram sendo melhor avaliadas.

Os testes de resistência à compressão simples em corpos de provas submetidos a temperaturas de 150 °C e 250 °C com as composições:

- (i) CP III + 0%SF;
- (ii) CP III + 15%SF;
- (iii) CP III + 30%SF;
- (iv) CP IV + 0%SF;
- (v) CP IV + 15%SF;
- (vi) CP IV + 30%SF;
- (vii) CP III + CP IV

(viii) CP III + CP IV + 15%SF

(ix) CP III + CP IV + 30%SF

Composições com o cimento Portland Especial para poço de petróleo também foram formuladas para fins comparativos.

Para os ensaios como os de absorção de água e ataque por sulfato foram descartadas as interações entre os dois cimentos (CP III + CP IV) e adicionadas composições com adição de 40% de SF. As composições avaliadas foram:

- (i) CP III + 0%SF;
- (ii) CP III + 15%SF;
- (iii) CP III + 30%SF;
- (iv) CP III + 40%SF;
- (v) CP IV + 0%SF;
- (vi) CP IV + 15%SF;
- (vii) CP IV + 30%SF;
- (viii) CP IV + 40%SF.

4.3.1 Resistência a compressão simples

Nas Tabelas 24 e 25, estão expostos os resultados do ensaio de resistência à compressão simples dos corpos de prova submetidos a temperaturas de 150 °C e 250 °C.

Tabela 24 - Resistência à compressão simples de corpos de prova submetidos a 150 °C.

Idade	1 dia		7 dias		28 dias	
	1 Dia	3 Dias	1 Dia	3 Dias	1 Dia	3 Dias
Tempo em forno	MPa					
CP III	20,66	19,28	27,28	27,16	26,87	27,26
CP III + 15% de SF	18,06	17,74	26,41	26,11	26,80	26,80
CP III + 30% de SF	18,45	13,68	22,74	20,00	26,61	27,47
CP IV	21,37	19,10	26,80	26,57	26,79	26,95
CP IV + 15% de SF	14,42	13,58	26,60	25,94	26,17	27,29
CP IV + 30% de SF	14,40	13,22	19,77	18,81	28,94	26,96
CP III + CP IV	23,22	19,26	26,94	26,51	27,81	27,35
CP III + CP IV + 15% de SF	16,09	18,35	26,69	25,22	27,58	27,58
CP III + CP IV + 30% de SF	8,14	7,29	21,95	21,32	27,43	26,93
CPE	27,80	25,38	27,53	27,06	27,45	26,82
CPE + 15% de SF	24,68	19,08	26,33	26,53	27,42	26,52
CPE + 30% de SF	19,22	14,58	26,56	23,24	27,89	27,12

Tabela 25 - Resistência à compressão simples de corpos de prova submetidos a 250 °C.

Idade	1 dia		7 dias		28 dias	
	1 Dia	3 Dias	1 Dia	3 Dias	1 Dia	3 Dias
Tempo em forno	MPa					
CP III	19,1	17,72	27,18	27,10	27,73	27,24
CP III + 15% de SF	16,4	14,35	26,68	19,75	27,45	26,95
CP III + 30% de SF	12,60	10,48	25,4	20,84	26,83	26,86
CP IV	19,9	17,24	26,74	22,45	28,18	27,16
CP IV + 15% de SF	13,70	14,17	26,76	20,62	28,10	26,93
CP IV + 30% de SF	9,01	10,16	20,92	16,49	27,73	24,95
CP III + CP IV	19,90	16,03	27,46	23,26	27,48	27,21
CP III + CP IV + 15% de SF	15,5	13,45	27,64	22,24	27,82	26,78
CP III + CP IV + 30% de SF	8,52	9,08	20,93	16,85	27,71	26,58
CPE	23,3	21,29	27,82	25,92	28,10	26,71
CPE + 15% de SF	21,4	19,75	27,58	26,68	26,22	27,34
CPE + 30% de SF	16,3	13,95	26,10	24,15	27,50	26,50

Ao analisar as idades de exposição ao forno, pode-se observar que as pastas com 1 dia de cura em temperatura ambiente apresentaram perda de resistência com o aumento do tempo de exposição ao forno nas temperaturas de 150 °C e 250 °C. Já as pastas com 7 dias de cura em temperatura ambiente, não apresentaram perda de resistência significativa com o aumento do tempo de exposição a temperatura de 150 °C. Porém, ao aumentar a temperatura para 250 °C e o tempo de exposição a esta temperatura, observa-se a perda mais acentuada da resistência mecânica. Em relação as pastas curadas por 28 dias, não se observa variação da resistência em relação ao tempo de exposição ao forno a 150 °C e 250 °C.

Ao analisarmos em relação ao tempo de cura, pode-se perceber também, que, com o aumento do tempo de cura, a resistência vai se estabilizando mesmo quando expostos a altas temperaturas. O cimento CPE, cimento de referência, apresentou o mesmo comportamento dos demais cimentos.

No entanto, com o aumento do percentual de sílica nas composições, não foi verificado uma melhora na resistência conforme especifica a literatura.

Porém, para os resultados obtidos, verifica-se que à medida que se aumenta a idade de cura, há uma estabilidade no comportamento das pastas. Como pode ser observado com os resultados das pastas de CP III com 28 dias de cura e três dias de forno a 250 °C, por exemplo, cujo os valores das pastas com 0, 15 e 30% de substituição do cimento por SF são estatisticamente equivalentes (27,24 MPa, 26,95 MPa, 26,86 MPa, respectivamente). O que torna viável o uso da SF por diminuir o

consumo do cimento, mantendo as propriedades mecânicas e barateando o processo.

4.3.2 Absorção de água

A Tabela 26 e as Figuras 26 e 27 ilustram o ensaio de determinação da absorção de água das pastas de cimento com e sem adição de SF.

Tabela 26 - Absorção de água das pastas de cimento com e sem adição de SF.

Composição	Seco (%)	12 dias (%)	26 dias (%)	40 dias (%)	54 dias (%)
CP III + 0%SF	0,00	3,09	3,44	3,44	3,60
CP III + 15%SF	0,00	2,49	2,76	2,74	2,99
CP III + 30% SF	0,00	2,42	2,66	2,63	2,82
CP III + 40% SF	0,00	1,93	2,01	1,94	2,20
CP IV + 0 %SF	0,00	2,56	2,71	2,60	2,84
CP IV + 15%SF	0,00	2,44	2,36	2,40	2,64
CP IV + 30% SF	0,00	2,06	2,09	1,94	2,21
CP IV + 40% SF	0,00	1,87	1,78	1,63	1,78

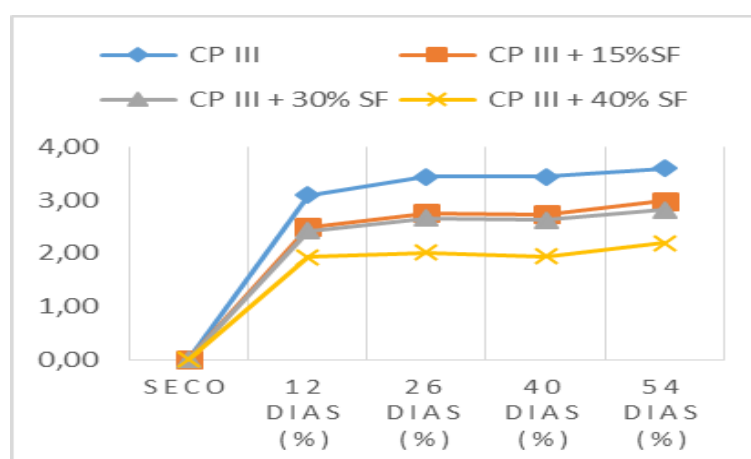


Figura 26 - Absorção de água das pastas de CP III com adição e sem adição de SF.

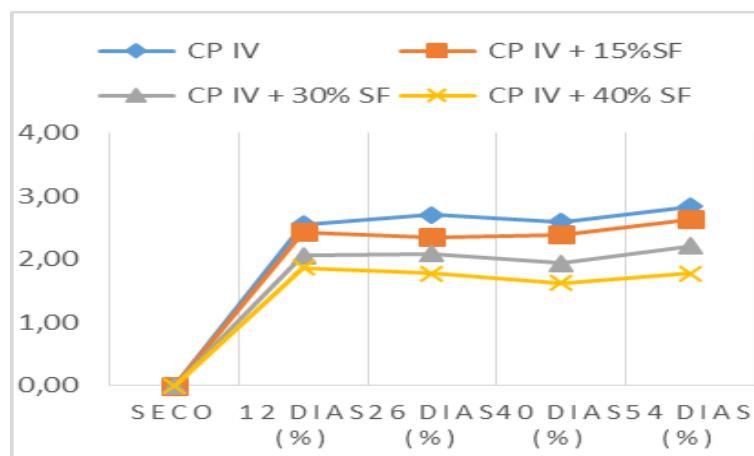


Figura 27 - Absorção de água das pastas de CP IV com adição e sem adição de SF.

De acordo com os resultados apresentados pela Tabela 26 e pelas Figuras 26 e 27, as pastas de cimento com adição de SF apresentaram menor absorção de água. Isso porque, de acordo com Cavalcanti *et al* (2009), a adição de sílica na pasta de cimento, proporciona a redução da permeabilidade à medida que a sílica reage com o hidróxido de cálcio e o produto da reação (C-S-H) tampona os vazios dos capilares do cimento. Pode-se observar também, que as pastas produzidas com o cimento CP IV foram as que absorveram menor percentagem de água, isso pode ser devido ao alto teor pozolânico que proporciona a pasta uma maior impermeabilidade.

4.3.3 Resistência ao ataque por sulfato

As Figuras 28 e 29 ilustram os corpos de prova submetidos ao ataque por sulfato após 42 dias de exposição.



Figura 28 - Corpos de prova das composições de cimento CP III submetidos ao sulfato de sódio.



Figura 29 – Corpos de prova das composições de cimento CP IV submetidos ao sulfato de sódio.

Ao final do ensaio, os corpos de prova imerso em solução de sulfato de sódio anidro não apresentaram deterioração em suas faces como relata Neville (1995) em seu trabalho. Porém, percebe-se que as pastas com 0% e 15% de SF apresentam uma superfície mais porosa.

Os resultados da variação dimensional causada pela exposição a sulfatos, calculada de acordo com a NBR 13583 (ABNT, 1996), estão descritos na Tabela 27. Na Figuras 30 estão representados os resultados da variação dimensional das pastas compostas pelos cimentos CP III e CP IV com substituição de cimentos Portland por SF nos teores de 0%, 10%, 15%, 30% e 40% ao fim dos 42 dias de imersão em sulfato.

Tabela 27 - Variação dimensional dos corpos de prova submetidos a solução de sulfato de sódio anidro.

Tempo de exposição	0 Dia	14 Dias	28 Dias	42 Dias
Composição	(%)	(%)	(%)	(%)
CP III + 0% SF	0,00	0,10	0,17	0,17
CP III + 15% SF	0,00	0,06	0,10	0,12
CP III + 30% SF	0,00	0,01	0,12	0,07
CP III + 40% SF	0,00	0,04	0,12	0,09
CP IV + 0% SF	0,00	0,03	0,13	0,03
CP IV + 15% SF	0,00	-0,10	-0,03	0,02
CP IV + 30% SF	0,00	0,02	-0,01	0,02
CP IV + 40% SF	0,00	0,04	0,09	0,02

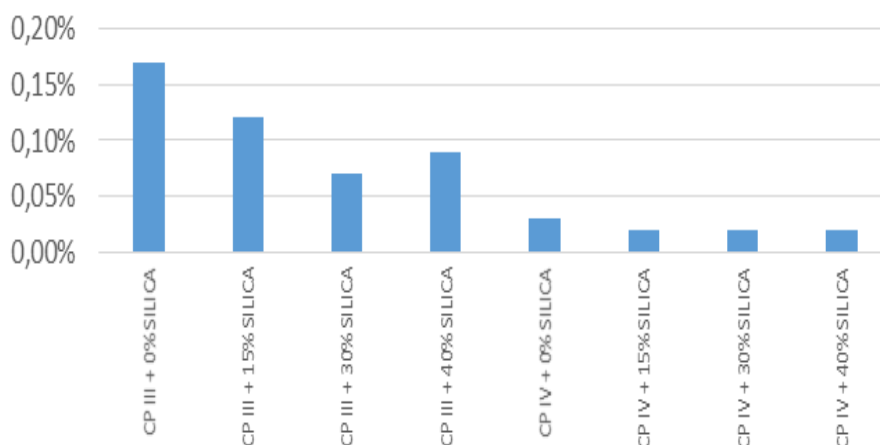


Figura 30 - Variação de massa após ensaio de ataque por sulfatos.

Como pode ser observado na Tabela 27 e na Figura 30, as composições apresentaram expansão inferior a 0,1%, com exceção da pasta de cimento composta por CP III sem adição de SF que apresentou expansão de 0,17%, aproximadamente 0,02% e a composição de CP III com adição de 15% de SF, cujo valor ficou próximo a 0,1%, mais especificamente 0,12%. Porém, a NBR 13583 (ABNT, 1994) não especifica o limite máximo aceitável para a expansão dimensional, em barras de argamassa de cimento Portland, decorrente da exposição a sulfatos, mas a NBR 7211 (ABNT, 2009) recomenda que os valores encontrados não devam ultrapassar a 0,1% desde que o cimento Portland utilizado seja resistente a sulfatos, como é o caso dos cimentos utilizados nesta pesquisa.

As pastas de compostas pelo CP IV se mostraram mais estáveis a expansão. Já as pastas de CP III quando adicionas SF apresentam expansão inferior. Com isso, pode-se perceber que a sílica auxilia na contenção da expansão dimensional provocada pela exposição a sulfato.

Mesmo não apresentando degradação superficial, percebe-se que os íons de sulfato começaram a agir nestas pastas ao verificarmos o início da expansão, mesmo que de forma lenta.

A Tabela 28 e a Figura 31, apresentam o comportamento mecânico das pastas de cimento após serem submetidas ao ataque por sulfato, comparando os resultados com as pastas curadas em água.

Tabela 28 - Resistência a compressão simples dos corpos de prova curados em solução de sulfato e dos corpos de prova curados em água.

Composição	Resistência dos CP curados em água	Resistência dos CP curados em Sulfato de sódio	Perda de resistência
	(MPa)	(MPa)	(%)
CP III+ 0%SF	26,84	14,53	45,86
CP III + 15%SF	26,72	19,39	27,43
CP III + 30% SF	26,17	25,01	4,43
CP III + 40% SF	26,78	25,57	4,52
CP IV+ 0%SF	26,81	25,13	6,27
CP IV + 15%SF	26,49	24,79	6,42
CP IV + 30% SF	26,88	25,05	6,81
CP IV + 40% SF	26,96	24,90	7,64

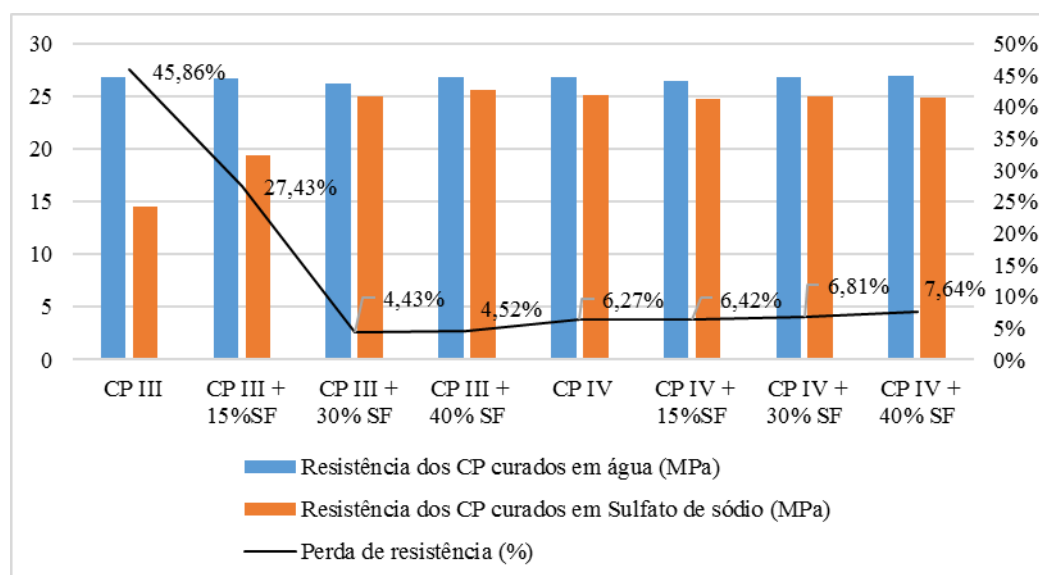


Figura 31 - Resistência à compressão simples dos corpos de prova curados em solução de sulfato e dos corpos de prova curados em água.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 28 e na Figura 31, pode-se observar que houve uma redução significativa da resistência a compressão simples das pastas de cimento compostas por CP III sem adição de SF e da pasta de CP III com 15% de adição de sílica. Pode-se observar também, que a medida que se adiciona SF, nas pastas de CP III essa perda de resistência diminui. As pastas de CP IV, também apresentaram perda de resistência, porém, menos intensa que o CP III quando a adição de sílica é de 0% e 15%.

Após o rompimento dos corpos de prova, foram retiradas amostras para análise térmica. Nas Figuras 32 e 33 estão representadas as curvas de TG e DTA das amostras de pastas de cimento com adição de SF e sem adição de SF após exposição a ambiente sulfatado e não sulfatado sob condição de atmosfera inerte (nitrogênio).

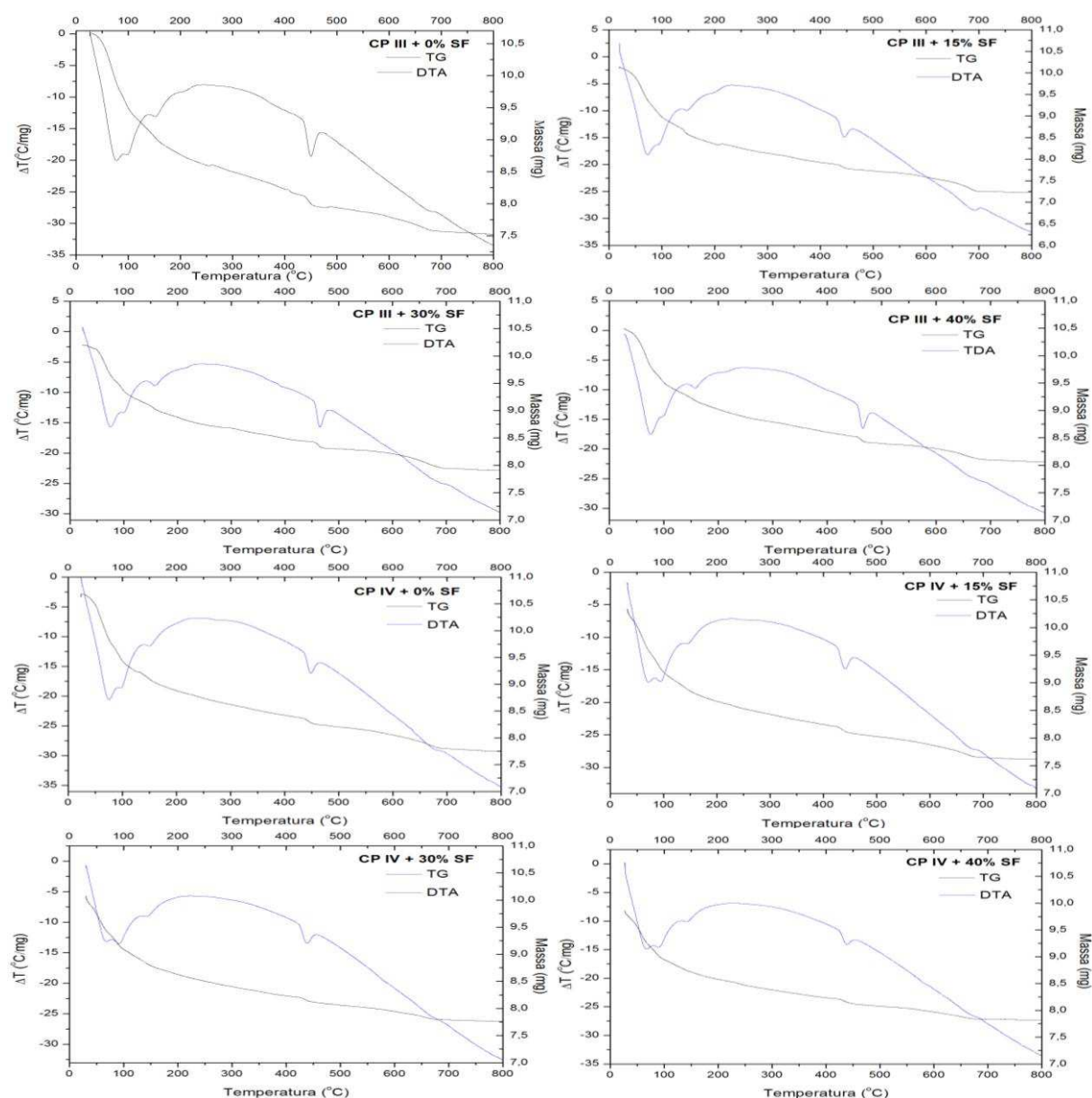


Figura 32 – TG e DTA das pastas de cimento imerso em água.

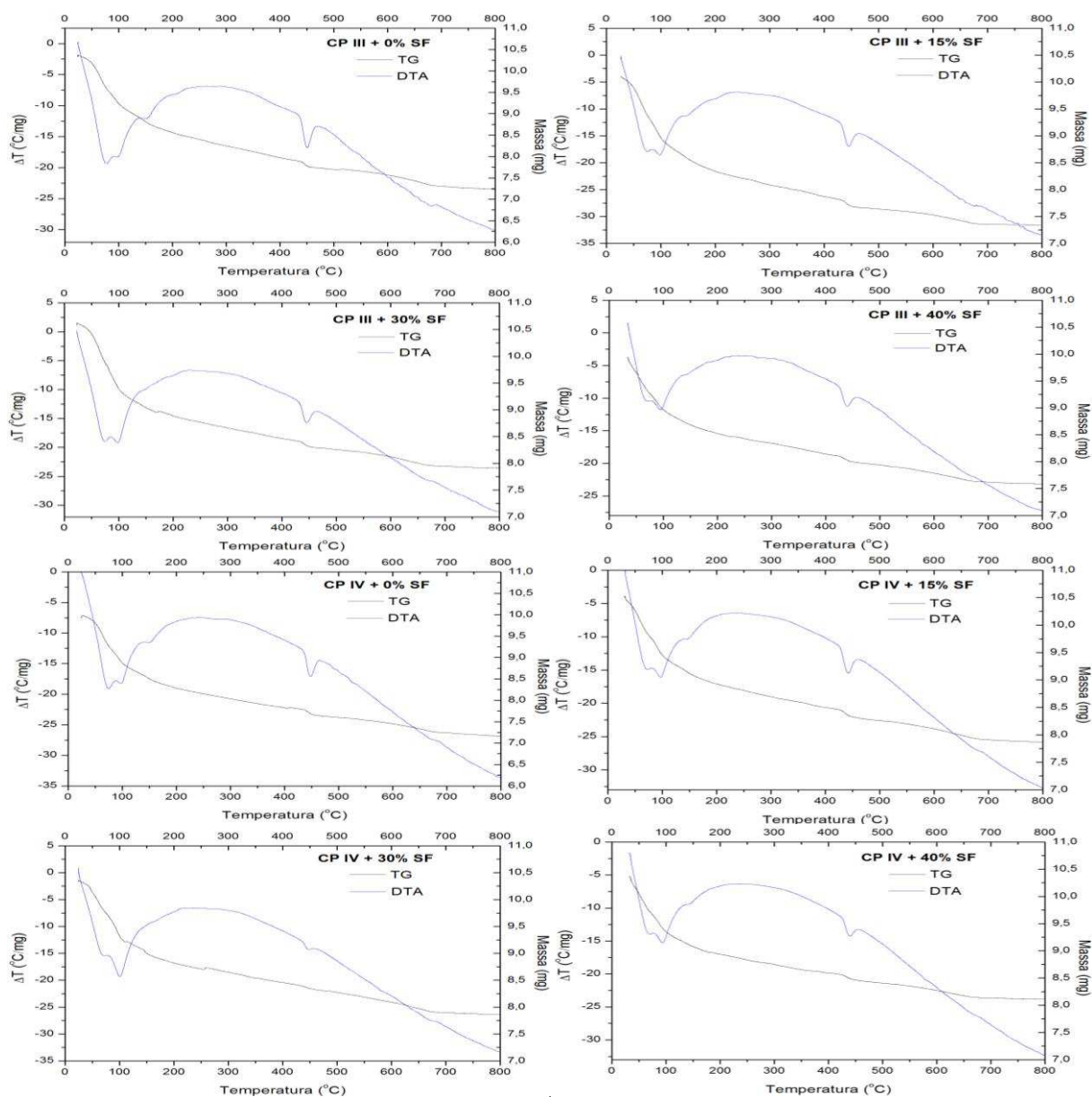


Figura 33 - TG e DTA das pastas de cimento submetidas ao ataque por sulfato de sódio.

Nas Figuras 34 e 35 e na Tabela 29, estão expostos os resultados das perdas de massa totais sofridas pelas composições após ensaio térmico.

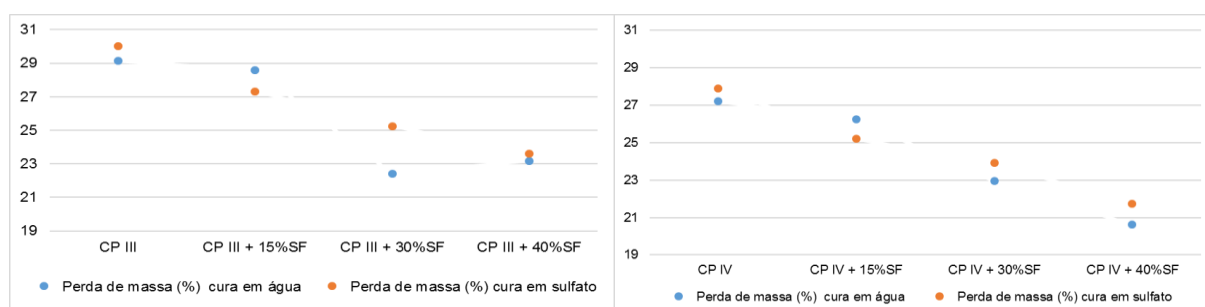


Figura 34 - Comparação entre a perda de massa total das pastas de cimento com e sem adição de SF submetidas a análise térmica após imersão em água e ataque por sulfato de sódio.

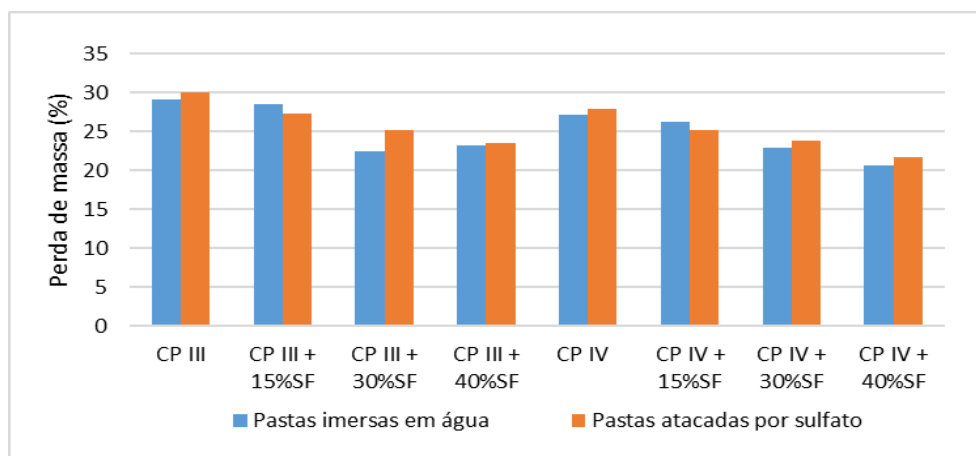


Figura 35 - Perda de massa das pastas de cimento submetidas a análise térmica após ensaio de ataque por sulfato.

Tabela 29 - Perda de massa das amostras submetidas a análise termogravimétrica após cura em solução de sulfato e cura em água.

Composição	Perda de massa total (%)	
	Imerso em água	Ataque por sulfato
CP III + 0 %SF	29,13	30,01
CP III + 15%SF	28,59	27,33
CP III + 30%SF	22,42	25,24
CP III + 40%SF	23,17	23,60
CP IV + 0%SF	27,19	27,90
CP IV + 15%SF	26,23	25,19
CP IV + 30%SF	22,94	23,91
CP IV + 40%SF	20,61	21,72

De acordo com as Figuras 32, 33, 34 e 35 e a Tabela 29, pode-se observar todas as amostras possuem comportamento térmico similar, com eventos endotérmicos e perda de massa que variou de 30,01% e 20,61%, ou seja, o que as diferenciam é a perda de massa observada em cada uma delas. As pastas submetidas ao ataque por sulfato, de um modo geral, apresentaram perda de massa superior as pastas curadas em água. Com exceção da CP III com 15% de adição e da CP IV com 15% de adição. A adição de sílica às pastas, diminui a perda de massa, e conseqüentemente, os danos causados por ela, como o aparecimento de trincas e fissuras, aumento da porosidade e perda de resistência.

5 CONCLUSÃO

Os materiais utilizados nesta pesquisa, de modo geral, apresentaram resultados satisfatórios quando analisados química, física e mineralogicamente.

Quanto a resistência à compressão simples pelas superfícies de resposta de misturas curadas a 38°C durante 1 dia, as composições que apresentaram os melhores resultados foram as compostas por: 0% de SF + 50% CP III + 50% de CP IV; 0% de SF + 100% de CP IV; 15% de SF + 85% de CP IV; e 30% de SF + 70% de CP IV.

Para os resultados obtidos no delineamento de misturas das pastas curadas a 38°C durante o período de 7 dias, as composições que apresentaram melhores resultados foram: 0% de sílica + 100% CP III; 0% de SF + 100% CP IV; 15% de SF + 42,5% de CP III + 42,5% de CP IV; 30% de SF + 35% CP III + 35% CP IV; 15% de SF + 85% de CP III; 30% de SF + 70% de CP III; 15% de SF + 85% de CP IV; e 30% de SF + 70% de CP IV.

Para as misturas curadas a 60 °C durante 1 dia, as composições que apresentaram os melhores resultados foram as constituídas por: 0% de SF + 50% de CP III + 50% de CP IV; 15% de SF + 85% de CP IV; 30% de SF + 70% de CP IV; e 15% de SF + 42,5% de CP III + 42,5% de CP IV.

As misturas curadas a 60 °C durante 7 dias, as composições que apresentaram os melhores resultados foram as compostas por: 30% de SF + 70% de CP III; 0% de SF + 100% de CP IV; 15% de SF + 42,5% de CP III + 42,5% de CP IV; e 30% de SF + 35% de CP III + 35% de CP IV.

Através das análises térmicas realizadas com as composições determinadas pelo delineamento de misturas, percebeu-se que as composições que apresentaram menor perda de massa foram as constituídas pelos cimentos CP III e/ou CP IV mais adição de SF.

As pastas submetidas ao ensaio para determinar a resistência compressão simples após serem submetidas a temperaturas de 150 °C e 250 °C em forno comum, sem a presença de umidade e pressão, não apresentaram aumento da resistência com o aumento da adição da SF. Porém, mantiveram-se mecanicamente estáveis com o aumento do tempo de exposição a idades mais avançadas.

As pastas de cimento submetidas às temperaturas de 150 °C e 250 °C não alcançaram as expectativas quando comparadas a estudos existentes na literatura

quando submetidas a testes de resistência à compressão simples, provavelmente devido a metodologia utilizada.

Quando submetidas ao ataque por sulfato, o cimento CP IV apresentou os melhores resultados. As pastas de cimento com substituição de SF apresentaram-se mais estável frente ao ataque por sulfato resultando em menor perda de resistência, maior estabilidade térmica e dimensional.

Diante dos dados obtidos com a pesquisa e das conclusões geradas pela mesma, ficou evidenciado que o cimento CP IV se mostrou mais eficaz para substituir o cimento Portland especial para poço de petróleo e que a adição de *silica flour* como substituição do cimento Portland melhora as propriedades das pastas de cimento frente ao ataque e a absorção de água. Além de proporcionar estabilidade térmica as mesmas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- (i) Avaliar a relação água cimento das pastas para cada tipo de cimento avaliado, não fixando um valor como foi feito neste trabalho;
- (ii) Avaliar a resistência mecânica das pastas de cimentos comerciais com adição de *silica flour* quando submetidas a temperaturas acima de 110 °C, sob pressão e umidade, condições que se aproximam da realidade da maioria dos poços.
- (iii) Submeter pastas de Cimento Portland Especial para poço de petróleo a ataque por sulfato de sódio a fim de comparar com os resultados obtidos com os cimentos comerciais.
- (iv) Realizar um estudo reológico das composições avaliadas neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND - ABCP. **Boletim Técnico: Guia básico de utilização do cimento Portland - BT 106**. São Paulo, 2002.

AL-AKHRAS, N.M., Durability of metakaolin concrete to sulfate attack, **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1727-1734, 2006.

ALVES, H. P. A. **Utilização do delineamento de misturas de caulim, resíduo do caulim e alumina para obtenção de cerâmicas à base de mulita**. 2016. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba - UFPB, João Pessoa, Paraíba.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE - API RB 10B. **Recommended practice for testing well cements**. Dallas, 1997.

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

ANJOS, M. A.S.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A. Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, p. 49-54, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11578**: Cimento Portland composto. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 11579**: Cimento Portland - Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μm (n° 200). Rio de Janeiro, 2012.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 12989**: Cimento Portland branco – Especificação, Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13116**: Cimento Portland de baixo calor de hidratação – Especificação, Rio de Janeiro, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13583**: Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio, Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5732**: Cimento Portland comum, Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5733**: Cimento Portland pozolânico, Rio de Janeiro, 1999.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5735**: Cimento Portland de alto forno, Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5736**: Cimento Portland pozolânico, Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5737**: Cimentos Portland resistentes a sulfatos, Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 7211**: Agregados para concreto – Especificação. Rio de Janeiro, 2009.

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

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR NM 65: Cimento Portland - Determinação do tempo de pega.** Rio de Janeiro, 2003.

BARBOSA, C. G. M. M. **Influência da adição do NaCl e KCl em sistemas de pastas contendo sílica para poços de petróleo em zonas evaporíticas e carbonáticas.** 2012. 138f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN, Natal, Rio Grande do Norte.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos.** Editora Unicamp, 2001. ISBN 85-268-0544-4.

BEZERRA, I. M. T. **Desenvolvimento de corpos cerâmicos utilizando ativação alcalina no resíduo da cerâmica vermelha.** 2014. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal Campina Grande – UFCG, Campina Grande, Paraíba.

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

BEZERRA, U. T.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; OLIVEIRA, V. G. The strength retrogression of special class Portland oilwell cement. **Revista Cerâmica**, v. 57, p. 150-154, 2011.

BOUKHELIFA, L.; MORONI, N.; JAMES, S.; LEROY-DELAGE, S.; THIERCELIN, M. J.; LEMAIRE, G. Evaluation of cement systems for oil and gas well zonal isolation in a full - scale annular geometry. **SPE Drilling and Completion**, v. 20, p. 44-53, 2005.

BOX, G. E. P.; WETZ, J. Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function. **University of Wisconsin Technical Report**, n.9, p. 1-94, 1973.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos de ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada.** Livros Técnicos e Científicos, 2014. ISBN 85-216-1515-9.

CAMARINI, G.; BATTAGIN, A. F.; CINCOTTO, M. A Cura térmica: características do início de hidratação dos cimentos em escória. In: 4^o Congresso Brasileiro de Cimento (CBC 1996). São Paulo, 1996.

CAMPOS, G.; SIMÃO, C. A.; TEIXEIRA, K. C.; CONCEIÇÃO, A. C. F. **Curso básico sobre cimentação primária**. Petrobras, 2002.

CAVALCANTI, B. T. V.; FERNANDES, M. R. P.; SILVA, P. D.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F. Estudo da permeabilidade de pastas de cimento contendo sílica. In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (ABPG 2009). Fortaleza (Brasil), 2009.

CINCOTTO, M. A. Reações de hidratação e pozolânicas. In: ISAIA, G.C. (ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2011. p. 381-413.

COLLEPARDI, M. A state of the art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**, v.25, p. 401-407, 2003.

COMUNIDADE DA CONSTRUÇÃO. **Execução e controle de revestimentos de fachadas**. Salvador, 2008.

CORNELL, J.A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data**. John Wiley e Sons, 1990. ISBN 978-0-471-39367-2.

COSTA, J. C. C. **Cimentação de poços de petróleo**. 2004. 38f. Monografia (Bacharelado em Engenharia de E&P petróleo). Programa de Graduação em Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, Macaé – Rio de Janeiro.

COUTINHO, J. S. **Materiais de construção 2: 1ª parte – ligantes e caldas**. Universidade do Porto, 2006.

DAL BÓ, M.; GILABERT, F. A.; SANCHEZ, E.; BOSCHI, A. O.; HOTZA, D.; SOLER, V. C. Simulação matemática do processo de têmpera em materiais cerâmicos compostos por uma matriz vítrea e partículas cristalinas de quartzo. **Rev. Técnico - Científica**, v.3, p. 662-672, 2012.

DARBE, R.; GORDON, C.; MORGAN, R. Slurry Design Considerations for Mechanically Enhanced Cement Systems. In: AADE Fluids Conference. Houston (USA), 2008.

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

FERNANDES, M. R. P.; SILVA, P. D.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; FREITAS, J. C. O. Influência da adição de polímero na elasticidade e resistência compressiva de pastas cimentantes compósitas cimento/sílica. In: 5º Congresso Brasileiro De Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (ABPG 2009). Fortaleza. (Brasil), 2009.

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

GHABEZLOO, S. Association of macroscopic laboratory testing and micromechanics modelling for the evaluation of the poroelastic parameters of a hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1197–1210, 2010.

GOBBO, L. A.; MONTANHEIRO, T. J.; MONTANHEIRO, F.; SANT'AGOSTINO L. M. Avaliação de cimento Portland a partir da difração de Raios X associada à análise por agrupamento. **Revista do Instituto Geológico**, v.34, p. 41-49, 2013.

GONÇALVES, J. P. ; TOLEDO FILHO, R. D. ; FAIRBAIRN, E. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **Ambiente Construído**, v. 6, p. 83-94, 2006.

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

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado.** Pini, 1986. ISBN 85-09-00004-2.

HERIANTO; FATHADDIN, M. T. Effects of additives and conditioning time on compressive and shear bond strengths of geothermal well cement. In: Proceedings World Geothermal Congress. Antalya (Turkey), 2005.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete.** Elsevier, 2004. ISBN 0750662565.

JAY, A. H. The Thermal Expansion of Quartz by X-Ray Measurements. **Proceedings of the Royal Society of London**, v.142, p.237-247, 1933.

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

KARAKOSTA, E.; LAGKADITI, L.; ELHARDALO, S.; BIOTAKI, A.; KELESSIDIS, V. C.; FARDIS, M.; PAPAVALASSILIOU, G. Pore structure evolution and strength development of G-type elastic oil Well cement. Cement and Acombined HNMR and ultrasonic study. **Concrete Research**, v.72, p. 90–97, 2015.

KNISS, C. T.; MACCARI, E. A.; BIANCOLINO, C. A.; PRATES, P. B.; RIELLA, H.G. Obtenção de modelos de regressão para otimização das propriedades de materiais cerâmicos obtidos com adição de resíduo industrial. In: 32º Encontro Nacional de Engenharia de Produção. Bento Gonçalves (Brasil), 2012.

LACERDA, C. S. **Estudo da influência da substituição de cimento Portland por metacaulim em concretos**. 2005. 257f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo – São Paulo.

LIMA, F. A. M. **Influência da vermiculita expandida na resistência à compressão e reologia de pastas cimentantes de poços de petróleo**. 2009. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal - Rio Grande do Norte.

MAURI, J.; DIAS, A.A.; CORDEIRO, G.C; DIAS, D. P.. Argamassa geopolimérica: estudo da degradação por sulfato de sódio e ácido sulfúrico. **Revista Matéria**, v. 14, p. 1039-1046, 2009.

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. McGraw-Hill Professional, 2013. ISBN 9780071462891.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo: processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. 2008. 291f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais). Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro – Rio de Janeiro.

MIRANDA, C. R.; OLIVEIRA, G. M. B; MELO, A. A. V.; FAIRBAIRN, E.; TOLEDO, R. D.; THAUMATURGO, C. Aspectos relevantes em reologia de pastas de cimento com alto teor de sólidos. In: 3º Encontro Nacional de Hidráulica de Poços (ENAHPE 2009), Campos do Jordão (Brasil), 2009.

MORSY, M. S.; ALSAYED S. H.; AGEL, M. Effect of Elevated Temperature on Mechanical Properties and Microstructure of Silica Flour Concrete. **International Journal of Civil & Environmental Engineering**, v.10, p.01-05, 2010.

MOTA, A. L. N. **Estudo de cimentação e estimulação de poços de petróleo**. 2003. 48f. Relatório de estágio (Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal – Rio Grande do Norte.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 3 ed. Wiley, 2009. ISBN 978-0-470-17446-3.

NASCIMENTO, J. H. O. **Adição de poliuretana não iônica a Cimento Portland Especial para cimentação de poços de petróleo**. 2006. 172f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, Natal – Rio Grande do Norte.

NELSON, E. B. **Well cementing**. Schlumberger Educational Services, 1990. ISBN 9780080868868.

NELSON, E. e GUILLOT, D. **Well cementing**. 2 ed. Schlumberger Educational Services, 2006. ISBN 9780978853006.

NEVILLE, A. M., **Properties of Concrete**, 4 ed. Wiley, 1995. ISBN 978-0470235270.

PADILHA JÚNIOR, M. A.; PATRIOTA, A. L. S.; TEIXEIRA, E. C.; CHAGAS, L. S. V. B.. Estado da arte do estudo do ataque por sulfatos em concretos – Avaliação de ensaios acelerados versus ensaios de campo. In: Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia (CONTECC, 2015). Fortaleza. (Brasil), 2015.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland**. 13 ed. Editora Globo, 1998. ISBN 8525002259.

PINTO, E. N. M. G.; LIMA, F. M.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; SIMÃO, C. A. Adição de plastificantes em pastas de cimento para poços de Petróleo: avaliação do comportamento reológico. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás (PDPETRO 2007). Campinas (Brasil), 2007.

ROGERS, M. J.; DILLENBECK, R. L.; BRAY, W. S. Use of non-API cements for critical oil well applications. In: IADC/SPE Asia Drilling Technology Conference and Exhibition. Bangkok (Thailand), 2006.

SÁ, F. G. **Síntese e caracterização de compósitos de Cimento Portland modificados com PZT**. 2009. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Materiais para Engenharia). Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI, Itajubá, Minas Gerais.

SALIM, P.; AMANI, M. Principal Points in Cementing Geothermal Wells. **Advances in Petroleum Exploration and Development**, v.5, p. 77-91, 2013.

SANTOS JÚNIOR, B. F. S. **Modificações morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termofixo a base de epóxi para utilização em poços de petróleo**. 2006. 139f. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Sergipe - UFSE, São Cristóvão - Sergipe.

SILVA, L. B.; NASCIMENTO, J. H. O.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; LIMA, F. M. Caracterizações físico-química e mecânica de compósitos de cimento Portland G/poliuretanas para cimentação de poços de petróleo. In: 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (IPEN 2006), Foz do Iguaçu (Brasil), 2006.

SILVA, P. D.; FERNANDES, M. R. P.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; FREITAS, J. C. O. Estudo da retrogressão de pastas cimentantes compósito cimento / sílica / poliuretana. In: 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, (ABPG 2009)., Fortaleza. (Brasil), 2009.

SOUZA, P. P.; SOARES, R. A.; ANJOS, M. A.; FREITAS, J. O.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. Cement slurries of oil wells under high temperature and Pressure: the effects of the use of ceramic waste and silica Flour. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 6, p. 105-113, 2012.

SOUZA, R. B. de. **Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – método de ensaio acelerado**. São Paulo, 2006. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Programa de Pós-graduação em Engenharia, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – EP-USP, São Paulo - SP.

TARTUCE, R. e GIOVANNETTI, E. Princípios básicos sobre o concreto de cimento Portland. Pini, 1999. ISBN 8572661093.

TAVARES, L. M.; COSTA, E. M. Estudo da influência do tipo de cimento usado em poços de petróleo na carbonatação acelerada por CO₂ supercrítico. In: III Mostra de Pesquisa da Pós-Graduação - PUCRS (EDIPUCRS 2008). Porto alegre (Brasil), 2008.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 2003. ISBN 0 7277 2592 0

VERÇOZA, E. J. **Materiais de construção**. 2 ed. Sagra, 1984.

VIEIRA, A. F. C.; DAL BELLO, L. H. A. Experimentos com mistura para otimização de processos: uma aplicação com respostas não normais. **Pesquisa Operacional**, v.26, p.605-623, 2006.