



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**FORMULAÇÃO DE GRAUTES LEVES PARA A
CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO ONSHORE**

Priscila Siqueira de Gouveia

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Dissertação n.º 82 /PPGCEM

JULHO 2011
Natal – RN



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA**



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Priscila Siqueira de Gouveia

**FORMULAÇÃO DE GRAUTES LEVES PARA A
CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO ONSHORE**

JULHO 2011
Natal – RN

PRISCILA SIQUEIRA DE GOUVEIA

FORMULAÇÃO DE GRAUTES LEVES PARA A CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO ONSHORE

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

JULHO 2011
Natal – RN

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Gouveia, Priscila Siqueira de

Formulação de grautes leves para a cimentação de poços de petróleo onshore / Priscila Siqueira de Gouveia – Natal, RN, 2012
87 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

1. Grautes – Dissertação. 2. Minerais leves – Dissertação. 3. Petróleo onshore – Poços – Dissertação. 4. Engenharia de Materiais – Dissertação.
I. Martinelli, Antonio Eduardo. II. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 666.972

ATA DA REALIZAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado DA ALUNA **Priscila Siqueira de Gouveia** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

Aos vinte e cinco dias do mês de julho de dois mil e onze, às nove horas no Auditório do Centro de Ciências Exatas e da Terra (CCET) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a defesa de dissertação de mestrado intitulada "Formulação de grautes leves para cimentação de poços de petróleo onshore" da mestrand **Priscila Siqueira de Gouveia**, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM, tendo como Orientador o Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli (orientador). A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Antonio Eduardo Martinelli (Orientador e Presidente da Banca); Marcus Antonio de Freitas Melo (Examinador interno); Júlio Cezar de Oliveira Freitas (Examinador Interno) – UFRN e Maria Luiza Lopes de Oliveira Santos (Examinadora Externa) – UNIR. Inicialmente, o Orientador expôs ao público presente o roteiro formal da defesa de dissertação e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, o Presidente da banca passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, o Presidente da Banca solicitou aos presentes e à mestrand que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. O Presidente da Banca solicitou o retorno da candidata e do público e em seguida foi comunicado que a aluna **Priscila Siqueira de Gouveia** foi APROVADA, na defesa de dissertação de Mestrado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da dissertação deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 60 dias; contendo as modificações sugeridas pela banca examinadora. Conforme o artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, a candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a ata da sessão pública de defesa de dissertação de mestrado foi assinada pelos membros da banca examinadora e pela candidata ao título.



Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli
Orientador e Presidente da Banca



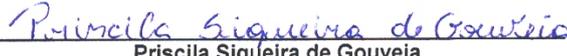
Prof. Dr. Marcus Antonio de Freitas Melo
Examinador Interno



Prof. Dr. Julio Cezar de Oliveira Freitas
Examinador Interno



Prof. Dr. Maria Luiza Lopes de Oliveira Santos
Examinadora Interna



Priscila Siqueira de Gouveia
Candidata

À minha família, por todo o esforço dedicado para me proporcionar uma formação profissional, considerando sempre a felicidade como prioridade.

“Inventing is a combination of brains and materials. The more brains you use, the less materials you need.”

Charles F. Kettering

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus queridos pais, Edson Gouveia e Auxiliadora Gouveia, que sempre me incentivaram a estudar e me deram suporte para que eu conseguisse alcançar todos os objetivos traçados desde o início assim como para os objetivos que surgiram durante o período de busca pela qualificação profissional.

Ao meu irmão, que esteve sempre ao meu lado me incentivando e compartilhando momentos de descontração.

Ao meu namorado, Leonardo Brasileiro, que tem me proporcionado muitos momentos felizes e uma nova expectativa para o meu futuro.

Aos amigos que sempre demonstraram admiração pelo meu esforço e me incentivaram na busca aos meus objetivos.

Ao professor Antonio Eduardo Martinelli, meu enorme agradecimento pelo compartilhamento de conhecimentos e pelo estímulo ao estudo.

Aos colegas do Laboratório de Cimentos da UFRN, agradeço pelas contribuições nas discussões e pelos momentos descontraídos.

À CAPES, pelo apoio financeiro por meio de bolsa de estudo.

RESUMO

Grautes são misturas secas com características hidráulicas amplamente empregadas na construção civil. Este material é constituído por cimento, minerais e aditivos dosados de acordo com as propriedades desejadas. A utilização de grautes na cimentação de poços de petróleo potencialmente incrementa a precisão na composição da mistura, uma vez que é necessária apenas a adição da água de mistura antes de seu bombeio. Tal benefício pode ser aproveitado na cimentação de poços desde que as formulações de grautes atendam às características de temperatura e pressão típicas dos poços. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da adição de diferentes percentuais de minerais industriais nas propriedades de grautes leves para poços de petróleo onshore. Para a formulação dos grautes foram empregados minerais industriais leves e resíduos minerais abundantes na região Nordeste, além de cimento Portland classe Especial e aditivos químicos. Foram formulados grautes com densidades entre $1,55 \text{ g/cm}^3$ (13,0 lb/gal) e $1,68 \text{ g/cm}^3$ (14,0 lb/gal). Foram realizados ensaios de compacidade, reologia e controle de filtrado. Os resultados mostraram que os grautes que apresentam maior densidade na faixa estudada atendem às especificações para cimentação de poços rasos onshore. As composições mais leves podem, também, ser ajustadas para a aplicação do material na cimentação de poços de petróleo.

Palavras Chaves: Grautes, minerais leves, poços de petróleo onshore.

ABSTRACT

Grautes are dry mixes with hydraulic characteristics widely used in construction. This material comprises cement, mineral additives and dosed in accordance with the desired properties. The use of grautes in cementing oil wells potentially increases the precision in the composition of the mixture, since it requires only the addition of the mixing water before its pumping. Such benefit may be availed in cementing wells since the formulations grautes meet the temperature and pressure characteristics typical of wells. The objective of this study is to evaluate the effect of adding different percentages of industrial minerals properties of light grautes for onshore oil wells. For the formulation of the employees were grautes light industrial minerals and waste minerals abundant in the Northeast, in addition to Portland cement and chemical additives Special class. Grautes were formulated with densities between 1.55 g/cm³ (13.0 lb/gal) and 1.68 g/cm³ (14 lb/gal). Tests results showed that grautes with higher density in the range studied meet the specifications for cementation of shallow wells onshore. The compositions lighter can also be adjusted for applying the material in the cementation of oil wells.

Keywords: Grautes, light mineral, oil wells onshore.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de fratura preparada a partir de uma pasta de cimento Portland com três dias de idade	11
Figura 2.2 - Representação esquemática da microestrutura da vermiculita	16
Figura 2.3 - Micrografia da vermiculita expandida, evidenciando a estrutura lamelar e presença de poros com diâmetro maior que 1 mm	17
Figura 2.4 - Classificação da vermiculita pelo tamanho de partícula de acordo com o padrão brasileiro	18
Figura 2.5 - Carapaças de diatomita in natura da Mina Ponte – formato navicular	21
Figura 2.6 - Vista da frente de lavra da mina de diatomita – Mina Ponte (BA)	22
Figura 2.7 - O efeito do calcário sobre a resistência à compressão do Cimento Portland em diferentes idades.....	26
Figura 3.1 - Diagrama esquemático do procedimento experimental.....	29
Figura 3.2 – Misturador de palhetas Chandler modelo 80 – 60.....	35
Figura 3.3 – Consistômetro atmosférico Chandler, modelo 1200	36
Figura 3.4 – Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Chandler Modelo 3500	37
Figura 3.5 – Filtro Prensa Fann HPHT Série 387	39
Figura 4.1 – Curvas granulométricas para os materiais estudados	43
Figura 4.2 – Gama dimensional de sólidos e poros em uma pasta de cimento hidratada	44
Figura 4.3 – Curva de compactação para a mistura I.13 e III.14	45
Figura 4.4 – Curva de compactação para a mistura II.13	46
Figura 4.5 – Curva de compactação para a mistura III.13	47
Figura 4.6 – Curva de compactação para a mistura IV.13	47
Figura 4.7 – Curva de compactação para a mistura V.13	48
Figura 4.8 – Curva de compactação para a mistura VI.13	49
Figura 4.9 – Curva de compactação para a mistura VII.13	49
Figura 4.10 – Curva de compactação para a mistura VIII.13	50
Figura 4.11 – Curva de compactação para a mistura IX.13	50
Figura 4.12 – Curva de compactação para a mistura X.13	51
Figura 4.13 – Curva de compactação para a mistura II.14	51
Figura 4.14 – Curva de compactação para a mistura III.14	52
Figura 4.15 – Curva de compactação para a mistura IV.14	52
Figura 4.16 – Curva de compactação para a mistura V.14	53

Figura 4.17 – Curva de compacidade para a mistura VI.14	53
Figura 4.18 – Curva de compacidade para a mistura VII.14	54
Figura 4.18 – Curva de compacidade para a mistura VII.14	54
Figura 4.19 – Peso específico aparente determinado na balança de lama das pastas com densidade de referência de 13 lb/gal (1,56 g/cm ³)	58
Figura 4.20 – Peso específico aparente determinado na balança de lama das pastas com densidade de referência de 14 lb/gal (1,68 g/cm ³)	60
Figura 4.21 – Resultados do ensaio de controle do volume de filtrado para os grautes com densidade 1,55 g/cm ³ (13 lb/gal)	62
Figura 4.22 – Viscosidade plástica dos grautes com densidade 1,55 g/cm ³ (13 lb/gal)	62
Figura 4.23 – Limite de escoamento dos grautes com densidade 1,55 g/cm ³ (13 lb/gal)	65

LISTAS DE TABELAS

Tabela 2.1 - Representação dos óxidos dos elementos presentes na mistura de cimento, compostos contendo esses óxidos e suas abreviações	6
Tabela 2.2 - Principais fases do clínquer.....	8
Tabela 2.3 - Classificação granulométrica da vermiculita	17
Tabela 2.4 - Características químicas e físicas do calcário	26
Tabela 3.1 – Composição das misturas secas com densidades 1,55 g/cm ³ (13 lb/gal) submetidas ao estudo de compactidade	33
Tabela 3.2 – Composição das misturas secas com densidades 1,68 g/cm ³ (14 lb/gal) submetidas ao estudo de compactidade	32
Tabela 3.3 – Faixa de concentração das cargas minerais nos grautes formulados com densidade 1,55 g/cm ³ (13 lb/gal)	33
Tabela 3.4 – Faixa de concentração das cargas minerais nos grautes formulados com densidade 1,67 g/cm ³ (14 lb/gal)	34
Tabela 4. 1 – Densidades absolutas e volumes específicos dos materiais de partida	41
Tabela 4.2 – Análise granulométrica dos materiais constituintes dos grautes	42
Tabela 4.3 – Composição química do cimento Portland Especial (batelada 84)	55
Tabela 4.4 – Composição potencial do cimento Portland Especial	56
Tabela 4.5 – Composição química dos minerais	57
Tabela 4.6 – Composição dos grautes considerando as adições minerais e aditivos químicos	59

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	2
REFERENCIAL TEÓRICO	5
2.1 Cimento	5
2.1.1 <i>Mecanismos de hidratação</i>	9
2.2 Cargas Minerais	12
2.2.1 <i>Minerais industriais</i>	12
2.2.1.1 <i>Vermiculita</i>	14
2.2.1.2 <i>Diatomita</i>	19
2.3 Resíduos Minerais	24
2.3.1 <i>Resíduo de Pedreira de Rocha Calcária</i>	25
2.3.2 <i>Microsílica</i>	27
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1 Seleção dos componentes	30
3.2 Caracterização física e química	30
3.2.1 <i>Fluorescência de raios X (FRX)</i>	31
3.2.2 <i>Análise granulométrica (AG)</i>	31
3.2.3 <i>Estudo da compactidade (EC)</i>	31
3.3 Formulação das pastas	33
3.4 Preparação das pastas	34
3.5 Caracterização das pastas no estado fresco	36
3.5.1 <i>Determinação da densidade das pastas</i>	36
3.5.2 <i>Ensaio Reológicos das pastas formuladas</i>	37
3.5.3 <i>Ensaio de determinação de filtrado</i>	38
RESULTADOS	41
4.1 Caracterização dos materiais de partida	41
4.1.1 <i>Densidades absolutas e volumes específicos dos componentes dos grautes</i>	41
4.1.2 <i>Análise granulométrica</i>	42
4.1.3 <i>Estudo da compactidade</i>	45
4.1.4 <i>Fluorescência de raios X</i>	55
4.2 Caracterização das pastas de cimento no estado fresco	58
4.2.1 <i>Peso específico na balança de lama</i>	58
4.2.2 <i>Controle do volume de filtrado</i>	61
4.2.3 <i>Comportamento reológico</i>	64
CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS	70

Capítulo 1
Introdução

INTRODUÇÃO

Atualmente a busca por materiais alternativos a serem utilizados em cimentação de poços de petróleo é uma atividade em pleno desenvolvimento. Mesmo assim, o cimento Portland ainda é o material mais utilizado pelas companhias de cimentação. Os desafios dizem respeito à melhoria das propriedades termomecânicas de fragilidade, que são características inerentes às pastas cimentantes. Materiais alternativos devem ser adicionados na forma de aditivos de modo a não alterar a metodologia de preparação de pastas e aplicação atualmente adotadas pelas companhias de serviço (LIMA, 2004).

Uma solução viável economicamente para a cimentação de poços de petróleo consiste no bombeio de concretos ou argamassas, como é realizado frequentemente nas obras de construção civil. No entanto, a presença dos agregados grosseiros, como brita e areia grossa, provoca um aumento significativo da viscosidade da pasta cimentante, tornando impossível o seu bombeio durante a etapa de cimentação de poços petrolíferos. A utilização de grautes da construção civil vem a contornar esse problema. Grautes são constituídos de cimento Portland, resinas, adições minerais ativas ou inertes, areia fina e outros aditivos. Dentre as propriedades apresentadas por este tipo de mistura podemos citar: alta resistência inicial e final, expansão controlada, baixa retração, elevada fluidez, baixa permeabilidade e elevada aderência ao substrato no estado endurecido.

Devido a tais propriedades, o graute é comumente empregado no preenchimento de blocos de alvenaria estrutural, fixação de bases de máquinas, preenchimento de vazios confinados ou semiconfinados em locais de difícil acesso (ARAÚJO, 2005).

As formulações com grautes podem ser úteis para a cimentação de poços de petróleo porque atendem às propriedades solicitadas para tal aplicação, como por exemplo:

- Fluidez necessária para bombeabilidade, de forma a penetrar no revestimento de produção e em seguida preencher o anular entre a formação perfurada e o revestimento de produção, através da pressão aplicada na superfície;
- Expansão controlada e baixa retração, indicando estabilidade quando curado, não sendo susceptível a fratura por variação dimensional;

- Precisão na composição, pois os componentes da mistura sólida chegam ao local de aplicação dosados e misturados, sendo necessária apenas a adição da água de mistura evitando erros de dosagem;
- Alta resistência inicial e final, necessária porque a cimentação ocorre em intervalos, sendo cimentada cada etapa perfurada, ocorrendo pequeno intervalo de tempo para cura do material cimentante antes do início da perfuração da fase seguinte.

Portanto, o objetivo do trabalho é a formulação de grautes leves com adição de minerais industriais e resíduos minerais abundantes na região Nordeste, para uso na formulação de pastas cimentantes. Os objetivos específicos desse trabalho são:

- Adaptação do graute utilizado na construção civil para aplicação na cimentação de poços de petróleo;
- Substituição de parte do material cimentante por outros materiais, de modo a diminuir o consumo de cimento;
- Introdução de minerais industriais e resíduos minerais abundantes na região Nordeste para uso na cimentação de poços de petróleo;
- Utilização de minerais industriais no intuito de diminuir a densidade de pastas de cimento, sem haver aumento acentuado da quantidade de água consumida.

Capítulo 2
Referencial teórico

REFERENCIAL TEÓRICO

A composição de grautes leves inclui cimento, agregados miúdos e aditivos. Seu principal atrativo é a fácil aplicação, a elevada resistência mecânica e a ausência de retração. São recomendados para reparos em geral, inclusive subaquáticos, reforços estruturais, preenchimento de cavidades, bases de equipamentos, ancoragem de chumbadores e injeção de fissuras. É auto nivelante, com alta fluidez, não retráteis, apresentando altas resistências iniciais e finais, e com demais especificações estabelecidas pelos fabricantes (REIS, 2001). Piancastelli (1998) advertiu que, devido às suas características tixotrópicas, alguns grautes necessitam do uso de vibradores na sua moldagem.

2.1 Cimento

Cimento Portland é um cimento hidráulico produzido pela moagem de clínqueres constituídos por silicatos de cálcio hidráulicos e uma pequena quantidade de uma ou mais formas de sulfato de cálcio. Clínqueres são módulos de 5 a 25 mm de diâmetro de material sinterizado que é produzido quando uma mistura de matérias primas de composição pré-determinada é aquecida em altas temperaturas. (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Como os silicatos de cálcio são constituintes primários do cimento Portland, deve-se dosar adequadamente as proporções de cálcio e sílica em formas reativas para a geração da matéria-prima na produção de cimento. Materiais de carbonato de cálcio que ocorrem naturalmente e podem ser citados são as conchas do mar, giz e calcário argiloso, que constituem fontes industriais comuns de cálcio, mas normalmente apresentam-se combinado à impurezas como argila ou dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$). Argilas e folhelhos são as fontes preferidas de sílica, frente ao quartzo, adicionada na mistura de matéria-prima para a produção de silicatos de cálcio, pois a sílica quartzítica não reage facilmente com o calcário (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

De acordo com Mehta e Monteiro (2008), a presença de íons alumínio, ferro e magnésio, frequentemente contidos em minerais argilosos, tem um efeito mineralizante na formação de silicatos de cálcio, isto é, facilitam a formação de silicato de cálcio a uma temperatura mais baixa do que seria possível de outra forma. Assim, caso este constituinte não esteja presente nas matérias-primas principais, procede-se a sua adição através da incorporação de materiais secundários, como bauxita e minério de ferro. Como resultado tem-se, além dos compostos de silicato de cálcio, aluminatos e ferroaluminatos de cálcio.

É necessário que a farinha seja submetida a uma série de operações de britagem, moagem e mistura antes do tratamento térmico, para facilitar a formação de compostos desejados para o clínquer de cimento Portland. As proporções individuais da farinha são determinadas pela composição desejada dos compostos no clínquer, a partir das análises químicas dos materiais obtidos; as matérias-primas fracionadas normalmente são moídas em moinhos de bola ou de rolo até a obtenção de partículas menores que 75 μm (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Segundo Mehta e Monteiro (2008), a operação final no processo de fabricação do cimento Portland é realizada em moinho de bolas e consiste na pulverização do clínquer em partículas entre 10 e 15 μm , em média. Aproximadamente 5% de gipsita ou sulfato de cálcio são moídos com o clínquer a fim de controlar as reações iniciais de pega e endurecimento do cimento.

Embora o cimento Portland seja composto essencialmente por uma mistura contendo cálcio, o resultado de uma análise química de seus componentes é comumente expresso em termos de óxidos dos elementos presentes. Também são utilizadas as abreviações, expressas a seguir na tabela 2.1:

Tabela 2. 1 - Representação dos óxidos dos elementos presentes na mistura de cimento, compostos contendo esses óxidos e suas abreviações. FONTE: MEHTA e MONTEIRO (2008).

Óxido	Abreviação	Composto	Abreviação
CaO	C	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
SiO_2	S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Al_2O_3	A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Fe_2O_3	F	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF
MgO	M	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$	$\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$
SO_3	$\hat{\text{S}}$	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$
H_2O	H	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_2$

Nem sempre a composição química dos compostos presentes nos cimentos industriais pode ser expressa pelas fórmulas C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , pois a presença de impurezas em grande quantidade combinada às altas temperaturas empregadas no processamento do cimento permite a penetração desses átomos de impureza nas soluções sólidas dos compostos de cimento no clínquer (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A reatividade dos compostos de cimento Portland com a água pode sofrer influência da estrutura cristalina do composto, das dimensões das partículas e da temperatura. A quantidade de cátions presentes, as altas temperaturas aplicadas no forno de cimento, assim como as condições de não equilíbrio provocam a formação de estruturas cristalinas imperfeitas, as quais ocasionam instabilidade dos compostos do cimento em meio aquoso. Dessa forma, o grau de instabilidade estrutural explica a diferença de reatividade de dois compostos que possuem composição química semelhante (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Segundo Thomas (2001), a proporção dos principais componentes químicos do cimento Portland é:

Cal (CaO)	– de 60% a 67%
Sílica (SiO_2)	– de 17% a 25%
Alumina (Al_2O_3)	– de 3% a 8%
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	– de 0,5% a 6%

No processamento do cimento ocorrem combinações químicas a partir desses componentes principais que resultam nos compostos fundamentais que determinam as propriedades do cimento. A tabela 2.2 mostra as principais fases do clínquer (THOMAS, 2001):

Tabela 2.2 - Principais fases do clínquer. FONTE: THOMAS (2001).

Composto	Constituição	Fórmula	Símbolo	% em massa
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A	50 – 70
Ferro-aluminato tetracálcico	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{FeO}_3$	$\text{C}_4(\text{Al/Fe})\text{O}_5$	C_4AF	15 – 30
Silicato tricálcico	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	Ca_3SiO_5	C_3S	5 – 10
Silicato dicálcico	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	Ca_2SiO_4	C_2S	5 – 15

A importância do conhecimento das proporções dos compostos constituintes do cimento reside na correlação existente entre estes e as propriedades finais do cimento.

O Aluminato tricálcico (C_3A) é o principal aluminato de clínquer de cimento Portland. Possui estrutura cúbica com grandes vazios estruturais, o que contribui para a alta reatividade e cristalização em poucos minutos (MEHTA E MONTEIRO, 2008). É o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação, que consiste na quantidade de calor desenvolvida durante as reações de pega e endurecimento da pasta. Controla a pega inicial e o tempo de endurecimento da pasta, mas é o responsável pela baixa resistência aos sulfatos.

O Ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF) é o componente que dá coloração cinzenta ao cimento devido à presença de ferro. Apresenta estrutura ortorrômbica, que também confere grandes vazios estruturais que contribuem para a alta reatividade (MEHTA E MONTEIRO, 2008). Libera baixo calor de hidratação e controla a resistência à corrosão química do cimento.

O Silicato tricálcico (C_3S) é o principal componente do cimento e o que responde pela sua resistência mecânica inicial (1 a 28 dias). Sua estrutura constituída de tetraedros provoca grandes vazios estruturais, que contribuem para a alta energia e reatividade da

estrutura (MEHTA E MONTEIRO, 2008). A reação de hidratação deste composto começa em poucas horas e despreendem quantidade de calor inferior ao C_3A . Cimentos de alta resistência inicial geralmente têm maior percentual deste componente.

O Silicato dicálcico (C_2S) reage lentamente com a água devido às pequenas dimensões dos vazios intersticiais pertencentes à sua estrutura, e libera baixo calor de hidratação. Apresenta baixa resistência mecânica inicial, mas contribui para o aumento da resistência do cimento a um ano ou mais.

Outras estruturas também estão comumente presentes na composição do cimento e prejudicam a formação dos compostos principais durante o seu processamento. Como exemplo podemos citar o óxido de magnésio e o óxido de cálcio. Até 2% de óxido de magnésio presente no clínquer de cimento Portland pode entrar em solução sólida com os diversos compostos descritos acima; no entanto, o restante se transforma em *periclásio* (MgO cristalino). Este, quando hidratado, se transforma em hidróxido de magnésio através de uma reação lenta e expansiva, podendo causar degradação da estrutura do clínquer de cimento (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

Assim como no MgO , o CaO cristalino exposto a altas temperaturas do forno de cimento hidrata lentamente, e a reação de hidratação é capaz de causar deterioração nos produtos à base de cimento (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

Outras estruturas que prejudicam a formação dos compostos principais do cimento quando presentes durante o processamento são os compostos alcalinos e sulfatos. Os álcalis (sódio e potássio) têm sua quantidade total variando entre 0,3 a 1,5%. A presença de sulfatos de álcalis tem uma influência significativa nas reações iniciais de hidratação do cimento. Algumas vezes, grandes quantidades de sulfatos na forma de gipsita são adicionadas à farinha para baixar a temperatura de calcinação ou para modificar a fase C_3A para $C_4A_3\hat{S}$, que é um constituinte importante de certos tipos de cimento (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

2.1.1 Mecanismos de hidratação

As principais características de interesse em qualquer reação química são as alterações na matéria, as variações da energia e as velocidades da reação. Esses três aspectos

de uma reação têm grande importância prática para o usuário do cimento Portland. O conhecimento sobre as substâncias formadas quando o cimento Portland reage é importante porque o cimento em si não é um material cimentante; seus produtos de hidratação, sim, têm ação cimentante. O conhecimento da velocidade da reação é importante porque determina o tempo de pega e endurecimento. (BRUNAUER E COPELAND, 1964 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Dois mecanismos de hidratação do cimento Portland são citados por Mehta e Monteiro (2008):

- Hidratação por dissolução-precipitação: envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos em solução e, devido à sua baixa solubilidade, uma eventual precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada. Esse mecanismo visa uma completa reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação do cimento.
- Hidratação topoquímica ou no estado sólido do cimento: as reações acontecem diretamente na superfície dos compostos do cimento anidro sem que os compostos entrem em solução.

Fazendo-se um estudo microscópico de pastas de cimento, como ilustrado na figura 2.1, percebe-se que o mecanismo de hidratação dominante nos estágios iniciais é o mecanismo de dissolução-precipitação. Em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita, a hidratação na partícula residual de cimento pode ocorrer por reações topoquímicas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

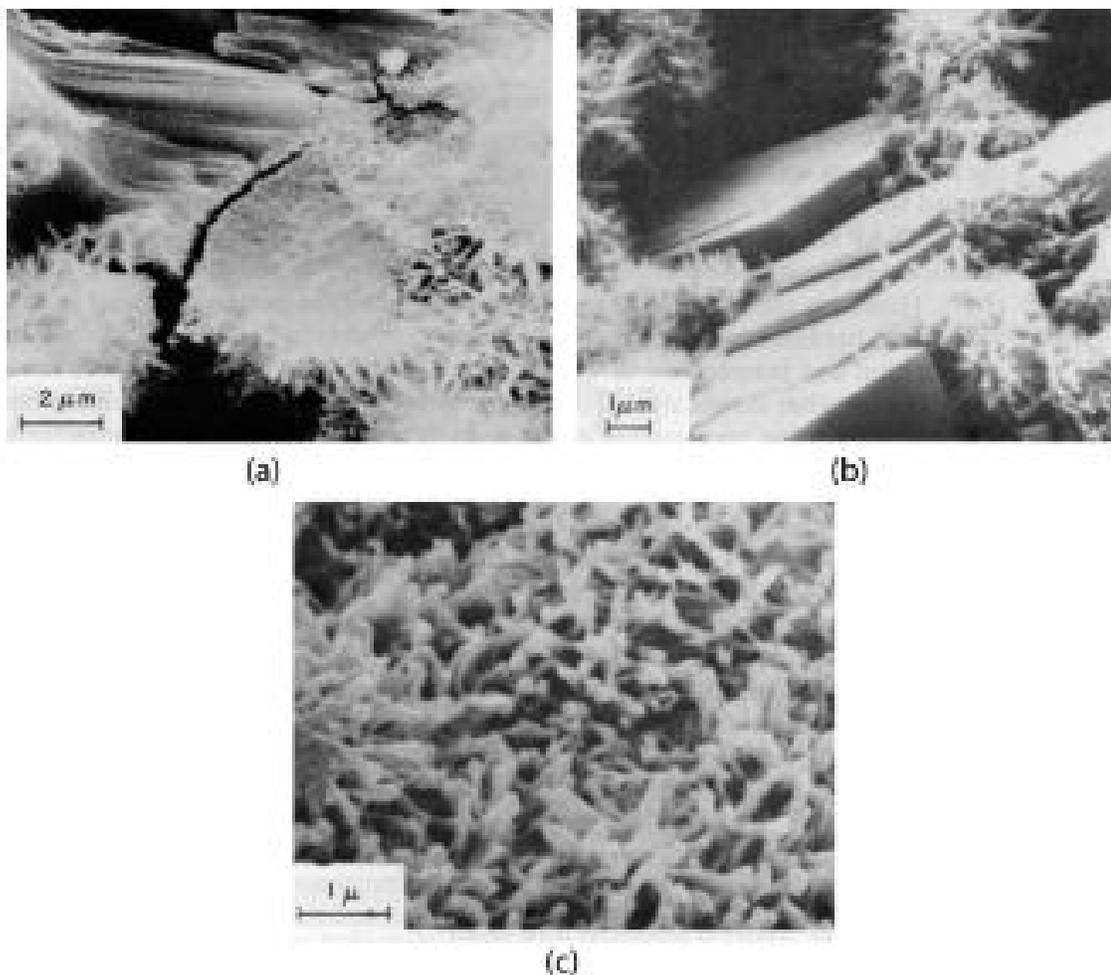


Figura 2. 1 - Micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de fratura preparada a partir de uma pasta de cimento Portland com três dias de idade. FONTE: MEHTA e MONTEIRO (2008).

Como o cimento Portland é composto de uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação consiste em reações simultâneas dos compostos anidros com a água, sendo que cada composto possui uma velocidade característica de hidratação. As características de enrijecimento e pega de uma pasta de cimento Portland são amplamente determinadas por reações de hidratação envolvendo os aluminatos, uma vez que estes compostos se hidratam a uma velocidade mais rápida que os silicatos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

As propriedades dos compósitos que contêm cimento Portland se desenvolvem como resultado das reações químicas entre os compostos do cimento Portland e a água, porque as reações de hidratação são acompanhadas por alterações na matéria e energia

(MEHTA e MONTEIRO, 2008). As reações de hidratação dos aluminatos influenciam no comportamento de pega do cimento, enquanto as reações de hidratação dos silicatos influenciam no desenvolvimento da resistência (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

O CSH (silicato de cálcio hidratado) é responsável pelo aumento de resistência mecânica à compressão, e o CH (hidróxido de cálcio) resulta da reação de hidratação do cimento Portland (LEA, 1974). Porém, quando em presença de sílica amorfa (SiO_2) podem ocorrer reações pozolânicas que também são responsáveis pela formação do CSH (Lea, 1974 e ISAÍA, 2003):



2.2 Cargas Minerais

A finalidade da utilização de cargas minerais por indústrias de diversas áreas, como por exemplo, indústria de compósitos de base polimérica ou cerâmica, está na redução de custos e, mais particularmente, porque agregam melhorias às características físicas e químicas das peças fabricadas. Dessa forma, as cargas minerais podem ser empregadas como agregados às pastas de cimento.

Os agregados utilizados em compósitos de cimento Portland empregados na construção civil compreendem areia, pedregulho e brita, procedentes de jazidas naturais. Baseado na classificação de acordo com a origem, esses são chamados de agregados minerais naturais. Por sua vez, os materiais termicamente processados, como a argila e o folhelho expandido, utilizados na produção de compósitos leves, são chamados de agregados artificiais. Nessa categoria, também estão classificados os agregados produzidos a partir de rejeitos industriais (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

2.2.1 Minerais industriais

Além de suas inúmeras funções industriais, os produtos minerais podem atuar diferentemente de consumidor para consumidor, de país para país, de região para região, com perfis diferenciados de demanda e fornecimento, possibilidades de substituição, além de características variadas dos depósitos em cada produtor. Explorar esta diversidade é o caminho para a rentabilidade e o crescimento da participação no mercado (CIMINELLI, 2005).

Segundo Ciminelli (2005), a funcionalidade mineral deriva das propriedades primárias físicas, químicas, físico-químicas, morfológicas e superficiais dos cristais e partículas minerais puras. Os minerais industriais enchem uma grande cesta de funções, aplicações e segmentos industriais. Um único mineral pode desempenhar inúmeras funções em segmentos industriais diversos. Como exemplo tem-se o mineral vermiculita que, quando submetido a processamento, encontra aplicabilidade na construção civil como isolante térmico-acústico, redutor de peso de estruturas de concreto e produção de tijolos refratários. Também possui importantes aplicações como elemento filtrante, peneira molecular, aumento da viscosidade de óleos lubrificantes, absorvente de umidade e contaminações fluidas, excipientes de agentes de nutrição animal e vegetal, medicamentos e defensivos agrícolas.

A funcionalidade ancora a inserção dos minerais nas cadeias produtivas, e se articula com a logística como forma de segmentar os minerais industriais dentro da grande diversidade e amplitude de negócios (CIMINELLI, 2005).

As propriedades intrínsecas dos minerais, e aquelas originadas ou modificadas pelos processamentos físicos e químicos aos quais os minerais são submetidos, muitas vezes sofisticados, de alto conteúdo tecnológico, determinam as funções industriais viáveis, os desempenhos específicos e a competitividade de cada espécie e produto mineral nas aplicações industriais diversas (CIMINELLI, 2005).

De acordo com Ciminelli (2005), atributos e parâmetros específicos de funcionalidade, como capacidade de adsorção, propriedades reológicas, resistência ao impacto, entre outros, irão ser trabalhados na seqüência de processamentos até o desempenho final do produto mineral comercial em determinada aplicação. Uma avaliação segura do desempenho industrial do mineral só é possível a partir de testes laboratoriais que avaliem o comportamento do produto mineral no processo de aplicação e determinem seu impacto sobre as propriedades do material e parâmetros de processo onde é incorporado. Porém uma

estimativa preliminar deste desempenho pode ser sempre estimada correlacionando-se características de produtos minerais semelhantes e desempenhos quantitativos conhecidos.

As características dos produtos minerais que mais impactam seu desempenho final, além da funcionalidade intrínseca, são a pureza mineralógica, o teor e a natureza de contaminantes na estrutura cristalina ou adsorvidas na superfície das partículas, a morfologia e a distribuição dos tamanhos das partículas desenvolvidos após processamento físico final. Produtos minerais de desempenho mais avançado podem ter suas propriedades superficiais modificadas por aditivos orgânicos e inorgânicos; ou podem ser o resultado de combinações híbridas de vários minerais. Calcinação, sinterização e ativação térmica são processamentos também usuais (CIMINELLI, 2005).

Segundo Ciminelli (2005), uma sistemática de classificação dos minerais industriais, muito utilizada, baseada na funcionalidade, separa os não-metálicos em dois grupos: Minerais Físicos e Minerais Químicos. Uma característica encontrada no grupo dos minerais físicos está em manter sua identidade física original ou no máximo interagir quimicamente por adsorção ou absorção apenas na superfície das partículas e/ou dos cristais. Os minerais físicos funcionais, como o sub-segmento mais sofisticado das cargas minerais e auxiliares de processo, são as especialidades deste grupo dos minerais físicos. Os minerais funcionais representam a categoria com maiores demandas de um perfil empresarial mais apurado em tecnologias de produto e marketing.

Dentre os principais minerais participantes dos grupos de minerais industriais físicos e químicos, podemos citar a diatomita e a vermiculita, ambos classificados como minerais físicos. A diatomita é classificada nos subgrupos dos minerais estruturais, cargas e extensores, e auxiliares de processos, enquanto a vermiculita é classificada apenas como um mineral estrutural.

2.2.1.1 Vermiculita

Agregados leves naturais são produzidos pela britagem de rochas ígneas vulcânicas, como pedra-pomes, escória ou tufo. Agregados leves sintéticos são produzidos pelo tratamento térmico de vários materiais, como por exemplo, argilas, folhelho, ardósia,

diatomita, perlita, vermiculita, escória de alto-forno e cinza volante (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A vermiculita se destaca para aplicação em formulação de pastas leves para cimentação de poços de petróleo por consistir em um material de baixa densidade. A vermiculita é um mineral da classe dos aluminossilicatos, pertencente à família dos filossilicatos. Sua estrutura cristalina micáceo-lamelar com clivagem basal contém cátions trocáveis em posições interlamelares. Uma representação geral da fórmula de uma célula unitária de vermiculita é $(\text{Mg, Fe})_3 [(\text{Si, Al})_4 \text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

As propriedades de superfície, como porosidade e adsorção, como também os valores elevados de área superficial específica e carga superficial, fazem deste mineral um material adequado para uso como adsorvente ou carreador. Por possuir alta capacidade de troca iônica (estimada em valores na faixa entre 100 e 130 meq/100g), é muito utilizada em várias aplicações industriais: condicionador de solos, fertilizantes, pesticidas, isolantes térmicos, concreto leve, absorvedores de óleo, graxa e metais pesados (MONTE, 2004).

A composição química da vermiculita varia segundo a natureza e quantidade da camada catiônica interna, substituição do silício, alumínio e magnésio por outros cátions e o teor de água (ABREU, 1973). A vermiculita pode ser encontrada no contato entre rochas básicas, ácidas ou ultrabásicas intrusivas. Nestas condições está associada ao coríndon, a apatita, a serpentina, a clorita e ao talco. A vermiculita se diferencia da biotita pelos menores índices de refração e da clorita pela maior birrefringência (V-AN DER MAREL and BEUTELSPACHER, 1976 apud MONTE, 2004).

A vermiculita possui estrutura cristalina lamelar formada pela célula unitária do grupo do argilomineral 2:1, que contém duas camadas tetraédricas de silício (tetracoordenado) e uma camada octaédrica de alumínio (hexacoordenado) entre elas. Os grupos tetraédricos e octaédricos têm seus vértices compostos por átomos ou íons oxigênio e íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, destacando Si^{4+} e Al^{3+} , eventualmente Fe^{3+} e Fe^{2+} , nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , eventualmente C^+ , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , nos grupos octaédricos, geralmente com certo grau de substituição isomórfica. Todas as posições da camada octaédrica podem ser preenchidas (forma trioctaédricas) ou somente dois terços delas podem estar preenchidas (formas dioctaédricas) (AGUIAR, 2002 apud MONTE, 2004). A figura 2.2 mostra uma representação esquemática da microestrutura da vermiculita.

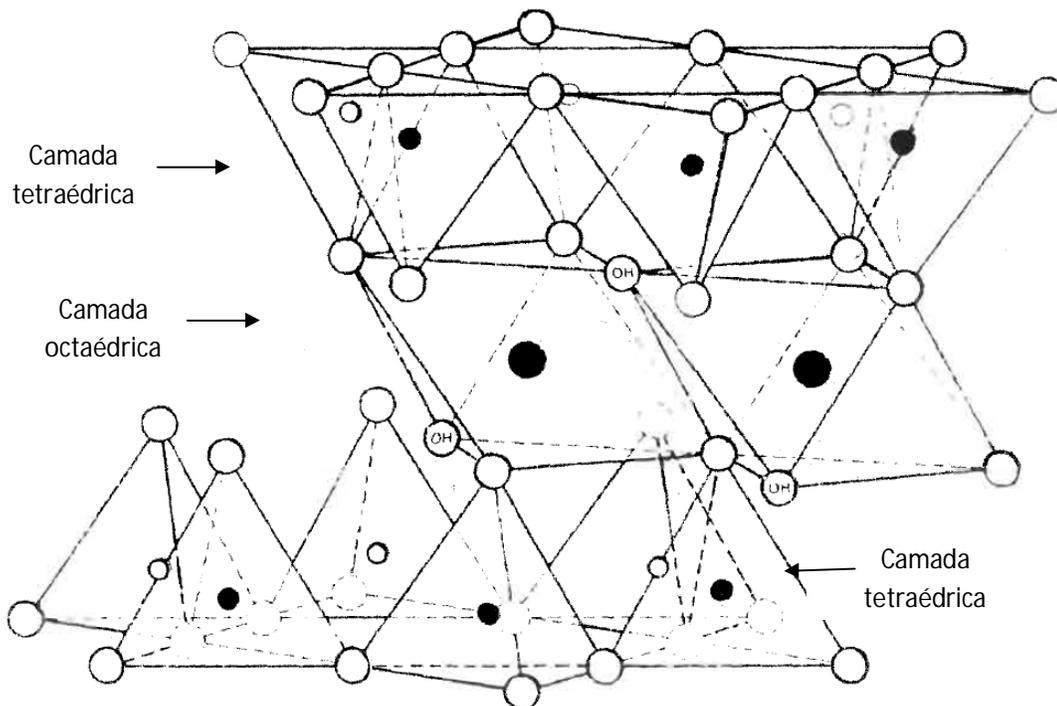


Figura 2. 2 - Representação esquemática da microestrutura da vermiculita. FONTE: DARLEY e GRAY (1988).

A vermiculita quando aquecida na faixa de 800°C a 1000°C, expande-se abruptamente na direção axial, pois libera moléculas de água que se encontram entre as camadas em forma de vapor, cuja pressão provoca o afastamento das lamelas, aumentando seu volume em até 20 vezes. Esse fenômeno é chamado de esfoliação e faz com que a vermiculita expandida tenha baixa densidade (entre 0,15 g/cm³ e 0,25 g/cm³), área de superfície específica entre 6,0 m²/g e 8,0 m²/g (granulação superfina) e capacidade de troca catiônica elevada (100 meq/100g a 130 meq/100g), tendo o potássio e o magnésio como principais cátions trocadores. Além das propriedades descritas acima, a vermiculita expandida é isolante térmica e acústica e porosa. Além disso, este mineral é um interessante agregado leve, que pode ser empregado nos concretos, argamassas e pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo (UGARTE e MONTE, 2005).

A figura 2.3 mostra a micrografia da vermiculita expandida, evidenciando a estrutura lamelar.

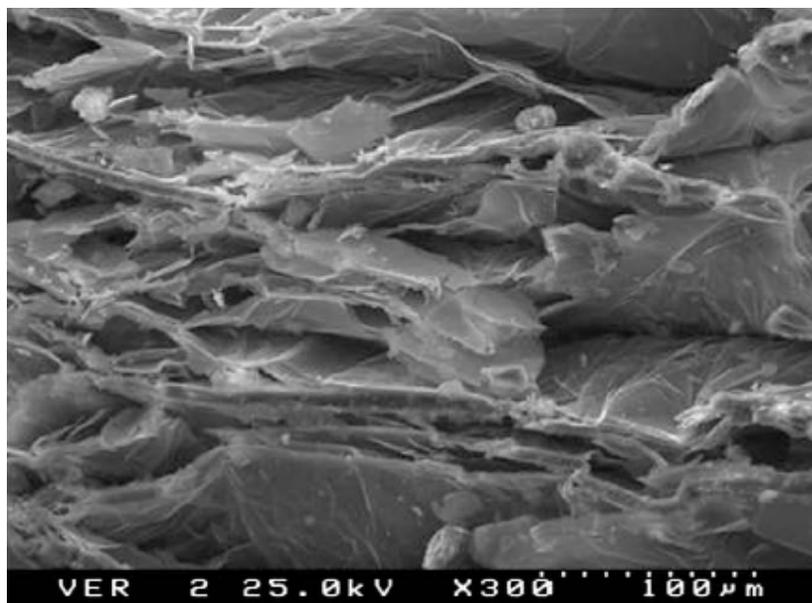


Figura 2.3 - Micrografia da vermiculita expandida, evidenciando a estrutura lamelar e presença de poros com diâmetro maior que 1 mm. FONTE: SILVA ET AL (2010).

A tabela 2.3 mostra a classificação granulométrica da vermiculita de acordo com os sistemas Internacional, Americano e Brasileiro.

Tabela 2.3 - Classificação granulométrica da vermiculita. FONTE: ISAR, 2010.

Padrão Internacional	Tamanho em mm	Padrão Americano	Tamanho em mm	Padrão Brasileiro	Tamanho em mm
Grande	2,8<T<8,0	1	3,327<T<7,0		
Médio	1,4<T<4,0	2	1,75<T<3,5	Médio	55-95% > 2,4
Fina	0,71<T<2,0	3	0,6<T<2,0	Fino	65-95% > 1,2
Superfina	0,355<T<1,0	4	0,212<T<0,85	Superfino	70-95% >0,6
Mícron	0,25<T<0,71	5	T<0,3	Mícron	80-100% > 0,3

A classificação da vermiculita de acordo com o tamanho de partícula segundo o padrão brasileiro é ilustrado na figura 2.4:



Figura 2.4 - Classificação da vermiculita pelo tamanho de partícula de acordo com o padrão brasileiro.

FONTE: ISAR (2010).

A vermiculita natural é fonte de Ca, K e Mg para as plantas no período de estiagem, constituindo-se, também, num ótimo condicionador de solos ácidos e argilosos. Na construção civil é amplamente utilizada como isolante térmico-acústico, redutor de peso de estruturas de concreto, produção de tijolos refratários, blocos e placas de cimento resistentes a altas temperaturas, proteção de estruturas de aço contra altas temperaturas e como enchimento para isolamento térmico em construções. A vermiculita expandida também possui importantes aplicações, tais como: elemento filtrante, peneira molecular, aumento da viscosidade de óleos lubrificantes, absorvente de umidade e contaminações fluidas, excipientes de agentes de nutrição animal e vegetal, medicamentos e defensivos agrícolas (ANDRADE et al, 2001).

A vermiculita é comercializada na forma expandida em diversas granulações e utilizada em diversos setores industriais: na agricultura e horticultura, para retenção e carreamento de água e condicionamento de solos; na construção civil, para fabricação de blocos e placas de isolamento térmico e acústico e revestimento de paredes; e na fabricação de embalagens de produtos industrializados. No meio ambiente, vem sendo pesquisada na remediação de solos contaminados de derivados de petróleo, na adsorção de metais pesados e remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos (MARTINS, 1998 apud UGARTE e MONTE, 2005). A vermiculita expandida, quando recoberta por compostos de magnésio, pode tratar com eficiência efluentes gasosos de usinas geradoras de eletricidade. Assim são removidas quantidades significativas de enxofre e nitrogênio de tais efluentes (UGARTE e MONTE, 2005).

No Brasil há depósitos e jazidas de vermiculita nos estados da Paraíba (Santa Luzia), Goiás (Sanclerlândia, Ouvidor e Montes Belos), Piauí (Queimada Nova) e Bahia (Brumado). Os minérios brasileiros não contêm asbestos, o que confere aos concentrados de vermiculita maior valor agregado, além de favorecer melhor aproveitamento econômico do bem mineral. Cerca de 42% das reservas mundiais conhecidas de vermiculita estão no depósito carbonatito de Palabora, na África do Sul, com 100 milhões de toneladas, seguido dos Estados Unidos, que está em segundo lugar com 33% das reservas, ou seja, 80 milhões de toneladas, provenientes de depósitos metamórficos máfico/ultramáfico. O Brasil está em terceiro lugar com cerca de 25 milhões de toneladas, sendo 40% oriundos de depósito carbonatito de Catalão I, em Goiás. Estima-se que a Rússia e China também tenham recursos expressivos, entretanto, esses dados não estão disponíveis (REIS, 2002 apud UGARTE, 2005).

2.2.1.2 Diatomita

A diatomita é uma matéria prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura. A fixação desta sílica pelas algas diatomáceas está relacionada com o ciclo geoquímico de decomposição das argilas, servindo como parte do material de estrutura para estas algas (BREESE, 1994 apud FRANÇA e LUZ, 2002).

A diatomita apresenta-se como um material leve, poroso, de estrutura alveolar, que ocorre em terrenos de origem sedimentar, especialmente em zonas de formação lacustre ou marinha (HARBEN E KUZVART, 1996 apud FRANÇA, LUZ, IFORÇATI, 2005). A diatomita apresenta-se disposta em camadas delgadas ou espessas, intercaladas por lentes de argila, em ambientes aquosos fechados e tem, geralmente, como impurezas matéria orgânica, quartzo, carbonatos de cálcio, magnésio, caulina, óxidos de ferro, entre outros. Embora ocorra em diversas partes do planeta, não há indícios de depósitos que contenham esse material com alto grau de pureza (FRANÇA e LUZ, 2002).

Além da sílica amorfa, principal constituinte mineral da diatomita, outros componentes podem estar presentes, tais como alumina, ferro, cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio e outros, em menor proporção. Minerais co-depositados, denominados de secundários, são encontrados, com frequência, associados à diatomita: argilas, quartzo, gipsita, mica, calcita e feldspato. Com menor frequência, pode também ocorrer com a diatomita: pirita, enxofre e nódulos de manganês (BREESE, 1994 apud FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005). Os contaminantes afetam, de maneira adversa, as propriedades da diatomita e, por consequência, seu valor comercial, a menos que seja adequadamente processada, para remover esses contaminantes (HORN, FILHO e VEIGA, 1980 e HORN FILHO, 1981).

Algumas das propriedades físicas da diatomita que agregam valor comercial ao produto podem ser exemplificadas, tais como baixa densidade aparente, alta porosidade e área superficial, especiais para o mercado de filtração (BREESE, 1994 apud FRANÇA e LUZ, 2002). Outras propriedades também podem ser citadas, como a alta abrasividade, alta capacidade de absorção, inércia química, habilidade isolante e alvura, que também são requeridas em diversas aplicações industriais (FRANÇA e LUZ, 2002).

A peculiaridade da estrutura particulada, a alta capacidade de absorção, inércia química e resistência a altas temperaturas são propriedades que permitem o uso da diatomita também como carga funcional em tintas, controle de cor no processo de fabricação de papel, abrasivos de ação moderada em compostos para polimento e suporte cromatográfico. Outras aplicações como carga ou aditivos incluem estabilizador de explosivos e carreador catalítico de fertilizantes e pesticidas (FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005).

Nessas aplicações, como carga industrial e auxiliar de filtração, são requeridos alto valor de pureza e inércia da diatomita, para que não haja interferência nas propriedades dos produtos, como mudança de cor e sabor, respectivamente (FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005).

No Brasil, os depósitos de diatomita ocorrem em terrenos de formação lacustre e são encontrados em profundidades médias de 2 m. Esses depósitos datam da era cenozóica, a partir do período terciário (SOUZA, 1973 apud FRANÇA e LUZ, 2002), e encontram-se nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio de Janeiro, Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina (FRANÇA e LUZ, 2002).

Segundo França e Luz (2002), os depósitos de diatomita no Brasil ocorrem também em áreas alagadiças, às margens de rio, como no caso da Mina Ponte, às margens de pequenos afluentes do Rio Paraguaçu, município de Mucugê-BA. A diatomita desta mina ocorre em carapaças de formato navicular (Figura 2.5).

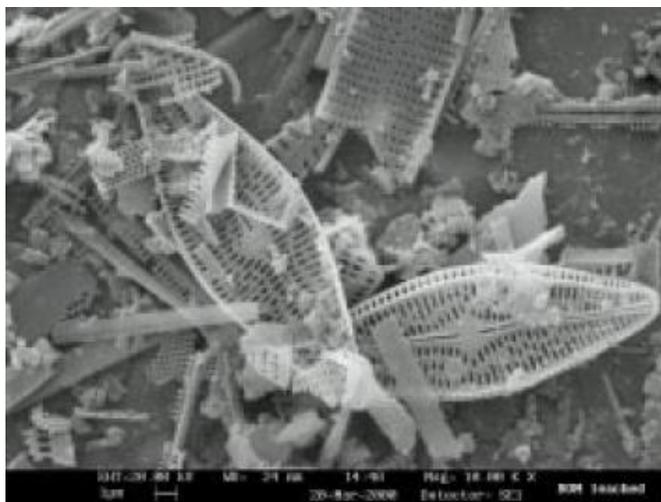


Figura 2. 5 - Carapaças de diatomita in natura da Mina Ponte – formato navicular. FONTE: FRANÇA e LUZ (2002).

Para a obtenção de produtos com qualidade e especificações comerciais, as impurezas presentes na diatomita devem ser removidas, pois afetam a qualidade do produto final. Os óxidos de ferro e alumínio, por exemplo, que representam a fração argila existente na diatomita, afetam as suas propriedades filtrantes, proporcionando queda da qualidade do produto final para filtração.

No Brasil, os depósitos de diatomáceas ocorrem na orla marítima, em terrenos de formação lacustre de água doce e são formados de esqueletos silicosos encontrados em profundidades médias de 2 m. Esses depósitos datam da era cenozóica, a partir do período terciário (SOUZA, 1973) e encontram-se nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte, Bahia, Rio de Janeiro, Minas Gerais, São Paulo e Santa Catarina. Na lagoa de Canavieira, município de Pacajus, estado do Ceará, a diatomita ocorre no fundo de lagoas e encontra-se associada a camadas de argilas caulínicas, areia de quartzo, matéria orgânica e óxidos de ferro (HORN FILHO e VEIGA, 1980).

A diatomita *in natura* tem uma umidade que varia de 30% a 60%. Onde o clima é favorável para secagem ao sol, isto pode ser feito antes de submetê-la ao processamento, de forma a reduzir os custos de produção (FRANÇA, LUZ, IFORÇATI, 2005).

A produção de diatomita consiste em três etapas distintas: lavra, beneficiamento e calcinação. O processo de beneficiamento consta de remoção de matéria orgânica por peneiramento, da argila por sedimentação e secagem ao sol; todas essas etapas são realizadas na própria mina (FRANÇA e LUZ, 2002).

A figura 2.6 mostra a Mina Ponte, fonte de extração de diatomita, demonstrando a ocorrência da diatomita em camadas intercaladas de cores diferentes, escuras e mais claras.



Figura 2. 6 - Vista da frente de lavra da mina de diatomita – Mina Ponte (BA).

FONTE: FRANÇA, LUZ, IFORÇATI (2005).

No processo de calcinação, a diatomita, com umidade entre 10% e 20%, é misturada com a barrilha (Na_2CO_3) a uma concentração de 2% em peso. Este é um fundente e tem a função de auxiliar na aglomeração das partículas de diatomita, bem como na escorificação das impurezas. A mistura é alimentada ao forno de calcinação, onde a

temperatura varia de acordo com o teor de material orgânico na diatomita. No caso de diatomitas com teores elevados de material orgânico, tem-se uma maior quantidade de gases de combustão, fazendo com que a temperatura no interior do forno aumente, prejudicando o processo de calcinação. Por isto, tem-se uma temperatura de calcinação que varia entre 800 e 1.000°C (FRANÇA, LUZ, IFORÇATI, 2005).

Durante esse processo as partículas mais finas de diatomita se aglomeram, havendo redução da área superficial; ao mesmo tempo têm-se a fusão de impurezas, principalmente os óxidos de ferro, formando uma escória que deverá ser removida ainda durante o processamento do produto calcinado. Esse processo deverá ocorrer sob condições de temperatura e tempo de residência controlados (WALKER, 1978), para que sejam obtidas as propriedades requeridas para cada uso industrial (FRANÇA e LUZ, 2002).

A densidade aparente da diatomita aumenta de 2,0 para 2,3 g/cm³, porém a área superficial é reduzida de valores na faixa de 10 m²/g a 30 m²/g para 0,5 a 5,0 m²/g, devido à aglomeração das partículas durante o processo de calcinação (BREESE, 1994). O processo de calcinação também influencia na dureza da diatomita, que passa de valores entre 4,5 e 5,0 para 5,5 a 6, na escala Mohs (FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005).

A diatomita calcinada é utilizada como auxiliar filtrante poroso, para filtrações de alta ou baixa vazão, onde é necessário um bom rendimento. Nos casos de filtrações a baixas vazões, a diatomita é mais utilizada na indústria alimentícia, nos processos de filtração de xaropes, glucose, vinhos, cervejas, refrigerantes, uísques, sucos, enzimas e proteínas, dentre outros (FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005).

A diatomita na função de carga industrial é muito utilizada na indústria de tintas, plásticos e cosméticos. Nesses casos, as especificações relativas aos teores de minerais de ferro são mais restritas, uma vez que o material de carga não pode afetar a coloração do produto final (FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005).

Na indústria de tintas, a diatomita é utilizada como agente tixotrópico para tintas à base de PVA (poli vinil acetato); na indústria de polímeros, é utilizada como carga de borracha, agente antibloquim para plásticos PE (poliestireno). Na indústria de cosméticos e afins a diatomita é utilizada como carga na fabricação de produtos odontológicos e de beleza (FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005).

Outro ramo de aplicação da diatomita como carga é na indústria de abrasivos, quando é utilizada na fabricação de polidores para pintura, vidros, metais e jóias (FRANÇA, LUZ e IFORÇATI, 2005).

2.3 Resíduos Minerais

Ao redor do mundo, é produzida grande quantidade de resíduos inorgânicos todos os dias em mineradoras e indústrias, cortando e polindo pedras para aplicações nas construções, em processos de lixiviação, concentração e purificação de matérias-primas naturais e industrializadas. Como um meio de se reduzir custos, estes resíduos podem ser utilizados como matérias-primas para a dosagem de argamassas e pastas para cimentação de poços de petróleo. Isto é vantajoso devido à reprodutibilidade da composição química e da distribuição do tamanho de partícula destes resíduos. Assim, poderia ser uma boa alternativa porque conduziria para um decréscimo significativo do armazenamento dos resíduos (COIMBRA, 2002).

Os resíduos já eram utilizados pelos romanos que não dispunham de materiais vulcânicos e empregavam tijolos, telhas ou cerâmicas moídas, que eram utilizadas no preparo de argamassas funcionando como pozolana. Hoje, o interesse por estes materiais foi retomado, e, nos últimos 20 anos, tem crescido significativamente o número de pesquisadores voltados para estudos de aproveitamento geral dos resíduos industriais e urbanos (VOROBIEV, 1965 apud JÚNIOR et al, 2009).

A importância do emprego de resíduos nas argamassas está no incremento de propriedades que estes podem causar, assim como a vantagem ambiental da diminuição de resíduos descartados no ambiente.

2.3.1 *Resíduo de Pedreira de Rocha Calcária*

Os benefícios do calcário como substituto parcial de Cimento Portland são conhecidos, como por exemplo, as vantagens econômicas e ambientais decorrentes da redução de emissões de CO₂, ocasionado durante a produção de cimento (RAMEZANIANPOUR, 2009).

Até 1980 o calcário era assumido como uma carga inerte. No entanto, resultados de estudos recentes mostram que ocorre a precipitação de um composto de calcário, o carboaluminato de cálcio hidratado, durante a hidratação Cimento Portland. Além disso, existe uma interação entre silicato tricálcico (C₃S) e carbonato de cálcio (CaCO₃); este último acelera a hidratação do C₃S e modifica a razão Ca / Si do C-S-H (JEAN, 1999).

Quando o calcário é utilizado em materiais cimentícios, ocorrem mudanças na porosidade capilar devido a diversos efeitos físicos, tais como o efeito da diluição e da nucleação heterogênea (BONAVETTI 1999 apud CYR, 2006). Nucleação Heterogênea ocorre porque partículas de calcário atuam como sítios de nucleação, aumentando a hidratação inicial do cimento e, conseqüentemente, produzindo uma cristalização mais desorientada do CH (IRASSAR, 2009 apud RAMEZANIANPOUR, 2009). O aumento da quantidade de calcário envolve uma diminuição na quantidade de cimento e, conseqüentemente, promove um aumento efetivo na relação água/cimento, o que implica em uma modificação na formação inicial de poros da mistura. (BONAVETTI 1999 apud CYR, 2006).

A maioria das especificações do cimento Portland, como a norma ASTM C150-04, permite o uso de calcário até 5%. O conteúdo de carbonato de cálcio (CaCO₃) calculado a partir do teor de óxido de cálcio deve ser menor que 70% em massa, de modo a serem cumpridos os requisitos da presente norma (ASTM C 150-04, 2004).

Além disso, os cimentos Portland de calcário são categorizados com base no percentual de calcário adicionado ao cimento. Cimentos Portland de calcário constituído por percentuais de rochas calcárias variando de 5% até 35% estão sendo produzidos e utilizados em vários países ao redor do mundo (RAMEZANIANPOUR, 2009).

Desde 1983, o padrão canadense tem permitido a inclusão de adição de até 5% de calcário para os tipos 10 e 30 de Cimentos Portland. Há uma tendência semelhante em países latino-americanos como Argentina, Brasil e México (IRASSAR, 2009 apud RAMEZANIANPOUR, 2009).

Características físicas e químicas do calcário são apresentadas na Tabela 2.4:

Tabela 2.4 - Características químicas e físicas do calcário. FONTE: RAMEZANIANPOUR (2009).

Composição química	
Óxido de cálcio (CaO) (%)	54,77
Dióxido de Silício (SiO ₂) (%)	1,47
Óxido de Magnésio (MgO) (%)	0,30
Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃) (%)	0,22
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃) (%)	0,29
Sulfato óxido (SO ₃) (%)	0,06
Óxido de potássio (K ₂ O) (%)	0,08
Óxido de sódio (Na ₂ O) (%)	0,05
Óxido de titânio (TiO ₂) (%)	0,05
Óxido de fósforo (P ₂ O ₅) (%)	0,01
Blaine (m ² /kg)	330

No estudo realizado por Ramezianpour (2009) com percentuais de adição de calcário ao cimento Portland de 0%, 5%, 10%, 15% e 20%, foram obtidos os resultados de resistência à compressão mostrados na figura 2.7:

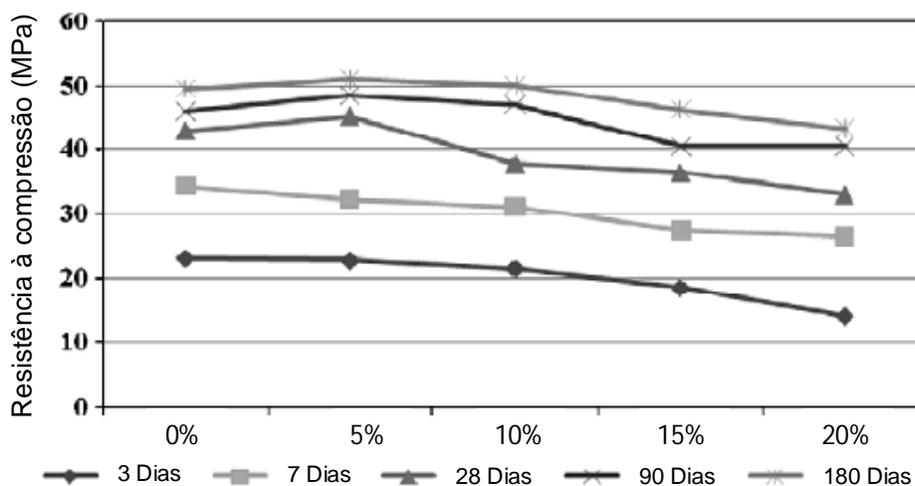


Figura 2. 7 - O efeito do calcário sobre a resistência à compressão do Cimento Portland em diferentes idades.
 FONTE: RAMEZANIANPOUR, 2009.

2.3.2 *Microsílica*

A microsílica é um subproduto da indústria de ligas ferrosas que consiste de partículas extremamente pequenas de sílica amorfa, de forma esférica e diâmetro médio da ordem de 0,1 mm a 0,2 mm, do que resulta uma enorme superfície específica (2.000 m²/kg).

No aspecto físico, como as partículas de microsílica são cerca de 100 vezes menores que os grãos de cimento, elas se introduzem facilmente entre estes últimos, reduzindo o espaço disponível para água e atuando como pontos de nucleação de produtos de hidratação, tornando a pasta mais densa (ALVES et al, 1994).

No aspecto químico, como a microsílica constitui-se de partículas muito pequenas de sílica amorfa, ela apresenta excepcionais propriedades pozolânicas, reagindo com os íons da solução alcalina da pasta e formando compostos semelhantes aos produtos de hidratação do cimento (ALVES et al, 1994).

A presença da microsílica na composição de misturas de cimento causa maior coesão entre os componentes na mistura fresca, bem como uma menor tendência à

segregação. No entanto devido à sua elevada superfície específica, o emprego da microsilica nestes compósitos está normalmente condicionado à utilização de aditivos plastificantes (ALVES et al, 1994).

Além das melhorias citadas anteriormente, a utilização da microsilica pode trazer as seguintes vantagens quando adicionada à pastas de cimento, a saber (ALVES et al, 1994):

- Aumento das resistências mecânica e química;
- Redução da permeabilidade.

A manufatura da microsilica ocorre em fábricas de Silício e Ferro Silício. As partículas de microsilica são esféricas, vítreas e possuem um diâmetro médio menor do que 1 mm, apresentando altíssima superfície específica e uma massa específica aparente de 150 mg/m³ a 300 Kg/m³ (ALVES et al, 1994).

Até recentemente, a microsilica era considerada um material de refugo, tendo sido descartadas grandes quantidades desse material. Nos últimos anos, tem-se constatado que a microsilica apresenta propriedades favoráveis no emprego em diferentes aplicações, inclusive em pastas de cimento (ALVES et al, 1994).

Capítulo 3
Procedimiento experimental

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 3.1 mostra o macrofluxo esquemático das etapas realizadas no desenvolvimento do programa experimental:

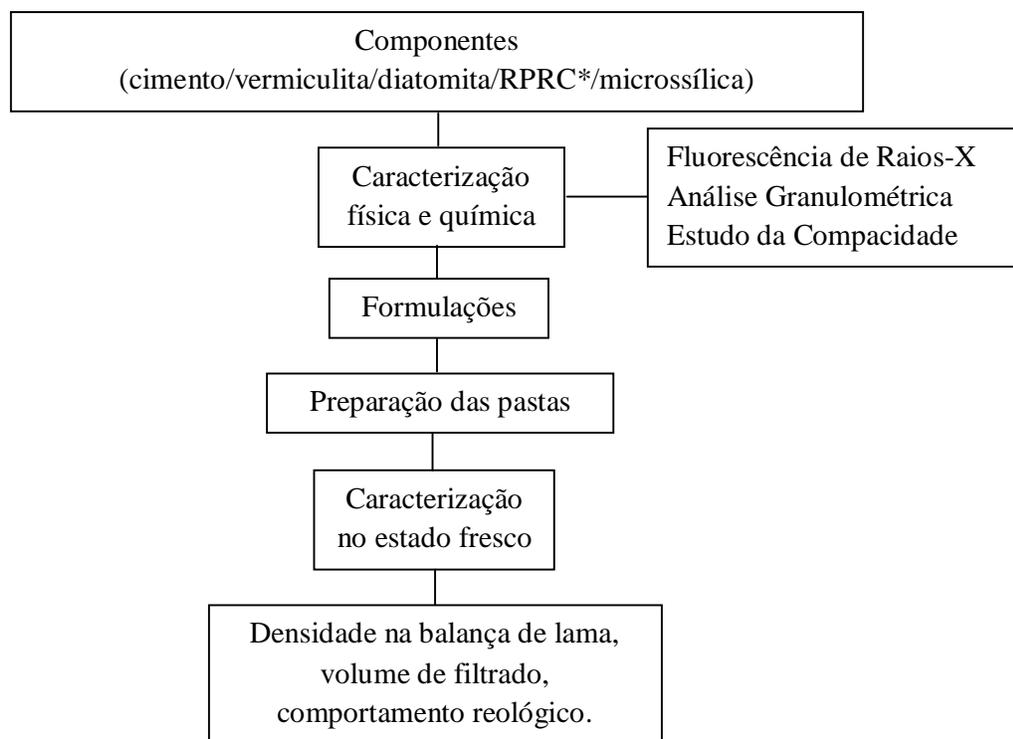


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do procedimento experimental.

*RPRC é a sigla representativa do material chamado Resíduo de Polimento de Rocha Calcária.

3.1 Seleção dos componentes

A seleção dos componentes do graute ocorreu através de processo iterativo, associada à atividade do projeto Grautes, onde vários materiais foram testados, a fim de determinar a faixa de percentuais que pode ser empregada para cada material, assim como a sua influência na mistura final. Os materiais testados inicialmente foram:

- Material cimentício:
 - o Cimento especial, fornecido pela indústria CIMESA, localizada em Laranjeiras – Sergipe. Este cimento Portland especial é um cimento classe A modificado industrialmente, que possui propriedades equivalentes as do cimento Portland classe G;
- Cargas minerais:
 - o Vermiculita expandida;
 - o Diatomita RM 180;
- Resíduo mineral:
 - o Resíduo de pedreira de rocha calcária (RPRC);
 - o Microssílica.

3.2 Caracterização física e química

Os materiais foram caracterizados a fim de determinar suas propriedades individuais e assim ser possível prever o comportamento da mistura com diferentes composições dos materiais.

Os componentes utilizados foram caracterizados por técnicas de: Análise Química por Fluorescência de Raios-X (FRX); Análise Granulométrica (AG) e Estudo da compactidade.

3.2.1 *Fluorescência de raios X (FRX)*

A composição química das amostras foi obtida por fluorescência de raios X em um difratômetro Shimadzu EDX 720, que identificou os principais compostos químicos para cada material estudado.

3.2.2 *Análise granulométrica (AG)*

A granulometria das matérias primas é fundamental no desenvolvimento deste trabalho porque está diretamente relacionada com o comportamento dos materiais nas diferentes composições analisadas pelo estudo da compactação.

Para a realização da análise granulométrica foi utilizada a técnica de classificação de partículas por difração à laser. O equipamento utilizado foi um Granulômetro à Laser modelo 920L, Cilas, alocado no Laboratório de Cerâmica e Metais especiais da UFRN. A dispersão se deu no tempo de 60 segundos em ultrassom. O resultado foi fornecido pelo programa de computador denominado *The Particle Expert*.

3.2.3 *Estudo da compactação (EC)*

O estudo da compactação (EC) descreve a capacidade de partículas sólidas de formato aleatório se empacotarem quando misturadas, a fim de se obter uma mistura com o menor volume de vazios possível. As partículas são caracterizadas por seus diâmetros médios e por sua capacidade de preenchimento.

Para esse estudo utilizou-se os dados de percentual dos materiais na mistura, granulometria e densidade dos materiais, empregando-os no programa EMMA Mix Analyzer, versão 3.3.2.114, disponível no site <http://ow.ly/2HFFr>. Cadastrando os dados de granulometria

e de densidade no programa, é gerado um registro do material. Propondo o percentual de cada componente na mistura seca é possível gerar a curva *tamanho de partícula X percentual passante*, onde o programa propõe a curva do melhor empacotamento, comparando com o comportamento da composição proposta.

As composições analisadas no estudo da compacidade são mostradas nas tabelas 3.1 e 3.2:

Tabela 3.1: Composição das misturas secas com densidades $1,55 \text{ g/cm}^3$ (13 lb/gal) submetidas ao estudo de compacidade.

FORMULAÇÃO	CIMENTO (%)	VERMICULITA (%)	DIATOMITA (%)	RPRC (%)	MICROSSÍLICA (%)
I.13	84	4	4	4	4
II.13	82	6	8	4	-
III.13	82	6	6	6	-
IV.13	78	6	6	10	-
V.13	78	6	8	8	-
VI.13	76	8	8	8	-
VII.13	78	8	8	6	-
VIII.13	78	8	6	8	-
IX.13	79	7	7	7	-
X.13	95	-	-	5	-

Tabela 3.2: Composição das misturas secas com densidades $1,68 \text{ g/cm}^3$ (14 lb/gal) submetidas ao estudo de compacidade.

FORMULAÇÃO	CIMENTO (%)	VERMICULITA (%)	DIATOMITA (%)	RPRC (%)	MICROSSÍLICA (%)
I.14	84,5	3,5	4	4	4
II.14	85,5	2,5	4	4	4
III.14	84	4	4	4	4
IV.14	92	4	2	2	-
V.14	90	4	4	2	-
VI.14	88	-	4	4	4
VII.14	96	-	-	4	-

3.3 Formulação das pastas

Baseado na norma API RP 10B realiza-se a formulação de uma pasta de cimento iniciando com o cálculo do rendimento, fator água-cimento (FAC), fator água de mistura e das concentrações de cada produto utilizado. Para obtenção das diversas propriedades de uma pasta, fixam-se o peso específico da mesma e as concentrações de aditivos sólidos e líquidos.

De acordo com as concentrações dos minerais adicionados ao cimento e os valores de densidades dos componentes da formulação, obtiveram-se os valores para cada constituinte da formulação em massa (g) e volume (ml).

As pastas foram calculadas para uma quantidade de componentes de modo a serem obtidos 600 cm³ de pasta de cimento. Esta é a quantidade necessária para a realização dos ensaios de laboratório, segundo a API.

Os valores de concentração das cargas minerais utilizados nas formulações estão descritos nas Tabelas 3.3 e 3.4, para os grautes com densidade 1,55 g/cm³ (13 lb/gal) e 1,67 g/cm³ (14 lb/gal), respectivamente.

Tabela 3.3: Faixa de concentração das cargas minerais nos grautes formulados com densidade 1,55 g/cm³ (13 lb/gal).

FORMULAÇÃO	VERM. (%)	DIAT. (%)	RPRC (%)	MICRO. (%)
I.13	4	4	4	4
II.13	6	8	4	-
III.13	6	6	6	-
IV.13	6	6	10	-
V.13	6	8	8	-
VI.13	8	8	8	-
VII.13	8	8	6	-
VIII.13	8	6	8	-
IX.13	7	7	7	-
X.13	-	-	5	-

Tabela 3.4: Faixa de concentração das cargas minerais nos grautes formulados com densidade 1,67 g/cm³ (14 lb/gal).

FORMULAÇÃO	VERM. (%)	DIAT. (%)	RPRC (%)	MICRO. (%)
I.14	3,5	4	4	4
II.14	2,5	4	4	4
III.14	4	4	4	4
IV.14	4	2	2	-
V.14	4	4	2	-
VI.14	-	4	4	4
VII.14	-	-	4	-

Foram utilizados aditivos nas composições estudadas com o intuito de otimizar os resultados encontrados nos ensaios realizados. Foram empregados 4 aditivos com diferentes funções:

- Antiespumante, aditivo que previne a formação de espuma, evitando a fragilização da pasta quando endurecida;
- Dispersante, cuja função é dispersar as partículas de sólido por todo o volume de líquido, promovendo uma homogênea distribuição e evitando a formação de aglomerados;
- Controlador de filtrado, que auxilia na formação do reboco, evitando a perda de fluido para a formação;
- Cloreto de cálcio, consiste em um acelerador de pega, necessário para diminuir o período de fluidez da pasta, permitindo que este tempo de repouso para cura do cimento seja menor.

3.4 Preparação das pastas

Após a formulação das pastas procedeu-se a preparação das pastas com a pesagem dos materiais de acordo com as formulações propostas. Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados em uma balança digital Tecnal Mark 4100, com precisão de 0,01g.

Pesados os componentes sólidos, procedeu-se a mistura seca destes através de mistura manual, em recipiente de plástico fechado. Em paralelo foi preparada a água de mistura, adicionando-se os aditivos citados anteriormente e procedendo a homogeneização destes no misturador de palhetas Chandler modelo 80 – 60, como mostrado na figura 3.2.



Figura 3.2 – Misturador de palhetas Chandler modelo 80 – 60.

A homogeneização dos aditivos ocorreu a velocidade de $1000 \text{ rpm} \pm 50 \text{ rpm}$, com duração de 5 minutos. Após a homogeneização, o motor do misturador foi desligado, iniciando-se a mistura dos componentes do grão. Uma vez pronta a água de mistura (água e aditivos), adicionou-se o cimento, através de funil de colo curto pela abertura central da tampa da jarra. A adição foi realizada sob uma taxa uniforme, a uma velocidade de $4000 \text{ rpm} \pm 200 \text{ rpm}$, durante 15 segundos. Ininterruptamente, instalou-se a tampa central e agitou-se a pasta por 35 segundos a uma velocidade de $12000 \text{ rpm} \pm 500 \text{ rpm}$. O tempo de adição foi controlado pelo temporizador do misturador (NBR9831, 2008).

Imediatamente após a mistura das pastas, realizou-se a homogeneização das mesmas, em uma célula de um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200 (Figura 3.3). Foram colocados em um banho a $27 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos a $150 \text{ rpm} \pm 15 \text{ rpm}$. As pastas destinadas a ensaios reológicos e controle de filtrado, conforme descrito nos procedimentos API e norma brasileira equivalente, foram homogeneizadas. As pastas para ensaios de compressão não foram homogeneizadas.



Figura 3.3: Consistômetro atmosférico Chandler, modelo 1200.

3.5 Caracterização das pastas no estado fresco

3.5.1 Determinação da densidade das pastas

Depois de misturadas, as pastas de cimento foram depositadas na balança de lama a fim de serem aferidas suas densidades. A figura 3.4 mostra a balança de lama,

Na pasta do cimento, a densidade é um valor variável com o tempo, aumentando à medida que progride o processo de hidratação. Tal fenômeno, de natureza extremamente complexa, é conhecido pelo nome de retração. A elevação da densidade ocorre devido à redução do volume.

Portanto, a determinação da densidade das pastas de cimento foi realizada logo após a homogeneização dos grautes, a fim de evitar que o fenômeno da retração ocorresse antes da medição.

3.5.2 Ensaio Reológicos das pastas formuladas

A determinação das propriedades reológicas das pastas formuladas foram efetuadas de acordo com procedimento padronizado pela API, de forma a gerar resultados reprodutíveis para a indústria de petróleo. As leituras obtidas no viscosímetro rotacional são aplicadas ao modelo de um fluido que o represente melhor, geralmente, modelo de potência ou modelo de Bingham. O equipamento utilizado para realizar as medidas reológicas foi um viscosímetro Chandler, modelo 3500, conforme Figura 3.4.

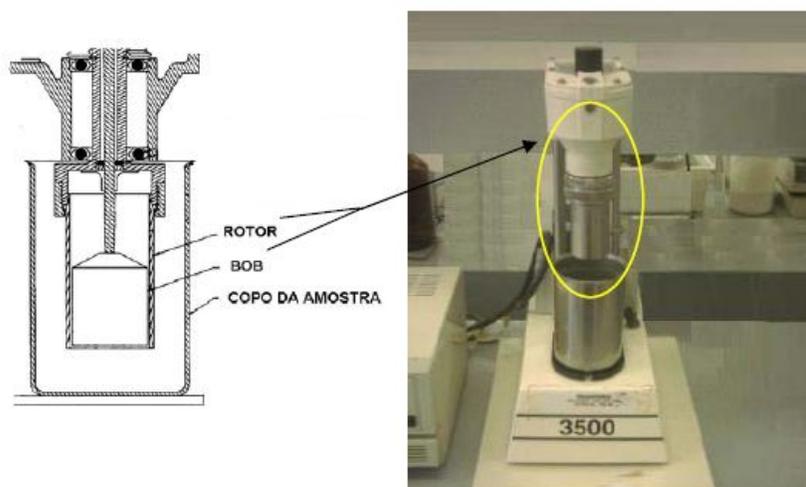


Figura 3.4: Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Chandler Modelo 3500.

FONTE: LIMA (2004).

Depois de homogeneizadas por 20 minutos no consistômetro atmosférico, as pastas foram vertidas em copo térmico e cisalhadas em viscosímetro aplicando-se várias taxas de velocidade, de acordo com a norma de ensaios reológicos definidas pela API. As leituras foram realizadas aplicando-se taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes a intervalos de 10 segundos, mantendo-se a temperatura constante de 27 °C. As taxas empregadas foram de 3, 6, 10, 20, 60, 100, 200 e 300 rpm.

Após a leitura de 3 rpm, aumentou-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-a por 1 min. Em seguida, o motor é desligado e após 10 s, o mesmo foi novamente acionado a 3 rpm, registrando-se a deflexão máxima observada (G_i). Desligou-se mais uma vez o motor por 10 min, no fim do qual o motor foi ligado, registrando-se a deflexão máxima observada (G_f) (NBR 9830, 1993).

Para caracterizar o comportamento de fluxo da pasta de cimento em qualquer geometria (tubo, anular), deve ser selecionado um modelo que melhor represente os dados. Para fazer isto, os dados obtidos (velocidades angulares e leituras de torque) foram convertidos a taxas de cisalhamento (γ) e tensões de cisalhamento (τ). Nas equações de comportamento de fluxo considera-se que o fluido seja homogêneo, o deslizamento na parede seja negligenciável, o fluido exiba comportamento independente do tempo e que o regime de fluxo seja lamelar.

Ao final, determinaram-se os seguintes parâmetros: Limite de escoamento (LE) e Viscosidade plástica (VP), aplicando-se o modelo matemático de Bingham, o qual relaciona linearmente estes dois parâmetros, de acordo com a equação 3.1, a saber:

$$\tau = LE + VP\gamma \quad (3.1)$$

A NBR 9831 admite os seguintes valores limites para VP e LE, à temperatura ambiente (80 °F = 27 °C) para Viscosidade Plástica: 0,055 Pa.s (55 cP) e Limites de escoamento de: 14,4 a 33,5 Pa (0,30 a 0,70 lbf/ft²).

3.5.3 Ensaio de determinação de filtrado

Após ser misturada e homogeneizada, a pasta foi colocada em uma célula do Filtro-prensa Fann HPHT série 387 (Figura 3.5), a temperatura de teste foi de 27 °C. Antes do fechamento da célula, foi colocado uma peneira com filtro, de abertura de 44 µm (#325 mesh), para filtrar a pasta que foi pressurizada a 1000 psi com N₂ durante 30 minutos ou até a desidratação completa da pasta, registrando-se o período de tempo e o volume de fluido coletado.

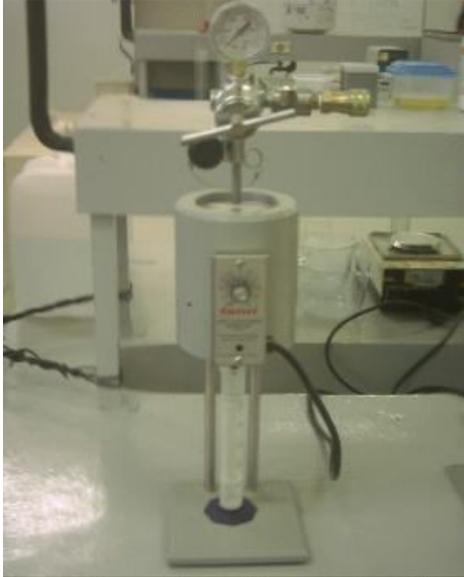


Figura 3.5: Filtro Prensa Fann HPHT Série 387.

Para os testes de filtrado que atingiram o período de tempo final de trinta minutos, a perda de fluido foi calculada multiplicando-se por dois o volume de fluido coletado durante o teste. Para os testes que apresentaram desidratação da pasta em um período de tempo inferior a 30 minutos, extrapolou-se o volume de filtrado para um tempo igual há 30 minutos, utilizando a equação 3.2, a saber:

$$Q_{30} = (2 \times Q_t \times 5,477) / t^{1/2} \quad (3.2)$$

Onde:

Q_{30} - Perda de fluido estipulado a um tempo de 30 min, em centímetros cúbicos (ou ml);

Q_t - Volume de fluido coletado até o momento “t” da desidratação, em centímetro cúbico (ou mL);

t - Tempo em que ocorreu a desidratação (final do teste), em minutos.

Capítulo 4

Resultados

RESULTADOS

4.1 Caracterização dos materiais de partida

4.1.1 Densidades absolutas e volumes específicos dos componentes dos grautes

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores medidos de densidade absoluta e de volume específico dos materiais usados para a formulação dos grautes. Esses dados são utilizados para efetuar os cálculos relativos às formulações dos grautes.

Tabela 4. 1 – Densidades absolutas e volumes específicos dos materiais de partida.

Material	Densidades absolutas		Volumes específicos	
	g/cm ³	lb/gal	cm ³ /g	gal/lb
Cimento especial	3,14	26,18	0,318	0,038
Vermiculita	0,78	6,51	1,282	0,154
Diatomita	2,1	17,53	0,476	0,057
RPRC	2,62	21,87	0,382	0,045
Microssílica	2,01	16,77	0,497	0,059

Como pode ser observado, os materiais adicionados ao cimento especial para a formulação dos grautes apresentam densidades absolutas menores, e desta forma podem promover diminuição da densidade da pasta.

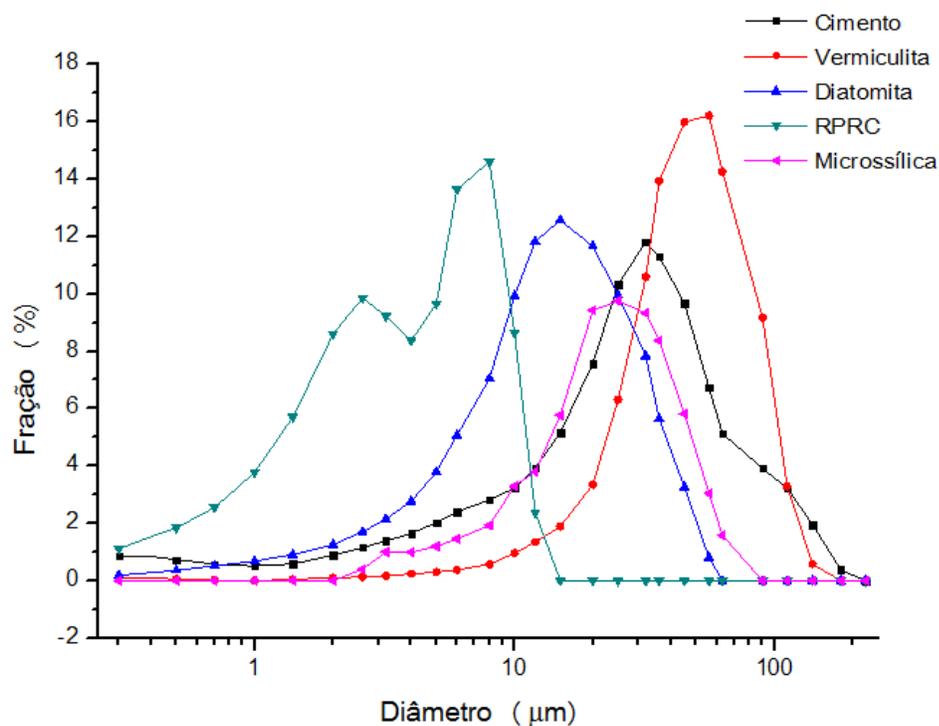
4.1.2 Análise granulométrica

Um resumo das análises granulométricas para os materiais utilizados na preparação dos grautes encontra-se na Tabela 4.2 e Figura 4.1.

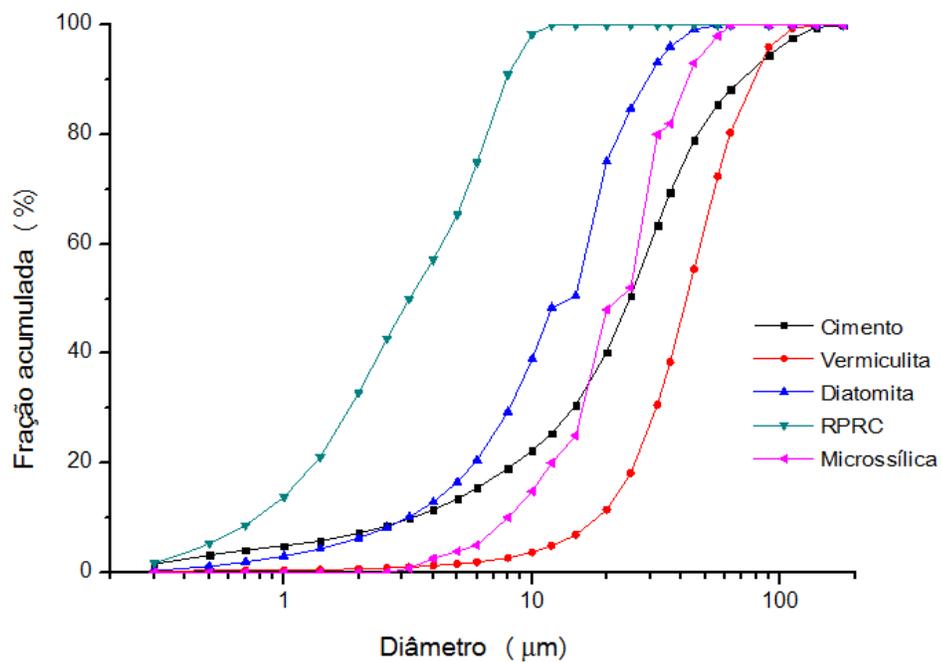
Comparando-se os sólidos utilizados na preparação dos grautes, observa-se grande diferença nas granulometrias, como pode ser visto pelos diâmetros médios apresentados na Tabela 4.2. A vermiculita é o material que apresenta grãos com maiores diâmetros, enquanto que a diatomita, o RPRC e a microssílica apresentam grãos mais finos. Essa diferença indica que as partículas finas irão preencher os vazios dos grãos maiores de vermiculita, promovendo bom empacotamento. É necessário o estudo da dosagem dos materiais que promoverá o melhor empacotamento.

Tabela 4.2: Análise granulométrica dos materiais constituintes dos grautes.

Material	Diâmetro (μm)		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
Cimento	3,29	24,73	69,64
Vermiculita	18,27	41,9	78,53
Diatomita	3,15	12,37	29,15
RPRC	0,77	3,2	7,86
Microssílica	8,14	21,0	39,7



(a) Curva de distribuição granulométrica.



(b) Curva de distribuição granulométrica acumulada.

Figura 4.1: Curvas granulométricas dos materiais estudados.

Pode-se fazer uma comparação entre os tamanhos das partículas que constituem os componentes da mistura seca e o tamanho dos sólidos e poros da pasta de cimento hidratada, mostrada na Figura 4.2.

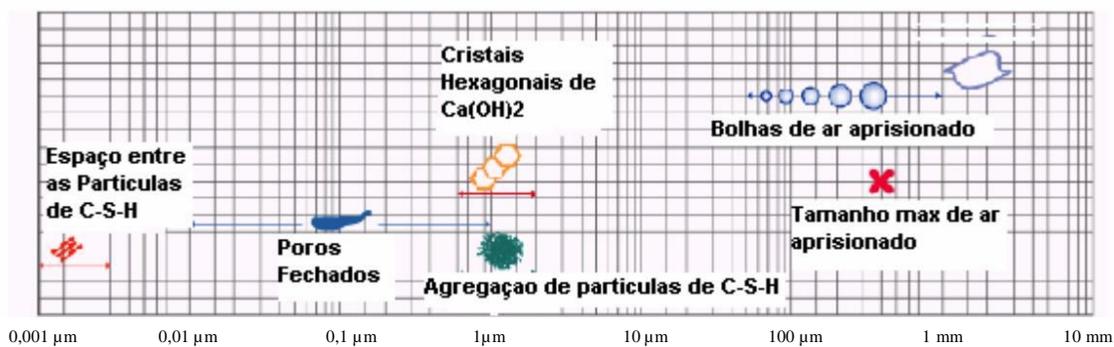


Figura 4.2 – Gama dimensional de sólidos e poros em uma pasta de cimento hidratada.

FONTE: MEHTA e MONTEIRO (2008).

Como pode ser visto, os agregados de partículas de CSH apresentam tamanho de aproximadamente 1 μm , suficientemente pequeno para ocuparem os poros abertos da vermiculita. Dessa forma esse mineral fica aprisionado na estrutura do cimento curado, podendo ser distribuído por todo o volume do graute. Também podemos perceber que as partículas mais finas dos minerais diatomita, RPRC e microssílica podem ser aprisionadas nas bolhas de ar contidas em uma pasta de cimento hidratada devido aos seus pequenos tamanhos. Também pode ocorrer de essas partículas mais finas se localizarem nos interstícios entre agregados de partículas de CSH. Essas características dão suporte ao estudo da compacidade das misturas.

4.1.3 Estudo da compactidade

O estudo da compactidade envolveu as pastas de densidades $1,55 \text{ g/cm}^3$ (13 lb/gal) e $1,68 \text{ g/cm}^3$ (14 lb/gal). A partir da concentração dos componentes nos grautes, expressa nas tabelas 3.1 e 3.2, são realizados os estudos de compactidade, como será mostrado a seguir.

O estudo da compactidade, também chamada de empacotamento, depende apenas do percentual de cada material sólido, da distribuição granulométrica do material e da sua densidade, pois ele simula a forma como essas partículas se empacotam no estado anidro. Nesse estudo, como são considerados apenas os componentes da mistura seca, considera-se o cimento representando 100% da mistura, onde o percentual dos outros componentes que são adicionados substitui parte do cimento.

Observamos que há similaridade dos percentuais dos constituintes entre as composições I.13 e III.14. Dessa forma será gerado um único gráfico para as duas composições, representado na figura 4.3.

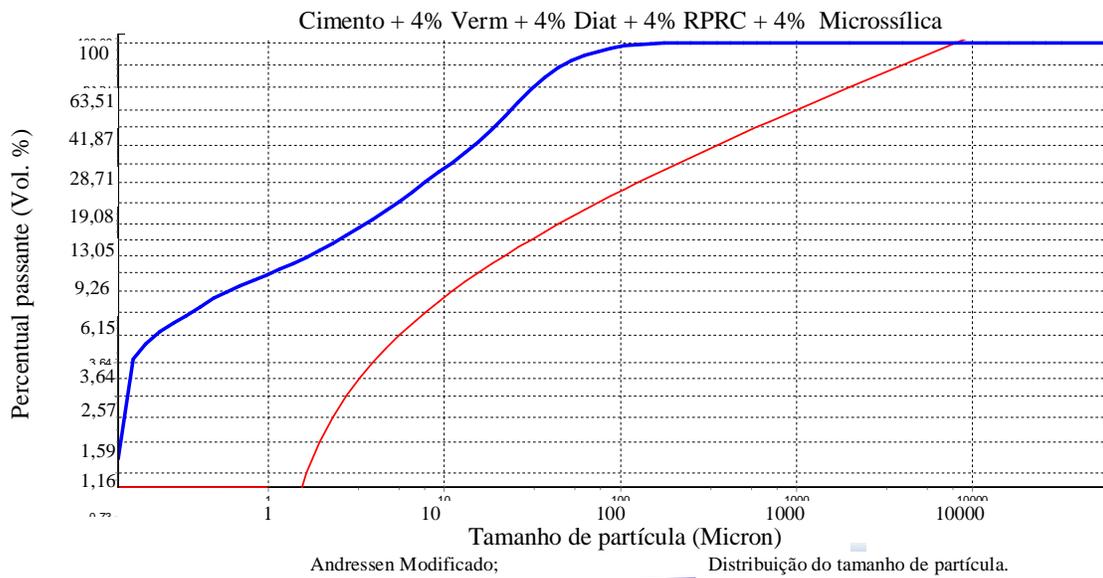


Figura 4.3: Curva de compactidade para a mistura I.13 e III.14.

A curva de compacidade é expressa na forma de tamanho de partícula (μm) x percentual passante. A figura 4.3 mostra que as composições I.13 e III.14 não apresentam empacotamento ideal, ou seja, o percentual de partículas e o tamanho delas não promovem uma perfeita acomodação dos grãos, sendo necessárias modificações na composição. Percebe-se a necessidade de menor quantidade de grãos menores que $2 \mu\text{m}$ e maiores que $30 \mu\text{m}$ para que se encontre paralelismo entre a curva de empacotamento correspondente às misturas propostas e a curva correspondente à mistura de compacidade ideal.

A figura 4.4 mostra o gráfico do estudo da compacidade da mistura II.13, a saber:

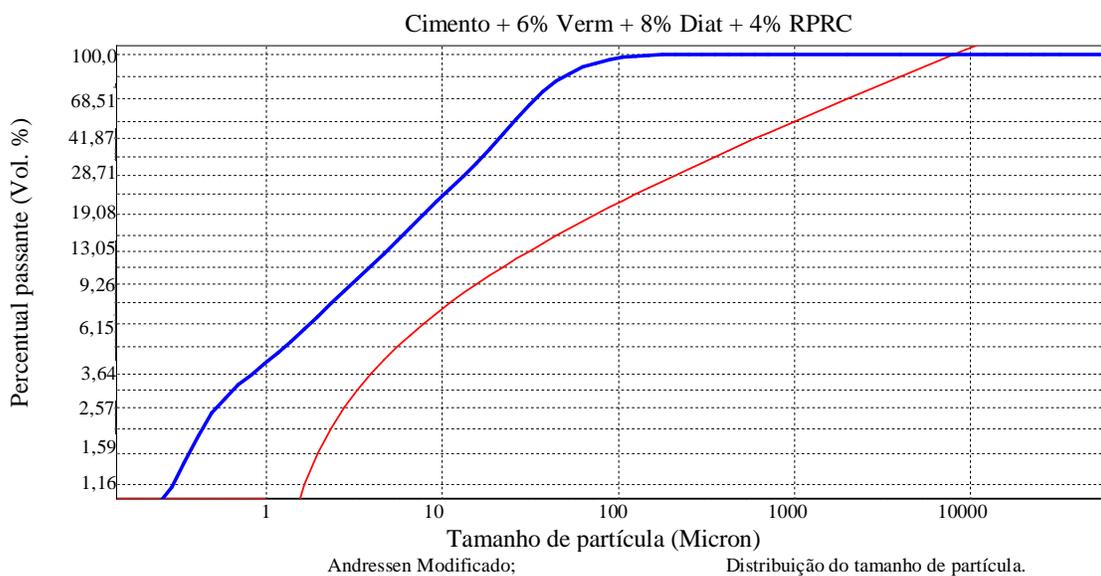


Figura 4.4: Curva de compacidade para a mistura II.13.

Comparando a figura 4.11 com a figura 4.10, observa-se que houve uma aproximação na parte inferior da curva, no trecho correspondente à partículas menores que $1 \mu\text{m}$ e entre 1 e $10 \mu\text{m}$, ou seja, houve diminuição do percentual passante para essa faixa de granulometria. Isso aconteceu devido ao aumento do percentual de diatomita na mistura. Essa configuração indica melhor empacotamento que o apresentado pela mistura anterior, devido à aproximação da curva de empacotamento da mistura com a curva representativa do empacotamento real.

A figura 4.5 mostra o estudo do empacotamento para a mistura III.13, a saber:
Priscila Siqueira de Gouveia

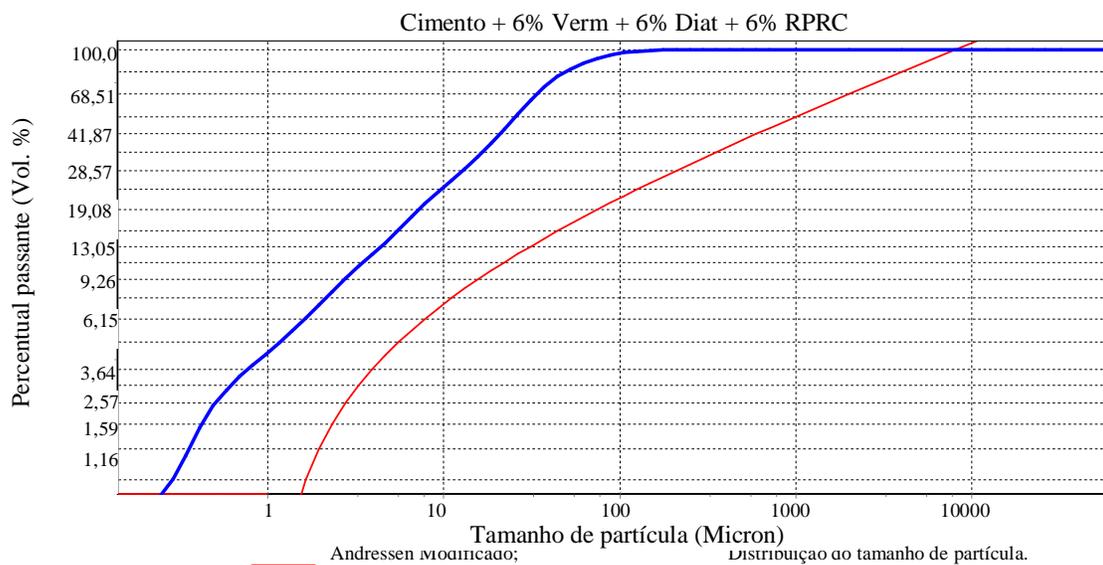


Figura 4.5: Curva de compactação para a mistura III.13.

A diminuição de 2% de diatomita e o acréscimo da mesma quantidade de RPRC não modificou a curva de compactação da mistura. Isso evidencia a semelhança entre o tamanho dos grãos de diatomita e de RPRC.

A figura 4.6 mostra o estudo do empacotamento para a mistura IV.13, a saber:

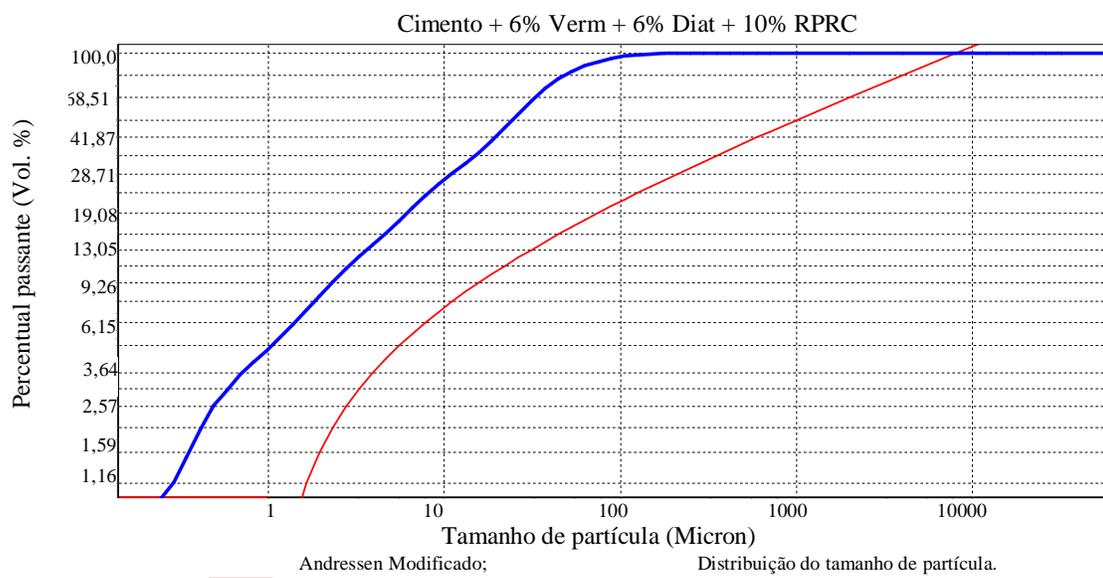


Figura 4.6: Curva de compactação para a mistura IV.13.

Como pode ser visto na figura 4.6, a curva de empacotamento da mistura IV.13 sofreu afastamento na região que corresponde ao tamanho de partícula entre 0,6 e 60 μm em relação ao empacotamento da mistura III.13. Nessa faixa de tamanho de partícula o afastamento pode ser justificado pelo aumento do percentual de RPRC na mistura. Com esse afastamento a curva mostrou que tende ao paralelismo em relação à curva padrão de empacotamento ideal, evidenciando melhor compacidade.

As figuras 4.7 a 4.12 mostram as curvas de compacidade para as misturas V.13 a X.13, respectivamente:

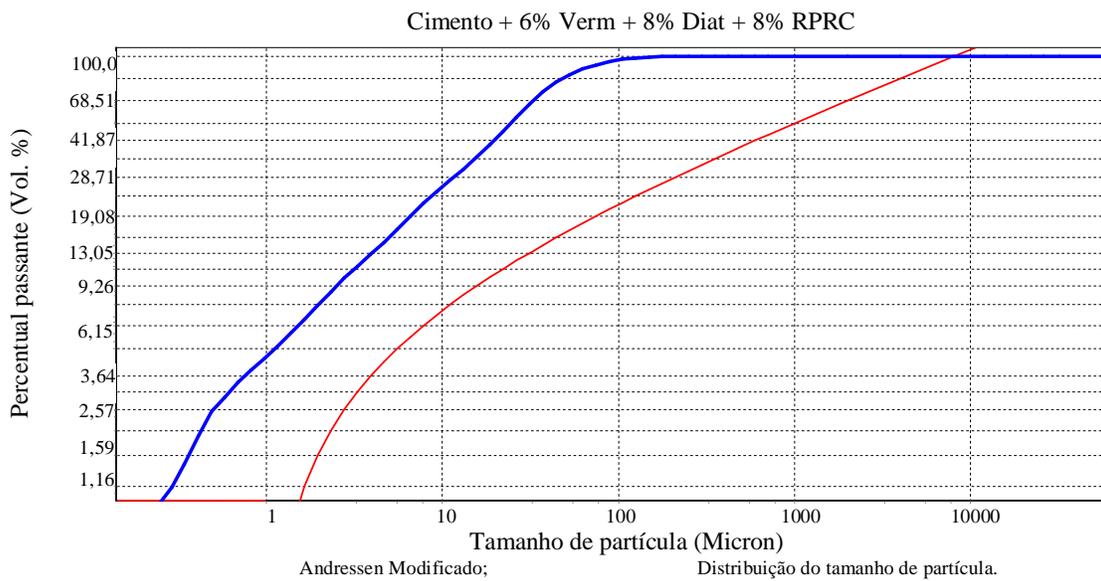


Figura 4.7: Curva de compacidade para a mistura V.13.

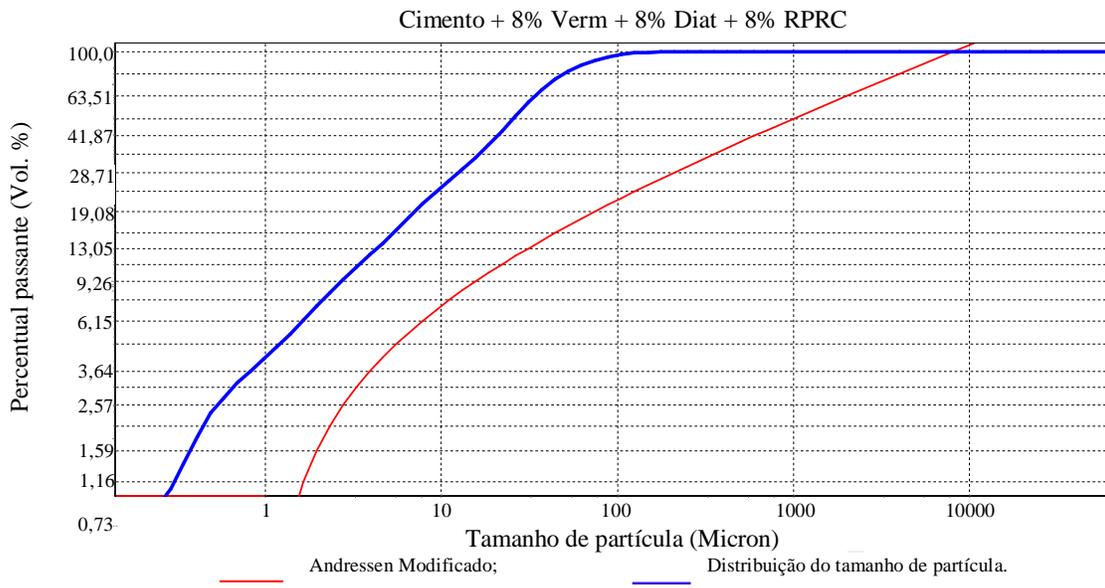


Figura 4.8: Curva de compactação para a mistura VI.13.

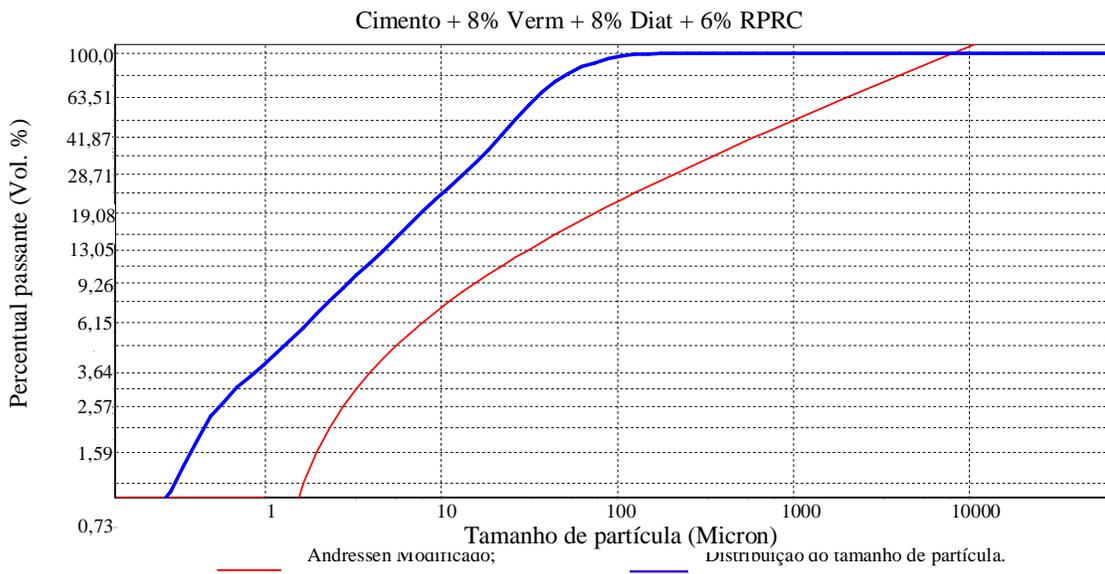


Figura 4.9: Curva de compactação para a mistura VII.13.

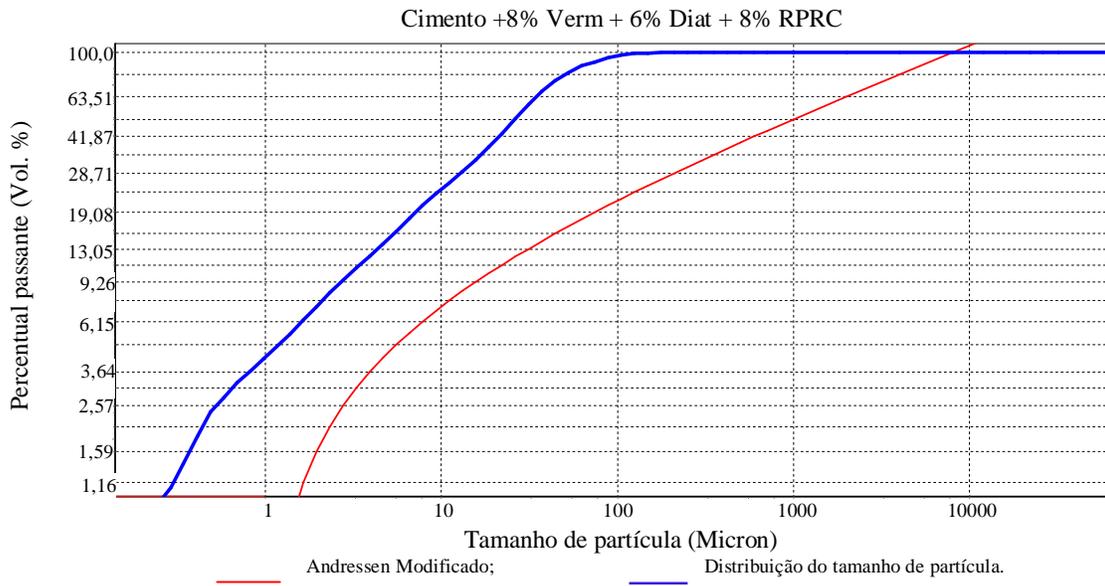


Figura 4.10: Curva de compacidade para a mistura VIII.13.

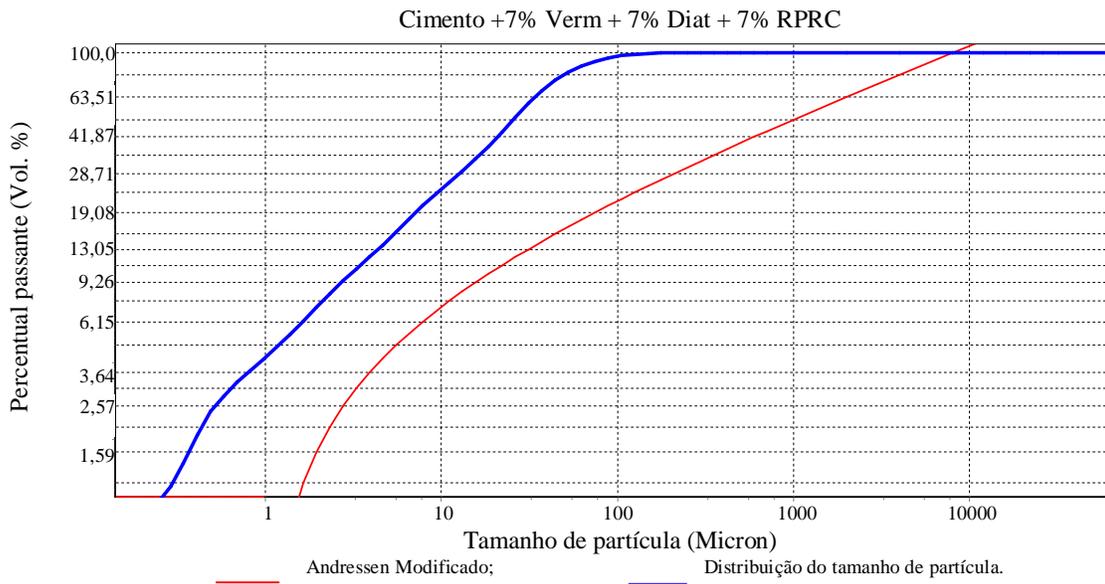


Figura 4.11: Curva de compacidade para a mistura IX.13.

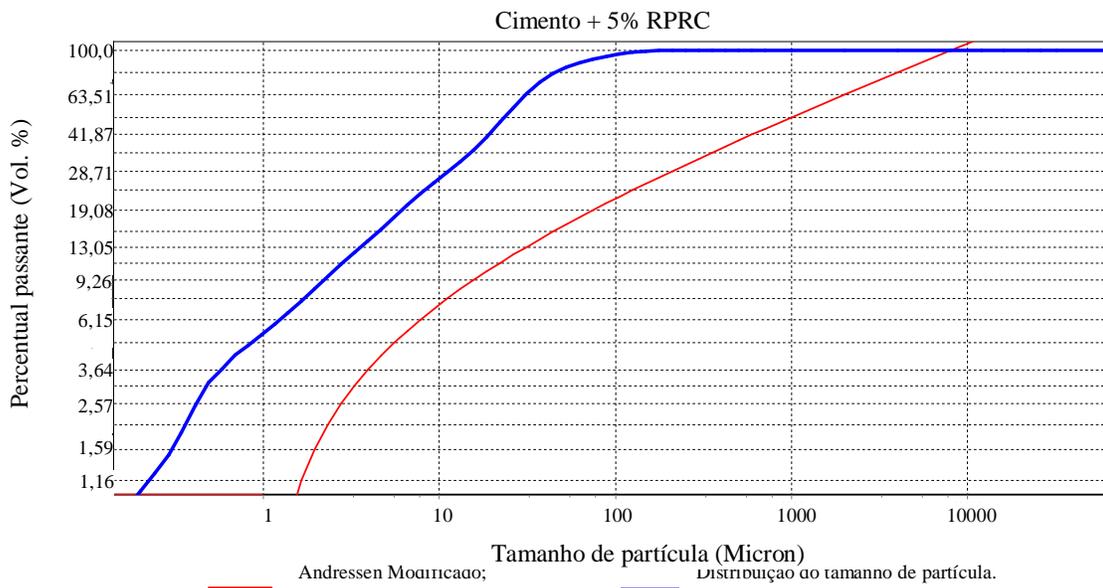


Figura 4.12: Curva de compacidade para a mistura X.13.

As figuras 4.13 a 4.19 apresentam as curvas de compacidade para as misturas II.14 a VII.14, respectivamente:

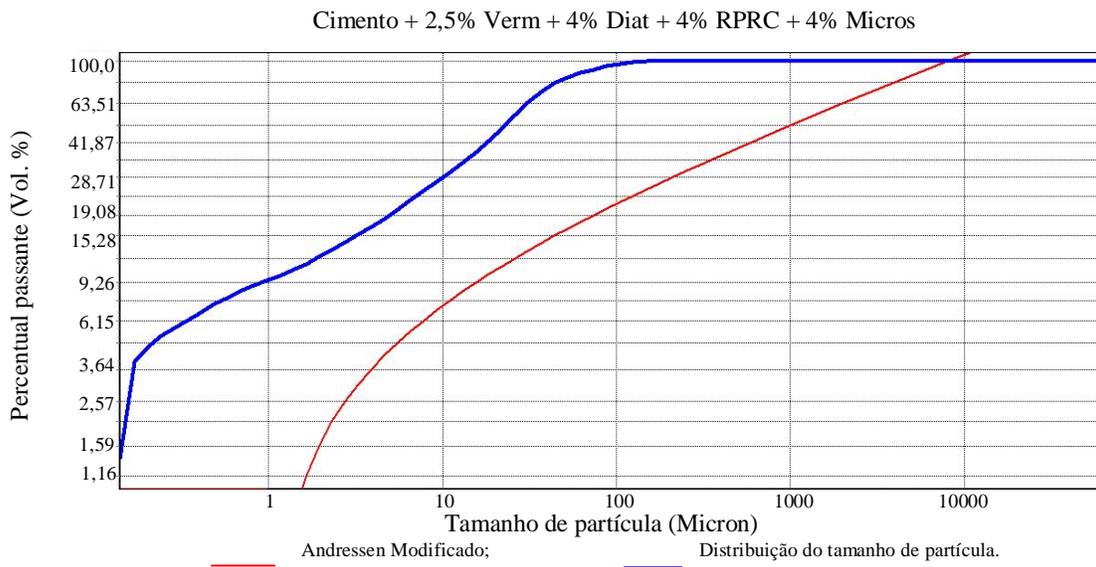


Figura 4.13: Curva de compacidade para a mistura II.14.

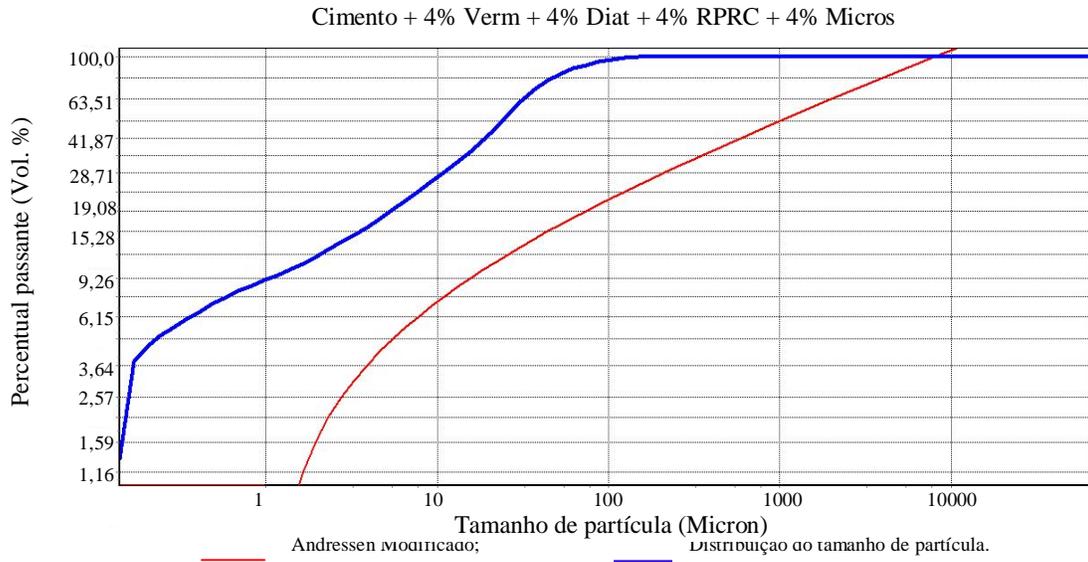


Figura 4.14: Curva de compactação para a mistura III.14.

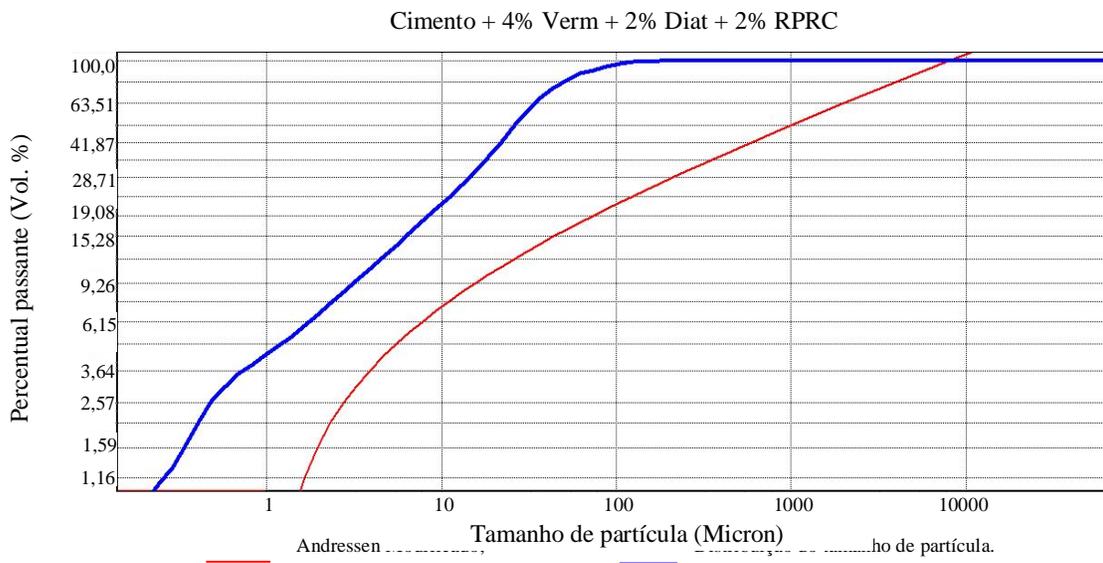


Figura 4.15: Curva de compactação para a mistura IV.14.

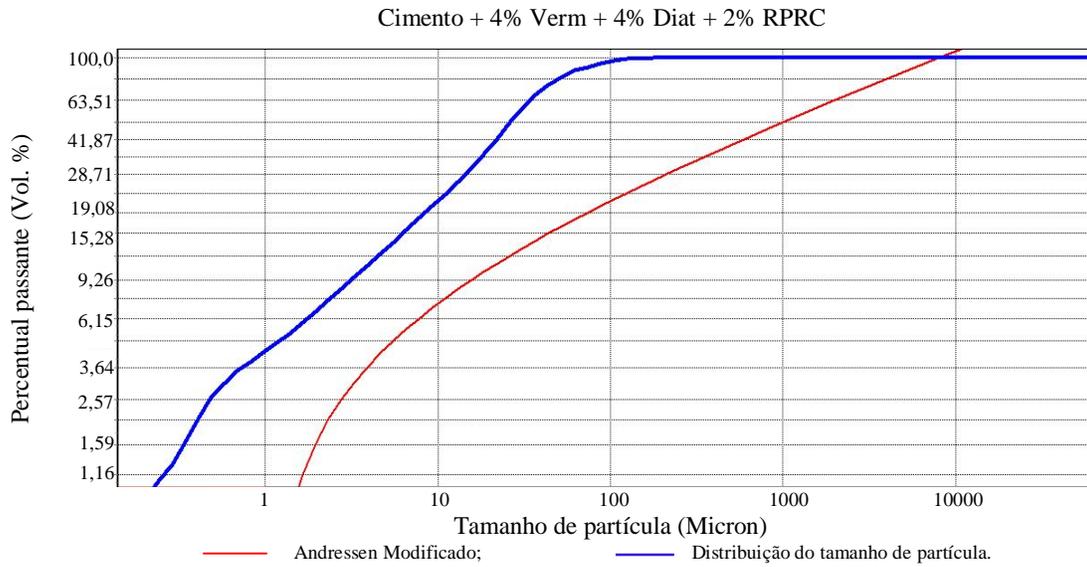


Figura 4.16: Curva de compacidade para a mistura V.14.

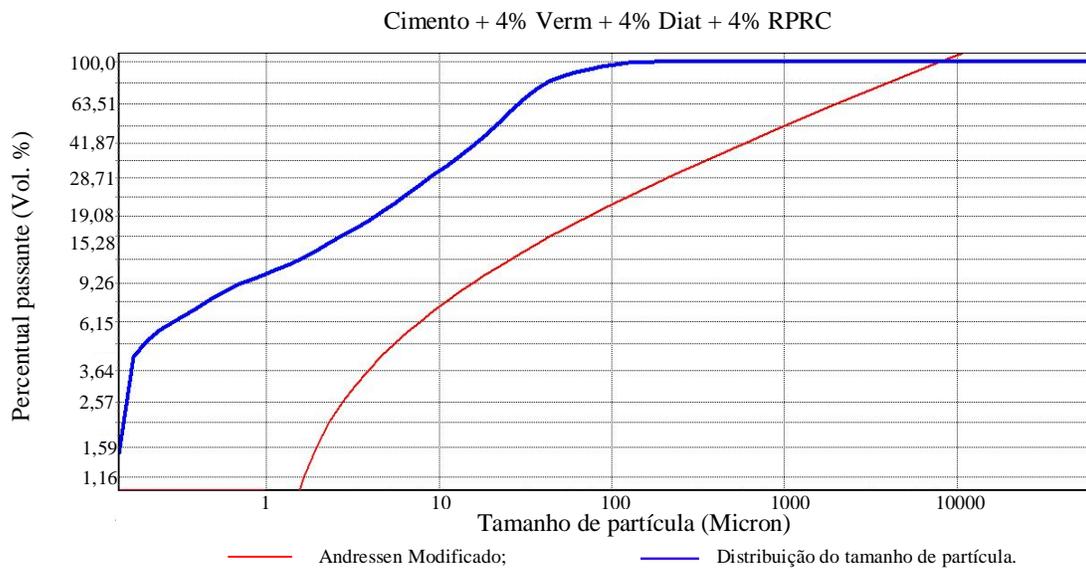


Figura 4.17: Curva de compacidade para a mistura VI.14.

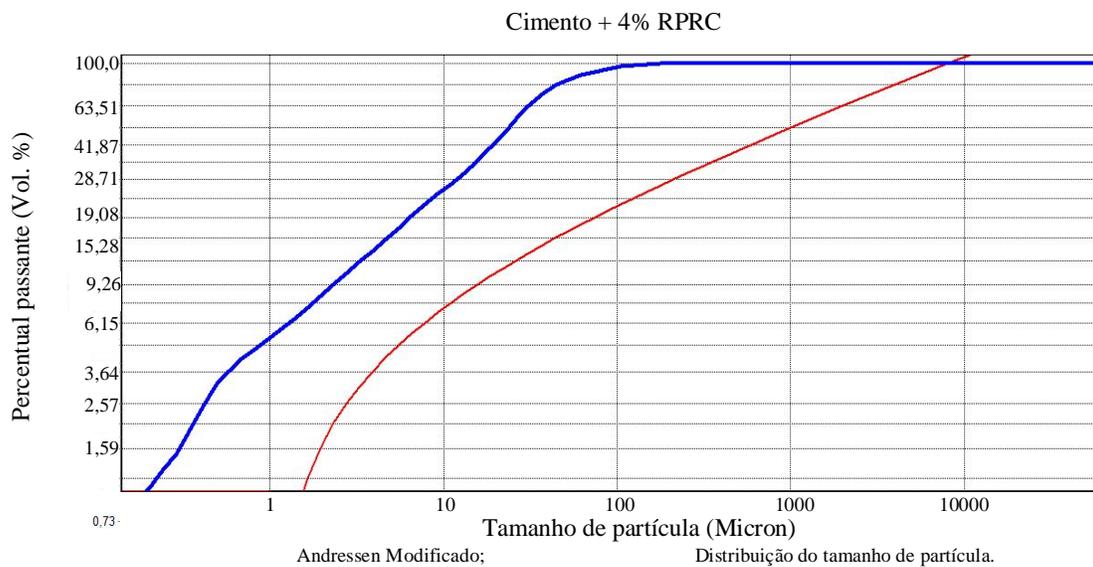


Figura 4.18: Curva de compacidade para a mistura VII.14.

Como pode ser visto nas figuras 4.7 a 4.19, as composições propostas apresentam percentuais dos componentes acima da composição que gera o empacotamento ideal. Pode ser observado também que houve tendência ao paralelismo entre a curva de compacidade da mistura proposta e a curva de compacidade da mistura ideal, indicando melhor empacotamento, quando:

- Houve a retirada da microssílica da mistura, como evidenciado nas figuras 4.3 e 4.4;
- Houve aumento do percentual de RPRC, como pode ser visto entre as figuras 4.5 e 4.6;
- Aumentou o percentual de RPRC e diminuiu o percentual de diatomita, como é mostrado entre as figuras 4.9 e 4.10;
- Aumentou o percentual de vermiculita, como pode ser visualizado nas figuras 4.7 e 4.8.

A vermiculita representa as partículas de maior diâmetro para todas as misturas secas consideradas no estudo da compacidade que apresentaram este material em sua composição. Ela finaliza a curva de distribuição de tamanho de partícula, apresentando uma quantidade superior sobre a composição de melhor empacotamento, não sendo possível aferir a quantidade ideal uma vez que o gráfico da composição proposta alcança o valor de 100% de material passante em aproximadamente 110 μm , dimensão menor que o tamanho de partícula alcançada pela vermiculita.

Priscila Siqueira de Gouveia

O mesmo comportamento foi observado para as formulações de densidade 1,68 g/cm³ (14 lb/gal).

4.1.4 Fluorescência de raios X

A tabela 4.3 mostra o resultado da análise química do cimento Portland Especial.

Tabela 4.3 - Composição química do cimento Portland Especial (batelada 84).

Óxido	Abreviação	(%)
CaO	C	53,877
SiO ₂	S	15,653
Na ₂ O		14,616
Al ₂ O ₃	A	5,004
SO ₃	\bar{S}	4,289
Fe ₂ O ₃	F	2,931
MgO	M	2,649
K ₂ O		0,981

A composição química na forma de óxidos fornece dados para se fazer uma estimativa a respeito da quantidade das fases formadas presentes. Esta estimativa pode ser feita através da utilização das *equações de Bogue* (MEHTA, 2008), aplicáveis a esta composição porque a relação % de Al₂O₃ versus % de Fe₂O₃ é maior que 0,64. As equações são as seguintes:

$$\%C_3S = 4,071 \cdot C - 7,600 \cdot S - 6,71 \cdot A - 1,430 \cdot F - 2,850 \cdot \bar{S}$$

$$\%C_2S = 2,867 \cdot S - 0,7544 \cdot C_3S$$

$$\%C_3A = 2,650 \cdot A - 1,692 \cdot F$$

$$\%C_4AF = 3,043 \cdot F$$

Dessa forma, temos para o cimento Portland Especial utilizado nessa pesquisa a seguinte composição teórica dos seus compostos (tabela 4.4):

Tabela 4.4 - Composição potencial do cimento Portland Especial.

Composto	Abreviação	(%)
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	50,3
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	6,9
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	8,3
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	8,9

No estudo da composição das fases das pastas hidratadas poderemos constatar a influência dos minerais adicionados para formar as misturas secas. Uma vez que os minerais apresentem fases semelhantes, eles irão influenciar no incremento ou na diminuição do percentual de formação dos produtos finais de hidratação do cimento.

Na análise da composição química para os minerais misturados à base cimentícia para formação do graute, obtivemos as informações disponíveis na tabela 4.5, a saber:

Tabela 4.5: Composição química dos minerais.

Óxido	(%)			
	Vermiculita	Diatomita	RPRC	Microsílica
CaO	0,424	0,235	77,568	0,15
SiO ₂	39,946	84,609	11,886	95,9
Al ₂ O ₃	13,592	11,015	5,261	2,2
SO ₃	1,745	2,481	1,405	1,5
Fe ₂ O ₃	15,745	1,413	2,231	0,07
MgO	21,011			
K ₂ O	5,107	0,103	1,251	0,21
MnO	0,157	0,017	0,093	
TiO ₂	1,171		0,274	
BaO	0,492			
Cr ₂ O ₃	0,306	0,004		
NiO	0,273			
Rb ₂ O	0,02			
SrO	0,008		0,05	
V ₂ O ₅	0,098			
Tm ₂ O ₃		0,017		
Sc ₂ O ₃		0,017		
ZnO				

Apesar de possuírem na sua composição química óxidos semelhantes aos presentes nos materiais cimentantes, a vermiculita e a diatomita encontram-se em um grupo de minerais que não apresentam reações quando em contato com a água e com outros materiais, mantendo sua integridade física. Eles podem sofrer apenas interações químicas superficiais através dos fenômenos de adsorção ou absorção.

Já o Resíduo de Pedreira de Rocha Calcária e a microssílica, por apresentarem, de acordo com a literatura consultada, atividade pozolânica, ajudam na formação das fases finais de hidratação do cimento, pois reagem quando em contato com a água.

4.2 Caracterização das pastas de cimento no estado fresco

4.2.1 Peso específico na balança de lama

A balança de lama é um instrumento utilizado para a determinação do peso específico de materiais fluidos com precisão de 0,1 lb/gal. Ela é composta por um copo com tampa encaixada que contém um braço onde é feito o contrapeso. A tampa possui um pequeno orifício que permite a saída do excesso de fluido do copo. No braço da balança existe um nível de bolha para permitir a obtenção do equilíbrio e a determinação do peso específico de forma exata.

Os resultados da medição do peso específico são mostrados a seguir nas figuras 4.19 e 4.20.

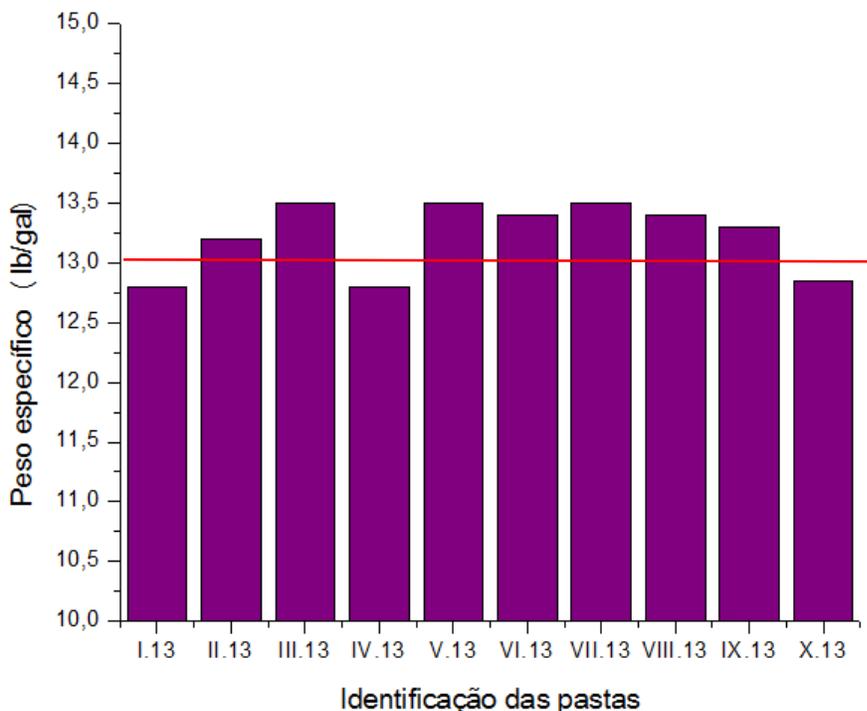


Figura 4.19: Peso específico aparente determinado na balança de lama das pastas com densidade de referência de 13 lb/gal (1,56 g/cm³).

Tendo como referência o peso específico de 13 lb/gal (1,56 g/cm³), observamos que as composições estudadas apresentaram variações que podem ser justificadas da seguinte maneira:

- As baixas medidas de peso específico podem ser devido à sedimentação da pasta logo após a mistura dos componentes, sendo vertida para o copo da balança de lama uma porção de pasta com grande quantidade de fluido em relação à quantidade de sólidos, promovendo diminuição do valor medido para o peso específico.
- As baixas medidas também podem ser consequência da presença de bolhas de ar na pasta, promovendo a medição de um falso valor de peso específico, abaixo do real;
- Outra justificativa que pode ser apresentada é a reação de hidratação do cimento, formando o aluminato tricálcico (Ca₃Al₂O₆) mais acentuadamente em algumas composições, podendo ser a causa dos valores elevados de densidade de algumas pastas estudadas.

- Entre as pastas I.13 e II.13 observa-se que houve aumento no peso específico medido. O aumento da concentração de vermiculita e diatomita entre essas pastas em substituição ao cimento promoveria uma diminuição da densidade entre as pastas I.13 e II.13. O processo de hidratação acelerado na pasta II.13 pode ser a causa do maior valor de densidade para essa pasta quando comparada com a pasta de I.13.
- Entre as pastas II.13 e III.13 observa-se um aumento do valor de peso específico medido porque na composição da pasta III.13 em relação à pasta II.13 foi mantido constante a quantidade de vermiculita, houve diminuição da quantidade de diatomita e aumento da quantidade de RPRC. Este último mineral apresenta grande valor de peso específico, equivalente à do cimento, o que proporciona alto valor do peso específico para aquela pasta.
- Comparando a pasta III.13 com a pasta IV.13, a variação na composição esteve presente apenas no aumento da quantidade de RPRC, porém é observado diminuição do peso específico da pasta IV.13. A justificativa para este fato deve estar relacionada com a presença de grande quantidade de bolhas de ar, ocorrendo o fenômeno explicado acima.
- Entre as pastas IV.13 e V.13 observa-se um aumento acentuado no peso específico. Como a diferença da composição ocorreu através do aumento da quantidade de diatomita e da diminuição da quantidade de RPRC entre as pastas IV.13 e V.13, o aumento da densidade pode ser consequência da não sedimentação da pasta e da menor quantidade de bolhas de ar.
- Para as pastas VI.13, VII.13, VIII.13, IX.13 e X.13 se repetem as justificativas citadas acima.

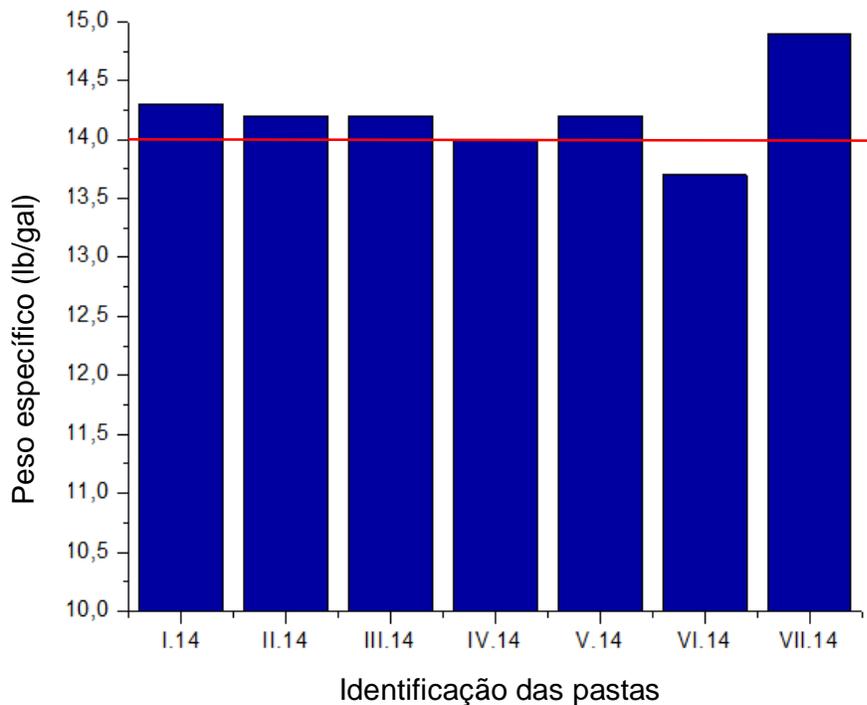


Figura 4.20: Peso específico aparente determinado na balança de lama das pastas com densidade de referência de 14 lb/gal (1,68 g/cm³).

Assim como as pastas com peso específico de referência 13 lb/gal, as pastas com referência 14 lb/gal também apresentaram variação na medida do peso específico. As justificativas que podem ser utilizadas para esta variação são as mesmas, como presença de bolhas de ar e sedimentação da pasta.

4.2.2 Controle do volume de filtrado

A medida do volume de filtrado possibilita estimar a suscetibilidade da pasta de cimento em perder parte de sua fase aquosa para a formação. Um alto valor indica que a pasta poderá desidratar prematuramente, gerando uma camada de propriedades indesejadas na interface pasta-formação. Ao perder fluido, a pasta também contamina e gera dano às

formações produtoras. Logo, utiliza-se filtrado de até 200 ml/30 minutos para pastas leves, utilizadas para cimentação de topo. Os valores obtidos de tempo e volume de fluido que escapou da pasta são utilizados para determinação do volume de filtrado através da seguinte fórmula determinada pela norma API RP 10B:

$$\text{Se } \text{Tempo}_{\text{medido}} < 30 \text{ min} \therefore \text{Volume de filtrado} = \frac{2 * \text{Volume}_{\text{medido}} * 5,477}{\sqrt{\text{Tempo}_{\text{medido}}}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\text{Se } \text{Tempo}_{\text{medido}} = 30 \text{ min} \therefore \text{Volume de filtrado} = 2 * \text{Volume}_{\text{medido}} \quad \text{Eq. 2}$$

Os resultados obtidos neste procedimento são mostrados na figura 4.21:

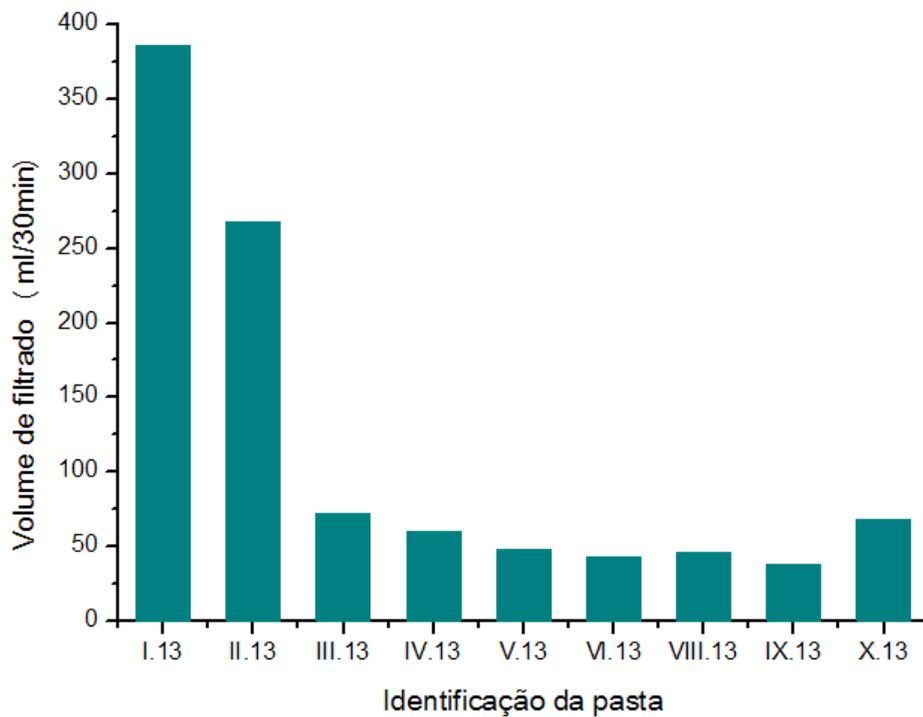


Figura 4.21: Resultados do ensaio de controle do volume de filtrado para as pastas com densidade 1,55 g/cm³ (13 lb/gal).

Os grautes em questão apresentam variados teores de controlador de filtrado em suas composições. Esta quantidade foi suficiente para promover baixa perda de filtrado, uma vez que diminuiu a permeabilidade do reboco de cimento criado durante o teste.

A composição VII apresentou comportamento anômalo que aparentemente não apresenta justificativa científica, uma vez que a composição das adições minerais e dos aditivos químicos é similar aos outros grautes. Dessa forma, identifica-se a possibilidade de problema operacional, como por exemplo furos na peneira, que permite que o fluido escape mais rapidamente da mistura. Dessa forma essa composição foi descartada do estudo de controle do filtrado.

Pode-se observar entre as composições III e IV que, mantendo-se constante a concentração de vermiculita e de diatomita, o aumento do teor de RPRC ocasiona maior controle do filtrado. Isso acontece porque os grãos de RPRC são muito pequenos e preenchem os poros da camada de reboco, impedindo o fluxo do fluido para a formação.

Entre os grautes V.13 e VI.13 houve pequena diminuição no volume de filtrado em consequência da adição de 2% de vermiculita. A vermiculita possui grãos muito grandes que, como foi visto no estudo da compactação, auxilia no empacotamento das misturas. Melhor empacotamento significa menor quantidade de vazios e, dessa forma, menor quantidade de caminhos livres para a passagem do fluido, ficando este aprisionado na microestrutura do graute e posteriormente sendo consumido no processo de hidratação.

Comparando-se as composições VI.13 e VIII.13, percebe-se constância nos teores de vermiculita e de RPRC, havendo diminuição de 2% de diatomita. Essa diminuição ocasionou aumento do volume de filtrado porque a diatomita, assim como o RPRC, apresenta grãos muito pequenos, ajudando no empacotamento e no fechamento dos poros de menor tamanho, impedindo a saída de volume de filtrado.

Entre as composições IX.13 e X.13, houve aumento do volume de filtrado. Observa-se que a composição IX.13 apresenta 7% de vermiculita, 7% de diatomita e 7% de RPRC, enquanto que a composição X.13 apresenta apenas 5% de RPRC. Esse fato evidencia que a presença de grãos com diferentes granulometrias em um graute, além de conferir melhor compactação, também confere maior controle de filtrado.

Observa-se que as composições de III.13 à X.13 apresentam volume de filtrado dentro do limite máximo, sendo adequadas para aplicação na cimentação de poços de petróleo rasos, com profundidades máximas de 500 metros. As composições I.13 e II.13 necessitam de

adequação, provavelmente da concentração de controlador de filtrado, para alcançar valores de volume de filtrado dentro do limite estabelecido.

4.2.3 Comportamento reológico

As figuras 4.22 e 4.23 mostram a viscosidade plástica e o limite de escoamento dos grautes com densidade $1,55 \text{ g/cm}^3$ (13 lb/gal), respectivamente.

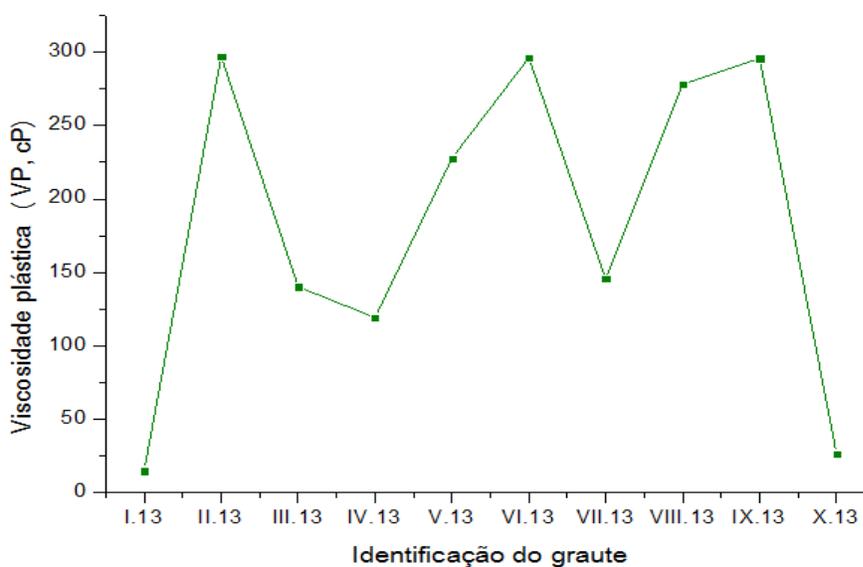


Figura 4.22: Viscosidade plástica dos grautes com densidade $1,55 \text{ g/cm}^3$ (13 lb/gal).

A grande discrepância dos resultados de viscosidade plástica não pode ser atribuída apenas à composição de sólidos nos grautes. Essa grande variação é decorrente da quantidade de aditivos presente em cada pasta. A tabela 4.6 mostra a composição do graute, considerando as adições minerais e os aditivos químicos empregados.

Tabela 4.6: Composição dos grautes considerando adições minerais e aditivos químicos.

FORMULAÇÃO	CIM. ^{*1} (%)	VERM. ^{*1} (%)	DIAT. ^{*1} (%)	RPRC ^{*1} (%)	MICROS. ^{*1} (%)	ANT. ESP. ^{*1} (gpc) ^{*2}	DISP. ^{*1} (gpc) ^{*2}	C.FILT. ^{*1} (%)
I.13	84	4	4	4	4	0,035	0,01	0,25
II.13	82	6	8	4		0,035	0,095	1,35
III.13	82	6	6	6		0,035	0,03	1,25
IV.13	78	6	6	10		0,035	0,3	1,25
V.13	78	6	8	8		0,035	1,36	2,4
VI.13	76	8	8	8		0,035	0,06	1,4
VII.13	78	8	8	6		0,035	0,07	1,5
VIII.13	78	8	6	8		0,035	1,39	2,46
IX.13	79	7	7	7		0,035	0,06	1,25
X.13	95			5		0,035	0,03	1,25

^{*1} CIM. = cimento; VERM. = Vermiculita; DIAT. = Diatomita; RPRC = Resíduo de Pedreira de Rocha Calcária; MICROS. = Microssílica; ANT. ESP. = Anti-espumante; DISP. = Dispersante; C. FILT = Controlador de filtrado.

^{*2} gpc = gal/ft³ (galões por pé cúbico)

Observa-se na figura 4.22 que apenas as composições I.13 e X.13 apresentaram valores de viscosidade plástica menores que 55 cP, valor estabelecido pela NBR 9830 (1993) mostrando que atendem ao limite estabelecido. As outras composições necessitam de ajuste.

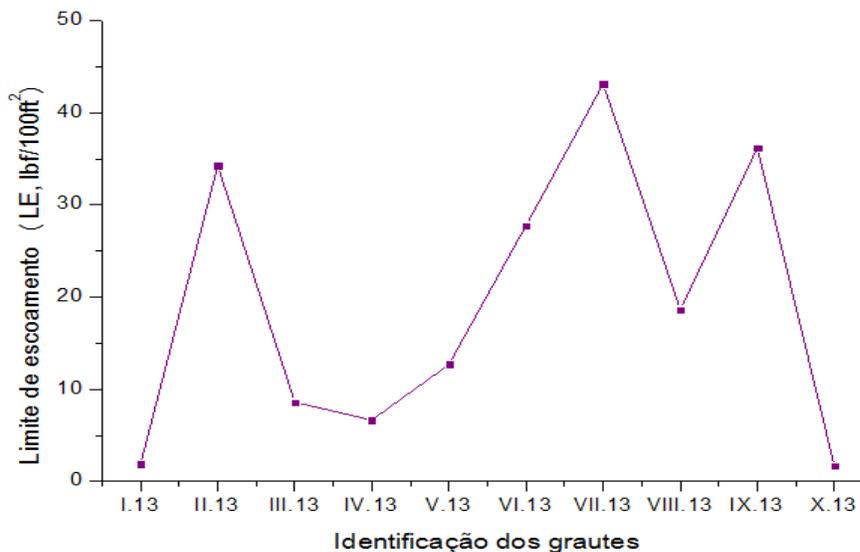


Figura 4.23: Limite de escoamento dos grautes com densidade $1,55 \text{ g/cm}^3$ (13 lb/gal).

O limite de escoamento representa a dificuldade que o fluido tem de entrar em regime de fluxo. Dessa forma essa propriedade está intimamente ligada à viscosidade dos fluidos.

Entre os grautes I.13 e II.13 observa-se um grande aumento do limite de escoamento. Para o graute I.13 observa-se um limite de escoamento muito baixo devido à sua composição, onde está presente pequena quantidade do mineral vermiculita, responsável pela viscosificação de pastas de cimento, e de diatomita, também responsável por viscosificar pastas de cimento, devido à aglomeração que ocorre nos seus grãos quando em contato com água. Também pode ser justificado pelo pequeno percentual de controlador de filtrado que, como foi dito anteriormente, confere viscosidade à pastas de cimento.

Para a composição II.13 verifica-se alto limite de escoamento porque houve grande aumento da quantidade de diatomita e um aumento menor da quantidade de vermiculita. Também houve aumento significativo da quantidade de controlador de filtrado na composição, o que também incrementa o valor do limite de escoamento.

Capítulo 5

Conclusões

CONCLUSÕES

Os resultados de caracterização dos constituintes dos grautes indicaram que estes apresentam propriedades adequadas para serem utilizados na formulação de grautes.

A análise granulométrica mostrou que os materiais envolvidos nas misturas podem ser adequadamente dosados para encontrar composições com bom empacotamento.

O estudo da compactidade da mistura seca proposta mostrou-se parcialmente ineficiente, pois ele não leva em consideração um importante fator na mistura da pasta final: a sua trabalhabilidade. Para que possa ocorrer a mistura é necessário a adição de certa quantidade de água que torne a mistura fluida. De acordo com trabalhos realizados em laboratório, foi constatado que percentuais acima de 12% de vermiculita em pastas de cimento inviabiliza a mistura da pasta, deixando-a muito viscosa. O mesmo acontece com os outros materiais, tendo um limite máximo de adição em pastas de cimento que viabilize a trabalhabilidade da pasta.

Várias composições de grautes estudadas apresentaram valores de volume de filtrado dentro do limite máximo estabelecido de 200 ml/30min.

Já o comportamento reológico desses grautes apresentaram valores muito discrepantes, tanto no estudo da viscosidade plástica como no estudo do limite de escoamento, não sendo possível atribuir essas diferenças apenas às adições minerais, devendo ser considerados também os teores dos aditivos químicos. Dessa forma faz-se necessário um estudo com diferentes composições de adições minerais mantendo-se constante as concentrações dos aditivos químicos.

Capítulo 6
Referências

REFERÊNCIAS

ABREU, S. F.(1973). “Recursos Minerais do Brasil”, 2^a ed. São Paulo, Edgard Blücher.

AGUIAR, M.R.M.P., NOVAES, A.C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos, Química Nova, Vol. 25, No. 6B, pp. 1145-1154, 2002.

ALVES, C. H. N., CAMPOS, F. G. V., NETTO, P. A. Concretos e argamassas com microsílica, UFG, 1994.

ANDRADE, M. S., GÓES, M. A. C., OLIVEIRA, N. M. M., Método de pré-tratamento de vermiculita para caracterização química. Pág 160 – 172, 2001.

ARAÚJO, M. J. S., Influência do teor de aditivo aerante nas propriedades das argamassas fluidas à base de cimento, Dissertação de mestrado, Florianópolis, 2005.

ASTM C 150-04. Standard specification for portland cement. Philadelphia (PA): American Society for Testing and Materials; 2004.

BAUER, L. A. F., Materiais de construção: Novos materiais para construção civil. 5^a ed. Rio de Janeiro, 2000.

BONAVETTI V., DOONZA H., RAHHAL V., IRASSAR EF. High strength concrete with limestone filler cements. In: Malhotra VM et al., editors. High-performance concrete and performance and quality of concrete structures, vol. 186. Farmington Hill (MI USA): ACI Special Publication; 1999. p. 567–80.

BREESE, R. O. Y (1994). Diatomite. In: Industrial Minerals and Rocks, Ed. SMME, 6^a edition, Senior Editor: CARR, D. D., p.397-412.

BRUNAUER, S., and COPERLAND, L. E., The Chemistry of Concrete, Sci. Am., April, 1946.

CALLISTER JR, W. D., Ciência e engenharia de materiais: uma introdução, 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CIMINELLI, R. R., Desempenho funcional dos minerais industriais: desafios tecnológicos, ferramentas de marketing e estratégia de valorização. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2005. Pág. 30 a 70. Série Rochas e Minerais Industriais.

CYR M., LAWRENCE P., RINGOT E. Efficiency of mineral admixtures in mortars: quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. *Cem Concr Res* 2006;36(2):264–77.

COIMBRA, M. A., SANTOS, W. N., MORELLI, M. R., Recuperação de resíduos inorgânicos para a construção civil. *Cerâmica* 48 (306) Abr/Mai/Jun 2002.

DARLEY, H. C. M.; GREY, G. R., Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids, Texas: Gulf Publishing Company, 1988. 654 p. ISBN 0-87201-147-X.

http://www.isar.com.br/index.php?/produtos_sub/isolantes-termicos/vermiculita. Acessado em 21 de abril de 2010, 21h 43min.

FRANÇA, S. C. A., LUZ, A. B. e SILVA, A.O. Beneficiamento da diatomita da Bahia. Relatório Técnico 14/01, CETEM/MCT, 61p, 2001.

FRANÇA, S.C.A., LUZ, A.B., IFORÇATI, P.F., Diatomita. Comunicação Técnica elaborada para Edição do Livro Rochas & Minerais Industriais: Usos e Especificações. Pág. 399 a 411. Rio de Janeiro, 2005.

FRANÇA, S. C. A. e LUZ, A. B. (2002). Beneficiamento de diatomita da Bahia. Série Rochas e Minerais Industriais N° 7, 52p., CETEM/MCT.

HARBEN, P. W. and KUZVART, M. (1996). Perlite. In: *Industrial Minerals Global Geology*, p. 280-288, Industrial Minerals Information Ltd, London.

HORN FILHO, F. X., VEIGA, M. M. (1980). Beneficiamento do Diatomito de Canavieira do Estado do Ceará, Série Tecnologia Mineral n° 8, Seção Beneficiamento n° 6, 18p. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).

HORN FILHO, F. X., (1981). Beneficiamento do Diatomito de Canavieira – Ceará. Dissertação de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, 139p.

IRASSAR EF. Sulfate attack on cementitious materials containing limestone filler—A review. *Cem Concr Res* 2009;39:241–54.

ISAÍÁ G.C., GASTALDINI ALC e MORAES R. Physical and Pozzolanic Action of Mineral Addition on the Mechanical Strength of High Performance Concrete, **Cement and Concrete Composites**, v. 25, pp. 69-76, 2003.

ISAR, 2010. Acessado em 22 de abril de 2010, às 14:07. DISPONÍVEL EM: <http://snipurl.com/27q49t>. Acesso em 22 de agosto de 2000.

JEAN, P., SOPHIE, H., BERNARD, G., Influence of finely limestone on cement hydration. *Cement Concrete Composites*, 1999.

JÚNIOR, A.S.S.; NÓBREGA, A.F.; FILHO, A.C.B.; MELO, N.G.C. BARBOSA, N.P., Argamassas refratárias com o uso de vermiculita e de resíduos cerâmicos. Disponível em: <http://snipurl.com/27q49t>. Acessado em 30 de agosto de 2009.

LEA, F.M. **The Chemistry of Cement and Concrete**, 3ª edição, Edward Arnold, London, 1974.

LIMA, F. M., **Desenvolvimento de cimentos do tipo Portland/Materiais alternativos para Cimentação de poços de petróleo**. Monografia. 2004.

LIMA, F. M., Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes. Dissertação, 2006.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P, J. M., *Concreto – microestrutura, propriedades e materiais*, 3º ed. Editora IBRACOM, São Paulo, 2008.

MONTE, M.B.M; FRANÇA, S.C.A; UGARTE, J.F.O; GRACIANO, F.P.R., Comparação estática do fator de expansão de concentrados de vermiculita, Rio de Janeiro, Julho / 2004, CT2004-028-00 Comunicação Técnica elaborada para o Anais de Evento XXENTMME/2004, Florianópolis-SC. V. 01, pags. 201 - 208.

NEVILLE, A. M. *Properties of concrete.*, Pitman Publishing, London (1975).

NBR 9831, Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio, ABNT, 2008.

NBR9826, Preparação e homogeneização das pastas para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Procedimento, ABNT, 1993.

PIANCASTELLI, E. M. **Patologia, Recuperação e Reforço de Estruturas de Concreto Armado**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1998. 160p. Notas de Aula.

Portal pisos industriais, 2010. Disponível em <http://www.pisosindustriais.com.br/materias/noticia.asp?ID=165>. Acessado em 19/08/2009.

RAMAZANIANPOUR, A. A.; GHIASVAND, E.; NICKSERESHT, I.; MAHDIKHANI, M.; MOODI, F.; *Cement & Concrete Composites* 31 (2009) 715–720.

REIS, E., Vermiculita no Brasil – Situação Atual. Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT) / Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), 2002.

REIS, L. S. N., Sobre a recuperação e reforço de estruturas de concreto armado. Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: UFMG, 2001. 83p.

SERSALE K., Advances in Portland and blended cement. In: Proceeding 9th international congress of the chemistry of cement, New Delhi, India. vol. I; 1992. p. 277–9.

SILVA, L. M.; RIBEIRO, R. A.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M. Role of lightweight fillers on the properties of a mixed-binder mortar. *Cement & Concrete Composite*, Portugal, v. 32, p. 19–24. 2010.

SOUZA, J. F. (1973). Perfil analítico da diatomita. Boletim n° 11, Ministério das Minas e Energia/DNPM, Rio de Janeiro.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia de petróleo, 2001.

UGARTE, J.F.O; MONTE, M.B.M., **Estudo da Vermiculita como Adsorvente de Óleo e Metal Pesado. Rio de Janeiro: CETEM / MCT, 2005. 39p. Série Tecnologia Ambiental. ISBN 85-7227-224-0.**

V-AN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER, H. - Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, 1976.

VOTOBIEV, V. A., Building Materials, Higher School Publis, House, Moscow, 1965.

WALKER, W. M., (1978), "Calcination Testing of Western Australian diatomaceous earth", Amdel Bulletin, No. 23, pp. 1-6