



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE

PETRÓLEO – PPGCEP



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CINZA DO BAGAÇO DE CANA
CALCINADA EM SISTEMAS DE PASTAS PARA CIMENTAÇÃO DE
POÇOS PETROLÍFEROS**

Lornna Lylian de Araújo Galvão

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Natal / RN, Janeiro de 2014

**Influência da Adição de Cinza do Bagaço de Cana Calcinada em Sistemas
de Pastas Para Cimentação de Poços Petrolíferos**

Lornna Lylian de Araújo Galvão

Natal / RN, Janeiro de 2014

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Galvão, Lornna Lylian de Araújo.

Influência da adição de cinza do bagaço de cana calcinada em sistemas de pastas para cimentação de poços petrolíferos / Lornna Lylian de Araújo Galvão. - Natal, 2014.

118 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 do Petróleo.

1. Cimentação de poços – Dissertação. 2. Cimento Portland – Dissertação. 3. Cinza de biomassa da cana-de-açúcar – Dissertação. 4. Atividade pozolânica – Dissertação. I. Martinelli, Antonio Eduardo. II. Título.

Lornna Lylian de Araújo Galvão

**Influência da Adição de Cinza do Bagaço de Cana Calcinação em Sistemas de Pastas
Para Cimentação de Poços Petrolíferos**

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

Aprovado em 31 de Janeiro de 2014.



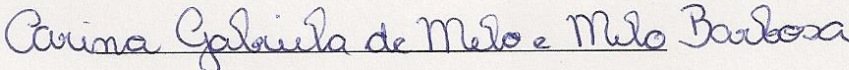
Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

Orientador – UFRN



Prof. Dr. Júlio Cezar de Oliveira Freitas

Membro Interno – UFRN



Prof.ª Dra. Carina Gabriela de Melo e Melo Barbosa

Membro Externo – UFPB

Dedicatória

A Deus, porque tudo em nossa vida tem uma finalidade e nada se realiza sem a sua vontade.

A minha família, meus pais Gorett e Valdeir, meus irmãos Luanna e Laenny e meu amigo e companheiro Emanuel Luis. Obrigada pelo apoio e conforto em muitos momentos difíceis e que vocês sempre estiveram do meu lado me dando muito amor e incentivo para que continuasse caminhando com muita perseverança.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que Tens feito em minha vida. Por me amparar nos momentos difíceis e não permitir que eu desista diante dos obstáculos e dúvidas da vida. Agradeço pela Sua presença constante e pela força que me destes para superar os obstáculos e desafios que não foram poucos durante toda esta caminhada. A Ele devo todas as graças que recebi.

Agradeço aos meus pais, Valdeir e Gorett, principalmente, minha mãe, pelo amor, carinho e apoio dedicados à minha criação, por ensinar valores e ter dado toda a estrutura para me tornar a pessoa que sou hoje. Aos meus irmãos Luanna e Laenny, por me incentivarem, torcerem e acreditarem em mim durante todo o tempo.

A Emanuel Luis, por sempre estar ao meu lado me apoiando e me mostrando o quanto sou capaz. Seu companheirismo, incentivo, ajuda, paciência, dedicação, carinho e, principalmente, o amor dedicado durante todos esses anos de convivência, contribuíram muito para eu chegar até aqui. Obrigada por ter me apoiado nesta conquista. Fazes parte dela, pois fostes fundamental para que este momento se concretizasse. Obrigada por tudo, sem você seria bem mais difícil continuar.

Aos meus familiares, em especial à minha tia Lúcia que me ajudou e acreditou em mim. Aos meus tios Da Guia e Toscano, Rita e Evaniel, minha irmã Luanna e meu cunhado Amauri por sempre terem me recebido bem em vossas casas.

Ao Professor Antonio Eduardo Martinelli pela oportunidade de orientação e, principalmente, pela paciência.

Aos Professores Júlio Cezar e Marcos Alyssandro pelas indispensáveis orientações, dicas, explicações e disponibilidade.

Aos funcionários do Laboratório de Materiais pela disponibilização de alguns equipamentos indispensáveis para a realização deste trabalho.

A Professora Dulce e aos funcionários do NUPPRAR pela disponibilidade de algumas análises indispensáveis para a realização deste trabalho.

A todos os amigos e funcionários do Laboratório de Cimentos da UFRN pela colaboração e apoio prestados durante as atividades experimentais, em especial à Paulo Henrique, Marcus Barros, Fabrício, Adriano e Charlon, pela indispensável ajuda e pelos momentos de descontração sem os quais esta caminhada seria impossível. Também agradeço aos colegas: Herculana, Luanna, Natália, Nyedna, Renan, Rodolfo, Rodrigo, Larissa, Jéssica, Thiago, Moisés, Tancredo, Danilo, Diego, Filipe, Ricardo, Rafael, Shelda, Renato, Ciro, Juliane, Dennys e Lech, pela troca de conhecimentos, palpites construtivos e apoio durante nossos estudos.

A Usina Estivas (RN) pela doação da cinza de biomassa da cana-de-açúcar.

Agradeço o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP –, da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – e do Ministério da Ciência e Tecnologia – MCT por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH43-ANP/MCT.

Obrigada a todos aqueles que acreditaram em mim e apoiaram em todos os momentos de minha vida para chegar a esta conquista. Obrigada por sempre desejarem o melhor para mim. Vocês que sempre torceram, em diversos momentos, também merecem esta formação e fazem parte dela.

“As provações apenas testam sua fé para ver se és forte e puro”. Você tem uma escolha, fé ou medo. Esta é a provação.

Pedro 1:17

GALVÃO, Lornna Lylian de Araújo – Influência da Adição de Cinza do Bagaço de Cana Calcinada em Sistemas de Pastas Para Cimentação de Poços Petrolíferos. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Engenharia e Geologia de Reservatórios de Exploração de Petróleo e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Eduardo Martinelli

RESUMO

A operação de cimentação é uma das etapas mais importantes no processo de perfuração de poços de petróleo e tem a função primordial de promover a vedação hidráulica entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço. No entanto, vários problemas podem ocorrer com a bainha de cimento, seja durante a cimentação primária ou no decorrer do período produtivo do poço. Cimentos de baixa resistência podem causar trincas na bainha de cimento e comprometer a integridade mecânica do anular, resultando em contaminação de lençóis freáticos e zonas produtoras. Várias pesquisas comprovam que cinzas de biomassa, em particular, as geradas pela indústria sucroalcooleira apresentam atividade pozolânica e podem ser adicionadas na composição das pastas cimentantes em diversas aplicações, proporcionando benefícios nas propriedades mecânicas, no rendimento e na durabilidade do cimento. Dada a importância de um aditivo de baixo custo e que aumenta as propriedades mecânicas em uma operação de cimentação de poços, este trabalho objetivou potencializar o uso da cinza de biomassa da cana-de-açúcar (CBCC) como material pozolânico, avaliar os mecanismos de atuação desta nas propriedades de pastas de cimento e aplicar este material em sistemas de pastas destinadas à cimentação de um poço com 800 m de profundidade e gradiente geotérmico de 1,7 °F/100 pés, tanto para as operações de cimentação primária quanto corretiva (*squeeze*). Para isso, foram realizados métodos de beneficiamento da cinza através dos processos de moagem, peneiramento e requeima (calcinação) e, em seguida, a caracterização por fluorescência de raios-X, DRX, TG/DTG, superfície específica, granulometria a laser e massa específica. Além disso, a atividade pozolânica da cinza, adicionada ao cimento nas concentrações de 0% (pasta padrão), 20% e 40% BWOC, foi avaliada pelo índice da atividade pozolânica com a cal e com o cimento Portland. A avaliação da atividade pozolânica através das análises de DRX, TG/DTG e resistência à compressão

comprovaram a reatividade do material e indicaram que a adição de 20% de cinza na composição das pastas produz melhorias em até 34% das propriedades mecânicas da pasta endurecida. As propriedades das pastas avaliadas através dos ensaios de propriedades reológicas, perda de filtrado, água livre, estabilidade, tempo de espessamento e resistência à compressão (UCA) mostraram-se satisfatórias e indicaram a viabilidade da utilização da cinza na composição das pastas de cimento para poços de petróleo.

Palavras-chave: Cimentação de poços. Cimento Portland. Cinza de biomassa da cana-de-açúcar. Atividade pozolânica.

ABSTRACT

Cementing operation is one of the most important stages in the oil well drilling processes and has main function to form hydraulic seal between the various permeable zones traversed by the well. However, several problems may occur with the cement sheath, either during primary cementing or during the well production period. Cements low resistance can cause fissures in the cement sheath and compromise the mechanical integrity of the annular, resulting in contamination of groundwater and producing zones. Several researches show that biomass ash, in particular, those generated by the sugarcane industry have pozzolanic activity and can be added in the composition of the cementing slurries in diverse applications, providing improvements in mechanical properties, revenue and cement durability. Due to the importance of a low cost additive that increases the mechanical properties in a well cementing operations, this study aimed to potentiate the use of sugarcane bagasse ash as pozzolanic material, evaluate the mechanisms of action of this one on cement pastes properties and apply this material in systems slurries aimed to cementing a well with 800 m depth and geothermal gradient of 1.7 °F/100 ft, as much primary cementing operations as squeeze. To do this, the ash beneficiation methods were realized through the processes of grinding, sifting and reburning (calcination) and then characterization by X-ray fluorescence, XRD, TG / DTG, specific surface area, particle size distribution by laser diffraction and mass specific. Moreover, the ash pozzolanic activity added to the cement at concentrations of 0%, 20% and 40% BWOC was evaluated by pozzolanic activity index with lime and with Portland cement. The evaluation of the pozzolanic activity by XRD, TG / DTG and compressive strength confirmed the ash reactivity and indicated that the addition of 20% in the composition of cement slurries produces improvement 34% in the mechanical properties of the slurry cured. Cement slurries properties evaluated by rheological measurements, fluid loss, free fluid, slurry sedimentation, thickening time and sonic strength (UCA) were satisfactory and showed the viability of using the sugarcane ash in cement slurries composition for well cementing.

Key words: Well cementing. Portland cement. Sugarcane biomass bagasse ash. Pozzolanic activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland.....	29
Figura 2.2 – Representação esquemática das fases de revestimento de um poço de petróleo.	33
Figura 2.3 – Representação esquemática de uma operação de recimentação.	35
Figura 2.4 – a) Falha na cimentação; b) Compressão de cimento para correção da falha.	36
Figura 2.5 – a) Tampões de abandono; b) Tampão de cimento para isolamento de zonas inferiores.....	36
Figura 2.6 – Esquema do processo de produção do açúcar, álcool e cinza residual da cana-de-açúcar.....	45
Figura 4.1 – Fluxograma do programa experimental.	54
Figura 4.2 – a) Recipiente de porcelana com corpos moedores de alumina; b) Produto final da moagem.	58
Figura 4.3 – a) Aparência da cinza depois de moída por 6 horas. b) Aparência da cinza gerada após o processo de calcinação.	60
Figura 4.4 – Fluxograma da aplicação tecnológica da cinza em sistemas de pastas destinadas às operações de cimentação primária e compressão de cimento.	66
Figura 5.1 – Curva granulométrica do cimento Portland classe especial.....	74
Figura 5.2 – Curvas granulométricas da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar com diferentes tempos de moagem (4 hs, 6 hs e 8 hs).	75
Figura 5.3 – Curvas de TG/DTG da cinza do bagaço da cana-de-açúcar.	77
Figura 5.4 – Curvas granulométricas da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar, calcinada (CBCC) e não calcinada (CBC), ambas com 6 horas de moagem.	78
Figura 5.5 – Difratoograma de raios X da CBC após calcinação.....	80
Figura 5.6 – Comparação entre as curvas granulométricas do cimento Portland e da CBC produzida após 6 h de moagem e 5 h de calcinação à 600°C.....	81
Figura 5.7 – Difratoograma de raios X da cal hidratada.	82
Figura 5.8 – Curvas de TG/ DTG da cal hidratada.....	82
Figura 5.9 – Difratoograma de raios X de comparação da mistura cal + CBCC + água após 7 dias de cura.	84
Figura 5.10 – Difratoograma de raios X de comparação da mistura cal + CBCC + água após 28 dias de cura.	85
Figura 5.11 – Curvas de TG/DTG da mistura cal + CBCC + água após 7 dias de cura.	86

Figura 5.12 – Curvas de TG/DTG da mistura cal + CBCC + água após 14 dias de cura.	86
Figura 5.13 – Curvas de TG/DTG da mistura cal + CBCC + água após 28 dias de cura.	87
Figura 5.14 – Resistência à compressão das pastas aos 28 dias de cura a uma temperatura de $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$	88
Figura 5.15 – Fator água/cimento e índice de atividade pozolânica com cimento Portland para as cinzas obtidas após 6 h de moagem e 5 h de calcinação.	89
Figura 5.16 – Comparativo dos difratogramas de raios X das pastas de cimento com as diferentes concentrações de CBCC.	90
Figura 5.17 – Curvas de TG/DTG da pasta padrão aos 28 dias de cura.	91
Figura 5.18 – Curvas de TG/DTG da pasta 20% de CBCC aos 28 dias de cura.	91
Figura 5.19 – Curvas de TG/DTG da pasta 40% de CBCC aos 28 dias de cura.	92
Figura 5.20 – Resultados dos ensaios de água livre.	95
Figura 5.21 – Curvas de tempo de espessamento das pastas com diferentes percentuais de CBCC: Comparação entre 50 Uc e 100 Uc.	97
Figura 5.22 – Acompanhamento da resistência à compressão (UCA) das pastas após 24 horas de cura.	97
Figura 5.23 – Resultados de perda de filtrado nas temperaturas de revestimento (35°C) e <i>squeeze</i> (41°C).	100
Figura 5.24 – Tempo de espessamento com diferentes percentuais de CBCC: Comparação entre 50 Uc e 100 Uc na temperatura de revestimento (35°C).	103
Figura 5.25 – Tempo de espessamento com diferentes percentuais de CBCC: Comparação entre 50 Uc e 100 Uc na temperatura de <i>squeeze</i> (41°C).	103
Figura 5.26 – Curvas de tempo de espessamento – Operações de revestimento.	104
Figura 5.27 – Curvas de tempo de espessamento – Operações de <i>squeeze</i>	105
Figura 5.28 – Acompanhamento da resistência à compressão (UCA) após 24 horas de cura – Operações de Revestimento.	105
Figura 8.1 – Curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas não aditivadas com diferentes concentrações de CBCC.	117
Figura 8.2 – Curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas com diferentes concentrações de cinza – Operação de revestimento (BHCT = 35°C).	118
Figura 8.3 – Curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas com diferentes concentrações de cinza – Operação de <i>squeeze</i> (BHSqT = 41°C).	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais componentes químicos do cimento Portland (THOMAS, 2004).....	24
Tabela 2.2 – Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (ABNT, 1992).	43
Tabela 2.3 – Exigências químicas e físicas para classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (ABNT, 1992).	44
Tabela 2.4 – Teor de sílica na CBC, segundo diversos autores.	47
Tabela 4.1 – Principais características do cimento Portland classe especial.....	55
Tabela 4.2 – Principais características da CBC após calcinação.....	56
Tabela 4.3 – Características do aditivo antiespumante.	56
Tabela 4.4 – Características do aditivo dispersante.....	57
Tabela 4.5 – Características do aditivo controlador de filtrado.....	57
Tabela 4.6 – Perfil da carga do moinho de bolas.....	59
Tabela 4.7 – Composição das pastas do sistema cinza+CPE+água.	64
Tabela 4.8 – Composição das pastas para aplicação tecnológica – Operações de Revestimento.	67
Tabela 4.9 – Composição das pastas para aplicação tecnológica – Operações de <i>Squeeze</i>	67
Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica das partículas de cimento Portland classe especial.	75
Tabela 5.2 – Distribuição granulométrica das partículas de cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar nos diferentes tempos de moagem.....	76
Tabela 5.3 – Distribuição granulométrica da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar, calcificada (CBCC) e não calcificada (CBC), ambas com 6 horas de moagem.	78
Tabela 5.4 – Composição química da cinza de biomassa da cana-de-açúcar calcificada por espectroscopia de fluorescência de raios X.	79
Tabela 5.5 – Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas da mistura cal, CBCC e água nos diferentes dias de cura.	87
Tabela 5.6 – Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas da pasta padrão e das pastas com 20% e 40% de CBCC.....	92
Tabela 5.7 – Cálculo do rendimento das pastas sem aditivos.	93
Tabela 5.8 – Propriedades reológicas das pastas à 35°C.....	94
Tabela 5.9 – Rebaixamento médio dos corpos e peso específico das seções.....	96

Tabela 5.10 – Propriedades reológicas das pastas nas temperaturas de revestimento (35°C) e <i>squeeze</i> (41°C).....	99
Tabela 5.11 – Perda de filtrado – Operações de revestimento.	100
Tabela 5.12 – Perda de filtrado – Operações de <i>squeeze</i>	101
Tabela 5.13 – Rebaixamento médio dos corpos e peso específico das seções – Operações de revestimento.	102
Tabela 5.14 – Rebaixamento médio dos corpos e peso específico das seções – Operações de <i>squeeze</i>	102

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

#	Abertura da malha de peneiras – mesh
a/c	Proporção água/cimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	<i>American Petroleum Institute</i>
B.E.T.	Superfície específica B.E.T. (Brunauer, Emmet e Teller)
BHCT	Temperatura de Circulação de Fundo de Poço
BHSqT	Temperatura de Circulação para Compressão de Cimento
BWOC	<i>By weight of cement</i>
°C	Grau Celsius
C ₂ S	Silicato dicálcico (belita)
C ₃ A	Aluminato tricálcico (celita)
C ₃ S	Silicato tricálcico (alita)
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
Ca/Si	Proporção cálcio/sílica
CBC	Cinza de biomassa da cana-de-açúcar
CBCC	Cinza de biomassa da cana-de-açúcar calcinada
CH	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
CPE	Cimento Portland Classe Especial
CPI	Cimento Portland Comum
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raios X
DTG	Termogravimetria derivada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
°F	Grau Fahrenheit
FAC	Fator água/cimento
FRX	Fluorescência de Raios X
Gi	Gel inicial
Gf	Gel final
IAP	Índice de atividade pozolânica
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>

JCPDF	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
LABCIM	Laboratório de Cimentos
LE	Limite de escoamento
NBR	Norma Brasileira Registrada
NUPPRAR	Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos
PIB	Produto Interno Bruto
RC	Resistência à compressão
REV – 0% CBCC	Pasta padrão aditivada para operação de revestimento
REV – 20% CBCC	Pasta 20% de cinza aditivada para operação de revestimento
REV – 40% CBCC	Pasta 40% de cinza aditivada para operação de revestimento
SQZ – 0% CBCC	Pasta padrão aditivada para operação de <i>squeeze</i>
SQZ – 20% CBCC	Pasta 20% de cinza aditivada para operação de <i>squeeze</i>
SQZ – 40% CBCC	Pasta 40% de cinza aditivada para operação de <i>squeeze</i>
TG	Termogravimetria
UCA	<i>Ultrasonic Cement Analyzer</i>
VP	Viscosidade plástica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVOS	22
1.1.1 Objetivos gerais	22
1.1.2 Objetivos específicos	22
2 ASPECTOS TEÓRICOS	24
2.1 CIMENTO PORTLAND	24
2.1.1 Reações de hidratação do cimento Portland	25
2.1.1.1 Reações de hidratação de silicatos	26
2.1.1.2 Reações de hidratação de aluminatos	27
2.1.1.3 Hidratação do cimento Portland: o sistema multicomponente	29
2.2 CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	31
2.3 TIPOS DE CIMENTAÇÃO	32
2.3.1 Cimentação primária	32
2.3.2 Cimentação secundária	34
2.3.2.1 Recimentação	34
2.3.2.2 Compressão de cimento (<i>squeeze</i>)	35
2.3.2.3 Tampões de cimento	36
2.4 ADITIVOS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS PETROLÍFEROS	37
2.5 MATERIAIS POZOLÂNICOS	39
2.5.1 Reações pozolânicas	40
2.5.2 Classificação das pozolanas	43
2.6 CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR	44
3 ESTADO DA ARTE	49
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 MATERIAIS	55
4.1.1 Cimento Portland classe especial (CPE)	55
4.1.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC)	55
4.1.3 Água potável	56
4.1.4 Aditivo antiespumante	56
4.1.5 Aditivo plastificante (dispersante)	56
4.1.6 Aditivo controlador de filtrado	57
4.1.7 Cal	57

4.2 MÉTODOS DE BENEFICIAMENTO DA CBC.....	58
4.2.1 Moagem em moinho de bolas rotativo.....	58
4.2.2 Peneiramento mecânico	59
4.2.3 Calcinação	59
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	60
4.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X.....	60
4.3.2 Difração de raios X.....	60
4.3.3 Análise termogravimétrica	61
4.3.4 Determinação da área superficial específica BET.....	61
4.3.5 Determinação da massa específica	61
4.3.6 Distribuição granulométrica.....	61
4.4 ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA.....	62
4.4.1 Índice de atividade pozolânica com a cal	62
4.4.2 Índice de atividade pozolânica com o cimento Portland por resistência à compressão	63
4.5 ENSAIOS TECNOLÓGICOS	65
4.5.1 Formulação das pastas	66
4.5.2 Preparo e homogeneização das pastas	68
4.5.3 Reologia aquecida	68
4.5.4 Perda de filtrado	69
4.5.5 Consistometria – tempo de espessamento	69
4.5.6 Água livre ambiente	70
4.5.7 Peso específico	70
4.5.8 Estabilidade.....	71
4.5.9 Resistência à compressão – método ultrassônico (UCA)	71
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	74
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	74
5.1.1 Cimento Portland classe especial	74
5.1.2 Cinza de biomassa da cana-de-açúcar	75
5.1.3 Cal hidratada	81
5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA CBCC.....	83
5.2.1 Índice de atividade pozolânica com a cal	83
5.2.2 Índice de atividade pozolânica com o cimento Portland por resistência a compressão	88

5.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DA CINZA NAS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO	93
5.3.1 Rendimento das pastas	93
5.3.2 Reologia aquecida	94
5.3.3 Perda de filtrado	95
5.3.4 Água livre ambiente	95
5.3.5 Estabilidade em tubo de decantação	96
5.3.6 Tempo de espessamento	96
5.3.7 Resistência à compressão – método ultrassônico (UCA)	97
5.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DA CINZA NAS OPERAÇÕES DE REVESTIMENTO E COMPRESSÃO DE CIMENTO (<i>SQUEEZE</i>).....	98
5.4.1 Reologia aquecida	98
5.4.2 Perda de filtrado	99
5.4.3 Água livre ambiente	101
5.4.4 Estabilidade em tubo de decantação	102
5.4.5 Tempo de espessamento	103
5.4.6 Resistência à compressão – método ultrassônico (UCA)	105
6 CONCLUSÕES.....	108
REFERÊNCIAS	112
APÊNDICES	117

CAPÍTULO 1
Introdução

1 INTRODUÇÃO

Durante a extração do caldo da cana-de-açúcar pela indústria sucroalcooleira é gerada grande quantidade de bagaço (aproximadamente 26% da cana moída), do qual cerca de 95% são queimados em caldeiras para geração de energia elétrica. Com a queima gera-se uma cinza cuja disposição pode configurar um problema ambiental (PAULA, 2006), ou desperdício de material com potencial de reuso.

Dados do relatório da União da Indústria de cana-de-açúcar (UNICA, 2013) estimam que cada tonelada de cana produzida resulta em, aproximadamente, 6,2 kg de cinza residual, totalizando 3,65 milhões de toneladas de cinza de bagaço geradas na safra de 2012/2013. O resíduo de biomassa gerado nas usinas não tem tanta utilidade para indústria sucroalcooleira, ainda que seja utilizado como fertilizantes da própria lavoura, no entanto, por ser constituída, basicamente, de sílica (SiO_2), a cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) tem potencial para ser utilizada como material pozolânico e aicionado na produção de materiais cimentícios (ANJOS, 2009).

A indústria cimenteira é uma grande fonte poluidora e, por sua vez, geradora de questões socioambientais. Seus impactos no meio ambiente vão desde a contaminação do ar, na britagem da pedra calcária, até o ensacamento do produto final. Estima-se que para cada tonelada de cimento produzido, é emitido, aproximadamente, uma tonelada de dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera, o que corresponde a cerca de 5% da emissão mundial desse gás de efeito estufa (CIMENTO.ORG, 2013). Dentro desse contexto, nos últimos anos têm-se intensificado os estudos que visam a redução da produção de clínquer pela indústria cimenteira através da substituição parcial do cimento por materiais cimentícios e/ou pozolânicos para a produção de concreto.

Além das vantagens químicas e físicas atribuídas à utilização de pozolanas na composição de materiais cimentícios, tem-se o benefício econômico obtido por um consumo menor de cimento Portland. A substituição parcial do cimento por pozolana ou a adição deste na composição de pastas cimentícias implica na economia de energia e na redução do custo na fabricação do cimento Portland, uma vez que, a obtenção de materiais pozolânicos são energeticamente mais econômicos que o clínquer de cimento Portland. Ademais, o uso de pozolanas tem implicações ecológicas, contribuindo para um melhor aproveitamento dos resíduos industriais poluidores, como é o caso das cinzas volantes, de resíduos de cerâmica e, até mesmo de resíduos agrícolas como as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar e da casca do arroz.

Diversos estudos demonstram o potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como adição mineral em argamassas, cimentos e concretos (CORDEIRO, 2006; PAULA, 2006; MACEDO, 2009). Tais pesquisas comprovam que a cinza age como material pozolânico, que é um produto à base de silicatos e aluminatos que reagem com o hidróxido de cálcio gerado durante a hidratação do cimento Portland, formando fases que contribuem com as propriedades mecânicas do cimento endurecido. A adição ou substituição parcial do cimento por um material pozolânico permite um maior preenchimento dos poros (efeito *filler*), reduzindo a permeabilidade e aumentando a resistência mecânica e a durabilidade de cimentos e concretos endurecidos, devido à menor suscetibilidade a reações deletérias (SNELLINGS et al, 2010).

Dentro deste contexto e sabendo que altas temperaturas em poços petrolíferos provocam uma diminuição na resistência à compressão da pasta de cimento e o aumento da permeabilidade da mesma, Anjos (2009) propôs avaliar a aplicação de pastas compósitas com adição, em diferentes percentuais, do resíduo da biomassa do bagaço da cana-de-açúcar como aditivo anti-retrogressão para cimentação de poços sujeitos a recuperação térmica. Os resultados mostraram que as pastas contendo 10, 20 e 30% de resíduos de cana-de-açúcar aumentam a resistência à compressão das pastas curadas a baixas temperaturas, tendo grande eficiência na diminuição da permeabilidade da pasta por efeito *filler*, e que as pastas com teores de 40% e 59% de cinza têm ótima eficiência como aditivo anti-retrogressão. Desta forma, segundo o autor, a cinza demonstra um elevado potencial como material substituinte da sílica *flour* na cimentação de poços submetidos a altas temperaturas.

Tomando como ponto de partida o trabalho realizado por Anjos (2009), este trabalho se propôs avaliar a influência da cinza de biomassa da cana-de-açúcar nas propriedades de pastas de cimento destinadas à cimentação de poços petrolíferos e aplicar este material em sistemas utilizados em operações de cimentação primária e corretiva (compressão de cimento). A aplicação das pastas foi realizada simulando um poço típico da região produtora de Canto do Amaro, Mossoró/RN, com uma profundidade vertical de 800 metros e com base no gradiente geotérmico de 1,70 °F/100 pés.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivos gerais

Esta pesquisa tem como objetivo principal avaliar a influência da cinza de biomassa da cana-de-açúcar nas propriedades de pastas de cimento destinadas à cimentação de poços petrolíferos e aplicar este material em sistemas utilizados em operações de cimentação primária e operações de compressão de cimento (*squeeze*), com o intuito de elevar a resistência mecânica do cimento e diminuir o consumo desse nas pastas convencionais utilizadas em cimentação de poços.

1.1.2 Objetivos específicos

Para o alcance do objetivo principal, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- ✓ Caracterizar e avaliar a cinza de biomassa como material pozolânico através dos ensaios de determinação da atividade pozolânica;
- ✓ Investigar a influência da adição da cinza no comportamento das pastas cimentícias destinadas à cimentação de poços petrolíferos;
- ✓ Aplicar a cinza da cana em sistemas de pastas para operações de cimentação primária e operações de compressão de cimento (*squeeze*).

CAPÍTULO 2
Aspectos Teóricos

2 ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 CIMENTO PORTLAND

Jackson (2004) define o cimento Portland como um material inorgânico finamente moído que, quando misturado com a água, forma uma pasta que define e endurece por meio de reações e processos de hidratação e que, após o endurecimento, mantém a sua resistência e estabilidade, mesmo debaixo de água.

Segundo Jackson (2004), o clínquer de cimento Portland é um material hidráulico onde, pelo menos, dois terços de sua massa é composta por silicatos de cálcio ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ e $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$), e o restante por óxido de alumínio (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3) e outros óxidos.

Dos quatro componentes químicos principais do cimento Portland, apresentados na Tabela 2.1, derivam os componentes fundamentais mais complexos que determinam as propriedades do cimento.

Tabela 2.1 – Principais componentes químicos do cimento Portland (THOMAS, 2004).

Componentes	Abreviações	% em massa
Cal (CaO)	C	60 a 67
Sílica (SiO_2)	S	17 a 25
Alumina (Al_2O_3)	A	3 a 8
Óxido de Ferro (Fe_2O_3)	F	0,5 a 6

Os principais componentes do cimento Portland são: silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF); descritos a seguir (THOMAS, 2004):

- ✓ Silicato tricálcico ($3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ou C_3S): Também denominado como alita, é o composto mais abundante e o mais importante da composição do cimento. O C_3S tem papel fundamental no controle da pega e no desenvolvimento de resistência inicial do cimento. Depois do C_3A , é o constituinte que apresenta maior velocidade de hidratação.

- ✓ Silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ou C_2S): Também denominado belita, é o composto do cimento que apresenta menor velocidade de hidratação. Exerce pouca influência no desenvolvimento da resistência inicial do cimento, mas é muito importante no desenvolvimento da resistência final.
- ✓ Aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A): Também denominado celita, é o composto do cimento que apresenta maior velocidade de hidratação. A adição de gesso na fabricação de cimento tem como função controlar a hidratação desta fase para evitar a pega imediata da pasta. É importante que o teor de C_3A seja baixo para evitar o ataque do cimento por sulfato. O C_3A pode se apresentar em diferentes formas cristalinas: cúbica, ortorrômbica e monoclinica, que apresentam diferentes reatividades.
- ✓ Ferro-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF , ferrita): A real composição do dessa fase é $\text{Ca}_4\text{Fe}_{(2-x)}\text{Al}_x\text{O}_{10}$, onde x varia de 0 a 1,4. C_4AF consiste de um ferro-aluminato tetracálcico quando $x=1$. Esse constituinte contribui muito pouco para o desenvolvimento da resistência do cimento.

Segundo Metha & Monteiro (2001), algumas impurezas, tais como o magnésio, sódio, potássio e enxofre, estão presentes no clínquer de cimento e, possuem a capacidade de entrar em soluções sólidas com cada um dos compostos principais do clínquer.

2.1.1 Reações de hidratação do cimento Portland

As reações de hidratação do cimento Portland são reações químicas que ocorrem entre a água e os silicatos e aluminatos presentes no cimento anidro. Tais reações ocorrem, quase que instantaneamente, à medida que se adiciona água ao cimento Portland dando origem a produtos que possuem características aglomerantes.

As reações de hidratação do cimento Portland se processam, com relação ao tempo, sob dois mecanismos distintos. Nos estágios iniciais, a hidratação ocorre por dissolução-precipitação, mecanismo que envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos na solução e, devido à sua baixa solubilidade, ocorre a eventual precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada. Em idades mais avançadas, quando a mobilidade iônica em solução torna-se restrita, pode ocorrer a hidratação das partículas de cimento residual através de reações do estado sólido, denominada

de hidratação topoquímica. De acordo com este mecanismo, as reações têm lugar diretamente na superfície dos compostos de cimento anidro sem que os compostos entrem em solução (METHA & MONTEIRO, 2001).

Odler (2004) afirma que o progresso e a cinética de hidratação do cimento Portland são influenciados por uma variedade de fatores, tais como a composição das fases do cimento e a presença de diferentes íons no interior das redes cristalinas das fases do clínquer; da finura do cimento, em especial a sua distribuição granulométrica e superfície específica; a razão água/cimento; a temperatura de cura; a presença de aditivos químicos; e a presença de aditivos complementares que aumentam o rendimento do cimento, tais como escórias de alto forno ou cinzas volantes pulverizadas.

Uma vez que o cimento Portland é composto por uma mistura heterogênea de vários compostos, o processo de hidratação consiste em reações dos compostos anidros com água, ocorrendo simultaneamente, sendo que os principais componentes do cimento Portland (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF) exibem diferentes cinéticas de hidratação e formam diferentes produtos de hidratação. Os aluminatos conhecidos por hidratar a uma taxa de velocidade muito mais rápida do que os silicatos, são responsáveis pelo controle de pega inicial e o tempo de endurecimento da pasta. Os silicatos, que compõem cerca de 75% de cimento Portland comum, desempenham um papel dominante na determinação da taxa de desenvolvimento de resistência mecânica da pasta (METHA & MONTEIRO, 2001).

2.1.1.1 Reações de hidratação de silicatos

Como foi mencionado anteriormente, as fases de silicato no cimento Portland são as mais abundantes, sendo o C_3S o principal componente, com uma concentração próxima de 70% e, a quantidade de C_2S normalmente não ultrapassa 30% da composição em massa do cimento Portland (NELSON & GUILLOT, 2006). Nas reações de hidratação do C_3S e do C_2S (Equações 2.1 e 2.2) observa-se que os produtos de hidratação para ambas as fases geram géis de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e cristais de hidróxido de cálcio (CH), também conhecido como portlandita.

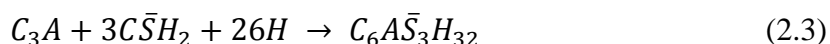


O silicato tricálcico (C_3S), principal componente do cimento Portland, apresenta uma rápida hidratação e desprende uma quantidade média de calor em comparação com as outras fases. O C_3S é responsável pela resistência inicial da pasta endurecida (1 a 28 dias) e também pelo aumento de sua resistência final. Já o silicato dicálcico (C_2S), que reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação, é responsável pelo aumento de resistência nas idades mais avançadas e produz C-S-H e hidróxido de cálcio em menor volume em comparação com o C_3S (THOMAS, 2004).

O silicato de cálcio hidratado é quase amorfo e nem sempre apresenta composição exata de $C_3S_2H_3$, pois as relações C:S e H:S são variáveis e dependem de fatores tais como a concentração de cálcio na fase aquosa (NELSON & GUILLOT, 2006), temperatura, a presença de aditivos e grau de hidratação (ODLER, 2004). Por esta razão, esta fase é comumente denominada de "fase C-S-H", considerada o principal aglutinante de cimento endurecido, e compreende cerca de 65% do cimento Portland completamente hidratado em condições ambientes. Já o hidróxido de cálcio, com concentração no cimento endurecido entre 15% e 20%, é altamente cristalino e ocorre como placas hexagonais, sendo o β - C_2S a forma cristalográfica mais importante (NELSON & GUILLOT, 2006).

2.1.1.2 Reações de hidratação de aluminatos

A reação de C_3A com água é imediata e os hidratos são formados rapidamente com libertação de uma grande quantidade de calor de hidratação. A fim de retardar a rápida reação de hidratação do C_3A , normalmente adiciona-se compostos à base de sulfato de cálcio, em geral, a gipsita, formando a etringita ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) como o produto principal de hidratação (METHA & MONTEIRO, 2001), como mostra a Equação 2.3. Ainda de acordo com os autores, a etringita é geralmente o primeiro composto a cristalizar-se devido à elevada relação sulfato/aluminato na solução durante a primeira hora de hidratação.



De acordo com Odler (2004), pequenas quantidades de monossulfatos $C_4A\bar{S}H_{12}$ ou mesmo C_4AH_{19} , também podem ser formados se existir um desequilíbrio entre a reatividade do C_3A e a velocidade de dissolução do sulfato de cálcio, resultando em fornecimento

insuficiente de íons SO_4^{2-} . O processo é acompanhado por uma liberação significativa de calor e, depois da primeira reação rápida, a taxa de hidratação é nitidamente retardada.

Depois de todo sulfato de cálcio disponível ter sido consumido, a etringita, que é um composto altamente instável, reage com quantidades adicionais de aluminato tricálcico, obtendo-se hidratos de monossulfoaluminato de cálcio ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$), como pode ser observado na Equação 2.4.



Como a etringita é gradualmente consumida, partículas de C_3A reagem com a água e formam aluminatos de cálcio hidratados (C_4AH_{19}).

Várias teorias têm sido postuladas para explicar a origem do período de retardo (dormência) da hidratação de C_3A pela gipsita, porém, Odler (2004) afirma que a teoria mais amplamente aceita, é a que assume a acumulação de uma camada de etringita na superfície de C_3A que atua como uma barreira responsável pela desaceleração da reação. A etringita é formada na solução e, precipita-se na superfície de C_3A devido à solubilidade limitada deste na presença de sulfatos. O término do período de dormência parece ser devido a uma quebra da camada protetora, pois, o sulfato de cálcio adicionado torna-se consumido e a etringita é convertida em monossulfato. Nesta reação tanto C_3A e etringita se dissolvem na solução e o monossulfato se precipita.

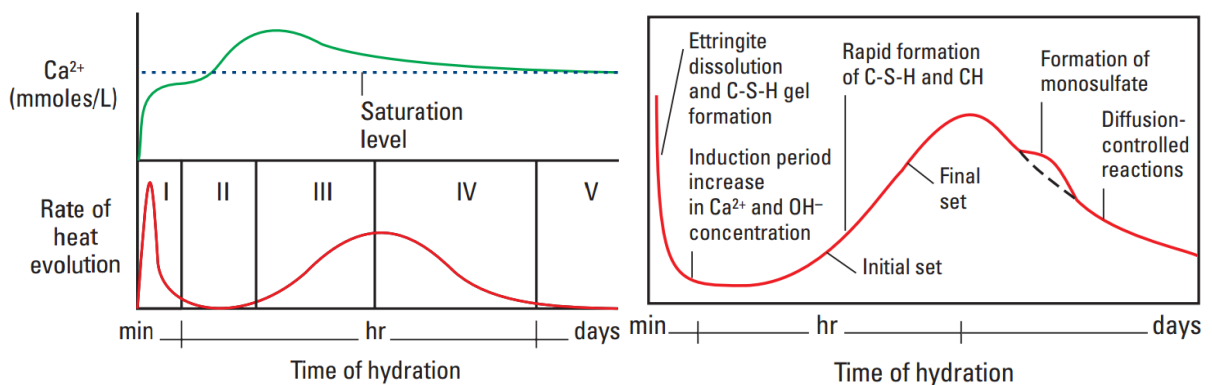
Os produtos formados na hidratação da fase ferrita (ferroaluminato tetracálcico – C_4AF), quando esta reage com a água na presença de sulfato, são estruturalmente semelhantes àqueles formados a partir de C_3A , embora as taxas de reação sejam diferentes. Por exemplo, dependendo da concentração de sulfato, a hidratação do C_4AF pode produzir tanto $\text{C}_6\text{A}(\text{F})\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ quanto $\text{C}_4\text{A}(\text{F})\bar{\text{S}}\text{H}_{18}$, que têm composições químicas variáveis, mas estruturas semelhantes à etringita e monossulfato, respectivamente (METHA & MONTEIRO, 2001).

A reatividade da fase ferrita pode variar numa ampla gama e parece depender da temperatura e da relação de Al/Fe na solução (ODLER, 2004). Segundo Metha & Monteiro (2001), a reatividade da fase ferrita geralmente é um pouco mais lenta do que o C_3A , mas aumenta com o incremento do teor de alumina e a diminuição da temperatura de formação durante o processo de fabricação do cimento.

2.1.1.3 Hidratação do cimento Portland: o sistema multicomponente

As reações de hidratação do cimento Portland são processos exotérmicos, e podem ser subdivididas em cinco estágios em relação ao tempo, como mostra o termograma apresentado na Figura 2.1. Os estágios, segundo Nelson & Guillot (2006), são arbitrariamente definidos como: I – Período de pré-indução; II – Período de indução; III – Período de aceleração; IV – Período de desaceleração e; V – Período de difusão.

Figura 2.1 – Taxa de evolução de calor gerado durante as reações de hidratação do cimento Portland.



Fonte: Nelson & Guillot (2006, p. 31 e 37, respectivamente)

Estágio I – Período de pré-indução (primeiros minutos)

Imediatamente após o contato do cimento com a água, ocorre uma rápida dissolução das espécies iônicas e a formação de fases hidratadas com liberação de uma intensa quantidade de calor, promovendo o primeiro pico exotérmico. De acordo com Odler (2004), os sulfatos alcalinos presentes no cimento se dissolvem completamente, dentro de segundos, e liberam íons K^+ , Na^+ e SO_4^{2-} . O sulfato de cálcio se dissolve até à saturação, contribuindo, assim, com íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} adicional.

Neste estágio ocorre uma rápida hidratação do silicato tricálcico gerando uma camada de C-S-H que precipita na superfície das partículas de cimento. Como a razão CaO/SiO_2 do produto hidratado é menor do que a de silicato tricálcico, a hidratação desta fase está associada com um aumento das concentrações de Ca^{2+} e de OH^- na fase líquida. Ao mesmo tempo, íons silicatos entram, também, na fase líquida, embora as suas concentrações permaneçam muito baixas. A fração de C_3S hidratada no período de pré-indução permanece baixa, normalmente, entre 2% e 10%.

Em simultâneo, o aluminato tricálcico se dissolve e reage com os íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} presentes na fase líquida, obtendo cristais de etringita que, também, se precipitam na superfície das partículas de cimento. A quantidade de C_3A hidratada no período de pré-indução varia entre 5% e 25% em diferentes tipos de cimento e, a concentração de Al^{3+} na fase líquida mantém-se muito baixa. A fase de ferrita reage de uma maneira semelhante com a fase C_3A e também produz cristais de etringita. Durante o período de pré-indução, apenas uma pequena fração de $\beta\text{-C}_2\text{S}$ reage, gera uma fase de C-S-H e contribui com a concentração de íons Ca^{2+} e OH^- na fase líquida.

A intensa hidratação no início da reação é retardada devido à deposição de uma camada de produtos de hidratação na superfície dos grãos de cimento resultando em uma redução na taxa de liberação de calor.

Estágio II – Período de indução (primeiras horas)

Durante o período de indução ou dormência, é observada uma taxa de liberação de calor muito baixa. Nesta fase, segundo Odler (2004), a hidratação de todos os minerais de clínquer progride lentamente, pois a concentração do hidróxido de cálcio na fase líquida atinge o seu máximo e começa a diminuir e, a concentração de SO_4^{2-} permanece constante à medida que a fração consumida na formação da etringita é substituída pela dissolução de quantidades adicionais de sulfato de cálcio.

Estágio III – Fase de aceleração (3-12 horas após a mistura)

Neste período, o progresso da hidratação acelera novamente e é controlada pela nucleação e aumento da concentração dos produtos resultantes da hidratação. A taxa de hidratação do C_3S acelera e o “segundo estágio C-S-H” começa a ser formado, assim como, a hidratação, perceptível, do $\beta\text{-C}_2\text{S}$ que continua em andamento. Os cristais de hidróxido de cálcio (portlandita) da fase líquida se precipitam e, ao mesmo tempo, a concentração de Ca^{2+} diminui gradualmente. O sulfato de cálcio torna-se completamente dissolvido e a concentração de SO_4^{2-} na fase líquida começa a declinar devido à formação da etringita e a adsorção de SO_4^{2-} sobre a superfície do C-S-H formado (ODLER, 2004).

A deposição dos compostos hidratados forma uma rede coesa e o sistema começa a desenvolver resistência e a porosidade diminui. Eventualmente, a deposição das fases

hidratadas dificulta o transporte das espécies iônicas e da água e, como consequência, desacelera a taxa de hidratação (NELSON & GUILLOT, 2006).

Estágio VI – Período de pós-aceleração

No momento em que as taxas das reações começam a declinar gradualmente, inicia-se o período de pós-aceleração. A fase C-S-H continua a ser formada tanto pela hidratação do C₃S quanto pela hidratação do β-C₂S. Porém, a contribuição do β-C₂S para esse processo aumenta com o tempo e, como consequência, a taxa de formação do hidróxido de cálcio diminui.

Após o fornecimento de sulfato de cálcio tornar-se esgotado, a concentração de SO₄²⁻ da fase líquida sofre um declínio e, como consequência, a fase de etringita que foi formada nas fases anteriores de hidratação começa a reagir com o C₃A adicional e o C₂(A, F), obtendo-se monossulfatoaluminato de cálcio (ODLER, 2004).

Estágio V – Período de difusão

O período de difusão é caracterizado pela baixa taxa de evolução de calor. A hidratação continua a um ritmo lento, devido ao sistema cada vez menos poroso, ou seja, nesse período, ocorre um gradual aumento da densidade da microestrutura do cimento causada pelo preenchimento dos poros pelos produtos de hidratação do cimento e, como consequência, há aumento da resistência mecânica (NELSON & GUILLOT, 2006).

2.2 CIMENTAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

A cimentação do espaço anular entre a tubulação de revestimento e as paredes do poço é realizada logo após a descida da coluna de revestimento com a função de fixar e suportar a tubulação. Ademais, a cimentação tem a função primordial de promover a vedação hidráulica entre as diversas zonas permeáveis atravessadas pelo poço, protegendo assim os aquíferos e impedindo o fluxo de fluido de alta pressão por detrás do revestimento.

Após o endurecimento da pasta, além de preencher todo o espaço anular, o cimento deve ficar fortemente aderido à superfície externa do revestimento e à parede do poço nos intervalos previamente definidos. A falta de integridade do cimento pode comprometer a

produção final do poço e causar uma comunicação não desejada entre as diferentes zonas do reservatório, o que pode resultar em perda de produção de hidrocarbonetos ou produção excessiva de água (THOMAS, 2004).

O tipo de cimento utilizado na operação de cimentação deve ser criteriosamente escolhido e avaliado para que possa atender as necessidades de cada poço, já que o uso indevido de determinados tipos de cimento, quando submetidos a altas pressões e altas temperaturas, por exemplo, podem ocasionar o surgimento de fissuras na bainha de cimento, colocando em risco toda a operação, podendo inclusive ocasionar a perda do poço.

2.3 TIPOS DE CIMENTAÇÃO

2.3.1 Cimentação primária

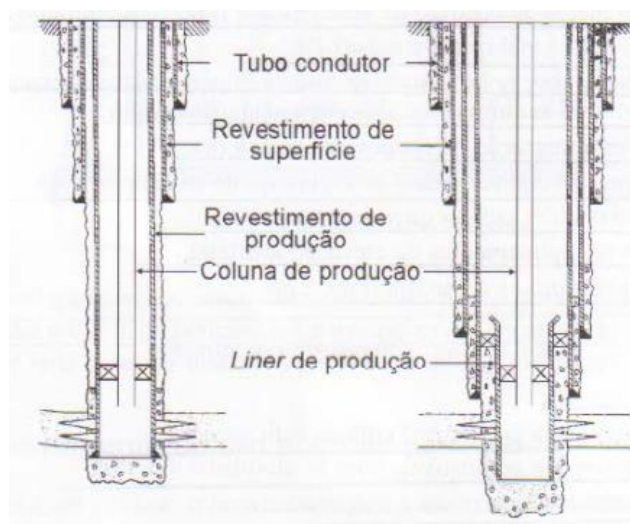
A cimentação primária é uma das etapas mais críticas durante a perfuração e a conclusão de um poço. É a cimentação principal realizada logo após a descida de cada coluna de revestimento e a sua qualidade geralmente é avaliada através de perfis acústicos corridos por dentro do revestimento após a pega do cimento (THOMAS, 2004). Este procedimento deve ser planejado e executado com cuidado, porque há apenas uma chance de completar o trabalho com sucesso (NELSON & GUILLOT, 2006).

Um poço de petróleo é perfurado em várias fases, cada fase sucessiva com um diâmetro menor que a anterior, cujo número depende das características das zonas a serem perfuradas e da profundidade final prevista. Após atingir a profundidade final da perfuração de cada fase, esta deve ser revestida para promover sustentação mecânica e o isolamento das zonas permeáveis. Em seguida, é necessário realizar a operação de cimentação, que consiste em cimentar o espaço anular entre a formação rochosa e a coluna de revestimento. A cimentação do espaço anular é realizada, basicamente, através de bombeio da pasta de cimento e água, que é deslocada através do próprio revestimento.

A Figura 2.2 apresenta um desenho esquemático das fases de revestimento e cimentação de um poço de petróleo. O revestimento de maior diâmetro, assentado a pequena profundidade, é o revestimento condutor, que tem a função de sustentar as camadas sedimentares superficiais não consolidadas. Na sequência, além de manter a integridade do poço, prevenindo o desmoronamento das formações inconsolidadas, o revestimento de superfície evita a contaminação da água doce dos horizontes superficiais por fluidos de

perfuração, salmouras subterrâneas, petróleo ou gás, além de servir como base de apoio para os equipamentos de segurança de cabeça de poço. Em seguida, são descidos os revestimentos intermediários, que são posicionados de acordo com a necessidade do projeto e servem para isolar e proteger zonas de altas ou baixas pressões, zonas com perda de circulação, formações desmoronáveis e portadoras de fluidos corrosivos ou contaminantes de lama. O revestimento de produção é o último a ser descido no poço com a finalidade de permitir a produção, resistindo a todas as cargas previstas durante as operações de teste e de produção ao longo da vida do poço e possibilita o isolamento da zona de interesse das zonas permeáveis acima e abaixo da zona de produção (THOMAS, 2004; NELSON & GUILLOT, 2006).

Figura 2.2 – Representação esquemática das fases de revestimento de um poço de petróleo.



Fonte: Thomas (2004, p. 90)

Além de proporcionar isolamento zonal, o conjunto bainha de cimento deve fixar e suportar o revestimento protegendo-o contra a corrosão por fluidos da formação. Se mal cimentado, o invólucro de aço pode ser corroído rapidamente quando expostos à ação, a altas temperaturas, de sulfeto de hidrogênio e salmouras provenientes da formação. Ele também pode ser submetido a erosão pela alta velocidade de fluidos produzidos, especialmente quando as partículas sólidas, tais como as areias da formação são transportadas. Além destes, as falhas na cimentação podem gerar diversos problemas, tais como: flambagem e colapso do revestimento devido à concentração de tensões em regiões sem cimento, redução da produtividade do poço, transmissão de pressão do fundo do poço até a superfície, redução da eficiência da injeção de água, prejuízo no controle dos reservatórios e operações de

estimulação mal sucedidas com possibilidades de perda de poço (THOMAS, 2004; NELSON & GUILLOT, 2006).

A cimentação é uma operação bastante crítica da etapa de perfuração, pois dela depende a qualidade e a vida útil de um poço. A existência de uma efetiva vedação hidráulica é de fundamental importância técnica e econômica para a construção de qualquer poço de petróleo, pois uma cimentação mal elaborada implica em prejuízos, com possibilidade até mesmo da perda do poço.

2.3.2 Cimentação secundária

A cimentação secundária é definida como operações de cimentação realizadas para abandonar zonas depletadas e, também, como operações emergenciais de cimentação que visam corrigir falhas ocorridas na cimentação primária. Tais problemas podem ocorrer em qualquer momento durante a vida útil de um poço, desde a perfuração, estimulação e produção até o seu abandono (THOMAS, 2004).

Durante a construção de poços de petróleo, as operações emergenciais podem ser necessárias para manter a integridade do poço durante a perfuração, sejam para sanar problemas de perfuração, ou para reparar defeitos empregados durante a cimentação primária. As pastas de cimento são utilizadas para vedar e consolidar as paredes do poço e, na maioria das vezes, as operações de cimentação secundária são a única maneira de reparar defeitos empregados na cimentação primária, quer para permitir a continuação da perfuração ou para fornecer isolamento zonal adequado para uma produção bem eficiente. Sendo assim, a cimentação secundária é realizada a fim de permitir a continuidade das operações, assim como garantir o isolamento eliminando a entrada de água e a passagem de gás ou reparar vazamentos na coluna de revestimento (NELSON & GUILLOT, 2006).

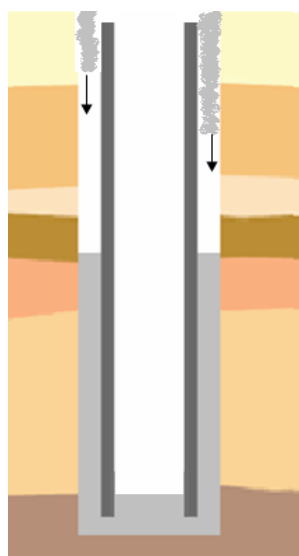
A cimentação secundária pode ser classificada como: recimentação, compressão de cimento (*squeeze*) e tampões de cimento.

2.3.2.1 Recimentação

A operação de recimentação é uma correção da cimentação primária, realizada quando o cimento não alcança a altura prevista no espaço anular ou ocorre canalização de pasta

excessiva para o interior da formação rochosa (Figura 2.3). Nestes casos, a tubulação de revestimento é canhoneada em dois pontos, abaixo e acima do trecho de interesse e a recimentação só é realizada quando se consegue circulação pelo anular através destes canhoneados, caso contrário não é possível a realização de bombeio da pasta (THOMAS, 2004).

Figura 2.3 – Representação esquemática de uma operação de recimentação.



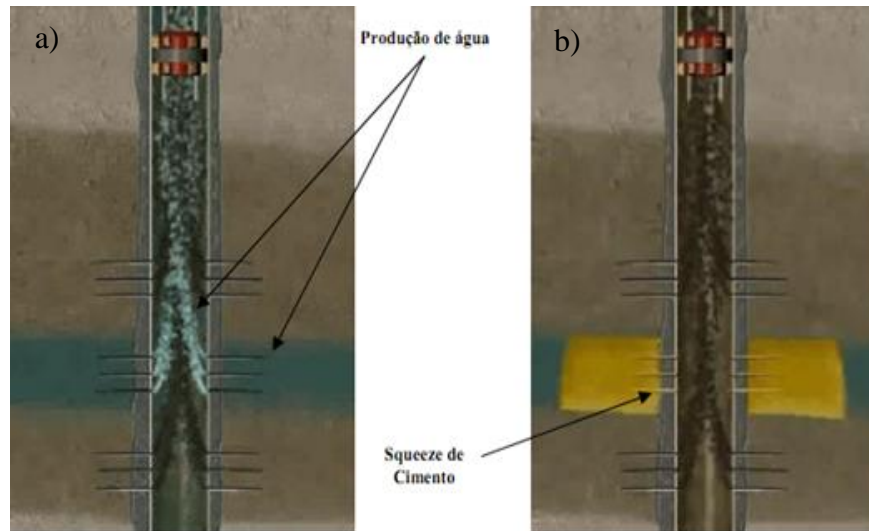
Fonte: Freitas (2008)

2.3.2.2 Compressão de cimento (*squeeze*)

Quando não é possível a circulação da pasta, realiza-se a compressão de cimento ou *squeeze*, que consiste na injeção forçada de cimento sob pressão através de canhoneios, fendas, ou fissuras no revestimento/espaco anular do poço, visando corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos na coluna de revestimento ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir quantidades excessivas de água ou gás (THOMAS, 2004).

Dentre os principais objetivos da operação de *squeeze* estão, corrigir a cimentação primária pela pressurização da pasta através de canhoneios e canais formados por uma má cimentação; tamponar canhoneados em zona produtora para reduzir ou eliminar influxo de fluidos indesejáveis, tais como, água e gás; corrigir vazamentos no revestimento durante operações de perfuração e isolar a zona de produção selando zonas improdutivas adjacentes (FINK, 2003). A Figura 2.4 demonstra a falha na cimentação e a compressão de cimento para correção da respectiva falha.

Figura 2.4 – a) Falha na cimentação; b) Compressão de cimento para correção da falha.

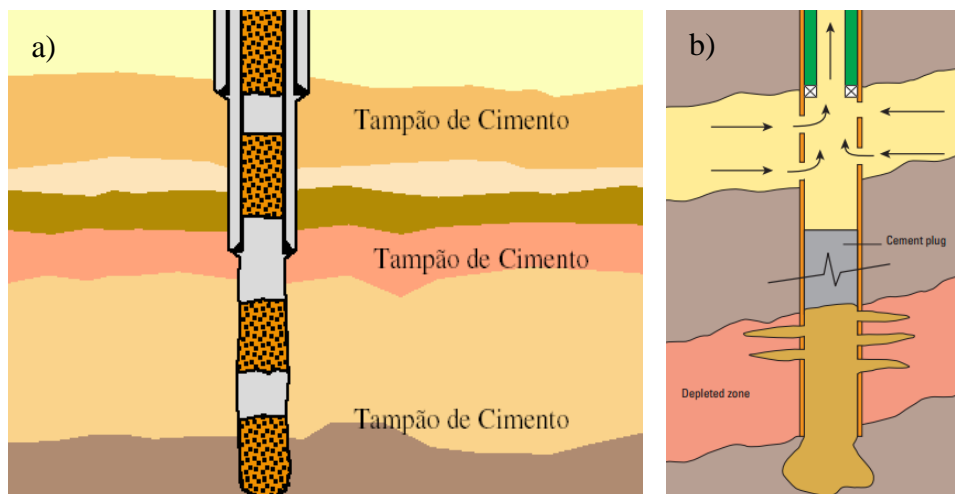


Fonte: Freitas (2008, p. 23)

2.3.2.3 Tampões de cimento

Os tampões de cimento consistem no bombeamento de determinado volume de pasta para o poço, visando tamponar um trecho deste, sendo utilizado para o abandono definitivo ou temporário do poço ou para isolamento de zonas inferiores, como mostra a Figura 2.5. Durante a perfuração, os tampões de cimento também são eventualmente utilizados para combater perdas de circulação ou para servir de base para desvio do poço, entre outros (FINK, 2003; THOMAS, 2004).

Figura 2.5 – a) Tampões de abandono; b) Tampão de cimento para isolamento de zonas inferiores.



Fonte: (a) Freitas (2008, p. 23 apud COSTA, 2004); Nelson & Guillot (2006, p.512)

2.4 ADITIVOS PARA CIMENTAÇÃO DE POÇOS PETROLÍFEROS

Para atender as exigências da operação de cimentação, as pastas de cimento devem ser projetadas para atender as necessidades específicas de cada poço, tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido. No estado fresco, as pastas de cimento devem apresentar densidade e propriedades reológicas que atendam aos requisitos estabelecidos pelas normas API. Além disso, as pastas devem ser resistentes à migração de fluidos, apresentar perda de fluido controlada e tempo de espessamento (consistometria) longo o suficiente para completar a operação de bombeio da pasta até a posição desejada no poço com desenvolvimento do ganho de resistência dentro do tempo necessário para a continuação da operação. No estado endurecido, as pastas de cimento devem ser resistentes à migração de fluidos, tais como água e gás, ter uma baixa permeabilidade e alta resistência nas condições de pressão e temperatura de fundo poço (NELSON & GUILLOT, 2006).

Para uma melhor qualidade da pasta de cimentação, a indústria do petróleo costuma utilizar vários tipos de aditivos, tais como, estendedores, antiespumantes, aceleradores ou retardadores de pega, dispersantes e controladores de filtrado. Estes aditivos adéquam a pasta às necessidades específicas de cada poço, que podem variar desde grandes profundidades, com elevada temperatura e elevada pressão, até formações salinas, que requerem um maior cuidado na elaboração dos aditivos.

Os aditivos modificam o comportamento do sistema do cimento, permitindo idealmente a colocação bem sucedida da pasta entre o revestimento e a formação, o desenvolvimento rápido da força compressiva, e a vedação adequada durante a vida do poço. Logo abaixo, são apresentados os grupos de aditivos químicos mais utilizados pela indústria do petróleo na formulação de pastas para cimentação de poço segundo Thomas (2004):

- ✓ Aceleradores de pega – visam diminuir o tempo de espessamento e aumentar a taxa de desenvolvimento de resistência à compressão inicial da pasta. O acelerador mais comum na indústria do petróleo é o cloreto de cálcio (CaCl_2), em proporção de 0,5% a 2%, mas outros sais de cloreto também agem como acelerador de pastas de cimento Portland, assim como carbonatos, silicatos e aluminatos. O sal comum (NaCl) também é acelerador a baixas concentrações (até 6%);
- ✓ Retardadores de pega – servem para retardar o início da pega da pasta, mantendo sua fluidez quando a temperatura e a pressão são muito altas para o uso do cimento sem

aditivos. São fabricados à base de lignossulfonatos e seus derivados, ácidos orgânicos, derivados de celulose e derivados de glicose;

- ✓ Estendedores – utilizados para aumentar o rendimento da pasta ou reduzir a sua densidade. A adição de argilas (bentonita, atapulgita, etc.) faz aumentar o rendimento pela absorção de água, mantendo a pasta mais homogênea e diminuindo a separação da água. O silicato de sódio também reduz a separação da água, sendo mais utilizado do que as argilas, normalmente pré-misturado ao cimento. A adição de agregados de baixa densidade (pozolana, perlita, gilsonita) reduz a densidade da pasta. Em casos especiais pode-se usar nitrogênio ou microesferas cerâmicas para criar pastas excepcionalmente leves;
- ✓ Redutores de fricção (ou dispersantes) – atuam nas cargas elétricas superficiais das partículas da pasta de cimento, alterando suas propriedades reológicas. Por reduzirem a viscosidade aparente das pastas, possibilitam o bombeio com maior vazão e menor perda de carga. Os redutores de fricção funcionam como os superplastificantes para os concretos, ou seja, aumentam a bombeabilidade dos concretos, no caso específico das pastas;
- ✓ Controladores de filtrado – atuam reduzindo a permeabilidade do reboco de cimento, formado em frente às zonas permeáveis, e/ou aumentando a viscosidade do filtrado. As pastas de cimento devem apresentar baixa perda de filtrado, de modo a evitar a perda de água da pasta para a formação.
- ✓ Antiespumantes – são aditivos que evitam a formação de espuma durante a mistura da pasta. Há duas classes de antiespumantes: éteres poliglicólicos e silicones.

Thomas (2004) ressalta a importância das pastas de cimento para uso em poços de petróleo devam ser previamente testadas conforme procedimentos padronizados pela indústria de petróleo. Tais testes simulam o comportamento da pasta em função das condições previstas para a sua utilização, tais como a temperatura, pressão, o tempo previsto de operação e o regime de fluxo durante o deslocamento. Entre os principais testes realizados, destacam-se os testes de finura, água livre, resistência à compressão, perda de filtrado, peso específico e consistometria.

2.5 MATERIAIS POZOLÂNICOS

Os materiais pozolânicos são definidos como substâncias naturais ou produtos artificiais, silicosos ou sílico-aluminosos que, por si só, possuem pouca ou nenhuma propriedade aglomerante, mas quando são finamente divididos e em presença de água são capazes de se combinar à temperatura ambiente com o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ para formar compostos semelhantes aos originados na hidratação dos constituintes do clínquer de cimento Portland (NELSON & GUILLOT, 2006).

De acordo com Metha & Monteiro (2001), as pozolanas são essencialmente constituídas de fases ativas de SiO_2 e Al_2O_3 , contendo também Fe_2O_3 , uma proporção reativa de CaO desprezível e outros óxidos. Porém, o conteúdo das fases ativas de SiO_2 não deve ser inferior a 25% em massa.

O hidróxido de cálcio liberado na hidratação dos silicatos de cálcio do cimento Portland, reage com a pozolana, presente em grande quantidade no cimento Portland pozolânico, dando origem a compostos hidratados estáveis (C-S-H – silicatos de cálcio hidratados) semelhantes aos formados na hidratação dos silicatos do clínquer. Porém, estes compostos hidratados têm menor relação CaO/SiO_2 , portanto, menos básicos e por esta razão quimicamente mais estáveis aos meios agressivos (MASSAZZA, 2004).

De forma geral, a produção de materiais cimentícios formulados com aditivos minerais provoca alterações nas propriedades físicas e químicas em comparação com o cimento de referência (sem adição mineral). Dentre os principais efeitos físicos, destacam-se: o efeito de diluição do cimento, o efeito *filler* e a nucleação heterogênea.

A diluição do cimento é um efeito adverso proporcionado pela adição de uma parte do cimento pelo aditivo mineral. O aumento na quantidade de aditivo envolve uma diminuição na quantidade de cimento e, conseqüentemente, um aumento na proporção de água/cimento na mistura. Por sua vez, isto implica menos produtos formados pelas reações de hidratação ocasionando uma queda na força compressiva em comparação com o cimento de referência sem adição mineral (LAWRENCE et al, 2003).

O efeito *filler* é consequência da incorporação de aditivos minerais que proporcionam o refinamento da estrutura de poros e dos produtos de hidratação do cimento, causados pelas pequenas partículas do aditivo em comparação com o cimento Portland. Isto confere uma maior compacidade a mistura, produzindo um arranjo mais eficiente na interface agregado-pasta de cimento, reduzindo a segregação e aumentando a densidade e homogeneidade dessa zona de transição (MASSAZZA, 2004). Portanto, a incorporação de aditivos minerais na

composição de materiais cimentícios, leva a uma redução significativa na porosidade da matriz de cimento e, como consequência, uma diminuição da permeabilidade e uma melhoria considerável na resistência mecânica.

O efeito de nucleação heterogênea promovido pelos aditivos minerais conduz um aumento na velocidade de hidratação das partículas de cimento Portland, uma vez que as partículas finamente divididas adicionadas são facilmente acomodadas nos interstícios dos cristais de clínquer, promovendo aumento da superfície efetiva de contato e, conseqüentemente, aceleração das reações de hidratação dos compostos (CORDEIRO, 2006). Este comportamento origina uma maior quantidade de hidratos (C-S-H), resultantes da reação entre a cal livre e os componentes ativos do aditivo mineral, e proporciona um incremento da resistência mecânica.

Silveira (1996 apud SANTOS, 2006), afirma que as pozolanas são normalmente utilizadas de duas formas: como substituição parcial do cimento ou como adição em teores variáveis em relação a massa ou volume do cimento. Porém, independentemente de como a pozolana é utilizada, a reação pozolânica e os benefícios associados são os mesmos. Entretanto, deve-se considerar que cada material possui suas características próprias, o que proporciona resultados diferentes.

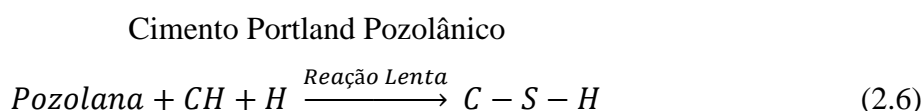
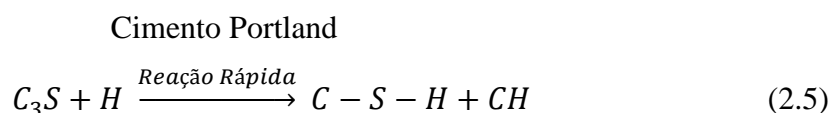
2.5.1 Reações pozolânicas

Para Massazza (1993), o termo "atividade pozolânica" abrange todas as reações que ocorrem entre os componentes ativos de pozolanas, hidróxido de cálcio e água. Esta definição, apesar de aproximada, é, contudo, aceitável do ponto de vista teórico e prático. Apesar das dificuldades em seguir a evolução de fases ativas da pozolana ao longo de todo o processo de hidratação, o progresso da reação pozolânica é comumente avaliado em termos de diminuição de hidróxido de cálcio livre no sistema. A atividade pozolânica abrange parâmetros importantes que se resumem à quantidade máxima de hidróxido de cálcio que pode se combinar com a pozolana e a taxa com que tal combinação se processa. Ambos os fatores dependem da natureza e, mais precisamente, da qualidade e quantidade das fases ativas presentes nas pozolanas.

De forma geral, a eficiência da atividade pozolânica, ou seja, a combinação $[Ca(OH)_2]$ /pozolana depende, essencialmente, dos seguintes fatores: a natureza das fases ativas da pozolana; o conteúdo da pozolana na mistura; o teor de SiO_2 das fases ativas e; a

relação de $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ /pozolana na mistura. Enquanto que a taxa de combinação depende: da superfície específica (BET) da pozolana; da razão água/sólido e; da temperatura do sistema.

Segundo Metha & Monteriro (2001), a reação entre a pozolana e o hidróxido de cálcio produz basicamente os mesmos compostos que são formados na hidratação dos constituintes de clínquer de cimento Portland. As diferenças são pequenas e, em geral, afetam a quantidade e não a natureza das fases hidratadas. No que diz respeito à reação de formação de C-S-H principal, Metha & Monteriro (2001) realizaram um estudo com a finalidade de compreender as razões para as diferenças no comportamento entre as reações do cimento Portland e o cimento Portland pozolânico, resumidamente apresentados nas Equações 2.5 e 2.6.



Em comparação com a reação do cimento Portland, a reação pozolânica é lenta e, como consequência, tem as taxas de liberação de calor e de desenvolvimento de resistência mecânica adequadamente lentos. Em segundo lugar, a reação se desenvolve com o consumo de hidróxido de cálcio em vez de produzi-lo, o que tem uma influência positiva sobre a durabilidade das pastas hidratadas em ambientes ácidos. Em terceiro lugar, os estudos de distribuição de tamanho de poros do cimento Portland pozolânico hidratado mostram que os produtos da reação são muito eficientes no preenchimento dos espaços e na obstrução dos grandes poros capilares, proporcionando um refinamento do diâmetro dos poros, melhorando assim a resistência mecânica e diminuindo a permeabilidade do sistema.

De forma geral, as propriedades físicas e químicas do cimento pozolânico eventualmente afetam na engenharia do cimento Portland de referência. A resistência inicial de pastas e concretos diminui enquanto a resistência final é frequentemente encontrada para ultrapassar a do cimento Portland. Porém, se o cimento contiver uma pequena quantidade de pozolana muito ativa (sílica ativa, por exemplo), as resistências inicial e final podem ser superiores aos do cimento Portland de referência.

De acordo com os estudos realizados por Massazza (1993), as variações mais marcantes induzidas no comportamento do cimento Portland contendo pozolanas podem ser resumidas como segue:

- ✓ A reação pozolânica não altera na hidratação do clínquer de cimento Portland; ela complementa e integra o processo de hidratação, porque isto resulta em um menor conteúdo de portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e um aumento na produção dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H).
- ✓ O calor de hidratação diminui enquanto que a taxa de hidratação do hidróxido de cálcio aumenta, a porosidade e a permeabilidade da pasta diminuem, o conteúdo de portlandita e a razão Ca/Si diminuem, o que resulta em uma maior formação de portlandita.

Guedert (1989, apud SANTOS, 2006), destaca ainda, outras vantagens da utilização de pozolanas em matérias cimentantes, como:

- ✓ Melhor resistência ao ataque ácido em função da estabilização do hidróxido de cálcio oriundo da hidratação do clínquer Portland e à formação de um C-S-H com menor relação CaO/SiO_2 de menor basicidade;
- ✓ Maior durabilidade, contribuindo para a inibição da reação álcali-agregado e diminuição do diâmetro dos poros da pasta hidratada, reduzindo o ataque do material por substâncias externas como cloretos e sulfatos.

Além das vantagens físicas e químicas atribuídas a utilização de materiais pozolânicos na composição de pastas cimentícias, a adição de tal material integrado ao processo produtivo do cimento diminui consideravelmente a extração de matérias-primas e, com isso, a queima de materiais em fornos de altas temperaturas, reduzindo, dessa forma, a emissão de gases causadores do efeito estufa.

2.5.2 Classificação das pozolanas

De acordo com Massazza (1993), originalmente o termo "pozolana" se refere a um grupo de rochas piroclásticas, essencialmente vítreas e, por vezes zeolíticas, que ocorrem tanto na região de Pozzuoli ou em torno de Roma, na Itália. O segundo significado inclui todos aqueles materiais inorgânicos, seja ele natural ou artificial, que adquire propriedades cimentícias em água, quando misturado com hidróxido de cálcio ou com materiais que liberaram hidróxido de cálcio (clínquer de cimento Portland, por exemplo).

A NBR 12653 (ABNT, 1992) define as pozolanas naturais como substâncias de origem vulcânica, geralmente de caráter petrográfico ácido (65% de SiO_2) ou de origem sedimentar com atividade pozolânica. Já as pozolanas artificiais são definidas como materiais provenientes de tratamento térmico ou subprodutos industriais com atividade pozolânica, tais como, argilas calcinadas, cinzas volantes e outros materiais "não-tradicionais", como escórias siderúrgicas ácidas, cinzas de resíduos vegetais, rejeito de carvão mineral, entre outros.

Ainda segundo a NBR 12653 (ABNT, 1992), os materiais pozolânicos são classificados em três classes, Classe N, Classe C e Classe E, conforme apresenta a Tabela 2.2. Essa classificação é em função da sua origem, requisitos químicos e físicos estabelecidos nesta mesma norma, apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.2 – Classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (ABNT, 1992).

Classes	Materiais que atendem os requisitos
N	Pozolanas naturais e artificiais como certos materiais vulcânicos de caráter petrográfico ácido, "cherts" silicosos, terras diatomáceas e argilas calcinadas
C	Cinzas volantes provenientes da queima de carvão mineral
E	Qualquer pozolana cujos requisitos diferem das classes anteriores

Tabela 2.3 – Exigências químicas e físicas para classificação dos materiais pozolânicos conforme a NBR 12653 (ABNT, 1992).

Exigências Químicas	Classes de Material Pozolânico		
	N	C	E
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ , % mín.	70	70	50
SO ₃ , % máx.	4,0	4,0	5,0
Teor de umidade, % máx.	3,0	3,0	3,0
Perda ao fogo, % máx.	10,0	6,0	6,0
Álcalis disponíveis em Na ₂ O, % máx.	1,5	1,5	1,5
Exigências Físicas	Classes de Material Pozolânico		
	N	C	E
Material retido na peneira de 45 µm, % máx.	34	34	34
Índice de atividade pozolânica:			
• com cimento aos 28 dias, em relação ao controle, % mín.	75	75	75
• com o cal aos 7 dias, em MPa	6,0	6,0	6,0
• água requerida, % máx.	115	110	110

2.6 CINZA DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

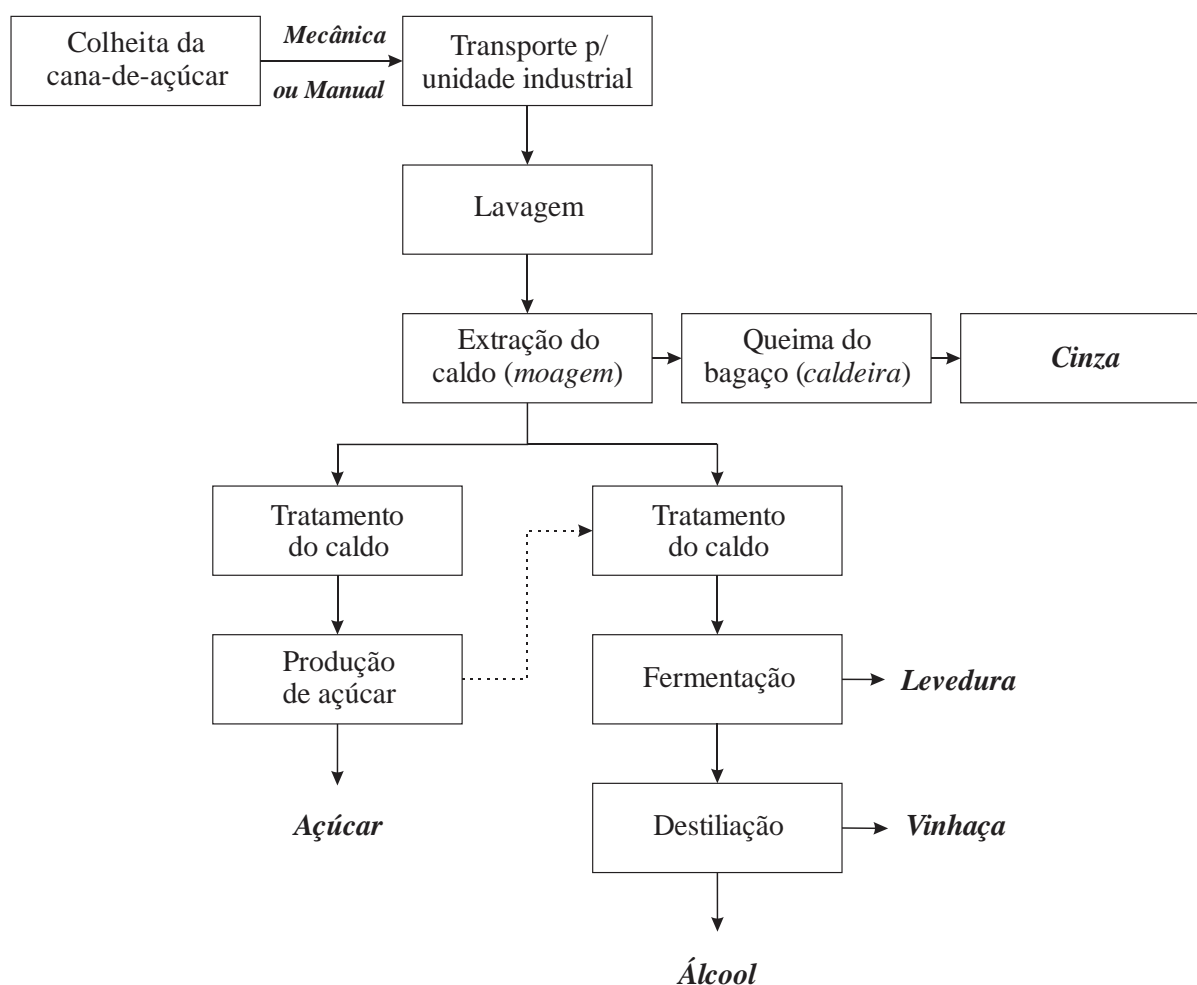
A cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas do Brasil, sendo uma das primeiras culturas introduzidas no país. É cultivada há quatro séculos no litoral do Nordeste e, mais recentemente, através do álcool etílico, vem se disseminando por quase todos os estados brasileiros, estabelecendo-se nos mais diferentes tipos de solos. Além de matéria-prima para a produção de açúcar e álcool, seus subprodutos e resíduos são utilizados para cogeração de energia elétrica, fabricação de ração animal e fertilizante para as lavouras (EMBRAPA, 2013).

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com mais de 8 milhões de hectares plantados, produzindo atualmente mais de 500 milhões de toneladas por ano. O Brasil é também o maior produtor mundial de açúcar, responsável respectivamente, por 25% e 50% da produção e das exportações mundiais, e o segundo maior produtor de etanol, sendo responsável por 20% da produção e das exportações mundiais (UNICA, 2013). Segundo o

relatório anual da Companhia Nacional de Abastecimento – CONAB, na safra de 2012/2013 foram produzidos, aproximadamente, 589 milhões de toneladas de cana-de-açúcar, resultando em 38,34 milhões de toneladas de açúcar e 23,64 bilhões de litros de etanol, sendo responsável por 2% do produto interno bruto (PIB) nacional e por 31% do PIB da agricultura no Brasil em 2012 (PROCANA BRASIL, 2013).

Durante a moagem da cana-de-açúcar para a extração do caldo, é gerada uma grande quantidade de bagaço que é queimada e reaproveitada como combustível para geração do vapor d'água, utilizado na produção de açúcar e álcool (Figura 2.6), e em processos de cogeração de energia elétrica. Entretanto, o que sobra da queima é um material residual (CBC), geralmente lançado ao meio ambiente de forma inadequada, mas que pode ser reaproveitado, se receber os devidos tratamentos, como aditivo ou substituinte parcial do cimento Portland na produção de materiais cimentícios (ANJOS, 2009; CORDEIRO et al, 2009).

Figura 2.6 – Esquema do processo de produção do açúcar, álcool e cinza residual da cana-de-açúcar.



Fonte: Moreira & Goldemberg (1999, p. 230, adaptado pelo autor)

Segundo dados do relatório da UNICA (2013), para cada tonelada de cana-de-açúcar moída são produzidos, aproximadamente, 260 Kg de bagaço, resultando em 6,2 Kg de cinza residual, o que totaliza 3,65 milhões de toneladas de cinzas geradas na safra de 2012/2013. O resíduo de biomassa gerado nas usinas não tem tanta utilidade para indústria sucroalcooleira, ainda que seja utilizado como fertilizante da própria lavoura. No entanto, por ser constituída basicamente de sílica (SiO_2), a cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBC) tem potencial para ser utilizada como adição mineral, substituindo parte do cimento Portland na produção de materiais cimentícios (ANJOS, 2009).

Estudos realizados por diversos pesquisadores (HERNÁNDEZ et al, 1998; SINGH et al, 2000; CORDEIRO, 2006; ANJOS, 2009) comprovam a ação da CBC como um material com propriedades pozolânicas pelo fato de possuir um alto teor de sílica em sua composição (entre 60 e 80%) que, de acordo com as condições de queima adotadas, é possível manter a sílica contida no bagaço em estado amorfo e, em presença de água, reagir com o hidróxido de cálcio [Ca(OH)_2], resultante da hidratação do cimento, e dessa forma, adquirir propriedades cimentícias. Além do efeito químico de reagir com o CH excedente da hidratação do cimento produzindo o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), responsável pela resistência mecânica do cimento, a incorporação da CBC provoca o efeito *filler*, ocasionado pelos grãos finos da cinza que possuem diâmetro inferior ao do cimento Portland. Estes acabam preenchendo os vazios formados entre as partículas maiores e, como consequência, proporcionam um refinamento do diâmetro dos poros, melhorando assim a resistência mecânica e a durabilidade do material.

Cordeiro (2006) afirma que a composição química do bagaço varia conforme a espécie de cana-de-açúcar cultivada e dos tipos de fertilizantes e herbicidas utilizados, além dos fatores naturais como clima, solo e água. A areia (quartzo), oriunda da lavoura, pode contribuir com o teor de sílica na composição da cinza quando não é removida totalmente através do processo de lavagem da cana-de-açúcar.

A Tabela 2.4 compara os teores de SiO_2 da cinza do bagaço de cana-de-açúcar encontrados na bibliografia pesquisada. Analisando as composições químicas das cinzas, observa-se que há certa homogeneidade com relação aos teores de SiO_2 (entre 60 e 80%). Entretanto, as diferenças entre as cinzas ocorrem nas características mineralógicas, ou seja, na forma com que a sílica se encontra, no estado amorfo e/ou cristalino.

Tabela 2.4 – Teor de sílica na CBC, segundo diversos autores.

% de SiO₂	Local de coleta	Autor
72,74	Villa Clara/Cuba	HERNÁNDEZ et al (1998)
63,16	Kusinagara/Índia	SINGH et al (2000)
60,96	Rio de Janeiro/Brasil	CORDEIRO et al (2009)
67,10	Suphan Buri/Tailândia	
76,80	Nakhon Sawan/Tailândia	CHUSILP et al (2009)
70,18	Lopburi/Tailândia	
70,02	Rio Grande do Norte/Brasil	ANJOS et al (2011)

CAPÍTULO 3
Estado da Arte

3 ESTADO DA ARTE

Atualmente há uma grande necessidade de se otimizar o consumo dos recursos naturais, pois o volume de resíduos industriais e a intensificação da emissão dos gases causadores do efeito estufa vêm se tornando uma ameaça ao equilíbrio ambiental. A indústria cimenteira é uma grande fonte poluidora e, por sua vez, geradora de questões socioambientais. Seus impactos no meio ambiente vão desde a contaminação do ar, na britagem da pedra calcária, até o ensacamento do produto final. Porém, os resultados de uma série de estudos confirmam que os cimentos contendo materiais pozolânicos podem produzir concretos com alta resistência à compressão e uma grande resistência ao ataque de agentes agressivos. Além dos benefícios tecnológicos e econômicos, a utilização de materiais pozolânicos integrados ao processo produtivo do cimento Portland, diminui consideravelmente a extração de matéria-prima e, com isso, a queima de materiais em fornos de altas temperaturas, reduzindo, dessa forma, a emissão de CO₂ e outros gases intensificadores do efeito estufa (CO, CH₄, NO_x, NO₂ e SO₂), gerados durante a fabricação do cimento Portland (METHA & MONTEIRO, 2001).

O emprego de pozolanas como material cimentício é muito antigo e, durante muito tempo, o seu uso foi quase sempre restrito a Grécia e, principalmente, a Itália, onde consideráveis reservas de pozolanas naturais são encontradas. Apesar do uso milenar de argamassas a partir da mistura de cal, pozolana e água, a experiência do emprego de cimento pozolânico na construção civil, só aconteceu há 100 anos atrás. Em outros países, o interesse nestes materiais é de data relativamente recente e surgiu a partir da necessidade de reutilização de alguns materiais residuais, como por exemplo, cinzas volantes e sílica ativa (MASSAZZA, 2004).

Diversos estudos (HERNÁNDEZ et al, 1998; SINGH et al, 2000; PAYÁ et al, 2002; CORDEIRO et al, 2009; ANJOS et al, 2011) comprovam que cinzas de biomassa, em particular, as geradas pela indústria sucroalcooleira apresentam atividade pozolânica devido ao alto teor de sílica em sua composição e, dessa forma, podem substituir o cimento em diversas aplicações.

Os estudos realizados por Hernández et al (1998) mostraram que diferentes resíduos da indústria sucroalcooleira, principalmente, as cinzas do bagaço e da palha da cana-de-açúcar são susceptíveis de ser pozolânicos. As análises das reações da mistura da pozolana (30%) com a cal hidratada (70%) através das técnicas de difração de raios X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura indicaram consumo de Ca(OH)₂ no tempo e presença de

silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como principal produto formado nas reações pozolânicas. No entanto, os autores ressaltaram que a reatividade da cinza foi afetada devido a presença de sílica com alto grau de cristalinidade e a presença de impurezas, tais como o elevado teor de carbono e material não queimado provenientes da combustão incompleta nas caldeiras.

Os resultados obtidos nos estudos realizados por Singh et al (2000) indicam que a cinza do bagaço da cana-de-açúcar atua como um material pozolânico, e na sua presença, o calor de hidratação é menor quando comparada com a pasta de referência (100% de cimento Portland). A presença de 10% de cinza foi capaz de elevar os valores de resistência à compressão em todas as idades de hidratação (1, 3, 7, 15 e 28 dias) em comparação com as resistências alcançadas pela pasta de referência. Os autores verificaram, também, que a degradação química do molde de cimento com adição de cinza, causada pela presença de ácido sulfúrico (H_2SO_4), é menor quando comparada com o concreto de referência.

A atividade pozolânica da cinza do bagaço da cana foi estudada por Payá et al (2002) através do monitoramento, por termogravimetria, da fixação do hidróxido de cálcio nas pastas com 30% de cinza (razão 3:7) na mistura com o hidróxido de cálcio ou com o cimento Portland comum. Os resultados mostraram que a cinza analisada apresentou elevada atividade pozolânica tanto com cimento Portland quanto com a cal e, apesar do alto teor de carbono (superior a 15%) e do elevado grau de cristalinidade na sua estrutura, a adição da cinza na composição de pastas cimentícias pode proporcionar um aumento na resistência.

Cordeiro et al (2009) analisaram as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar produzidas em condições de queima controlada e submetidas a um extenso programa de moagem. Com base nos resultados obtidos, os autores concluíram que a cinza do bagaço da cana-de-açúcar se apresenta como matéria-prima com potencial para a produção de pozolana, especificamente, a cinza produzida com queima controlada a 600 °C em forno resistivo e cominuída em moinho planetário. Segundo os autores, a elevada atividade pozolânica da cinza do bagaço pode ser atribuída à presença de sílica amorfa, ao reduzido tamanho de partículas, à elevada superfície específica e à reduzida perda ao fogo.

O efeito da adição de cinza do bagaço da cana-de-açúcar em pastas de cimento destinadas à cimentação de poços submetidos a altas temperatura e pressão foi verificada por Anjos et al (2011). Misturas com teores de substituição de 10%, 20%, 30%, 40% e 59% (*by weight of cement* – BWOC) foram formuladas, além da pasta de referência, composta exclusivamente por cimento Portland como material cimentício, e da pasta contendo 40% de sílica *flour*. A análise da resistência à compressão das pastas submetidas a elevados ciclos de temperatura mostra que as pastas contendo 40% de resíduos de cana-de-açúcar apresentam

uma menor perda de resistência em comparação a resistência das pastas com 40% de sílica *flour*. Desta forma, segundo os autores, a cinza demonstra um elevado potencial como material substituinte da sílica *flour* na cimentação de poços submetidos a altas temperaturas.

CAPÍTULO 4

Materiais e Métodos

4 MATERIAIS E MÉTODOS

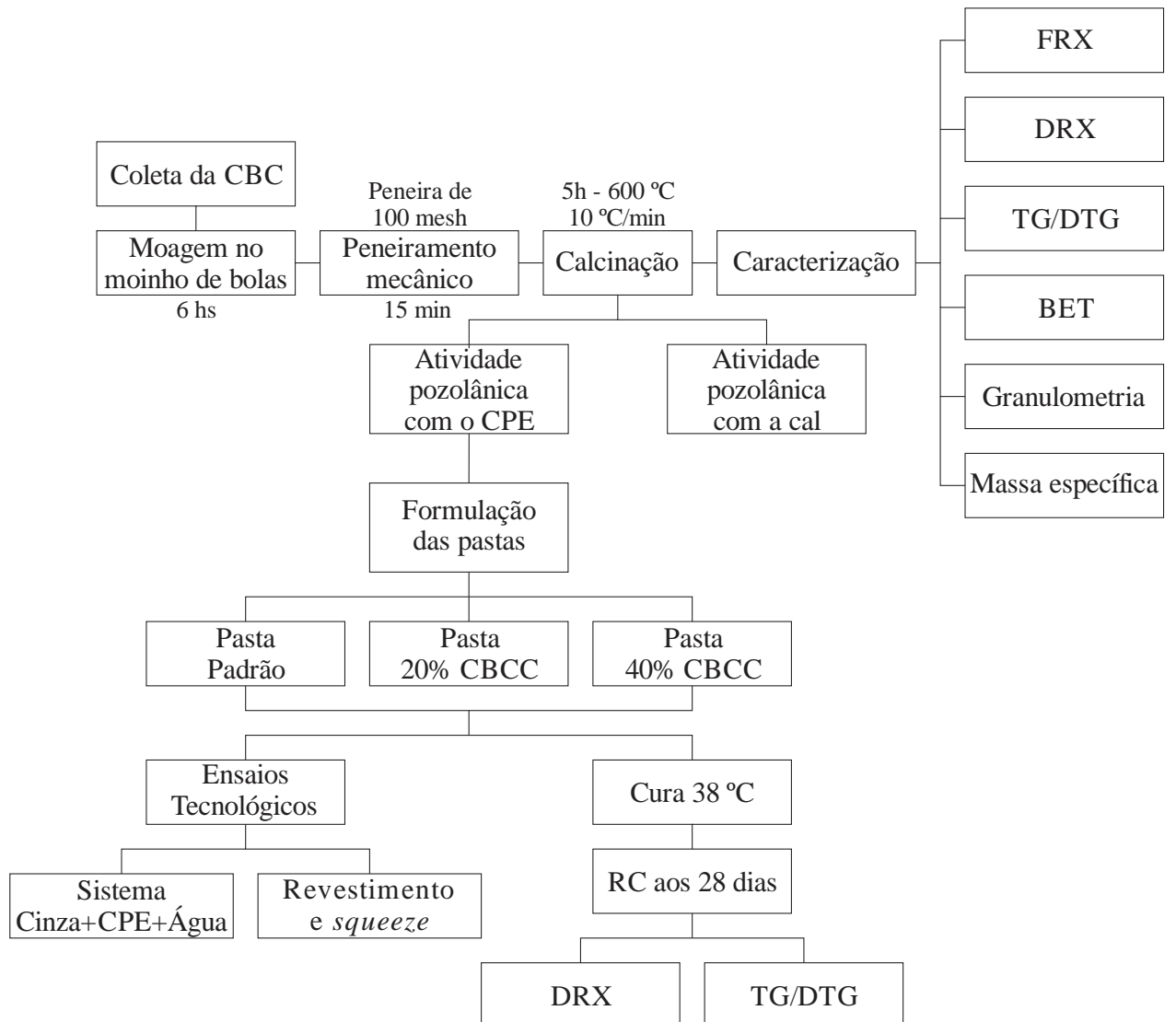
O planejamento e desenvolvimento do trabalho foi realizado de forma a potencializar o uso da cinza de biomassa da cana-de-açúcar (CBCC) como material pozolânico, avaliar os mecanismos de atuação desta nas propriedades de pastas cimentícias e aplicar este material em sistemas de pastas destinadas à cimentação de poços petrolíferos, tanto para as operações de cimentação primária (revestimento) quanto para as operações de compressão de cimento (*squeeze*). Os ensaios tecnológicos foram realizados simulando uma profundidade vertical de 800 metros com base no gradiente geotérmico de 1,70 °F/100 pés, o que corresponde a uma temperatura de circulação de fundo de poço (BHCT) de 95 °F (35 °C) e uma temperatura de circulação para compressão de cimento (BHSqT) de 106 °F (41 °C).

Neste trabalho foram caracterizadas as cinzas de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar produzidas pela Usina Estivas, localizada no estado do Rio Grande do Norte. Com elas foram produzidas pastas cimentícias partindo dos percentuais trabalhados por Anjos (2009), que foram de 10%, 20%, 30% e 40% de cinza. Em função dos melhores resultados por ele obtidos, optou-se por produzir pastas com adição da cinza em percentuais de 20% e 40% em relação a massa de cimento e, em simultâneo, produziu-se uma pasta padrão sem adição de cinza (0% de cinza) que serviu de parâmetro para comparação com as outras misturas aglomerantes.

A metodologia empregada neste trabalho foi dividida em quatro etapas. A primeira etapa foi composta pela coleta, processos de beneficiamento e caracterização da cinza. A segunda etapa tratou da avaliação da cinza de biomassa como material pozolânico através dos ensaios de determinação da atividade pozolânica. A terceira etapa consistiu em avaliar a influência da cinza no comportamento das pastas cimentícias sem a utilização de quaisquer aditivos químicos específicos para adequação das condições de poço. A quarta e última etapa tratou da aplicação da cinza em sistemas de pastas destinadas às operações de revestimento e compressão de cimento (*squeeze*).

A Figura 4.1 mostra o fluxograma esquemático das etapas realizadas para o desenvolvimento do programa experimental.

Figura 4.1 – Fluxograma do programa experimental.



4.1 MATERIAIS

4.1.1 Cimento Portland classe especial (CPE)

O cimento empregado na formulação das pastas cimentícias foi o cimento Portland Classe Especial (CPE) fornecido pela CIMESA – Cimento Sergipe S.A., localizada no município de Laranjeiras em Sergipe. Este cimento Portland Especial é um cimento Classe A que corresponde ao cimento Portland Comum (CP I) modificado industrialmente para atender as propriedades exigidas para cimentação de poços de petróleo.

Todo o cimento empregado neste trabalho foi proveniente de um único lote de produção e suas principais características estão descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Principais características do cimento Portland classe especial.

Características físicas	
Massa específica (g/cm ³)	3,20
Superfície específica (m ² /Kg)	1.720
Diâmetro médio dos grãos (µm)	26,96

4.1.2 Cinza do bagaço da cana-de-açúcar (CBC)

A cinza de biomassa da cana-de-açúcar (CBC) foi proveniente do processo de produção de vapor associado a sistemas de cogeração de energia elétrica da Usina Estivas, localizada no município de Arês no Rio Grande do Norte. A cinza foi obtida na forma residual, sem controle rigoroso de temperatura de queima, e coletada de forma aleatória no pátio de descarga de limpeza dos fornos. Após a coleta de cerca de 50 Kg de cinza residual, todo o material foi seco em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ e, em seguida, passou por um processo de moagem a seco por diferentes tempos de moagem em um moinho de bolas rotativo do Laboratório de Cerâmicas da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Após a moagem, todo o resíduo foi peneirado em abertura de 0,15 mm (100 mesh) e o material passante foi calcinado a uma temperatura de 600°C para ser utilizado como material pozolânico. Suas principais características estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Principais características da CBC após calcinação.

Características físicas	
Massa específica (g/cm ³)	2,83
Superfície específica (m ² /Kg)	1.843
Diâmetro médio dos grãos (µm)	10,42

4.1.3 Água potável

A água utilizada na formulação das pastas de cimento foi proveniente do sistema de redes de abastecimento da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

4.1.4 Aditivo antiespumante

Na formulação das pastas aditivadas, foi utilizado uma emulsão de silicone – Antifoam, fornecido pela Viapol, um aditivo antiespumante empregado para evitar a formação de bolhas e minimizar os erros na execução dos ensaios tecnológicos. Suas principais características estão descritas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Características do aditivo antiespumante.

Propriedades	Aditivo antiespumante
Base química	Silanol
Densidade (g/cm ³)	0,98
Aspecto	Líquido

4.1.5 Aditivo plastificante (dispersante)

Na formulação das pastas aditivadas, foi utilizado um dispersante hiperplastificante a base de policarboxilato – Glenium 51, fornecido pela Basf. O aditivo dispersante foi utilizado para reduzir as propriedades reológicas das pastas e, conseqüentemente, melhorar seus regimes de fluxo. Suas principais características estão descritas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Características do aditivo dispersante.

Propriedades	Aditivo Dispersante
Base química	Policarboxilato
Densidade (g/cm ³)	1,10
Aspecto	Líquido

4.1.6 Aditivo controlador de filtrado

Na formulação das pastas aditivadas, foi utilizado um polímero derivado da celulose – RX, fornecido pela Petro Well, um aditivo controlador de filtrado utilizado para controlar a perda de água das pastas de cimento para a formação rochosa. Suas principais características estão descritas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Características do aditivo controlador de filtrado.

Propriedades	Aditivo Controlador de Filtrado
Base química	Polímeros derivados da celulose
Densidade (g/cm ³)	0,60
Aspecto	Sólido (pó)

4.1.7 Cal

A cal hidratada foi empregada na formulação das pastas destinadas à determinação dos valores de índice de atividade pozolânica da cinza de biomassa com a cal.

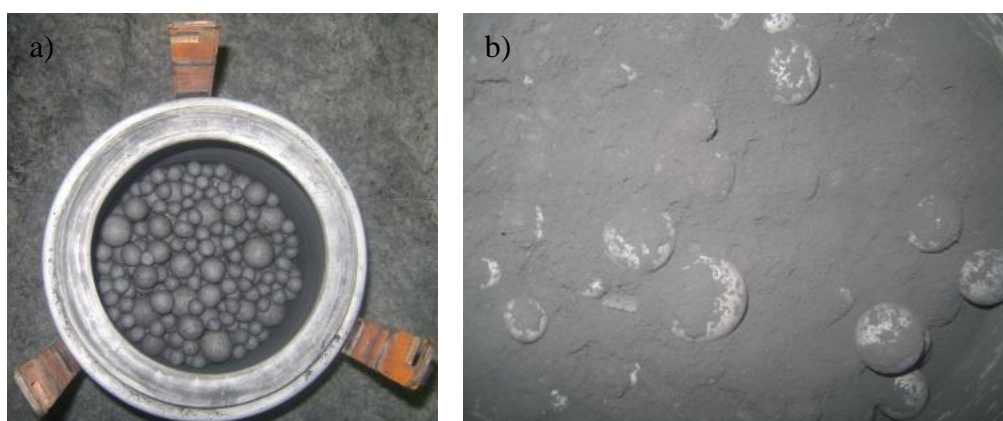
4.2 MÉTODOS DE BENEFICIAMENTO DA CBC

Antes de iniciar o desenvolvimento dos experimentos, foram realizados alguns métodos de beneficiamento da cinza de biomassa com objetivo de aumentar a sua reatividade e potencializar o seu uso na composição das pastas de cimento. O beneficiamento se deu por moagem e peneiramento e, para isso, optou-se pela moagem que obtivesse uma granulometria menor que a do cimento Portland. No entanto, devido à grande quantidade de matéria orgânica presente na cinza, foi necessário prosseguir com o seu beneficiamento através da calcinação.

4.2.1 Moagem em moinho de bolas rotativo

A moagem da cinza foi realizada em um moinho de bolas rotativo (Figura 4.2) do Laboratório de Materiais da UFRN, operando em circuito fechado e a seco, sobre roletes metálicos emborrachados, a uma rotação de 60 rpm e tempos de moagem de 4, 6 e 8 horas. Devido à alta umidade do material, necessitou-se que este fosse previamente seco em estufa a temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por, aproximadamente, 24 horas.

Figura 4.2 – a) Recipiente de porcelana com corpos moedores de alumina; b) Produto final da moagem.



O processo de moagem foi realizado em um recipiente cilíndrico de porcelana nas dimensões de 250 mm de diâmetro interno, 310 mm de altura e volume de 15 dm³. Para uma carga de 7 dm³, aproximadamente 0,5 Kg de cinza de biomassa, foram utilizados 5,2 Kg de corpos moedores de alumina em proporções diferenciadas e com diâmetros médios de 19 mm, 29 mm e 39 mm, conforme apresentado na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Perfil da carga do moinho de bolas.

Diâmetro médio das esferas (mm)	Massa (g)	Quantidade
19	8,0	260
29	40,0	38
39	106,0	15

4.2.2 Peneiramento mecânico

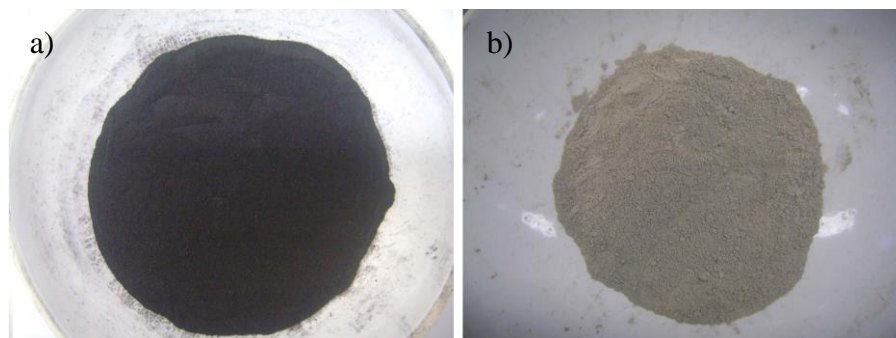
A separação granulométrica da CBC foi efetuada em um agitador de peneiras Produtest modelo T. Devido à alta umidade da cinza, o material foi previamente seco em estufa à temperatura de 105 ± 5 °C por 24 horas a fim de facilitar o processo de peneiramento. Em cada peneiramento, uma massa conhecida de cinza (300 g) foi submetida a agitação em uma peneira de 100 mesh (abertura de 0,15 mm) durante 15 minutos obtendo-se, aproximadamente, 98,82% de material passante.

4.2.3 Calcinação

A metodologia empregada no processo de calcinação fez uso das investigações baseadas nos estudos realizados por Freitas (2005), os quais indicaram que a queima em torno de 600°C com tempo de permanência de 5 horas seria a mais adequada para a obtenção de um maior grau de amorficidade e, conseqüentemente, reatividade da cinza.

A queima da cinza foi realizada em um forno tipo mufla, equipado com um controlador da Flyever Equipamentos modelo FE-50 RPN. Para a realização das queimas, uma massa conhecida de cinza (250 g), depositada e espalhada uniformemente em uma cápsula de evaporação, foi calcinada a uma temperatura de 600°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min e tempo de permanência de 5 horas. Após a queima, a CBCC (cinza de biomassa da cana-de-açúcar calcinada) foi resfriada naturalmente dentro do forno e o material resultante foi um resíduo de cor clara, como mostra a Figura 4.3 b.

Figura 4.3 – a) Aparência da cinza depois de moída por 6 horas. b) Aparência da cinza gerada após o processo de calcinação.



4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X

A análise semi-quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X foi empregada para a determinação da composição química dos materiais. A análise foi realizada no Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos – NUPPRAR/UFRN, em um equipamento da Shimadzu, modelo EDX-720, com tensões no tubo de 50 kV (Ti-U) e 15 kV (Na-Sc) e alvo de ródio (Rh).

4.3.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais e nos seus compostos finais. As análises foram realizadas no NUPPRAR/UFRN (Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-7000, com radiação monocromática de cobre ($\text{Cu}_{k\alpha}$) operando com tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. A faixa de varredura utilizada foi de 10° a 80° (2θ), utilizando velocidade de varredura de $4^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$.

A identificação das fases cristalinas de cada material foi obtida por comparação entre os picos gerados no difratograma com as cartas padrões do programa JCPDF (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) cadastradas no ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.3.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi utilizada para verificar a estabilidade térmica dos materiais e a fixação de alguns componentes através da diminuição da perda de massa nas misturas. As análises foram realizadas no NUPPRAR/UFRN utilizando um analisador termogravimétrico da TA Instruments modelo SDT Q600. As amostras foram submetidas a análise térmica na faixa de temperatura entre 20°C e 1000°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera inerte (N₂) com fluxo máximo de 100 ml/min. Em cada análise foram utilizados cadinhos de platina com, aproximadamente, 12 mg de amostra.

4.3.4 Determinação da área superficial específica BET

Os valores de área superficial específica do cimento e da cinza foram determinados através da técnica de adsorção de nitrogênio a temperatura de 77K empregando o método BET (Brunauer, Emmett e Teller). As análises foram realizadas no NUPPRAR/UFRN em equipamento QuantaChrome Instruments modelo Nova 2000. As amostras foram previamente secas em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ para eliminação da umidade.

4.3.5 Determinação da massa específica

Os valores de massa específica do cimento e da cinza de biomassa foram determinados através de um picnômetro a gás modelo AccuPyc 1340 da Micromeritics utilizando o hélio como gás de deslocamento. A fim de padronizar as medidas, todas as amostras foram previamente secas em estufa à temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$, por 24 horas.

4.3.6 Distribuição granulométrica

A determinação da distribuição granulométrica da cinza foi de grande importância no desenvolvimento deste trabalho, uma vez que, a análise das distribuições granulométricas da cinza em diferentes tempos de moagem, e a posterior comparação destas com a do cimento

Portland, permitiu a escolha de um tempo de moagem adequado, possibilitando, assim, a otimização do processo de moagem e a redução do dispêndio de energia.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Microestruturas da UFRN, em um granulômetro a laser CILAS, modelo 920, com granulometria variando de 0,03 μm até 400 μm , utilizando água como agente circulante sem a adição de nenhum tipo de dispersante.

4.4 ÍNDICE DE ATIVIDADE POZOLÂNICA

Existem diversos métodos capazes de determinar a atividade pozolânica de um material, tais métodos, baseiam-se na determinação da resistência à compressão de argamassas ou na evolução, com o tempo, do conteúdo de Ca(OH)_2 consumido pelo material pozolânico. Entretanto, para que se tenha uma análise precisa e criteriosa do índice de atividade pozolânica de um material, é recomendável a realização de investigações baseadas nos dois princípios (CORDEIRO, 2006). Avaliar a qualidade da pozolana baseando-se unicamente no consumo de portlandita, por exemplo, pode dar origem a conclusões equivocadas, uma vez que, a combinação química não necessariamente leva a uma forte coesão mecânica (MASSAZZA 1993).

A fim de avaliar a atividade pozolânica da CBCC em estudo, a metodologia empregada fez uso das investigações baseadas nos trabalhos realizados por Montanheiro et al (2003) e Payá et al (2003), que determinaram o Índice de Atividade Pozolânica com a Cal através das técnicas de difração de raios X e termogravimetria, respectivamente. Além destes procedimentos, também foi determinado o Índice de Atividade Pozolânica com o Cimento Portland através dos ensaios de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de cura, métodos que também foram utilizados por Anjos (2009).

4.4.1 Índice de atividade pozolânica com a cal

O índice de atividade pozolânica com a cal foi determinado através das análises de difração de raios X e termogravimetria resultante de uma mistura de cal, cinza e água, como sugerido por Anjos (2009), que fez uso de uma adaptação dos procedimentos realizados por Montanheiro et al (2003) e Payá et al (2003). A análise de DRX buscou verificar a formação de silicato de cálcio hidratado, enquanto que, a análise de termogravimetria verificou a

fixação de hidróxido de cálcio pela cinza de biomassa através da diminuição da perda de massa referente a desidratação deste, que ocorre entre 350°C e 500°C. Esta fixação é calculada pela Equação 4.1, sugerida por Payá et al (2003).

$$Fixação (CH) = \frac{CH_0 - CH_P}{CH_0} \quad (4.1)$$

Onde:

CH₀: quantidade de hidróxido de cálcio presente na cal;

CH_p: quantidade de hidróxido de cálcio presente na pasta após a cura.

Seguindo o procedimento realizado por Anjos (2009), realizou-se uma mistura de cal, cinza e água, nas proporções de 50 g de cal para 100 g de cinza e 150 g de água. Após a pesagem de todos os componentes, a mistura seca (cal + CBCC) foi adicionada uniformemente à água, sob agitação, em um misturador Chandler modelo 30 – 60, a uma velocidade de rotação de 1000 ± 200 rpm por um período de 2 minutos. Após este procedimento, a mistura foi vertida em três moldes plásticos, que foram devidamente fechados para evitar a perda de umidade. Em seguida, os moldes foram conduzidos para uma estufa a temperatura de 55 ± 2°C por um período de 7, 14 e 28 dias de cura. Transcorridos estes períodos, os moldes foram removidos da estufa e os corpos foram desmoldados e pulverizados para se proceder com as análises de DRX e TG/DTG.

4.4.2 Índice de atividade pozolânica com o cimento Portland por resistência à compressão

O índice de atividade pozolânica com o cimento Portland foi calculado através da relação entre as resistências à compressão aos 28 dias de cura das pastas de cimento com pozolana e a pasta de cimento composta apenas por cimento e água (pasta padrão), conforme a Equação 4.2.

$$IAP = \frac{f_{cp}}{f_c} \quad (4.2)$$

Onde:

IAP: índice de atividade pozolânica com o cimento Portland;

f_{cp} : resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados com cimento Portland e material pozolânico;

f_c : resistência média à compressão, aos 28 dias, dos corpos de prova moldados somente com cimento Portland como material cimentício.

Para a realização do ensaio foram formuladas e preparadas pastas com adição de cinza em percentuais de 0, 20 e 40%, em relação a massa de cimento (BWOC), fixando-se a densidade para 15,6 lb/gal (1,87 kg/dm³) e volume total de pasta de 600 cm³, de acordo com os procedimentos e recomendações práticas da norma API *Recommended Practice for Testing Well Cements* (API RP 10B, 2005). É importante destacar que neste ensaio dispensou a utilização de aditivos químicos específicos para adequação das condições de poço, utilizando apenas cinza, cimento e água, como mostra a Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Composição das pastas do sistema cinza+CPE+água.

Pastas	Concentração de cinza (% BWOC)	Água (g)	CPE (g)	CBCC (g)	FAC
Padrão	0	362,88	758,70	0	0,48
P20%CBCC	20	355,34	638,53	127,71	0,56
P40%CBCC	40	349,86	551,23	220,49	0,64

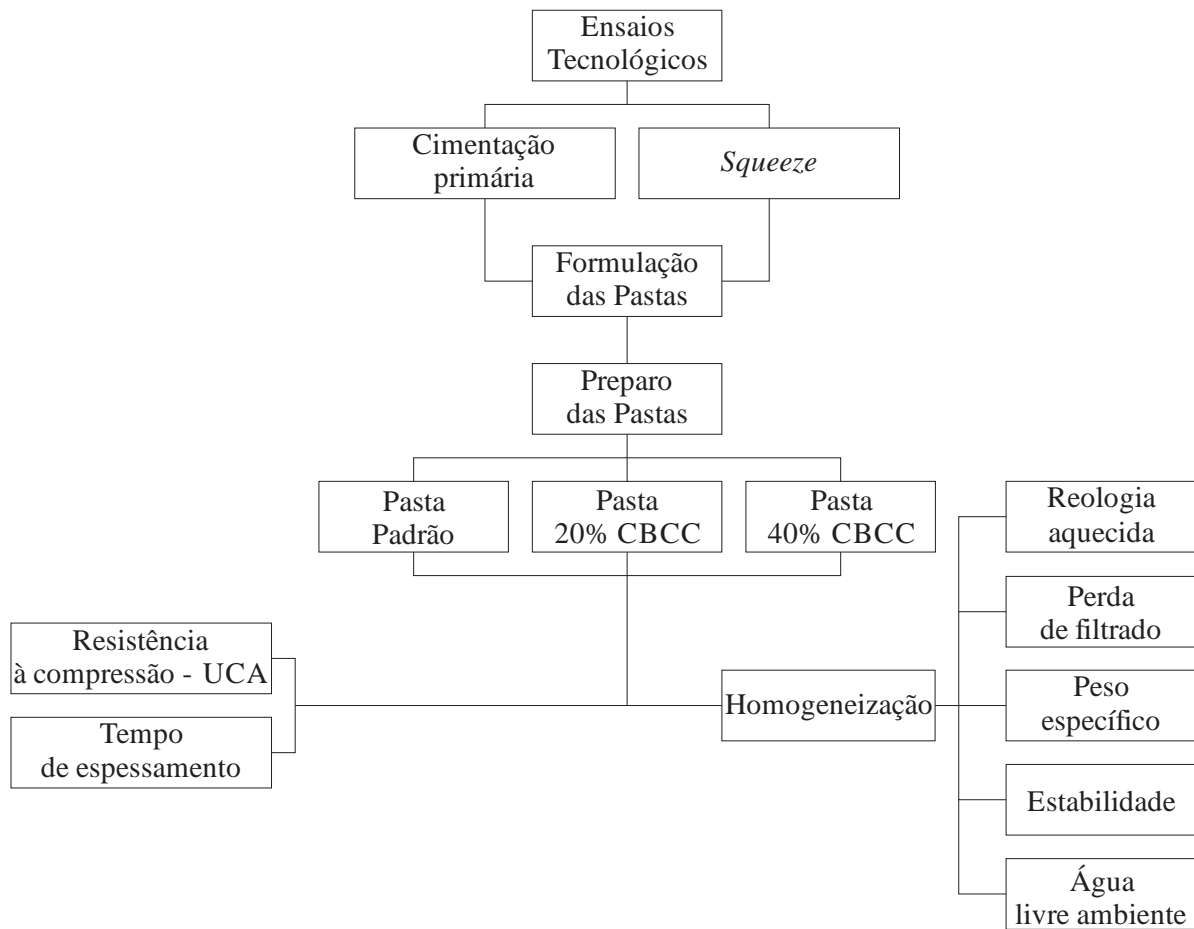
Após o processo de mistura, cada pasta foi vertida em quatro moldes cúbicos de 50,8 mm de aresta e homogeneizada com o auxílio de um bastão de vidro, evitando ao máximo a formação de bolhas. Em seguida, os moldes foram imersos em banho termostático a temperatura de $38 \pm 2^\circ\text{C}$, à pressão atmosférica, por um período de cura de 28 dias. Transcorrido este período, os moldes foram removidos do banho e os corpos foram desmoldados e submetidos a ruptura à compressão em uma máquina de ensaios universal Shimadzu, modelo AG-I 100 kN, com velocidade de carregamento de 71,7 kN/min.

4.5 ENSAIOS TECNOLÓGICOS

Após a etapa de caracterização dos materiais e avaliação da atividade pozolânica, iniciou-se o preparo das pastas cimentícias para avaliar a influência da cinza nas propriedades da pasta através do sistema cinza, cimento e água e, em seguida, realizou-se aplicação tecnológica em sistemas de pastas destinadas às operações de revestimento e compressão de cimento. Todas as pastas utilizadas neste estudo experimental foram formuladas no Laboratório de Cimentos das UFRN e avaliadas de acordo com as normas *API Specification for Cements and Materials for Well Cementing* (API SPEC 10A, 2002) e API RP 10B (2005), que especificam os métodos e as recomendações para os testes de pastas de cimento e outros materiais correlatos sujeitos a simulação de determinadas condições de poço.

Para a realização dos ensaios tecnológicos foram formuladas pastas de acordo com a metodologia de cálculo de pasta, utilizando a planilha de cálculo específica para esta finalidade. As pastas de cimento foram avaliadas por meio de ensaios de reologia, perda de filtrado, água livre, tempo de espessamento, estabilidade e resistência à compressão, sendo realizada, também, a determinação do peso específico, para confirmação do valor estabelecido inicialmente para cálculo. A Figura 4.4 representa o fluxograma da aplicação tecnológica da cinza em sistemas de pastas destinadas às operações de cimentação primária e compressão de cimento.

Figura 4.4 – Fluxograma da aplicação tecnológica da cinza em sistemas de pastas destinadas às operações de cimentação primária e compressão de cimento.



4.5.1 Formulação das pastas

A formulação das pastas de cimento se inicia com os cálculos do rendimento, do fator água-cimento, do fator água de mistura e das quantidades dos diferentes produtos utilizados. Assim como no procedimento realizado para avaliar a atividade pozolânica da cinza por RC, todas as pastas foram formuladas para atingir um peso específico de 15,6 lb/gal, que é o peso específico comumente utilizado em pastas para cimentação primária e cimentação secundária. As concentrações de CBCC e dos aditivos químicos utilizados na formulação foram expressas em percentagem de massa em relação ao cimento (BWOC) e os seus rendimentos foram calculados, conforme a Equação 4.3, baseando-se no volume total produzido por um saco de cimento de 94 lb.

$$R (\text{pé}^3 \text{ pasta}/\text{pé}^3 \text{ cimento}) = \frac{U}{7,4805} \quad (4.3)$$

Onde:

R: rendimento da pasta de cimento;

U: somatório do volume (gal) de cada componente da mistura;

Entretanto, na realização dos ensaios laboratoriais, as composições das pastas testadas foram calculadas para obter um volume total de 600 cm³ que, segundo a API, é o valor padrão para a realização dos ensaios tecnológicos. Nas Tabelas 4.8 e 4.9 encontram-se as formulações e massas de todos os componentes usados no preparo das pastas destinadas às operações de revestimento e *squeeze*, respectivamente. É importante enfatizar que as formulações e as massas dos componentes das pastas no sistema cinza, cimento e água foram as mesmas utilizadas na Tabela 4.7 da seção 4.4.2.

Tabela 4.8 – Composição das pastas para aplicação tecnológica – Operações de Revestimento.

Pastas	CPE (g)	CBCC (g)	Água (g)	Anti- Espumante (g)	Dispersante (g)	Controlador de filtrado (g)	FAC
REV – 0% CBCC	752,02	0	351,97	0,80	2,98	3,81	0,46
REV – 20% CBCC	640,88	128,18	346,14	0,67	2,50	3,20	0,54
REV – 40% CBCC	552,98	221,19	341,90	0,58	2,16	2,76	0,62

Tabela 4.9 – Composição das pastas para aplicação tecnológica – Operações de *Squeeze*.

Pastas	CPE (g)	CBCC (g)	Água (g)	Anti- Espumante (g)	Dispersante (g)	Controlador de filtrado (g)	FAC
SQZ – 0% CBCC	761,97	0	351,65	0,80	3,35	3,81	0,46
SQZ – 20% CBCC	640,85	128,17	345,87	0,67	2,82	3,20	0,54
SQZ – 40% CBCC	552,95	221,18	341,67	0,58	2,43	2,76	0,62

4.5.2 Preparo e homogeneização das pastas

Para a realização dos ensaios tecnológicos, foram utilizados dois métodos de mistura das pastas. O primeiro método foi realizado sem a utilização de quaisquer aditivos químicos específicos para adequação das condições de poço (sistema cinza, cimento e água). Já o segundo método, foi realizado com a utilização dos aditivos químicos específicos destinados a aplicabilidade das pastas, tanto para as operações de revestimento quanto compressão de cimento.

Para efetuar a mistura utilizou-se um misturador Chandler modelo 30 – 60. Após a pesagem de todos os componentes da pasta, a mistura seca (cimento + CBCC) foi adicionada uniformemente à água de mistura (água + aditivos na ordem de mistura da composição). A adição foi realizada a uma velocidade de 4000 ± 200 rpm, em 15 segundos. Ininterruptamente, mudou-se a velocidade do misturador para 12000 ± 500 rpm e a pasta foi agitada por 35 segundos.

Imediatamente após a mistura, as pastas foram homogeneizadas em uma célula de um consistômetro atmosférico Chandler modelo 1200. A célula foi colocada em um banho de água na temperatura ambiente e as pastas foram homogeneizadas por 20 minutos a uma rotação de 150 ± 15 rpm até atingir a temperatura de circulação (BHCT ou BHSqT).

Após a homogeneização, as pastas foram destinadas aos ensaios de reologia, perda de filtrado, água livre e estabilidade, descritos conforme procedimentos API e a norma específica de cada teste.

4.5.3 Reologia aquecida

A determinação das propriedades reológicas das pastas de cimento foi realizada através de um viscosímetro rotativo Chandler modelo 3500, segundo o procedimento padronizado pela API. O modelo de Bingham, caracterizado pelos parâmetros de limite de escoamento e viscosidade plástica, foi o modelo adotado para a determinação das propriedades e parâmetros reológicos das pastas de cimento nas temperaturas de 35°C e 41°C.

Para a realização do ensaio, a pasta de cimento foi preparada e homogeneizada conforme preparo e homogeneização de pasta e, em seguida, vertida para o copo do viscosímetro pré-aquecido na temperatura de teste. Feito isso, o motor do viscosímetro foi acionado na mais baixa rotação e a pasta foi cisalhada aplicando-se várias taxas de

velocidade. As leituras das taxas de cisalhamento foram efetuadas em intervalos de 10 s, nas rotações de 3, 6, 10, 20, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm, de maneira ascendente e descendente, mantendo-se a temperatura constante (35°C ou 41°C).

Imediatamente após a última leitura do ciclo descendente, aumentou-se a velocidade do rotor para 300 rpm, mantendo-se por 1 min. Em seguida, o motor foi desligado e o rotor ajustado para uma velocidade de 3 rpm. Após 10 s, o motor foi novamente acionado para registrar a deflexão máxima observada (gel inicial – G_i). Na determinação do gel final (G_f), o motor foi novamente desligado e, após 10 min, o mesmo foi acionado para registrar a deflexão máxima observada.

4.5.4 Perda de filtrado

O ensaio de perda de filtrado foi realizado com o objetivo de estimar a suscetibilidade da pasta de cimento em perder parte de sua fase aquosa para a formação. Para a realização do ensaio, a pasta de cimento foi preparada e homogeneizada conforme preparo e homogeneização de pasta e, em seguida, vertida em uma célula de filtro-prensa Fann HPHT, Séries 387, contendo uma peneira de #325. O teste foi realizado sob condições estáticas com a pasta de cimento pressurizada com N_2 à 1000 psi e na temperatura requerida para o ensaio (35°C ou 41°C) durante o período de 30 minutos ou até ocorrer a desidratação completa da pasta, caso esta ocorra antes dos 30 minutos.

4.5.5 Consistometria – tempo de espessamento

O ensaio de consistometria foi realizado com o objetivo de estimar o período de tempo que a pasta permanecerá bombeável durante uma operação de cimentação. Para a realização do ensaio, a pasta de cimento foi preparada conforme preparo de pasta e, em seguida, vertida em uma célula cilíndrica equipada por um sistema de eixo e palheta que estão fixos por um pino no interior do cilindro. Depois de fechada, a célula foi levada ao consistômetro pressurizado Chandler modelo 8240 para simular as condições de temperatura e pressão utilizadas na operação.

4.5.6 Água livre ambiente

O ensaio de água livre à temperatura ambiente foi realizado para determinar o percentual de volume da fase sobrenadante, sem característica cimentante, obtido em 250 ml de pasta de cimento, após repouso de duas horas. Para a realização do ensaio, a pasta de cimento foi preparada e homogeneizada conforme preparo e homogeneização de pasta e, em seguida, vertida para uma proveta de 250 mL \pm 2 mL. Em seguida, a proveta foi assentada sobre uma mesa livre de vibrações e cuidadosamente vedada para impedir evaporação.

Após um período de 2 horas, a proveta foi inclinada em um ângulo máximo de 45 graus e a fase sobrenadante desenvolvida foi removida com o auxílio de uma seringa e pesada em uma balança com 0,01 g de precisão. Desta forma, através da Equação 4.4, pôde-se determinar o percentual de volume da fase sobrenadante.

$$\% \text{ Teor de água livre} = \frac{100 \times \text{volume de água livre}}{\text{volume em ml de pasta}} \quad (4.4)$$

4.5.7 Peso específico

A determinação do peso específico das pastas de cimento foi realizada em uma balança de lama pressurizada Fann com o objetivo de confirmar o valor estabelecido inicialmente para cálculo, que foi de 15,6 lb/gal.

No ensaio, a pasta de cimento foi preparada conforme preparo de pasta e, em seguida, vertida no copo da balança até um nível ligeiramente abaixo de sua borda. Feito isso, a balança foi tampada e enroscada e, com o auxílio de um êmbolo, mais pasta de cimento foi injetada para ser pressurizada por meio da válvula do copo. Após a balança ter sido lavada e enxugada, a mesma foi apoiada a sua base, em uma superfície plana e horizontal e a leitura do peso específico foi tomada.

4.5.8 Estabilidade

O teste de estabilidade foi realizado com o objetivo de avaliar a segregação de sólidos nas pastas de cimento quando submetidas a determinadas condições de temperatura e pressão. Para a realização do ensaio, a pasta de cimento foi preparada e homogeneizada conforme preparo e homogeneização de pasta e, em seguida, vertida para um tubo decantador previamente engraxado. Feito isso, o tubo foi conduzido a cura à pressão atmosférica por 24 h em um banho termostático Nova Ética Modelo 500/3DE a uma temperatura de 52°C.

Após o procedimento de cura de 24 h, o tubo foi resfriado em água corrente e a tampa superior retirada para observar se houve rebaixamento de topo. Nos casos em que este ocorreu, os fluidos existentes no topo foram eliminados por meio de um papel absorvente e, com o auxílio de uma seringa, injetou-se água até completar o volume total do cilindro. Este volume de água foi pesado e convertido em comprimento (mm), denominando-o de rebaixamento do topo. Ao final deste procedimento, o tubo foi desmoldado e seccionado em quatro partes iguais identificadas por: topo (I), intermediárias (II e III) e fundo (IV). Em seguida, estas foram pesadas imersas em um béquer parcialmente cheio com água, registrando os pesos das seções na água e no ar, para a determinação do peso específico de cada seção.

Os cálculos do peso específico em lb/gal de cada seção (I, II, III e IV), foram determinados através da Equação 4.5.

$$\text{Peso Específico da Seção (lb/gal)} = \frac{\text{Peso da Seção no Ar}}{\text{Peso da Seção na Água}} 8,33 \quad (4.5)$$

A estabilidade é mensurável através do valor obtido a partir da diferença de peso específico entre as seções (ρ_{fundo} para ρ_{topo}), se esta for $\geq 0,5$ lb/gal (0,06 Kg/dm³) e/ou o rebaixamento do topo da pasta for > 5 mm, a pasta é dita instável e deve ser reformulada.

4.5.9 Resistência à compressão – método ultrassônico (UCA)

O ensaio de resistência à compressão pelo método ultrassônico (*Ultrasonic Cement Analyzer* – UCA) foi realizado com o objetivo de analisar a resistência adquirida pela pasta de cimento a proporção em que os produtos de hidratação vão sendo formados.

Para a realização do ensaio, a pasta de cimento foi preparada conforme preparo de pasta e, em seguida, vertida em uma célula cilíndrica até o indicador de nível de pasta. Feito isso, a célula foi preenchida com água, desde o topo da pasta de cimento em teste, até o indicador de nível de água. Depois de fechada, a célula foi levada ao equipamento *Ultrasonic Cement Analyzer* Chandler modelo 4262 e mantida por um período de 24 horas para ser pressurizada e aquecida de acordo com a pressão de (1600 psi) e temperatura estática de fundo de poço de 52°C (127°F).

CAPÍTULO 5
Resultados e Discussões

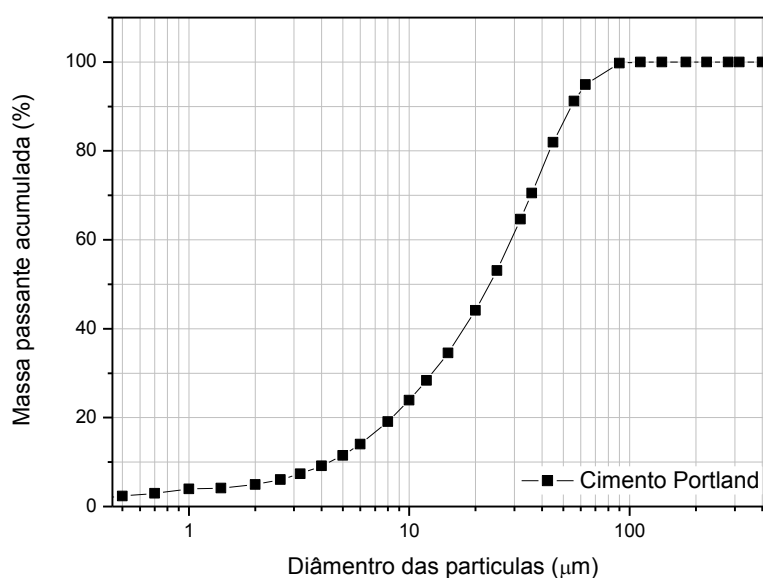
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Cimento Portland classe especial

A curva granulométrica do cimento Portland classe especial (Figura 5.1) mostra que o material apresenta granulometria fina, bem graduada e com tamanhos de partículas variando entre 0,3 e 100 μm , apresentando um diâmetro médio de 26,96 μm e superfície específica igual a 1.720 m^2/Kg .

Figura 5.1 – Curva granulométrica do cimento Portland classe especial.



Os valores numéricos da análise granulométrica do cimento são apresentados resumidamente na Tabela 5.1. Nela são apresentados os valores de tamanhos de partículas abaixo dos quais se encontram 10, 50 e 90% do volume passante do material.

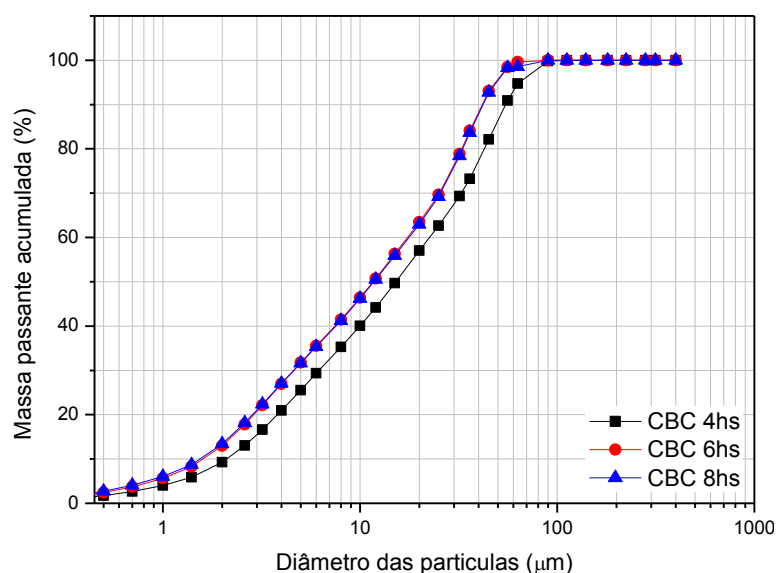
Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica das partículas de cimento Portland classe especial.

Volume passante (%)	Diâmetro das partículas (μm)
10	4,34
50	23,15
90	54,41

5.1.2 Cinza de biomassa da cana-de-açúcar

A Figura 5.2 mostra a comparação das curvas granulométricas da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar em diferentes tempos de moagem. De acordo com as curvas granulométricas das cinzas avaliadas por granulômetro a laser verifica-se que o material apresenta granulometria fina, bem graduada e com tamanhos de partículas variando entre 0,3 e 100 μm , apresentando diâmetros médios de 23,09, 17,62 e 17,46 μm para os tempos de moagem de 4, 6 e 8 horas, respectivamente.

Figura 5.2 – Curvas granulométricas da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar com diferentes tempos de moagem (4 hs, 6 hs e 8 hs).



Cordeiro (2006) afirma que a cominuição de materiais cimentícios e aditivos minerais é uma operação bastante dispendiosa, porém necessária para ativar suas reações químicas que estão diretamente relacionadas ao tempo de moagem. De acordo com os resultados de índice

de atividade pozolânica, por ele obtidos, pôde-se verificar que quanto maior o tempo de moagem, maior a superfície específica do material e, conseqüentemente, menor é o tamanho das partículas que, além de aumentar a sua reatividade, pode conferir maior compacidade à mistura.

Os valores numéricos da análise granulométrica das cinzas são apresentados na Tabela 5.2. Nela são apresentados os valores de tamanhos de partículas abaixo dos quais se encontram 10, 50 e 90% do volume passante do material para cada tempo de moagem.

Tabela 5.2 – Distribuição granulométrica das partículas de cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar nos diferentes tempos de moagem.

Volume passante (%)	Diâmetro das partículas (μm)		
	4 hs	6 hs	8 hs
10	2,10	1,54	1,59
50	15,20	11,73	11,63
90	54,77	42,03	41,70

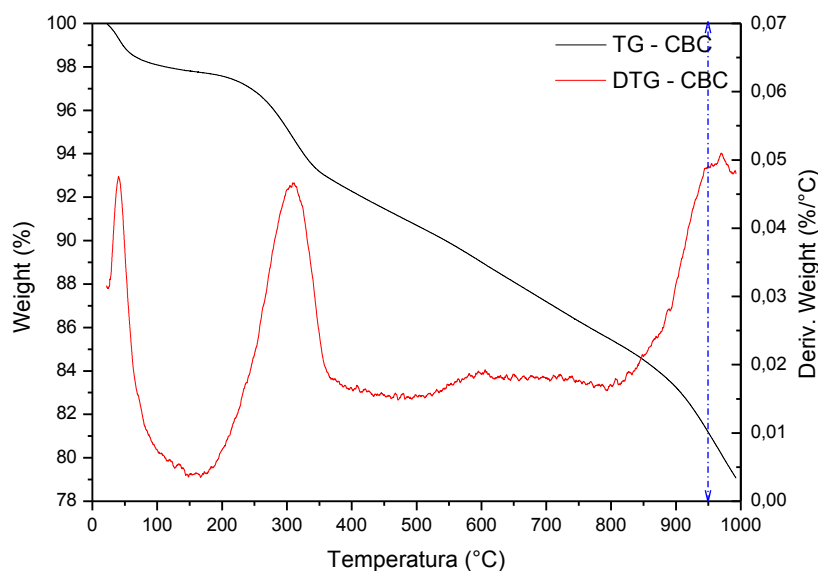
De acordo com esses valores obtidos, pode-se verificar que a cinza com tempo de moagem de 8 horas apresenta o menor diâmetro médio das partículas comparado com os outros tempos de moagem. Entretanto, o aumento do tempo de moagem, durante o processo de cominuição dos materiais, acarreta elevação no consumo específico de energia, por isso, a avaliação em conjunto de tais variáveis (tempo de moagem e tamanho médio das partículas) fez com que a cinza com tempo de moagem de 6 horas fosse a mais satisfatória para o desenvolvimento deste trabalho.

A Figura 5.3 apresenta as curvas de TG/DTG da cinza do bagaço da cana moída por 6 horas. Nela são observados três estágios de decomposição. A primeira perda de massa, entre 60°C e 100°C, é atribuída à eliminação de água adsorvida. Em seguida, na faixa de temperatura entre 200°C e 500°C, ocorre a segunda perda de massa decorrente da decomposição dos componentes orgânicos (lignina, hemicelulose e celulose) ainda presentes na cinza devido a combustão incompleta nas caldeiras.

Tomando como base a literatura pesquisada (PAYÁ et al, 2002; CORDEIRO, 2006; ANJOS, 2009), a partir da temperatura de 500°C, não são detectadas perdas de massa significativas para as cinzas de biomassa da cana-de-açúcar. Porém, na faixa de temperatura

entre 800°C e 1000°C da curva termogravimétrica da CBC estudada, observa-se uma terceira perda de massa que pode estar relacionada à presença de contaminantes. Portanto, percebe-se que é necessário uma análise mais detalhada para tal determinação.

Figura 5.3 – Curvas de TG/DTG da cinza do bagaço da cana-de-açúcar.



Pela análise de termogravimetria, ilustrada na Figura 5.3, é possível comprovar que a perda de massa da cinza até 950°C é de 18,84%, valor este que supera o limite do ensaio de perda ao fogo de 6,0% exigido pela norma NBR 12653 (ABNT, 1992) para materiais pozolânicos classe E. Isto, provavelmente, se deve ao fato de que a queima do bagaço da cana-de-açúcar, em condições não controladas de temperatura, gerar cinzas que podem conter altos teores de carbono e algum bagaço de cana não queimado proveniente da combustão incompleta nas caldeiras. Além disso, observa-se a provável presença de contaminantes que contribuíram no aumento da perda de massa na queima da cinza.

Portanto, devido aos elevados teores de carbono e de matéria orgânica presentes na cinza estudada, necessitou-se que a mesma passasse por um processo de beneficiamento, através da calcinação, para torná-la reativa e potencializar o seu uso como material para substituição parcial do cimento na adição de pastas de cimento.

A Figura 5.4 mostra a comparação das curvas granulométricas da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar calcinada (CBCC) e não calcinada (CBC), ambas moídas por um período de 6 horas. Verifica-se que a cinza calcinada apresenta uma distribuição granulométrica mais refinada que a cinza não calcinada, como também pode ser comprovado pelos valores numéricos apresentados na Tabela 5.3. Tal fato deve estar relacionado à

eliminação de matéria orgânica existente na cinza que não passou pelo processo de calcinação.

Figura 5.4 – Curvas granulométricas da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar, calcinada (CBCC) e não calcinada (CBC), ambas com 6 horas de moagem.

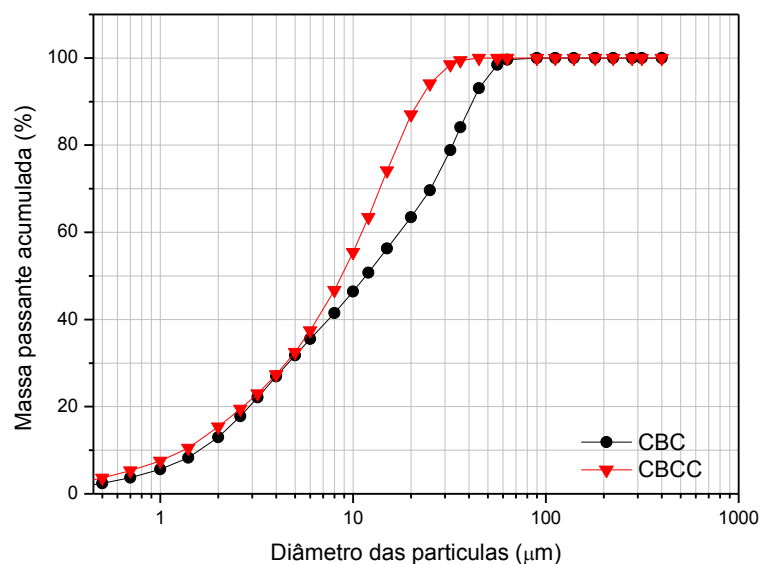


Tabela 5.3 – Distribuição granulométrica da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar, calcinada (CBCC) e não calcinada (CBC), ambas com 6 horas de moagem.

Volume passante (%)	Diâmetro das partículas (μm)	
	CBC	CBCC
10	1,54	1,32
50	11,73	8,70
90	42,03	21,96
Diâmetro médio	17,62	10,42

Na Tabela 5.4 são apresentados os resultados da análise química por espectrometria de fluorescência de raios X da cinza de biomassa obtida após o processo de calcinação. Pode-se verificar que a cinza apresenta dióxido de silício (SiO_2) como principal composto químico, com concentração de 71,352%, e suas principais impurezas são: K_2O (4,331%), CaO (1,225%) e P_2O_5 (1,207%).

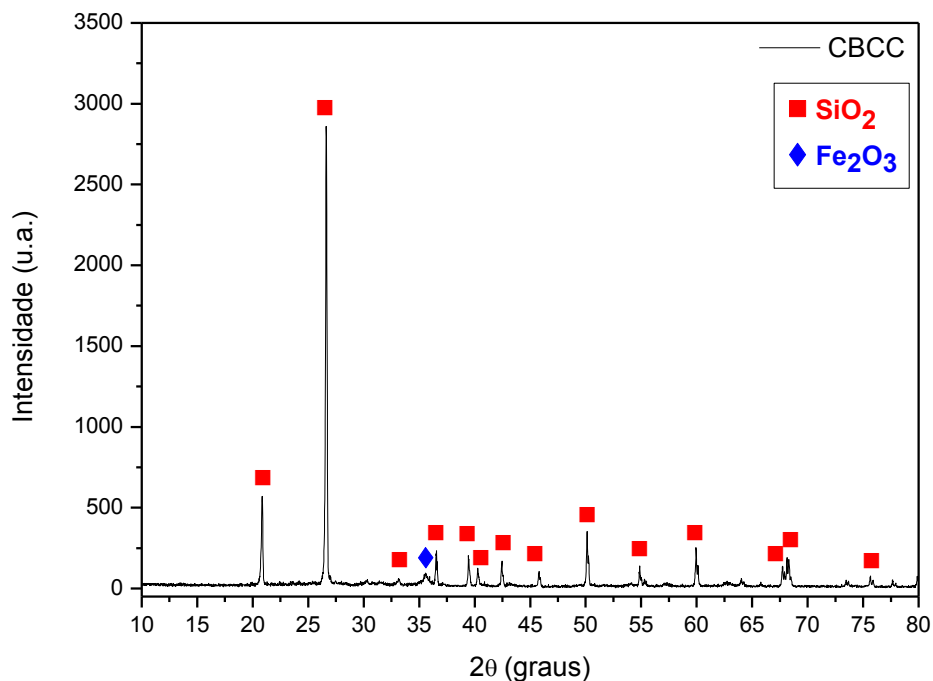
Tabela 5.4 – Composição química da cinza de biomassa da cana-de-açúcar calcinada por espectroscopia de fluorescência de raios X.

Composição	% em massa	Requisitos da NBR 12653 (Pozolana Classe E)
SiO ₂	71,352	
Fe ₂ O ₃	13,685	% mín, 50,0
Al ₂ O ₃	5,098	
K ₂ O	4,331	-
SO ₃	2,727	% máx, 5,0
CaO	1,225	-
P ₂ O ₅	1,207	-
CuO	0,228	-
MnO	0,060	-
ZnO	0,053	-
PbO	0,033	-
Na ₂ O	0,0	% máx, 1,5

A análise mostra que o somatório dos percentuais de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ é superior a 90%, valor este que supera o valor mínimo de 50% necessário para a classificação dos materiais pozolânicos classe E, segundo a norma NBR 12653 (ABNT, 1992). Além disso, a cinza também satisfaz os requisitos exigidos pela norma quanto aos percentuais de SO₃ e Na₂O menores que 5% e 1,5%, respectivamente.

O difratograma de raios X da cinza produzida é apresentado na Figura 5.5, onde evidencia-se a existência de fases cristalinas, predominantemente referentes ao quartzo. Além disso, óxido de ferro (Fe₂O₃) também está presente, mas devido a sua pequena quantidade, bem como as bandas sobrepostas, torna-se de difícil identificação, como também foi observado pelos resultados obtidos por FRÍAS et al (2011).

Figura 5.5 – Difratoograma de raios X da CBC após calcinação.



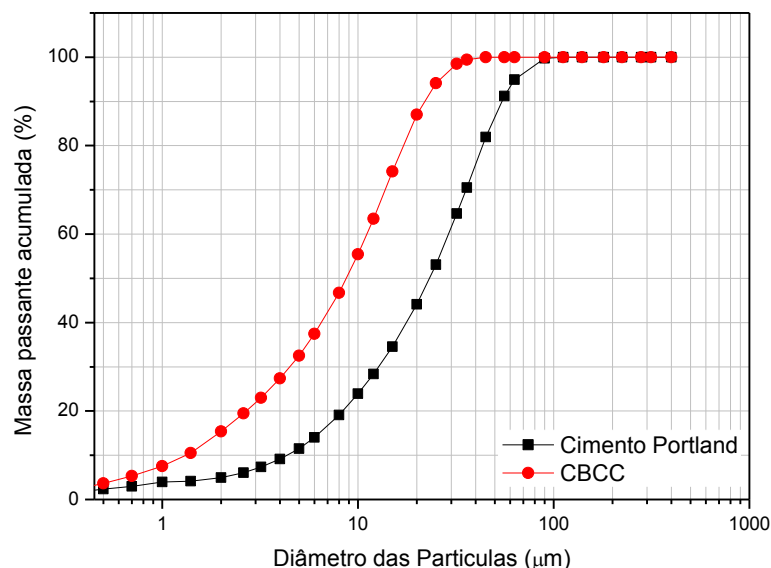
Os resultados obtidos pelo estudo mineralógico da cinza de biomassa realizado por alguns pesquisadores revelam a contaminação da cinza pela presença de partículas de quartzo, identificadas pela existência de fraturas de hábito concoidal (LEINZ & AMARAL, 1989 apud CORDEIRO, 2006). O quartzo é, provavelmente, oriundo da areia do solo que encontra-se aderida ao bagaço da cana-de-açúcar e não foi totalmente retirada durante a sua lavagem, etapa que antecede a moagem e a queima do bagaço (CORDEIRO, 2006; FRÍAS et al, 2011).

Alguns pesquisadores (HERNÁNDEZ et al, 1998; PAYÁ et al, 2002) afirmam que a composição e a estrutura química de um material estão diretamente relacionadas à pozolanicidade deste, sendo de fundamental importância a sua amorficidade para que ocorra a reação entre os silicatos amorfos e o hidróxido de cálcio. No entanto, verificou-se que, mesmo com alto teor de sílica (SiO₂) cristalina, a cinza pôde apresentar atividade pozolânica quando finamente moída. Resultados semelhantes também foram apresentados por Anjos (2009).

Estudos realizados por Mehta & Monteiro (1994, apud ANJOS, 2009) comprovam que a queima não controlada da casca do arroz acarreta uma produção de minerais silicosos não reativos, tais como a cristobalita e a tridimita. Contudo, para que estes materiais desenvolvam atividade pozolânica, é necessário que tais materiais devam ser moídos de modo a obter tamanhos de partículas muito finas. Portanto, este é um dos fatores que justificam a reatividade da cinza de biomassa da cana-de-açúcar mesmo que com alto teor de sílica cristalina.

A Figura 5.6 mostra a comparação das curvas granulométricas da cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar calcinada e do cimento Portland.

Figura 5.6 – Comparação entre as curvas granulométricas do cimento Portland e da CBC produzida após 6 h de moagem e 5 h de calcinação à 600°C.

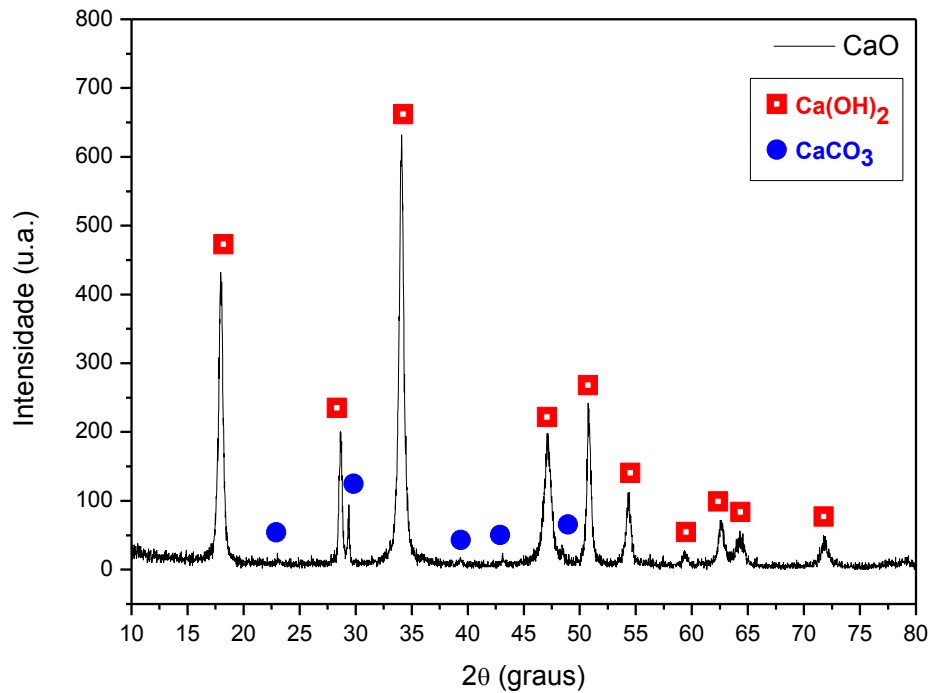


Verifica-se que a cinza calcinada apresenta uma distribuição granulométrica mais refinada que o cimento Portland e, conseqüentemente, uma área superficial mais elevada (1.843 m²/Kg). Portanto, dependendo da proporção utilizada no sistema CBCC/cimento, a maior área superficial da cinza pode favorecer as reações desta com o cimento, além de proporcionar um efeito de preenchimento de poros no cimento hidratado, o que influenciaria positivamente na resistência à compressão e na diminuição da porosidade/permeabilidade das pastas cimentícias.

5.1.3 Cal hidratada

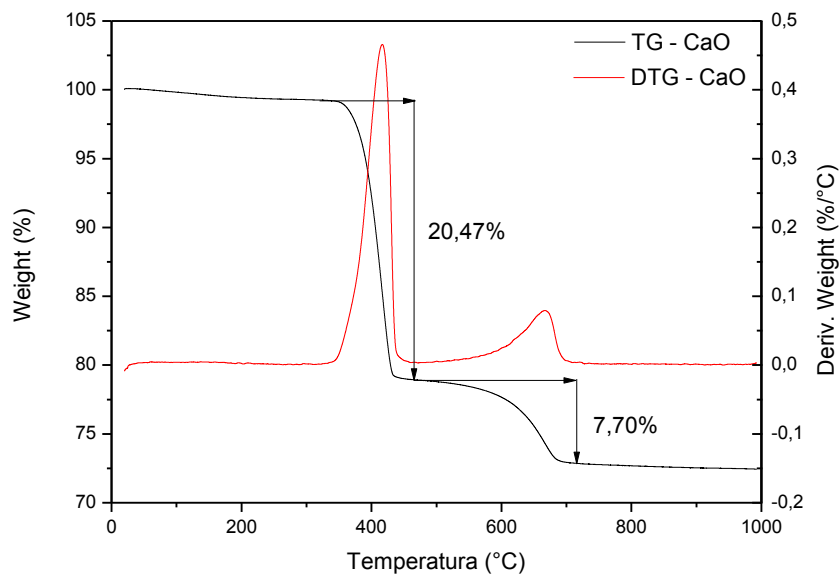
O difratograma de raios X da cal hidratada é apresentado na Figura 5.7, onde evidencia-se a presença dos picos característicos do hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] e do carbonato de cálcio (CaCO₃).

Figura 5.7 – Difratoograma de raios X da cal hidratada.



Na Figura 5.8 são apresentadas as curvas de TG/DTG da cal hidratada. Nela, são observados dois estágios de decomposição. A primeira perda de massa, entre 300°C e 450°C refere-se a decomposição do hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] e, em seguida, na faixa de temperatura entre 450°C e 750°C, ocorre a segunda perda de massa decorrente da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO₃).

Figura 5.8 – Curvas de TG/DTG da cal hidratada.



5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE POZOLÂNICA DA CBCC

Após as caracterizações química e física das partículas de cinza de biomassa do bagaço da cana-de-açúcar, é necessário proceder com a determinação da atividade pozolânica para avaliar o seu uso como material pozolânico na formulação de pastas cimentícias. Para isso, foram calculados o índice de atividade pozolânica com a cal, através das técnicas de difração de raios X e termogravimetria, e o índice de atividade pozolânica com o cimento Portland, por meio dos valores médios de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de cura.

5.2.1 Índice de atividade pozolânica com a cal

A determinação do índice de atividade pozolânica com a cal através das análises de difração de raios X e termogravimetria, permitiu compreender o desenvolvimento das reações pozolânicas da CBCC com o hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$ por meio do monitoramento do tempo de hidratação da mistura cal, cinza e água.

Nos difratogramas das pastas com 7 e 28 dias de cura, apresentados nas Figuras 5.9 e 5.10, é possível observar o aparecimento de picos característicos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) gerados durante a reação pozolânica. Por outro lado, comparando os difratogramas dos materiais isolados com os difratogramas da mistura aglomerante, verifica-se que ainda persistem os picos correspondentes à portlandita (hidróxido de cálcio), indicador de que o consumo do reagente na reação pozolânica não foi total.

Figura 5.9 – Difratoograma de raios X de comparação da mistura cal + CBCC + água após 7 dias de cura.

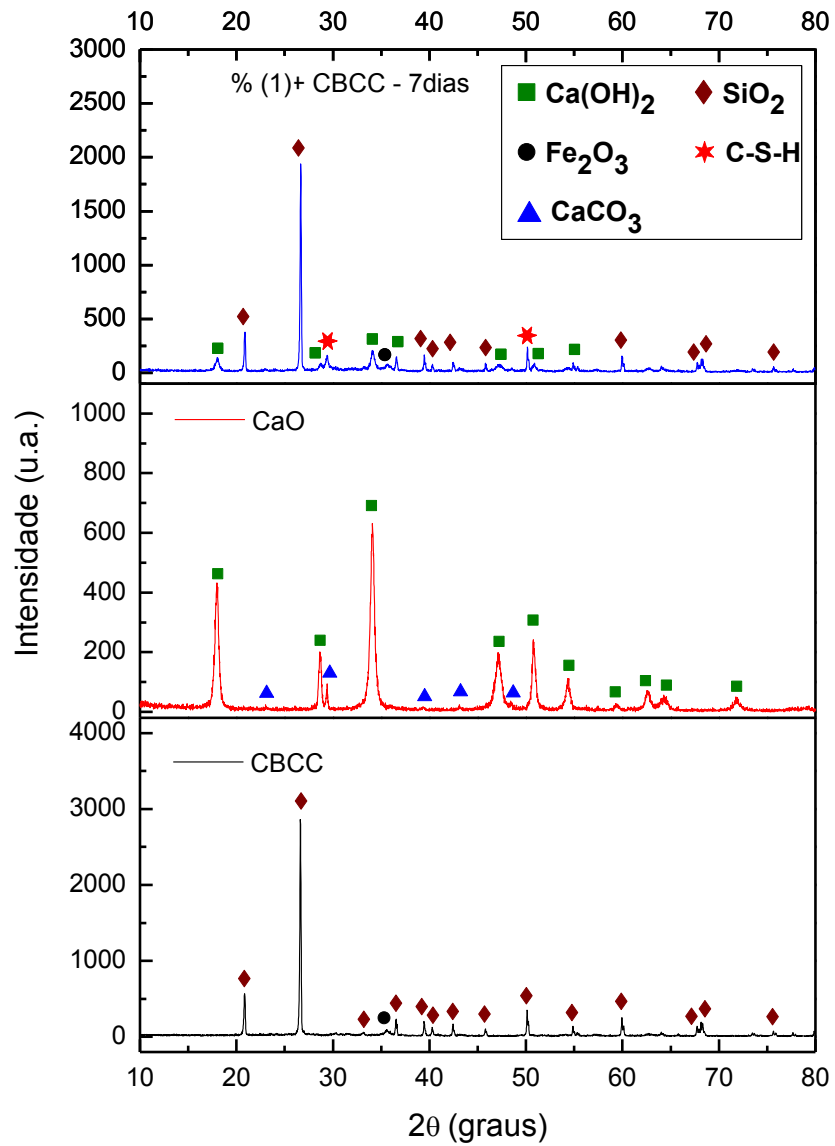
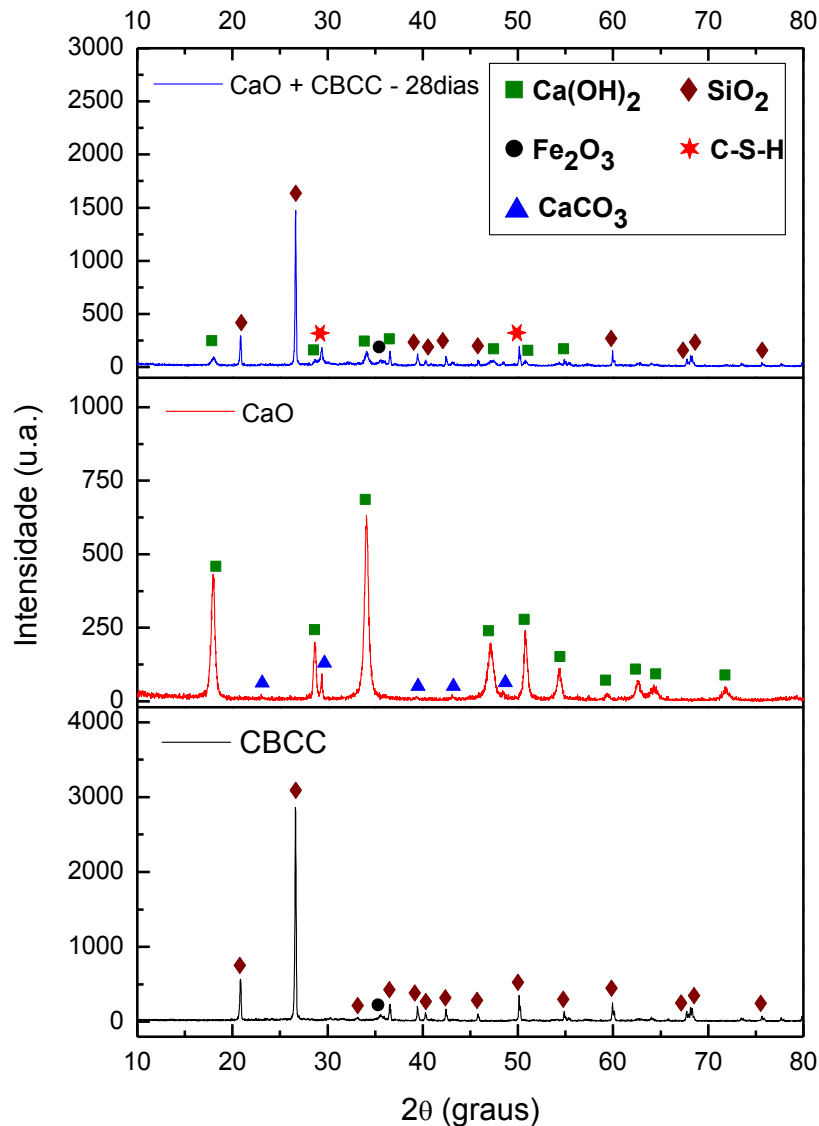


Figura 5.10 – Difratoograma de raios X de comparação da mistura cal + CBCC + água após 28 dias de cura.



Embora as pozolanas possam ser capazes de se combinar com uma quantidade de hidróxido de cálcio equivalente a 45-75% de seu peso, a portlandita é encontrada nas pastas de cimento pozolânico mesmo após decorridos períodos relativamente longos de hidratação. Isto provavelmente se dá em decorrência da dificuldade encontrada pelas partículas de portlandita e de pozolana de reagirem num meio que adquire rigidez rapidamente, onde estas partículas passam a ser encobertas pelos produtos de hidratação (MASSAZZA, 2004).

No processo de hidratação das pastas, o progresso da reação pozolânica foi avaliado em termos de consumo de hidróxido de cálcio no sistema e na formação de novos produtos de hidratação numa pasta de cal, pozolana e água. Por meio da análise termogravimétrica é possível verificar a fixação de hidróxido de cálcio pela cinza de biomassa através da

diminuição da perda de massa referente a desidratação do hidróxido de cálcio que ocorre entre 350°C e 500°C (Figuras 5.11, 5.12 e 5.13).

Figura 5.11 – Curvas de TG/DTG da mistura cal + CBCC + água após 7 dias de cura.

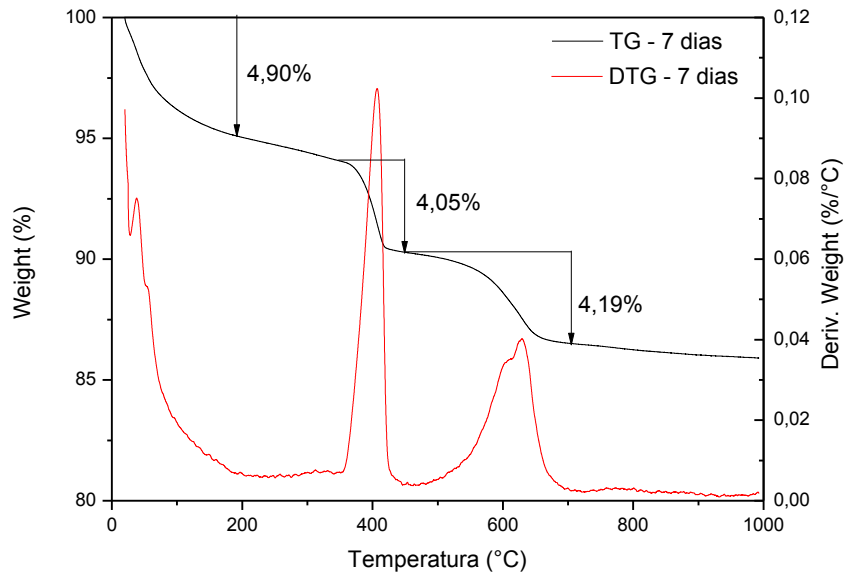


Figura 5.12 – Curvas de TG/DTG da mistura cal + CBCC + água após 14 dias de cura.

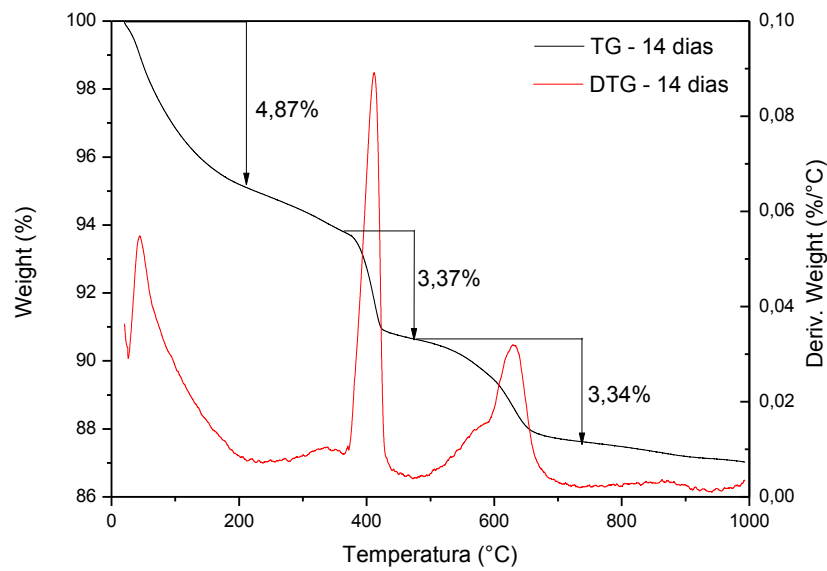
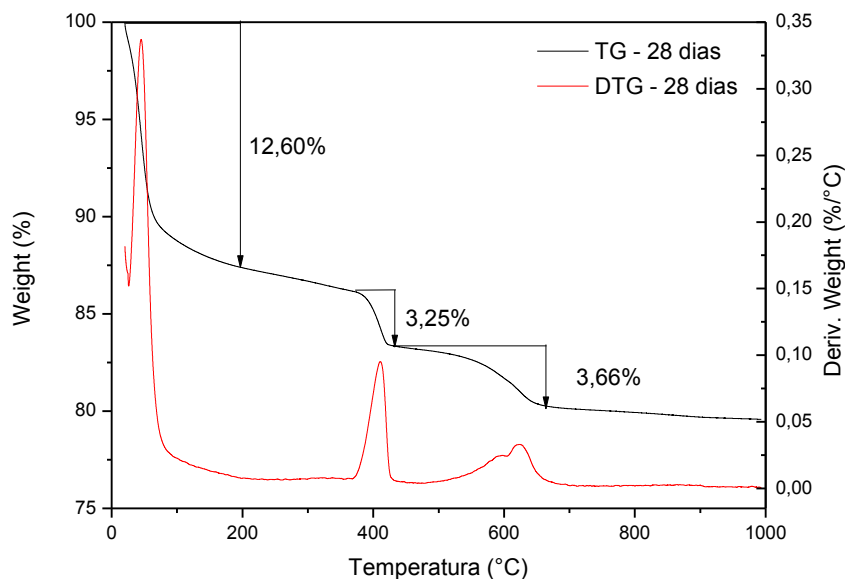


Figura 5.13 – Curvas de TG/DTG da mistura cal + CBCC + água após 28 dias de cura.



Sendo a atividade pozolânica uma reação resultante de combinação da pozolana com o hidróxido de cálcio, o progresso da formação das fases hidratadas implica na redução, com o tempo, do teor de portlandita na mistura de cal, CBCC e água (Tabela 5.5). Logo, o menor teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, revela seu maior consumo e, conseqüentemente, uma considerável atividade pozolânica do material aos 28 dias de cura.

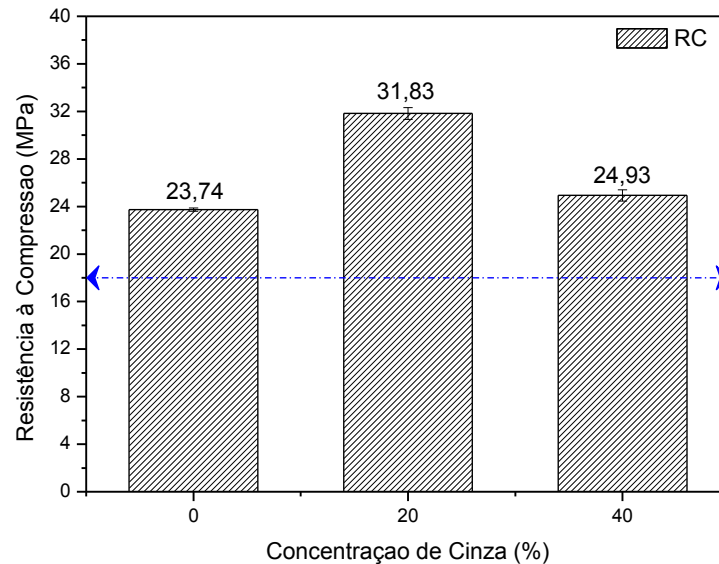
Tabela 5.5 – Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas da mistura cal, CBCC e água nos diferentes dias de cura.

Dias de cura	Perdas de massa (%)	
	350°C – 500°C	500°C – 750°C
	[Ca(OH) ₂]	[Ca(CO ₃)]
7 dias	4,05	4,19
14 dias	3,37	3,34
28 dias	3,25	3,66

5.2.2 Índice de atividade pozolânica com o cimento Portland por resistência à compressão

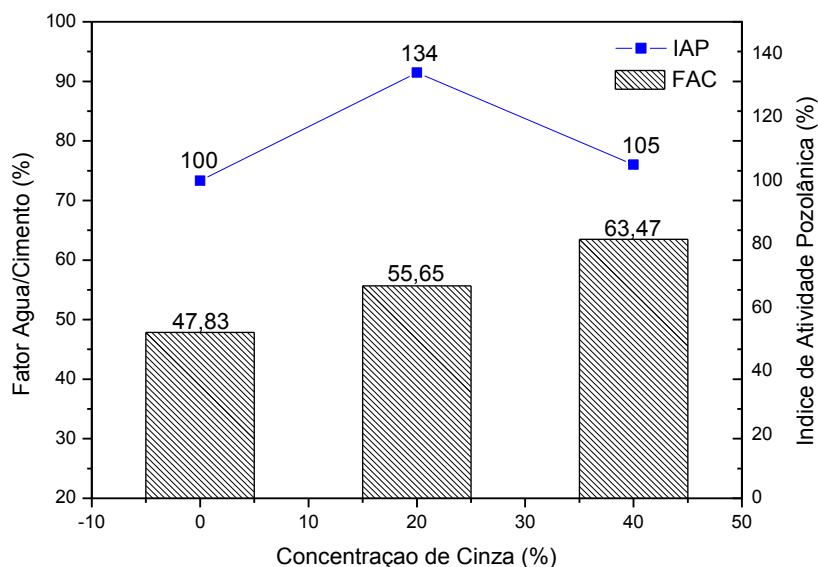
Na Figura 5.14 são apresentados os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento formuladas com os diferentes teores de cinza residual, ou seja, 20% e 40% de CBCC, além da pasta padrão. Os valores apresentados se referem à média de 4 medições da resistência à compressão dos corpos de prova aos 28 dias de cura (38°C) e a indicação do valor do desvio padrão no topo das colunas para cada situação analisada.

Figura 5.14 – Resistência à compressão das pastas aos 28 dias de cura a uma temperatura de 38°C ± 2°C.



Os resultados mostrados na Figura 5.15 indicam que os índices de atividade pozolânica das pastas com 20% e 40% de CBCC, são superiores a 75% do IAP alcançado pela pasta padrão, valor este que supera o valor mínimo estabelecido pela norma NBR 12653 (ABNT, 1992) para que um material possa ser classificado como pozolana classe E. Isto se deve ao fato de que a moagem e a calcinação possibilitaram a cinza uma diminuição no tamanho dos grãos e um aumento na área superficial, permitindo, dessa forma, maior compacidade a mistura e, conseqüentemente, maior resistência mecânica. Portanto, as adições de 20% e 40% de CBCC, em relação a massa de cimento, promovem acréscimo nos valores de resistência mecânica após 28 dias de cura, chegando a 134% nas pastas com 20% de CBCC.

Figura 5.15 – Fator água/cimento e índice de atividade pozolânica com cimento Portland para as cinzas obtidas após 6 h de moagem e 5 h de calcinação.



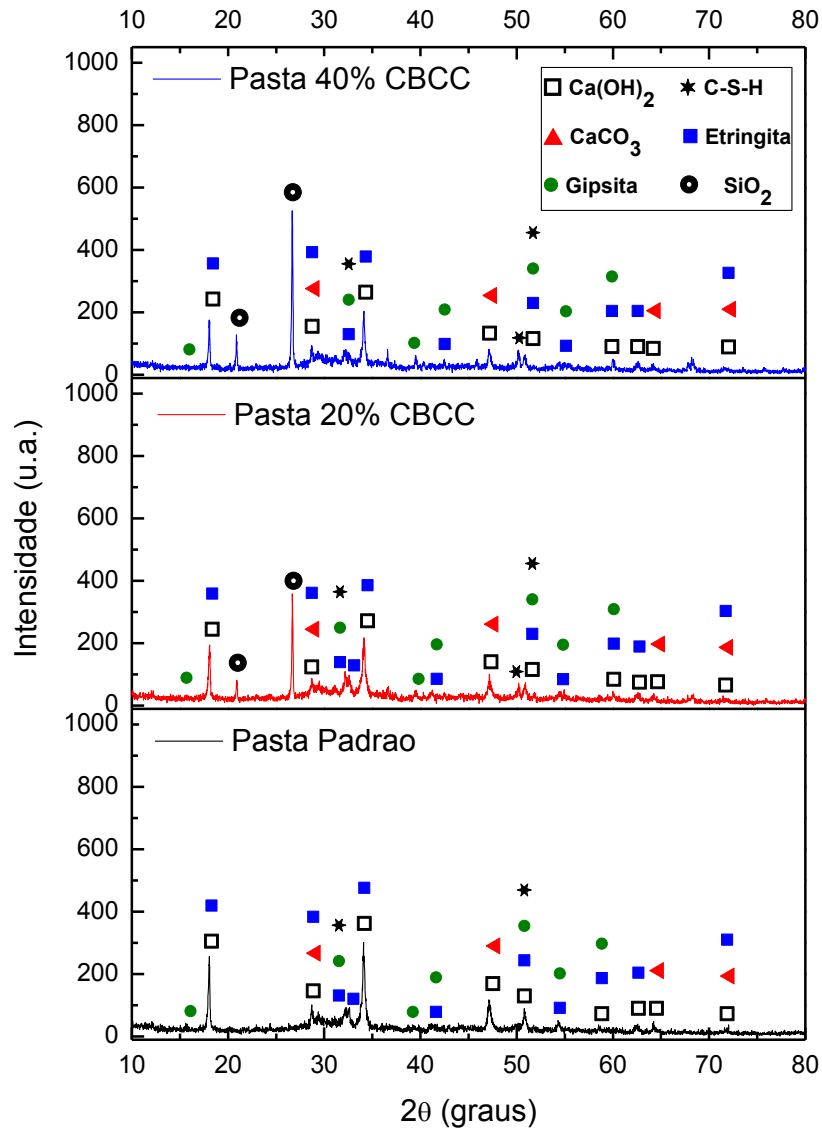
Verificou-se que o aumento no fator água/cimento não influenciou negativamente nos resultados obtidos nas pastas com até 20% de CBCC, podendo ser justificado pelas características granulométricas que conferem a cinza o efeito de preenchimento dos poros existentes entre os grãos de cimento (efeito *filler*), elevando a sua compactação e, conseqüentemente, a resistência à compressão.

Porém, em comparação com as pastas com 20% de CBCC, observa-se um decréscimo da resistência à compressão para as pastas com 40% de CBCC. Esta causa pode ser atribuída ao aumento significativo da quantidade de água em relação a massa de cimento. Segundo Lawrence et al (2003), o aumento na quantidade de cinza envolve uma diminuição na quantidade de cimento e, conseqüentemente, um aumento na proporção de água/cimento na mistura. Por sua vez, isto implica menos produtos formados pelas reações de hidratação ocasionando uma queda na força compressiva em comparação com a pasta padrão sem adição de cinza. Existe, portanto, uma certa proporção a/c, abaixo do qual a hidratação completa é impossível (TAYLOR, 1997).

O efeito da adição de 20% e 40% de CBCC na formação das fases hidratadas pode ser observado nos difratogramas da Figura 5.16. Quando comparada com a pasta padrão, a mistura com cinza do bagaço apresenta boa concordância mineralógica, com exceção das raias de difração referentes ao quartzo, mineral que faz parte da composição da cinza. Segundo Taylor (1997 apud CORDEIRO, 2006), a principal fase hidratada do cimento Portland, o C-S-H, é um silicato mal cristalizado e, portanto, não aparece com nitidez nas

análises. É possível observar também uma diminuição na intensidade dos picos de portlandita com a adição de cinza no sistema.

Figura 5.16 – Comparativo dos difratogramas de raios X das pastas de cimento com as diferentes concentrações de CBCC.



As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam as curvas de TG/DTG referentes as pastas utilizadas para a determinação da atividade pozolânica com o cimento Portland aos 28 dias de cura. As avaliações das análises termogravimétricas revelam as perdas de massa associadas com os produtos de hidratação do cimento. As primeiras perdas de massa, entre 0°C e 350°C, são atribuídas à evaporação de água livre e a decomposição dos hidratos. Em seguida, na faixa de temperatura entre 350°C e 500°C, ocorre a perda de massa decorrente da decomposição do

hidróxido de cálcio. Já a última perda de massa, está associada a decomposição do carbonato de cálcio, que se decompõe entre 500°C e 750°C.

Figura 5.17 – Curvas de TG/DTG da pasta padrão aos 28 dias de cura.

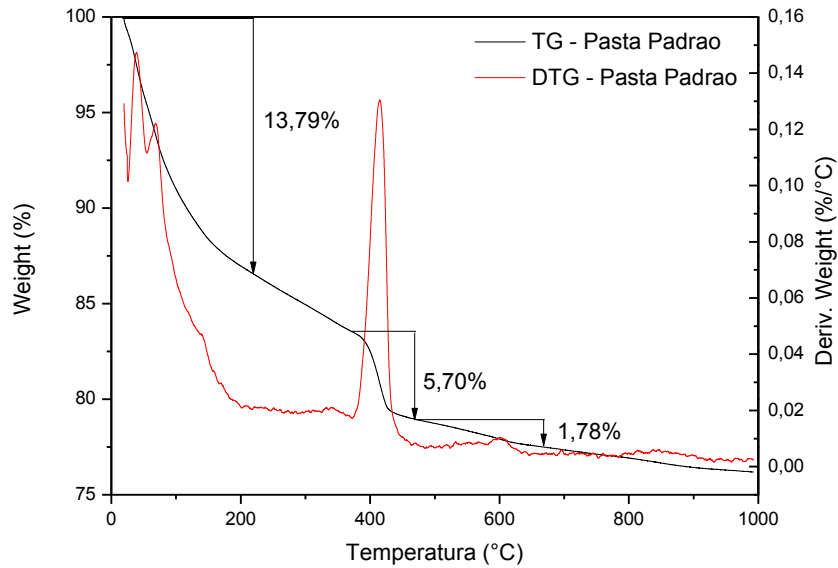


Figura 5.18 – Curvas de TG/DTG da pasta 20% de CBCC aos 28 dias de cura.

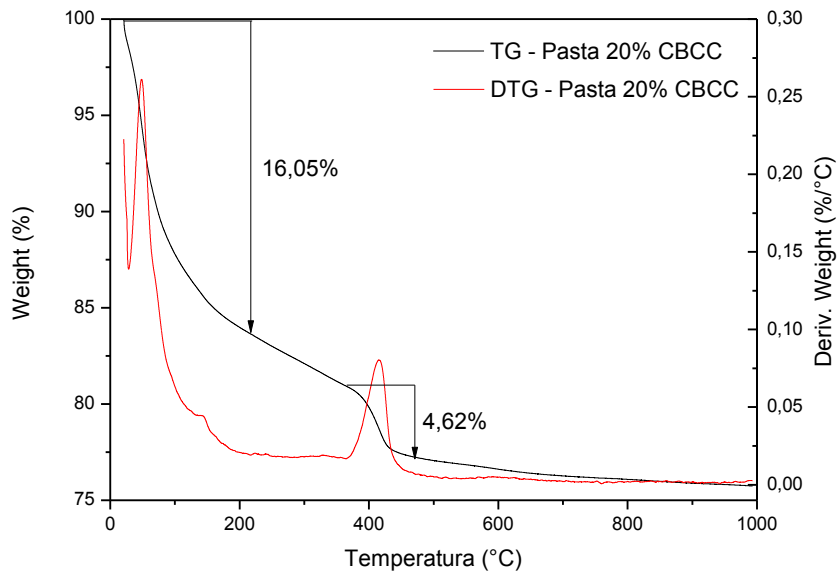
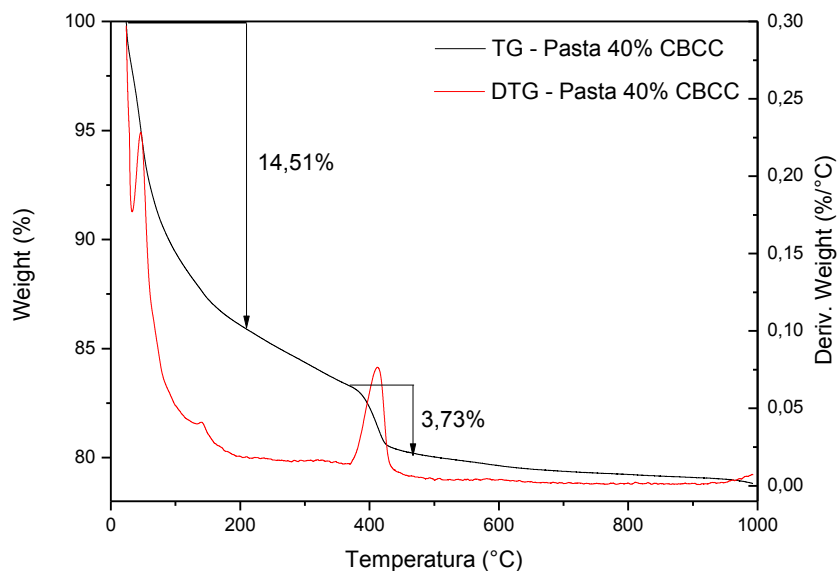


Figura 5.19 – Curvas de TG/DTG da pasta 40% de CBCC aos 28 dias de cura.



Observando as análises de TG/DTG das pastas estudadas, é possível constatar uma diminuição gradativa nas perdas de massa referente ao hidróxido de cálcio para todas as pastas com adição de CBCC, quando comparada com a pasta padrão (Tabela 5.6). Isto pode contribuir, parcialmente, para a maior resistência mecânica da mistura contendo pozolana, o que indica uma boa atividade pozolânica deste material aos 28 dias de hidratação. O resultado desta análise mostra que a CBCC atuou no consumo de Ca(OH)_2 excedente da hidratação do cimento Portland. Isso gerou um aumento da quantidade de C-S-H como produto final, sendo este responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica.

Tabela 5.6 – Perdas de massa obtidas nas curvas termogravimétricas da pasta padrão e das pastas com 20% e 40% de CBCC.

Amostras	Perdas de massa (%)		
	0°C – 350°C (Água livre + hidratos)	350°C – 500°C [Ca(OH) ₂]	500°C – 750°C [Ca(CO ₃)]
Padrão	13,79	5,70	1,78
20% CBCC	16,08	4,62	-
40% CBCC	14,51	3,73	-

Com base nas considerações apresentadas pelos resultados da avaliação da atividade pozolânica, é possível verificar que a CBCC, mesmo com o elevado teor de sílica cristalina na sua composição, apresenta elevada reatividade com o cimento Portland e com a cal. Desta forma, é possível constatar que a adição da cinza do bagaço pode trazer efeitos favoráveis as pastas cimentícias, podendo conferir que sua reatividade é função tanto de efeitos físicos quanto químicos.

5.3 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DA CINZA NAS PROPRIEDADES DAS PASTAS DE CIMENTO

5.3.1 Rendimento das pastas

Na Tabela 5.7 encontram-se todos os componentes químicos usados nas formulações das pastas, seus respectivos volumes absolutos e o rendimento de cada saco de cimento aditivado com os diferentes percentuais de cinza.

Tabela 5.7 – Cálculo do rendimento das pastas sem aditivos.

Pastas	Componentes	Peso (lb)	Volume Absoluto (gal/lb)	Volume (gal)	Volume Total (gal)	Rendimento (pé ³ pasta/ pé ³ cimento)
Padrão	Cimento	94	0,0375	3,5250	8,8832	1,1875
	CBCC	0,0	0,0423	0,0		
	Água	44,5778	0,1202	5,3582		
P20% CBCC	Cimento	94	0,0375	3,5250	10,5568	1,4112
	CBCC	18,80	0,0423	0,7952		
	Água	51,8854	0,1202	6,2366		
P40% CBCC	Cimento	94	0,0375	3,5250	12,2303	1,6349
	CBCC	37,60	0,0423	1,5905		
	Água	59,1912	0,1202	7,1148		

De acordo com os dados obtidos na tabela acima, pode-se concluir que para cada 6 sacos de cimento aditivados com 20% de CBCC, tem-se uma economia de 1,3 sacos equivalentes e, a cada 3 sacos de cimento aditivados com 40% de CBCC, tem-se uma economia de 1,3 sacos equivalentes.

A utilização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar na formulação das pastas cimentícias, além de proporcionar vantagens químicas e físicas aos produtos finais, como foi observado no item 5.2, possibilita um consumo menor de cimento Portland e um melhor aproveitamento dos resíduos industriais poluidores.

5.3.2 Reologia aquecida

A Tabela 5.8 apresenta resumidamente os resultados das propriedades reológicas das pastas de cimento com as diferentes concentrações da cinza. Observa-se que houve um aumento gradativo dos parâmetros reológicos de todas as pastas com adição da cinza (CBCC) em relação a pasta padrão. As curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas não aditivadas com diferentes concentrações de CBCC são apresentadas no Apêndice A.

Tabela 5.8 – Propriedades reológicas das pastas à 35°C.

Temperatura (°C)	Pasta	V.P. (cp)	L.E. (lbf/100 pe²)	Gi (lbf/100 pe²)	Gf (lbf/100 pe²)
35	Padrão	28,97	29,88	12	18
35	20% CBCC	43,19	35,35	15	20
35	40% CBCC	56,25	42,62	18	23

O aumento da viscosidade plástica pode estar relacionado com o tamanho das partículas de cinza, inferior ao do cimento Portland. Isto aumenta a absorção de água do sistema, contribuindo para o aumento dos valores de viscosidade. As partículas de CBCC, cujo diâmetro médio é aproximadamente 2,5 vezes inferior que o diâmetro das partículas de cimento, preenchem os espaços vazios existentes entre os grãos de cimento. Este mecanismo resulta no aumento de coesão das partículas com consequente aumento da viscosidade.

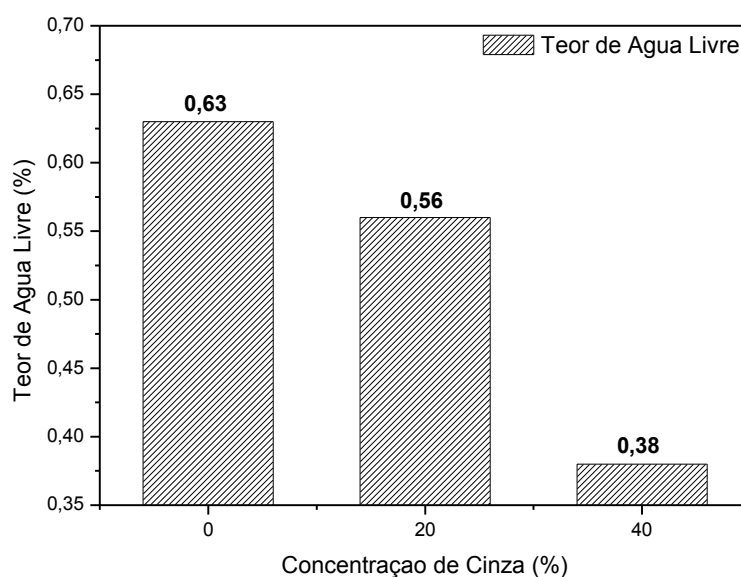
5.3.3 Perda de filtrado

Através do ensaio de perda de filtrado verificou-se uma rápida desidratação para todas as pastas com concentrações de cinza, inclusive a pasta padrão. Isto se deve a incapacidade das pastas de cimento em reterem água sob pressão, sendo necessário, portanto, a utilização de aditivo controlador de filtrado para reter a água do sistema.

5.3.4 Água livre ambiente

O resultado de água livre à temperatura ambiente é importante para quantificar o volume de água sobrenadante, ou seja, da água que não participará das reações de hidratação do cimento. Os resultados de água livre estão descritos na Figura 5.20.

Figura 5.20 – Resultados dos ensaios de água livre.



Observa-se uma redução gradativa da água sobrenadante com o incremento de cinza de biomassa. Isto, provavelmente, se dá em função do pequeno tamanho das partículas de cinza que, devido à maior área superficial em contato com a água, aceleram os processos de absorção de água e ajudam na redução do teor de água livre.

5.3.5 Estabilidade em tubo de decantação

Na Tabela 5.9 são apresentados os resultados obtidos nos testes de estabilidade. Pode-se observar uma redução no rebaixamento do topo com a adição da cinza do bagaço da cana em relação a pasta padrão. Os resultados dos pesos específicos das seções das pastas com 0%, 20% e 40% de CBCC, apresentados na mesma tabela, mostram uma diferença menor que 0,5 lb/gal (0,06 Kg/dm³) entre as seções (fundo para o topo) e rebaixamento de topo menor que 5 mm, exigidos pela API. Portanto, se estas pastas forem utilizadas em poços de petróleo, não haverá rebaixamento na parte superior do poço, resultando em homogeneidade ao longo do trecho cimentado.

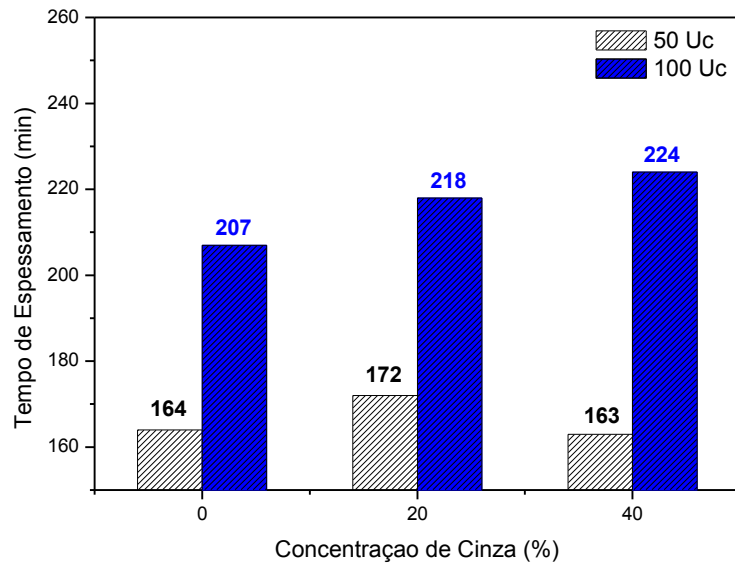
Tabela 5.9 – Rebaixamento médio dos corpos e peso específico das seções.

Concentração de CBCC (%)	Rebaixamento médio (mm)	Peso específico das seções (lb/gal)					$\Delta\rho$
		Topo	Interm. I	Interm. II	Fundo		
0	4,50	15,82	15,90	15,85	16,20	0,38	
20	3,32	15,70	15,47	15,57	15,80	0,09	
40	1,34	15,72	15,82	15,74	15,81	0,09	

5.3.6 Tempo de espessamento

Os resultados de tempo de espessamento em função da concentração de CBCC estão exibidos na Figura 5.21. De acordo com os resultados apresentados, percebe-se que o incremento da concentração de cinza resultou em um aumento do tempo de espessamento. Isto se deve ao fato de que as formulações de pastas com alto fator água/cimento, ou seja, com menor teor de cimento na mistura, contribuem para retardar a pega.

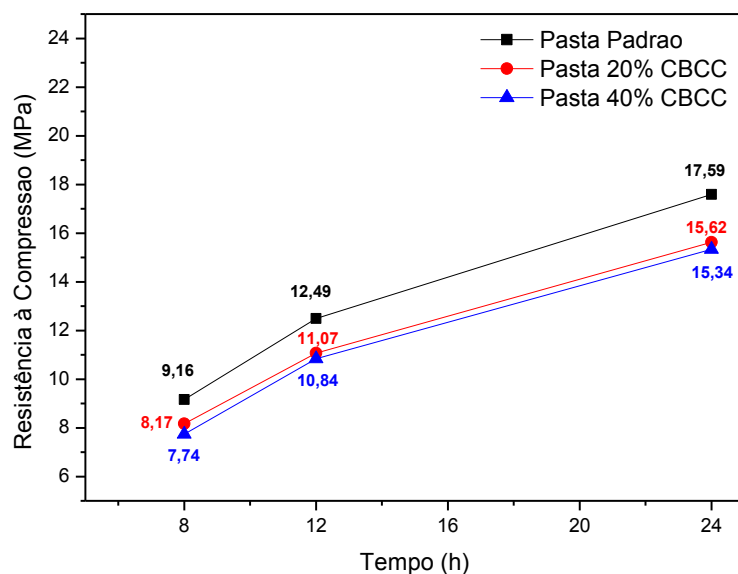
Figura 5.21 – Curvas de tempo de espessamento das pastas com diferentes percentuais de CBCC: Comparação entre 50 Uc e 100 Uc.



5.3.7 Resistência à compressão – método ultrassônico (UCA)

A resistência à compressão das pastas testadas foi determinada pelo método ultrassônico, conforme descrito na seção 4.6.9. A Figura 5.22 mostra a resistência das pastas após 24 horas de cura. Os resultados mostram que o aumento da concentração de CBCC causa um efeito negativo na resistência inicial das pastas de cimento.

Figura 5.22 – Acompanhamento da resistência à compressão (UCA) das pastas após 24 horas de cura.



Observa-se que as resistências das pastas com 20% e 40% de CBCC após 24 horas de cura equivalem, respectivamente, a 89% e 87% da resistência da pasta padrão. O efeito de diluição do cimento Portland, consequência da adição de cinza, proporciona queda na resistência inicial. Porém, mesmo que as pastas com cinza apresentem porcentagens de queda da resistência de 10% e 13% com relação a pasta padrão, os resultados podem ser considerados satisfatórios.

Os resultados de uma variedade de estudos introduzindo uma comparação entre o cimento pozolânico e o correspondente cimento Portland de referência, mostram que as pastas de cimento com apreciável conteúdo de pozolana apresentam melhor desempenho em longo prazo do que no início da vida (MASSAZZA, 1993). Isso foi observado no teste de atividade pozolânica com o cimento Portland, que mostrou que a adição de CBCC proporciona um aumento da resistência à compressão somente aos 28 dias de cura, comportamento que é atribuído a lenta velocidade da reação pozolânica.

5.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE APLICAÇÃO TECNOLÓGICA DA CINZA NAS OPERAÇÕES DE REVESTIMENTO E COMPRESSÃO DE CIMENTO (*SQUEEZE*)

5.4.1 Reologia aquecida

A Tabela 5.10 apresenta resumidamente o comportamento das pastas segundo o modelo reológico de Bingham nas diferentes temperaturas de circulação (BHCT = 35°C e BHSqT = 41°C). Observa-se que, no geral, houve uma pequena diminuição nos valores de viscosidade das pastas com adição da cinza (CBCC) em relação a pasta padrão para as temperaturas estudadas. O comportamento esperado seria que o incremento da cinza de biomassa provocasse um aumento nos valores de viscosidade plástica, como foi observado nos resultados do item 5.3.2. Porém, o que pode ter acontecido é que as partículas de cinza aderiram mais facilmente as moléculas do dispersante por terem uma granulometria mais refinada do que a do cimento Portland. As curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas com diferentes concentrações de CBCC utilizados para simular a aplicação tecnológica da cinza são apresentadas no Apêndice B.

Tabela 5.10 – Propriedades reológicas das pastas nas temperaturas de revestimento (35°C) e *squeeze* (41°C).

Temperatura (°C)	Pastas aditivadas	VP (cP)	LE (lbf/100ft²)	Gi (lbf/100ft²)	Gf (lbf/100ft²)
35	REV – 0% CBCC	217,73	16,21	5	25
	REV – 20% CBCC	208,75	13,55	6	36
	REV – 40% CBCC	213,93	15,92	9	60
41	SQZ – 0% CBCC	172,81	6,18	3	13
	SQZ – 20% CBCC	172,76	3,69	4	18
	SQZ – 40% CBCC	176,02	4,02	5	28

Os resultados mostram que os valores de limite de escoamento das pastas com 20% e 40% de CBCC são ligeiramente menores que os valores das pastas padrão. De acordo com Machado (2002), a tensão limite de escoamento acontece devido às interações entre as partículas e está diretamente relacionada com a superfície específica do material.

Observa-se que as pastas aquecidas a uma temperatura mais elevada apresentam valores de limite de escoamento mais baixos, o que já era esperado, pois, um acréscimo na temperatura provoca o aumento da interação entre as partículas deixando as pastas mais fluidas inicialmente, fazendo com que uma força menor seja necessária para iniciar o cisalhamento. Com relação aos valores de Gi e Gf das pastas, observa-se que houve um aumento gradativo destes valores com o incremento da cinza.

5.4.2 Perda de filtrado

De acordo com os dados apresentados na Figura 5.23 e, mais detalhadamente, nas Tabelas 5.11 e 5.12 é possível observar que as pastas com 20% e 40% de CBCC ultrapassaram o limite máximo de perda de volume de filtrado de 100 mL/30 min exigidos pelo padrão API. No teste de reologia, apresentado no item anterior (5.4.1), foi observado que houve um aumento nos valores dos géis, e como o teste de perda de filtrado é realizado em condições estáticas, o que pode ter acontecido é que a cinza gelificou a pasta e dificultou a ação do controlador.

Nelson & Guillot (2006) afirmam que a perda de filtrado não controlada para a formação provoca um aumento na densidade da pasta, mudando assim, suas propriedades físicas, e como consequência a pasta pode tornar-se im bombeável.

Figura 5.23 – Resultados de perda de filtrado nas temperaturas de revestimento (35°C) e *squeeze* (41°C).

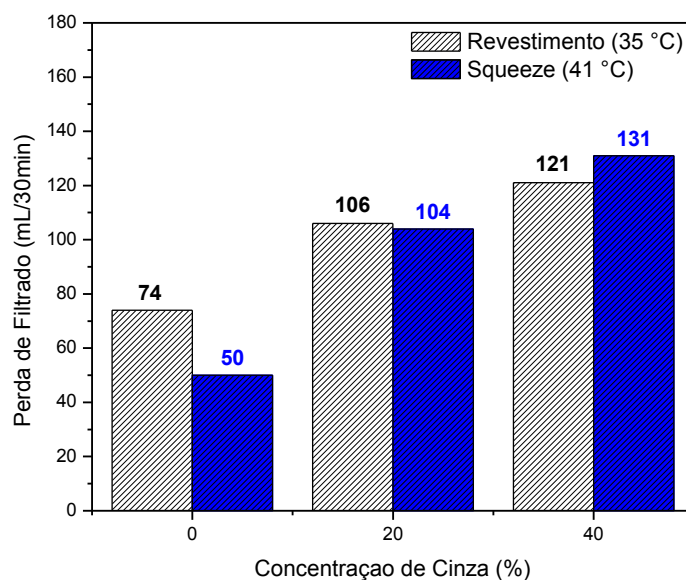


Tabela 5.11 – Perda de filtrado – Operações de revestimento.

Filtrado	Filtrado	Filtrado	Filtrado
	REV – 0% CBCC	REV – 20% CBCC	REV – 40% CBCC
Temperatura (°C)	35	35	35
Pressão (psi)	1000	1000	1000
Volume (mL)	37	53	53
Tempo (min)	30	30	23
Filtrado (mL/30mim)	74	106	121

Tabela 5.12 – Perda de filtrado – Operações de *squeeze*.

Filtrado	Filtrado	Filtrado	Filtrado
	SQZ – 0% CBCC	SQZ – 20% CBCC	SQZ – 40% CBCC
Temperatura (°C)	41	41	41
Pressão (psi)	1000	1000	1000
Volume (mL)	25	52	56
Tempo (min)	30	30	22
Filtrado (mL/30min)	50	104	131

De acordo com os dados apresentados nas Tabelas 5.11 e 5.12, observa-se que as pastas com 40% de CBCC apresentaram desidratação prematura, podendo causar falhas nas operações de cimentação. Entretanto, pode-se concluir que as pastas com 20% de CBCC tanto para as operações de revestimento quanto para as operações de compressão de cimento, apresentaram um comportamento mais próximo se comparado com as pastas padrão, que têm, respectivamente, volumes de filtrado de 74 mL/30 min e 50 mL/30 min, considerados ideais. Como os volumes excedentes são de apenas 6 e 4 mL, uma correção pode ser feita com um ajuste na concentração do controlador de filtrado.

5.4.3 Água livre ambiente

Todas as pastas avaliadas neste trabalho, tanto para as operações de revestimento quanto para operações de compressão de cimento, não apresentaram volume de água sobrenadante. Isto significa que a pasta não sedimenta quando deixada em repouso por duas horas à temperatura ambiente. O pequeno tamanho das partículas de cinza, é um dos fatores que ajudam na redução do teor de água livre. Partículas menores são mais reativas devido a maior área superficial em contato com a água e, com isso, aceleram os processos de hidratação.

5.4.4 Estabilidade em tubo de decantação

Os resultados dos pesos específicos das seções das pastas com 0%, 20% e 40% de CBCC, tanto para operações de revestimento quanto para operações de compressão de cimento, apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14, mostram que as pastas não sedimentaram e não houve rebaixamento de topo em nenhuma das pastas estudadas.

Tabela 5.13 – Rebaixamento médio dos corpos e peso específico das seções – Operações de revestimento.

Concentração de CBCC (%)	Rebaixamento médio (mm)	Peso específico das seções (lb/gal)					$\Delta\rho$
		Topo	Interm. I	Interm. II	Fundo		
REV – 0%	0	15,88	16,05	16,02	16,07	0,18	
REV – 20%	0	16,03	16,04	16,10	16,06	0,03	
REV – 40%	0	15,51	15,56	15,58	15,62	0,12	

Tabela 5.14 – Rebaixamento médio dos corpos e peso específico das seções – Operações de squeeze.

Concentração de CBCC (%)	Rebaixamento médio (mm)	Peso específico das seções (lb/gal)					$\Delta\rho$
		Topo	Interm. I	Interm. II	Fundo		
SQZ – 0%	0	16,04	16,06	16,00	16,08	0,04	
SQZ – 20%	0	16,09	16,03	16,06	16,11	0,01	
SQZ – 40%	0	16,02	16,02	16,04	16,06	0,04	

É possível observar que todas as pastas apresentam uma diferença de peso específico menor que 0,5 lb/gal entre as seções (fundo para o topo), portanto, se estas pastas forem utilizadas em poços de petróleo, não haverá rebaixamento na parte superior do poço, resultando em homogeneidade ao longo do trecho cimentado. Desta forma, a bainha de cimento apresentaria seções com características e propriedades adequadas para aplicação.

5.4.5 Tempo de espessamento

Os resultados de tempo de espessamento em função da concentração de CBCC estão exibidos nos gráficos das Figuras 5.24 e 5.25. De acordo com os resultados apresentados, percebe-se que o incremento da concentração de cinza resultou em uma diminuição do tempo de espessamento das pastas.

Figura 5.24 – Tempo de espessamento com diferentes percentuais de CBCC: Comparação entre 50 Uc e 100 Uc na temperatura de revestimento (35°C).

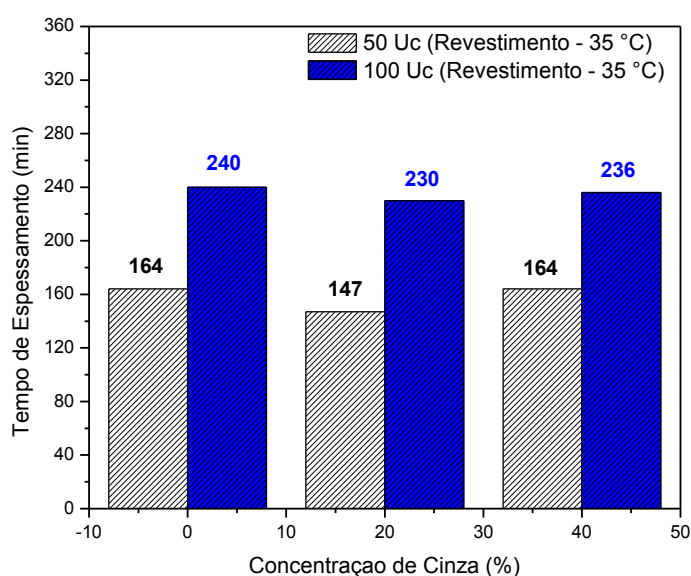
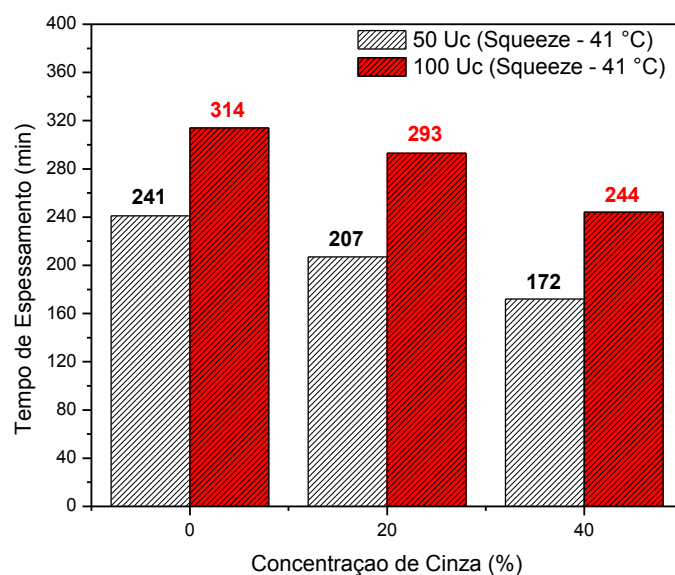


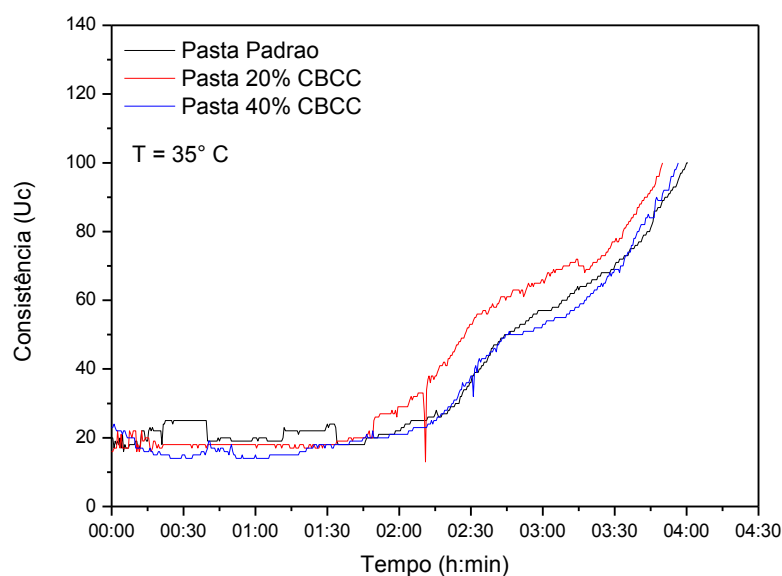
Figura 5.25 – Tempo de espessamento com diferentes percentuais de CBCC: Comparação entre 50 Uc e 100 Uc na temperatura de squeeze (41°C).



A partir dos dados apresentados nas Figuras 5.26 e 5.27, é possível perceber que as pastas com CBCC, destinadas às operações de revestimento, foram as que se comportaram o mais próximo dos valores de tempo de espessamento da pasta padrão. Ainda de acordo com a Figura 5.26, observa-se que com o incremento da concentração de cinza, não há diferença significativa no tempo de pega.

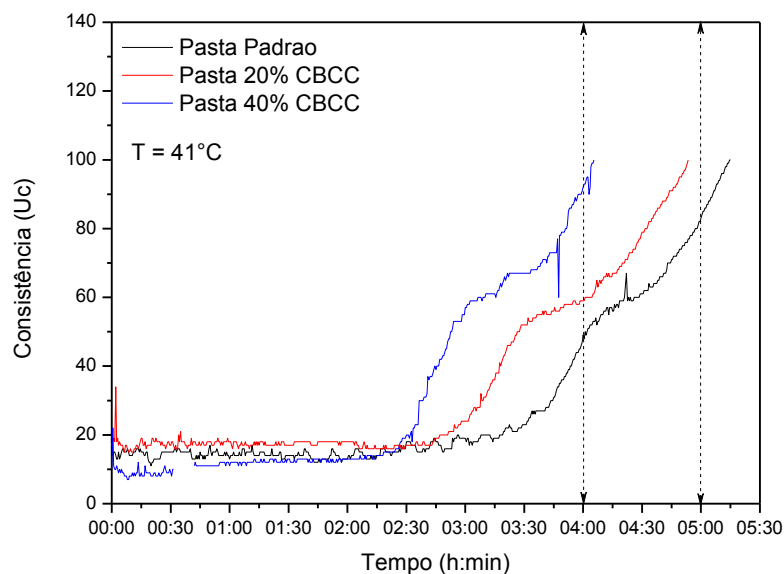
O tempo de pega da pasta padrão para a operação de revestimento apresentou valor coerente com o exigido pelas companhias petrolíferas que é na faixa de 4 a 5 horas para as condições de poço definidas. Embora as pastas com 20% e 40% de CBCC tenham exibido tempo de pega muito próximo do valor ideal, foram consideradas como pega acelerada. A correção desse tempo pode ser feita com um aumento na concentração de dispersante ou com a utilização aditivos químicos retardadores de pega.

Figura 5.26 – Curvas de tempo de espessamento – Operações de revestimento.



Para as operações de *squeeze*, as pastas com 20% e 40% de CBCC, apresentaram comportamento semelhante à pasta padrão até decorridas 2 horas e 30 minutos de teste, como mostra a Figura 5.27. Após esse período, as pastas com CBCC têm um ganho de consistência mais acentuado, porém, o tempo de pega das pastas apresentaram valores coerentes com os exigidos pelas companhias petrolíferas que é na faixa de 4 a 5 horas para as condições de poço definidas.

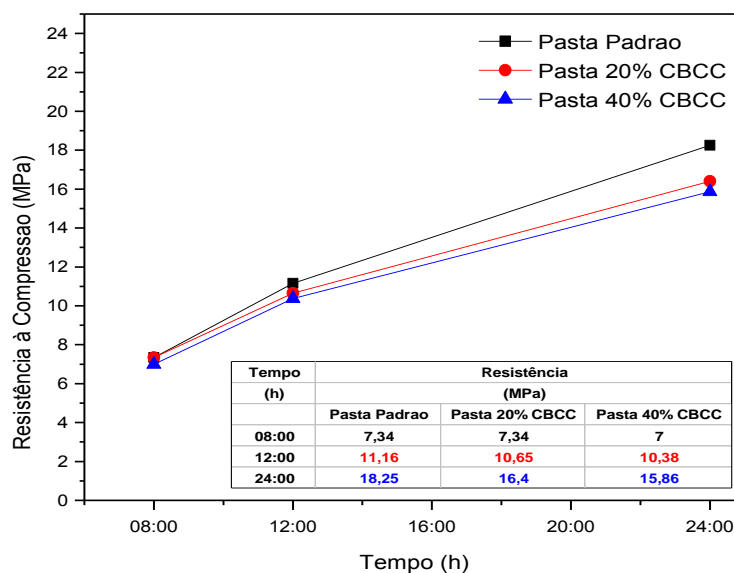
Figura 5.27 – Curvas de tempo de espessamento – Operações de *squeeze*.



5.4.6 Resistência à compressão – método ultrassônico (UCA)

Na Figura 5.28 estão apresentados os resultados da resistência à compressão das pastas após 24 horas de cura. Os resultados mostram que o aumento da concentração de CBCC causa um efeito negativo na resistência inicial das pastas de cimento, assim como também foi observado nos resultados obtidos para as pastas de cimento sem aditivos químicos (item 5.3.7).

Figura 5.28 – Acompanhamento da resistência à compressão (UCA) após 24 horas de cura – Operações de Revestimento.



Observa-se que a resistência à compressão das pastas com 20% e 40% de CBCC equivalem, respectivamente, a cerca de 90% e 87% da resistência da pasta padrão após 24 horas de cura. O efeito de diluição do cimento Portland, consequência da adição de 20% e 40% de cinza, proporciona a queda na resistência inicial. Mesmo que as pastas com 20% e 40% cinza apresentem, respectivamente, porcentagens de queda da resistência de 10% e 13% com relação a pasta padrão, pode-se considerar os resultados satisfatórios. Segundo Metha & Monteiro (2001), a taxa de velocidade da reação pozolânica é lenta e, como consequência, isto afeta diretamente no calor de hidratação e no desenvolvimento da resistência inicial, além do aumento da razão a/c levar a resistência das pastas a diminuir.

CAPÍTULO 6

Conclusões

6 CONCLUSÕES

As principais contribuições deste trabalho estão relacionadas a potencialização da cinza de biomassa da cana-de-açúcar como material pozolânico e, principalmente, a avaliação dos mecanismos de atuação da CBCC nas propriedades de pastas e sua aplicabilidade em sistemas de pastas destinadas à cimentação de poços petrolíferos.

Os resultados mostram que as condições adotadas na moagem e requeima (calcinação) da cinza foram adequadas para conferir elevada reatividade ao material, mesmo com o alto teor de sílica cristalina na sua estrutura. Dentre os procedimentos investigados, a moagem por um período de 6 hs e sua posterior calcinação por 5 hs conduziram à cinza de biomassa da cana-de-açúcar uma elevada atividade pozolânica, tanto na avaliação pelo método mecânico (IAP com o cimento Portland por RC) quanto pelo método químico (IAP com a cal).

No que diz respeito às pastas formuladas apenas com cinza, cimento e água, os resultados mostram que as pastas com 20% e 40% de CBCC possuem grande influência sobre todas as propriedades das pastas de cimento, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. Pode-se dizer que:

- ✓ A adição de 20% de CBCC na formulação de pastas cimentícias é o mais adequado em termos de resistência mecânica. Isto pode estar relacionado não só à ação física de preenchimento dos poros, como também, à quantidade de CH disponível para a reação pozolânica, produzindo uma maior quantidade de C-S-H, responsável pelo aumento da resistência. Uma atenção especial também deve ser dada a adição de 40% de cinza, já que esta teve um valor de resistência ligeiramente maior que a pasta padrão;
- ✓ No que se refere as propriedades reológicas, os resultados mostram que o incremento da cinza acarreta um aumento gradativo da viscosidade das pastas, sendo necessário a utilização de aditivos dispersantes na formulação das pastas;
- ✓ Em relação aos ensaios de perda de filtrado, verificou-se uma rápida desidratação para todas as pastas com concentrações de cinza, inclusive a pasta padrão, sendo necessário, portanto, a utilização de aditivo controlador de filtrado para reter a água do sistema;
- ✓ A adição da CBCC nos percentuais estudados proporcionou uma diminuição gradativa no teor de água livre e nos valores de rebaixamento médio do topo;
- ✓ Com o incremento da concentração de cinza foi observado um pequeno retardo no tempo de pega das pastas;

- ✓ Os resultados de resistência mecânica pelo método não destrutivo (UCA), no período de 24 h, mostraram que as resistências das pastas com cinza foram ligeiramente inferiores em relação a pasta padrão. Essa é uma pequena diferença que pode ser considerada tolerável sabendo que pastas de cimento contendo pozolana apresentam melhor desempenho em longo prazo do que na fase inicial de hidratação.

No que diz respeito aos mecanismos de atuação da CBCC nas pastas aditivadas para atender as necessidades das condições de poço tanto para as operações de revestimento quanto para as operações de compressão de cimento (*squeeze*), pode-se dizer que:

- ✓ Os resultados de reologia se mostraram satisfatórios para uma aplicação real de campo, pois a adição de CBCC nos percentuais estudados apresentaram, no geral, valores de LE e VP menores do que os apresentados pela pasta padrão;
- ✓ O volume de filtrado liberado por todas as pastas com adição de cinza ultrapassaram o limite máximo da faixa aceitável (100 mL/30 min) quando submetido a um diferencial de pressão de 1000 psi. Porém, pode-se concluir que as pastas com 20% de cinza apresentam um comportamento mais próximo se comparado com a pasta padrão, sendo necessário a realização de um ajuste na concentração do controlador de filtrado para corrigir este problema;
- ✓ Em relação aos testes de água livre e estabilidade, foi observado que as pastas aditivadas com CBCC, nos percentuais estudados, apresentaram resultados satisfatórios para uma aplicação real de campo, pois as pastas não sedimentaram e mantiveram-se bastante estáveis e com variação mínima entre as seções de fundo e de topo;
- ✓ Em relação ao tempo de espessamento, foi observado que as pastas com 20% e 40% de CBCC acarretaram uma pequena aceleração no tempo de pega. Pode-se concluir que as pastas com cinza de biomassa destinadas às operações de revestimento mostraram um comportamento mais próximo se comparado com a pasta padrão, pois, as pastas com 20% e 40% de CBCC apresentaram, respectivamente, tempos de pega 10 e 4 min mais cedo que a pasta padrão. No entanto, as pastas com cinza destinadas para as operações de *squeeze*, apesar de apresentarem tempos de espessamento bastante diferentes quando comparados com a pasta padrão, apresentaram tempos de pega dentro do limite ideal (entre 4h e 5h);

- ✓ Os resultados de resistência mecânica por ultrassom mostraram que as pastas contendo CBCC apresentaram resistência ligeiramente inferiores em relação a pasta padrão em idades mais baixas de hidratação. Porém, essa é uma pequena diferença que pode ser considerada tolerável, já que as resistências finais em idades mais avançadas são superiores a pasta padrão.

De forma geral, os resultados obtidos foram satisfatórios, as propriedades reológicas, água livre, estabilidade, tempo de espessamento e resistência à compressão ficaram dentro dos padrões API e aceitáveis para uma operação de cimentação. As alterações no teste de controle de filtrado resultantes da adição da cinza do bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades no estado fresco de pastas de cimento, são de pequena significância e facilmente corrigidas por meio de um ajuste na concentração dos aditivos químicos tradicionalmente empregados na composição de pastas. Desta forma, adições de até 20% e 40% BWOC são possíveis, e contribuem para a diminuição do consumo de cimento pela indústria do petróleo e gás natural.

Referências

REFERÊNCIAS

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API RP 10B – *Recommended Practice for Testing Well Cements*, 2005.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API SPEC 10A – *Specifications for Cements and Materials for Well Cementing*, 2002.

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

ANJOS, Marcos A. S.; MARTINELLI, Antonio, E.; MELO, Dulce, M., A. Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. **Materials Science and Engineering A**, v. 529, p. 49-54, 25 November 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR5732: **Cimento Portland comum**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.
_____. **NBR5732**: especificação. Rio de Janeiro, jul. 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
_____. **NBR 12653**: especificação. Rio de Janeiro, jun. 1992.

CHUSILP, Nuntachai; LIKHITSRIPAIBOON, Napongsatorn; JATURAPITAKKUL, Chai. Development of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete. **Asian Journal on Energy and Environment**, Thailand, v. 10, n. 3, p. 149-159, July 2009.

CIMENTO.ORG. O Mundo do Cimento. Disponível em: <www.cimento.org>. Acesso em: out 2013.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <www.conab.gov.br>. Acesso em: set. 2013.

CORDEIRO, Guilherme. C. **Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto**. 2006. 445 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), 2009. 445 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozzolana em materiais cimentícios. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 82-86, 20 janeiro 2009.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 10, p. 3301-3303, October 2009.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Cinza ultrafina do bagaço de cana-de-açúcar: material pozzolânico de alto potencial para países tropicais. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 3, n. 1, p. 50-67, março 2010.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <www.embrapa.br>. Acesso em: set 2013.

FINK, Johannes K. **Oil field chemicals**. 1. ed. United States of America: Elsevier Science, 2003.

FREITAS, Elaine S. **Caracterização da cinza do bagaço da cana-de-açúcar do município de Campos dos Goytacazes para uso na construção civil**. 2005. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), 2005. 81 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2005.

FREITAS, Julio C. O. **Adição de poliuretana em pastas de cimento para poços de petróleo como agente de correção de filtrado**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo), 2008. 92 f. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2008.

FRÍAS, Moisés; VILLAR, Ernesto; SAVASTANO, Holmer. Brazilian sugar cane bagasse ashes from the cogeneration industry as active pozzolans for cement manufacture. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 4, p. 490-496, April 2011.

HERNÁNDEZ, J. F. M.; MIDDENDORF, B.; GEHRKE, M.; BUDELMANN, H. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: study of the reaction. **Cement and Concrete Research**, United States of America, v. 28, n. 11, p. 1525-1536, 4 August 1998.

JACKSON, Peter. J. Portland cement: classification and manufacture. In: HEWLETT, Peter C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4 ed. United Kingdom: Elsevier, 2004. p. 25-94.

LAWRENCE, Philippe; CYR, Martin; RINGOT, Erik. Mineral admixtures in mortars: effect of inert materials on short-term hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1939-1947, 15 May 2003.

MACEDO, Pamela C. **Avaliação do desempenho de argamassas com adição de cinza do bagaço de cana-de-açúcar**. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), 2009. 116 f. . Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, SP, Brasil, 2009.

MACHADO, José C. V. **Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo**. 1 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MASSAZZA, Franco. Pozzolanic cements. **Cement & Concrete Composites**, v. 15, n. 4, p. 185-214, 1993.

MASSAZZA, Franco. Pozzolana and pozzolanic cements. In: HEWLETT, Peter C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4 ed. United Kingdom: Elsevier, 2004. p. 471-635.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concrete: Microstructure, Properties and Materials**. 2. ed. United States of America: The McGraw-Hill Companies, 2001.

MONTANHEIRO, T. J.; YAMAMOTO, J. K.; KIHARA, Y. Proposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: difratometria de raios X como método alternativo. **Revista do Instituto Geológico**, p. 1-9, 2003.

MOREIRA, Jose R.; GOLDEMBERG, Jose. The alcohol program. **Energy Policy**, v. 27, n. 4, p. 229-245, April 1999.

NELSON, Erik B.; GUILLOT, Dominique. **Well cementing**. 2. ed. Texas: Schlumberger, 2006.

ODLER, Ivan. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, Peter C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4 ed. United Kingdom: Elsevier, 2004. p. 241-297.

PAULA, Marcos O. **Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland**. 2006. 60 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola), 2006. 60 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 2006.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; DÍAZ-PINZÓN, L.; ORDÓÑEZ, L. M. Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 3, p. 321-325, 18 February 2002.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁZQUEZ, S.; BONILLA, M. Determination of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking residue. Thermogravimetric analysis studies on FC3R lime pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 1085-1091, July 2003.

PROCANA BRASIL. Centro de Informações Sucroenergéticas. Disponível em: <www.jornalcana.com.br/ProCana-Brasil> Acesso em: set. 2013.

SANTOS, Sílvia. **Produção e avaliação do uso de pozolana com baixo teor de carbono obtida da cinza de casca de arroz residual para concreto de alto desempenho**. 2006. 285 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), 2006. 285 f. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2006.

SINGH, N. B.; SINGH, V. D.; RAI, S. Hydration of bagasse ash-blended Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9. p. 1485-1488, September 2000.

SNELLINGS R.; MERTENS, G.; ELSSEN, J. Calorimetric Evolution of the Early Pozzolanic Reaction of Natural Zeolites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 101, n.1, p. 97-105, July 2010.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2 ed. London: Thomas Telford, 1997.

THOMAS, José E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

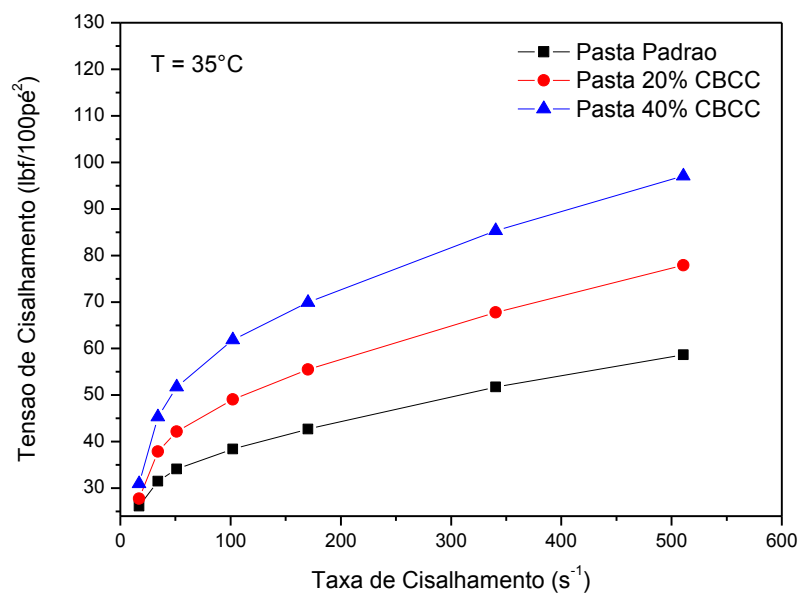
UNICA. União da Indústria de Cana-de-Açúcar. Disponível em: <www.unica.com.br>. Acesso em: set. 2013.

Apêndices

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curvas das tensões de cisalhamento em função das taxas de cisalhamento (deformação) das pastas nas diferentes concentrações de CBCC (sistema cinza, cimento e água).

Figura 8.1 – Curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas não aditivadas com diferentes concentrações de CBCC.



APÊNDICE B – Curvas das tensões de cisalhamento em função das taxas de cisalhamento das pastas nas diferentes concentrações de CBCC (operações de aplicabilidade da cinza – revestimento e *squeeze*).

Figura 8.2 – Curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas com diferentes concentrações de cinza – Operação de revestimento (BHCT = 35°C).

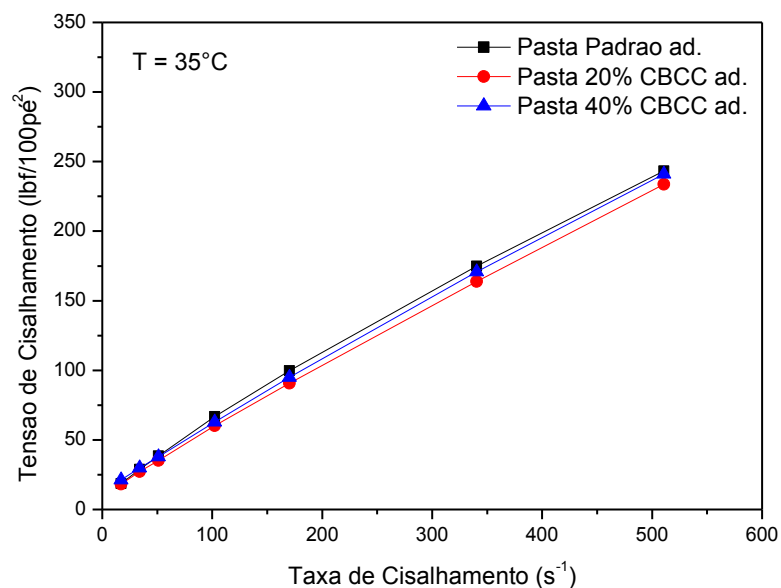


Figura 8.3 – Curvas da tensão em função da taxa de cisalhamento das pastas com diferentes concentrações de cinza – Operação de *squeeze* (BHSqT = 41°C).

