



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



**PRODUÇÃO DE CIMENTO PARA POÇO DE PETRÓLEO A PARTIR DE
CIMENTOS PORTLAND COMERCIAIS**

DANIELLE DO NASCIMENTO SILVA OLIVEIRA

Campina Grande

Junho/2011



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

PRODUÇÃO DE CIMENTO PARA POÇO DE PETRÓLEO A PARTIR DE
CIMENTOS PORTLAND COMERCIAIS

Danielle do Nascimento Silva Oliveira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Gelmires de Araújo Neves

Co-orientador: Dr. Ulisses Targino Bezerra

Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande

Junho/2011

**DIGITALIZAÇÃO:
SISTEMOTECA - UFCG**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

048p

Oliveira, Danielle do Nascimento Silva

Produção de cimento para poço de petróleo a partir de cimentos Portland comerciais / Danielle do Nascimento Silva Oliveira. – Campina Grande, 2011.

85 f. il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciência e Tecnologia.

Referências.

Orientador: Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves.

1. Cimento Portland. 2. CPP 3. Poços Petrolíferos. I. Título.

CDU 691.54:622.25(043)

“A gravidade explica os movimentos dos planetas, mas não pode explicar quem colocou os planetas em movimento. Deus governa todas as coisas e sabe tudo que é ou que pode ser feito.”
(Isaac Newton)

Aos meus pais, VERA e ANTONIO, por todo amor e por quem sou.
A minha avó materna, MARIA LÚCIA, por todo apoio e carinho a mim dispensados.
*Ao meu esposo, WALDEMBERG, pela compreensão nas horas de trabalho e estudo em que
não pude partilhar de sua companhia.*
Ao meu filho WENDEL, quero que ele um dia sinta orgulho de mim.

VITAE DO CANDIDATO

- Técnica em Segurança do Trabalho – FUNETEC (2005)
- Técnica em Edificações – IFPB (2008)
- Tecnóloga em Construção de Edifícios - IFPB (2008)

**PRODUÇÃO DE CIMENTO PARA POÇO DE PETRÓLEO A PARTIR DE
CIMENTOS PORTLAND COMERCIAIS**

Danielle do Nascimento Silva Oliveira

Dissertação aprovada em 29 de Junho de 2011, pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Gelmires de Araújo Neves

Orientador

UAEMa -- UFCG



Prof. Dr. Ulisses Targino Bezerra

Co-Orientador

IFPB



Prof. Dr. Heber Sivini Ferreira

Examinador Externo

DEMAT - UFPB



Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

Examinador Interno

UAEMa – UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus, que esteve comigo em todos os momentos, me dando o privilégio de concluir este trabalho mesmo com lutas e dificuldades.

Ao professor Dr. Ulisses Targino Bezerra, pela sugestão do tema do trabalho, pela orientação e dedicação durante o período de realização deste estudo.

Ao professor Dr. Gelmires de Araújo Neves pela orientação.

À minha querida e grande amiga Munique, cujo incentivo e companheirismo me fizeram subir mais um degrau na escada da vida.

À Ana Maria, que me acolheu no Laboratório de Reciclagem se tornando mais que companheira de trabalho, uma grande amiga.

Aos meus companheiros do Laboratório de Reciclagem, em especial a Alexsandra, Andréia, Izabelle, Suellen e Wilma. Pessoas solidárias, que trabalham com seriedade sem esquecer o bom humor, tornando o ambiente mais agradável.

Aos meus amigos e companheiros de turma em especial a Flavinha, Josy, Poli e Taci, que compartilharam comigo as alegrias e incertezas do mestrado.

Ao professor Salustiano pelas Normas cedidas e pelas dúvidas esclarecidas.

Ao Thiago A. Simões da UFPB, por ter realizado as análises das amostras através do método de Rietveld pelo programa TOPAS.

À Layana, pelo auxílio na realização dos ensaios.

Ao técnico de laboratório Alexandre do IFPB, por ter disponibilizado o Laboratório de Materiais da instituição para a realização do ensaio de Determinação de Tempo de Pega.

Ao LABEME pelo acolhimento e apoio.

À professora Lizandra F. A. Campos e ao professor Romualdo R. Menezes pelo auxílio no uso do delineamento de misturas.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

O cimento empregado em poços de petróleo (CPP) é uma variação do cimento Portland, com baixo teor de celita (C_3A) e com grãos maiores que os outros cimentos Portland comuns. É um cimento de aplicação bastante específica, que requer um controle maior de produção, o que encarece o produto e minimiza sua escala de produção. A presente pesquisa surgiu com o objetivo de compor um cimento para poço de petróleo a partir da mistura de cimentos comumente encontrados no comércio (CP II, CP III e CP IV) que pudesse substituir o CPP quando o mesmo não estiver disponível no mercado e haja a necessidade do seu emprego imediato. Os cimentos CP II, CP III e CP IV foram caracterizados física, química e mineralogicamente através de ensaios de granulometria por difração de laser, difração de raios X, resistência à compressão e fluorescência de raios X. Em seguida, foram submetidos à análise quantitativa de fases através do refinamento de Rietveld pelo programa Topas e, através de programação linear - método Simplex - foi determinado a mistura ideal para composição do novo cimento. O novo cimento foi caracterizado e comparado com as especificações da ABNT. Os resultados obtidos mostram que os cimentos utilizados como matérias-primas estão de acordo com as especificações das normas da ABNT. E que o novo cimento, denominado CPP Misturado, apresentou uma composição (teores das principais fases) que atendeu às especificações da NBR 9831 destinada ao cimento Portland Especial para poço de petróleo com moderada resistência a sulfatos. O baixo teor de C_3A , apresentado pelo novo cimento, retardou seu tempo de pega, aumentando o tempo em que o mesmo pode apresentar trabalhabilidade. Contudo, os resultados das demais caracterizações apontaram que o CPP Misturado atendeu parcialmente aos valores esperados. Com isso, ficou corroborado que pode ser viável o emprego de misturas de cimentos comerciais para produção de cimento para poço de petróleo desde que haja um aprofundamento nas pesquisas relativas a este tema, como forma de se atestar suas qualidades e aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Cimento Portland, CPP, Poços petrolíferos.

ABSTRACT

The cement used in oil wells (CPP) is a Portland cement variation, with low celite content (C_3A) and with larger grains than other common Portland cements. It's a very specific application cement, requiring greater production control, increasing the product costs and minimizing its production scale. The present research arose with objective to compose a cement for oil well from the cement mixture commonly found in the market (CP II, CP III e CP IV) that could replace the CPP when it is not available and the need for your immediate use exists. The cements CP II, CP III and CP IV were physics, chemical and mineralogical characterized through granulometry laser, X-ray diffraction, compression resistance and X-ray fluorescence tests. Then, they were subjected to quantitative analysis of phases through the Rietveld refinement by the Topas program and, through linear programming - Simplex Method - was determined the optimum mixture for the new cement composition. The new cement was characterized and compared with the specifications of the ABNT. The obtained results showed that the cements used as raw materials conform to ABNT specifications. And that the new cement, called CPP Mixed, presented a composition (main phases contents) that attended NBR 9831 specifications, intended for special Portland cement for oil well with moderate sulphates resistance. The low content of C_3A , presented by the new cement, retards the cement cure time, increasing the time that it can provide workability. However, the other characterizations results pointed that the CPP Mixed partially attended the expected values. With this, it was verified that can be viable the use of commercial cements mixtures for the production of oil well cement provided by a complementary research on this subject, as a way to demonstrate your qualities and technological applications.

Keywords: Portland Cement, CPP, Oil wells.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE FIGURAS.....	xv
LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral.....	3
2.2 Objetivos específicos	3
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 Cimento Portland	4
3.1.1 Definição.....	4
3.1.2 Histórico do cimento	5
3.1.3 Fabricação do cimento Portland.....	7
3.1.4 Constituintes do cimento Portland	9
3.1.5 Tipos de cimentos Portland.....	11
3.1.6 Cimento Portland para poços de petróleo	13
3.1.7 Breve histórico do cimento para poços de petróleo	14
3.1.8 Especificações do cimento para poços de petróleo	14
3.1.9 Classificação dos cimentos para poços de petróleo	17
3.2 Cimentação de poços	19
3.2.1 Cimentação primária.....	20
3.2.2 Cimentação secundária	21
3.3 Aditivos para cimentação.....	21
3.4 Método de refinamento de Rietveld.....	23
3.5 Planejamento e otimização de misturas	23
3.6 Programação linear	24

4.	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Materiais.....	25
4.2	Métodos.....	25
4.2.1	Fluxograma das atividades desenvolvidas	25
4.2.2	Armazenamento das amostras.....	27
4.2.3	Difração de raios X	27
4.2.4	Análise química por fluorescência de raios X	29
4.2.5	Análise granulométrica por difração a laser (AG).....	30
4.2.6	Tempo de pega	31
4.2.7	Resistência a compressão.....	31
4.2.8	Análise termogravimétrica.....	32
4.2.9	Análise textural por adsorção de nitrogênio	33
4.2.10	Análise quantitativa de fases.....	34
4.2.11	Delineamento de misturas.....	34
4.2.12	Programação linear	36
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
5.1	Caracterização dos cimentos usados como matéria prima (CP II, CP III e CP IV)	38
5.1.1	Análise química por fluorescência de raios X	38
5.1.2	Difração de raios X	42
5.1.3	Quantificação das fases pelo método de refinamento Rietveld	47
5.1.4	Análise granulométrica	49
5.1.5	Análise da textura por adsorção de nitrogênio.....	52
5.1.6	Análise termogravimétrica.....	53
5.1.7	Determinação da resistência à compressão	54
5.1.8	Determinação do tempo de pega.....	55
5.2	Determinação da composição do novo cimento	56
5.2.1	Composição do novo cimento através da programação linear.....	56
5.2.2	Composição do novo cimento através do delineamento de mistura.....	57
5.2.3	Escolha do método a ser usado para a formulação do novo cimento	66
5.3	Caracterização do CPP Misturado	67

5.3.1	Análise química por fluorescência de raios X	67
5.3.2	Difração de raios X	69
5.3.3	Quantificação das fases do CPP pelo SOLVER	71
5.3.4	Análise granulometria	71
5.3.5	Análise térmica	73
5.3.6	Tempo de pega	74
5.3.7	Resistência mecânica	75
6.	CONCLUSÕES.....	77
7.	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	79
8.	REFERÊNCIAS.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Requisitos químicos do CPP -----	15
Tabela 2 - Requisitos físicos do CPP-----	16
Tabela 3 - Classes do cimento Portland para poços de petróleo-----	19
Tabela 4 - Composições obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {3,2} -	35
Tabela 5 - Composição química dos cimentos CP II, CP III e CP IV -----	38
Tabela 6 - Requisito químico dos cimentos CP II, CP III e CP IV -----	39
Tabela 7 - Composição química do cimento Portland CP II – Z -----	40
Tabela 8 - Composição química do cimento Portland CP III -----	41
Tabela 9 - Composição química do cimento Portland CP IV -----	41
Tabela 10 - Ângulos de difração do cimento -----	42
Tabela 11- Análise quantitativa dos cimentos Portland puros e das frações peneiradas-----	47
Tabela 12 - Análises granulométricas das amostras de cimento Portland CP II, CP III e CP IV -----	50
Tabela 13 - Coeficiente de não-uniformidade e de curvatura dos CP II, CP III e CP IV -----	52
Tabela 14 - Valores de área específica (S_{BET}) e diâmetro médio de poros (D_{BET})-----	52
Tabela 15 - Resistência à compressão dos cimentos CP II, CP III e CP IV -----	54
Tabela 16 - Determinação do tempo de pega dos cimentos CP II, CP III e CP IV -----	55
Tabela 17 - Relatório de resposta -----	57
Tabela 18 - Resistência à compressão das composições feitas a partir do delineamento de misturas -----	58
Tabela 19 - Equações correlacionando os valores de RMC de 1 e 14 dias com as frações mássicas dos cimentos Portland CP II-Z, CP III, CP IV -----	58
Tabela 20 - Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis resistência mecânica -----	59
Tabela 21 - Tempo de pega das composições feitas a partir do delineamento de misturas-----	62
Tabela 22 - Equações correlacionando os valores de tempo de pega com as frações mássicas dos cimentos Portland CP II-Z, CP III, CP IV -----	63
Tabela 23 - Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis de tempo de pega	63
Tabela 24 - Composição química do cimento CPP misturado-----	67
Tabela 25 - Quantificação das fases do CPP pelo SOLVER-----	71
Tabela 26 - Análise granulométrica do CPP Misturado-----	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ruínas Romanas..	6
Figura 2 - Pirâmide egípcia	6
Figura 3 - Muralhas da China	6
Figura 4 - Fabricação do cimento Portland.	8
Figura 5 - Microscopia da seção polida de um nódulo de clínquer.	10
Figura 6 - Anular e tubo de revestimento após cimentação.	19
Figura 7 - Fluxograma da metodologia adotada	26
Figura 8 - Armazenamento das amostras	27
Figura 9 - Conjunto de peneiras	28
Figura 10 - Moinho Almofariz Pistilo MA 590.	28
Figura 11 - Difratorômetro de raios X.	29
Figura 12 - Aparelho de fluorescência de raios X EDX 720.	29
Figura 13 - Granulômetro de difração a laser.	30
Figura 14 - Aparelho de Vicat	31
Figura 15 - Corpo de prova submetido a ensaio de resistência à compressão aos 14 dias.	32
Figura 16 - Prensa da marca Shimadzu.	32
Figura 17 - Analisador térmico, diferencial e gravimétrico.	33
Figura 18 - Sistema ternário mostrando o triângulo dos cimentos CP II, CP III e CP IV.	35
Figura 19 - Difração de raios X dos cimentos CP II, CP III e CP IV.	43
Figura 20 - Difração de raios X do cimento CP II peneirado.	44
Figura 21 - Difração de raios X do cimento CP III peneirado	45
Figura 22 - Difração de raios X do cimento CP IV peneirado	46
Figura 23 - Cimento Portland CP II peneirado: quantificação de fases	48
Figura 24 - Cimento Portland CP III peneirado: quantificação de fases	48
Figura 25 - Cimento Portland CP IV peneirado: quantificação de fases	49
Figura 26 - Distribuição granulométrica acumulada dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV	50
Figura 27 - Histograma de frequência da percentagem em volume passante dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV	50

Figura 28 - Curvas de análise termogravimétrica dos Cimentos Portland CP II, CP III e CP IV	53
Figura 29 - Resistência à compressão dos cimentos CP II, CP III e CP IV	54
Figura 30 - Determinação do tempo de pega dos cimentos CP II, CP III e CP IV	55
Figura 31 – Janela da ferramenta SOLVER	56
Figura 32 - Projeções das superfícies de resposta para resistência a 1 dia.....	60
Figura 33 - Projeções das superfícies de resposta para resistência aos 14 dias.....	61
Figura 34 - Sobreposição dos resultados de resistência à compressão obtidos com 1 e 14 dias	62
Figura 35 - Projeções das superfícies de resposta para tempo inicial de pega	64
Figura 36 - Projeções das superfícies de resposta para tempo final de pega.....	65
Figura 37- Difração de raios X do cimento CP III (retido na peneira ABNT nº 200 e passado na peneira ABNT nº 325) e do CPP Misturado	69
Figura 38 - Difração de raios X do cimento CPP Especial e do CPP Misturado	70
Figura 39 – Distribuição granulométrica acumulada do cimento Portland Misturado	72
Figura 40 - Histograma de frequência da percentagem em volume passante do CPP Misturado	72
Figura 41 - Curvas de análise termogravimétrica do CPP Misturado	73
Figura 42 - Tempo de pega: CP III, CPP Misturado e CPP Especial.....	74
Figura 43 - Resistência à compressão dos cimentos CPP Especial, CP III e CPP Misturado..	75

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

Å - Ângstrom.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland.

AG - Análise granulométrica por difração de laser.

Al₂O₃ - Alumina.

API - Instituto Americano de Petróleo.

ARS - Alta Resistência a Sulfatos.

ASTM - American Society for Testing and Materials.

BET - Braunauer, Emmet e Teller, técnica de caracterização de parâmetros como área superficial e tamanho de partícula.

C₂S - Silicato dicálcico (belita).

C₃A - Aluminato tricálcico (celita).

C₃S - Silicato tricálcico (alita).

C₄AF - Ferroaluminato tetracálcico (ferrita).

CaO - Óxido de Cálcio.

CaSO₄ - Gesso (anidrita).

CaSO₄·2H₂O - Gesso (gipsita).

Cc - Coeficiente de curvatura.

CCT - Centro de Ciências e Tecnologia.

CIMESA - Cimento Sergipe S/A.

CNPq - Conselho Nacional de Pesquisa Científica.

CP (BC) - Cimento Portland de baixo calor de hidratação.

CP (RS) - Cimento Portland Resistente a sulfatos.

CP B - Cimento Portland Branco.

CP I - Cimento Portland Comum, sem nenhuma adição além do gesso.

CP I - S - Cimento Portland Comum, com 5% de material pozolânico em massa.

CP II - Cimento Portland composto tipo II.

CP II - E - Cimento Portland composto tipo II com adição de escória granulada de alto-forno.

CP II - F - Cimento Portland composto tipo II com adição de filer.

CP II - Z - Cimento Portland composto tipo II com adição de material pozolânico.

- CP III** - Cimento Portland de Alto Forno (tipo III).
- CP IV** - Cimento Portland composto tipo IV com adição de material pozzolânico.
- CP V ARI** - Cimento Portland tipo V com alta resistência inicial.
- CPP** - Cimento para Poço de Petróleo.
- C_{NU}** - Coeficiente de não-uniformidade.
- D** - Diâmetro.
- D_{BET}** - Diâmetro médio equivalente.
- DEMat** - Departamento de Engenharia de Materiais.
- DRX** - Difração de raios X.
- EDX** - Análise química por fluorescência de raios X.
- F** - Grau de significância do modelo.
- Fe₂O₃** - Óxido de Ferro.
- FUNETEC** - Fundação de Educação Tecnológica e Cultural da Paraíba.
- g** - Grama.
- g/cm³** - Unidade de massa específica.
- GF** - Gel final.
- GI** - Gel inicial.
- h** - Hora.
- IFPB** - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba.
- ISO** - Organização de Padronização Internacional.
- K₂O** - Óxido de potássio.
- LABEME** - Laboratório de Ensaio de Materiais e Estruturas.
- m** - Metro.
- m²/g** - Unidade de área específica.
- MgO** - Óxido de magnésio (Periclásio).
- min.** - Minuto.
- ml** - Mililitro.
- mm** - Milímetro.
- MnO₂** - Óxido de manganês.
- MPa** - Mega Pascal.
- MRS** - Média Resistência a Sulfatos.
- Na₂O** - Óxido de sódio.

NBR - Norma Brasileira Registrada.

NISTIR - National Institute of Standards and Technology.

nm - Nanometro.

°C - Grau Celsius.

°F - Grau Fahrenheit.

Pa - Pascal.

PB - Paraíba.

PET - Politereftalato de etileno.

Psi - Medida de pressão (libra por polegada quadrada).

RGO - Razão gás/óleo.

RMC - Resistência mecânica à compressão.

rpm - Rotações por minuto.

RS - Resistente a sulfatos.

R² - Coeficiente de determinação do modelo.

S_{BET} - Área específica determinada pelo método BET.

SiO₂ - Sílica (dióxido de silício).

SO₃ - Trióxido de enxofre.

TG - Análise termogravimétrica.

TiO₂ - Dióxido de Titânio.

UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais.

U_c - Unidade de consistência.

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande.

UFPB - Universidade Federal da Paraíba.

VP - Viscosidade plástica.

µm - Micrometro.

ρ – massa específica teórica.

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland é a designação convencionada mundialmente para um material com características aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob a ação da água (material anidro) e que, depois de endurecido, não se decompõe mais, mesmo que seja novamente submetido à ação da água.

Existem diferentes tipos de cimentos Portland no mercado, entre eles, o Cimento para Poços Petrolíferos (CPP), que constitui um tipo de cimento Portland de aplicação bastante específica, que é a cimentação de poços petrolíferos. O consumo desse tipo de cimento é pouco expressivo quando comparado ao de outros tipos de cimentos normalizados no Brasil.

O CPP é um tipo de cimento especial, constituído apenas por clínquer (material resultante da calcinação da mistura composta de calcário e argila submetidos a uma temperatura de cerca de 1 450°C) e por gesso, composto usado para retardar o tempo de pega, sem qualquer outro tipo de adição.

Durante o processo de fabricação do CPP, devem-se tomar cuidados especiais para assegurar que o produto mantenha as propriedades reológicas (plasticidade) durante a aplicação nos poços petrolíferos, necessárias para as condições de pressão e temperatura elevadas presentes em grandes profundidades. Por isso, o CPP é um material que, além de exigir um processo produtivo trabalhoso e demorado, o que minimiza sua escala de produção, é um cimento caro e difícil de ser encontrado em comparação aos demais tipos de cimentos Portland. Além disso, a falta deste cimento no mercado pode acarretar atrasos na cimentação dos poços por não ser aconselhável utilizar outros tipos de cimento para esta finalidade devido a necessidade de se garantir que o produto conserve suas características no momento da cimentação.

Quando uma cimentação é mal executada, seja por erro operacional, ou por erro de formulação da pasta de cimento, pode causar danos irreparáveis aos poços de petróleo, chegando à perda dos mesmos, causando prejuízos financeiros às companhias de petróleo. Por isso, é considerado uma das operações mais importantes na construção de poços petrolíferos (LIMA, 2008).

Atualmente, a busca por materiais alternativos a serem utilizados em cimentação de poços de petróleo é uma atividade em pleno desenvolvimento devido às descobertas atuais de inúmeras reservas petrolíferas, inclusive em território brasileiro. Procura-se, principalmente,

melhorar as propriedades das pastas de cimento utilizadas na cimentação desses poços, de forma que as intervenções posteriores de correção sejam minimizadas.

Entretanto, as pesquisas relacionadas com a cimentação de poços de petróleo tem se voltado principalmente para a melhoria das pastas de cimento, ou seja, procura-se adicionar ao CPP os mais variados tipos de materiais a fim de aditivar estas pastas para melhoria das propriedades do cimento empregado, não havendo na bibliografia estudos relacionados a alternativas que possam substituir de maneira viável e simplificada o cimento Portland Especial para poços de petróleo.

Assim, esta pesquisa surge como uma tentativa de compor um cimento para poço de petróleo a partir da mistura de cimentos comumente encontrados no comércio (CP II, CP III e CP IV) que possa substituir o CPP nas situações em que o mesmo não esteja disponível no mercado, o que não é incomum no dia a dia destas operações.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral compor um cimento Portland Especial a partir da mistura de cimentos Portland comuns (CP II, CP III e CP IV) que possa substituir os cimentos especiais usados para a cimentação de poços petrolíferos.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos que constituíram a presente pesquisa foram:

- caracterizar física, química e mineralogicamente os cimentos Portland CP II, CP III e CP IV de uso comum, os quais serviram de base para o novo produto - cimento equivalente ao cimento para poços petrolíferos;
- compor um cimento a partir de misturas de cimentos comuns (CP II, CP III e CP IV) que pudesse substituir o cimento para poços petrolíferos em algumas de suas aplicações;
- caracterizar física, química e mineralogicamente o novo cimento encontrado; e
- comparar as propriedades mecânicas e constituição de fases do novo cimento encontrado com as do cimento Portland Especial para poço de petróleo, comumente empregado nas cimentações primária e secundária dos poços de petróleo da região Nordeste do Brasil.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Cimento Portland

3.1.1 Definição

Nos dias atuais, o segundo material mais consumido é o concreto, que tem como principal componente o cimento Portland. Sendo superado apenas pelo consumo da água (MEHTA e MONTEIRO, 2008; 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.

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, mas que com o passar do tempo endurece, ganhando resistência mecânica.

Cimento Portland é a designação dada a um pó fino, constituído de silicatos e aluminatos complexos. Cujas características variam, principalmente, de acordo com o tamanho dos seus grãos e da quantidade dos seus principais compostos (silicatos e aluminatos).

Callister (2006), 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 forma uma pasta que, subsequentemente, pega e endurece, não voltando ao seu estado inicial. Nesse processo, o cimento produz uma reação exotérmica de cristalização de produtos hidratados, ganhando assim, resistência mecânica.

De acordo com Petrucci (1980), o cimento Portland é um material pulverulento obtido pela moagem de um produto denominado clínquer, produto este proveniente do cozimento até a fusão incipiente de mistura de calcário e argila convenientemente dosada e homogeneizada, de tal forma que toda a cal se combine 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 , originado principalmente do sulfato de cálcio, não ultrapasse 3%, a fim de regularizar o tempo de início das reações do aglomerante na água.

Há no mercado uma grande variedade de cimentos, cada qual voltado para uma aplicação específica, entre eles pode-se citar os cimentos Portland e seus derivados; os cimentos Aluminosos, usado 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, feito 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 (TARTUCE E GIOVANNETTI, 1990).

O nome *cimento Portland* foi dado ao produto por uma suposta semelhança de cor do cimento depois de endurecer, com uma pedra encontrada na ilha de Portland, localizada na Inglaterra.

Ao ser misturado com a água, o cimento Portland forma uma pasta cimentante muito utilizada na cimentação de poços petrolíferos. Quando a esta pasta são adicionados outros materiais de construção civil, tais como areia e brita, por exemplo, resulta em argamassas e concretos usados na construção de casas, edifícios, barragens, etc. 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).

3.1.2 Histórico do cimento

A utilização do cimento é bem antiga, supõe-se que o homem primitivo, da idade da pedra, 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, hidratado pelo sereno da noite, convertia-se novamente em pedra (LOPES, 1998 *apud* SÁ, 2009).

Grandes obras antigas tais como as ruínas romanas (Figura 1), as pirâmides egípcias (Figura 2) e as muralhas da China (Figura 3), 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.



Figura 1 - Ruínas Romanas
(<http://topfivedelviajero.blogspot.com>).

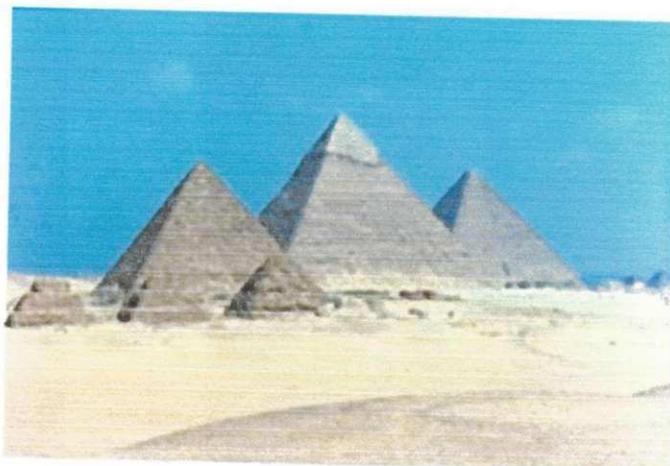


Figura 2 - Pirâmide egípcia
(www.brasilecola.com).

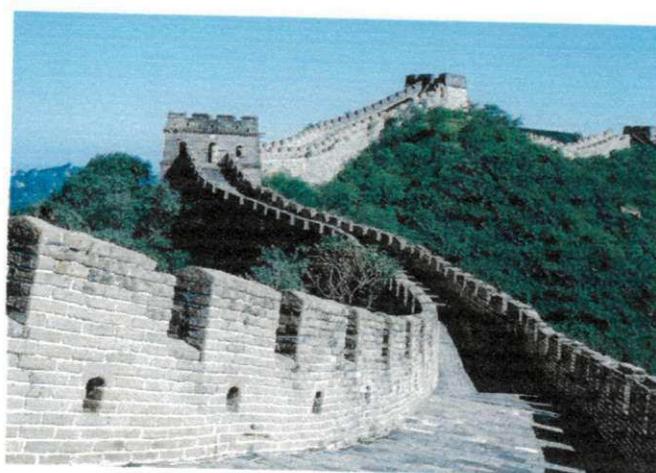


Figura 3 - Muralhas da China
(www.brasilecola.com).

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 energicamente 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 calcinado de calcário argiloso em proporções apropriadas com o nome de cimento Portland (ANDRIOLO E SCANDIUZZI, 1986 *apud* FERNANDES, 2007).

3.1.3 Fabricação do cimento Portland

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 do calcário com argila) para retardar o tempo de pega. Pois, sem adição do mesmo, o cimento endureceria em cerca de 15 min tornando sua utilização inviável.

As etapas que envolvem o processo são:

- extração das matérias - primas;
- preparo e dosagem da mistura crua;
- mistura e homogeneização;
- aquecimento ao forno;
- esfriamento;
- adição final e moagem; e

- ensacamento ou estocagem em silos.

Tartuce e Giovannetti (1990) 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 $1\ 400^{\circ}\text{C}$), em grandes fornos rotativos, gerando um material chamado de 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 o cimento Portland.

A Figura 4 mostra o fluxograma do processo de fabricação do cimento Portland.

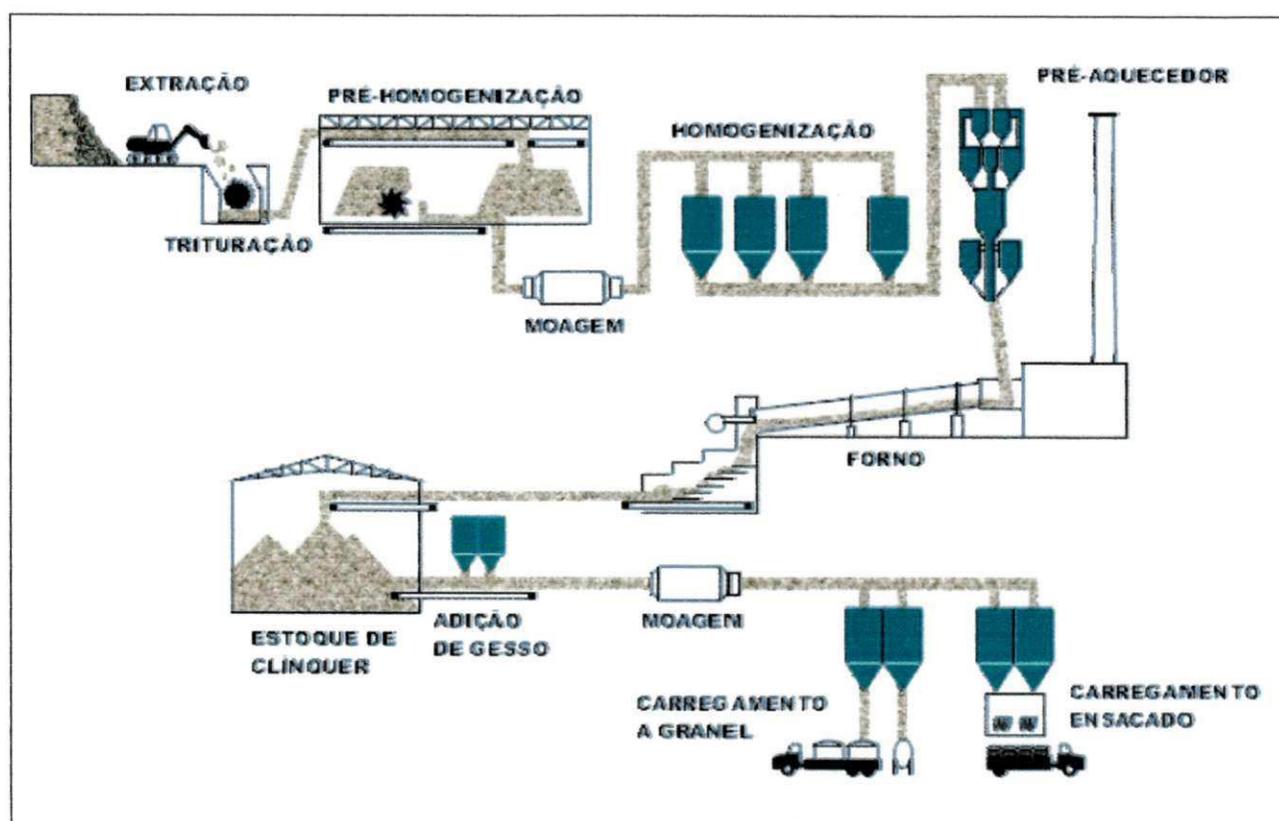


Figura 4 - Fabricação do cimento Portland (Renó, 2007)

3.1.4 Constituintes do cimento Portland

Os principais componentes químicos do cimento Portland são: a Cal (CaO), a Sílica (SiO₂), a Alumina (Al₂O₃) e o Óxido de Ferro (Fe₂O₃). Desses quatro componentes principais, denominados na indústria do cimento pelas letras C, S, A e F, respectivamente, derivam os compostos fundamentais mais complexos que determinam as propriedades do cimento, que são:

- *aluminato tricálcico* ((CaO)₃Al₂O₃ ou C₃A) *ou celita* - é o 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% de C₃A). 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);
- *ferro aluminato tetracálcico ou ferrita* ((CaO)₄Al₂O₃Fe₂O₃ ou C₄AF) - 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 C₃A, além de controlar a resistência à corrosão química do cimento;
- *silicato tricálcico ou alita* ((CaO)₃SiO₂ ou C₃S) - 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 C₃A; e
- *silicato dicálcico ou belita* ((CaO)₂SiO₂ ou C₂S) - possui uma baixa resistência mecânica inicial, porém confere ao cimento um aumento da resistência em longo prazo. Reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação.

A Figura 5 mostra as principais fases mineralógicas que constituem o clínquer:

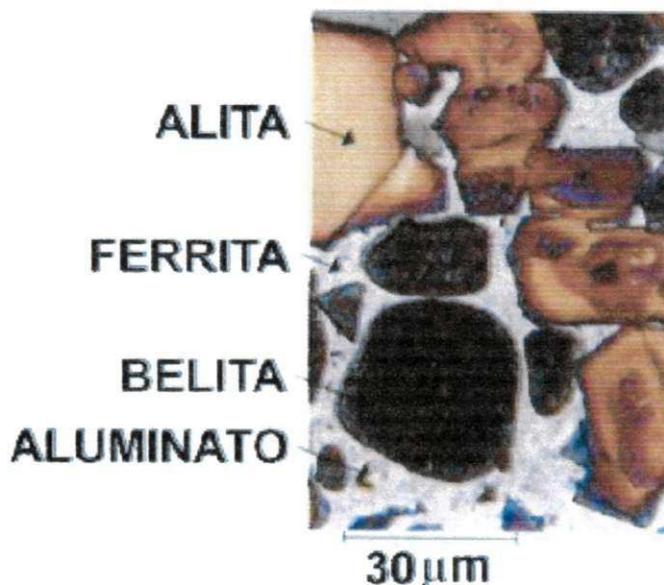


Figura 5 - Microscopia da seção polida de um nódulo de clínquer (CAMPOS *et al*, 2002).

De acordo com Nelson e Guillot (2006), a faixa usual de concentração dos óxidos presentes no cimento é:

- CaO: 60% - 70%;
- SiO₂: 18% - 22%;
- Al₂O₃: 4% - 6%; e
- Fe₂O₃: 2% - 4%.

Além dos compostos principais, existem compostos secundários, como MgO, TiO₂, MnO₂, K₂O e Na₂O; sendo que estes não representam mais do que uma pequena porcentagem da massa de cimento. Os álcalis de sódio e potássio (Na₂O e K₂O) podem acelerar a pega do cimento e estão na forma livre e como dopante nos C₂S e C₃S do cimento. Também, percebe-se que estes óxidos secundários influenciam na taxa de crescimento da resistência à compressão do cimento (SANTOS JÚNIOR, 2006; LIMA, 2008; ANJOS, 2009).

3.1.5 Tipos de cimento Portland

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 às suas características e propriedades. Todos eles são regidos por normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) e classificados nos seguintes tipos:

- *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 pozzolânico em massa. Ambos regulamentados pela NBR 5732 da ABNT e recomendados para construções de concreto em geral, porém, não são indicados para ambientes sulfatados nem expostos a águas subterrâneas;
- *cimento Portland CP II* – é regulamentado pela NBR 11578 da ABNT e dividido em:
 - ✓ *CP II-Z* (com adição de 6 a 14% de material pozzolânico e 0 a 10% de material carbonático/filer),
 - ✓ *CP II-E* (com adição de 6 a 34% de escória granulada de alto-forno e de 0 a 10% de material carbonático/filer), e
 - ✓ *CP II-F* (com 6 a 10% de adição de material carbonático/filer);
- *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 da ABNT;

- *cimento Portland CP IV (com pozolana)* – é um cimento que, quando usado em concreto, é mais impermeável, durável e mecanicamente mais resistente que o concreto feito com Cimento Portland Comum em idades avançadas, além de apresentar baixo calor de hidratação, possui adição de pozolana que varia de 15 a 50% o que propicia ao cimento alta impermeabilidade, durabilidade e resistência mecânica a longo prazo. É regulamentado pela NBR 5736 da ABNT, sendo indicado especialmente para obras expostas à ação de água corrente e ambientes agressivos;
- *cimento Portland CP V ARI (Alta Resistência Inicial)* – 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. Assim, ao reagir com a água, o CP V ARI adquire elevadas resistências com maior velocidade. É regulamentado pela NBR 5733 da ABNT;
- *cimento Portland CP (RS) (Resistente a sulfatos)* - 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 da ABNT. No entanto, vale salientar que qualquer cimento Portland pode ser classificado como resistente a sulfatos, desde que o mesmo se enquadre dentro de uma das características abaixo:
 - ✓ 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;
- *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 da ABNT; e
- *cimento Portland Branco (CP B)* - o Cimento Portland Branco é regulamentado pela NBR 12989 da ABNT. 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).

3.1.6 Cimento Portland para poços de petróleo

No Brasil são utilizados dois tipos de cimento Portland destinado à cimentação de poços de petróleo: Cimento Portland Classe G, que é padronizado pelo Instituto Americano de Petróleo (API), pela Organização de Padronização Internacional (ISO) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e o Cimento Portland Classe Especial, que é padronizado pela ABNT (MIRANDA, 2008). Ambos são definidos pela Norma NBR 9831 da ABNT 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 2440 m. Sendo apenas permitida a adição de gesso durante sua moagem.

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), 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.

Para Bezerra (2006), os cimentos de uso geral se diferem dos destinados para cimentação de poços de petróleo pelo controle adotado no processo de fabricação e também pelos teores dos quatro componentes básicos do cimento Portland (C_2S , C_3S , C_3A e C_4AF).

3.1.7 Breve histórico do cimento 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 onde 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, ampliando assim as possibilidades operacionais. Devido a este fato, diversas companhias passaram a adotar a prática de cimentar os revestimentos.

No ano seguinte, em 1923, indústrias americanas e européias 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 horas até 1946 e posteriormente de 24 a 36 horas). Hoje, as pastas podem se manter fluidas a alta temperatura e pressão por cerca de 4 horas, 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 horas a 8 horas após a cimentação.

3.1.8 Especificação do cimento para poços de petróleo

Os cimentos usados na cimentação de poços petrolíferos 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 cimentos conservem propriedades como capacidade de suportar altas temperaturas e pressão, bem como resistência a ambientes corrosivos.

A Norma NBR 9831 (1993) da ABNT especifica os requisitos químicos e físicos que devem ser atendidos pelo cimento Portland destinado a cimentação de poços petrolíferos de classe G e de classe Especial. Tais requisitos estão expostos nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Requisitos químicos do CPP (NBR 9831, 1993).

Requisitos químicos	Tipo	
	Média Resistência a Sulfatos (MRS)	Alta Resistência a Sulfatos (ARS)
Óxido de magnésio, máx. %	6,0	6,0
Trióxido de enxofre (SO ₃), máx. %	3,0	3,0
Perda ao fogo, máx. %	3,0	3,0
Resíduo insolúvel, máx. %	0,75	0,75
Cal livre, máx. %	2,0	2,0
Silicato tricálcico (C ₃ S), máx. %	58	65
mín. %	48	48
Aluminato tricálcico (C ₃ A), máx. %	8	3
C ₄ AF + 2 x C ₃ A, máx. %	-	24
Conteúdo alcalino total expresso em Na ₂ O equivalente, máx. %	0,75	0,75

A NBR 9831 (1993) da ABNT especifica ainda os cálculos realizados para determinar as fases do cimento:

- Caso a razão entre os percentuais de Al₂O₃ e Fe₂O₃ for igual ou menor do que 0,64, o teor de C₃A é igual a zero;
- Se a razão entre Al₂O₃ e Fe₂O₃ for maior ou igual a 0,64, os compostos devem ser calculados da seguinte forma:

$$- C_3A = 2,65 \times \%Al_2O_3 - 1,69 \times \%Fe_2O_3$$

$$- C_4AF = 3,04 \times \%Fe_2O_3$$

$$- C_3S = (4,07 \times \%CaO) - (7,60 \times \%SiO_2) - (6,72 \times \%Al_2O_3) - (1,43 \times \%Fe_2O_3) - (2,85 \times \%SO_3);$$

- Quando a razão entre Al₂O₃ e Fe₂O₃ for menor do que 0,64 é formada uma solução sólida ferro alumina-cálcio, expressa como:

$$- (C_4AF + C_2F) = (2,10 \times \%Al_2O_3) + (1,70 \times \%Fe_2O_3)$$

$$- C_3S = (4,07 \times \%CaO) - (7,60 \times \%SiO_2) - (4,48 \times \%Al_2O_3) - (2,86 \times \%Fe_2O_3) - (2,85 \times \%SO_3);$$

- O equivalente alcalino (Na_2O) deve ser calculado pela fórmula:

$$-\text{Na}_2\text{O} = (0,658 \times \%K_2\text{O}) + \%Na_2\text{O}$$

Tabela 2 – Requisitos físicos do CPP (NBR 9831, 1993).

Requisitos físicos			Valores
Água livre, máx.			3,5 ml
Resistência à compressão			
- Condições de cura			
Tempo (h)	Temperatura (°C)	Pressão	
8	38	Atmosférica	mín. 2,1 MPa (300 psi)
8	60	Atmosférica	mín. 10,3 MPa (1500 psi)
Tempo de espessamento			Limite inferior: 90 min Limite superior: 120 min
Consistência máxima no período de 15 min a 30 min de ensaio			30 U_c
Propriedades reológicas		27°C (80°F)	52°C (125°F)
- Gel inicial (GI) a 3 rpm, após parada de 10 s		- 12 Pa (25)	- 12 Pa (25)
- Gel final (GF) a 3 rpm, após parada de 10 min		- 16,8 Pa (35)	- 16,8 Pa (35)
- Consistência após 1 min a 3 rpm		- 9,6 Pa (20)	- 9,6 Pa (20)
- Consistência após 5 min a 3 rpm		- 9,6 Pa (20)	- 9,6 Pa (20)
- Viscosidade plástica (VP)		- 0,055 Pa.s (55)	- 0,055 Pa.s (55)
- Limite de escoamento (LE)		14,4 Pa a 33,5 Pa (30 a 70)	14,4 Pa a 38,3 Pa (30 a 80)

3.1.9 Classificação dos cimentos para poços de petróleo

Os cimentos usados em poços petrolíferos são divididos em tipos pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) e em classes pela *American Petroleum Institute* (API).

A API (*American Petroleum Institute*, 1997) classifica os cimentos especiais para poços de petróleo em nove classes (A a J) de acordo com a profundidade do poço de petróleo, temperatura e pressão de trabalho. Entre elas, 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; MEHTA e MONTEIRO, 1994; NASCIMENTO, 2006; SILVA *et al*, 2006). Estes cimentos são quimicamente semelhantes com o 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).

- *Classe A* – é empregada até 1830 m, quando propriedades especiais não são requeridas. Atualmente, o uso deste está restrito a cimentação de revestimento, em profundidade inferior a 830 m (LIMA, 2006).
- *Classe B* – esta classe é usada quando são requeridas condições de moderada resistência ao sulfato, até 1830 m e baixo teor de C_3A .
- *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 1830 m e encontra-se disponível em todos os graus de resistência ao sulfato.
- *Classe D* – possui pega retardada para maiores profundidades. É disponível para média e alta resistência ao sulfato, é utilizada de 1830 m a 3050 m, sob condições de moderadas temperaturas e pressões.

- *Classe E* – é um produto semelhante ao da classe D. Sendo disponível para média e alta resistência a sulfato e utilizada de 3050 m a 4270 m, sob condições de altas temperaturas e pressões.
- *Classe F* - utilizada sob condições extremas de altas temperaturas e pressões, de 4270 m a 4880 m, é um produto também similar ao da classe D. Disponível para média e alta resistência ao sulfato.
- *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. As duas são muito parecidas, a principal diferença entre elas está na área superficial. Ambas são utilizadas com poucos aditivos químicos até 2440 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.
- *Classe J*: utilizada em profundidades de 3660 m até 4880 m, sob condições de pressão e temperatura extremamente elevadas.

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.

A Tabela 3 mostra de forma simplificada as classes de cimento para poços de petróleo e suas respectivas aplicações de acordo com a API.

Tabela 3 - Classes do cimento Portland para poços de petróleo.

Classes	Resistência a	Resistência a alta temperatura	Profundidade
	sulfatos	e pressão	
A	baixa	baixa	1830 m (até 6000 pés)
B	moderada	baixa	1830 m (até 6000 pés)
C	alta	baixa	1830 m (até 6000 pés)
D	alta	moderada	3050 m (6 000 a 10000 pés)
E	alta	alta	4270 m (6000 a 14000 pés)
F	alta	boa (sob condições extremas)	4880 m (10000 a 16000 pés)
G e H	para uso sem aditivo até 2440 m (8000 pés). Pode ser usado em todas as condições previstas de A a E.		
J	alta	alta (sob condições extremas)	3660 a 4880 m (12000 a 16000 pés)

3.2 Cimentação de poços

A cimentação de poços para exploração de petróleo consiste no preenchimento do espaço anular, entre as paredes do poço e a tubulação de revestimento, com uma pasta composta de cimento, aditivo e água, essa pasta é deslocada através da própria tubulação de revestimento. Essa etapa tem como função fixar a tubulação de revestimento e evitar o fluxo de fluidos entre as zonas permeáveis. A Figura 6 mostra a fixação do revestimento através da pasta de cimento.

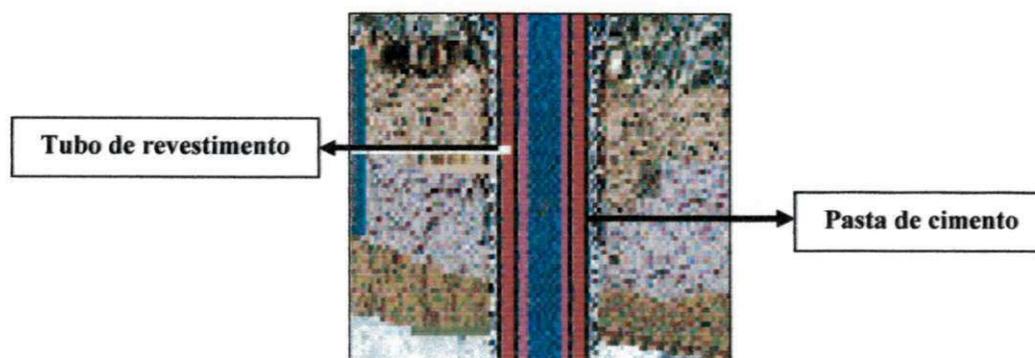


Figura 6 - Anular e tubo de revestimento após cimentação (Adaptado de Costa, 2004).

Para cimentação desses poços o cimento mais utilizado, em geral, é o cimento Portland devido as suas qualidades, fácil manuseio e adequação às diversas solicitações de um poço (LIMA, 2008; NELSON, 1990).

Os tipos de cimentação são:

- *cimentação primária*; e
- *cimentação secundária*.

3.2.1 Cimentação primária

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 (2008), 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.

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.

3.2.2 Cimentação secundária

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.

As cimentações secundárias são classificadas como: recimentação, compressão de cimento ou *Squeeze* e tampões de cimento.

De acordo com Triggia *et al* (2001), se por alguma razão, o topo de cimento não atingir a altura prevista no espaço anular, pode-se efetuar uma *recimentação*, fazendo-se circular pasta de cimento por trás do revestimento, através dos canhoneios, que são perfurações no revestimento.

Caso não seja possível a circulação da pasta, realiza-se a *compressão da pasta* ou *Squeeze* que consiste na injeção forçada de cimento sob pressão, visando corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos no revestimento ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir água.

Quando há casos de perda de circulação, abandono total ou parcial do poço, como base para desvios, etc., utilizam-se os *tampões de cimento*, que consiste no bombeamento de determinado volume de pasta para o poço, visando tamponar um trecho deste (MOTA, 2003; COSTA, 2004; LIMA, 2008).

3.3 Aditivos para cimentação

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

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:

- *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;
- *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%, e cloreto de sódio (NaCl) em proporção que não pode ultrapassar 6%;
- *estendedores* – servem para aumentar o rendimento da pasta ou para diminuir a sua densidade. Um dos mais usados é o silicato de sódio;
- *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 densidade. O sal de polinaftaleno é o mais usado na cimentação de poços petrolíferos;
- *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.

3.4 Método de refinamento de Rietveld

A descoberta dos raios X em 1895 por Röntgen deu margem para o surgimento de vários estudos teóricos e pesquisas na física e abriu uma gama de possibilidades em outras áreas do conhecimento. A insistência de Max von Laue, em 1912, em submeter materiais diversos a raios X permitiu que estruturas cristalinas fossem identificadas com precisão. Posteriormente a equação de Bragg viria fechar um ciclo bem sucedido de identificação de materiais, notadamente aqueles que possuíam estrutura cristalina (PADILHA, 1997).

Uma questão, porém, ainda não havia sido resolvida: identificadas as fases que compõem um composto, quanto de cada uma está presente? Um dos métodos utilizados para esta finalidade foi desenvolvido pelo pesquisador Rietveld, em 1969. Ele conseguiu desenvolver um método eficiente capaz de quantificar fases a partir de resultados de difração de raios X.

Associada ao DRX, o refinamento de Rietveld é um método que de grande relevância para otimização de controle de processos industriais no setor cimenteiro, pois possibilita a qualificação dos diferentes tipos de cimento Portland produzidos no Brasil, bem como o estudo deste cimento hidratado (GOBBO, 2009).

Hoje existem alguns programas disponíveis no mercado que operam em cima da idéia básica do método, como é o caso dos programas X-PERT, DBWS, MAUD, TOPAS, etc. Destes programas, o TOPAS tem se mostrado o mais robusto e preciso e foi empregado na identificação das fases dos cimentos Portland estudados e suas respectivas misturas.

3.5 Planejamento e otimização 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.

O planejamento experimental para o estudo de misturas apresenta uma importante diferença em relação aos demais planejamentos. 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).

Para Myers e Montgomery (2002) 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.

3.6 Programação linear

Desenvolvida durante e após a Segunda Guerra Mundial e em função dela, a Pesquisa Operacional tem auxiliado vários setores da indústria, comércio, militar, engenharia, pesquisa, etc. na busca de soluções matemáticas para questões que envolvem predominantemente a disponibilidade de recursos (HILLIER e LIEBERMAN, 1988).

Dentre as várias técnicas disponíveis na Pesquisa Operacional, a Programação Linear é uma das técnicas que parte do princípio de que vários recursos podem ser combinados para se chegar a um novo recurso não existente. Ela emprega o Método do Simplex, que é uma ferramenta matemática que busca soluções em função de restrições impostas aos sistemas, sempre supondo que os recursos variam de forma linear (GOLDBARG e LUNA, 2005). Embora nem todos os recursos obedeçam a esta hipótese, ou seja, variação linear, a grande maioria dos casos da vida prática podem ser simplificados para esta condição sem perda significativa nos resultados, principalmente quando se trata de produtos que são vendidos comercialmente em que, por exemplo, uma massa de 1 000 g pode ser aceita caso ela tenha 950 g ou 1 050 g.

A programação linear se trata de uma ferramenta que viabiliza a escolha da mistura de cimentos indicando quais as porcentagens que devem ser misturadas de cada tipo de cimento, para se chegar a um cimento que apresente propriedades mais parecidas com as propriedades do cimento Portland Especial.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os cimentos escolhidos foram:

- cimento Portland CP II-Z 32 (cimento Portland composto com pozolana) da marca Nassau, empresa Itapessoca Agro Industrial S/A, localizada em Goiana, PE;
- cimento Portland CP III 40 RS (cimento Portland de alto forno – Resistente a Sulfatos) da marca Brasil, empresa CIMEC, localizado em Cabo de Santo Agostinho, PE;
- cimento Portland CP IV 32 RS (cimento Portland pozolânico – Resistente a Sulfatos) da marca ITA, empresa Itapessoca Agro Industrial S/A, localizada em Goiana, PE; e
- cimento Portland Especial fornecido pela CIMESA, localizada em Laranjeiras, SE. O cimento Portland Especial é um cimento modificado industrialmente que possui propriedades equivalentes a alguns cimentos Portland para cimentação de poços de petróleo.

A escolha dos cimentos CP II, CP III e CP IV se deu pelo fato dos cimentos serem resistentes a ambientes agressivos e por terem cinética de hidratação lenta se comparados com os demais tipos de cimentos comumente encontrados no mercado.

Sendo de fabricantes distintos porque as indústrias de cimento, de modo geral, não fabricam todos os tipos de cimentos em suas unidades fabris.

4.2 Métodos

4.2.1 Fluxograma das atividades desenvolvidas

A Figura 7 mostra as etapas desenvolvidas para obtenção do cimento destinado a cimentação de poços petrolíferos, aqui denominado de CPP Misturado.

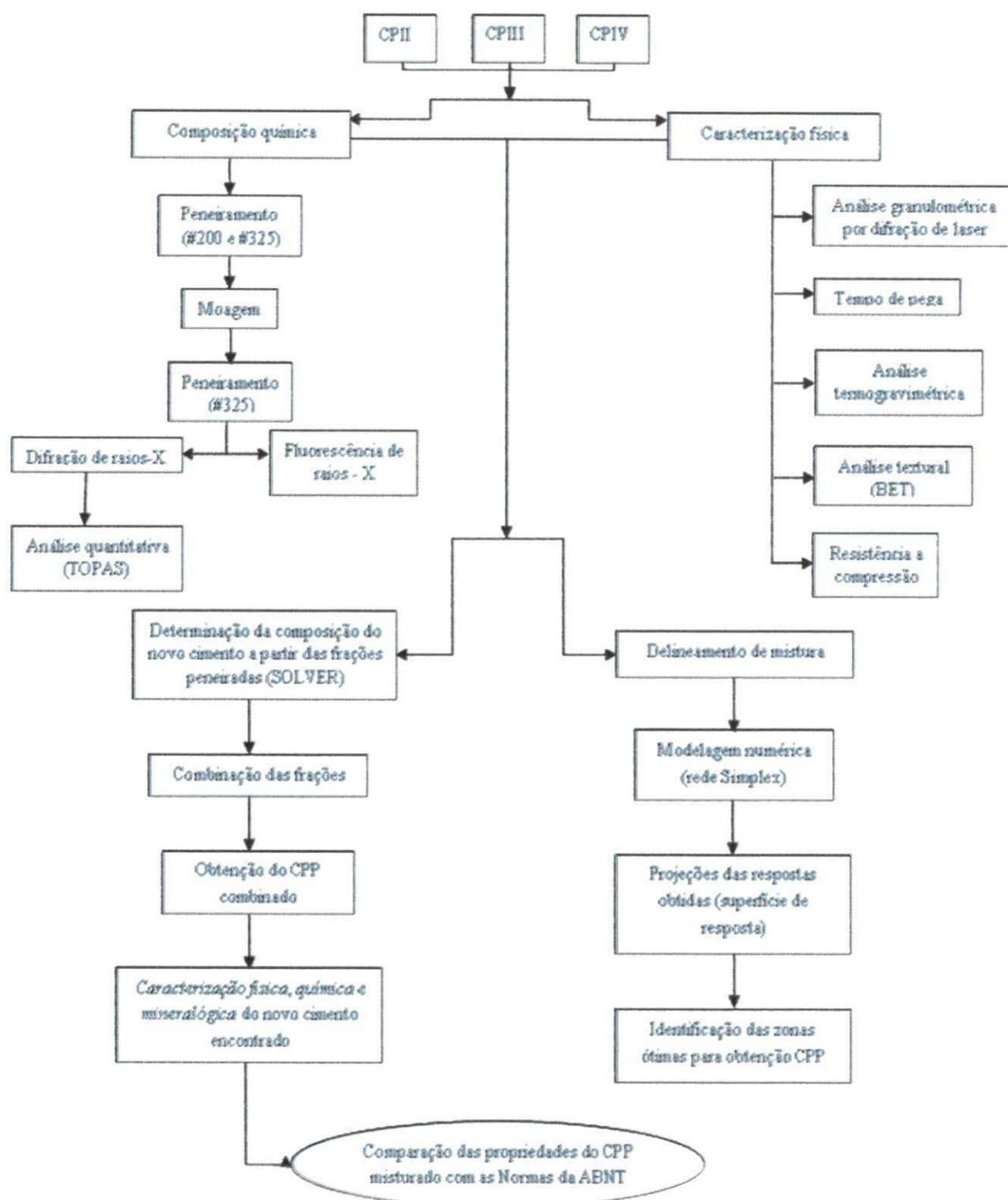


Figura 7 – Fluxograma da metodologia adotada.

4.2.2 Armazenamento das amostras

Os cimentos utilizados na pesquisa foram adquiridos em sacos de papel *kraft* de múltiplas folhas. Essa embalagem é usada para proteger o cimento da umidade e do manuseio no transporte, ao menor preço para o consumidor. Além disso, o saco de papel é o único que permite o enchimento com material ainda bastante aquecido.

Contudo, o saco de papel protege pouco o cimento nele contido da ação direta da água. Por isso, os cimentos foram armazenados em garrafas PET's e colocados em cima de uma base de madeira afastados da parede para evitar umidade, como mostra a Figura 8. Isto se deu porque o processo de estocagem adequada do cimento foi de fundamental importância para a pesquisa, pois se o cimento tivesse entrado em contato com a água, ele iria hidratar-se, inviabilizando, conseqüentemente, a análise quantitativa das fases contidas em cada um dos tipos.



Figura 8 - Armazenamento das amostras.

4.2.3 Difração de raios X

Para a análise de difração de raios X, uma fração dos cimentos Portland - CP II, CP III e CP IV - foram passados inicialmente, em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) e ABNT nº 325 (0,045 mm) como mostra a Figura 9. Esse peneiramento inicial foi realizado com intuito de verificar o que aconteceria com os cimentos quando submetidos ao peneiramento, ou seja, se existiria uma separação de suas fases, fato este que foi verificado pela análise quantitativa das fases. Esses dados também serviram como base para o desenvolvimento do novo cimento através da programação linear.

As frações retidas nas peneiras foram moídas através do moinho almofariz Pistilo MA 590 (Figura 10) e, em seguida, repassado em peneira ABNT nº 325 (0,045 mm), a fim de aumentar a identificação dos picos e a precisão da análise quantitativa das fases presentes.

As amostras de cimento Portland CP II, CP III e CP IV que não foram submetidas ao peneiramento inicial, bem como a mostra do novo cimento obtido, foram moídas e passadas em peneira ABNT nº 325 (0,045 mm) com a finalidade de melhorar a análise do material pelo equipamento.



Figura 9 - Conjunto de peneiras.

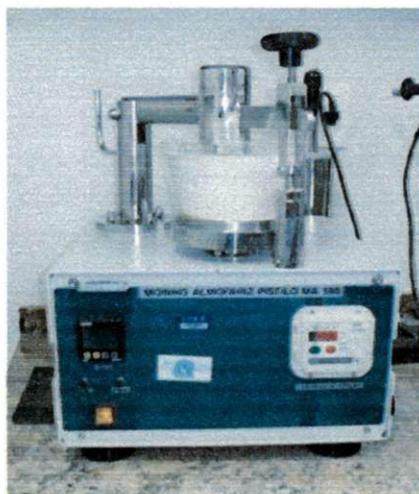


Figura 10 - Moinho Almofariz Pistilo MA 590.

Para determinar quais as fases cristalinas presentes nos cimentos, foi utilizado o difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD 6000 (Figura 11). A varredura foi

realizada a $2^\circ/\text{min}$, com valores de 2θ entre 5° e 80° . As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Caracterização da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande-PB.

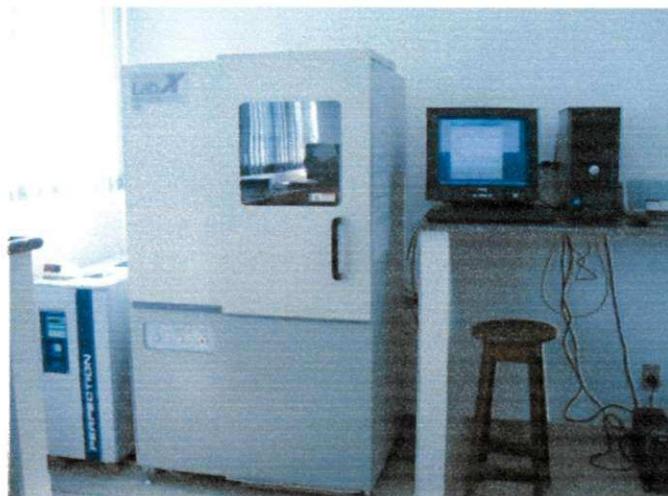


Figura 11 - Difratorômetro de raios X.

4.2.4 Análise química por fluorescência de raios X

As amostras de cimento foram analisadas quimicamente por fluorescência de raios X em equipamento Shimadzu EDX-720, pertencente ao Laboratório de Caracterização da UAEMa/CCT/UFCG, Campina Grande-PB (Figura 12), na forma de pastilhas.

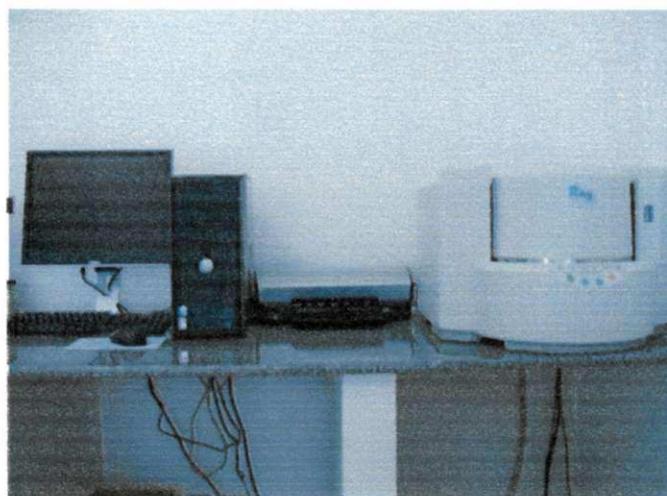


Figura 12 – Aparelho de fluorescência de raios X EDX 720.

O mesmo tratamento dado as amostras submetidas à análise de difração de raios X foi dado às amostras analisadas pelo método de fluorescência de raios X: cada cimento (CP II, CP III E CP IV) foi peneirado em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) e ABNT nº 325 (0,045

mm), a fim de verificar a quantidade de cada elemento que ficou retido em cada peneira, bem como o que passou por elas; as frações retidas em cada uma delas, assim como as amostras de cimento que não foram peneiradas e a amostra do novo cimento obtido, foram moídas através do moinho almofariz Pistilo MA 590 e; em seguida, repassado em peneira ABNT nº 325 (0,045 mm), a fim de melhorar a identificação dos elementos constituintes das amostras de cimento e a precisão da análise pelo equipamento.

4.2.5 Análise granulométrica por difração de laser (AG)

A granulometria do cimento e dos materiais a ele adicionados é importante, pois influenciam no teor de água requerido pela mistura para atingir uma dada consistência, e regem o fator de empacotamento da mistura que, por sua vez, controla o comportamento mecânico da pasta compósita. Além de ser um fator que influencia o tempo de pega das mesmas.

Foram realizadas análises granulométricas no Laboratório de Caracterização da UAEMA/CCT/UFCG, Campina Grande-PB, através do granulômetro de difração a laser da marca Cilas, modelo 1064 (Figura 13). Esse equipamento utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida ótica através de difração de laser. Esse método combina a relação proporcional entre a difração de laser e a concentração e tamanho das partículas.



Figura 13 - Granulômetro de difração a laser.

4.2.6 Tempo de pega

A determinação do tempo de pega foi realizada de acordo com a Norma ABNT NBR NM 65, de 2003. Para o ensaio, foi utilizado o aparelho de Vicat (Figura 14) 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 Materiais II do IFPB, João Pessoa-PB.



Figura 14 - Aparelho de Vicat.

4.2.7 Resistência à compressão

Para determinação da resistência à compressão foram moldados corpos-de-prova prismáticos (5 cm x 5 cm x 5 cm). A escolha do formato se deu a fim de reduzir a quantidade matéria-prima a ser usado na confecção dos corpos-de-prova sem influenciar no resultado do ensaio.

Foram submetidos aos testes nas idades de 1 dia e 14 dias (Figura 15), utilizando uma prensa da marca Shimadzu, modelo Autograph AG-IS, com capacidade máxima de 100 kN (Figura 16). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Reciclagem da UFCG, Campina Grande-PB.



Figura 15 - Corpo de prova submetido a ensaio de resistência à compressão aos 14 dias.



Figura 16 - Prensa da marca Shimadzu.

4.2.8 Análise termogravimétrica

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um analisador térmico diferencial e gravimétrico da marca Shimadzu, modelo DTG-60 (Figura 17), em atmosfera de nitrogênio com uma taxa de aquecimento de 12,5°C/min, submetidos a uma temperatura de 1000°C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Reciclagem da UFCG, Campina Grande-PB.

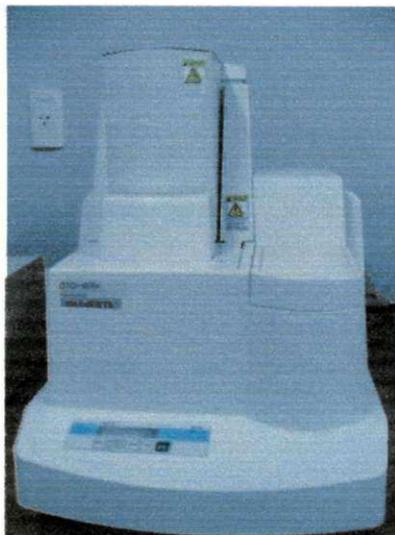


Figura 17 - Analisador térmico, diferencial e gravimétrico.

4.2.9 Análise da textura por adsorção de nitrogênio

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Braunauer, Emmet e Teller (BET), para isso, foi utilizado um equipamento da Quantachrome, modelo NOVA 3200, pertencente ao Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A técnica também foi usada no trabalho de Reed *et al* (1983 *apud* LIMA, 2010), para determinar o tamanho de partículas. A Equação 1 pode ser usada para determinar o tamanho médio das partículas considerando as mesmas como esferas.

$$D_{\text{BET}} = \frac{3}{S_{\text{BET},\rho}}$$

(Equação 1)

Em que:

- D_{BET} = diâmetro médio equivalente (nm);
- 3 = constante usada como fator de forma;

- S_{BET} = área específica determinada pelo método BET (m^2/g); e
- ρ = massa específica do cimento Portland ($3,15 \text{ g/cm}^3$).

4.2.10 Análise quantitativa de fases

Os espectros obtidos na difração de raios X foram avaliados quantitativamente pelo método de Rietveld, através do programa TOPAS, que indicou a quantidade de cada uma das principais fases presentes no cimento, especificamente o C_3A , o C_2S , o C_3S e o C_4AF .

De acordo com Gobbo (2009), a quantificação das diversas fases presentes no cimento simultaneamente com a técnica de DRX - Rietveld torna possível a correlação das proporções dos compostos com as características físico-mecânicas que são responsáveis por agregar valor e identidade ao produto.

Neste trabalho, o refinamento de Rietveld foi usado com a finalidade de verificar se há uma separação das fases presentes no cimento quando submetidas a um peneiramento simples através da quantificação das porções de cada fase que ficaram retidas em cada peneira e das porções que passaram por elas.

Porém, devido à falta de maior experiência no uso do refinamento com o programa TOPAS, cometeu-se, aqui, o erro de se quantificar apenas as fases C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Embora menos importantes, outras fases deveriam ter sido incluídas também, como o gesso, o periclásio e a cal livre que, juntamente com as 4 principais, compõem praticamente os 100% dos cimentos Portland.

4.2.11 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 em rede Simplex centróide {3,2}, aumentado com pontos interiores, total de dez pontos (Figura 18). As combinações se encontram na Tabela 4.

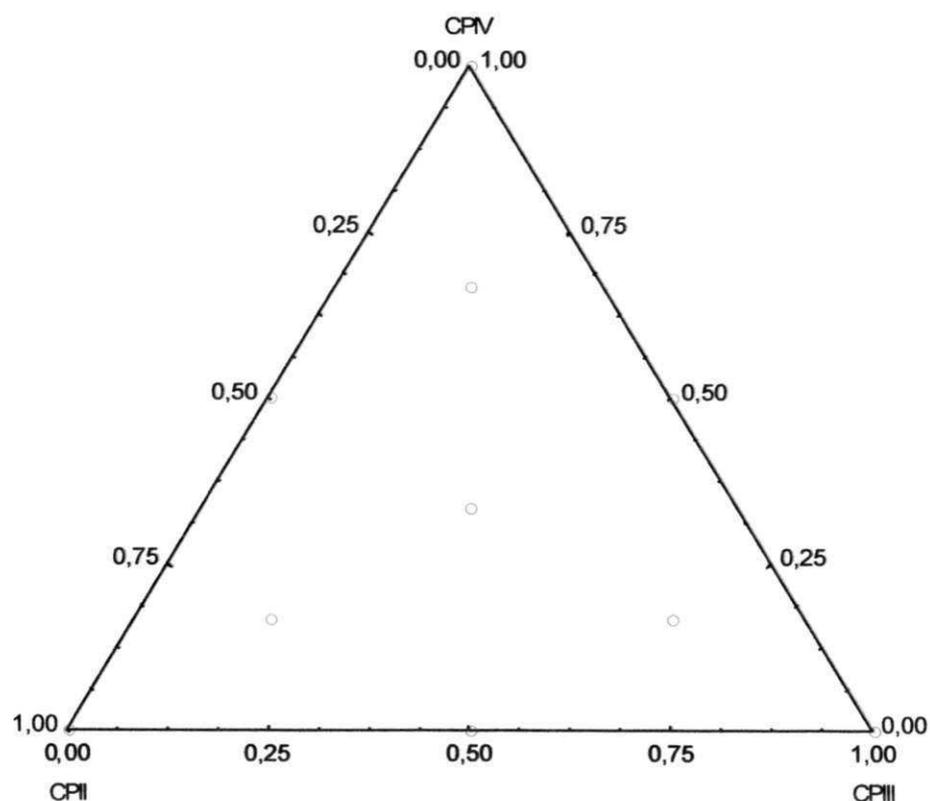


Figura 18 - Sistema ternário mostrando o triângulo dos cimentos CP II, CP III e CP IV.

Tabela 4 - Composições obtidas através do planejamento em rede simplex centróide {3,2}.

Composição	Proporções dos cimentos [%]		
	Cimento CP II - Z	Cimento CP III	Cimento CP IV
1	100,00	0,00	0,00
2	0,00	100,00	0,00
3	0,00	0,00	100,00
4	50,00	50,00	0,00
5	50,00	0,00	50,00
6	0,00	50,00	50,00
7	33,33	33,33	33,33
8	66,67	16,67	16,67
9	16,67	66,67	16,67
10	16,67	16,67	66,67

Em seguida, foram utilizados para o ajuste dos valores de resposta (resistência à compressão e tempo de pega) os modelos linear (Equação 2), quadrático (Equação 3),

cúbico especial (Equação 4) e cúbico completo (Equação 5) em termos dos componentes A, B e C (cimentos CP II, CP III, CP IV, respectivamente).

$$Y(A,B,C) = b_1A + b_2B + b_3C \quad (\text{Equação 2})$$

$$Y(A,B,C) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6BC \quad (\text{Equação 3})$$

$$Y(A,B,C) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6BC + b_7ABC \quad (\text{Equação 4})$$

$$Y(A,B,C) = b_1A + b_2B + b_3C + b_4AB + b_5AC + b_6BC + b_7ABC + b_8AB(A-B) + b_9AC(A-C) + b_{10}BC(B-C) \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo:

- Y é a estimativa da resposta de resistência à compressão ou tempo de pega;
- b_x são os coeficientes lineares das equações; e
- A, B e C são as proporções das matérias primas presentes nas formulações, ou seja, CP II, CP III e CP IV, respectivamente.

Os resultados obtidos na caracterização 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%.

4.2.12 Programação linear

Para determinar as proporções de cada matéria-prima a ser utilizada para a composição do novo cimento, foi usada a técnica da programação linear, através do método Simplex, em que as proporções desejadas da nova mistura foram restritas em função do que é estabelecido pela norma NBR 9831 (1993) da ABNT que especifica os

teores de C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF presentes no cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos CPP – classe G.

A resolução dos problemas de programação linear foi realizada no aplicativo Solver, que é uma ferramenta matemática disponível na planilha eletrônica Excel.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização dos cimentos usados como matéria prima (CP II, CP III e CP IV)

5.1.1 Análise química por fluorescência de raios X

Na Tabela 5 estão apresentadas as composições químicas dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV.

Tabela 5 - Composição química dos cimentos CP II, CP III e CP IV.
Composição química

	CP II - Z	CP III	CP IV
CaO	55,0	49,0	41,6
SiO ₂	24,6	22,7	38,2
Al ₂ O ₃	6,6	11,9	8,3
SO ₃	5,3	7,2	5,1
MgO	2,9	6,0	2,2
Fe ₂ O ₃	2,8	1,4	2,4
K ₂ O	2,4	0,6	1,8
TiO ₂	0,3	0,7	0,2
Outros	0,1	0,5	0,2

Avaliando os valores da composição química (Tabela 5), verificou-se que o cimento CP II, é constituído basicamente de óxido de cálcio (CaO) com 55%, dióxido de silício (SiO₂) com 24,6% e porções similares de Al₂O₃ e SO₃ com 6,6% e 5,3% respectivamente. Os teores de MgO, Fe₂O₃ e K₂O também apresentaram valores semelhantes.

O cimento CP III, é constituído basicamente de óxido de cálcio (CaO) com 49%, dióxido de silício (SiO₂) com 22,7% e de Al₂O₃ com 11,9%. O SO₃ representa 7,2% e MgO 6%.

Em relação ao CP IV, os compostos químicos com teores mais significantes são: o CaO com 41,6%, o SiO₂ com 38,2%, o Al₂O₃ com 8,3% e o SO₃ com 5,1%.

Com isso, pôde-se observar que a cal (CaO) está presente em maior quantidade nos três cimentos. Sendo o CP II-Z o que apresentou maior concentração deste elemento (55%). A sílica (SiO₂) foi a segunda substância presente em maior quantidade, sendo o CP IV, com maior concentração (38,2%) deste elemento. A alumina (Al₂O₃) ocupa a terceira posição, estando mais presente no CP III (11,9%).

A composição química dos cimentos Portland devem atender aos parâmetros da ABNT (Tabela 6). A Norma NBR 11578 (1991) da ABNT especifica os requisitos químicos que devem ser atendidos pelo cimento CP II – Z com adição de pozolana. A Norma NBR 5735 (1991) da ABNT especifica os requisitos químicos que devem ser atendidos pelo cimento CP III. E a Norma NBR 5736 (1991) da ABNT especifica os requisitos químicos que devem ser atendidos pelo cimento CP IV.

Tabela 6 - Requisito químico dos cimentos CP II, CP III e CP IV (NBR 11578, 1991; NBR 5735, 1991; NBR 5736, 1991).

Requisitos químicos	Valores (%)		
	CP II - Z	CP III	CP IV
Clínquer + sulfato de cálcio	94 - 76	65 - 25	85 - 45
Material pozolânico	6 - 14	-	15 - 50
Escória granulada de alto-forno	-	35 - 70	-
Óxido de magnésio (MgO)	≤ 6,5	-	- 6,5
Trióxido de enxofre (SO ₃)	≤ 4,0	- 4,0	- 4,0
Anidrido carbônico (CO ₂)	≤ 5,0	- 3,0	- 3,0

Para melhor compreensão, o clínquer é formado basicamente de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃. O material pozolânico é um material silicoso ou sílico-aluminoso que têm pouca ou nenhum valor cimentício, mas, quando finamente subdivididos e na presença de umidade, reagem quimicamente com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente formando compostos com propriedades cimentícias, sendo formado essencialmente de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ e NaO. A escória granulada de alto-forno é um produto obtido pela fusão e arrefecimento da escória de ferro (um subproduto do ferro e do aço) de um alto forno em água ou vapor para produzir um produto vítreo granulado que é, então seco e moído em um pó fino, sendo composto basicamente de CaO, SiO₂, Al₂O₃ e MgO.

Tomando como referência os valores da Tabela 6 e confrontando com os valores da Tabela 5, verificou-se que os cimentos CP II-Z, CP III e CP IV apresentaram composição

química satisfatória quando comparadas com os resultados apresentados pelas normas técnicas. Exceto para os valores de SO_3 , resultado da incorporação das cinzas do combustível do forno e também da contribuição do gesso.

A Tabela 7 apresenta a composição química do cimento Portland CP II - Z passado em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) e em peneira ABNT nº 325 (0,045 mm), sendo analisadas as amostras que ficaram retidas em cada uma delas, bem como o material que passou pelas duas peneiras e ficou retida no fundo. Sendo considerado como 100% a amostra que ficou retida em cada peneira.

Tabela 7 - Composição química do cimento Portland CP II - Z.

Composição química			
	CP II - Ret.#200	CP II - Ret.#325	CP II - Fundo
CaO	51,7	53,5	54,7
SiO ₂	27,4	26,5	24,5
Al ₂ O ₃	7,4	7,1	6,7
SO ₃	5,0	4,7	6,0
MgO	3,1	2,9	2,8
Fe ₂ O ₃	2,7	2,8	2,5
K ₂ O	2,3	2,2	2,4
Outros	0,4	0,3	0,4

Analisando os valores da Tabela 7, pôde-se observar que embora se tenha percentagens similares de alguns elementos, como é o caso do Fe_2O_3 e do K_2O , há uma diferença nas frações retidas de outros elementos em cada peneira, mostrando que, com o peneiramento há uma separação de alguns elementos. Isso pôde ser observado com a Cal (CaO) e o sulfato (SO_3), que passaram mais facilmente pelas peneiras. Já a sílica (SiO_2) e a alumina (Al_2O_3) tiveram dificuldade em passar pelas peneiras, ou seja, suas partículas são maiores que as demais.

A Tabela 8 apresenta a composição química do cimento Portland CP III passado em peneira ABNT nº 200 (0,074 mm) e em peneira ABNT nº 325 (0,045 mm), sendo analisadas as amostras retidas em cada uma delas, bem como o que passou pelas duas e ficou retida no fundo.

Tabela 8 - Composição química do cimento Portland CP III.

Composição química			
	CP III-Ret.#200	CP III-Ret.#325	CP III-Fundo
CaO	41,6	46,7	49,4
SiO ₂	25,1	23,2	22,2
Al ₂ O ₃	13,8	13,0	12,0
SO ₃	9,5	7,0	6,6
MgO	7,2	6,9	6,5
Fe ₂ O ₃	0,7	1,0	1,4
TiO ₂	0,8	0,9	0,7
K ₂ O	0,6	0,6	0,6
Outros	0,7	0,7	0,6

Assim como os cimentos CP II e CP III, as porções peneiradas e retidas em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm) e em peneira ABNT n° 325 (0,045 mm) do cimento CP IV também foram avaliadas quimicamente, bem como a porção que ficou no fundo do conjunto de peneiras (Tabela 9).

Tabela 9 - Composição química dos cimentos Portland CP IV.

Composição química			
	CP IV-Ret.#200	CP IV-Ret.#325	CP IV-Fundo
CaO	32,2	36,6	42,3
SiO ₂	49,3	46,5	38,0
Al ₂ O ₃	9,4	8,4	8,2
SO ₃	3,6	2,4	5,0
Fe ₂ O ₃	1,9	2,1	2,2
MgO	1,7	2,3	2,2
K ₂ O	1,5	1,3	1,7
TiO ₂	0,3	0,2	0,3
Outros	0,1	0,2	0,1

Analisando as Tabelas 8 e 9, observou-se o mesmo evento observado na Tabela 7, ou seja, embora se tenha percentagens de alguns elementos similares, há uma diferença nas frações retidas de outros elementos em cada peneira.

Com a Tabela 8, pôde ser verificado que o ferro (Fe_2O_3) passou com maior facilidade e o sulfato (SO_3) teve dificuldade em passar pelas peneiras.

Com a Tabela 9, pôde ser observado que a porção de cal (CaO) que passou pelas peneiras é maior para o CP IV do que pelos outros dois cimentos analisados anteriormente. Isso ocorreu de maneira oposta também com a sílica (SiO_2), ou seja, ela teve uma maior dificuldade em passar pelo conjunto de peneiras que nos demais cimentos.

5.1.2 Difração de raios X

Os ângulos de difração dos cimentos foram identificados segundo as fichas catalográficas encontradas em NISTIR 5755 (1996) (Tabela 10).

Tabela 10 - Ângulos de difração do cimento (NISTIR 5755, 1996).

Fase	Principais ângulos
Alita (C_3S)	34,41 - 32,26 - 29,51
Belita (C_2S)	32,57 - 33,28 - 41,27
Ferrita (C_4AF)	33,88 - 12,20 - 50,23
Celita (C_3A)	33,24 - 32,98 - 47,33
Periclásio (MgO)	42,91 - 62,31 - 78,61
Quartzo (SiO)	26,65 - 20,85 - 50,14
Gesso ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	11,59 - 20,72 - 29,11

Na Figura 19 encontram-se os difratogramas das amostras dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV.

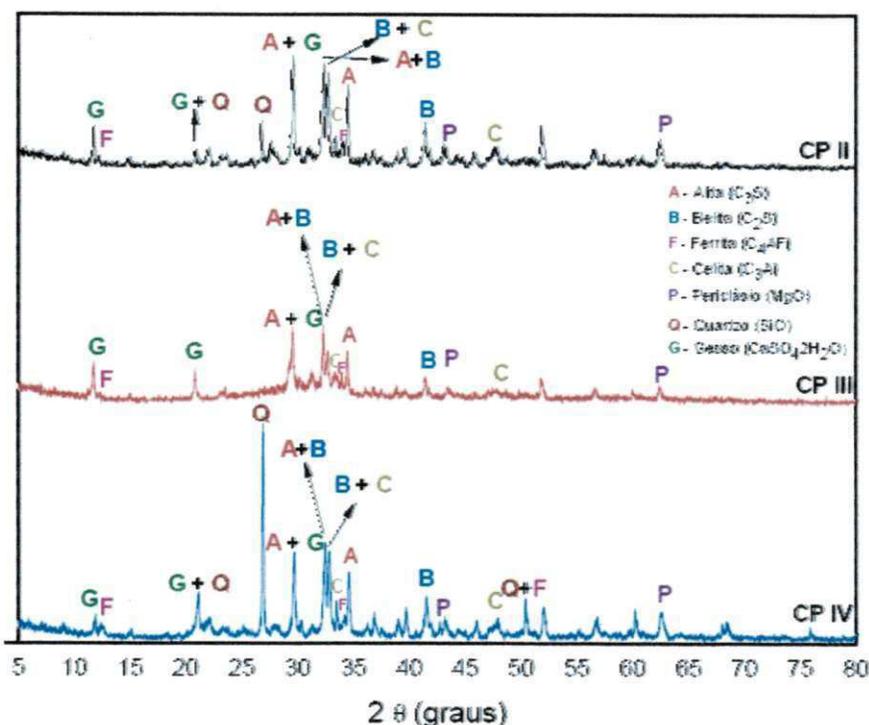


Figura 19 - Difração de raios X dos cimentos CP II, CP III e CP IV.

Analisando a Figura 19, verificaram-se as principais fases mineralógicas dos cimentos: C_3S (silicato tricálcico/alita), C_2S (silicato de dicálcio/belita), C_4AF (ferro aluminato tetracálcico/ferrita) e C_3A (aluminato tricálcico/celita) – além do dióxido de silício/quartzo (SiO_2) e do gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

O difratograma do cimento Portland CP II, mostrou que o composto alita provavelmente estava presente em maior quantidade ou de forma mais cristalina que os demais compostos presentes neste cimento.

No difratograma do CP III, assim como no do CP II, observou-se que a alita estava presente de forma mais cristalina ou em maior quantidade que os demais compostos presentes na amostra.

Já no difratograma do CP IV, dos quatro compostos identificados, provavelmente o mais cristalino ou abundante também foi a alita. Contudo, nele se destacou um pico intenso na região caracterizada pela distância interplanar de $26,72 \text{ \AA}$ que caracterizou a presença do quartzo (dióxido de silício) em uma forma bem cristalina. Isto foi esperado em função deste tipo de cimento possuir a adição de pozolana em grande quantidade, que é caracterizada pelo alto teor de sílica.

A Figura 20 mostra os difratogramas do cimento Portland CP II passado em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm) e em peneira ABNT n° 325 (0,045 mm).

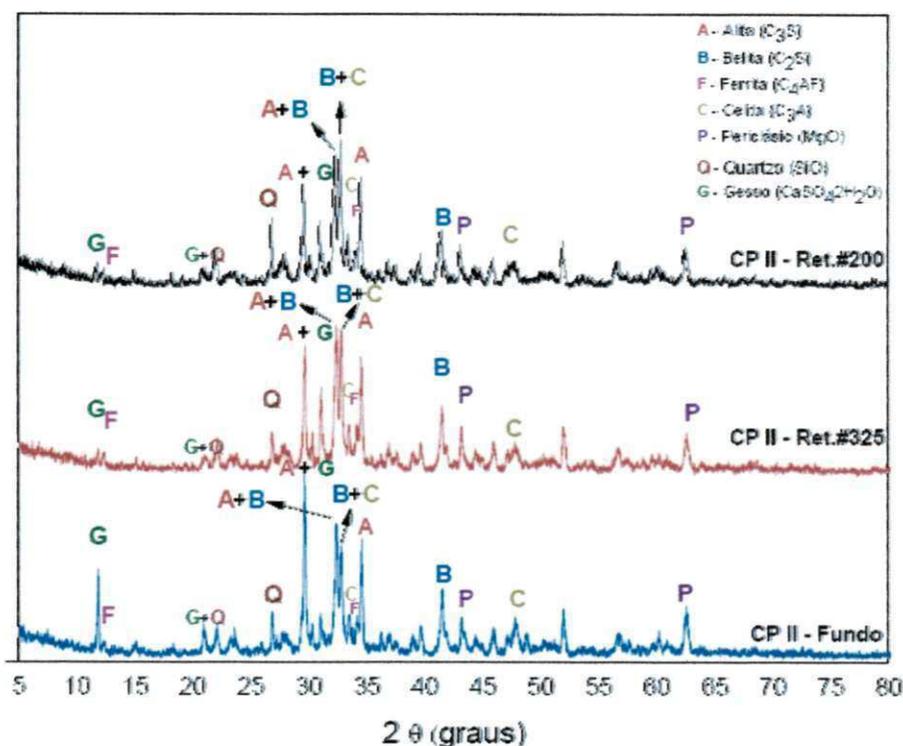


Figura 20 - Difração de raios X do cimento CP II peneirado.

Analisando a Figura 20, observou-se que, conforme o esperado a princípio, houve a seleção de alguns compostos com o peneiramento.

Esta seleção pôde ser observada comparando a intensidade dos picos de cada composto, como por exemplo, os picos de gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) que apareceram mais intensos no fundo da peneira, o que implica hipoteticamente uma maior presença deste composto.

A Figura 21 apresenta os difratogramas dos cimentos Portland CP III passado em peneira ABNT n° 200 (0,074 mm) e em peneira ABNT n° 325 (0,045 mm).

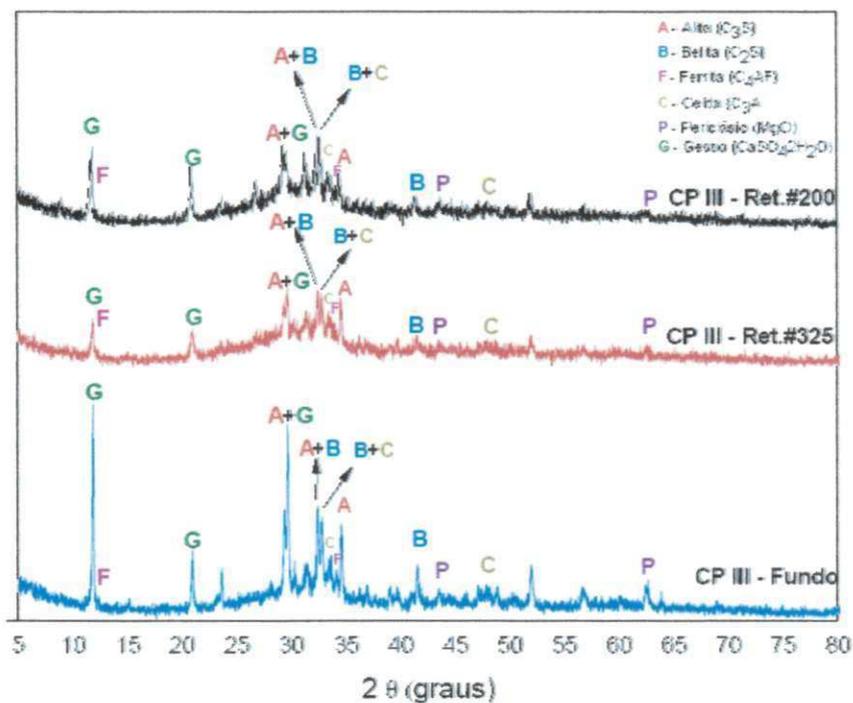


Figura 21 - Difração de raios X do cimento CP III peneirado.

Analisando a Figura 21, verificou-se que no fundo da peneira ficaram retidos a maior quantidade de alita e de gesso.

A Figura 22 apresenta os difratogramas do cimento Portland CP IV peneirado.

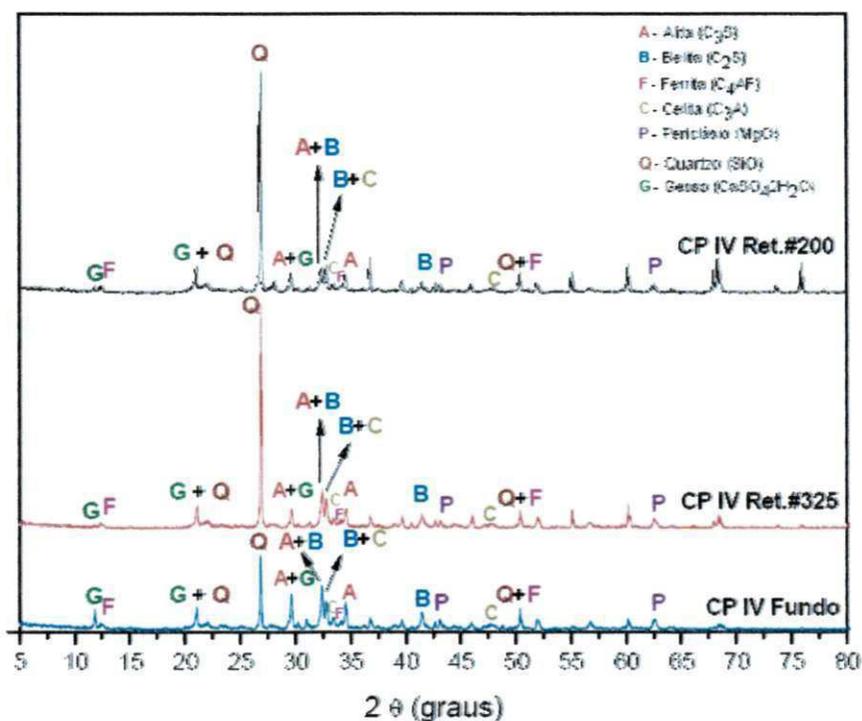


Figura 22 - Difração de raios X do cimento CP IV peneirado.

Analisando a Figura 22 pôde-se observar que o pico localizado na distância interplanar de 26,72 Å, que provavelmente se trata do quartzo (SiO_2), está retido em maior quantidade ou de forma mais cristalina em peneira ABNT n° 325 (0,045 mm).

Comparando com os resultados de fluorescência de raios X, os difratogramas mostraram correlações bem interessantes. Nas frações peneiradas de CP II, a análise química mostrou uma maior concentração de Cal (CaO) e o sulfato (SO_3) no fundo da peneira (fração que passou pela peneira ABNT n° 325), provavelmente provenientes da do gesso, respectivamente, que se apresentaram com picos mais intensos no difratograma que representou o que passou pela peneira ABNT n° 325 (fundo) na Figura 20. A mesma correlação pôde ser observado para a sílica e a alumina que ficaram retidas em maior proporção na peneira ABNT n° 200 em ambos os ensaios.

Nas frações peneiradas do CP III, existiu uma coerência em relação ao gesso, ele conseguiu passar nas peneiras com mais facilidade devido sua menor dureza e, portanto, mais facilidade de ser quebrado em partes menores no ato da moagem. Porém, também se observou que uma contradição nos resultados: o teor de ferro detectado pela fluorescência estava concentrado no fundo da peneira, já a análise de difração de raios X mostrou que a ferrita ficou detida na peneira ABNT n° 200, comprovado na Tabela 11 a seguir, que expõe a análise quantitativa do composto referido.

Os resultados observados nos difratogramas do cimento Portland CP IV quando comparados com o resultado da fluorescência de raios X, indicou a retenção da sílica nas peneiras, fato que pode ser atribuído à sua dureza elevada, que deve ter dificultado sua cominuição a partículas de diâmetro menor.

5.1.3 Quantificação das fases pelo método de refinamento Rietveld

A Tabela 11 apresenta o resultado da análise quantitativa realizada no TOPAS, dos cimentos puros (não peneirados) e das porções retidas nas peneiras ABNT n° 200 (0,074 mm) e ABNT n° 325 (0,045 mm) bem como das porções retidas no fundo da peneira ABNT n° 325 (0,045 mm).

Tabela 11 - Análise quantitativa dos cimentos Portland puros e das frações peneiradas.

Amostra	Fase	Quantidade (%)			
		Puro	Ret. # 200	Ret. # 325	Fundo
CP II	C ₃ S	73,01	68,15	71,1	73,02
	C ₂ S	7,57	8,55	6,76	7,48
	C ₃ A	11,08	13,68	11,73	11,26
	C ₄ AF	8,34	9,62	10,41	8,23
CP III	C ₃ S	63,33	48,07	57,42	65,33
	C ₂ S	12,25	14,97	11,78	9,71
	C ₃ A	5,91	6,16	4,01	1,91
	C ₄ AF	18,52	30,84	26,79	23,05
CP IV	C ₃ S	77,15	71,18	72,84	73,75
	C ₂ S	4,6	6,9	6,48	4,3
	C ₃ A	7,68	7,88	8,46	13,33
	C ₄ AF	10,57	14,04	12,22	8,62

Analisando a Tabela 11 pôde-se observar que, com o peneiramento, existe a separação das fases constituintes dos cimentos com algumas tendências definidas. As Figuras 23, 24 e 25 esclarecem melhor esse fato.

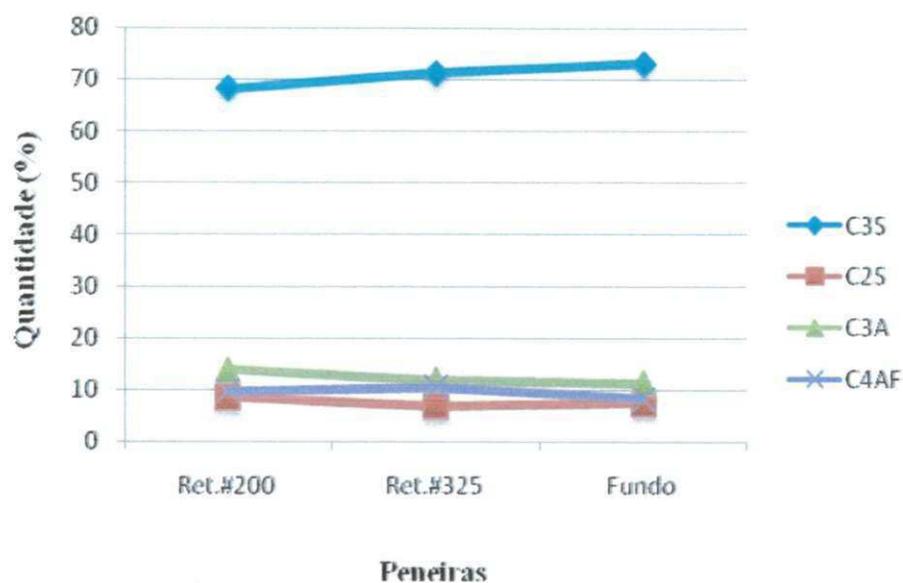


Figura 23 - Cimento Portland CP II peneirado: quantificação de fases.

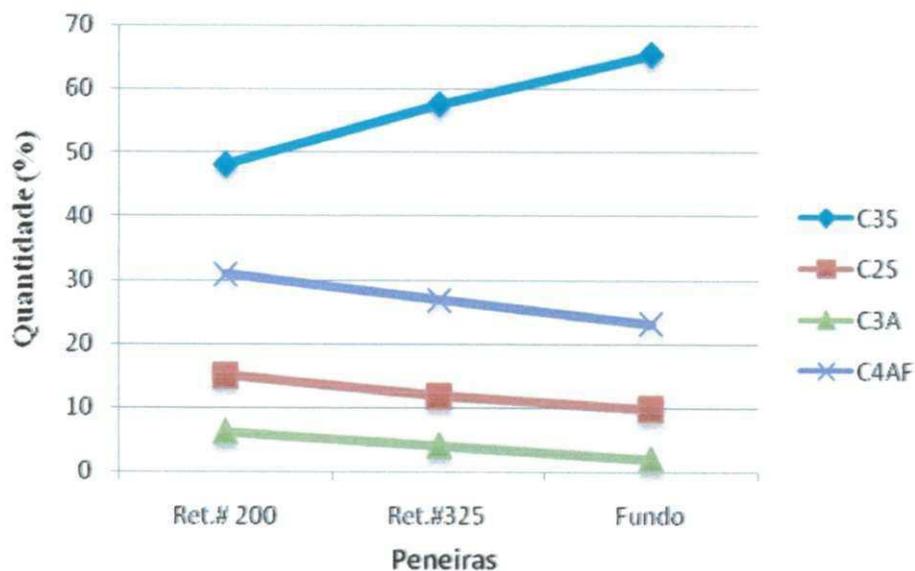


Figura 24 - Cimento Portland CP III peneirado: quantificação de fases.

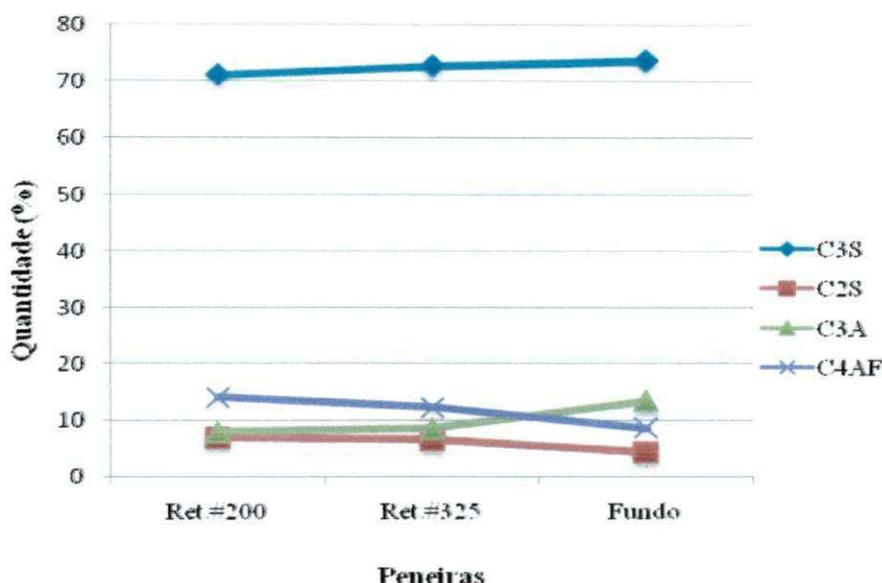


Figura 25 - Cimento Portland CP IV peneirado: quantificação de fases.

Analisando as Figuras 23, 24 e 25 pôde-se observar que o maior teor de C_3S passou pelo conjunto de peneiras (ABNT nº 200 e ABNT nº 325), o que mostrou que é uma fase composta, em sua maioria, por partículas pequenas, isso pôde ser melhor observado na Figura 24, referente ao cimento Portland CP III. Outro fato que requer atenção diz respeito ao teor de C_3A . Nos cimentos CP II e CP III (referentes às Figuras 23 e 24, respectivamente), esta fase possui grãos maiores que ficaram retidos na peneira da ABNT nº 200. Já no cimento CP IV, essa fase apresentou partículas menores, que passaram pelas peneiras e ficaram retidas no fundo das peneiras.

Comparando os três cimentos percebeu-se que o CP III foi o mais sensível ao peneiramento, pois as inclinações das retas de seus componentes mostraram-se mais acentuadas que as dos demais.

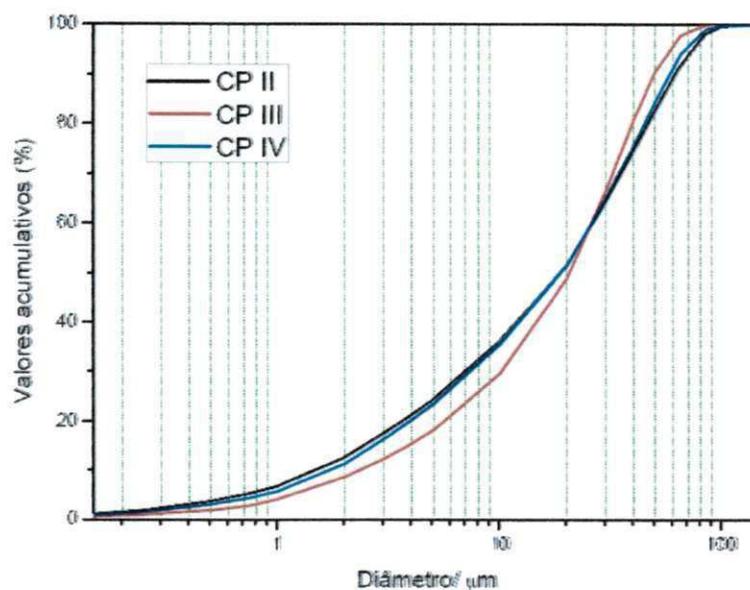
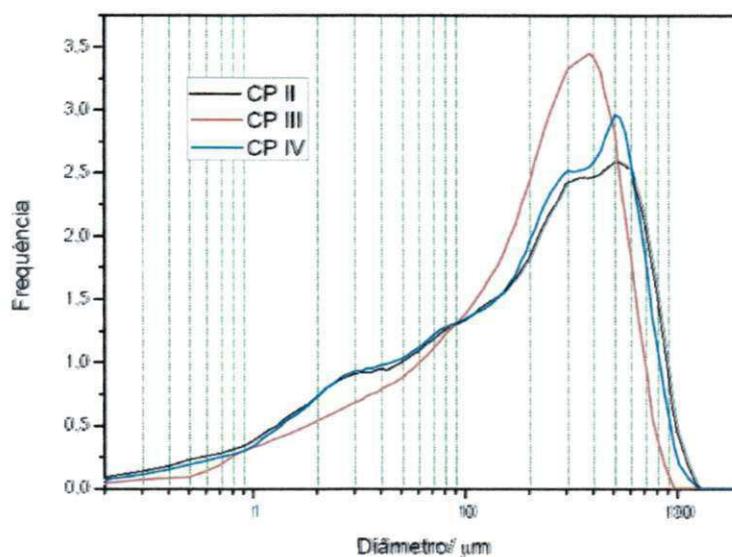
Este resultado foi muito interessante porque revelou a utilidade do refinamento Rietveld. A mistura de outros cimentos não resultaria em variações tão significativas se não fosse esta característica particular do cimento CP III.

5.1.4 Análise granulométrica

A Tabela 12 e as Figuras 26 e 27 apresentam os resultados das análises granulométricas das amostras dos cimentos CP II - Z, CP III, CP IV.

Tabela 12 - Análises granulométricas das amostras de cimento Portland CP II, CP III e CP IV.

Amostras	Diâmetro médio (μm)	Diâmetro 10% (μm)	Diâmetro 50% (μm)	Diâmetro 90% (μm)
CP II	25,83	1,57	18,90	62,10
CP III	23,58	2,38	20,71	49,37
CP IV	24,81	1,79	19,08	57,45

**Figura 26 – Distribuição granulométrica acumulada dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV.****Figura 27 – Histograma de frequência da percentagem em volume passante dos cimentos CP II, CP III e CP IV.**

Analisando as curvas de distribuição granulométrica (Figura 26) e o histograma de frequência da porcentagem em volume passante dos cimentos (Figura 27), verificou-se que o cimento CP II-Z apresentou comportamento modal, com $D_{10\%}$ de 1,57 μm e $D_{50\%}$ de 18,90 μm e $D_{90\%}$ de 62,10 μm e diâmetro médio de 25,83 μm .

Para o cimento CP III, verificou-se que a distribuição do tamanho de partículas apresentou comportamento modal, com $D_{10\%}$ de 2,38 μm e $D_{50\%}$ de 20,71 μm e $D_{90\%}$ de 49,37 μm e diâmetro médio de 23,58 μm .

O cimento CP IV, apresentou uma distribuição do tamanho de partículas com comportamento modal, com $D_{10\%}$ de 1,79 μm e $D_{50\%}$ de 19,08 μm e $D_{90\%}$ de 57,45 μm e diâmetro médio de 24,81 μm .

Analisando conjuntamente os resultados, observou-se que os cimentos CP II-Z, CP III e CP IV apresentaram diâmetros médios similares.

Os estudos de granulometria desenvolvidos na Mecânica dos Solos (PINTO, 2006) estabelecem dois parâmetros empíricos denominados de coeficiente de não-uniformidade e de coeficiente de curvatura, expressos por C_{NU} e C_c e dados pelas Equações 6 e 7 seguintes:

$$C_{NU} = D_{60}/D_{10} \quad (\text{Equação 6})$$

$$C_c = (D_{30})/(D_{10} \cdot D_{60}) \quad (\text{Equação 7})$$

Em que:

- D_{30} = diâmetro correspondente a 30% do material que passa;
- D_{10} = diâmetro correspondente a 10% do material que passa; e
- D_{60} = diâmetro correspondente a 60% do material que passa.

O coeficiente de não-uniformidade indica a amplitude do tamanho dos grãos. Quanto maior o coeficiente de não-uniformidade mais bem graduado é o material. O coeficiente de curvatura detecta melhor o formato da curva granulométrica e permite identificar eventuais descontinuidades ou concentração muito elevada de grãos mais grossos no conjunto. Se o coeficiente de curvatura for inferior a 1, o material tende a ser

carente de grãos de um certo diâmetro e se for superior a 3, o material tende a ser mais uniforme. O ideal é que o valor de curvatura esteja entre 1 e 3 para que o material seja bem graduado, ou seja, com grãos de tamanhos grandes, médios e pequenos (SCHMITZ, 200_).

Calculando estes coeficientes para todos os cimentos a partir dos dados de granulometria da Figura 26 chegou-se à Tabela 13.

Tabela 13 - Coeficiente de não-uniformidade e de curvatura dos CP II, CP III e CP IV.

Cimento	C_{NU}	C_c
CP II – Z	12	0,34
CP III	8,7	0,23
CP IV	10,7	0,31

Analisando os resultados da Tabela 13, pôde-se observar que o cimento CP III foi o que apresentou menores coeficientes de não-uniformidade e de curvatura, ou seja, dos três tipos de cimento, ele é o que apresenta menor variação granulométrica, com carência de um determinado tamanho de grãos. A própria visualização das curvas granulométricas indicou isto, pois enquanto o CP II e o CP IV estavam quase se confundindo um com o outro, o CP III estava mais distante.

5.1.5 Análise da textura por adsorção de nitrogênio

A Tabela 14 apresenta as características dos cimentos Portland a partir dos dados de BET: valores de área superficial (S_{BET}) e tamanho de partícula (D_{BET}).

Tabela 14 - Valores de área específica (S_{BET}) e diâmetro médio de poros (D_{BET}).

Amostras	S_{BET} [m^2/g]	D_{BET} [nm]	* D_{AG}	Dif. [%]
CP II	3,413	27,90	25,83	8,01
CP III	5,358	17,77	23,58	24,64
CP IV	4,687	20,32	24,81	18,10

*Valor obtido através do granulômetro de difração a laser (AG).

Analisando os resultados das áreas específicas (Tabela 14), verificou-se que os valores são praticamente semelhantes. Porém, o CP III apresentou maior superfície específica em relação aos outros dois cimentos, isso significa que ele possui uma

predominância de grãos pequenos. Pois, quanto maior for a superfície específica, menores serão os grãos que compõem a amostra.

Avaliando os valores de tamanho médio das partículas que compõem os cimentos, obtidos por dois ensaios diferentes (Tabela 14): análise granulométrica por difração a laser, e análise textural por adsorção de nitrogênio, pôde-se observar que há uma diferença no diâmetro médio dos grãos, o que se deve ao fato dos resultados terem sido obtidos por ensaios diferentes. Porém, essa diferença é irrelevante, pois, como pôde ser observado na última coluna da Tabela 14, a diferença máxima entre os valores obtidos nos dois ensaios é de 24,64% para o cimento CP III.

5.1.6 Análise termogravimétrica

Análise termogravimétrica foi realizada com o intuito de identificar a estabilidade térmica dos cimentos diante de elevadas temperaturas presentes em poços petrolíferos.

A Figura 28 apresenta as curvas termogravimétricas (TG) das amostras dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV, respectivamente, que medem a variação de massa em função da temperatura.

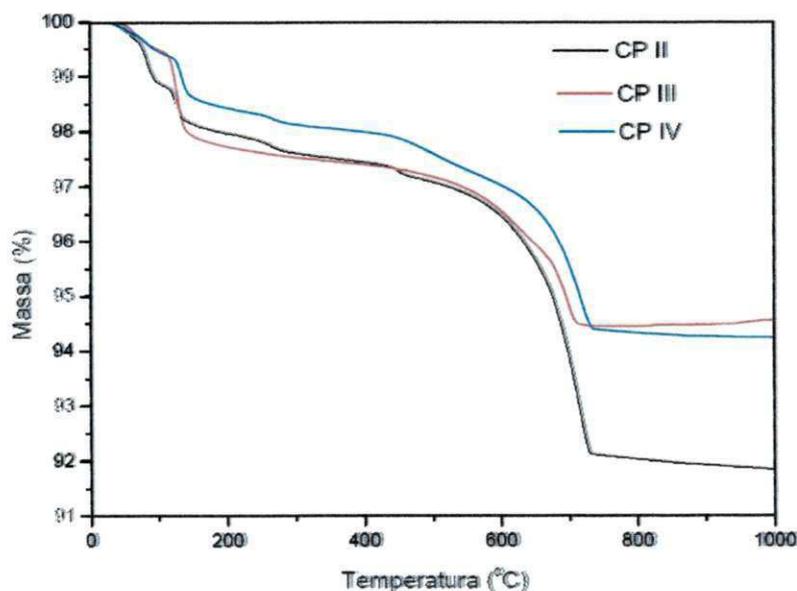


Figura 28 - Curvas de análise termogravimétrica dos Cimentos Portland CP II, CP III e CP IV.

Analisando as curvas das Figuras 28, verificou-se que os cimentos CP II, CP III e CP IV, apresentaram uma grande semelhança no comportamento térmico.

A perda de massa observada nos três cimentos ocorreu em faixas de temperatura bastante parecidas. As primeiras inflexões ocorreram até, aproximadamente, o intervalo de 140°C a 160°C e as demais no intervalo de 430°C a 750°C.

No entanto, essas inflexões não comprometem a utilização dos cimentos em poços petrolíferos. Tendo em vista que as primeiras inflexões correspondem, provavelmente, à perda de água de hidratação precoce, que pode ter acontecido tanto no transporte quanto na estocagem ou durante o manuseio para o seu uso; e que inflexões ocorridas no segundo intervalo são superiores a 300 °C, temperatura em que o cimento Portland Especial, bastante usado em poços brasileiros, começa a perder estabilidade.

5.1.7 Determinação da resistência à compressão

A Tabela 15 e Figura 29 mostram os resultados de resistência à compressão dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV.

Tabela 15 - Resistência à compressão dos cimentos CP II, CP III e CP IV.

Cimento	Tensão média (MPa)	
	1 dia	14 dias
CP II - Z	3,87	15,28
CP III	3,23	24,26
CP IV	4,60	17,68

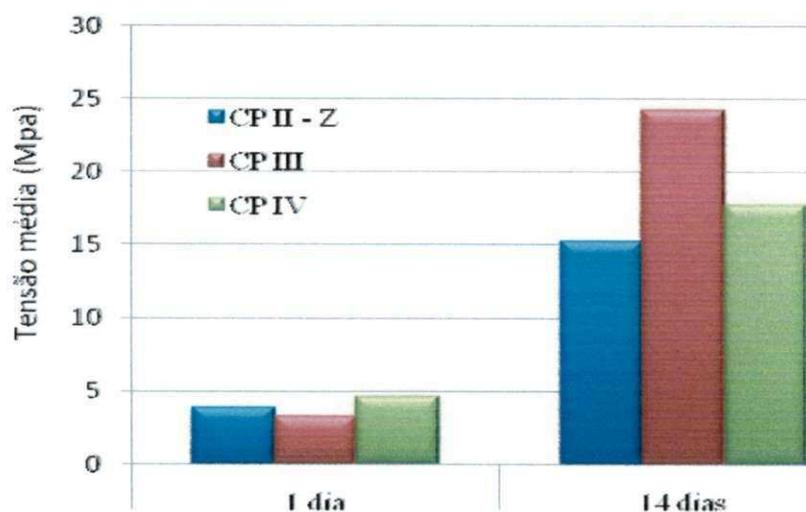


Figura 29 - Resistência a compressão dos cimentos CP II, CP III e CP IV.

Analisando os resultados da Tabela 15 e Figura 29, verificou-se que no primeiro dia de pega o cimento CP III, apresentou resistência inferior aos demais, entretanto, aos 14

Oliveira, D. N. S.

dias apresentou resistência superior (24,26 MPa, contra 15,28 MPa e 17,68 MPa dos cimentos CP II e CP IV, respectivamente. Porém, todos apresentam resultados satisfatórios em relação aos resultados estabelecidos pelas normas da ABNT NBR 11578 (1991), NBR 5735 (1991) e NBR 5736 (1991), que tratam dos cimentos CP II, CP III e CP IV, respectivamente.

5.1.8 Determinação do tempo de pega

A Tabela 16 e Figura 30 mostram os resultados dos ensaios de tempo de pega das amostras dos cimentos Portland CP II, CP III e CP IV.

Tabela 16 – Determinação do tempo de pega dos cimentos CP II, CP III e CP IV.

Cimento	Tempo de pega	
	Início (min)	Fim (min)
CP II - Z	412	532
CP III	337	427
CP IV	368	468



Figura 30 - Determinação do tempo de pega dos cimentos CP II, CP III e CP IV.

Analisando os resultados da Tabela 16 e Figura 30, verificou-se que os cimentos CP II, CP III e CP IV, são materiais que possuem cinética de hidratação lenta. O tempo de início e fim de pega desses cimentos são superiores ao do cimento Portland Especial (CPP – classe G) comumente fabricado e usado para a cimentação de poços petrolíferos

Oliveira, D. N. S.

brasileiros que tem uma média de início de pega de 127 min e uma média de 198 min para o fim de pega (dados fornecidos pela CIMESA).

5.2 Determinação da composição do novo cimento

5.2.1 Composição do novo cimento através da programação linear

A determinação da composição do novo cimento através da programação linear se deu com o auxílio do Software SOLVER do Excel. O sistema foi alimentado com os dados obtidos a partir do quantitativo de cada fase das frações peneiradas dos cimentos. As restrições foram feitas de acordo com as especificações da NBR 9831 (1993) para cimento CPP Especial classe G (Figura 31).

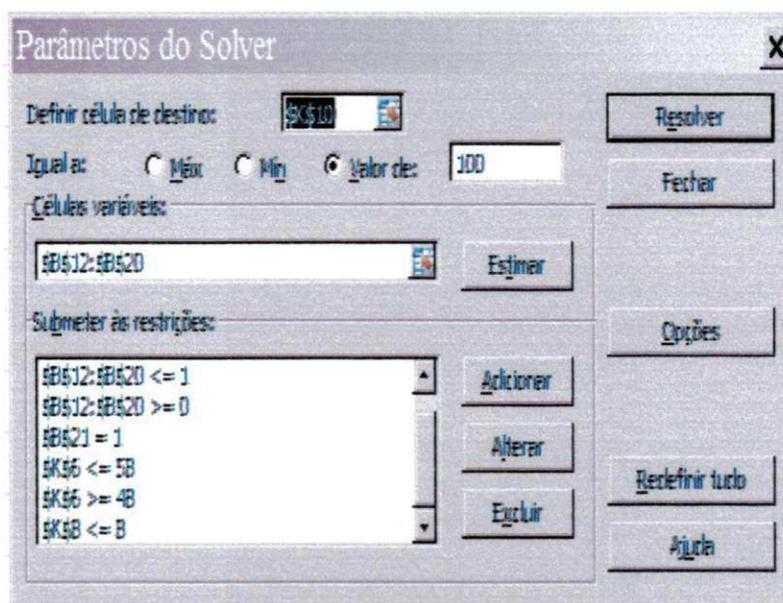


Figura 31 - Janela da ferramenta SOLVER.

O Software determinou uma mistura ideal apenas para o cimento CPP com Média Resistência a Sulfato (MRS) como mostra a Tabela 17. Pois, para o CPP com Alta Resistência a Sulfato, o programa não achou uma composição ideal. Isso porque não atendeu uma das especificações da NBR 9831 (1993) (proporção $C_4AF+2C_3A > 24\%$).

Tabela 17 – Relatório de resposta.

Amostra	Fração
CP II Ret.#200	0,000
CP II Ret.#325	0,000
CP II Fundo	0,000
CP III Ret.#200	0,474
CP III Ret.#325	0,000
CP III Fundo	0,526
CP IV Ret.#200	0,000
CP IV Ret.#325	0,000
CP IV Fundo	0,000
Total	1,000

De acordo com o relatório, o novo cimento foi composto de 47,4% de cimento CP III retido em peneira ABNT nº 200 e 52,6% de CP III que passou pela peneira ABNT nº 325. Como foi dito anteriormente, esta composição atende as especificações da NBR 9831 (1993) para cimento CPP classe G com média resistência a sulfatos, o que é satisfatório para as condições dos poços de petróleo brasileiro.

5.2.2 Composição do novo cimento através do 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 CP II-Z, CP III e CP IV. Sendo, essas composições, submetidos a testes de tempo de pega e resistência mecânica, a fim de verificar qual melhor atenderia as exigências dos poços.

Na Tabela 18 estão expostos as médias dos resultados de resistência a compressão das formulações obtidas a partir do delineamento de misturas.

Tabela 18 - Resistência à compressão das composições feitas a partir do delineamento de misturas.

Composições	Proporção (%)			Tensão	
				Média(MPa)	
	CP II-Z	CP III	CP IV	1 dia	14 dias
1	100,00	0,00	0,00	3,87	15,28
2	0,00	100,00	0,00	3,23	24,26
3	0,00	0,00	100,00	4,60	17,68
4	50,00	50,00	0,00	8,49	23,16
5	50,00	0,00	50,00	7,70	13,97
6	0,00	50,00	50,00	8,13	9,59
7	33,33	33,33	33,33	6,09	22,87
8	66,67	16,67	16,67	6,73	16,47
9	16,67	66,67	16,67	7,56	19,57
10	16,67	16,67	66,67	6,13	16,28

Analisando a Tabela 18, pôde-se observar que no primeiro dia de cura, a composição que apresentou melhor resultado foi a composição 4, que cotem 50% de CP II e 50% de CP III. Já aos 14 dias a pasta feita com 100% de CP III (composição 2) apresentou melhor resultado.

A partir dos resultados obtidos, foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções dos cimentos na composição com os parâmetros de Resistência Mecânica à Compressão (RMC). As equações foram escolhidas de acordo com as que apresentaram significância estatística ao nível de 95% de confiança.

Os modelos matemáticos correlacionando os valores dos ensaios de resistência mecânica para 1 e 14 dias de cura com as proporções dos cimentos CP II-Z, CP III e CP IV estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Equações correlacionando os valores de RMC de 1 e 14 dias com as frações mássicas dos cimentos Portland CP II-Z, CP III, CP IV.

Variáveis	Equações
RMC 1 dia	$3,89A + 3,49B + 4,43C + 20,32AB + 13,56AC + 17,04BC - 85,70ABC$
RMC 14 dias	$14,62A + 24,03B + 17,95C - 45,58BC + 197,61ABC$

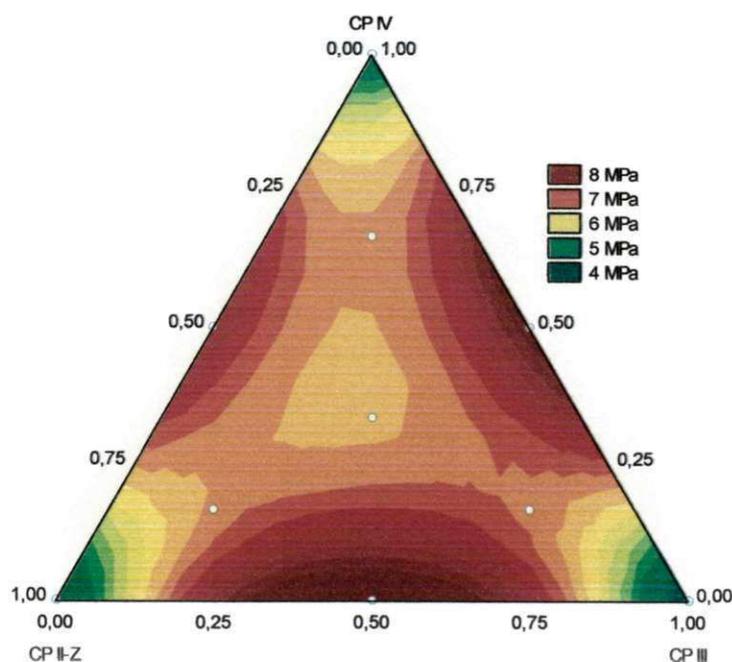
A Tabela 20 apresenta os parâmetros estatísticos para os modelos ajustados e apresentados na Tabela 19. Os modelos foram analisados com os dados experimentais, RMC de 1 e 14 dias.

Tabela 20 - Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis de resistência mecânica.

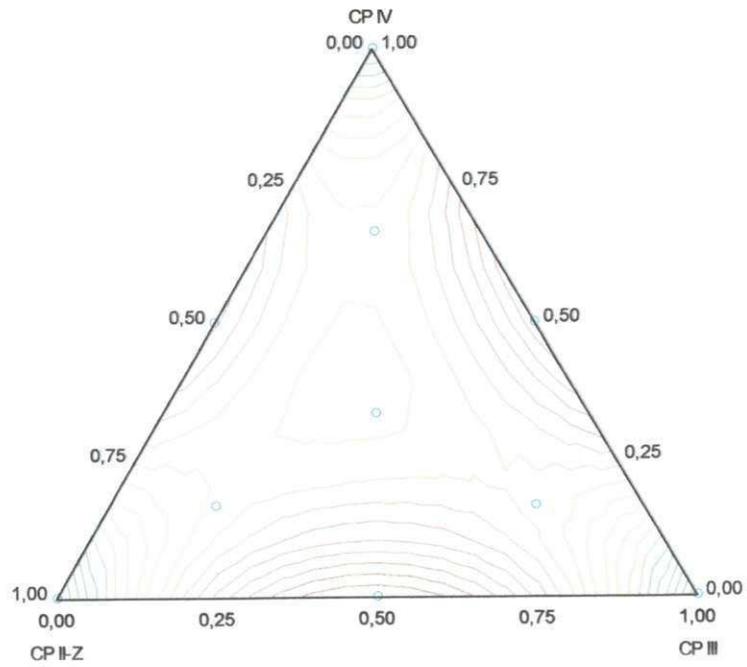
Variáveis	Modelo	Teste F_{calc}	Valor p	R^2
RMC 1 dia	Cúbico especial	30,37614	0,000100	0,904147
RMC 14 dias	Cúbico especial	18,43784	0,000873	0,867094

Analisando a Tabela 20, verificaram-se os principais parâmetros a serem analisados quando se pretende achar o melhor modelo para ser usado. Neste caso, para que se tenha um modelo estatisticamente significativo, faz-se necessário que o R^2 coeficiente de determinação do modelo, esteja o mais próximo do 1; além disso, quanto maior o valor do teste F_{calc} (grau de significância), melhor; e, quanto ao valor do p, quanto menor, melhor. Tomando por base estas informações, estima-se que os modelos sejam preditivos e estatisticamente significantes.

As Figuras 32 a e b, 33 a e b, e 34 apresentam as curvas de nível, referentes à projeção das superfícies de resposta, calculadas para os valores de RMC para 1 e 14 dias.

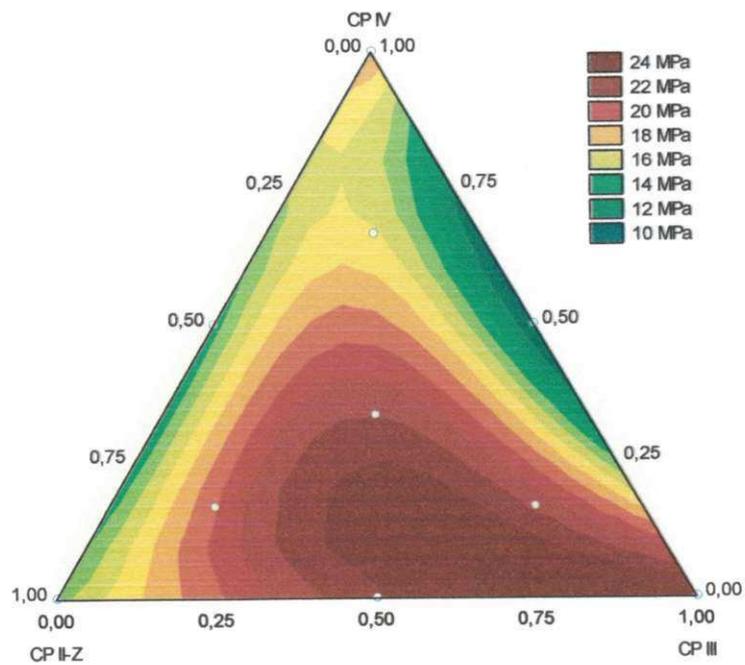


(a)

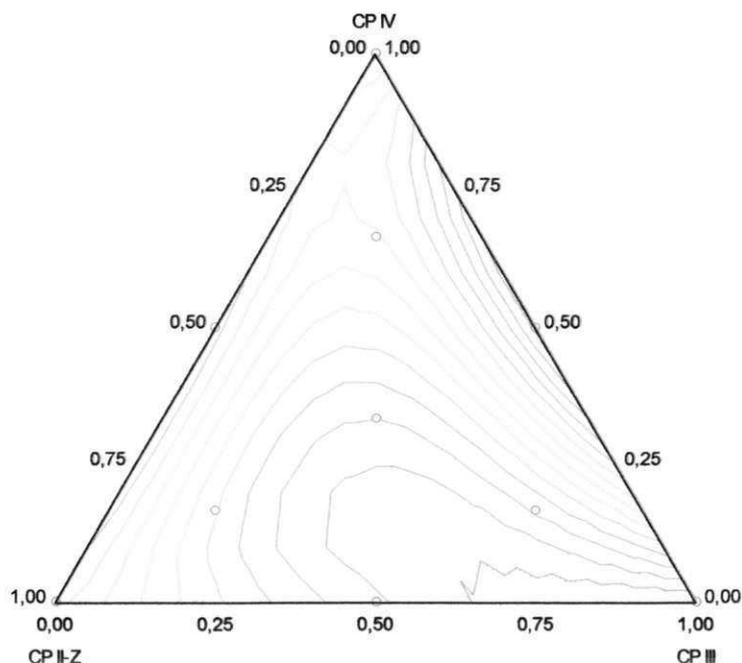


(b)

Figura 32 - Projeções das superfícies de resposta para resistência a 1 dia.



(a)



(b)

Figura 33 - Projeções das superfícies de resposta para resistência aos 14 dias.

A superfície de resposta gerada para resistência no primeiro dia apresentou duas regiões máximas de resistência, representada pela parte mais avermelhada do gráfico, que dizem respeito às misturas binárias: CP II e CP III; e CP III e CP IV. Porém, uma terceira região também apresenta bons resultados (mistura binária entre CP II e CP IV).

Com 14 dias, as misturas apresentaram comportamento um pouco diferente, a região de resistência máxima se localiza na região onde se tem mais CP III. Contudo, há uma área onde bons resultados de resistência no primeiro e décimo quarto dia se interceptam, identificada pela parte hachurada do gráfico de sobreposição. Neste local, se teria uma composição com boa resistência nas duas idades observadas.

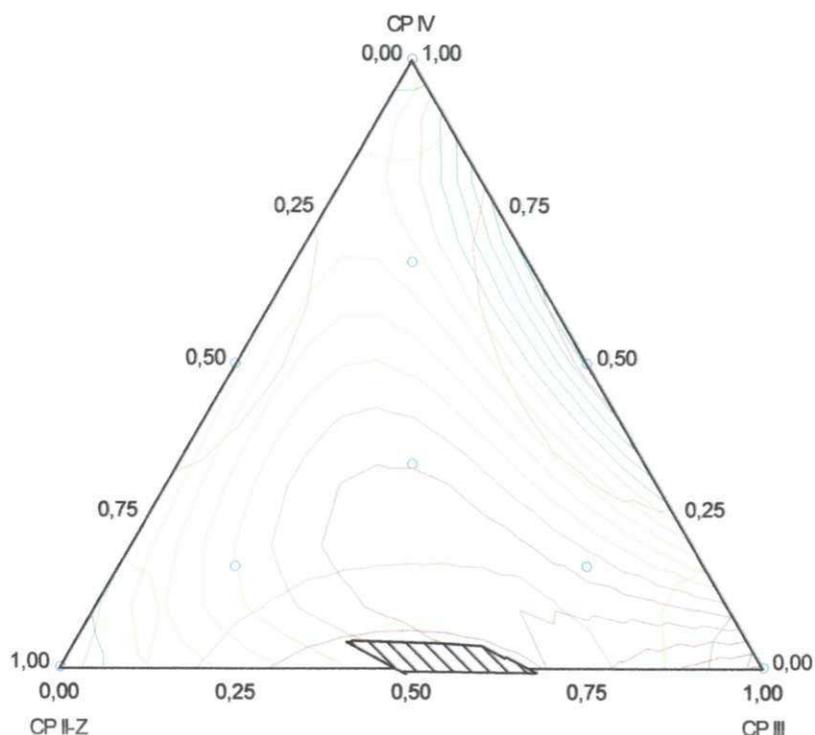


Figura 34 - Sobreposição dos resultados de resistência a compressão obtidos com 1 e 14 dias.

Na Tabela 21 estão expostos os resultados de tempo de pega das formulações obtidas a partir do delineamento de mistura.

Tabela 21 – Tempo de pega das composições feitas a partir do delineamento de misturas.

Composições	Proporção (%)			Tempo de pega (min.)	
	CP II-Z	CP III	CP IV	Início	Fim
1	100,00	0,00	0,00	412	532
2	0,00	100,00	0,00	337	427
3	0,00	0,00	100,00	368	468
4	50,00	50,00	0,00	365	465
5	50,00	0,00	50,00	401	501
6	0,00	50,00	50,00	367	457
7	33,33	33,33	33,33	381	486
8	66,67	16,67	16,67	396	516
9	16,67	66,67	16,67	351	466
10	16,67	16,67	66,67	376	481

Analisando a Tabela 21, observou-se que a composição 1 apresentou melhor tempo de pega (inicial e final).

A partir dos resultados obtidos, foi possível gerar equações de regressão de acordo com vários modelos, correlacionando as proporções dos cimentos na composição com os parâmetros de Tempo de pega. As equações foram escolhidas de acordo com as que apresentaram significância estatística ao nível de 95% de confiança.

O modelo matemático correlacionando os valores dos ensaios de tempo final de pega com as proporções dos cimentos CP II-Z, CP III e CP IV são apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 - Equação correlacionando os valores de tempo final de pega com as frações mássicas dos cimentos Portland CP II-Z, CP III, CP IV.

Variável	Equação
Início de Pega	$412,62A + 336,29B + 377,29C$
Fim de Pega	$532,68A + 431,34B + 475,68C$

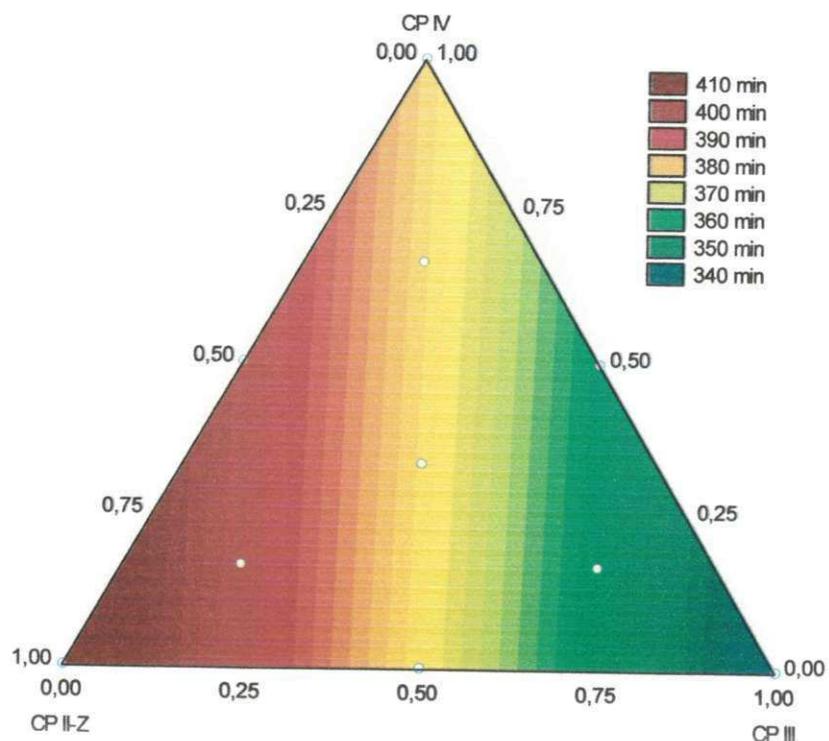
A Tabela 23 apresenta os parâmetros estatísticos para os modelos ajustados e apresentados na Tabela 22. Os modelos foram analisados com os dados experimentais.

Tabela 23 - Estatísticas relevantes para análise de variância das variáveis de tempo de pega.

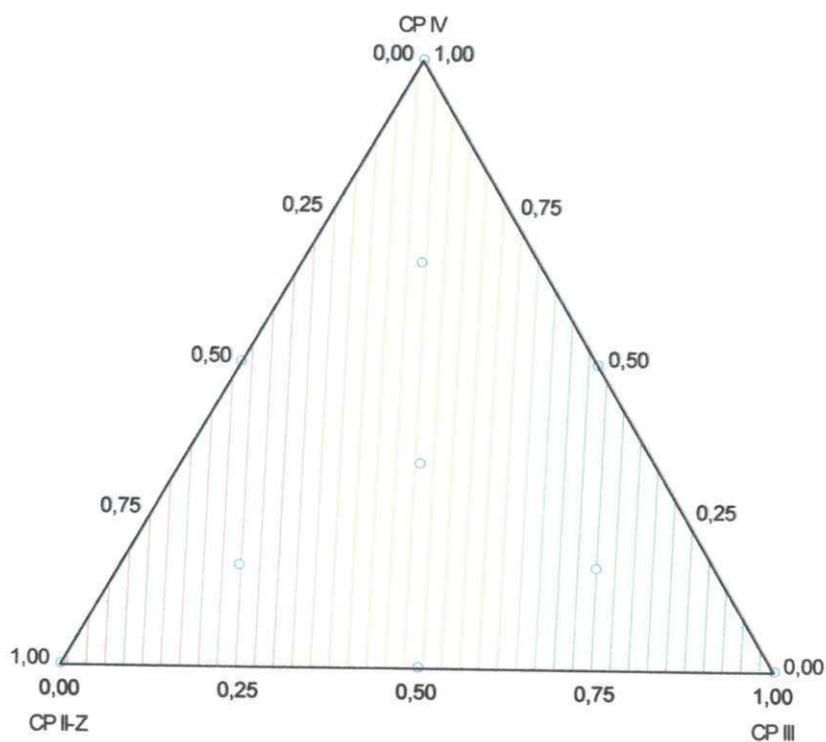
Variável	Modelo	Teste F_{calc}	Valor p	R^2
Início de pega	Linear	40,72241	0,000139	0,920855
Fim de pega	Linear	42,37207	0,000123	0,923701

As informações expostas na Tabela 23 mostraram que o modelo é preditivo e estatisticamente significativo.

As Figuras 35 a e b, e 36 a e b apresentam as curvas de nível, referentes à projeção das superfícies de resposta, calculadas para os valores de tempo inicial e final de pega das composições dos cimentos.

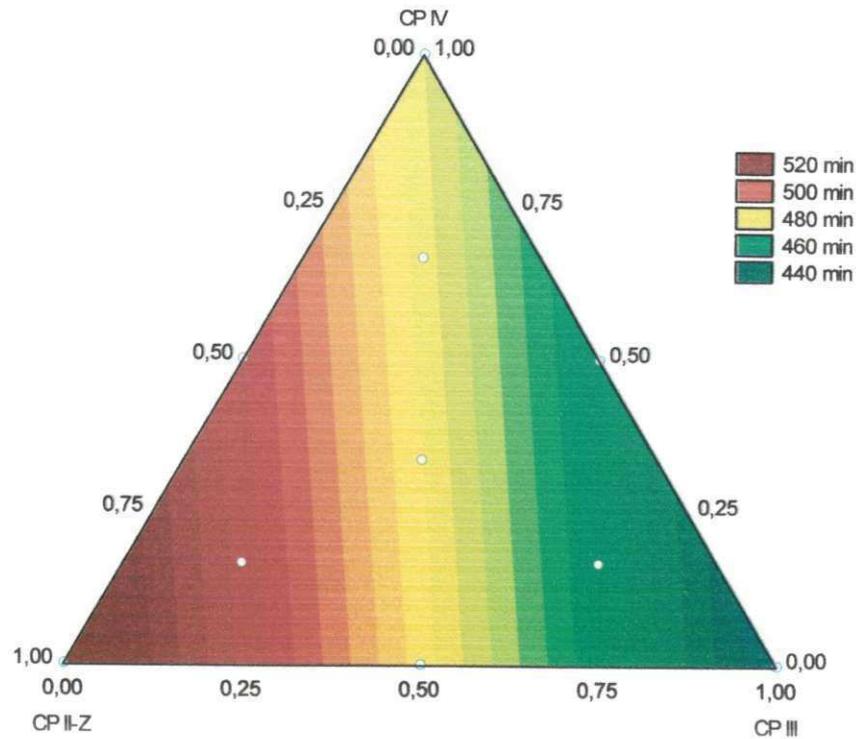


(a)

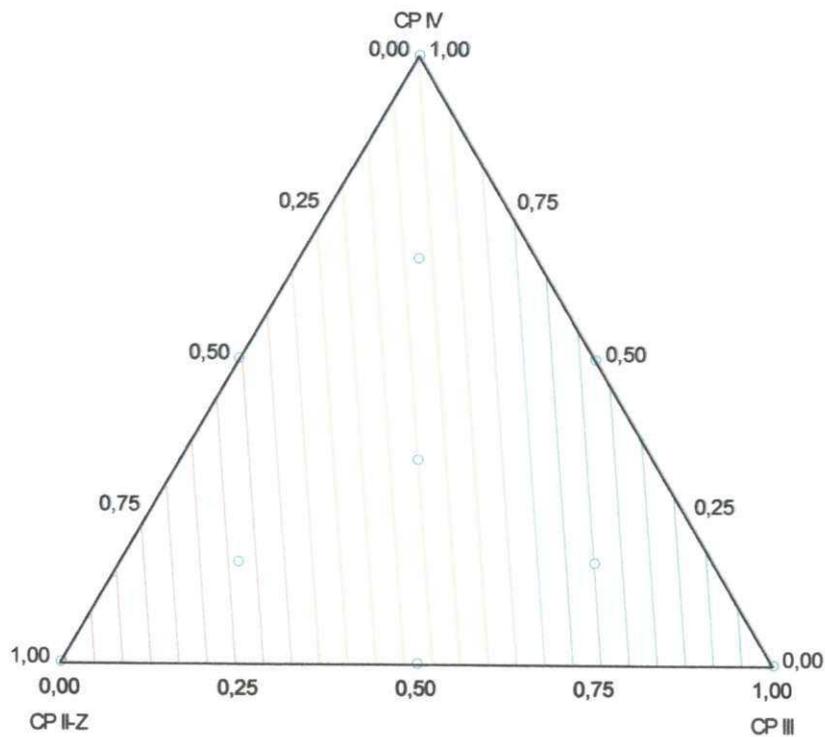


(b)

Figura 35 - Projeções das superfícies de resposta para tempo inicial de pega.



(a)



(b)

Figura 36 - Projeções das superfícies de resposta para tempo final de pega.

Analisando as projeções das Figuras 35 e 36, pôde-se observar que a composição que contém mais CP II, bem como a composição binária do CP II e CP IV, apresentaram um tempo de pega mais lento (inicial e final).

Contudo, para uso em poço de petróleo, não é interessante que se tenha um início de pega rápida, tão pouco lenta demais. Nesse caso, a composição que apresenta maior teor de CP III é a melhor para ser usado nesse caso. Pois, se analisarmos o tempo ideal de espessamento (tempo em que a pasta deve se manter bombeável para ser usada em poços petrolíferos) é de 90 a 120 min (NBR 9831, 1993). Porém, vale salientar que o ensaio de tempo de espessamento, feito de acordo com as condições de pressão e temperatura dos poços, é diferente do ensaio de tempo de pega. Sendo esta comparação feita apenas para se ter uma idéia de como a pasta pode se comportar.

Analisando conjuntamente as projeções das formulações obtidas com o delineamento de mistura, observou-se que a resistência a compressão com passar do tempo é melhor para as composições com maior teor de CP III, além disso, são as mesmas que apresentam um tempo de pega mais apropriado para ser utilizado na cimentação de poços petrolíferos. Com isso, pode-se dizer que as composições que melhor atendem as características do CPP Especial são as que apresentam um maior teor de CP III.

5.2.3 Escolha do método a ser usado para formulação do novo cimento

A fim de desenvolver um cimento que pudesse substituir o cimento Portland Especial Classe G para poços de petróleo quando o mesmo não tivesse disponível, de forma simples e eficaz, foram utilizadas duas técnicas distintas, como foi visto no desenvolver do trabalho:

- programação linear – que propôs uma composição feita com frações peneiradas do cimento Portland CP III; e
- delineamento de misturas – que indicou composições com maiores teores de CP III para se obter um cimento que apresentasse características propícias para ser usada na cimentação de poços.

Como os dois métodos convergiram para resultados semelhantes, achou-se melhor testar a mistura composta pela programação linear, a escolha do método se deu devido à praticidade do método, que estipulou a percentagem exata a ser utilizada.

5.3 Caracterização do CPP Misturado

O novo cimento obtido foi denominado CPP Misturado. Sendo desenvolvido através de programação linear, método Simplex, com auxílio da ferramenta SOLVER disponível no Excel. O qual determinou que o novo cimento deveria conter 47,4% do cimento CP III que ficou retido na peneira na peneira ABNT n° 200 e 52,6% do cimento CP III que passou pela peneira ABNT n° 325, como mostrou a Tabela 17.

5.3.1 Análise química por fluorescência de raios X

A Tabela 24 apresenta a composição química dos cimentos CPP Especial e CPP Misturado.

Tabela 24 - Composição química do cimento CPP Misturado.

	Composição química (%)	
	CPP Especial	CPP Misturado
CaO	63,87	46,6
SiO ₂	21,34	23,5
Al ₂ O ₃	4,18	12,9
SO ₃	2,49	7,6
MgO	2,48	6,6
Fe ₂ O ₃	2,78	1,1
K ₂ O	-	0,6
TiO ₂	-	0,6
Na ₂ O	0,57	-
Outros	2,29	0,6

Analisando os resultados da Tabela 24, verificou-se que no CPP Misturado existe uma grande presença do SO₃ (sulfato de cálcio) que é adicionado ao clínquer durante a moagem com o objetivo de principal de retardar o tempo de pega (MEHTA e

MONTEIRO, 2008), além de ter uma influência significativa na resistência à compressão, pois altera o volume de vazios (SERSALE e CIOFFI, 1991 *apud* LIMA e HELENE, 2001). Contudo, o teor permitido para o cimento destinado a poço de petróleo é de 3% (NBR 9831, 1993), pois esse elemento pode influenciar na resistência a sulfatos. Porém, neste novo cimento há ainda uma grande quantidade de Alumina (Al_2O_3) proveniente da adição da escória de alto forno, característico do cimento CP III que, na ocasião, deu origem ao CPP Misturado. Neste caso, a alumina pode agir positivamente no combate ao excesso de SO_3 aumentando a resistência a sulfatos.

Observaram-se ainda, muitas diferenças na quantidade dos óxidos presentes nos dois cimentos. No entanto, isso era esperado, tendo em vista que o CPP Especial é composto unicamente de clínquer e uma pequena quantidade de gesso, já o CPP Misturado, oriundo do cimento Portland CP III, é composto, além do clínquer e do gesso, da adição de escória granulada de alto forno, o que altera sua composição química.

Porém, esses dados isolados não são suficientes para indicar as características do cimento. Pois, como as propriedades do cimento Portland estão relacionadas ao teor de seus compostos, é difícil obter alguma conclusão precisa a partir das análises de cimentos expressas em óxidos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

5.3.2 Difração de raios X

A Figura 37 apresenta os difratogramas das frações do cimento Portland CP III que deram origem ao cimento CPP Misturado bem como o resultado do produto final.

A determinação dos picos do CPP Misturado e CPP classe G foram designados segundo NISTIR 5755 (1996).

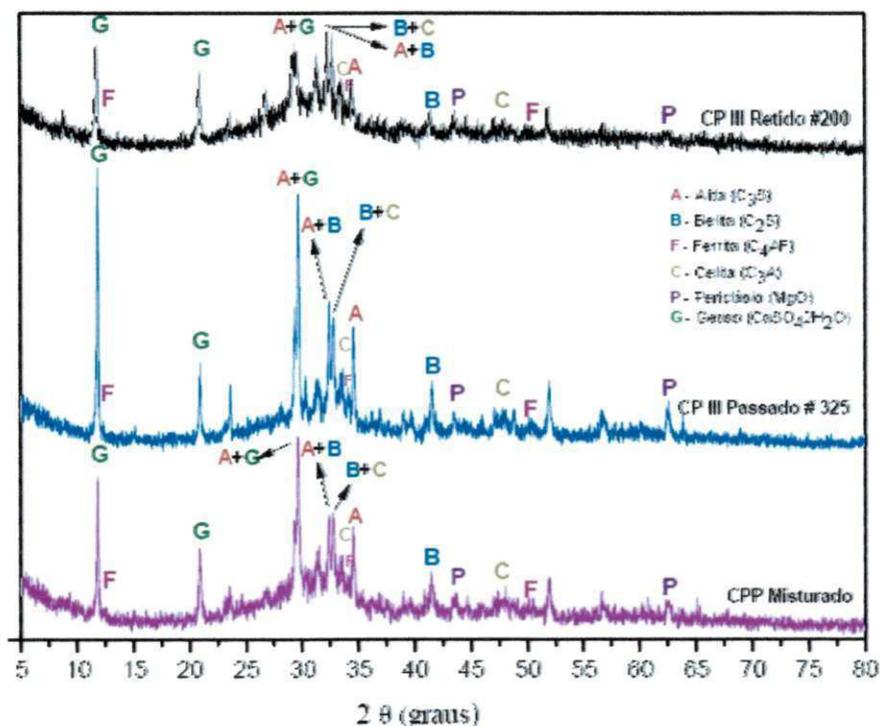


Figura 37 - Difração de raios X do cimento CP III (retido na peneira ABNT nº200 e passado na peneira ABNT nº325) e do CPP Misturado.

Analisando a Figura 37 pôde-se observar que ao ser misturado, as porções de CP III retido na peneira ABNT nº 200 (47,4%) e que passou pela peneira ABNT nº 325 (52,6%) deram origem a um cimento com características diferenciadas, demonstrado através das intensidades dos picos dos difratogramas da Figura 37. Pois, a intensidade dos picos representa a quantidade ou o grau de cristalinidade das fases presentes no material. Estas fases, por sua vez, estão diretamente relacionadas às propriedades do cimento.

A Figura 38 apresenta os difratogramas dos cimentos Portland CPP Especial (com características do CPP classe G) e CPP Misturado, respectivamente.

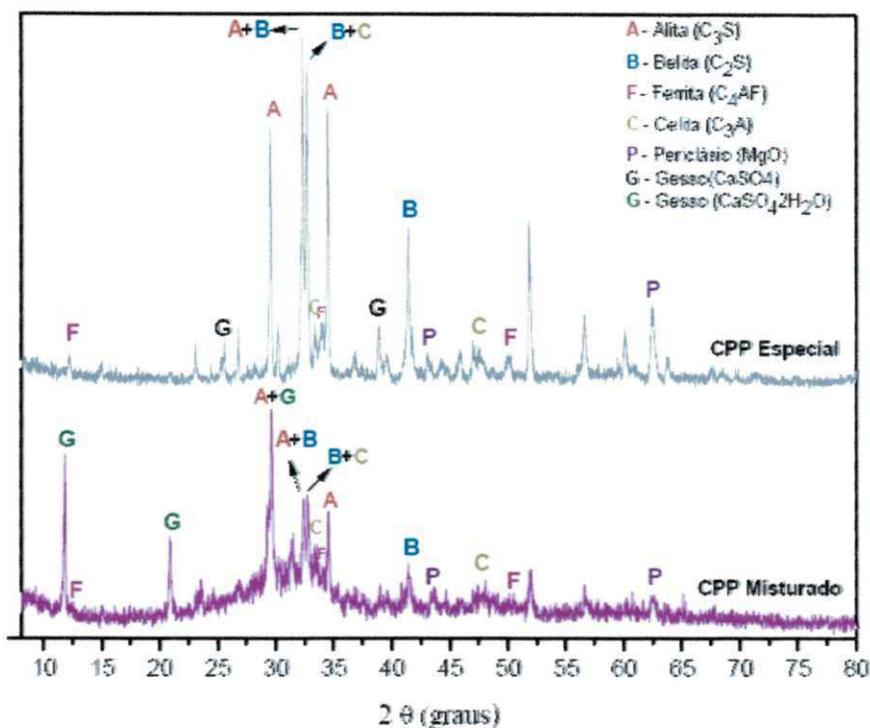


Figura 38 - Difração de raios X do cimento CPP Especial e do CPP Misturado.

Analisando os difratogramas dos cimentos CPP Especial e CPP Misturado, respectivamente, observou-se que os picos de celita (C_3A) estavam mais acentuados no cimento CPP Especial. Isso mostra que, possivelmente, este elemento estava presente em maior quantidade neste cimento e em menor quantidade no CPP Misturado, o que é bom, pois o teor de celita influencia o tempo de pega e a resistência a sulfatos, quanto menor a quantidade desse composto, melhor.

Os picos de gesso estavam mais acentuados no difratogramas do novo cimento, isso ocorre quando há maior concentração do composto ou quando ele está presente de forma mais cristalina.

O gesso foi adicionado ao cimento com a finalidade de retardar a tendência de pega rápida do clínquer Portland, proveniente da alta reatividade da celita, se apresentando de forma distinta entre os dois cimentos. No CPP Especial de referência, ele apareceu em forma de anidrita ($CaSO_4$) e no CPP Misturado, em forma de gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

Os maiores picos encontrados nos dois cimentos são de alita. Este composto garante ao cimento ganho de resistência nas primeiras idades, fator de suma importância para a cimentação de poços petrolíferos.

5.3.3 Quantificação das fases do CPP pelo SOLVER

A Tabela 25 apresenta o resultado da análise quantitativa das principais fases do cimento CPP Misturado fornecido pelo SOLVER.

Tabela 25 - Quantificação das fases do CPP pelo SOLVER.

Fases	Quantidade (%)	
	CPP classe G (MRS)*	CPP Misturado
C ₃ S	48 – 58	57,13
C ₂ S	-	12,20
C ₃ A	< 8	3,92
C ₄ AF	-	26,74
C ₄ AF+2.C ₃ A	-	34,59

* Exigência da norma NBR 9831 (1993).

Analisando os resultados da Tabela 25, verificou-se que a composição do novo cimento está de acordo com as especificações da norma da ABNT NBR 9831 (1993), para cimento CPP Especial (Classe G) com moderada resistência a sulfato, pois as percentagens dos principais compostos foram obedecidas.

5.3.4 Análise granulométrica

A Tabela 26 e as Figuras 39 e 40 apresentam os resultados da análise granulométrica do cimento CPP Misturado.

Tabela 26 - Análise granulométrica do CPP Misturado.

Amostra	Diâmetro médio (µm)	Diâmetro 10% (µm)	Diâmetro 50% (µm)	Diâmetro 90% (µm)
CPP Misturado	49,18	3,35	28,46	121,20

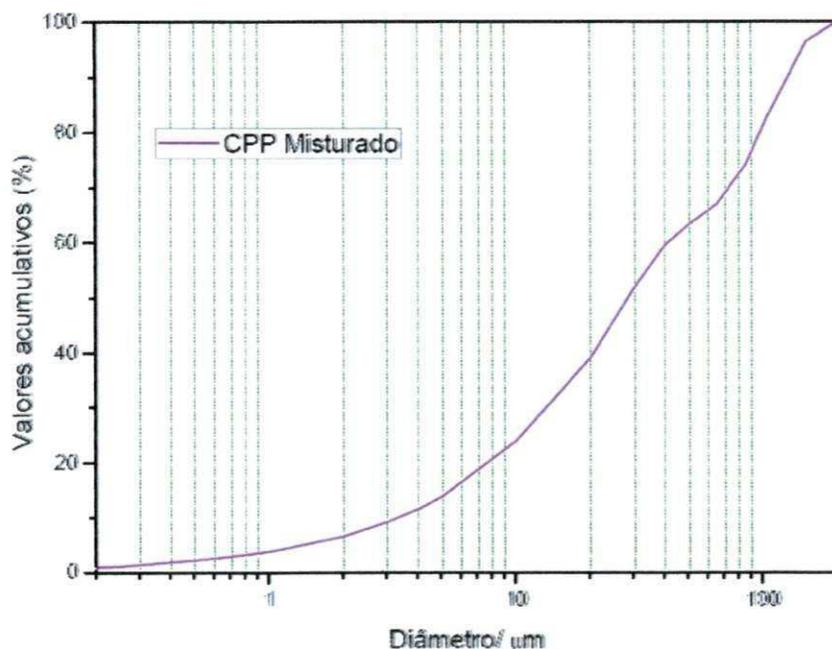


Figura 39 - Distribuição granulométrica acumulada do cimento Portland Misturado.

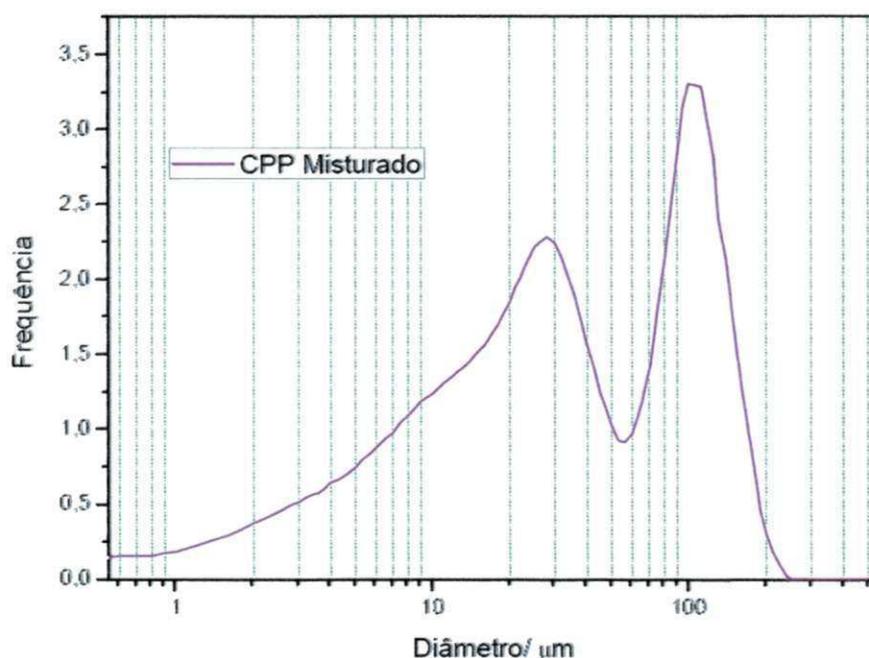


Figura 40 - Histograma de frequência da percentagem em volume passante do CPP Misturado.

Analisando a Tabela 26 e as Figuras 39 e 40, verificou-se que o cimento CPP Misturado apresenta comportamento bimodal, com $D_{10\%}$ de 3,35 μm e $D_{50\%}$ de 28,46 μm e $D_{90\%}$ de 121,2 μm e diâmetro médio de 49,18 μm .

É interessante lembrar que o cimento composto foi obtido a partir da mistura de 47,4% de CP III que ficou na peneira ABNT n° 200 e 52,6% de CP III que passou na

peneira ABNT nº 325, ou seja, foi essa parcela mais grossa que fez com que os diâmetros do cimento composto fossem maiores que os diâmetros do cimento CP III, como pôde ser melhor comparado ao observar a Tabela 12, que mostra, entre outros, os dados referentes ao CP III e a Tabela 26, que apresentou os dados do CPP Misturado.

Esta parcela mais grossa, inclusive, é interessante porque faz com que os tempos de pega do cimento sejam retardados.

5.3.5 Análise térmica

A Figura 41 apresenta a curva TG do CPP Misturado.

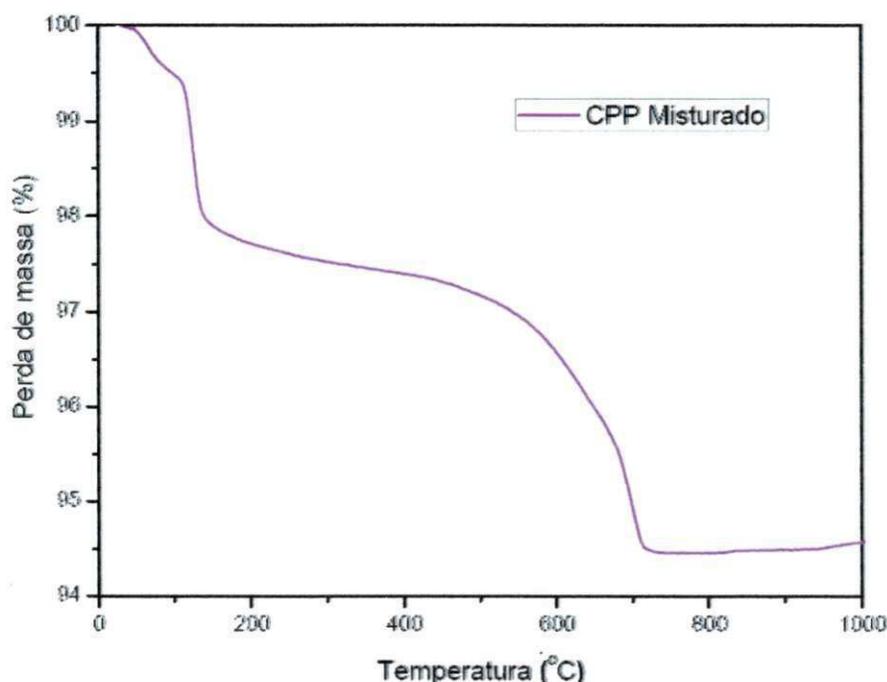


Figura 41 - Curva de análise termogravimétrica do CPP Misturado.

Analisando a curva da Figura 41, verificou-se que o cimento Portland CPP, obtido a partir da mistura, possuiu inflexões até aproximadamente 150°C e no intervalo de 500°C a 730°C. Valores bem próximos aos obtidos com os cimentos usados como matéria-prima.

Com isso, de forma geral, pode-se dizer que a estabilidade térmica dos cimentos Portland usados como matéria-prima (CP II, CP III, CP IV), bem como a do cimento Portland CPP Misturado foram satisfatórios aos dados encontrados na literatura em relação ao cimento Portland Especial, a qual indica estabilidade térmica deste material até 300°C (MEHTA e MONTEIRO, 1994; TAYLOR, 2003; HEWLETT, 2004; BEZERRA, 2006;

NÓBREGA, 2009), ou seja, um cimento Portland proveniente da mistura de outros cimentos Portland não tem sua estabilidade térmica comprometida e é capaz de suportar as temperaturas mais severas encontradas nos poços de petróleo da região Nordeste do Brasil, que é de 180°C (BEZERRA, 2006).

5.3.6 Tempo de pega

O tempo disponível para as operações de manuseio das pastas cimentícias utilizadas em poços petrolíferos é de essencial importância, pois é interessante que ela se mantenha fluida por um intervalo prolongado de tempo. Com a finalidade de aumentar a área a ser cimentada por etapa de cimentação, reduzindo, conseqüentemente, a quantidade etapas necessária para cimentação total do poço.

A Figura 42 mostra o tempo de início e fim de pega do novo cimento, comparando os resultados obtidos por ele com os resultados alcançados pelos cimentos CP III (origem do CPP Misturado) e do cimento Portland Especial para poços de petróleo bastante usado no Brasil que possui características bem parecidas com o CPP classe G.



Figura 42 - Tempo de pega: CP III, CPP Misturado e CPP Especial.

Analisando a Figura 42 observou-se que o início de pega do CPP Misturado se deu aos 561 min e o fim aos 646 min. Apresentando resultado bem superior ao CPP Especial, que apresentou início de pega aos 127,65 min e fim aos 198,09 min, e ao CP III, que teve início de pega aos 337 min e fim aos 427 min.

Isso pode ser justificado, provavelmente, pela maior presença de gesso e menor teor de celita (C_3A) que o CPP Misturado possui em relação aos outros dois.

5.3.7 Resistência mecânica

A Figura 43 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão dos cimentos CPP Especial, CP III e CPP Misturado com 1 e 14 dias de cura.

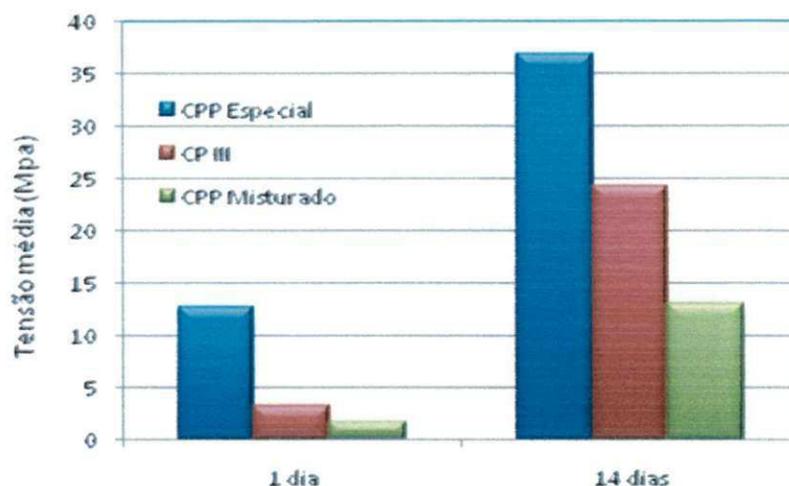


Figura 43 - Resistência à compressão dos cimentos CPP Especial, CP III e CPP Misturado.

Analisando a Figura 43, verificou-se que quando comparado com os outros dois cimentos analisados, o CPP Misturado apresentou resistência inferior ao esperado nas primeiras idades, o que pode ser melhorado com o passar do tempo. Comportamento característico do cimento CP III que deu origem ao CPP Misturado (aumento da resistência em idades mais avançadas).

Outro fator que também pode ter contribuído com esses resultados foi o baixo teor de celita (C_3A) e alto teor de ferrita (C_4AF) apresentado pelo CPP Misturado que podem ter agido diminuindo a liberação do calor de hidratação, retardando o processo de cura. Porém, aditivos, como os aceleradores de pega (aditivos acessíveis e baratos), podem ser adicionados as pastas de cimento com a finalidade de acelerar o processo de hidratação, aumentando, conseqüentemente, a resistência da pasta nas primeiras idades de cura.

As elevadas temperaturas provenientes dos poços também podem auxiliar no aumento da resistência do cimento nas primeiras idades sem comprometer a resistência final. Pois, de acordo com Anjos (2009), o aumento da temperatura durante o período de

cura do cimento acelera as reações químicas de hidratação, favorecendo as resistências iniciais, sem efeitos prejudiciais sobre as resistências a idades mais avançadas.

Entretanto, há ainda a possibilidade da resistência mecânica do novo cimento ter sido afetada pela má graduação dos seus grãos, que poderia estar carente de um determinado tamanho de grãos, deixando espaços vazios e agindo negativamente no empacotamento dos mesmos.

6 CONCLUSÕES

A partir dos estudos com misturas de cimento Portland desenvolvidos neste trabalho foi possível obter as seguintes conclusões:

- os cimentos Portland CP II, CP III e CP IV, usados como matéria prima, apresentaram características satisfatórias em relação às especificações das normas da ABNT;
- a quantificação pelo TOPAS das fases presentes em cada porção peneirada foi de fundamental importância para a pesquisa, embora tenha havido a falha de não ter envolvido todas as fases do cimento na mesma;
- os dois métodos estudados, programação linear e delineamento de misturas, empregados para obtenção do novo cimento, apontaram para resultados similares, envolvendo misturas compostas pelo cimento CP III;
- o método escolhido para confecção do novo cimento foi o de programação linear, devido a praticidade do método em gerar, de forma direta, a composição que melhor atendesse as especificações da NBR 9831 destinada ao cimento Portland Especial para poço de petróleo;
- o novo cimento apresentou composição (teores das principais fases) que atendeu às especificações da NBR 9831 destinada ao cimento Portland Especial para poço de petróleo, principalmente em relação ao baixo teor de C_3A , resultado comprovado principalmente pelo ensaio de tempo de pega do cimento;
- os resultados das demais caracterizações do novo cimento apontaram que o mesmo atendeu parcialmente aos valores esperados.

Diante dos dados obtidos com a pesquisa e das conclusões geradas pela mesma, ficou evidenciado a importância e as dificuldades em estudar as composições de mistura de cimentos comerciais para a produção de cimento destinado à cimentação de poço de

petróleo. E que, pode ser viável a utilização de misturas de cimentos comerciais para produção de cimento para poço de petróleo desde que haja um aprofundamento nas pesquisas relativas a este tema, como forma de se atestar suas qualidades e aplicabilidades tecnológicas.

7 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Testar as misturas obtidas a partir do delineamento de misturas.
- Refazer o refinamento de Rietveld incluindo as fases gesso, periclásio e cal livre.
- Fazer análise quantitativa do novo cimento através do TOPAS.
- Fazer ensaio de tempo de espessamento da pasta produzida com o novo cimento.
- Avaliar mais profundamente como a pasta do cimento produzido com o CPP Misturado se comporta em idades mais avançadas em relação à resistência mecânica.
- Realizar teste de resistência a sulfatos com o novo cimento obtido.

8 REFERÊNCIAS

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland. Boletim Técnico: **Guia básico de utilização do cimento Portland - BT 106**. São Paulo, 2002. 28 p.

American Petroleum Institute. **Recommended practice for testing well cements**. API RB 10B, 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**. Tese de doutorado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2009.

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

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

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

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9831**: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos. Rio de Janeiro, 1993.

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

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2001.

BEZERRA, U. T. **Compósitos Portland-biopolímero para cimentação de poços de petróleo**. Tese de Doutorado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2006.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos de ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2006.

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

COMUNIDADE DA CONSTRUÇÃO. **Execução e controle de revestimentos de fachadas**. 3º ciclo. Salvador, 2008. Disponível em: http://www.abcp.org.br/comunidades/salvador/ciclo3/htms/download/02_Materiais_Aglom_erantes_agregados_adicoes_aditivos.pdf. Acesso em 05 de abril de 2010.

CORNELL, J. A. **Experiments with mixtures: designs, models and the analysis of mixture data**. New York: John Wiley & Sons, 1990.

COSTA, J. C. C. **Cimentação de poços de petróleo**. Monografia, UENF, Macaé, RJ, Brasil, 2004.

Desejo sobre Roma. Disponível em: <http://topfivedelviajero.blogspot.com>. Acesso em 05 de Abril de 2010.

Egito. Disponível em: www.brasile scola.com. Acesso em: 06 de Abril de 2010.

FERNANDES, A. P. V. **Avaliação do desempenho de aditivos à base de aminas no processo de moagem da cinza “Fly Ash”, na empresa Pozosul**. Relatório de estágio, Unisul, Tubarão, SC, Brasil, 2007.

GOBBO, L. A. **Aplicação da difração de raios-X e método de Rietveld no estudo de cimento Portland**. Tese de doutorado, USP, São Paulo, Brasil, 2009.

GOLDBARG, M. C. e LUNA, H. P. L. **Otimização combinatória e programação linear: modelos algoritmos.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado.** São Paulo: Pini, 1986.

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

HILLIER, F. S. e LIEBERMAN, G. J. **Introdução à pesquisa operacional.** Rio de Janeiro: Campus, 1988.

LIMA, E. P. e HELENE, P. R. L. **Influência do volume de pasta na zona de transição pasta/agregado com relação às propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto.** São Paulo, 2001. 17 p. (Boletim Técnico, 270).

LIMA, F. A. M. **Influência da vermiculita expandida na resistência à compressão e reologia de pastas cimentantes de poços de petróleo.** Dissertação de mestrado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2008.

LIMA, F. M. **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes.** Dissertação de mestrado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2006.

LIMA, M. S. **Desenvolvimento de nanoferritas de cobalto para uso como catalisador no processo de wgsr (water gas shift reaction).** Dissertação de mestrado, UFCG, Campina Grande, PB, Brasil, 2010.

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

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais.** São Paulo: Pini, 2008.

MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo: processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química.** Tese de doutorado, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

MOTA, A.L.N. **Estudo de Cimentação e Estimulação de Poços de Petróleo.** Relatório de Estágio - Engenharia Química, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2003.

Muralha da China. Disponível em: www.brasilecola.com. Acesso em: 06 de Abril de 2010.

MYERS, R. H. e MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments.** New York: John Wiley and Sons, 2002.

NASCIMENTO, J. H. O. **Adição de poliuretana não iônica a cimento Portland Especial para cimentação de poços de petróleo.** Dissertação de mestrado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2006.

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

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

NISTIR 5755. **Guide for X-ray powder diffraction analysis of Portland cement and clinker.** Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 1996.

NÓBREGA, A. K. C. **Formulação de pastas cimentícias com adição de suspensões de quitosana para cimentação de poços de petróleo.** Tese de Doutorado, UFRN, Natal, RN, Brasil, 2009.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades.** São Paulo: Hemus, 1997.

PETRUCCI, E. G. R. **Concreto de cimento Portland.** Porto Alegre: Editora Globo, 1980.

PINTO, C. S. **Curso básico de mecânica dos solos: em 16 aulas.** 3 ed. São Paulo: Oficina de Texto, 2006.

RENÓ, M. L. G. **Uso de técnicas de otimização robusta multi-objetivos na produção de cimento.** Dissertação de mestrado, UNIFEI, Itajubá, MG, Brasil, 2007.

SÁ, F. G. **Síntese e caracterização de compósitos de cimento Portland modificados com PZT.** Dissertação de mestrado, UNIFEI, Itajubá, MG, Brasil, 2009.

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.** Dissertação de mestrado, UFSE, São Cristóvão, SE, Brasil, 2006.

SCHMITZ, C. S. **Mecânica dos solos.** Apostila do Curso Técnico de Edificações, IFRS, RS, Brasil, 200_.

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: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais.** Foz do Iguaçu: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, Brasil, 2006.

TARTUCE, R. e GIOVANNETTI, E. **Princípios básicos sobre o concreto de cimento Portland.** São Paulo: Pini, 1990.

TAVARES, L. M. e COSTA, E. M. Estudo da influência do tipo de cimento usado em poços de petróleo na carbonatação acelerada por CO₂ supercrítico. In: Mostra de Pesquisa da Pós-Graduação, 3, 2008, Rio Grande do Sul. **Anais.** Rio Grande do Sul: Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul – PUCRS, 2008.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** 2 ed. New York: Thomas Telford, 2003.

TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; DE ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P.C.V.M.; CARVALHO, R.S.; BARRAGAN, R.V. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.