



Carolina Bocaiuva Leite da Silva

Efeito de rochas salinas na hidratação e comportamento mecânico de pastas cimentícias para poços de petróleo

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Flávio de Andrade Silva

Co-Orientador: Prof. Eurípedes do Amaral Vargas Junior



Carolina Bocaiuva Leite da Silva

**Efeito de rochas salinas na hidratação e
comportamento mecânico de pastas
cimentícias para poços de petróleo**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do Departamento de Engenharia Civil do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Flávio de Andrade Silva

Orientador

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Prof. Eurípedes do Amaral Vargas Junior

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Prof. Júlio Jerônimo Holtz Silva Filho

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Prof. Romildo Dias Tolêdo Filho

Departamento de Engenharia Civil – UFRJ

Prof. Márcio da Silveiro Carvalho

Coordenador Setorial do

Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de Agosto de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Carolina Bocaiuva Leite da Silva

Graduou-se em Engenharia Civil pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro em julho de 2014. Atualmente é aluna de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da PUC-Rio.

Ficha Catalográfica

Silva, Carolina Bocaiuva Leite da

Efeito de rochas salinas na hidratação e comportamento mecânico de pastas cimentícias para poços de petróleo / Carolina Bocaiuva Leite da Silva ; orientador: Flávio de Andrade Silva ; co-orientador: Eurípedes do Amaral Vargas Junior. – 2016.

101 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, 2016.

Inclui bibliografia

1. Engenharia civil – Teses. 2. Cimento Portland. 3. Pastas cimentícias. 4. Poços de petróleo. 5. NaCl. 6. Halita. I. Silva, Flávio de Andrade. II. Vargas Júnior, Eurípedes do Amaral. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. IV. Título.

CDD: 624

Agradecimentos

Aos meus pais, professores por formação e vocação, um agradecimento pelo incentivo, confiança e, principalmente, pelo apoio incondicional.

Ao Diego, que acreditou mais do que ninguém na minha capacidade de superar desafios, e esteve sempre ao meu lado.

Ao meu orientador, Professor Flávio, que me abriu diversas portas no mundo acadêmico, e me transmitiu, ao longo de todo o mestrado, calma e paciência: muito obrigada.

Aos colegas do LEM, aos técnicos e professores do CETEM e ao Elias, um agradecimento pela grande ajuda ao longo de todo o programa experimental.

Ao CNPq, pela concessão de bolsa que muito me incentivou e tornou possível a realização desta pesquisa.

E aos meus amigos, sem os quais o caminho perde a graça.

Resumo

Leite da Silva, Carolina Bocaiuva; Silva, Flávio de Andrade (Orientador); Vargas Júnior, Eurípedes do Amaral (Co-orientador). **Efeito de rochas salinas na hidratação e comportamento mecânico de pastas cimentícias para poços de petróleo.** Rio de Janeiro, 2016. 101p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Na formulação e preparo de pastas cimentícias destinadas ao revestimento de poços de petróleo é imperativo que seja levado em conta o conjunto de condições associadas ao ambiente da prospecção. Esta tese tem por objetivo investigar a interação entre a halita e pastas cimentícias, no âmbito da exploração das reservas do pré-sal brasileiro, através da caracterização de propriedades químicas e mecânicas da pasta na presença de NaCl. A influência da temperatura, importante característica da camada em questão, também foi avaliada, a partir de duas condições de cura, a 23°C e 60°C. Sendo o sal artificial (para análises laboratoriais - PA) comumente empregado em substituição à halita na simulação dos efeitos da dissolução dos maciços salinos durante a cimentação, estes dois materiais foram utilizados comparativamente ao longo deste estudo. Os comportamentos observados em ensaios de compressão uniaxial foram similares, tendo sido demonstrado que, em baixas temperaturas, ocorrem ganho de resistência para adições salinas de até 10% e perda de resistência para valores. Alterações nos mecanismos de hidratação e produtos formados são estudadas através de análises de difração de raios-x e termogravimetria. A partir destes testes, é possível a verificação da formação do Sal de Friedel, resultado da interação entre íons cloreto e fases aluminoferrosas do clínquer. Finalmente, é discutida a influência destas adições na reologia da pasta, ao se observar resultados divergentes para adições de sal PA e halita.

Palavras Chave

Cimento Portland; pastas cimentícias; poços de petróleo; NaCl; halita.

Abstract

Leite da Silva, Carolina Bocaiuva; Silva; Flávio de Andrade (Advisor); Vargas Júnior, Eurípedes do Amaral (Co-Advisor). **Halite effects upon hydration and mechanical behavior of cement pastes for oil well applications.** Rio de Janeiro, 2016. 101p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

When developing and designing cement pastes for oil well applications, proper attention should be given to the careful evaluation of the environment in which the prospection operations will take place. The work in hand presents an experimental investigation on the interaction between halite and cement pastes, meeting the continuous demand for research concerning the Brazilian pre-salt region. For this purpose, mechanical and chemical tests were carried out. Being a feature of major importance in pre salt activities, temperature effects were addressed through two different curing temperatures: 23°C and 60°C. Also, many authors use artificial salt as an alternative to halite when simulating the effects of salt rock dissolution. Therefore, both materials are used throughout the experimental program for comparison purposes. A similar unidirectional compressive behavior is noted for both materials. Gains in strength are noted at 23°C for both salts, to concentrations up to 10% by weight of water. On the other hand, higher concentrations or a higher curing temperature yield strength losses. Furthermore, hydration and microstructure changes are studied through x-ray diffraction and thermogravimetric analysis. Through these tests it is possible to detect the formation of Friedel's salt, as a result of the interaction between chloride ions and the aluminate and/or aluminoferrite phases of clinker. Finally, the influence of these additions on the rheology of the cement paste is discussed, as differences on the rheological behavior of these cement pastes are noted.

Keywords

Portland cement; cement pastes; oil wells; NaCl; halite.

Sumário

1. Introdução	14
1.1 Objetivos	17
2. Revisão da Literatura	18
2.1 Motivação	18
2.2 Histórico	21
2.3 Pastas de Cimento para Poços de Petróleo	23
2.4 Influência da Adição de Sal em Pastas de Cimento	29
3. Metodologia	41
3.1 Dosagem	42
3.2 Mistura da Pasta	43
3.3 Cura	44
3.4 Compressão Uniaxial	45
3.5 Difração de Raios-X	48
3.6 Termogravimetria	50
3.7 Reologia	51
4. Resultados e Discussão	57
4.1 Caracterização dos Materiais	57
4.2 Traço da Pasta	63
4.3 Reologia	67
4.4 Termogravimetria	77
4.5 Difração de Raios-X	85
4.6 Compressão Uniaxial	89
2. Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos	95
3. Referências bibliográficas	97

Índice de Figuras

Figura 1.1: Área do pré-sal e divisões de blocos, campos e bacias.	14
Figura 1.2: Representação da localização dos reservatórios do pré-sal.	15
Figura 1.3: Distribuição de depósitos evaporíticos offshore ao redor do mundo..	16
Figura 2.1: Esquema de perfuração e cimentação de poço (http://www.bauchemie-tum.de/).....	25
Figura 2.4: Resistência à compressão uniaxial avaliada após (a) 8 horas, (b) 24 horas e (c) 7 dias de cura, por diferentes autores.....	38
Figura 2.5: Amostra composta por núcleo de concreto envolto em halita, após ensaio de <i>push-out</i> , com falha no envoltório rochoso (Wakeley et al., 1993).	39
Figura 3.2: Balança eletrônica de precisão e materiais pesados para mistura.	42
Figura 3.3: Misturador Fisatom, modelo 713D, e palheta.	44
Figura 3.4: Estufa Sterilifer utilizada na cura a 60°C.	45
Figura 3.6: Moldes cilíndricos para compressão.	47
Figura 3.10: Balança Mettler Toledo.....	50
Figura 3.11: Equipamento de análise termogravimétrica Mettler e Toledo, e cadinho sendo inserido no forno pelo braço da balança.	51
Figura 3.12: Reômetro Anton Paar.....	52
Figura 3.13: Viscosímetro rotativo da Fann.	53
Figura 3.14: Misturador e consistômetro atmosférico da Chandler.	53
Figura 4.1: DRX do cimento Portland classe G.	58
Figura 4.2: Curvas TGA e DTG do NaCl PA.	59
Já as rochas salinas, oriundas da.....	60
Figura 4.9: Molde tronco-cônico utilizado nos ensaios de mini-abatimento.	64
Figura 4.10: Molde, placa de vidro, paquímetro e réguas utilizados nos ensaios de mini-abatimento.	65
Figura 4.11: Pasta de fator A/C igual a 0,4 após ensaio de mini-abatimento e diâmetros medidos.	65
Figura 4.12: Pasta de fator A/C igual a 0,45 após ensaio de mini-abatimento e diâmetros medidos.....	66
Figura 4.13: Pasta de fator A/C igual a 0,50 após ensaio de mini-abatimento e diâmetros medidos.....	66

Figura 4.14: Resultados de ensaio de mini-abatimento para pastas com diferentes fatores água/cimento.	67
Figura 4.15: Resultado de testes conduzidos no reômetro.	69
Figura 4.16: Modelos ajustados aos dados fornecidos pelo viscosímetro.	72
Figura 4.17: Modelos ajustados aos dados fornecidos pelo viscosímetro.	72
Figura 4.18: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 2% de sal PA.	73
Figura 4.19: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 2% de halita.	73
Figura 4.20: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 5% de sal PA.	74
Figura 4.21: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 5% de halita.	74
Figura 4.22: Resumo das curvas de comportamento reológico de pastas de 0%, 2% e 5% de sal PA e halita.	75
Figura 4.23: Tensão de escoamento (Bingham).	76
Figura 4.24: Viscosidade Plástica (Bingham).	77
Figura 4.25: Curvas DTG de pastas de referências curadas a 60°C por 24 horas e 7 dias.	78
Figura 4.26: Curvas DTG de pastas de referências curadas por 7 dias a 23°C e 60°C.	78
Figura 4.27: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 24 horas contendo adições de sal PA.	79
Figura 4.28: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 24 horas contendo adições de halita.	80
Figura 4.29: Curvas DTG de pastas curadas a 23°C por 7 dias contendo adições de sal PA.	80
Figura 4.30: Curvas DTG de pastas curadas a 23°C por 7 dias contendo adições de halita.	81
Figura 4.31: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 7 dias contendo adições de sal PA.	81
Figura 4.32: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 7 dias contendo adições de halita.	82

Figura 4.33: Desenvolvimento do pico de Sal de Friedel em pastas curadas por 24 horas a 60°C.....	83
Figura 4.34: Desenvolvimento do pico de Sal de Friedel em pastas curadas por 7 dias a 60°C.	83
Figura 4.42: Resultados dos ensaios à compressão uniaxial.	91
Figura 4.43: Curvas tensão vs. deformação para amostras curadas por 1 dia a 60°C, com adições de sal PA.	93
Figura 4.44: Curvas tensão vs. deformação para amostras curadas por 1 dia a 60°C, com adições de halita.....	94

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Resultado de ensaio de compressão para comprovação de protocolo.	44
Tabela 4.1: Características físico-químicas do cimento classe G utilizado.....	57
Tabela 4.2: Massa específica das amostras rochosas utilizadas.	60
Tabela 4.3: Condições de preparo de pastas e de ensaio em reômetro.....	70
Tabela 4.4: Valores para o modelo de Bingham de viscosidade plástica (em Pa.s e cP) e tensão de escoamento (Pa e lbf/10pol ₂)	76
Tabela 4.5: Resultados dos ensaios à compressão uniaxial.....	90

Lista de Abreviaturas e Símbolos

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

A/C – Relação água cimento

AFm – Monossulfato

AFt - Etringita

API – American Petroleum Institute

ARS – Alta resistência a sulfatos

ASTM - American Society for Testing and Materials

BWOC - Porcentagem de massa em relação ao cimento (By Weight Of Cement)

BWOW - Porcentagem de massa em relação à água (By Weight Of Water)

CaCl_2 – Cloreto de cálcio

CaCO_3 – Carbonato de cálcio

$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_2$ – Sulfato de cálcio

C_2S – Silicato dicálcico

C_3A – Aluminato tricálcico

C_3S – Silicato tricálcico

C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico

$\text{C}_4\text{ASH}_{12}$ – Monossulfato ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado

$\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ – Etringita

CH – Hidróxido de cálcio

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

CV – Coeficiente de variação

DOE – Departamento de Energia Norte-Americano

DRX – Difractometria de raios X

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTG – Termogravimetria Derivativa

LE – Limite de escoamento

LVDT - Transformador Diferencial Variável Linear

NaCl – Cloreto de sódio

PA – Para análises laboratoriais

PROCELAB – Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados à
Cimentação de Poços Petrolíferos

SPR – Strategic Petroleum Reserve

TGA – Termogravimetria

VP – Viscosidade plástica

WES - Waterways Experiment Station

WIPP - Waste Isolation Pilot Plant

λ - Comprimento de onda

1. Introdução

A produção diária de petróleo no pré-sal brasileiro passou da média de aproximadamente 41 mil barris por dia, em 2010, para o patamar de 1 milhão de barris por dia em meados de 2016: um crescimento de quase 24 vezes (Petrobrás, 2016). Anunciado pela Petrobrás em 2006, após a descoberta, do atual campo de Lula (Bacia de Santos), a área total da província do pré-sal é de 149 mil km², se estendendo do litoral de Santa Catarina ao litoral do Espírito Santo (figura 1.1), o que corresponde a quase três vezes a área do estado do Rio de Janeiro.

A alta produtividade do pré-sal representa um marco significativo na indústria do petróleo, especialmente levando-se em conta a localização dos campos, em águas profundas e ultraprofundas. O sucesso da exploração destes recursos, no entanto, torna-se possível mediante a um fluxo constante de investimento em tecnologia e inovação.

A perfuração e operação de poços se tornou uma atividade complexa à medida que localidades mais remotas passaram a serem exploradas, grandes distâncias escavadas e condições mais desafiadoras encontradas. Para que um poço entre em atividade, são necessárias diversas etapas de planejamento e execução cuidadosa: aquisição de dados, perfuração, completação e extração. Dentre estas, a completação trata do conjunto de operações destinadas a equipar um poço para a produção de óleo ou gás, após a perfuração, possuindo grande impacto sobre a durabilidade e vida útil do poço.

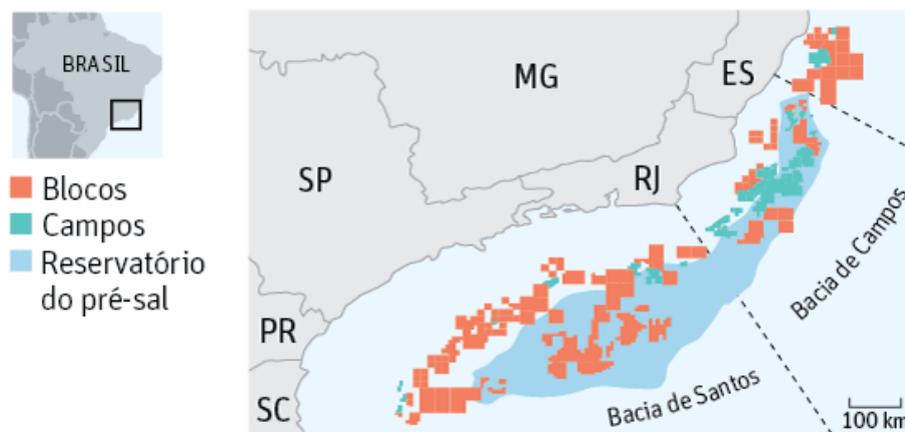


Figura 1.1: Área do pré-sal e divisões de blocos, campos e bacias.

Por sua vez, a cimentação dos poços se destaca como uma fase fundamental da completção. Sua importância se deve principalmente à vedação hidráulica promovida pela deposição da pasta no espaço anular, impedindo a migração indesejada de fluidos, além de conferir suporte mecânico ao poço. Esta etapa pode ser subdividida em diferentes estágios, como a cimentação principal, secundária e tampão.

O desempenho da pasta cimentícia está intimamente ligado ao seu grau de adequação ao ambiente de perfuração. Assim, o desenvolvimento destes materiais deve apresentar soluções para o conjunto de fatores que atuarão durante toda a vida útil do poço. Baixa permeabilidade, boa bombeabilidade, rápido ganho de resistência quando na posição final e alta resistência final são algumas das propriedades tipicamente desejadas em pastas cimentícias.

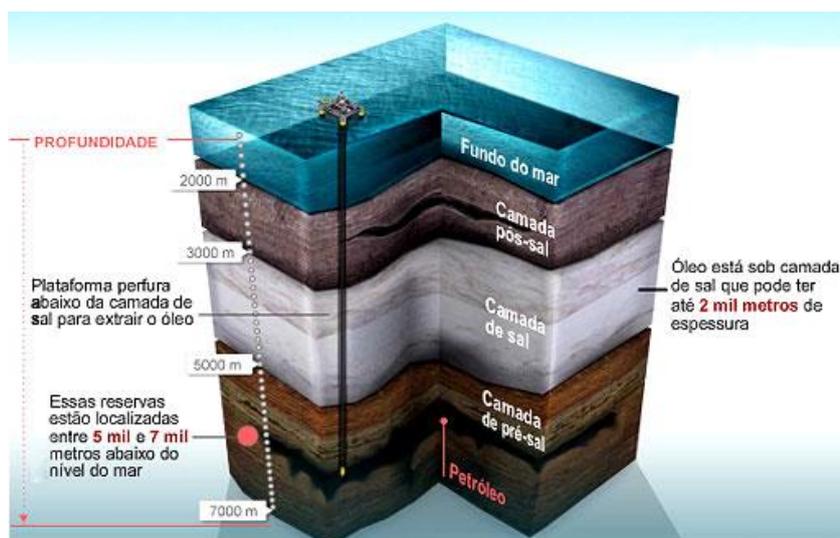


Figura 1.2: Representação da localização dos reservatórios do pré-sal.

A zona do pré-sal, no entanto, apresenta alguns novos desafios a estas operações. Primeiramente, os depósitos salinos brasileiros estão localizados a 300 km da costa, impondo uma dificuldade logística e exigindo uma maior mobilização de navios, plataformas e submarinos. Esta é também uma região de águas profundas ou ultraprofundas, contando com cerca de 2000 metros de lâmina d'água, o que implica também em baixas temperaturas no leito do mar. Ainda, para que a camada de reservas do pré-sal possa ser acessada, devem ser vencidos

1.1 Objetivos

À luz do que foi exposto, este trabalho de pesquisa teve por objetivo avaliar a influência de algumas das variáveis as quais se encontram submetidas pastas de cimento utilizadas no revestimento de poços escavados na zona do pré-sal brasileiro. Dentre estas variáveis, foram escolhidas a temperatura e a idade, além de dois tipos diferentes de NaCl, de origem natural (halita) e artificial, para fins de comparação. Assim, foram realizados testes que buscaram esclarecer as principais mudanças, ocasionadas pela presença deste cloreto, na reologia e no desempenho mecânico destes materiais, além da formação de produtos de hidratação.

2. Revisão da Literatura

2.1 Motivação

A interação entre rochas salinas e pastas para cimentação de poços de petróleo é investigada na literatura por diversos autores, com diferentes enfoques. Enquanto tema de estudo, no contexto brasileiro, a importância do assunto jaz na descoberta de reservatórios petrolíferos subjacentes a uma profunda camada salina que se estende pela costa brasileira. Estes reservatórios, comumente denominados “Pré-Sal”, são assim chamados em razão da escala de tempo geológica, já que estas reservas foram formadas antes da rocha de sal.

Frente à possibilidade de exploração destes recursos, o estudo do comportamento e da influência do sal na estrutura do poço é fundamental. Mais especificamente, torna-se importante a prevenção de alterações nas propriedades do revestimento cimentício, em contato permanente com o maciço rochoso, que comprometam sua estabilidade e estanqueidade.

No que diz respeito à construção e implementação de poços de petróleo, a cimentação se destaca como operação fundamental para sua integridade e durabilidade. A denominada cimentação primária consiste no posicionamento da pasta em posição pré-determinada, localizada no espaço anular entre tubos e parede da formação. É realizada diversas vezes, após a descida de cada coluna de revestimento.

Em atenção à complexidade da aplicação e suas condições, a pasta deve ser projetada levando-se em conta uma gama de propriedades como tempo de espessamento, resistência a ataques químicos, durabilidade, perda de fluido, consistência e resistência.

A pasta utilizada consiste numa mistura de água, cimento e aditivos, como retardadores e aceleradores de pega, dispersantes e controladores de filtrado. Para o cimento, existem sistemas de classificação, como os definidos pelo API (American Petroleum Institute) e ASTM (American Society of Testing Materials), que se baseiam na distribuição relativa das principais fases do clínquer. No sistema API, os tipos de cimento mais comumente usados em poços são os de classe A, G e H. O primeiro é empregado em ambientes de condições mais

amenas, e os dois últimos empregados em poços mais profundos, com condições mais elevadas de temperatura e pressão. Por ser uma fase de alta reatividade nos primeiros momentos da hidratação, a quantidade de C_3A nestes cimentos deve ser controlada, além de baixa área específica e conteúdo de SO_3 (Ramachandran, 1995). Fabricantes são também orientados a não adicionar glicóis e acetatos ao clínquer, medida que previne a interferência no desempenho de aditivos químicos tipicamente utilizados.

Quando bem executada, a cimentação deve garantir uma vedação hidráulica permanente, que impeça a migração de fluidos como água, óleo e gás. Também, esta operação visa proteger o revestimento e o tubo de aço contra ataques químicos e deve resultar numa boa adesão entre o revestimento e o maciço. Do contrário, os consequentes contratempos gerados podem variar de atrasos na completação até a perda total da estrutura.

Segundo Ilyas et al. (2012), cerca de 15% de toda cimentação primária falha, chegando a custar anualmente para a indústria uma quantia estimada em 450 milhões de dólares em medidas reparatórias. Além de extremamente custosas, estas operações são de difícil planejamento e execução.

De modo geral, falhas na cimentação estão ligadas ao conjunto de condições impostas à pasta durante a construção do poço, e às eventuais alterações deste quadro ao longo da vida útil do empreendimento. Dessa forma, a prospecção se torna um desafio à medida que condições mais extremas devem ser vencidas, e o preparo e execução da cimentação passam a ser especialmente delicados. Com efeito, a zona evaporítica brasileira impõe diversos obstáculos à exploração de recursos energéticos.

Os chamados evaporitos são rochas formadas através de processos de evaporação, por minerais precipitados a partir de água salgada. Este processo de precipitação é definido a partir de uma sequência onde a ordem de deposição dos sais depende de dois fatores: a solubilidade e a quantidade de cada composto disponível na água salgada. Assim, a sucessão vertical de sais depositados inclui os componentes menos solúveis na base, e os mais solúveis no topo da sequência (Mohriak e Szatmari, 2008).

Detentores de excelente estanqueidade devido a sua porosidade e permeabilidade funcionalmente nulas, são propensos ao aprisionamento de fluidos e gases, além de apresentarem notável capacidade de auto-cicatrização, o que também contribui para seu potencial de armazenamento (Costa & Poiate Jr., 2008). Também, as rochas evaporíticas apresentam taxas de deformação por fluência notavelmente superiores às de outras rochas devido à existência de um grande número de discordâncias em sua estrutura cristalina.

A ocorrência salina brasileira se dá na margem atlântica, e Oliveira et al., (1985) afirma que perfurações exploratórias na Bacia de Campos demonstram a ocorrência de anidrita (CaSO_4), halita (NaCl) e carnalita ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$). As camadas salinas, compreendidas entre os litorais de Santa Catarina e do Espírito Santo, numa faixa de estimados 800 quilômetros de extensão, chegam a atingir 2.000 metros de espessura. Soma-se a isso uma profundidade de lâmina d'água de cerca de 2.000 metros, e aproximadamente 1.000 metros de pós-sal, camada mais superficial do subsolo marítimo. Assim, para que a rocha reservatório seja alcançada, devem ser vencidos cerca de 5.000 metros.

Escavações ao longo de grandes profundidades enfrentam um profundo contraste entre as baixas temperaturas no fundo do oceano e os valores elevados de temperatura e pressão encontrados à medida que a litologia é perfurada: em torno de 70°C e 90 MPa, no caso da camada em questão. Estas condições impactam diretamente sobre as propriedades da pasta de cimento.

Para um mesmo fator água-cimento, pastas curadas a temperaturas mais elevadas apresentam taxas de hidratação superiores às aquelas curadas em baixas temperaturas (Taylor, 1990). A aceleração da cura por sua vez, associada às grandes distâncias perfuradas, pode implicar no endurecimento precoce da pasta, antes que seu posicionamento final seja atingido, com consequências desastrosas como a perda de circulação. Além disso, variações de temperatura e pressão geradas na operação do poço ou pela própria formação rochosa podem induzir tensões responsáveis pela fissuração e falha do material.

Por sua vez, a fluência, cujo comportamento é particularmente acentuado em rochas salinas, pode ser definida como o desenvolvimento de deformações no decorrer do tempo, associado a um estado inalterado de tensões atuantes, sendo a

taxa de deformação por fluência dependente da estrutura do material, bem como das condições de temperatura e tensão as quais o material encontra-se submetido. Conseqüentemente, como aponta Costa & Poiate Jr. (2008), este aspecto da natureza salina é agravado quando somado às supracitadas condições, podendo causar restrições à passagem da coluna de perfuração ou mesmo seu aprisionamento.

À luz da complexidade e dimensões destas operações, torna-se nítida a relevância de estudos experimentais de caracterização e análise dos materiais envolvidos, que possam embasar a criação de tecnologias eficazes, minimizando riscos e prevenindo falhas.

2.2 Histórico

Os evaporitos apresentam um longo e variado histórico de aplicações, seja em atividades exploratórias ou comerciais. Avanços nestes campos trouxeram consigo o desenvolvimento de pastas cimentícias empregadas no revestimento e vedação de estruturas salinas, atendendo requisitos particulares a esse material.

Por muitos anos, grande parte das pesquisas relacionadas à caracterização geomecânica das rochas salinas foi resultado de investimentos das indústrias metalúrgica e mineradora. A contribuição da mineração se estende da observação, caracterização e classificação destas rochas ao arcabouço teórico e empírico relacionado ao seu comportamento macroscópico. Por sua vez, tendo em vista o comportamento semelhante de determinados metais, a metalurgia contribuiu com a conceituação fenomenológica do mecanismo de fluência, em escala microscópica.

Com o conhecimento assimilado através da mineração salina, projetos de armazenamento de resíduos nucleares e hidrocarbonetos em minas subterrâneas começaram a ser idealizados, na década de 50. Entre 1973 e 1974, o Departamento de Energia Norte-Americano (DOE) projetou uma reserva emergencial de combustível fóssil, denominada *Strategic Petroleum Reserve* (SPR), localizada na parte emersa da bacia do Golfo do México. O conjunto de cavernas subterrâneas artificiais, abertas por dissolução da rocha em domos salinos, possui a capacidade total de mais de 700 milhões de barris.

Na mesma época, o DOE dava início ao desenvolvimento do que se tornaria o primeiro repositório subterrâneo do mundo licenciado para armazenamento permanente de resíduos nucleares não bélicos (*Waste Isolation Pilot Plant – WIPP*), no deserto norte-americano de Chihuahuan. Após extensa fase de construção, complicações e testes, as atividades do repositório se iniciam em 1999. Em ambos os casos, a escolha de utilização de domos salinos se deu por conta da maior segurança associada a custos reduzidos.

Paralelo ao andamento destes empreendimentos, sob a supervisão de uma instalação militar de pesquisa (*Waterways Experiment Station - WES*), um extenso programa de pesquisa integrada era estruturado, envolvendo modelagem, testes laboratoriais e *in situ*, visando o aprimoramento de tecnologias para vedação do repositório WIPP. Para este fim, materiais cimentícios foram amplamente estudados e buscou-se absorver a expertise presente na indústria do petróleo.

A cimentação já era utilizada como forma de combater infiltrações em poços de petróleo desde 1903, tendo sido criada em 1918 a primeira companhia especializada nesta operação, em Los Angeles. A padronização de procedimentos de testes em materiais cimentícios ocorre em 1937, com a criação do *Cement Committe*, pelo API.

Segundo Nelson (1990), a década de 40 marca o início do uso de NaCl como aditivo em pastas cimentícias que atuam na presença de domos salinos, na costa do Golfo, como forma de diminuir a dissolução da rocha. Esta perda de material e consequente alargamento do furo resulta em danos tanto à estrutura do poço quanto à qualidade da pasta. O uso de água salgada na mistura da pasta também se tornou prática habitual em operações offshore. Em plataformas, sua disponibilidade é priorizada frente ao custo logístico e econômico envolvido na obtenção e transporte de água doce ao local.

Efetivamente, testes em laboratório e aplicações *in situ* demonstram que pastas à base de água salgada ou com adições de sal apresentam um desempenho melhorado em determinadas propriedades. Isso porque, a depender da concentração, NaCl, CaCl₂ e KCl são exemplos de cloretos que atuam como

aceleradores de pega, influenciando diretamente o tempo de espessamento, resistência, perda de água e formação de produtos de hidratação.

Tendo em vista este breve resumo histórico, pode-se afirmar que a interação entre o sal e a pasta cimentícia vem sendo estudada tanto com enfoque no desempenho do NaCl como aditivo, quanto pela vedação promovida por rochas salinas, cuja presença é associada à existência de reservatórios energéticos. Inúmeros autores discutem os efeitos de diferentes concentrações de NaCl nas propriedades da pasta, buscando caracterizar seu comportamento em condições similares às aquelas encontradas nos poços, através da análise da composição das fases e produtos de hidratação gerados.

2.3 Pastas de Cimento para Poços de Petróleo

Como já mencionado, a cimentação é uma etapa de fundamental importância na perfuração de poços, garantindo vedação hidráulica e mitigando a migração de fluidos. Ao longo dos anos, esta operação foi adequada aos mais variados ambientes de exploração, a partir de diferentes formulações de pasta, que atendam às particularidades destas localidades.

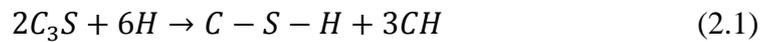
2.3.1 O Cimento Portland

O cimento Portland é um material extensivamente retratado na literatura, e sua composição, hidratação e comportamento foram, e continuam sendo, assunto de inúmeros estudos ao longo dos anos. De forma simplificada, o cimento Portland é produzido a partir do aquecimento de pedra calcária e argila à temperatura de 1450°C.

O produto desta queima, denominado clínquer, é tipicamente composto por 4 fases principais: alita (50-70%), belita (15-30%), fase aluminato (5-10%) e fase ferrita (5-15%) (Taylor, 1997). A alita ou silicato tricálcico (C_3S) é a principal responsável pelo ganho de resistência do cimento nas primeiras idades, e possui uma reatividade relativamente alta em água. A belita ou silicato dicálcico (C_2S), por sua vez, possui uma hidratação bastante lenta, contribuindo para ganhos de resistência em longo prazo. A fase ferrita (aluminato tricálcico - C_3A) é a porção

mais instável do clínquer e possui alta reatividade em água, freada pela adição de gesso durante a produção do cimento. Por último, a fase ferrita possui reatividade mediana, e é também conhecida como C_4AF . Na indústria cimentícia, são utilizadas abreviações para compostos típicos, a saber: $C = CaO$; $S = SiO_2$; $A = Al_2O_3$; $F = Fe_2O_3$; $H = H_2O$ e $\bar{S} = SO_3$.

A hidratação do cimento Portland é um processo predominantemente químico e envolve o desenvolvimento paralelo de inúmeras reações. A reação das fases silicato com água, indicadas abaixo de forma simplificada (eq 1.1 e 1.2), originam os dois principais produtos de hidratação do cimento: o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH).



No estado endurecido, o C-S-H confere grande parte da resistência ao material cimentício, e é o produto de hidratação mais abundante, seguido do CH.

Por outro lado, a hidratação das fases ferro-aluminosas gera outros dois produtos, denominados etringita e monossulfato. As equações a seguir representam a hidratação do C_3A :



De forma resumida, o C_3A reage com o gesso ($C\bar{S}H_2$), formando a etringita, nos estágios iniciais da hidratação (primeiros 30 minutos). Mais tarde, quando o gesso é completamente consumido, a etringita torna-se instável e passa a ser convertida em monossulfato. A hidratação da fase C_4AF se dá de forma bastante parecida, porém em velocidade mais baixa, já que o sulfato de cálcio parece exercer um efeito maior neste componente do cimento.

2.3.2 Cimentação de Poços

Thomas (2001) descreve de forma resumida as etapas da cimentação de poços (figura 2.1). Após a perfuração até determinada profundidade, a broca é retirada do poço, e o fluido de perfuração, responsável pela remoção de cascalhos e restos da formação, resfriamento da broca e estabilidade mecânica, deve ser removido. Para tanto, bombeia-se o chamado colchão de lavagem, que limpa a estrutura, promovendo uma melhor aderência à pasta. Na sequência, é lançado o tampão de fundo, seguido da pasta, e deslocado até atingir o chamado colar flutuante, no final do furo. A pasta rompe este tampão ao impor um adicional de pressão, e o espaço anular passa, então, a ser preenchido. Por fim, lança-se o tampão de topo, deslocado pela circulação do fluido de deslocamento. A operação é encerrada quando este segundo tampão encontra o primeiro, verificando-se um aumento de pressão da bomba.

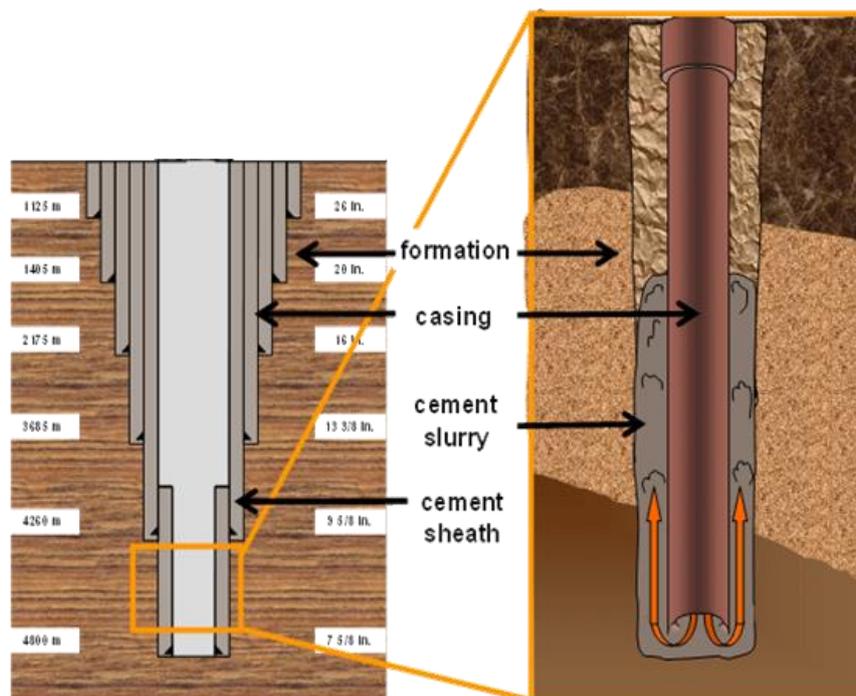


Figura 2.1: Esquema de perfuração e cimentação de poço (<http://www.bauchemie-tum.de/>).

Uma vez endurecido, o cimento deve ser capaz de suportar o peso das colunas de revestimento e equipamentos de perfuração e operação do poço, além de promover a aderência entre maciço e revestimento, fixando a tubulação e

impedindo o fluxo indesejável de fluidos. Pode-se afirmar, portanto, que a cimentação é uma etapa complexa da perfuração de poços, onde atuam inúmeros fatores externos e internos, de modo que a engenharia das pastas cimentícias deve contemplar todas estas variáveis.

Com efeito, Nelson (1990) define três categorias de aspectos a serem examinados no projeto de pastas: profundidade e configuração do poço, ambiente de perfuração e temperatura. A partir da análise destes elementos, são determinadas as condições de projeto, atendidas através da incorporação de aditivos especiais na composição da pasta. Além disso, a primeira destas categorias diz respeito à geometria anular e às distâncias a serem vencidas na cimentação, estando ligada às propriedades reológicas do material cimentício.

Desta forma, o objetivo do emprego de aditivos é a modificação do comportamento do cimento, viabilizando sua aplicação em uma vasta gama de cenários. Hoje, podem ser listadas diversas classes de aditivos, como aceleradores e retardadores de pega, dispersantes, estendedores, controladores de filtrado, adensantes, controladores de perda de circulação, antiespumantes, dentre outros. Vale ressaltar que ação destes aditivos é também fortemente influenciada por propriedades físicas e químicas do cimento, como a proporção de fases silicato e alumínio, a distribuição do tamanho de partículas e a reatividade.

A seguir, a ação de 4 categorias mais comuns de aditivos (aceleradores, retardadores, estendedores, e dispersantes) é detalhada.

2.3.3 Aceleradores de Pega

Aceleradores são utilizados na redução do tempo de espessamento e aumento da resistência à compressão inicial, especialmente em poços de baixas temperaturas (aproximadamente 40°C). Podem ser também usados para corrigir atrasos ocasionados por outros aditivos como dispersantes ou controladores de perda de fluido (Nelson, 1990). O acelerador mais comum é o cloreto de cálcio, de fórmula CaCl_2 , utilizado em concentrações entre 2 e 4% BWOC (*by weight of cement*). Seus mecanismos de ação, juntamente com o NaCl, são esclarecidos no item 4.4.1.

2.3.4 Retardadores de Pega

De acordo com a API, as classes A, C, G e H não são apropriadas para aplicações em poços onde a temperatura ultrapassa os 38°C, de modo que os retardadores atuam inibindo a hidratação e aumentando o tempo de espessamento. As classes D, E e F possuem este tipo de aditivo já incorporado em sua composição, porém já não são mais utilizados, dando lugar aos cimentos classe G e H combinados com aditivos.

É possível afirmar que os retardadores mais usualmente empregados na indústria são os lignossulfatos de cálcio e sódio, sais derivados de lignina, obtida a partir de resíduos do processamento de madeira. De acordo com Nelson (1990), são geralmente dosados numa faixa de 0,1 a 1,5% BWOC, em ambientes de temperaturas mais elevadas (95 - 122°C), existindo o consenso de que o efeito destes aditivos pode ser atribuído a sacarídeos presentes em sua constituição. Alguns autores defendem que este tipo de retardador age tornando a camada C-S-H mais impermeável ou até mesmo hidrofóbica, prolongando o período de indução.

Além dos lignossulfatos, podem-se citar outros retardadores orgânicos, como ácidos hidrocarboxílicos (gluconato), organofosfatos, derivados de celulose (CMHEC) e compostos sacarídeos; e inorgânicos como o cloreto de cálcio (concentrações acima de 20% BWOC). Segundo Ramachandran (1995), o principal critério para a escolha de um tipo específico de retardador é a temperatura do poço.

2.3.5 Estendedores

A função dos estendedores é reduzir a densidade da pasta a fim de se diminuir a pressão hidrostática durante a cimentação, o que ajuda a prevenir a perda de circulação devido ao colapso de formações mais sensíveis. Ainda, estes aditivos reduzem a mobilidade da água dentro da pasta (água livre) ao permitirem uma maior incorporação de água.

A bentonita, por exemplo, é um mineral argiloso que possui a capacidade de armazenar água e inchar, sendo usada em quantidades que variam entre 2 e 20%

BWOC. É possível um aumento de cerca de 5% na quantidade de água a cada 1% de bentonita adicionado à mistura (Ramachandran, 1995). Por outro lado, Nelson (1990) aponta que a partir de 6%, torna-se necessário o uso de dispersantes para redução de viscosidade. A bentonita pode ser utilizada em conjunto com retardadores como CaCl_2 (aproximadamente 3% BWOC), entretanto, é recomendado que o último seja adicionado após uma pré-hidratação, para que seu efeito não seja reduzido.

Ainda assim, o grupo de estendedores mais amplamente empregado é o das pozolanas (microssílica e cinza volante, por exemplo), em composições que podem chegar a 50% do volume da pasta. Uma das vantagens destes materiais é sua contribuição para a resistência à compressão, ao reagirem gradualmente com o hidróxido de cálcio e outros componente do cimento, formando C-S-H.

2.3.6 Dispersantes

A reologia de pastas para poços de petróleo pode se tornar um desafio à parte, e aditivos dispersantes, equivalentes aos superplastificantes da construção civil, atuam reduzindo a viscosidade destas pastas. Dispersantes também podem atuar como retardadores, devendo ser usados em temperaturas mais elevadas. Ramachandran (1995) discute o modo de ação dos dispersantes, e aponta a ocorrência de mudanças nas cargas superficiais das partículas da pasta, que passam a se repelir.

Como exemplos, pode-se citar principalmente dispersante à base de sulfonatos, como SMF (melamina formaldeído sulfonado), SNF (naftaleno formaldeído sulfonado), além de lignosulfonatos, NaCl, ácidos orgânicos, e outros. No caso dos sulfonatos, a dosagem usual é de 0,5 a 1,5% BWOC, podendo chegar a 4% para pastas contendo NaCl (Nelson, 1990). Habib et al. (2016) testam adições de 0,25, 0,5, 0,75 e 1% de SMF em pastas preparadas com cimento classe G, e constatam, além de ganhos na reologia, melhoras na resistência a compressão para todas as adições, devido a um menor fator água/cimento e consequente redução na porosidade destes materiais.

O próximo item deste capítulo reúne informações a respeito da influência do sal sobre materiais cimentícios, estudados através de diferentes tipos de testes e procedimentos.

2.4 Influência da Adição de Sal em Pastas de Cimento

Historicamente, os cloretos são conhecidos por seu efeito nas reações de hidratação do cimento, sendo a eles atribuídas muitas das alterações identificadas no comportamento do material, tanto no estado fluido como no estado endurecido.

Em determinados casos, este efeito manifesta um caráter dualista, acelerando ou desacelerando as reações, a depender da concentração do sal e temperatura de cura, além de outros fatores. Segundo Nelson (1990), o NaCl age como acelerador em concentrações de até 10% de porcentagem de massa em relação à massa de água (BWOW – *by weight of water*), e como retardador em concentrações acima de 18% BWOW.

2.4.1 Mecanismos de Hidratação e Efeito de Aceleração

Dentre os cloretos, o CaCl_2 se destaca como acelerador mais comumente empregado. Sendo utilizado há mais tempo que outros aditivos, a primeira patente relacionada ao seu uso em concretos data de 1885. A partir de então, passou a ser amplamente estudado na literatura e, conseqüentemente, tornou-se uma referência para a compreensão de outros aceleradores semelhantes. Sua ação é mais pronunciada em relação a outros sais como NaCl e KCl. Isso se deve, em parte, à combinação entre Ca^{+2} e Cl^- , que age mais efetivamente na hidratação do C_3S (Ramachandran, 1995), e evidências sugerem que tanto o cátion quanto o ânion contribuem para o processo.

Alguns autores buscam definir, através da evolução do calor acumulado nas primeiras horas da hidratação, seqüências que classificam cada tipo de íon de acordo com sua eficácia, influenciadas pela concentração e natureza dos íons utilizados. Para os cátions, Collepardi & Massidda (1971) demonstra que o efeito de aceleração aumenta de acordo com a carga iônica e decresce com o raio iônico. Segundo Kantro (1975) o efeito de aceleração para cátions em ordem decrescente

é $\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}_2\text{O}$. Resultados semelhantes são encontrados por Double (1983) e Skalny & Maycock (1975).

Outros trabalhos procuram elucidar os mecanismos que regem a ação do CaCl_2 no cimento. Uma das hipóteses mais difundidas é a de que o aditivo age diretamente na aceleração da hidratação da alita, o que é corroborado pela análise isolada do C_3S . O efeito de aceleração do CaCl_2 torna-se evidente através de ensaios de calorimetria, ao verificar-se que, na presença deste aditivo, o pico de liberação de calor nas primeiras horas da hidratação é mais intenso, sendo atingido mais cedo. Ainda, é bastante aceito que a evolução da hidratação do cimento Portland está ligada à permeabilidade da camada de gel C-S-H que se forma na superfície das fases silicato (C_3S e C_2S).

Assim sendo, Odler & Skalny (1971) analisam amostras de C_3S contendo 0%, 2% e 5% de CaCl_2 . Eletromicrografia revela que a adição de cloreto de cálcio ao silicato influencia não somente o grau de hidratação em um dado momento, mas também a morfologia do C-S-H, que passa a ser mais aberta e floclada, facilitando a difusão e acelerando a hidratação. Esta estrutura mais amorfa do C-S-H também é reportada por outros autores. Collepari & Marchese (1972) conduziram análises de volume e distribuição de poros em amostras contendo 0% e 2% de CaCl_2 . Os autores identificaram que na presença do cloreto, o silicato hidratado permitia uma maior entrada de moléculas de nitrogênio, indicando a formação de uma estrutura mais aberta.

Em contraste, Singh & Ojha (1981) defendem como causa da aceleração da hidratação do C_3S o menor tamanho iônico do Cl^- em comparação ao OH^- , além de sua maior difusividade na membrana do C-S-H. Isso elevaria a pressão osmótica interna mais rapidamente, resultando numa ruptura precoce da camada de íons adsorvidos, com liberação de silicatos e retomada da formação de C-S-H, antecipando o fim do período de indução. Outras hipótese incluem ainda mudanças na razão entre CaO e SiO_2 (Odler & Skalny, 1971) e a maior velocidade de nucleação do C-S-H na presença de CaCl_2 (Pang et al., 2015). A morfologia do hidróxido de cálcio também pode ser afetada pela ação do aditivo em questão (Ben-Dor & Perez, 1976).

Cabe ainda mencionar uma explicação menos difundida, porém igualmente plausível. De acordo com Nelson (1990), alguns autores propõe a aceleração das fases aluminato. Segundo ele, os íons cloreto causam um aumento na formação de etringita até o gesso ser completamente consumido.

Do mesmo modo, a desaceleração promovida por adições de NaCl em altas concentrações não é completamente esclarecida, e o consenso é de que não existe um mecanismo universal. Taylor (1990) relaciona este efeito à formação de camadas protetoras ao redor do grão. Esta observação é também feita por Zhou et al. (1996), que cita uma blindagem mecânica do grão devido a precipitação do sal. A hipótese seria de que íons Na^+ , inicialmente adsorvidos na superfície do grão de cimento, voltariam a se ligar ao Cl^- disperso como resultado do consumo de água durante a hidratação, gerando um conseqüente aumento da concentração de sal na solução. Este processo ocasionaria finalmente a precipitação local do NaCl em torno do grão de cimento.

2.4.2 Produtos de Hidratação

Igualmente complexa é a formação dos produtos de hidratação do cimento Portland na presença do NaCl. O sal de Friedel, de fórmula $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_{10}$, é um dos indícios mais nítidos da interação entre os íons do sal e os componentes do cimento. Resultado da reação entre Cl^- e as fases aluminoferrosas (C_3A e C_4AF) do cimento, pode ser visto como uma variação do monossulfato (AFm). Uma forma análoga com conteúdo ferroso de fórmula $\text{C}_3\text{F}\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_{10}$, formada especialmente em baixas temperaturas, também pode ocorrer em cimentos ricos em C_4AF .

Em um trabalho de 1996, Suryavanshi & Swamy citam dois possíveis mecanismos de formação deste sal, a partir de análises de poros de pastas contendo NaCl. O primeiro se baseia no equilíbrio de carga da solução porosa, com a absorção de íons Cl^- em camadas intermediárias da estrutura AFm e conseqüente liberação da mesma quantidade de Na^+ , que por sua vez se ligaria ao C-S-H, restaurando a neutralidade da solução. A outra hipótese fundamenta-se numa troca aniônica entre OH^- e uma fração dos íons Cl^- da solução, que se liga

aos hidratos de monossulfato. O autor afirma que este último mecanismo eleva o pH da solução em função da liberação de OH^- .

Nelson (1990) faz referência ainda a autores que defendem a formação do sal de Friedel após o consumo total de gesso, a partir da reação do C_3A restante com íons Cl^- . Além disso, é sugerido que quando a totalidade do sulfato de cálcio reage, a etringita também passa a ser convertida em sal de Friedel.

De forma semelhante, outro produto formado pela hidratação de pastas cimentícias na presença de cloretos é o sal de Kuzel, de fórmula $\text{C}_3\text{A}\cdot 0,5\text{CaCl}_2\cdot 0,5\text{CS}\cdot 11\text{H}$. Este sal é composto por camadas intercaladas de monossulfato e sal de Friedel, alternando ânions cloreto e sulfato, e pesquisadores apontam que sua formação está associada a uma baixa razão molar inicial entre carbonato e monossulfato, enquanto a formação de sal de Friedel está associada a razões mais elevadas. Em faixas intermediárias, os dois sais podem coexistir (Mesbah et al., 2011; Mesbah et al., 2012).

Outros autores estudam a possibilidade de interação química entre o gel C-S-H e cloretos. Dentre estes Lambert et al. (1985) estuda a formação de C-S-H na presença de NaCl, a partir de amostras de C_3S , e contesta essa hipótese de interação, ao detectar que a solução presente nos poros do material hidratado não sofreu alterações de pH, o que aconteceria caso uma quantidade razoável de cloreto fosse removida da fase aquosa, liberando quantidades proporcionais de hidróxido de cálcio, e assim neutralizando o pH. Por outro lado, Beaudoin et al., (1990) defende a interação entre íons cloreto e o principal produto da hidratação do cimento, ao encontrar evidências através de análises térmicas, onde se verifica o deslocamento de picos característicos da amostra.

2.4.3 Tempo de Espessamento

Como consequência das alterações descritas acima, verificadas na escala microscópica, podem ser também listados efeitos macroscópicos, associados a propriedades do estado fresco ou endurecido. O uso de água salgada como água de mistura, por exemplo, provoca redução no tempo de espessamento, aumento da resistência à compressão em baixas temperaturas e aumento na resistência ao cisalhamento.

Efeitos semelhantes são verificados para diferentes concentrações de sal. Para adições de até 10% BWOW, Hunter et al. (2010) apontam que o cloreto de sódio geralmente reduz o tempo de espessamento e diminui o tempo de desenvolvimento inicial de resistência à compressão, enquanto adições na faixa de 18% a 37% BWOW tem o efeito oposto, aumentando o tempo de espessamento e de desenvolvimento inicial de resistência à compressão.

O tempo de espessamento é definido como o período durante o qual uma pasta de cimento permanece no estado fluido e é capaz de ser bombeada, enquanto submetida às condições internas do poço. Se o material torna-se não-bombeável muito rapidamente, é possível que não atinja sua posição final dentro do poço, e como resultado, o cimento pode endurecer ainda dentro do equipamento. Por outro lado, um tempo de espessamento muito longo pode gerar atrasos onerosos. Sua determinação experimental é prevista pela NBR 9831.

Ludwig (1951) defende que concentrações entre 5% e 20% BWOW provocam uma diminuição do tempo de espessamento. Segundo o autor, a adição de NaCl desloca o equilíbrio químico da fase líquida, considerada uma solução de cálcio, potássio, sulfatos de sódio e hidróxidos, acelerando a reação. Por outro lado, em altas concentrações (a partir de 30% BWOW), obteve-se o efeito oposto, havendo um aumento no tempo de espessamento. Outros autores comprovaram comportamentos similares (Slagle et al., 1963; Ismail et al., 1993; Zhou et al., 1996; Simão et al., 2012).

Slagle et al. (1963) afirmam que o sal passa a agir como acelerador ao ser misturado à água do cimento em concentrações de até 12%, relacionando estes efeitos à temperatura. É estabelecido o uso de 5 a 10% de sal BWOW para regiões de baixas temperaturas (15 a 49°C). Por outro lado, o uso desta faixa de adição salina em altas temperaturas (60 a 127°C) acentuaria a redução do tempo de espessamento já provocado pela temperatura e, conseqüentemente, o início do desenvolvimento da resistência, o que é desvantajoso em grandes profundidades. O autor recomenda, portanto, o emprego de concentrações mais elevadas em cenários de alta temperatura, entre 15 e 37%.

Zhou et al. (1996) estudam pastas de fator A/C igual a 0,44 a 52°C, e identificam uma queda no tempo de espessamento para adições de até 15%,

enquanto teores maiores apresentaram aumento considerável desta propriedade. Para uma pasta semelhante, nas mesmas condições, Simão et al. (2012) não determinam efeitos expressivos para concentrações inferiores a 15%, exceto por uma discreta redução para uma adição de 5% e aumento a partir de 15%. Finalmente, resultados encontrados por Ismail et al. (1993) para pastas a 46°C corroboram os anteriores, e comprovam redução do tempo de espessamento em pastas aditivadas com 5% e 10% de NaCl, chamadas “low salt cements” (LSC). A figura 2.2 resume as curvas encontradas para o tempo de espessamento por (Ismail et Al., 1993; Zhou et al., 1996; Simão et Al., 2012).

Em contraste, Hunter et al. (2010) afirmam que o efeito do NaCl no tempo de espessamento não é significativo se a adição ocorre algum tempo após a mistura da pasta, o que representaria o efeito natural da dissolução do maciço nesta propriedade, divergindo dos resultado obtidos ao se adicionar o sal durante a mistura.

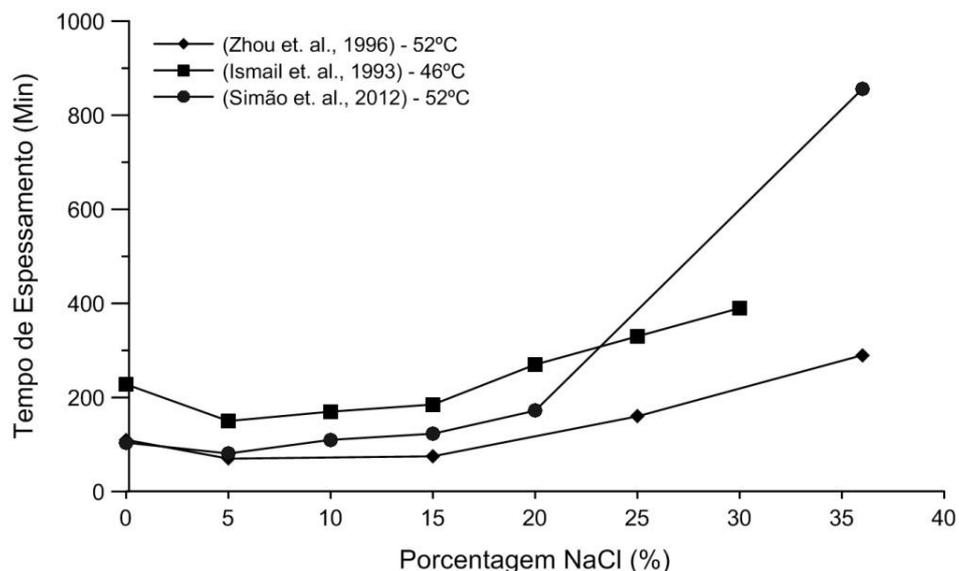


Figura 2.2: Tempos de espessamento medidos por diferentes autores, para pastas com adições salinas variadas.

2.4.4 Teor de Água Livre

De forma análoga, os efeitos da aceleração e desaceleração provocados por diferentes adições salinas influenciam o teor de água livre da pasta. Definida

como a porção da fase aquosa que se separa da pasta, a água livre está relacionada à formação de canais que favorecem a migração indesejada de fluidos durante a vida útil dos poços. Simão et al. (2012) afirmam que a aceleração provocada por baixas concentrações salinas é refletida em menores teores de água livre e comprovam este comportamento em um ensaio realizado a 27°C, onde é verificada melhora neste parâmetro para adição de 5%. Este resultado está ilustrado na figura 2.3, bem como o obtido por Zhou et al. (1996) que, por outro lado, encontram melhoras para todas as faixas de adição, em ordem decrescente de 5% a 36%.

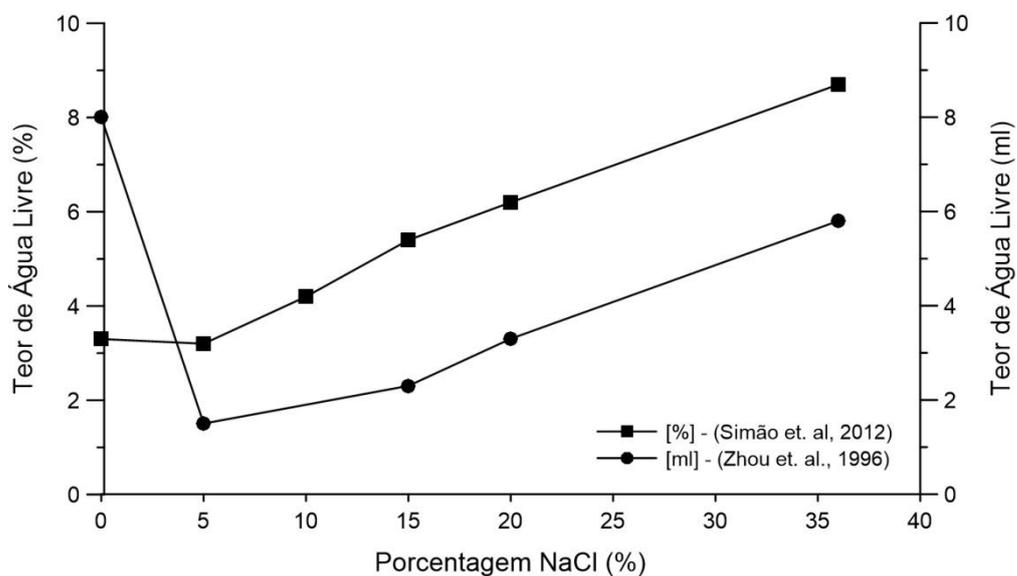


Figura 2.3: Teores de água livre medidos por diferentes autores, para pastas com adições salinas variadas.

2.4.5 Perda de Filtrado

Outro indicador extremamente relevante do desempenho da pasta cimentícia no estado fluido é a perda de filtrado. Devido principalmente a condições extenuantes de pressão ao longo da cimentação, é possível que a fase aquosa da pasta escape para a formação rochosa, deixando para trás as partículas sólidas. Este processo pode trazer graves consequências para o revestimento cimentício, cujo comportamento passa a divergir daquele previsto em projeto, podendo culminar na perda de bombeabilidade do material (Nelson, 1990). Zhou et al. (1996) verifica redução de perda de filtrado para pastas com adição salina (5%,

15%, 25% e 36%), em especial para a concentração de 15% BWOW, menor valor encontrado.

2.4.6 Reologia

Simão et al. (2012) reportam ainda mudanças na viscosidade plástica e ponto de escoamento. Os autores identificam decréscimos nos valores de ponto de escoamento e viscosidade plástica para todas as adições acima de 5%, onde ocorre um pequeno ganho em relação à pasta de referência para ambos os parâmetros. Este efeito é atribuído à capacidade dispersiva do sal, que por sua vez está relacionada tanto ao aumento da distância entre partículas, quanto a uma possível mudança na carga superficial destas partículas que passam a se repelir. Ismail et al. (1993) encontra resultados semelhantes para o ponto de escoamento.

2.4.7 Resistência à Compressão

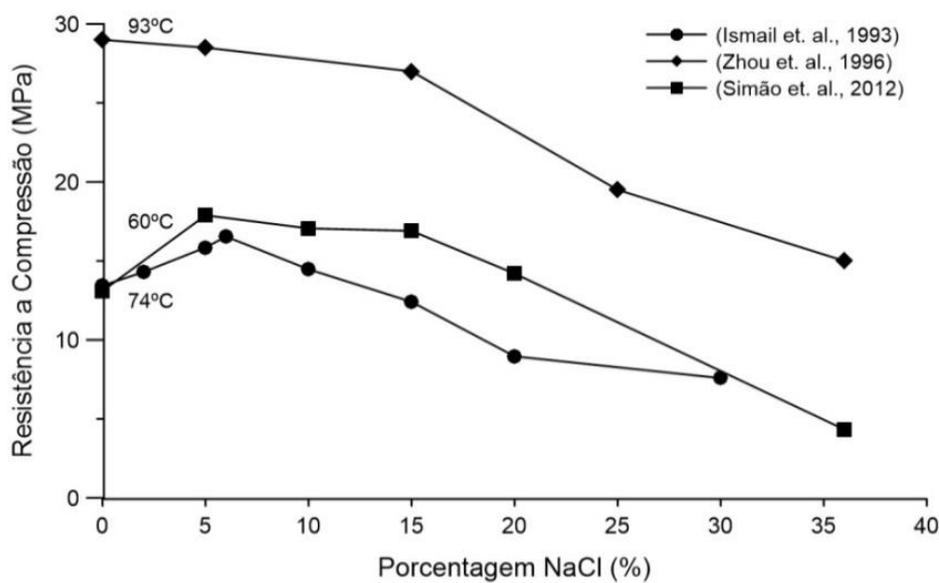
Passando para o estado endurecido, uma propriedade tipicamente estudada é a resistência à compressão. De modo geral, pastas de baixa concentração salina apresentam ganhos de resistência mais rápidos, enquanto pastas com altas concentrações de NaCl desenvolvem resistência inicial tardiamente.

O rápido desenvolvimento de resistência inicial é fundamental para se evitar o colapso do revestimento devido à falha da pasta de cimento e Ismail et al. (1993) afirma que abaixo de 3.000 m de profundidade, essa propriedade se torna essencial para se resistir à fluência do sal. Em contraste, Hunter et al. (2010) sugere que, na prática, a alta resistência inicial a compressão não necessariamente garante a durabilidade da estrutura, já que muitas das estruturas concebidas para atender a esta condição falham de maneira catastrófica e repentina. Propõe-se então a maximização da elasticidade da pasta, gerando um material mais resiliente e, portanto, menos susceptível a falhar de forma abrupta.

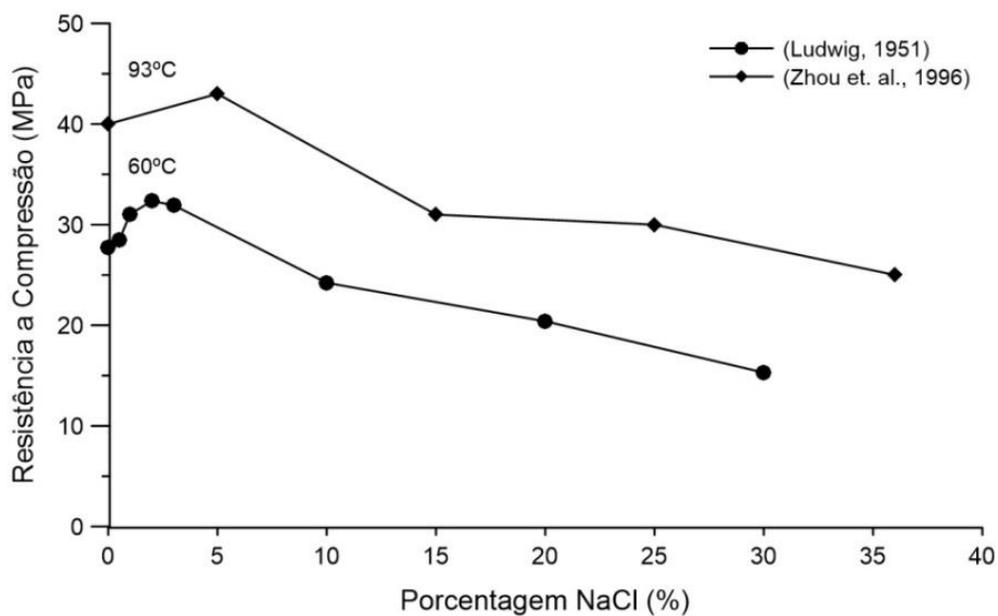
Ludwig et al. (1951) demonstra que o comportamento à compressão uniaxial de corpos de prova cúbicos (aresta de 3 cm), curados a 38, 49 e 60°C e ensaiados após 24 horas, é bastante semelhante. Pastas produzidas com 2% de NaCl apresentaram os maiores valores de resistência a compressão para todas as

temperaturas. Foi verificada também uma discreta redução para as pastas com 30% de sal. Também para corpos de prova cúbicos, Ismail et al. (1993) observam ganhos representativos na resistência a compressão em pastas com adições de 10 a 15% de sal, para curas de 8 horas, 12 horas e 7 dias, sobre pressão de 21 MPa e 74°C.

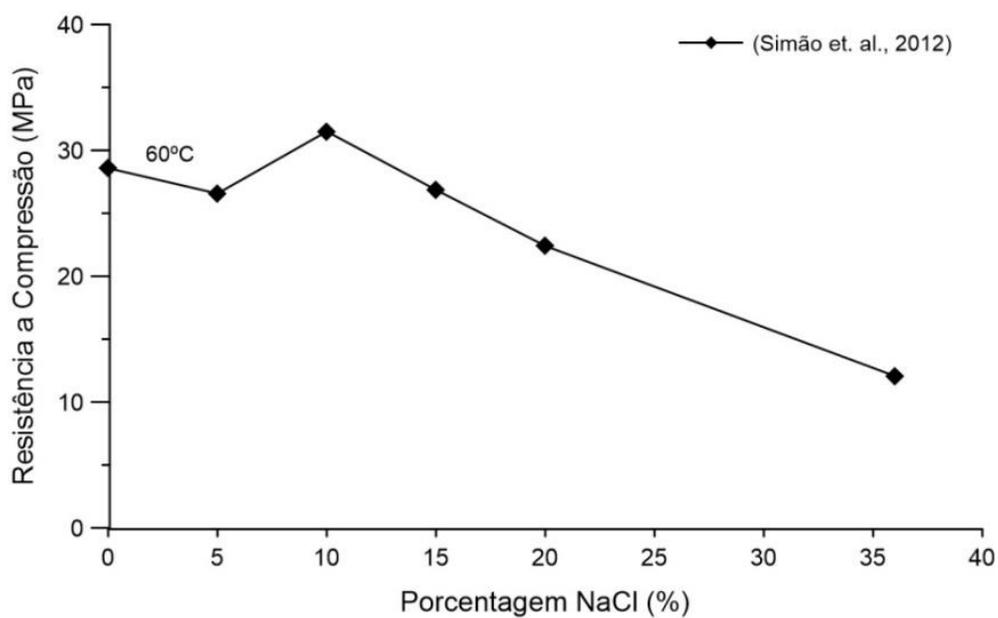
Para corpos de prova curados a 93°C, Zhou et al. (1996) encontra resultados semelhantes aos da pasta de referência (0% de sal) para concentrações de 5%, e valores de resistência inferiores para concentrações maiores. Nos corpos de prova curados a temperaturas maiores as resistências são inferiores, e o autor propõe que uma perda adicional de resistência seja causada pela precipitação do NaCl. Em (Simão et al., 2012) verifica-se um aumento na resistência a compressão de corpos de prova curados a 60° após 8 horas, para concentrações de 5 a 20%. Após 7 dias, o melhor resultado é para concentrações de 10%. Estes resultados referentes à resistência encontram-se sumarizados na figura 2.4, para 8 horas, 24 horas e 7 dias de cura.



a)



b)



c)

Figura 2.4: Resistência à compressão uniaxial avaliada após (a) 8 horas, (b) 24 horas e (c) 7 dias de cura, por diferentes autores.

Em suma, adições salinas parecem influenciar positivamente a resistência à compressão de pastas cimentícias, quando em concentrações de até 10%, especialmente durante as primeiras horas da hidratação. Taylor (1990) afirma que o efeito de aceleração causado pelo CaCl_2 é mais pronunciado em baixas

temperaturas, o que pode ser verificado também para o NaCl, ao se observar o gráfico de 8 horas de cura na figura 2.3a, onde as pastas curadas a 60°C e 74°C apresentam ganhos de resistência em relação à pasta de referência, na presença de baixas quantidades deste cloreto.

2.4.8 Ligação entre Pasta e Formação

É também interessante notar que em pastas cimentícias adjacentes a maciços salinos, a presença de NaCl promove uma melhora na ligação entre as duas partes, tornando-a mais resistente. Um relatório de 1993 (Wakeley et al, 1993), encomendado pelo DOI, e elaborado pela instalação militar de pesquisa previamente mencionada, *Waterways Experiment Station - WES*, descreve as propriedades de grautes e concretos saturados com sal recuperados após 6 anos de uso no repositório WIPP. O material recuperado foi extraído de modo a incluir um cilindro externo da rocha hospedeira, que envolvia o graute ou concreto. Os autores descrevem uma ligação resistente entre rocha e concreto saturado, tanto a partir de inspeção visual, como através de ensaios de *push-out* (figura 2.5). Nestes últimos, observa-se que a falha ocorre na porção rochosa da amostra recuperada ou no concreto, evidenciando a resistência mais elevada da interface.

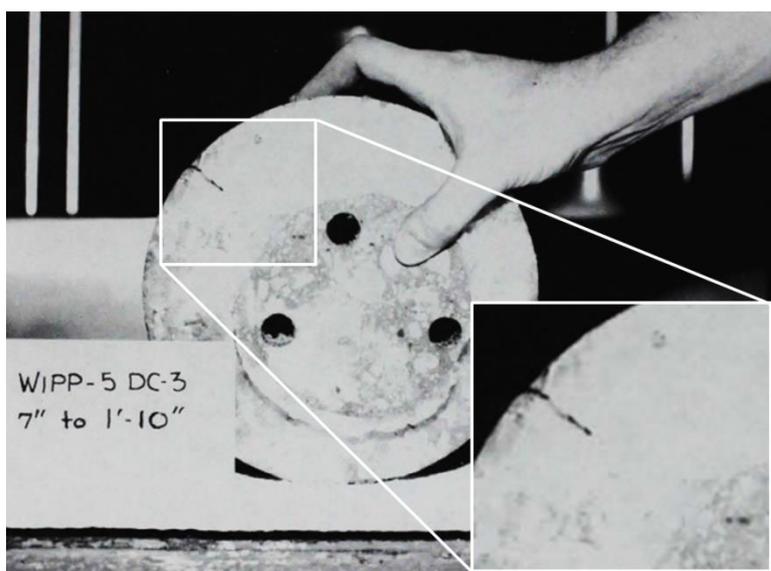


Figura 2.5: Amostra composta por núcleo de concreto envolto em halita, após ensaio de *push-out*, com falha no envolto rochoso (Wakeley et al., 1993).

Em outro trabalho, Wakeley et al. (1986) procuram evidenciar ligação química entre rocha salina e graute, através do estudo de fragmentos de halita envoltos em cilindros de cimento de 25 mm de diâmetro, secos a vácuo e cortados em discos. Através de análise de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia da superfície dos discos, é demonstrada uma maior concentração de íons Cl^- na interface halita-graute, como componente dos produtos de hidratação ali formados. Além disso, foi detectada maior concentração de Cl^- próximo à porção não hidratada dos grãos de cimento, enquanto o Na foi detectado nas margens externas dessas regiões, o que segundo os autores, evidencia a migração independente destes íons, devido a diferentes taxas de difusão ou diferenças na incorporação dos produtos de hidratação.

De forma semelhante, Simão et al. (2012) avaliam a resistência da ligação entre NaCl e pasta, em corpos de prova compostos por cilindros de halita vazados, preenchidos com pastas aditivadas em 15% de sal BWOW. Esta concentração foi escolhida em virtude das baixas taxas de dissolução de rocha observadas e bons resultados em testes de propriedades físicas. Após 14 dias de cura a 65°C e 20,7 MPa, a força necessária para que a ligação fosse rompida é medida e dividida pela área de contato entre os dois materiais, resultando numa resistência cisalhante de 0,6 MPa.

2.4.9 Técnicas de Análise

Existem ainda técnicas comumente utilizadas na determinação e análise da composição química dos produtos de hidratação do cimento, como a difração de raios-X (DRX) e a termogravimetria. A partir de análises difratométricas de pastas com diferentes adições de NaCl, curadas a 93°C, Zhou et al. (1996) registram a formação de Sal de Friedel para pastas com concentrações salinas de 25% e 36%, com o aparecimento de dois novos picos em $d = 7.915$ e $d = 2.456$. Ainda, através da termogravimetria, os autores observam que o aumento da concentração salina ocasiona uma redução na temperatura do pico endotérmico referente à decomposição do Ca(OH)_2 . É sugerido que esta diminuição está relacionada à dispersão do cloreto na estrutura do hidróxido de cálcio, reduzindo a energia de ativação para sua decomposição.

3. Metodologia

O programa experimental apresentado neste capítulo foi desenvolvido de modo a atender os objetivos desta pesquisa, nomeadamente:

1. estudar dos efeitos do NaCl em pastas cimentícias, nos estados fluido e endurecido;
2. comparar estes efeitos para adições de halita e sal para análises laboratoriais;
3. compreender a evolução destes fenômenos para duas idades distintas;
4. estudar a influência da temperatura de cura nestes processos.

Sendo assim, foram selecionados testes capazes de avaliar o comportamento destas pastas nos estados fluido (reologia) e endurecido (compressão uniaxial), bem como análises que expliquem este comportamento (termogravimetria e difração de raios-X). O organograma da figura 3.1 compreende estes ensaios, além das condições de cura e composições das pasta ensaiadas. Os próximos itens deste capítulo descrevem detalhadamente a metodologia utilizada no preparo e execução de cada um dos testes mencionados.

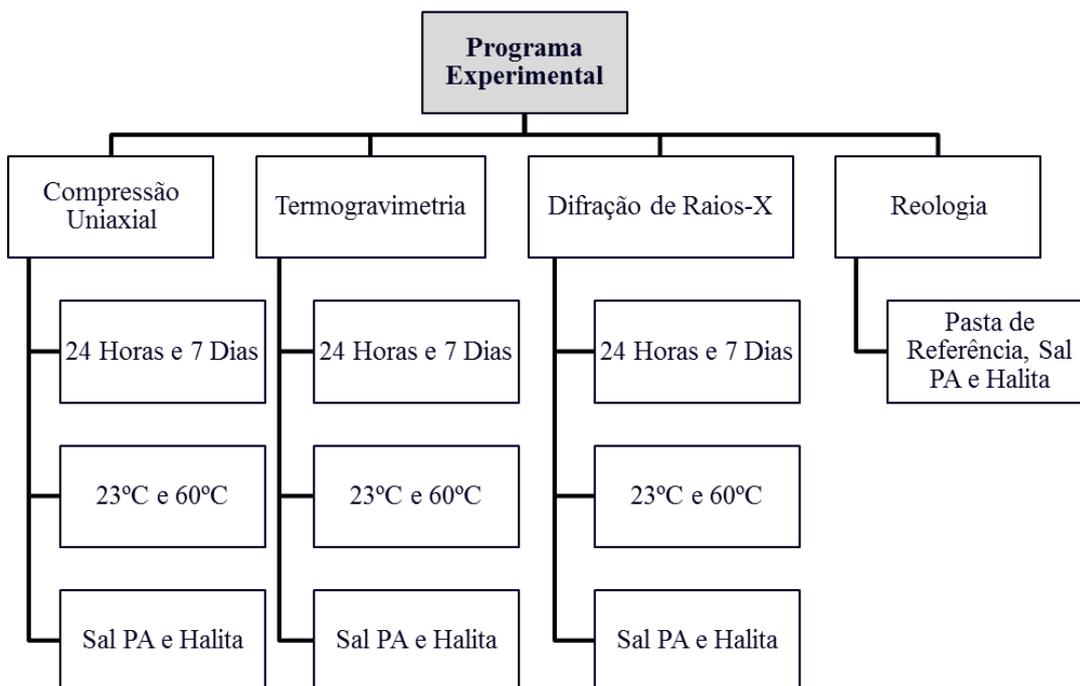


Figura 3.1 Organograma do programa experimental.

3.1 Dosagem

A pasta de referência utilizada neste trabalho foi dosada segundo formulações usuais da indústria para regiões de pressão elevada, (como o pré-sal brasileiro), onde a densidade da coluna cimentícia deve exceder a pressão exercida pela formação, evitando o colapso da estrutura. Os valores de densidade destes materiais, denominados *Heavyweight Cements*, variam entre 16,5 e 22 lbs/gal (1,977 - 2,636 g/cm³). Assim, foi adotada como pasta de referência uma mistura apenas de água e cimento, de fator A/C igual a 0,45 e densidade de 1,895 g/cm³. A partir desta, foram produzidas pastas com diferentes teores salinos, adicionados em relação ao peso de água: 2%, 5%, 10%, 15%, 20%, 36%. Com o objetivo de se estudar isoladamente os fenômenos ocasionados pela presença do sal, não foram empregados aditivos de qualquer natureza em nenhuma das misturas. Todos os materiais foram pesados em balança de precisão eletrônica Marte, modelo AL 500C (figura 3.2).



Figura 3.2: Balança eletrônica de precisão e materiais pesados para mistura.

3.2 Mistura da Pasta

O protocolo de mistura seguido na confecção das pastas utilizadas nesta pesquisa foi elaborado a partir das normas API 10A, NBR 9831 e PROCELAB, de acordo com as limitações impostas pelos equipamentos disponíveis. Foi utilizado um agitador mecânico da Fisatom (figura 3.3), modelo 713D, e haste de dimensões $\varnothing 0,9 \times 28$ cm, com hélice naval de $\varnothing 6$ cm em aço inoxidável.

Neste novo protocolo, inicialmente, o sal é misturado à água por 30 segundos, a velocidade de 1100 rpm \pm 50. Adiciona-se o cimento em aproximadamente 15 segundos, mantendo-se a mesma velocidade. Ao fim do tempo de adição do cimento, eleva-se a velocidade a 2100 rpm \pm 50 por 30 segundos. O misturador é parado por outros 30 segundos e finalmente, a mistura é retomada por 30 segundos.

A viabilidade de utilização deste protocolo foi comprovada através de ensaios no estado fluido e no estado endurecido, respectivamente água livre e compressão uniaxial. Para tanto, foram misturadas duas pastas compostas somente por água e cimento (fator A/C = 0,45): a primeira (P0) de acordo com o procedimento acima descrito, e a segunda (P1) conforme a NBR 9831, em misturador da Chandler, modelo 30-60.

No estado fluido, o teor de água livre para ambas as pastas foi testado segundo a NBR 9831 e determinou-se que os dois procedimentos resultam em índices inferiores a 5,9% da massa inicial, como recomendado em norma. Para a compressão uniaxial, foram confeccionados 3 corpos de prova de cada tipo, curados por 7 dias a 23°C. Os resultados deste ensaio encontram-se resumidos na tabela 3.1 e é possível dizer que a pasta P1 demonstrou resistência à compressão equivalente à da pasta P0.

Após a validação do novo protocolo, foi misturado um volume fixo de 650 ml, equivalente a 3 corpos de prova de compressão, ao longo desta pesquisa, para ensaios de reologia e compressão uniaxial. No entanto, para parte dos ensaios de difração de raios-X e termogravimetria, optou-se pela mistura de um volume de pasta inferior, de 100 ml. Esta escolha se deu devido à disponibilidade limitada de material rochoso, para que uma quantidade de amostras maior pudesse ser avaliada através destes ensaios.

Tabela 3.1: Resultado de ensaio de compressão para comprovação de protocolo.

Corpo de Prova	Resistência Máxima (MPa)	
	P1	P0
1	31,7	31,1
2	29,4	34,8
3	28,6	32,7
Média	29,9	32,9



Figura 3.3: Misturador Fisatom, modelo 713D, e palheta.

3.3 Cura

A cura das pastas cimentícias foi feita em duas temperaturas distintas: 23°C e 60°C. Para a cura a 23°C, os moldes foram alocados em um recipiente fechado, contendo cerca de 1 centímetro de água. Após 24 horas, ocorria o desmolde, e o recipiente era preenchido com água, onde os corpos permaneceriam imersos pelo restante do período de cura. Já aos 60°C, a cura foi realizada em uma estufa Sterilifer, modelo SX1.3 DTME (figura 3.4). As amostras foram inseridas na estufa, e após 24 horas era feito o desmolde, acompanhado de sua devolução à estufa pelo tempo de cura restante.

Para os casos de 24 horas de cura, os corpos de prova eram simplesmente desmoldados ao final deste período, recebendo o tratamento adequado de acordo com o ensaio aos quais seriam destinados.



Figura 3.4: Estufa Sterilifer utilizada na cura a 60°C.

3.4 Compressão Uniaxial

Os ensaios de compressão uniaxial foram executados em duas idades (24 horas e 7 dias) e duas temperaturas de cura distintas (23°C e 60°C), em corpos de prova aditivados com diferentes concentrações de sal artificial e halita. O organograma contido na figura 3.5 lista todas as combinações de idades, temperaturas e concentrações testadas à compressão ao longo do programa experimental desta pesquisa.

Inicialmente foram produzidos corpos de prova curados por 7 dias a 23°C, com adições de sal artificial (2 a 36% BWOW) e halita (2 a 20% BWOW). Em seguida, foram ensaiadas pastas curadas a 60°C, também aos 7 dias de idade, para concentrações de 2, 5 e 10% de sal artificial e halita. À luz destes resultados, optou-se pela produção de amostras curadas por 24 horas. Assim, corpos de prova com sal artificial (2, 5 e 10% BWOW), curados a 23°C e 60°C, foram moldados e

ensaiados. Finalmente, para fins de comparação, foram testados corpos de prova com adições rochosas de concentrações iguais a 2, 5 e 10% BWOW, curados somente a 60°C. Aqui também a quantidade de material rochoso disponível atuou como um fator limitante, tendo sido priorizada a produção de corpos de menor concentração salina (faixa onde o efeito de aceleração é mais expressivo) e cura em temperatura elevada, condição mais próxima ao ambiente do pré-sal.

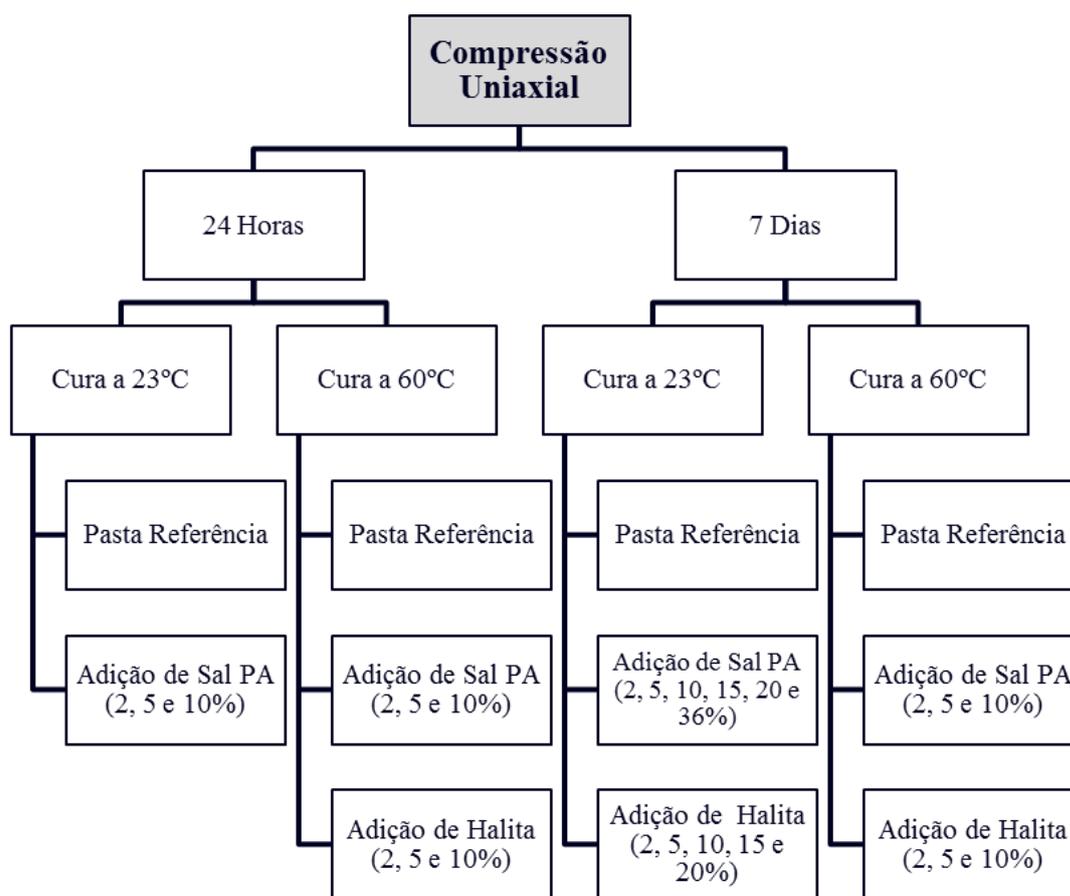


Figura 3.5: Organograma de resumo das pastas ensaiadas à compressão.

A mistura destas pastas foi feita conforme o descrito no item 4.2, para um volume fixo de 650 ml por mistura, tendo sido produzidos no mínimo 3 corpos de prova de cada tipo (temperatura e tempo de cura, tipo e teor salino). Nos corpos de prova curados por 7 dias e aditivados com halita, foi empregado sal tipos A e B (mais puros) para concentrações iguais a 2, 5 e 10%, e tipos C e D para

concentrações maiores. Para 1 dia de cura, todas as pastas foram misturadas com halita tipos A e C.

Foram utilizados moldes cilíndricos em aço inox (100 mm de altura x 50 mm de diâmetro), de base rosqueada, com confinamento lateral através de borboleta, como visto na figura 3.6. Tendo o molde recebido previamente uma demão de óleo desmoldante, as pastas foram vertidas em duas camadas, e adensadas manualmente por cerca de 15 segundos cada, para eliminação de bolhas de ar. Os corpos de prova resultantes eram submetidos a um dos processos de cura descritos no item 3.3. Finalizando o processo de preparação, base e topo dos corpos de prova foram faceados em torno mecânico antes da realização do ensaio, visando à transferência uniforme de tensões.

Os ensaios de compressão foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos servo hidráulica MTS 810, com controle por deslocamento a uma taxa de 0,05 mm/min (figura 3.7). As deformações específicas axiais foram obtidas através de extensômetros da Excel Sensors (gage factor de 2.11 e 120 Ω de corrente), fixados na região central do corpo de prova, previamente seco ao ar por cerca de 8 horas, ou LVDTs posicionados nas laterais dos corpos de prova, com ajuda de um aparato de acrílico. A aquisição de dados dos extensômetros foi feita através de sistema da National Instruments, Compact DAQ.



Figura 3.6: Moldes cilíndricos para compressão.



Figura 3.7: Pórtico MTS 810 e corpo de prova instrumentado com LVDTs.

3.5 Difração de Raios-X

Para a difração de raios-X, o preparo das pastas foi feito conforme elucidado no item 3.2. Amostras curadas por 7 dias foram produzidas a partir de 100 ml de pasta, vertidos em moldes de plástico cilíndricos de mesma capacidade volumétrica. Dentre estas, aquelas contendo sal da rocha foram produzidas com sal tipo E. Por outro lado, a maior parte do material curado por 24 horas, foi retirada de fragmentos dos corpos ensaiados a compressão nesta mesma idade. Após a cura, as amostras foram imersas em acetona por 24 horas, e secas em estufa a 40°C por mais um dia. Este procedimento garantiu a interrupção da hidratação do cimento (Mitchell et al., 2006), já que não foi possível a realização da difratometria logo ao final da cura.

As amostras foram refinadas com ajuda de pilão manual de cerâmica e pistilo (figura 3.8), e posteriormente foram passadas em peneira de 130 μ m. Em um segundo momento, foram novamente pulverizadas com ajuda de gral e pistilo e compactadas no porta-amostras com ajuda de lâmina de vidro. O equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker modelo Focus D8 Advance (figura 3.9), com radiação Co-K α , $\lambda = 1,78897\text{\AA}$. A varredura foi realizada entre os ângulos de

Bragg (2θ) de 5 e 80° , com velocidade angular de $0,02^\circ/s$. A análise de resultados foi feita no software Bruker AXS Diffrac Plus, utilizando banco de dados PDF02 (ICDD, 2006).



Figura 3.8: Grau, pistilo e porta-amostras já prontos para análise.



Figura 3.9: Difratorômetro Bruker modelo D4 Endeavour.

3.6 Termogravimetria

As amostras do ensaio de termogravimetria foram as mesmas usadas no ensaio de difratometria (item 3.5), e seu preparo segue a descrição narrada neste item, também havendo refino do material através de pilão manual de cerâmica, pistilo e peneira de abertura igual a $130\mu\text{m}$. As amostras, cujo peso variou entre 35 e 40 mg, foram acomodadas em cadinhos, pesados em balança de precisão Mettler Toledo, modelo MS204S/A01 (figura 3.10).

O ensaio foi realizado em equipamento de análise termogravimétrica e calorimetria de varredura diferencial simultâneas (STARe System TGA/DSC 1) da Mettler Toledo (figura 3.11), com controlador de gás GC200, e uma taxa de aquecimento constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Duas rotinas de análise foram empregadas em diferentes momentos da pesquisa (maiores esclarecimentos no item 4.4): aquecimento de 25 a 1000°C , com fluxo de nitrogênio de 50 ml/min e cadinho de platina; e aquecimento de 25 a 1200°C , com fluxo de nitrogênio de 100 ml/min e cadinho de alumina.



Figura 3.10: Balança Mettler Toledo modelo MS204S/A01.

Durante o ensaio, o equipamento acompanha a variação de massa da amostra, em função da programação da temperatura. É obtida, assim, uma curva do tipo TGA/DTG, com a Termogravimetria Derivativa (DTG) sendo a primeira derivada

da variação de massa (TGA) em relação ao tempo. Torna-se possível, então, a detecção de perdas de massa, a partir da curva TGA e seus respectivos picos na curva DTG. Estes picos estão associados a reações exotérmicas características de componentes típicos de materiais cimentícios, como a desidratação da etringita, do hidróxido de cálcio (CH), e do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e a descarbonatação do carbonato de cálcio (CaCO_3).



Figura 3.11: Equipamento de análise termogravimétrica Mettler e Toledo, e cadinho sendo inserido no forno pelo braço da balança.

3.7 Reologia

Em uma primeira tentativa de determinação dos parâmetros reológicos das pastas, foi utilizado um reômetro Anton Paar, modelo Physica MCR 301 (figura 3.12), com geometria de placa paralela *cross-hatched* (50 mm de diâmetro). Para tanto, foram preparados 650 ml de pasta, de onde uma amostra de cerca de 3 ml foi retirada e depositada na placa inferior. Após a descida da placa superior, a porção de pasta extravasada foi retirada e o aparato foi limpo, dando-se início ao teste. A folga entre as duas placas foi definida multiplicando-se o maior diâmetro de partícula da pasta cimentícia, aproximadamente 100 μm , por 10 e somando-se

a isso um fator de segurança (Barnes et al., 1987; O'Brien et al., 1988), o que resulta num espaçamento de aproximadamente 1,5 mm. Para que as amostras se encontrassem no mesmo estágio de hidratação no momento do ensaio, foram cronometrados 5 minutos a partir do final da mistura, para que os testes fossem iniciados.



Figura 3.12: Reômetro Anton Paar.

Os ensaios foram realizados com deformação controlada, impondo-se uma taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) constante. Neste tipo de ensaio, a viscosidade pode ser calculada em função do tempo, pela razão ($\tau/\dot{\gamma}$), onde τ equivale à tensão resultante, determinada pelo torque aplicado à haste.

Em um segundo momento, optou-se pela realização de ensaios reológicos mais simples, em viscosímetro, para determinação do limite de escoamento, viscosidade plástica, força gel inicial e força gel final, conduzidos segundo o procedimento descrito no Procedimento para Laboratórios – PROCELAB (Campos et al., 2005). O viscosímetro rotativo utilizado, modelo 35A da Fann, está ilustrado na figura 3.13, e o conjunto rotor-bob empregado foi o R1-B1, com razão de raios igual a 1,07. A temperatura de realização do ensaio foi 27°C.



Figura 3.13: Viscosímetro rotativo da Fann.



Figura 3.14: Misturador e consistômetro atmosférico da Chandler.

Estes testes foram conduzidos no Laboratório de Estruturas e Materiais da COPPE/ UFRJ (LABEST), e o preparo das pastas utilizadas nestes testes seguiu o protocolo estabelecido pela norma NBR 9831, nos equipamentos disponíveis, a saber: misturador Chandler 3060 (capacidade de 1 litro) e consistômetro atmosférico Chandler (figura 3.14).

A mistura se deu, portanto, nas seguintes etapas:

1. Para o caso de adição salina, mistura-se esta fase à água em velocidade baixa [(4000 ± 200) rpm] durante 20 segundos, para a dissolução completa do sal;
2. O cimento é vertido no copo com ajuda de funil, a velocidade baixa, em 15 segundos;
3. Mistura-se a velocidade alta [(12000 ± 500) rpm], por 35 segundos.

Após a mistura, as pastas foram vertidas no copo térmico do viscosímetro, aquecido à temperatura do ensaio. Segundo o protocolo apresentado na PROCELAB, o aparelho deve ser ligado a 3 rpm e o copo deve ser levantado até que a linha de marcação do rotor esteja alinhada com o nível do líquido. A velocidade de rotação passa a ser alterada a cada 10 segundos, seguindo a ordem crescente 3, 6, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm e decrescente, até 3 rpm. As leituras de deflexão são efetuadas 10 segundos após a mudança, com a próxima velocidade sendo imposta logo a seguir. Ao final, a pasta deve ser recondicionada por 1 minuto, a 300 rpm. O viscosímetro é desligado por outros 10 segundos, e a leitura do gel inicial é feita ao se ligar o aparelho novamente a 3 rpm. O viscosímetro deve ser desligado mais uma vez, agora por 10 minutos, e quando religado, registra-se a medida de gel final.

Ao final do ensaio, obtém-se um par de valores de deflexão para cada velocidade rotacional, e a PROCELAB prevê o uso dos valores médios de cada uma das rotações. Estes valores são usados no cálculo das taxas de deformação, de acordo com as equações abaixo:

$$\omega = \frac{2\pi\Omega}{60} \quad (3.1)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2 \omega R_0^2}{(R_0^2 - R_i^2)} \quad (3.2)$$

Onde:

ω = Velocidade Angular (s^{-1});

$\dot{\gamma}$ = Taxa de Cisalhamento (s^{-1});

Ω = Velocidade do Viscosímetro (rpm);

R_0 = Raio interno do rotor (mm);

R_i = Raio interno do bob (mm).

Ainda, deve ser calculada a tensão de cisalhamento, da seguinte forma:

$$\tau = F_{\tau} F_m \theta \quad (3.3)$$

Onde:

τ = Tensão de Cisalhamento (Pa);

F_{τ} = Fator de tensão de cisalhamento do viscosímetro para uma dada combinação rotor-bob (0,511 Pa para o caso R1-B1);

F_m = Coeficiente da mola de torção do instrumento (1);

Θ = Leitura do viscosímetro em graus.

Assim, uma vez calculadas taxa de deformação e tensão de cisalhamento, para cada rotação, determina-se o limite de escoamento e a viscosidade plástica, ao se empregar um ajuste linear, admitindo-se que as pastas se comportam como um fluido de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

Onde:

τ_0 = Limite de Escoamento (Pa);

μ_p = Viscosidade Plástica (Pa.s);

$\dot{\gamma}$ = Taxa de Deformação (s^{-1}).

Outra modelo de aproximação comum para pastas é o de Herschel Bulkley, modelo de potência com tensão de escoamento inicial. Os parâmetros K e n são obtidos de forma recursiva, a partir de uma estimativa inicial, observando-se graficamente o ajuste da curva plotada segundo o modelo àquela obtida experimentalmente. É descrito pela equação 4.5:

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (3.5)$$

Onde:

K = Índice de Consistência ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)

n = Índice de Escoamento

é a resistência que o fluido oferece ao escoamento

O índice de escoamento expressa o afastamento do reograma (τ versus $\dot{\gamma}$) do fluido em relação a um fluido newtoniano ($n=1$). Índices menores que 1 caracterizam fluidos pseudoplásticos, enquanto fluidos dilatantes apresentam valores maiores do que 1. Por sua vez, o parâmetro o K representa a resistência que o fluido oferece ao escoamento como consequência do atrito entre as lâminas que constituem a massa fluida.

Finalmente, as forças gel inicial e final são estabelecidas multiplicando-se estas leituras por (F_τ). Estas medidas expressam a dificuldade do fluido de reiniciar o movimento após as paradas de 10 segundos e 10 minutos, respectivamente (PROCELAB).

4. Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Cimento

Todas as pastas utilizadas neste trabalho foram produzidas a partir de cimento Portland CPP, de classe G ARS, produzido pela Holcim. Foi fornecido pela empresa uma ficha de informações referentes a resultados de ensaios previstos pela NBR 9831. Dentre estes, encontra-se destacada na tabela 4.1 a composição físico-química de uma amostragem média.

Tabela 4.1: Características físico-químicas do cimento classe G utilizado.

Composição Química	
Fase/ Composto	Conteúdo (%)
SiO ₂	20,94
Al ₂ O ₃	4,00
Fe ₂ O ₃	4,63
CaO	63,90
MgO	1,89
SO ₃	2,48
Na ₂ O	0,31
K ₂ O	0,40
C ₃ S	52,71
C ₂ S	20,57
C ₃ A	2,78
C ₄ AF	14,08
2C ₃ A + C ₄ AF	19,63
Características Físicas	
Massa Específica (g/cm ³)	3,17
Finura – Blaine (cm ² /g)	2937
Ret #325 (%)	13,9

Foi realizada análise difratométrica do cimento para determinação das fases cristalinas e o resultado é apresentado na figura 4.1. O equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker, modelo D4 Endeavour, com radiação Co- K α ($\lambda = 1,7889$ Å). A varredura foi realizada entre os ângulos de Bragg (2θ) de 5 e 80°, com velocidade angular de 0,02°/s. A análise de resultados foi feita no software Bruker

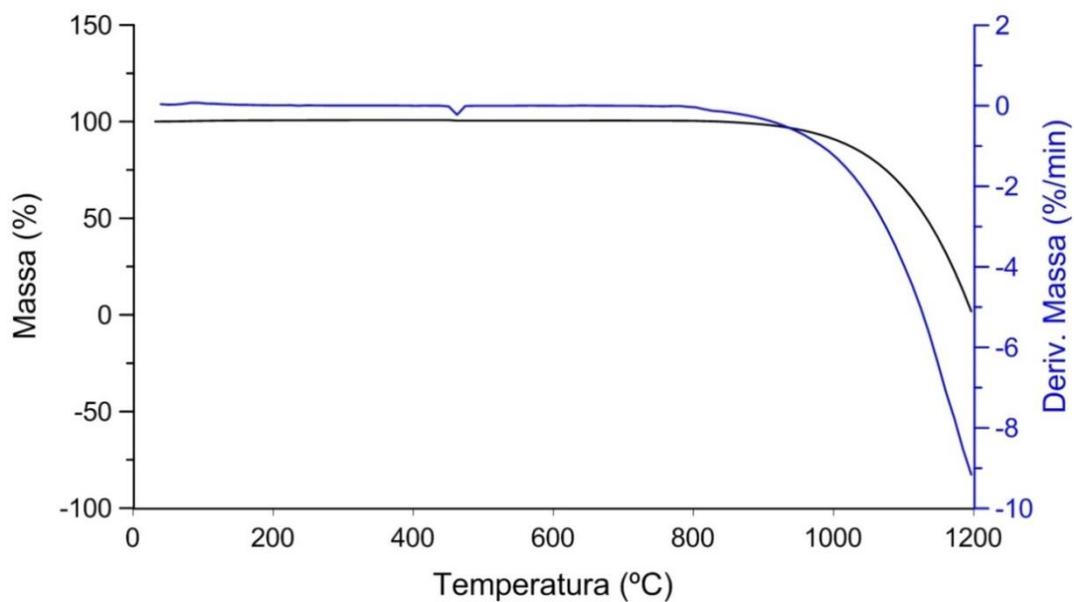


Figura 4.2: Curvas TGA e DTG do NaCl PA.

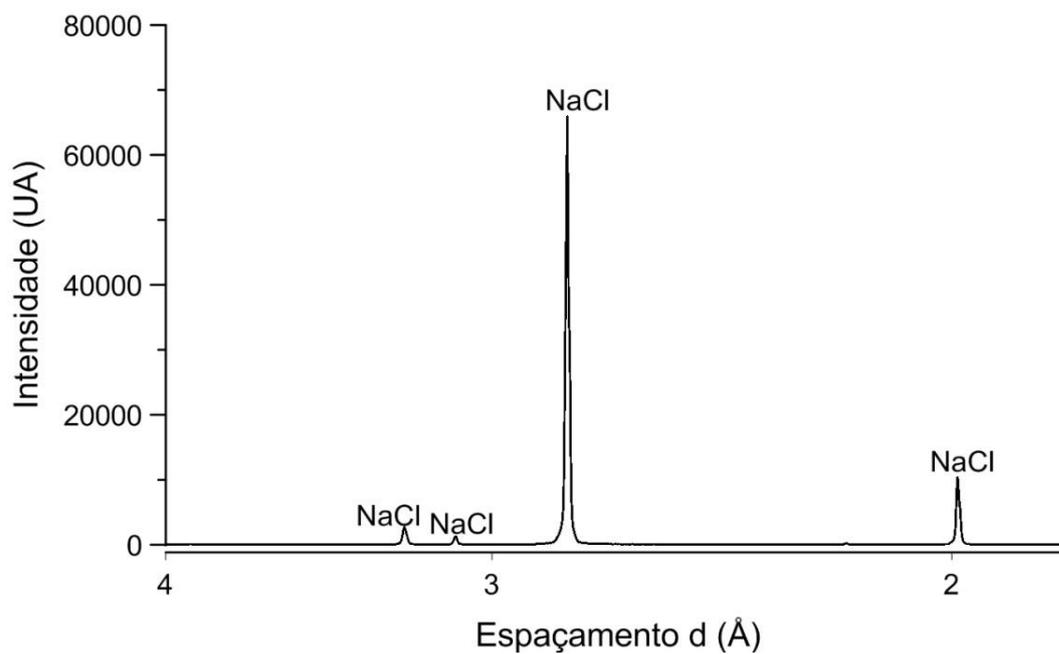


Figura 4.3: DRX do NaCl PA.

As primeiras análises térmicas deste aditivo indicaram perda de massa acima de 1000 °C, de modo que o resultado exposto na figura 4.2 foi obtido a partir do aquecimento da amostra a 1200°C. É possível notar o início da perda de massa referente à evaporação do sal próximo a este limite.

A difração de raios-X foi realizada como descrito no item 4.1 e o resultado está apresentado na figura 4.3, onde pode-se observar a natureza cristalina do sal, com o pico de maior intensidade ocorrendo em torno de 2,7 Å.

Já as rochas salinas, oriundas da mina de potássio subterrânea Taquari-Vassouras, localizada no estado do Sergipe, foram cedidas pelo corpo técnico da operadora responsável, Companhia Vale do Rio Doce (Vale S.A.). Tais amostras foram extraídas de um furo de sondagem sub-horizontal e foram nomeadas A, B, C, D e E. Em um trabalho anterior a esta pesquisa, Justen (2014) caracterizou estes materiais rochosos e definiu a massa específica de cada um destes minerais. Estes dados estão expostos na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Massa específica das amostras rochosas utilizadas.

Identificação da Amostra	Massa Específica do Mineral (g/cm ³)
A	2,160
B	2,156
C	2,174
D	2,169
E	2,242

Foram feitos ensaios de DRX com o objetivo de se definir com maior clareza o conteúdo de cada amostra rochosa utilizada, e os resultados desta análise estão apresentados nas figuras 4.4 – 4.8. Os difratogramas destas rochas revelam um nível de pureza mais elevado das amostras A e B, frente à composição da amostra E, que conta com presença mais pronunciada de quartzo e pirolusita.

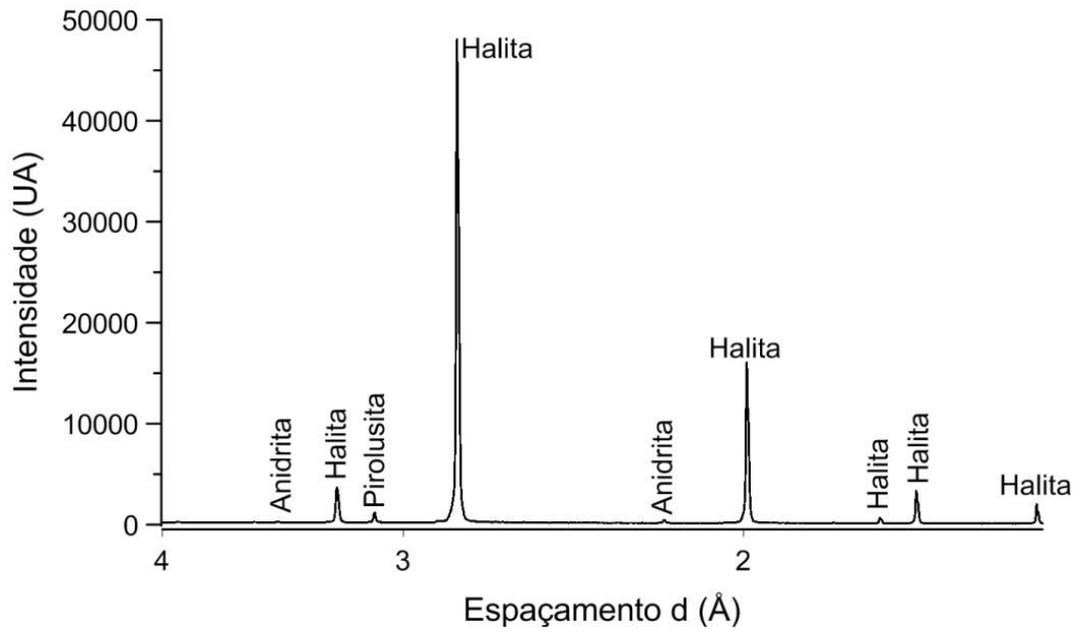


Figura 4.4: DRX da halita tipo A.

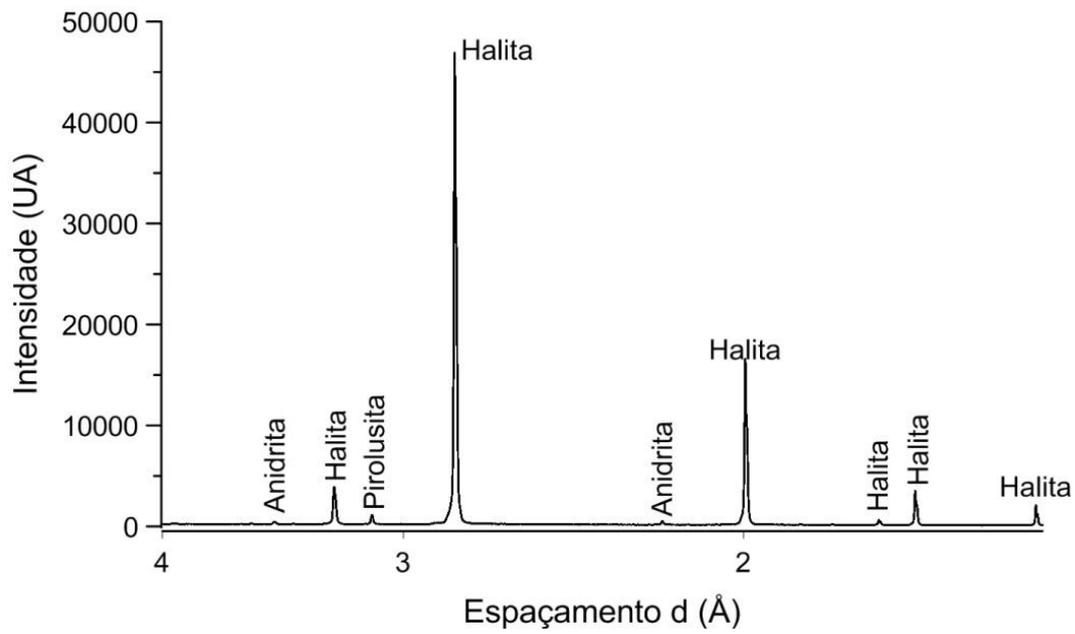


Figura 4.5: DRX da halita tipo B.

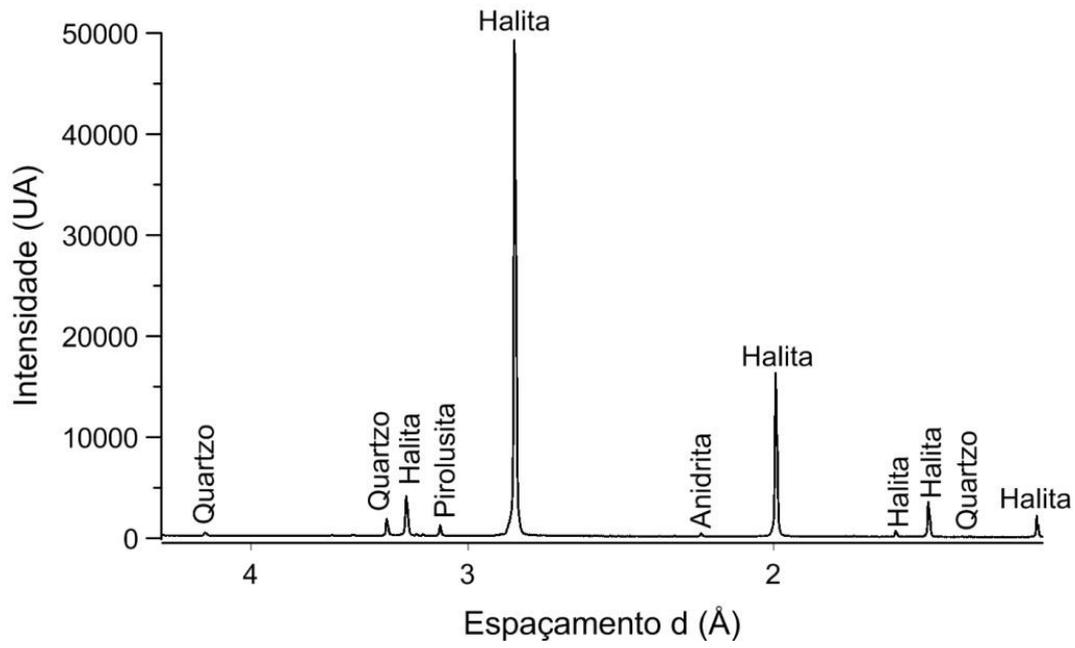


Figura 4.6: DRX da halita tipo C.

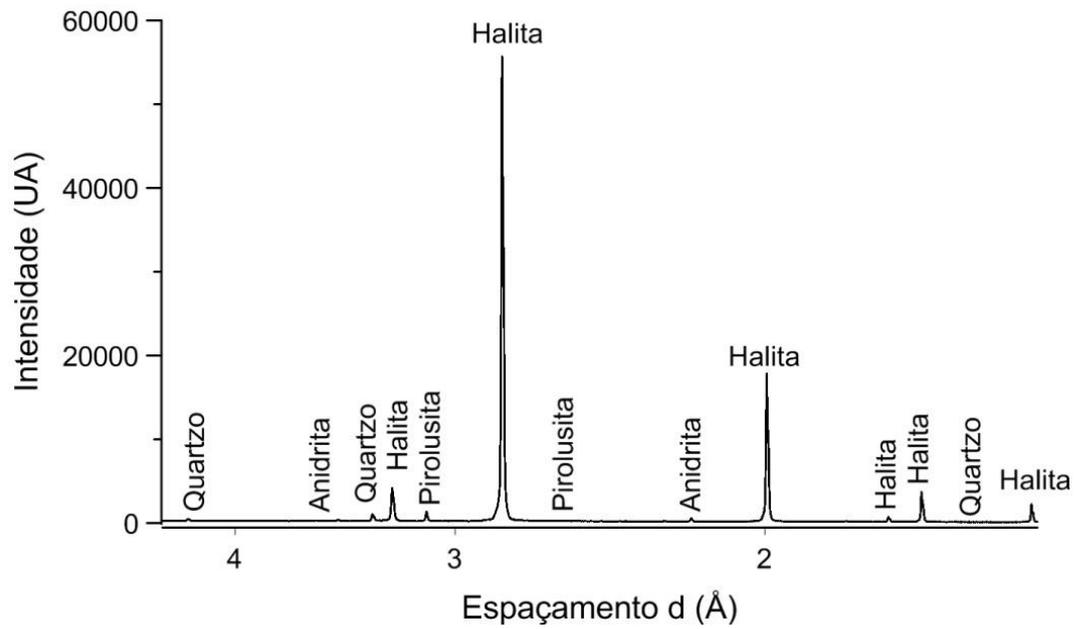


Figura 4.7: DRX da halita tipo D.

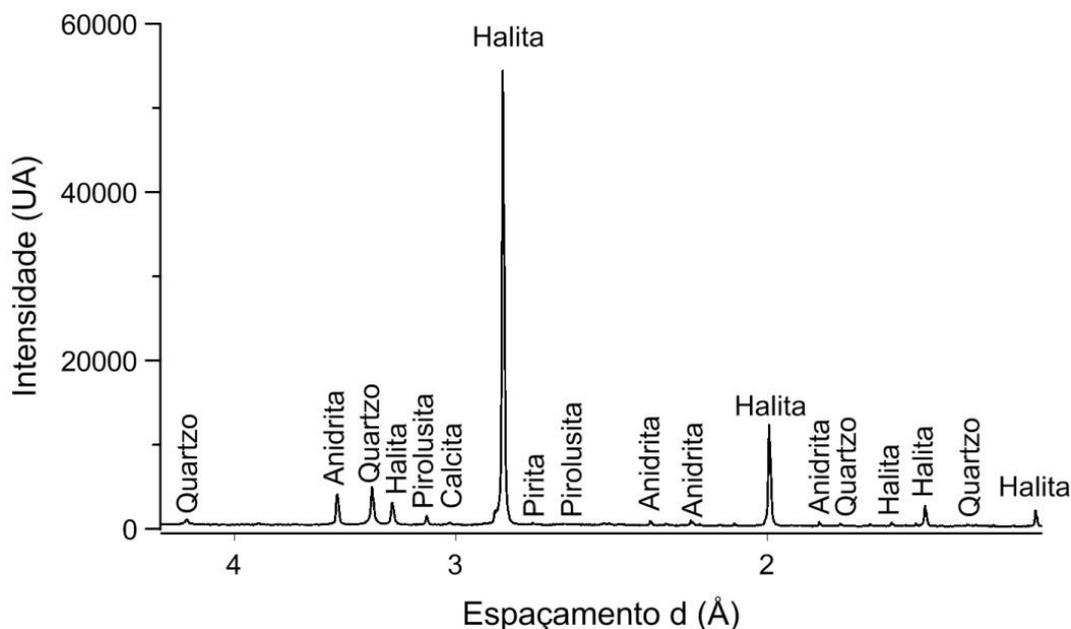


Figura 4.8: DRX da halita tipo E.

4.2 Traço da Pasta

Para a definição do traço a ser empregado nas pastas de referência, foram realizados ensaios de trabalhabilidade e consistência, sendo os aparatos de mini-abatimento (ou mesa de abatimento) e funil de Marsh os mais utilizados para estas determinações. Para pastas aditivadas com diferentes teores de superplastificante, Monte & Figueiredo (2003) buscaram atestar a correlação entre curvas de espalhamento obtidas através destes dois métodos, e curvas de viscosidade obtidas através de viscosímetro. Segundo os autores, ambas as metodologias apresentam resultados indiretos da viscosidade das misturas. Além disso, é identificada uma melhor aderência entre os valores de viscosidade e os resultados do mini-abatimento para pastas de alta viscosidade, em contraste com o funil de Marsh, que demonstrou maior sensibilidade para pastas mais fluidas. Struble & Sun (1995) afirmam também que a concentração de pastas de cimento (função direta do fator água/cimento) está intimamente ligada à viscosidade destes materiais, podendo esta relação ser descrita através de modelos matemáticos como o de Krieger-Dougherty

Assim, foi utilizado um procedimento similar ao método de mini-abatimento descrito por Kantro (1980), que por sua vez é bastante parecido com o ensaio de

abatimento realizado em concretos. Nesta análise, foi empregado um molde tronco-cônico de dimensões (8 cm x 7 cm x 4 cm), conforme indicado na figura 4.9. Para cada traço analisado, este cone foi posicionado sobre uma placa de vidro, e preenchido com pasta, logo após a mistura. Em seguida, o cone foi levantado, permitindo que a pasta fluísse pela placa, formando um disco. Após a estabilização do espalhamento (cerca de um minuto), foram medidos dois diâmetros perpendiculares com o auxílio de régua ou paquímetro. O valor médio destas medidas representa, então, o espalhamento da pasta ensaiada.

Foram testados fatores A/C iguais a 0,40, 0,45 e 0,50. Estes valores figuram em trabalhos científicos e aplicações de campo, sendo usualmente empregados em pastas para aplicações em poços. Nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13 podem ser encontradas respectivamente as pastas de traço 0,40, 0,45 e 0,50 após o ensaio, além das medidas anotadas para dois diâmetros perpendiculares.

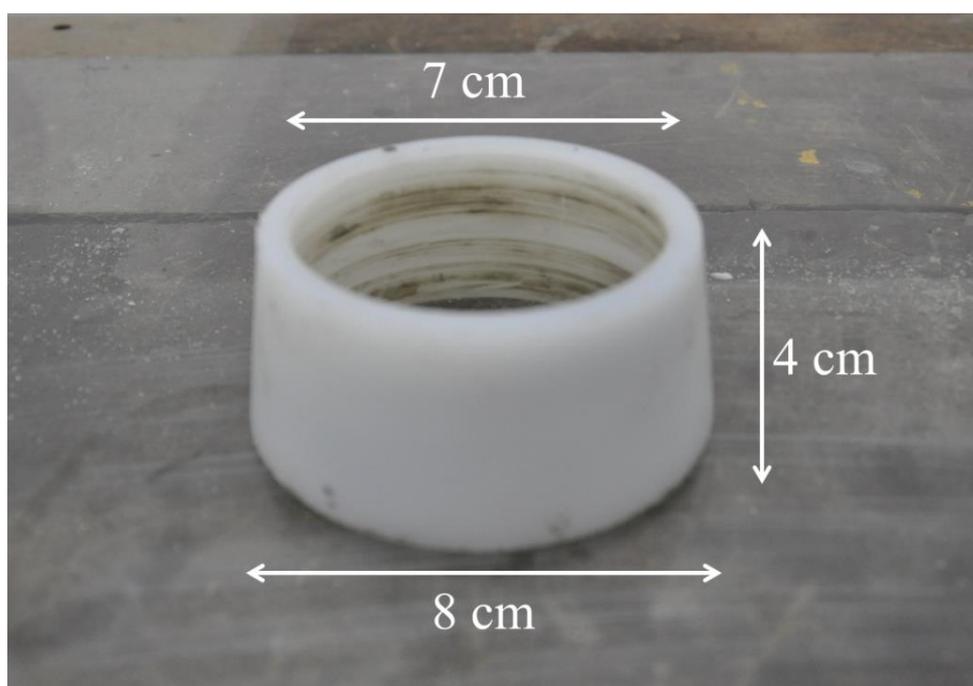


Figura 4.9: Molde tronco-cônico utilizado nos ensaios de mini-abatimento.



Figura 4.10: Molde, placa de vidro, paquímetro e réguas utilizados nos ensaios de mini-abatimento.

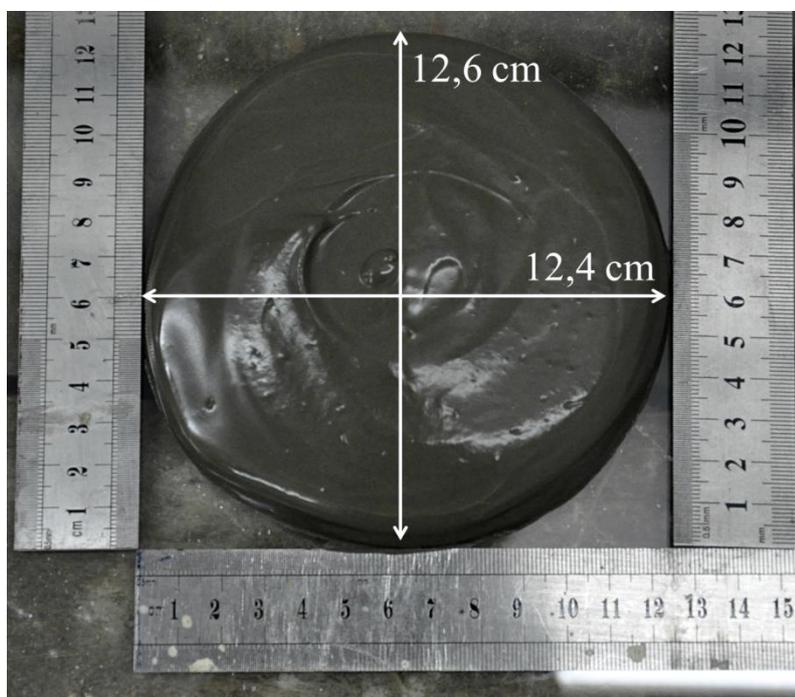


Figura 4.11: Pasta de fator A/C igual a 0,4 após ensaio de mini-abatimento e diâmetros medidos.

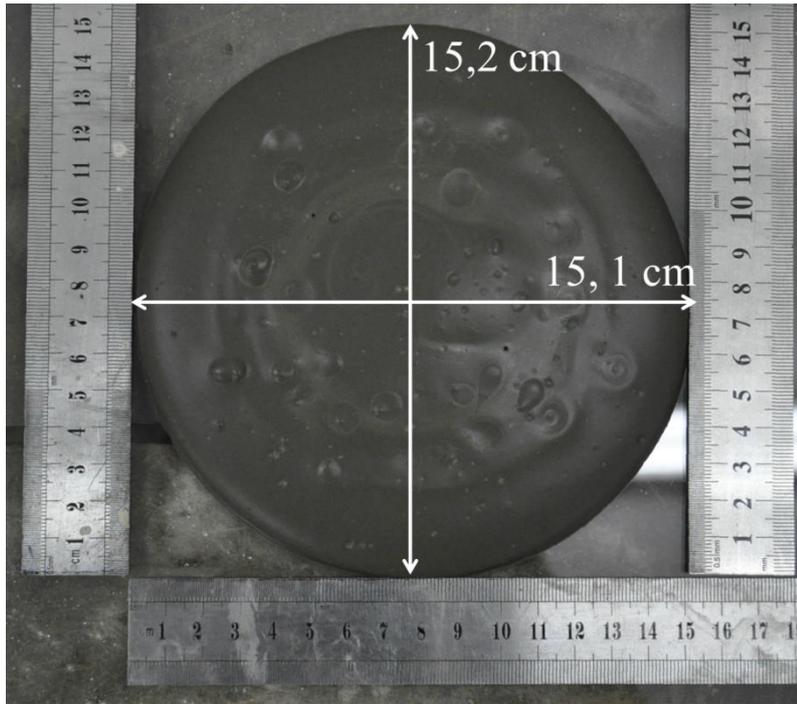


Figura 4.12: Pasta de fator A/C igual a 0,45 após ensaio de mini-abatimento e diâmetros medidos.

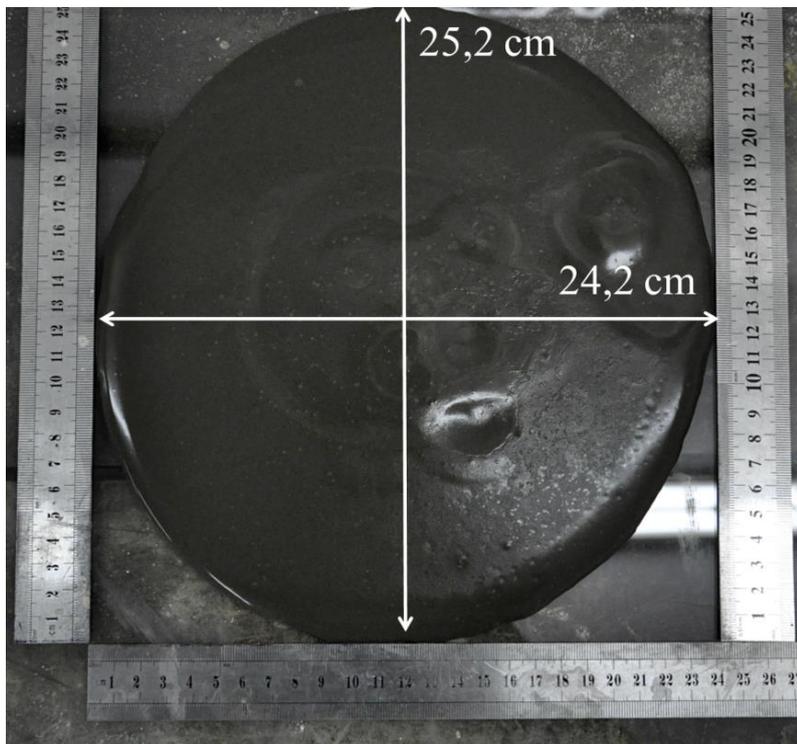


Figura 4.13: Pasta de fator A/C igual a 0,50 após ensaio de mini-abatimento e diâmetros medidos.

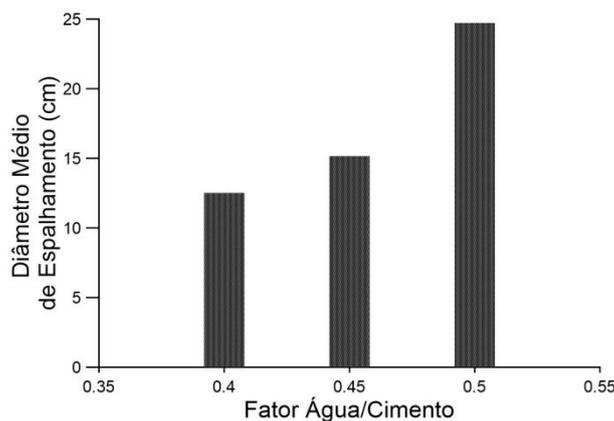


Figura 4.14: Resultados de ensaio de mini-abatimento para pastas com diferentes fatores água/cimento.

Os resultados observados estão resumidos no gráfico da figura 4.14. A escolha da pasta de fator igual a 0,45 se deu pela observação de uma viscosidade equilibrada. A pasta de menor fator água cimento se mostrou extremamente espessa e viscosa, impondo dificuldades de preparo já durante a mistura. Por outro lado, a pasta de fator igual a 0,50 apresentou uma boa trabalhabilidade e fluidez. Entretanto, devido à natureza do NaCl, que age como dispersante, seu uso junto à esta pasta potencializaria esse comportamento, possivelmente impactando negativamente nas propriedades do estado endurecido do material. Por essa razão, foi escolhida a relação 0,45 para todas as pastas utilizadas neste trabalho.

4.3 Reologia

Ao se misturar a pasta cimentícia na presença de sal PA ou halita, foram constatadas diferenças visuais na reologia do material, de modo que os ensaios descritos neste item tiveram por objetivo confirmar, caracterizar e quantificar estas mudanças. Como mencionado no item 3.7, inicialmente os ensaios de reologia foram conduzidos em um reômetro de geometria de placas paralelas.

4.3.1 Testes em Reômetro

Os reômetros são equipamentos versáteis, com uma vasta gama de aplicações e funções, sendo geralmente empregados na caracterização de fluidos cujo

comportamento não pode ser determinado a partir de um único valor de viscosidade, como é o caso dos fluidos não newtonianos. Ao contrário de um viscosímetro, este equipamento é capaz de medir a variação da viscosidade do fluido ao longo do tempo, permitindo a imposição de diferentes taxas de cisalhamento. Assim, para cada taxa de cisalhamento imposta, constrói-se uma curva do tipo viscosidade x tempo, onde é possível se observar o decaimento da viscosidade, seguido de sua estabilização e, finalmente, do escoamento do material, associado a um aumento deste parâmetro.

Esta curva fornece, portanto, um valor mais preciso de viscosidade, extraído da porção estabilizada do gráfico. Multiplicando-se a viscosidade (μ_p) anotada pela taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) conhecida, obtém-se uma tensão de cisalhamento (τ):

$$\mu_p = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \rightarrow \tau = \mu_p \cdot \dot{\gamma} \quad (4.1)$$

Idealmente, cada taxa de cisalhamento deve ser testada diversas vezes, obtendo-se curvas de viscosidade similares. Entretanto, para pastas cimentícias, jaz aí o desafio deste método. O cimento pode ser um material bastante instável, já que seu comportamento depende de inúmeras variáveis internas e externas. Por esse motivo, apresenta uma reologia de difícil controle e reprodução, não sendo trivial a obtenção de uma boa “repetibilidade” destas curvas. Para tanto, é necessário um profundo entendimento da química e hidratação do cimento, além do desenvolvimento de uma rotina de ensaios padronizada, que garanta condições similares para todas as pastas testadas.

A obtenção da tensão de escoamento (τ_0) só é possível mediante a construção de um segundo gráfico, onde são plotados os pares (taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento) médios de cada série. Esta curva é então aproximada através de modelos como aqueles citados no item 3.7, de onde se extrai, finalmente, os parâmetros do material.

Apesar de complexo e delicado, é indiscutível a maior precisão deste método, ao gerar resultados que reproduzem de forma mais real o comportamento do

fluido analisado. Mais especificamente, ensaios com placas paralelas têm sido utilizados extensivamente na reologia de pastas cimentícias, como apontado por Cardoso et al. (2015). Segundo o autor e os próprios fabricantes de reômetros, esta geometria permite a análise de uma gama maior de suspensões granulares por não oferecer restrições ao tamanho máximo de partícula, já que o ajuste da distância entre as placas é bastante flexível.

Sendo assim, foram feitas quatro tentativas de realização de ensaio em reômetro, cujas condições encontram-se listadas na tabela 4.3, em pastas de referência. Entretanto, os resultados destes testes, apresentados na figura 4.15, não foram satisfatórios.

A primeira tentativa contou com a taxa de cisalhamento mais baixa, de 50 s^{-1} , enquanto os testes 2, 3 e 4 contaram com uma taxa mais elevada, de 200 s^{-1} . Nas tentativas 3 e 4, as pastas foram homogeneizadas em consistômetro atmosférico da Chandler por 30 minutos após a mistura. O teste de número 4 contou também com a adição de 0,5% em massa de cimento do dispersante CD-33LB da Baker Hughes na composição da pasta, além de um tempo maior de ensaio, de cerca de 1 hora e 20 minutos.

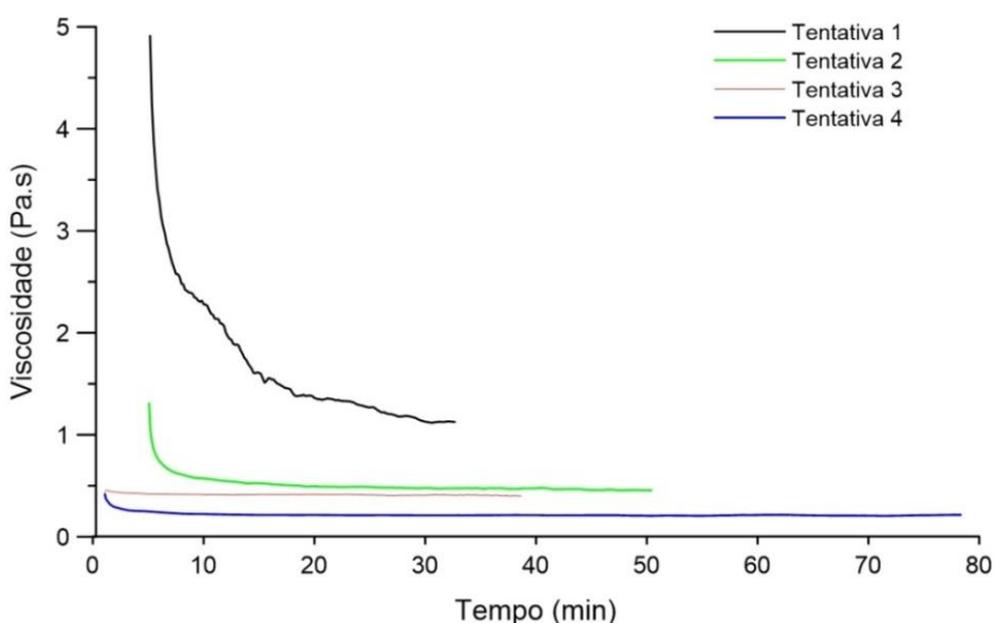


Figura 4.15: Resultado de testes conduzidos no reômetro.

Tabela 4.3: Condições de preparo de pastas e de ensaio em reômetro.

Tentativa	Dispersante	Consistômetro	Taxa de Cisalhamento (s^{-1})	Tempo de Ensaio (min)
1	-	-	50	32
2	-	-	200	50
3	-	30 minutos	200	38
4	0,5%	30 minutos	200	78

Em nenhuma das tentativas foi possível se observar o escoamento do material, equivalente à tensão máxima suportada no regime elástico de deformação, e que pode ser detectado, neste ensaio, como o ponto a partir do qual ocorre o aumento da viscosidade. Ao invés disso, observou-se uma contínua diminuição da viscosidade durante todo o tempo de teste. Acredita-se que este comportamento possa ser atribuído à segregação da pasta, e resultados melhores seriam obtidos mediante a um estudo mais detalhado da dosagem ideal do aditivo dispersante, o que fugiria do escopo deste trabalho.

4.3.2 Testes em Viscosímetro

Na sequência, optou-se pelo uso do viscosímetro, cuja metodologia de teste é prevista em normas de avaliação de pastas para poços, como ABNT, API e a PROCELAB. Esta última, utilizada no presente trabalho, encontra-se descrita no item 3.7.

Nelson (1990) discute brevemente qual modelo melhor descreveria o comportamento reológico de pastas de petróleo. Segundo o autor, o modelo de potência tende a subestimar as tensões de cisalhamento do fluido, além de não prever uma tensão de escoamento. Com efeito, este parâmetro pode ser verificado para a maior parte das pastas cimentícias, limitando assim a aplicação desta aproximação. O modelo de Bingham, por sua vez, possui como parâmetros a tensão de escoamento e a viscosidade plástica. No entanto, por assumir uma relação linear entre taxa e tensão de cisalhamento, não é apropriada para pastas que apresentam curvas com comportamentos mais próximos do exponencial ou logarítmico, além de não apresentarem bons resultados para pastas próximas ao início da cura (Sant et al., 2008). Assim, restam aproximações como a de Herschel

Bulkley, que de certa forma, une o arqueamento da curva de potência a um valor de tensão de escoamento (τ_0).

Todavia, mesmo modelos como Herschel Bulkley podem não ser completamente adequados para descrever a reologia da pasta. Isso porque, dos sete valores de rotação (e conseqüentemente, taxa de cisalhamento) a serem utilizados em ensaios, previstos pela PROCELAB, apenas 5 devem ser efetivamente considerados nos cálculos. As menores taxas de cisalhamento devem ser descartadas, segundo a própria norma, já que a repetibilidade dos resultados obtidos para taxas de deformação iguais ou menores a $10,2 \text{ s}^{-1}$ (6 rpm) é ruim. Assim, o comportamento do fluido em baixas taxas de cisalhamento não é avaliado, não sendo possível uma determinação precisa da tensão de escoamento a partir desta metodologia.

Os resultados apresentados na figura 4.16 refletem claramente esta problemática para a pasta de referência. Nesta figura são apresentados os modelos ajustados para todos os valores de taxa de cisalhamento fornecidos pelo ensaio. A aproximação linear por Bingham é um tanto rudimentar, não reproduzindo o comportamento da pasta com grande rigorosidade. Por outro lado, para que os 7 pontos sejam aproximados por uma única curva, o modelo de Herschel Bulkley deve ser calculado com tensão de escoamento igual a zero ou negativa. Estes valores não possuem um significado físico coerente, já que a pasta apresentava uma consistência razoável, apresentando, portanto, um ponto de escoamento definido, o que é corroborado pela literatura de pastas para poços. Por este mesmo motivo, o modelo de potência não pode ser utilizado, ao desconsiderar este parâmetro em sua formulação.

A alternativa encontrada é, primeiramente, a rejeição dos dados produzidos a partir dos dois valores mais baixos de rotação (3 e 6 rpm). Em seguida, a curva foi extrapolada, e foram calculados, a partir do modelo de Herschel Bulkley, valores correspondentes a taxas de cisalhamento inferiores àquelas estipuladas pela norma. A figura 4.17 apresenta os modelos ajustados após estas alterações em escala logarítmica. Desta maneira, foi possível a determinação de curvas adequadas aos dados reológicos da pasta, além da aferição da tensão de escoamento pelos modelos de Herschel Bulkley e Bingham. As figuras 4.18 a

5.21 apresentam os ajustes destes modelos para as adições de 2% e 5% de sal PA e halita. Por sua vez, a figura 4.22 resume o comportamento observado para estas pastas.

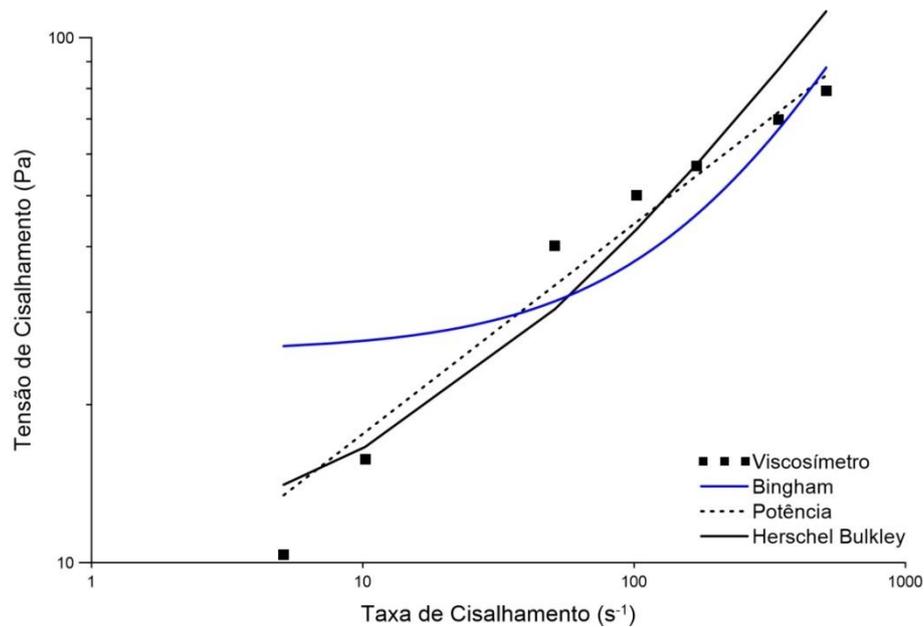


Figura 4.16: Modelos ajustados aos dados fornecidos pelo viscosímetro.

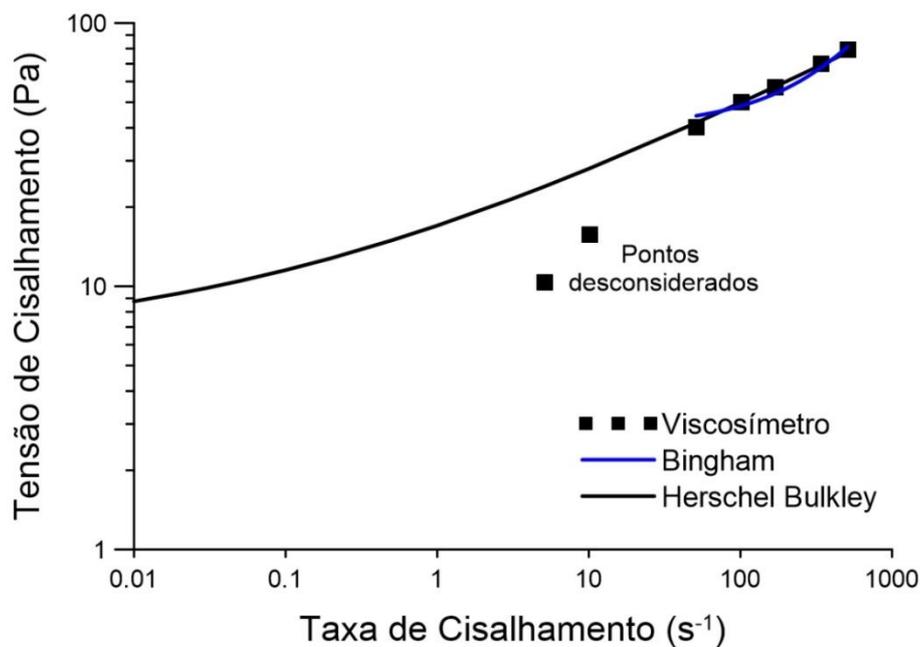


Figura 4.17: Modelos ajustados aos dados fornecidos pelo viscosímetro.

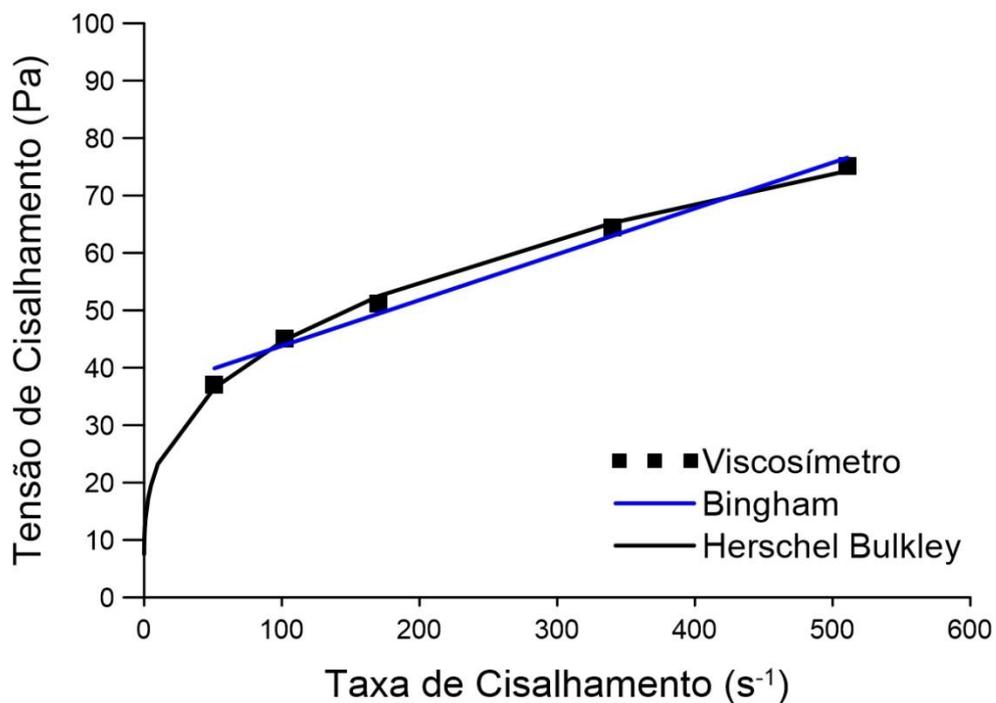


Figura 4.18: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 2% de sal PA.

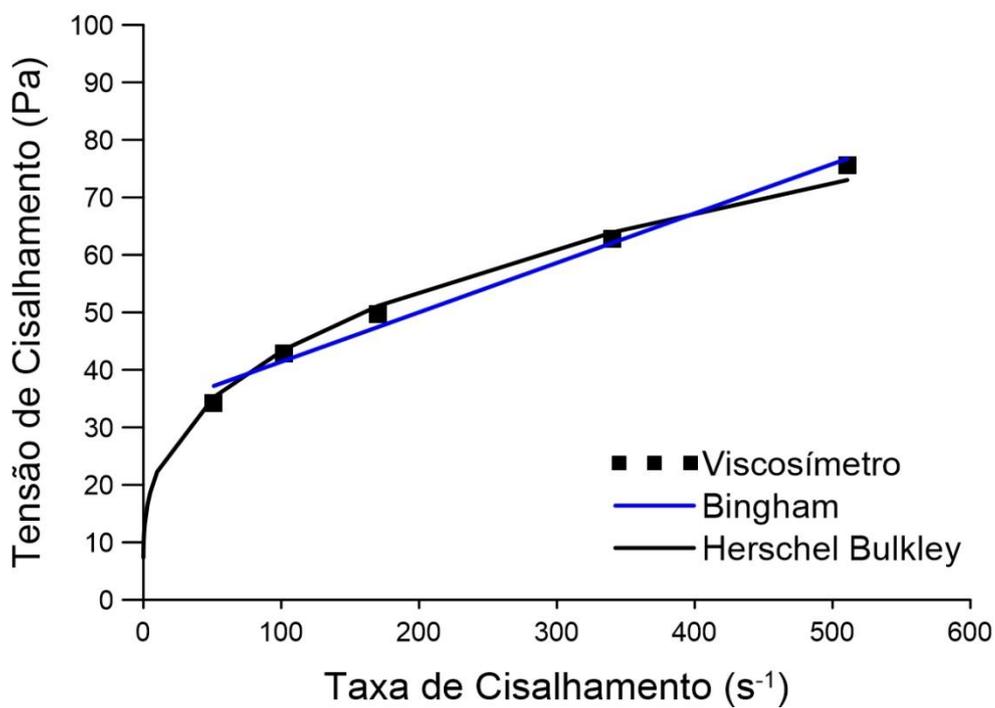


Figura 4.19: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 2% de halita.

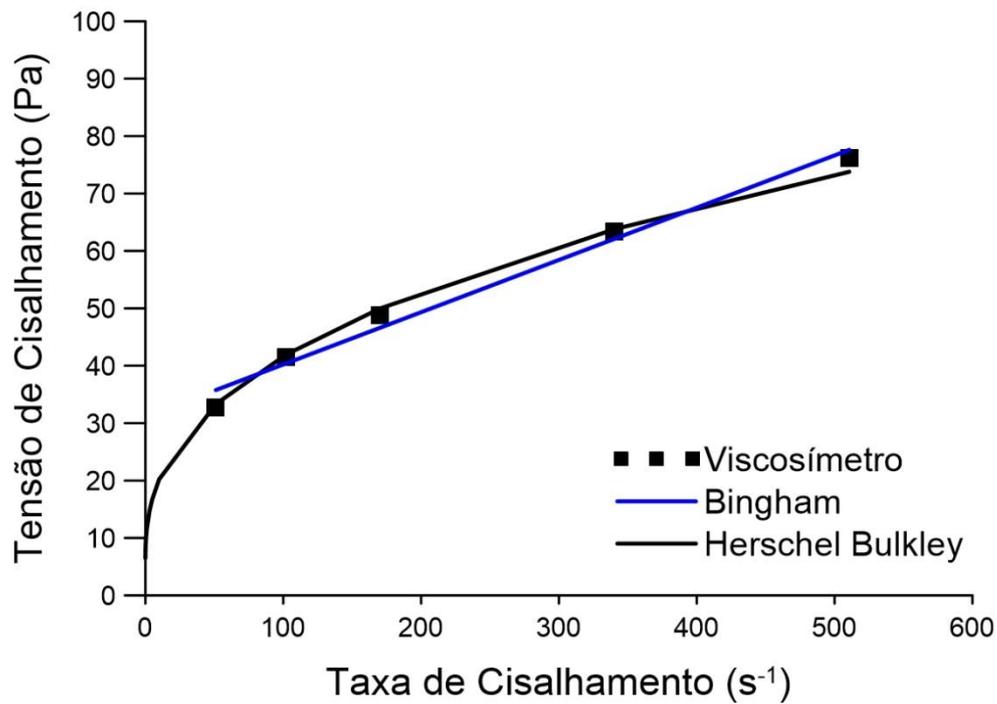


Figura 4.20: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 5% de sal PA.

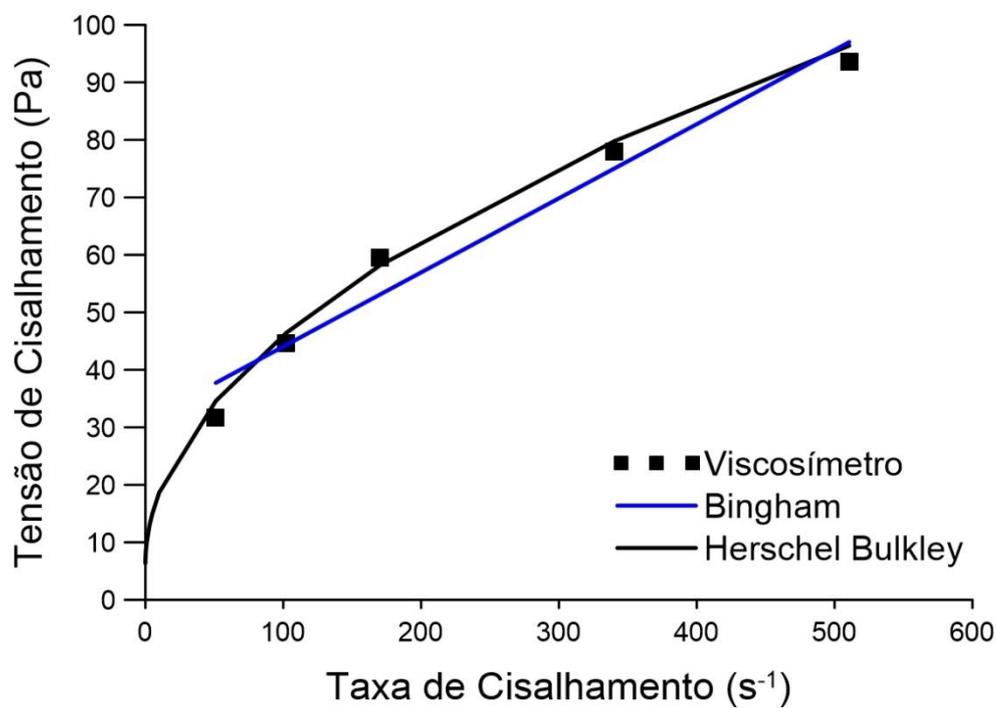


Figura 4.21: Ajuste pelos modelos de Bingham e Herschel Bulkley para 5% de halita.

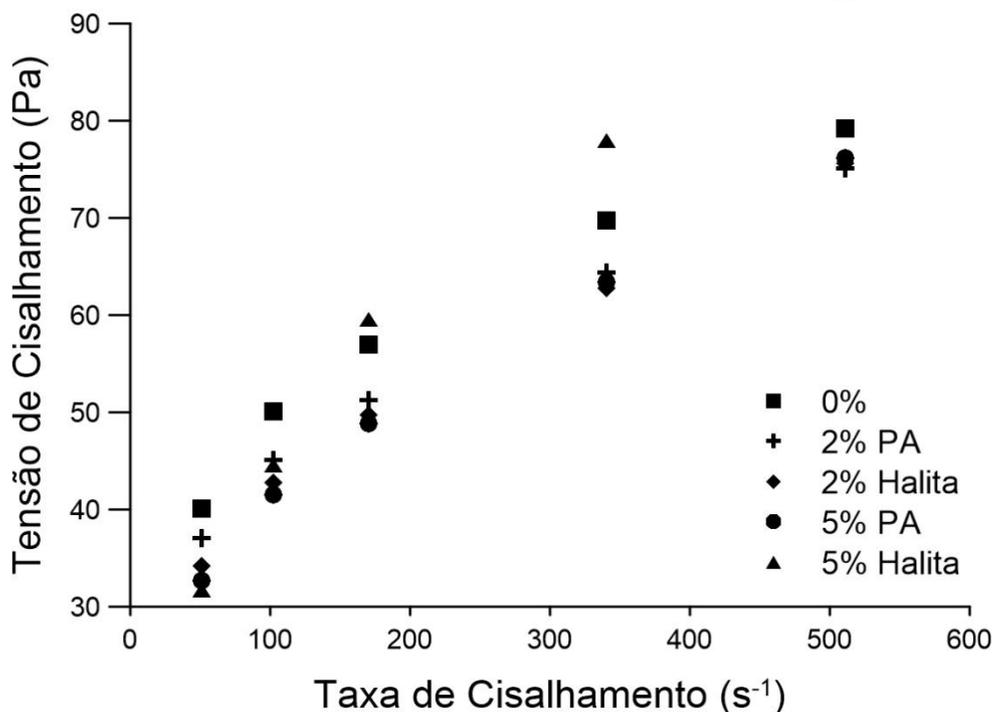


Figura 4.22: Resumo das curvas de comportamento reológico de pastas de 0%, 2% e 5% de sal PA e halita.

Os parâmetros extraídos do ajuste de Bingham, viscosidade plástica e tensão de escoamento, encontram-se listados na tabela 4.4. Uma análise destes dados revela um comportamento de tensão de escoamento semelhante para pastas aditivadas com sal PA e halita. Aumentos na concentração de NaCl geram reduções nesta propriedade para ambos os sais (figura 4.23), o que está de acordo com resultados encontrados por Rocha (2015), Simão et al. (2012) e Ismail et al. (1993). Estes autores reportam diminuições significativas do limite de escoamento para concentrações a partir de 5% e relacionam este efeito a uma redução da fricção entre os grãos do material, em decorrência do efeito dispersivo do NaCl.

Por outro lado, os resultados de viscosidade plástica divergiram para os dois tipos de sal (figura 4.24). Este parâmetro apresentou mudanças discretas na presença de sal PA, tendo seu valor ligeiramente reduzido pra uma adição de 2% e ligeiramente aumentado para 5%. Simão et al. (2012) também encontra um ligeiro incremento para a concentração de 5%, seguido de reduções para todas as concentrações a partir daí. Em contraste, foram observados aumentos consideráveis em pastas com adições de halita, para 2% e 5%. Estes resultados

confirmam e quantificam as diferenças de comportamento reológico observadas durante o preparo das pastas.

A diminuição da viscosidade também pode ser atribuída ao efeito dispersivo do cloreto de sódio, além do alinhamento das partículas em uma orientação preferencial devido ao cisalhamento do material. Já um incremento na viscosidade plástica pode estar ligado à precipitação de hidratos sobre o grão de cimento, afetando o atrito entre as partículas (Rocha, 2015).

Tabela 4.4: Valores para o modelo de Bingham de viscosidade plástica (em Pa.s e cP) e tensão de escoamento (Pa e lbf/10pol²)

Porcentagem de Sal	Tipo de Sal	Viscosidade Plástica (Pa.S)	Viscosidade Plástica (cP)	Tensão de Escoamento (Pa)	Tensão de Escoamento (lbf/10pol ²)
0	-	80,5	80,5	40,316	58,06
2	PA	79,8	79,8	35,825	51,96
2	Halita	86,0	86,0	32,807	47,58
5	PA	91,1	91,1	31,116	45,13
5	Halita	129,0	129,0	31,151	45,18

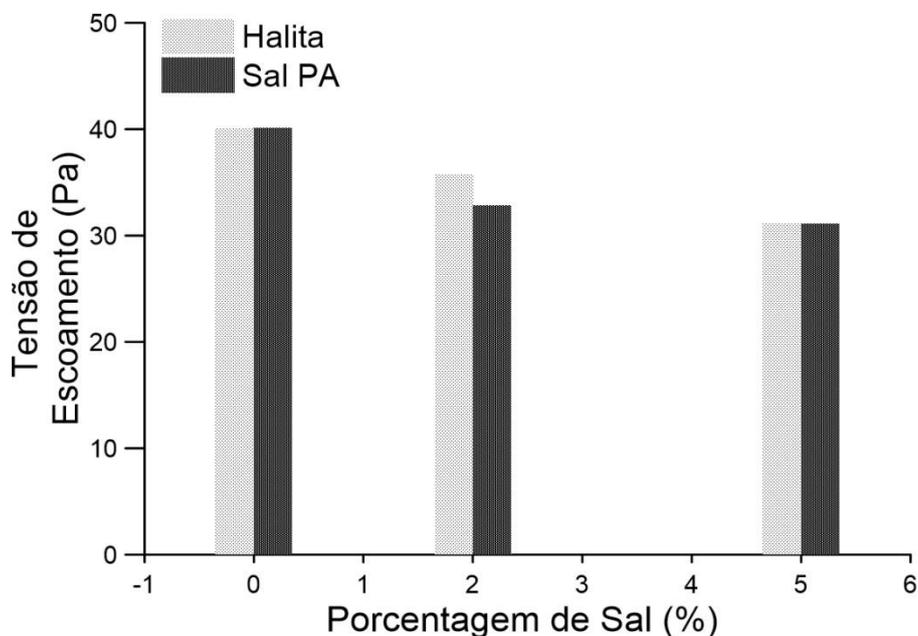


Figura 4.23: Tensão de escoamento (Bingham).

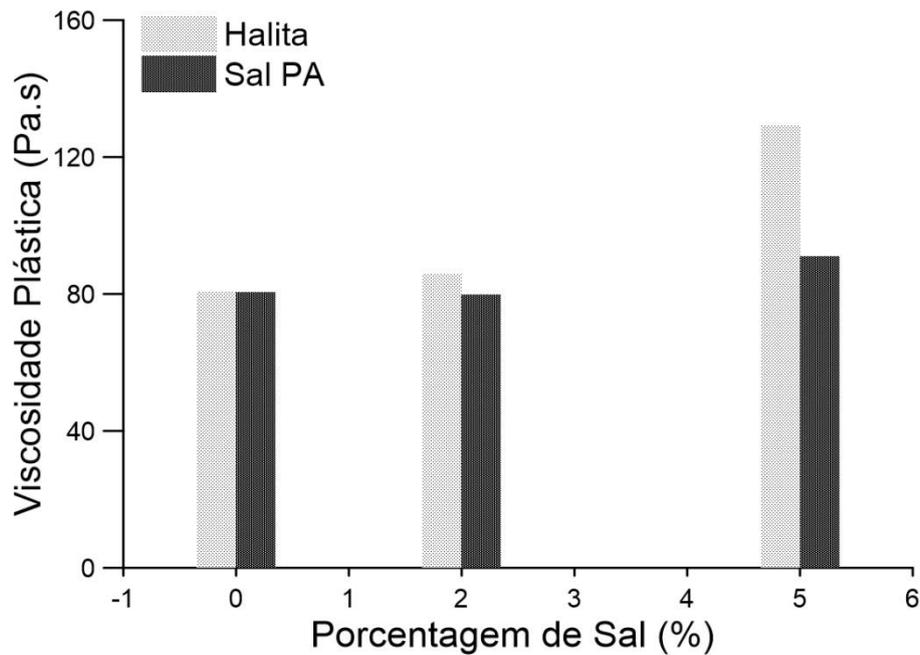


Figura 4.24: Viscosidade Plástica (Bingham).

4.4 Termogravimetria

O panorama termogravimétrico de uma pasta cimentícia pode compreender inúmeras reações como desidratação, descarbonatação ou desidroxilação. Duas curvas do tipo DTG são apresentadas na figura 4.25, para pastas de referência aquecidas a 1000°C e curadas a 60°C, por 24 horas e por 7 dias. A figura 4.26, por sua vez, apresenta curvas de pastas curadas por 7 dias a 23 e 60°C.

Verifica-se a presença de picos característicos de materiais cimentícios. O primeiro deles se estende entre 50 e 150°C e marca a evaporação de água de diversos compostos, incluindo o C-S-H. De acordo com o exposto por Feldman & Ramachandran (1971), a evaporação de água adsorvida ocorre entre 90 e 110°C, enquanto a água aprisionada entre camadas evapora na faixa de 120 a 150°C. Taylor (1990) aponta também que durante as primeiras 24 horas a etringita se manifesta com pico entre 135 e 140°C, enquanto temperaturas entre 185 e 200°C são atribuídas a fases AFm após esse período, devido à instabilidade da etringita e sua consequente conversão em monossulfato. A desidroxilação do CH é detectada através do segundo pico, a 450°C. Finalmente, a uma temperatura de aproximadamente 680°C, ocorre a descarbonatação do carbonato de cálcio. Um

quarto pico em 830°C é observado mais claramente para a pasta curada por um dia, e pode estar associado tanto a evaporação de compostos característico do cimento como a montemorilonita, quanto a um segundo pico de descarbonatação do $\text{Ca}(\text{CO})_3$ ou mesmo a recristalização de tobermorita (C-S-H) sob a forma de wollastonita (CaSiO_3) (Ramachandran, 1995; Földvári, 2011; Fordham & Smalley, 1985).

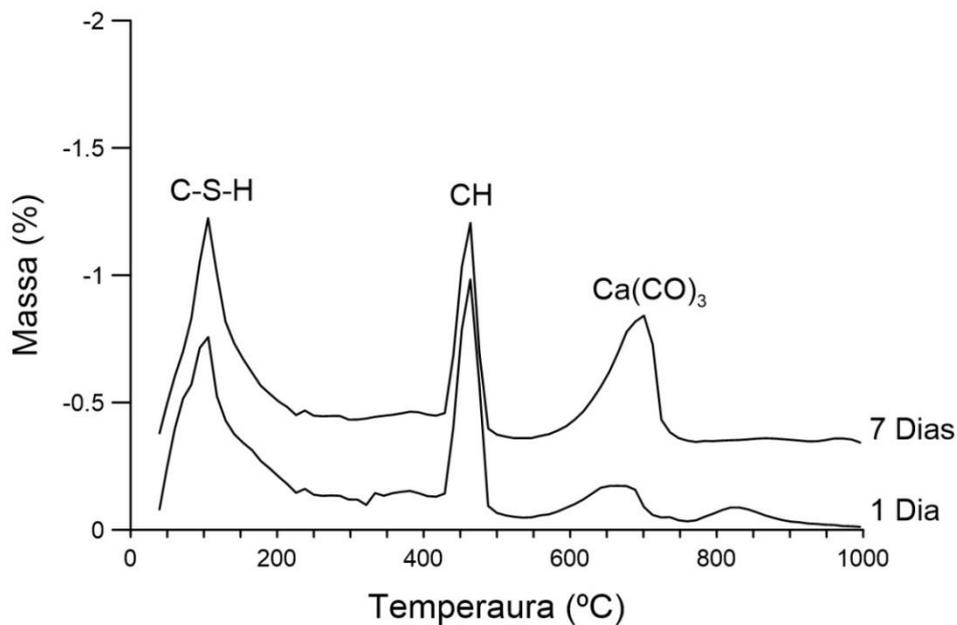


Figura 4.25: Curvas DTG de pastas de referências curadas a 60°C por 24 horas e 7 dias.

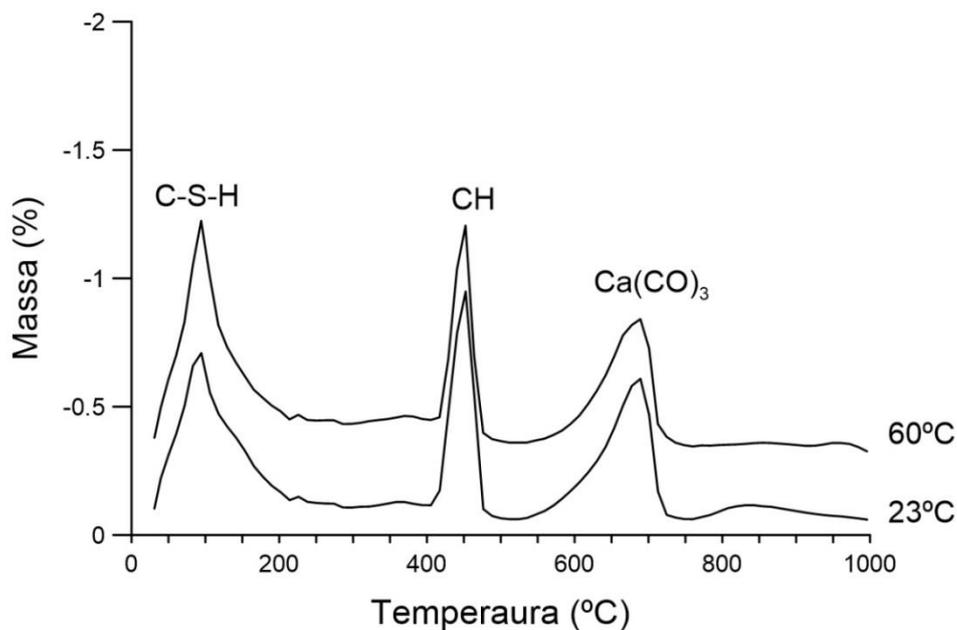


Figura 4.26: Curvas DTG de pastas de referências curadas por 7 dias a 23°C e 60°C.

A evolução trazida pela idade de cura é nítida, com picos mais pronunciados aos 7 dias, especialmente para o carbonato de cálcio, o que traduz um estágio de hidratação mais avançado. O efeito da temperatura é menos distinto, com picos mais intensos verificados para a pasta curada a uma temperatura mais elevada, produto da aceleração das reações ocasionado pela temperatura.

Como descrito no item 3.6, as primeiras análises termogravimétricas foram realizadas em rotinas que aqueciam a amostra a 1000°C. Entretanto, foi identificado que a evaporação do NaCl do tipo PA ocorria em torno dos 1200°C. Dessa forma, optou-se por estender a amplitude do ensaio até esta temperatura, para que fosse possível uma melhor compreensão destas curvas. Assim, tendo em vista o comportamento da pasta sem adição salina, foram analisadas amostras curadas a 60°C, por 24 horas e por 7 dias, contendo adições de sal PA e halita (2%, 5%, 10% , 15% e 20%). Os resultados são ilustrados nas figuras 4.27 a 4.32.

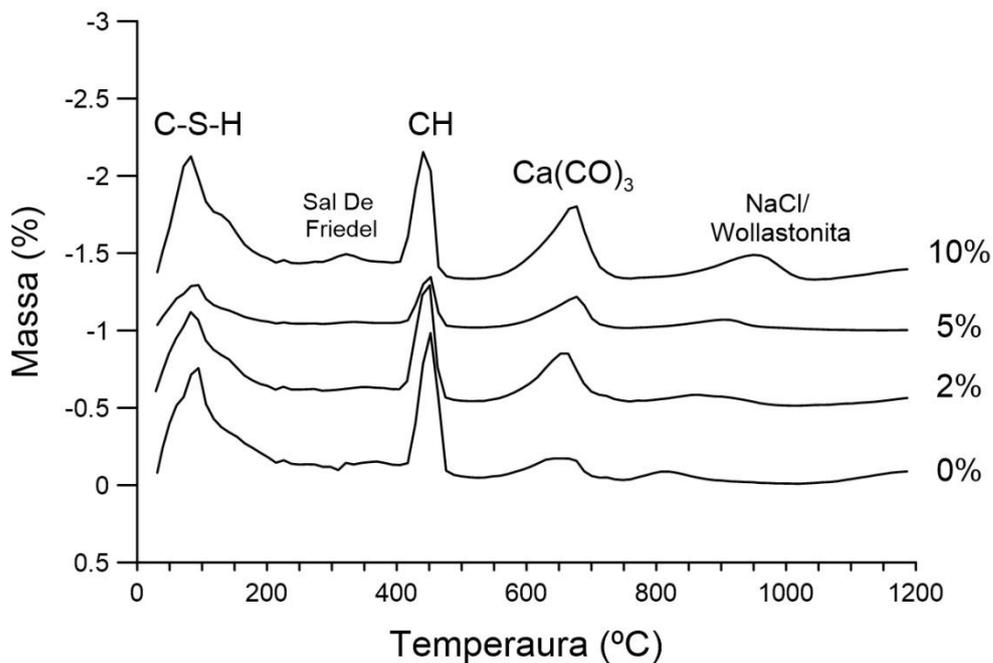


Figura 4.27: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 24 horas contendo adições de sal PA.

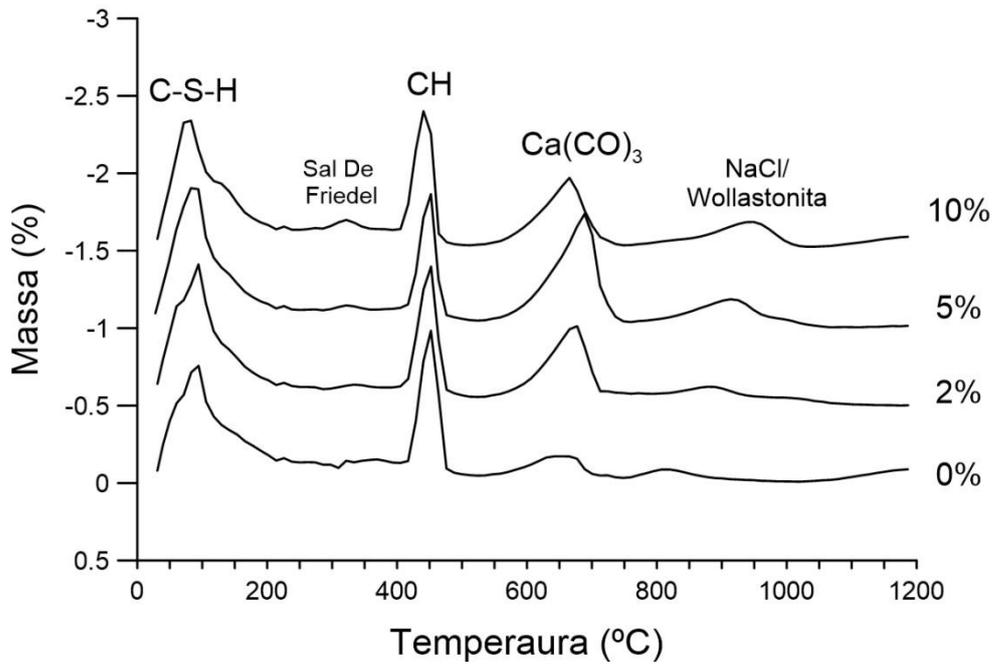


Figura 4.28: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 24 horas contendo adições de halita.

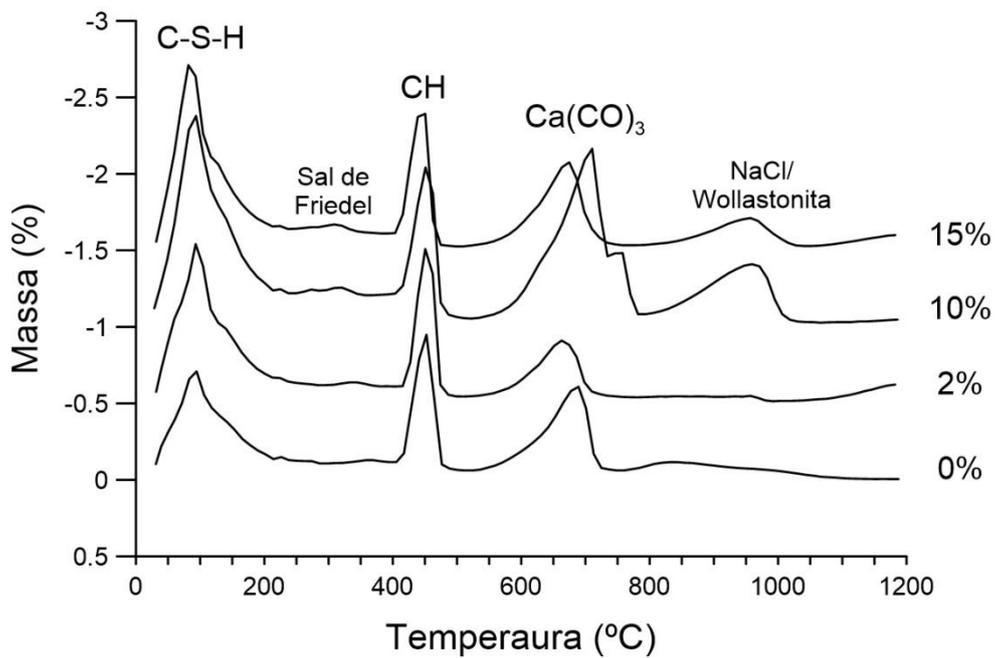


Figura 4.29: Curvas DTG de pastas curadas a 23°C por 7 dias contendo adições de sal PA.

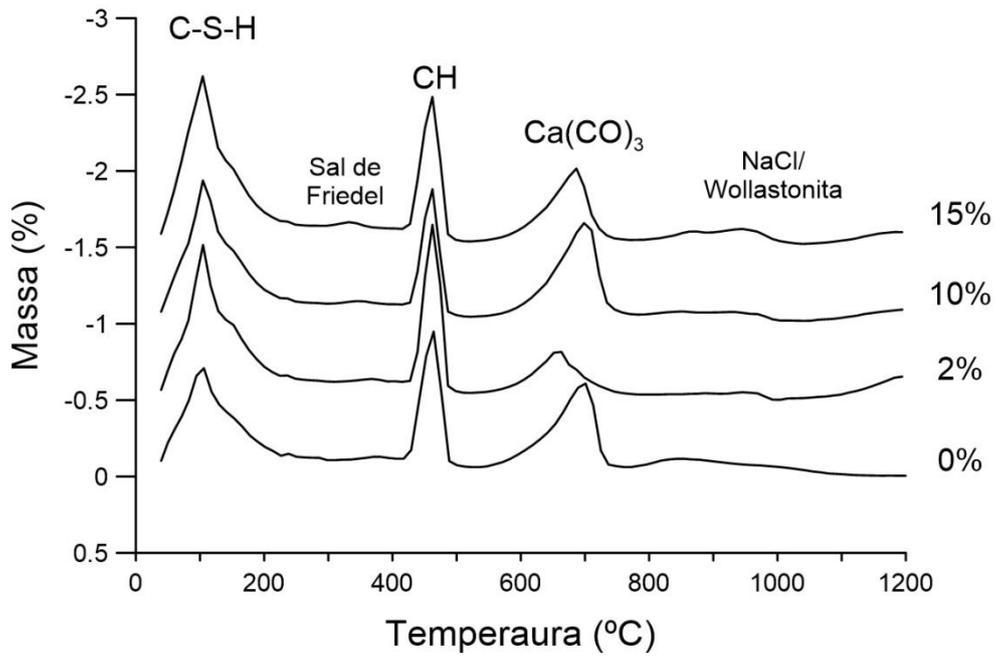


Figura 4.30: Curvas DTG de pastas curadas a 23°C por 7 dias contendo adições de halita.

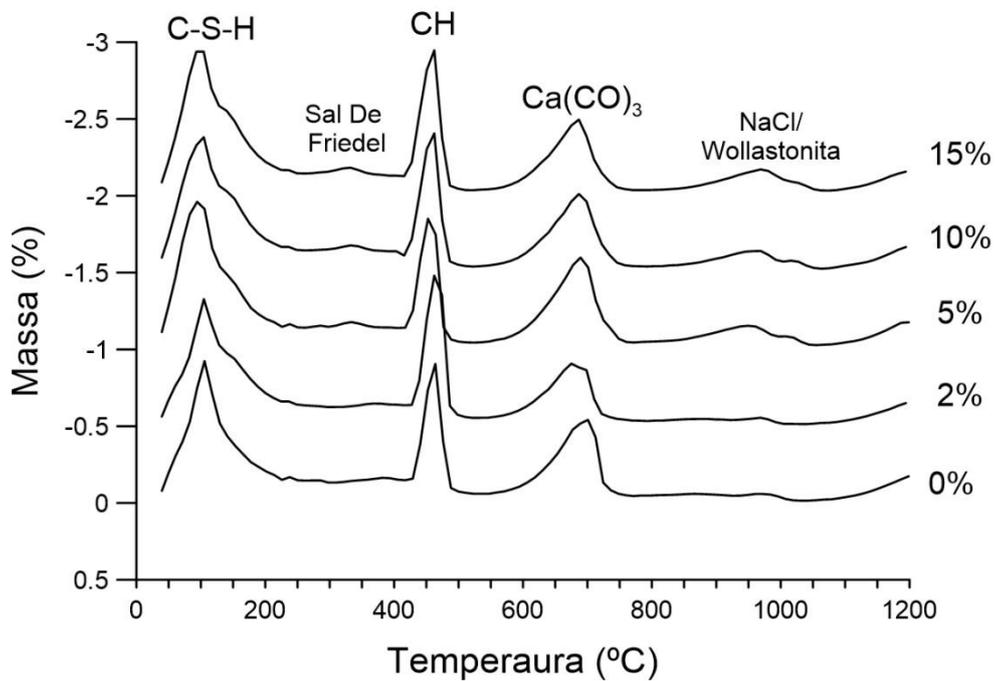


Figura 4.31: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 7 dias contendo adições de sal PA.

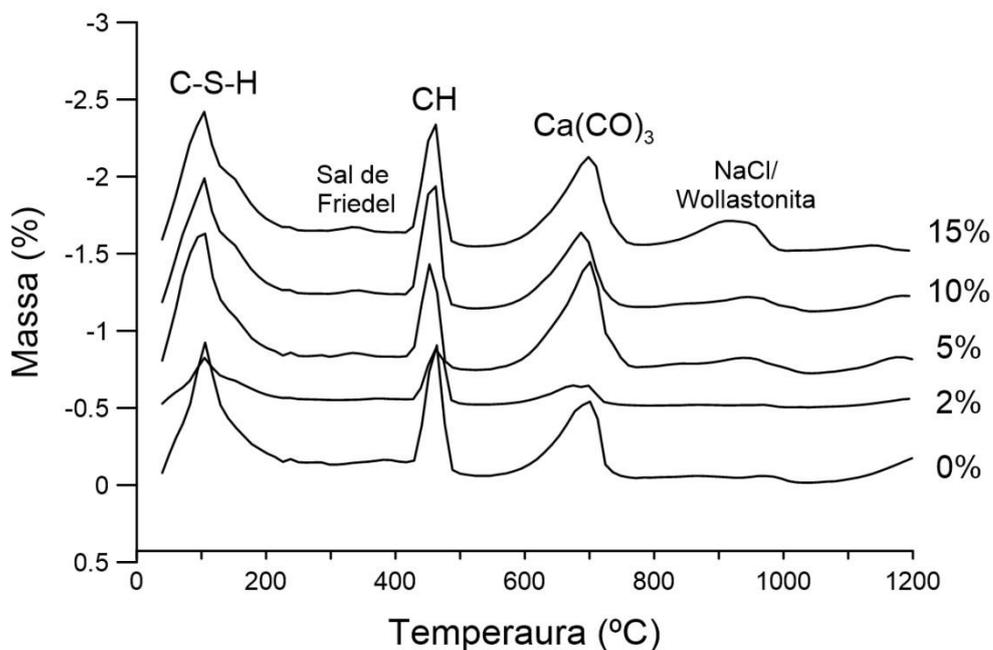


Figura 4.32: Curvas DTG de pastas curadas a 60°C por 7 dias contendo adições de halita.

Para todas as pastas, é possível se identificar a presença dos picos mencionados anteriormente, referentes a reações do C-S-H, CH e $\text{Ca}(\text{CO})_3$. A adição de NaCl parece influenciar a temperatura de pico do hidróxido de cálcio, que passa a diminuir, conforme o sal é adicionado. Em especial, para 24 horas de cura a 60°C, as pastas com adição de 10% de sal sofrem uma redução de 11°C. Rocha (2015) e Zhou et al. (1996) observam efeitos similares e é sugerido que esta redução se deva a uma menor entalpia necessária para produção do CH na presença do sal, reduzindo, na mesma proporção, a energia necessária para ativação química deste processo.

Ademais, um aumento na adição salina gera o aparecimento de novos picos, como aquele relativo à desidratação do Sal de Friedel, à aproximadamente 330°C, conforme verificado por diversos autores (Rocha, 2015; Ramachandran, 1995; Zhou et al., 1996; Suryavanshi & Swamy, 1996). O tamanho deste pico foi incrementado à medida que a quantidade de sal na pasta foi aumentada, tornando-se mais visível em pastas com concentrações de 10% ou acima. As figuras 4.33 e 4.34 ilustram a evolução da intensidade deste pico para as séries de 1 dia e 7 dias com cura a 60°C.

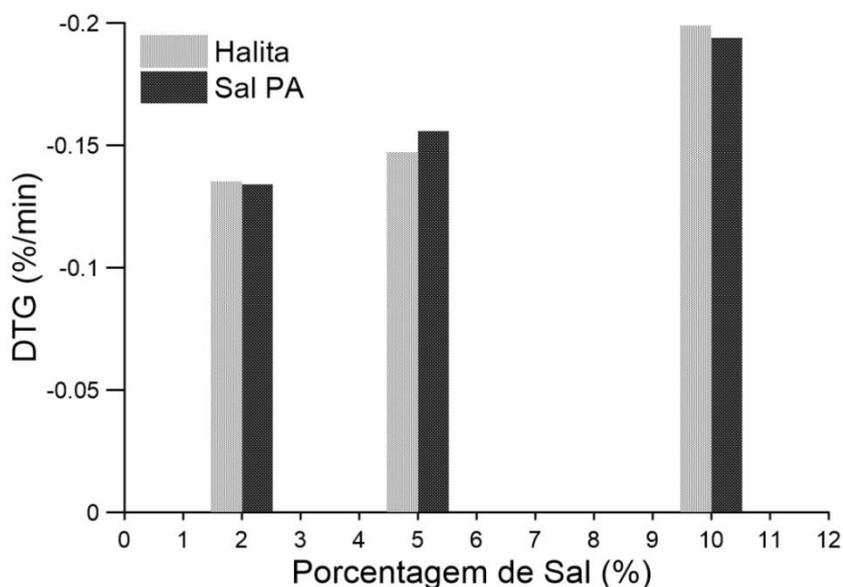


Figura 4.33: Desenvolvimento do pico de Sal de Friedel em pastas curadas por 24 horas a 60°C.

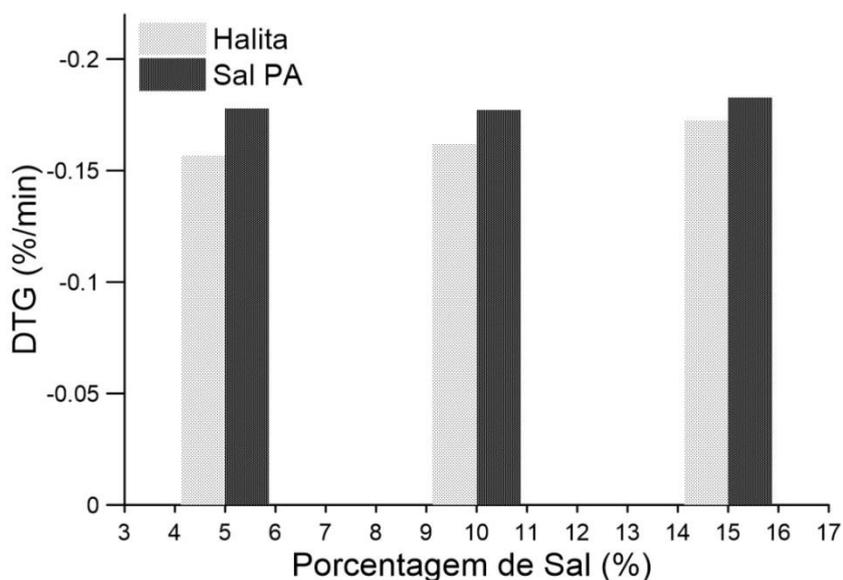


Figura 4.34: Desenvolvimento do pico de Sal de Friedel em pastas curadas por 7 dias a 60°C.

Não foi possível, a partir destas análises, a observação de alterações referentes à etringita e monossulfato como poderia se esperar, dado que, como já mencionado, o sal de Friedel é formado a partir destes produtos de hidratação. Rocha (2015), por exemplo, aponta que o aumento da concentração de NaCl nas pastas é acompanhado de uma diminuição do ombro após o pico C-S-H referente à fase AFm (monossulfato), e do aparecimento do pico de sal de Friedel.

O aumento da concentração salina parece estar também relacionado ao aparecimento de outros dois picos, após a descarbonatação do $\text{Ca}(\text{CO})_3$. Para amostras mais jovens, pode ser observado o aparecimento de um pico a uma temperatura de cerca de 950°C , que se desloca para a direita, com o aumento da quantidade de sal. Já em pastas contendo sal do tipo PA, curadas por 7 dias, nota-se distintamente o aparecimento de um segundo pico além deste, na temperatura de 1004°C , para 5, 10, e 15% de sal.

Duas hipóteses são propostas para explicar o aparecimento dos mesmos. Rocha (2015) reporta o surgimento de picos semelhantes após a descarbonatação do $\text{Ca}(\text{CO})_3$, a uma temperatura de 900°C , que se deslocam para a direita e aumentam de tamanho com a adição de sal, sendo atribuídos à evaporação do NaCl. O DTG do NaCl utilizado pela autora revela uma temperatura de evaporação de aproximadamente 1000°C , de modo que, ao ser adicionado às pastas, o NaCl passaria a evaporar a uma temperatura ligeiramente mais baixa. Este comportamento é bastante semelhante àquele exposto pelas análises apresentadas acima, onde a temperatura de formação dos picos em questão é menor do que a temperatura de evaporação do NaCl apresentada no item 3.2.

Por outro lado, como já mencionado, alguns autores (Ramachandran, 1995; Földvári, 2011; Fordham & Smalley, 1985) determinam o aparecimento de picos a uma temperatura de 850°C devido à recristalização da tobermorita sob a forma de wollastonita. Isso poderia explicar o aparecimento de dois picos nas amostras da figura 4.31, onde o primeiro seria atribuído a este fenômeno enquanto o segundo poderia ser atribuído a volatilização do NaCl. Nas demais pastas, não seria possível a distinção entre os mesmos, seja devido a um menor teor de sal, temperatura ou idade. Pela presença de uma perturbação após o pico de $\text{Ca}(\text{CO})_3$ já nas pastas de referência, esta segunda hipótese parece ser a que melhor soluciona as análises aqui realizadas, levando-se em conta o conjunto de condições de preparo de pastas e ensaio.

Finalmente, pode-se dizer que, de forma geral, pastas com adições de halita apresentaram resultados menos claros, e picos com comportamento mais divergente e menos padronizado. Estas diferenças podem estar relacionadas à maior heterogeneidade das amostras rochosas, que por conterem outros elementos além do sal, tornam a interpretação destas curvas mais complexa.

4.5 Difração de Raios-X

As figuras 4.35 a 4.41 apresentam difratogramas de raios-X de pastas com adição de NaCl do tipo PA e halita, curadas a 23°C e 60°C por 24 horas e 7 dias. As pastas apresentaram picos referentes aos principais produtos de hidratação do cimento, silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio (CH) e etringita, além de picos referentes às principais fases do cimento (C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF). Foram identificados também picos associados ao carbonato de cálcio para todas as pastas.

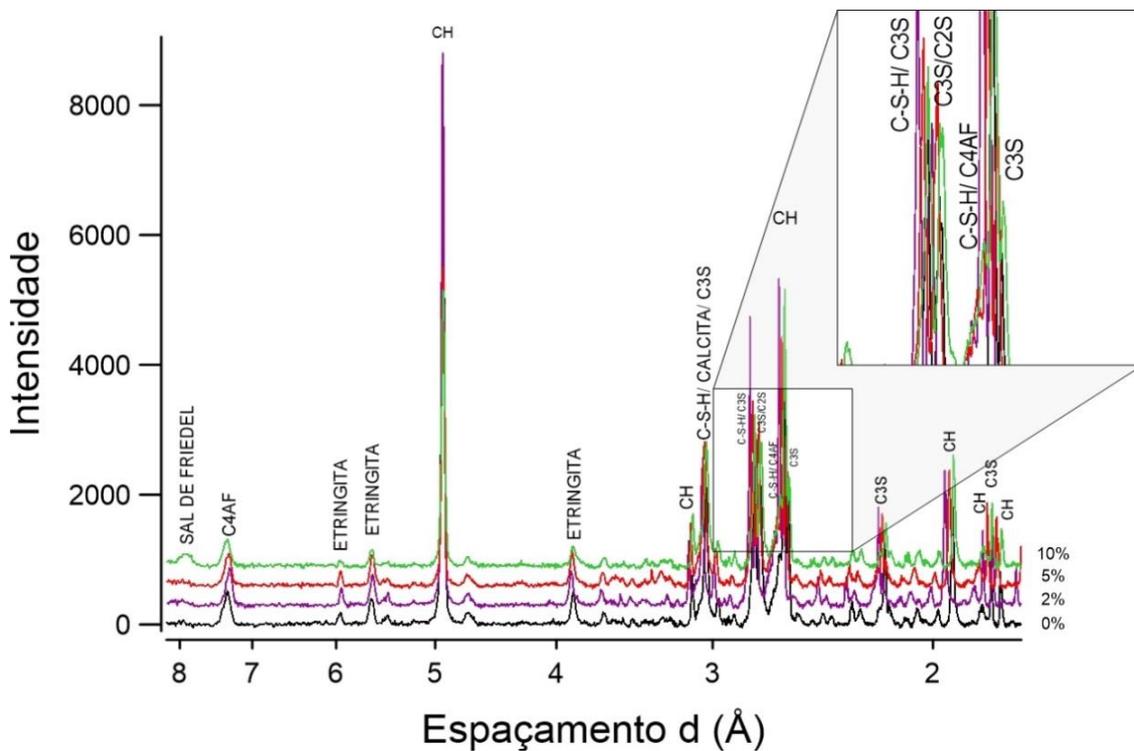


Figura 4.35: Difratograma de raios-X de pastas curadas por 1 dia a 23°C com adições de sal PA.

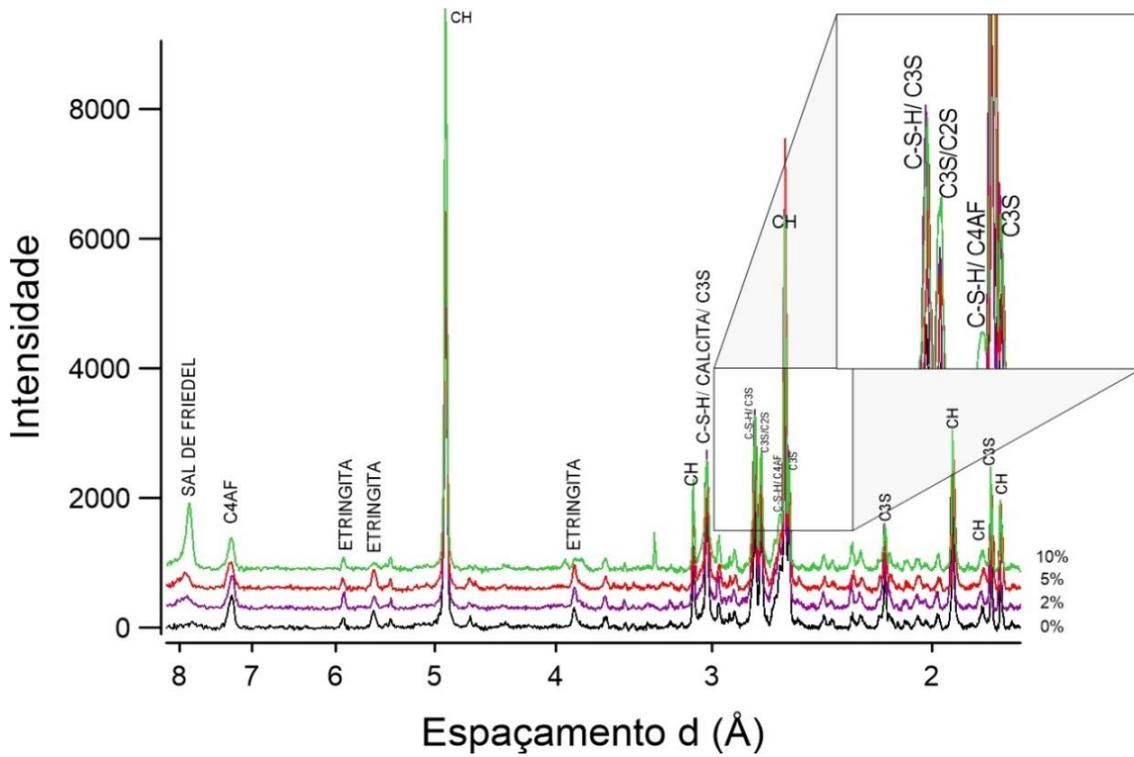


Figura 4.36: Difratoograma de raios-X de pastas curadas por 1 dia a 60°C com adições de sal PA.

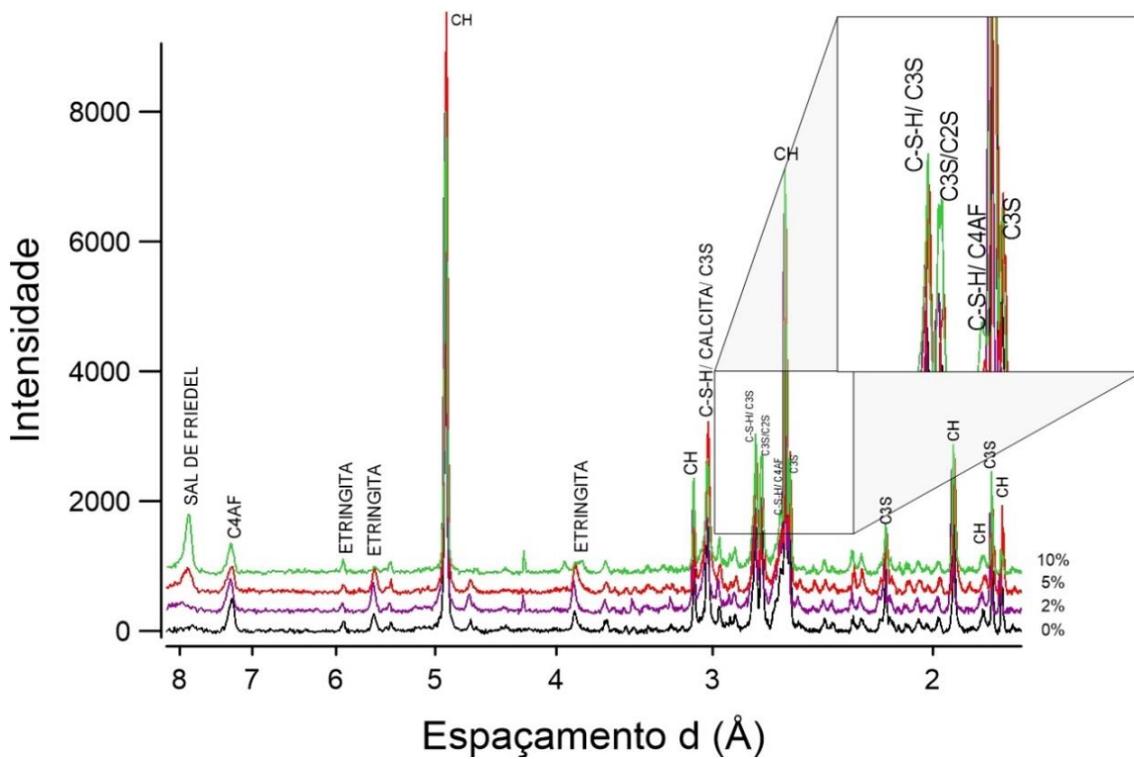


Figura 4.37: Difratoograma de raios-X de pastas curadas por 1 dia a 60°C com adições de halita.

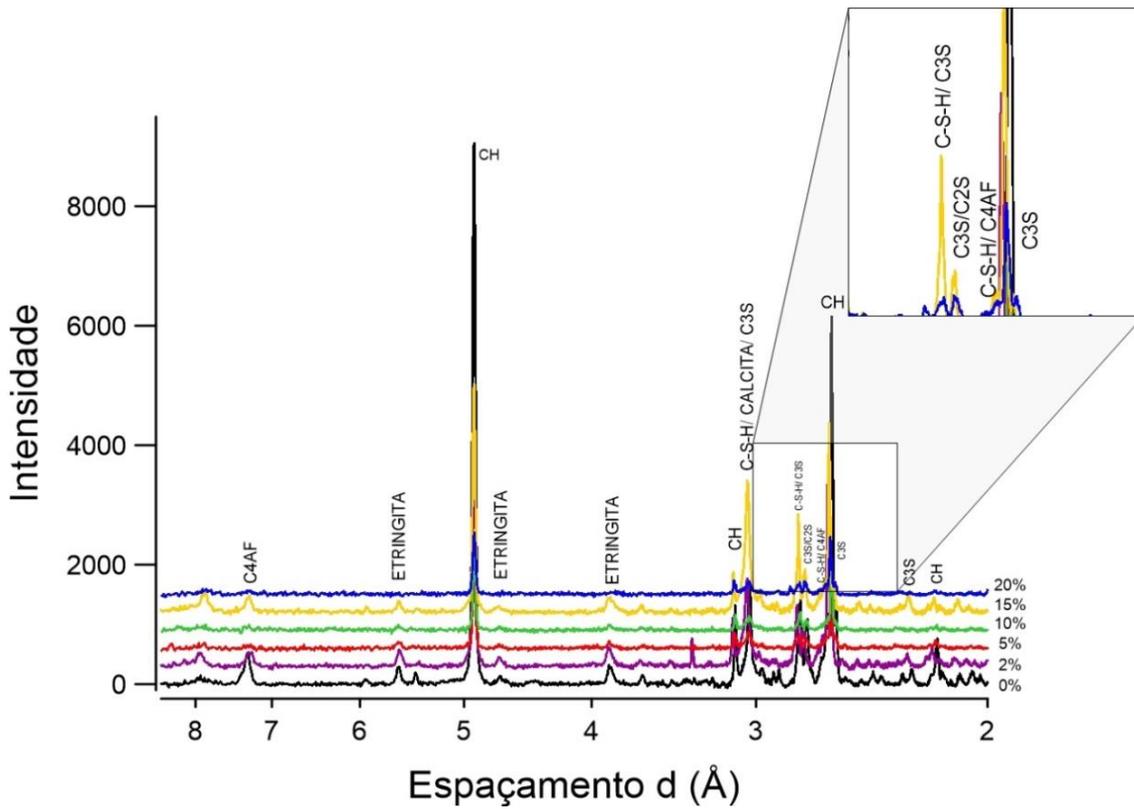


Figura 4.38: Difratoograma de raios-X de pastas curadas por 7 dias a 23°C com adições de sal PA.

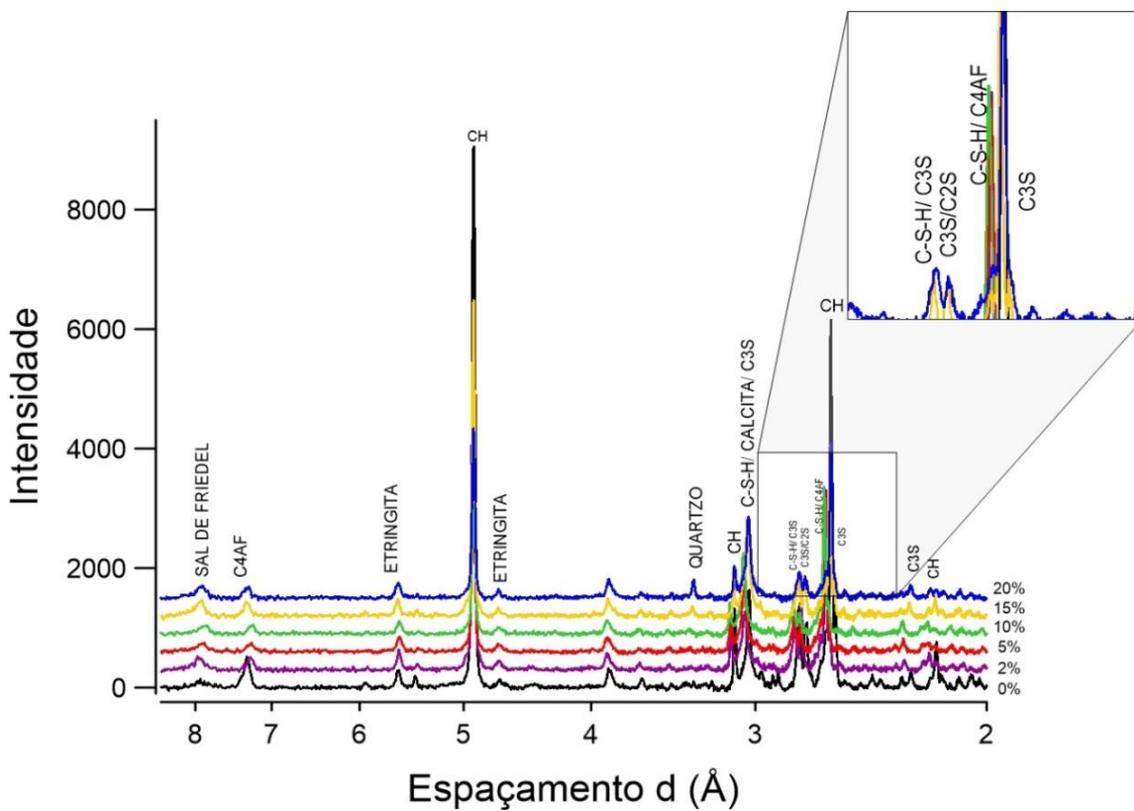


Figura 4.39: Difratoograma de raios-X de pastas curadas por 1 dia a 23°C com adições de halita.

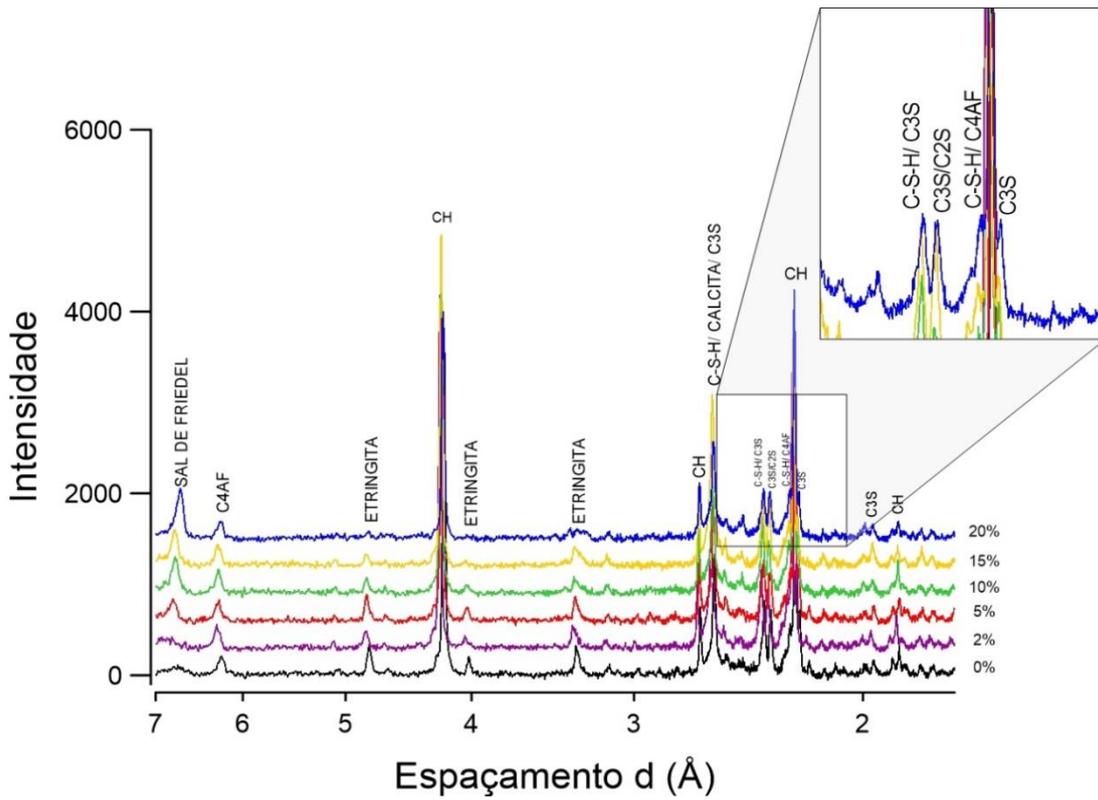


Figura 4.40: Difratoograma de raios-X de pastas curadas por 7 dias a 60°C com adições de sal PA.

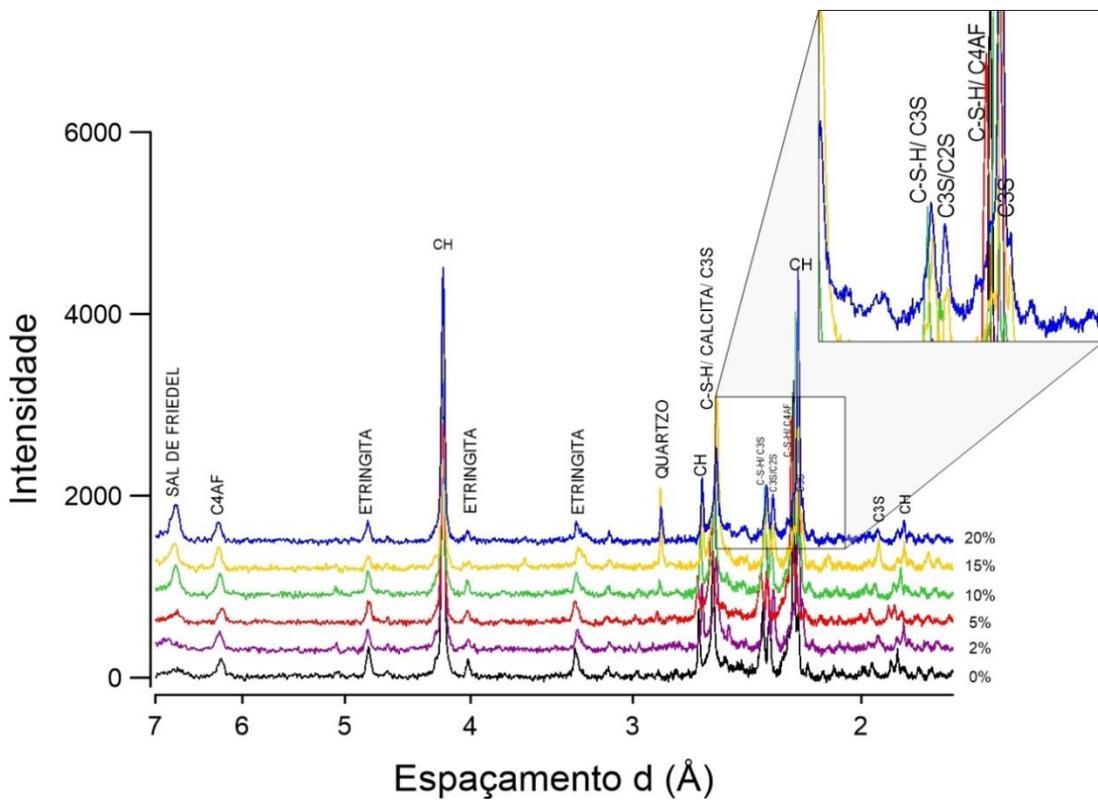


Figura 4.41: Difratoograma de raios-X de pastas curadas por 7 dias a 60°C com adições de halita.

Para as técnicas e condições de ensaio adotadas, não foi detectado o aparecimento de picos referentes ao NaCl. Esta observação corrobora a hipótese de que os picos encontrados nas curvas DTG após a descarbonatação do CaCO_3 não estão ligados à decomposição do NaCl. Por sua vez, em análises de difratometria, a wollastonita pode apresentar picos em uma ampla faixa de espaçamento d , entre 2,8 Å e 3,1 Å (Obeid, 2014), de modo que seu espectro pode estar sobreposto ao de CH ou C-S-H.

Assim como nas curvas de termogravimetria, o sal de Friedel foi detectado em pastas com adições de sal PA e halita, para adições a partir de 5% BWOW. Entretanto, aqui, ao contrário destas curvas, foi possível se notar com clareza a diminuição dos picos referentes à etringita de acordo com o aumento da concentração de sal, e consequentemente, com o aumento do pico de sal de Friedel. A figura 4.40 é a que melhor ilustra esta observação. Os picos de C_4AF também pareceram sofrer uma ligeira diminuição à medida que o conteúdo salino das pastas era aumentado.

Ainda, pastas aditivadas com halita apresentaram, especialmente em concentrações superiores a 15%, picos associados ao quartzo, que figura dentre as impurezas presentes nas rochas utilizadas nestes ensaios, como visto no item 3.2.

4.6 Compressão Uniaxial

A tabela 4.5 apresenta os resultados de ensaios de compressão uniaxial, indicando a resistência à compressão média e respectivas variações percentuais para corpos de prova curados por 24 horas e 7 dias, a 23°C e 60°C, aditivados em 2%, 5%, 10%, 15% e 20% de sal PA ou halita. Estes resultados estão representados graficamente na figura 4.42.

Podem ser distinguidas mudanças causadas tanto pela idade, quanto pela temperatura, além do tipo e concentração de sal. Observando-se o comportamento de pastas misturadas sem a adição de NaCl, é possível notar o ganho de resistência trazido pelo maior grau de hidratação do cimento, com resultados médios 50% maiores aos 7 dias de cura. Além disso, de forma semelhante, nas duas idades é possível notar o incremento de resistência causado pela cura a

temperaturas mais elevadas, possivelmente relacionado a uma menor porosidade do material. Para 24 horas, a pasta de referência curada a 60°C apresentou uma resistência 45% maior em relação àquela curada a 23°C. Para os 7 dias de cura, essa diferença é reduzida, com uma diferença de 24% entre as resistências das pastas de referência.

Tabela 4.5: Resultados dos ensaios à compressão uniaxial.

Porcentagem de Sal (%)	1 dia							
	23°C				60°C			
	PA		Halita		PA		Halita	
	Resistência (MPa)	Variação (%)						
0	13,0	7,0	-	-	24,0	6,0	24,0	6,0
2	20,5	2,6	-	-	30,5	4,5	22,9	4,5
5	15,2	2,3	-	-	25,2	6,4	13,9	10,3
10	14,5	1,5	-	-	25,9	2,3	17,0	9,7
Porcentagem de Sal (%)	7 dias							
	23°C				60°C			
	PA		Halita		PA		Halita	
	Resistência (MPa)	Variação (%)						
0	31,4	6,4	31,44	6,4	41,5	3,5	41,5	5,1
2	34,2	4,3	37,88	9,4	37,6	7,7	25,7	3,9
5	35,4	4,9	38,45	5,0	29,1	6,0	26,5	8,2
10	37,0	4,9	41,91	5,8	28,9	0,0	27,2	9,4
15	33,2	4,9	33,74	3,4	32,8	1,3	-	-
20	28,6	6,4	29,30	8,8	-	-	-	-

A adição de sal influencia a mistura de maneiras diferentes, a depender, principalmente, da temperatura de cura. Para 1 dia e 23°C, é verificado um ganho mais pronunciado de resistência para adições de 2%, enquanto 5% e 10% geram ganhos mais discretos. Por outro lado, a 60°C, este comportamento é suavizado, e pastas aditivadas com 2% de sal PA apresentam resistência média melhorada, enquanto concentrações de 5% e 10% não apresentam diferenças significativas em relação à pasta de referência. Nestas mesmas condições de idade e cura (60°C e 24 horas), pastas aditivadas com halita apresentaram um aumento da resistência máxima observada para concentração de 2%, e aumento para 5% e 10%.

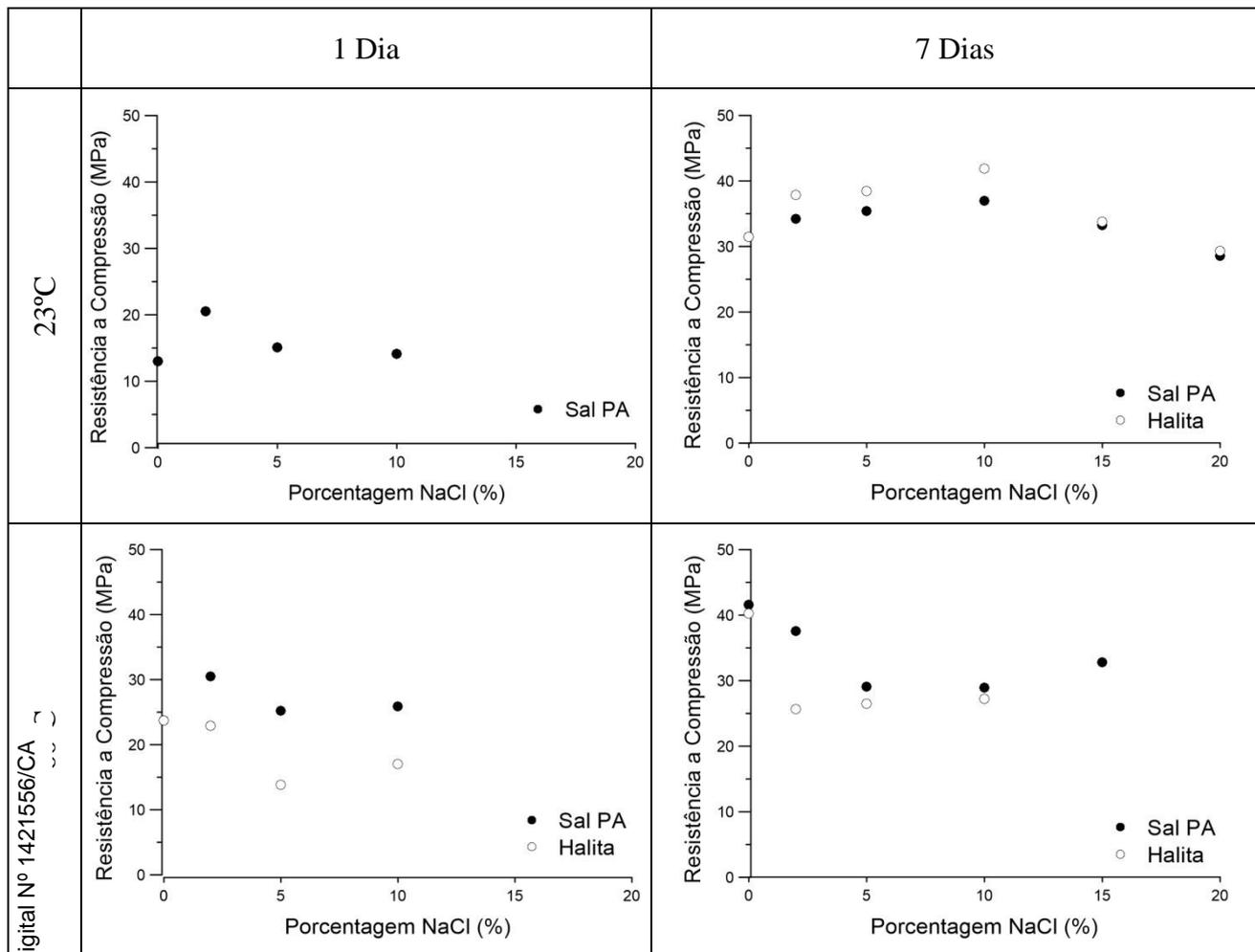


Figura 4.42: Resultados dos ensaios à compressão uniaxial.

Rocha (2015) encontra resultados semelhantes para testes de compressão uniaxial em corpos de prova curados a 60°C por 1 dia, não tendo observado mudanças significativas para concentrações de até 15% de sal PA. Para temperaturas mais elevadas e mesmo tempo de cura, Zhou (1996) também reporta comportamento parecido, observando uma discreta melhora para concentrações de até 5% de NaCl, acompanhada de uma diminuição de resistência a partir daí.

Em contrapartida, o comportamento das curvas referentes às pastas ensaiadas aos 7 dias é bastante diferente. A uma temperatura de 23°C, aumentos na quantidade de NaCl até 15% geram ganhos de resistência para ambos os tipos de sal. Nos dois casos, o melhor desempenho é verificado para pastas com adições de 10%. Nesta concentração, a halita apresenta um ganho de 25% em relação à resistência da pasta de referência e o sal PA, de 15%.

Já aos 60°C, a adição de sal reduz a resistência da pasta em todas as concentrações, para ambos os tipos de adição. Os piores desempenhos são observados para 5% de halita e 10% de sal PA. Rocha (2015) também reporta redução progressiva desta propriedade para todos os corpos de prova curados a 60°C por 7 dias, aditivados em 5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 36% de sal PA.

Em suma, as adições salinas melhoraram o comportamento da pasta à compressão quando a cura foi feita a 23°C, o que está em concordância com o descrito por Taylor (1990) e Nelson (1990), já que, segundo os autores, o efeito de aceleração de cloretos é mais acentuado em baixas temperaturas. O efeito de aceleração é também mais pronunciado nas primeiras horas da cura, onde o ganho máximo de resistência observado foi de 35% (2% de sal PA), enquanto que aos 7 dias, esse valor é reduzido para 20% (10% de sal PA). Aqui, torna-se evidente a vantagem do uso do NaCl como acelerador, reduzindo o tempo necessário para que uma maior resistência seja atingida, e conseqüentemente, acelerando as operações de completação.

A uma temperatura de 60°C, as adições salinas dos dois tipos pioraram o comportamento da pasta em ambas as idades. A temperatura mais elevada acaba por potencializar o efeito de aceleração exercido pelo sal, de modo que os ganhos de resistência são observados para tempos de cura bem curtos. De fato, Simão et al. (2012) reporta ganhos de resistência após 8 horas, para adições de até 15% de sal PA em pastas curadas a 60°C, com melhores resultados para 5% BWOW. Da mesma forma, Zhou et al. (1996) obtém um aumento nos valores de resistência para pastas curadas por até 12 horas, onde os melhores resultados são também observados para a adição de 5% de sal. Assim, a aceleração promovida pelo NaCl em temperaturas elevadas (como aquelas encontradas na região do Pré-Sal brasileiro) se dá nas primeiras horas da hidratação, com ganhos de resistência em baixas concentrações. Entretanto, estes ganhos não se conservam para idades mais avançadas onde, em contraste, verifica-se um desempenho mecânico inferior.

Ademais, os resultados encontrados para pastas com adições de halita aos 60°C foram inferiores àqueles observados em pastas aditivadas com sal PA. Aos 23°C, a halita teve um comportamento à compressão melhor, para adições de até 10%, não sendo identificadas diferenças significativas para concentrações acima.

Esse desempenho pode estar relacionado à reologia das pastas, tendo em vista a elevação na viscosidade ocasionada pela halita, enquanto o sal do tipo PA gera uma diminuição desta propriedade. Alterações na reologia da pasta podem afetar a porosidade do material e, conseqüentemente, sua resistência, de modo análises porosimétricas ou micrografia poderiam contribuir para a elucidação destes resultados.

Finalmente, são apresentados nas figuras 4.43 e 4.44 as curvas características de tensão vs. deformação para o cenário de 24 horas de cura a 60°C, para pastas aditivadas com halita e sal PA. Para o sal PA, é possível se perceber uma distinta variação do módulo de elasticidade, aumentando para uma concentração de 2% e sendo reduzido na presença de 5% de sal. Por outro lado, 2% de halita não apresenta grandes alterações em relação à pasta de referência, ao passo que uma concentração de 5% já afeta negativamente esse parâmetro. Estas mudanças estão de acordo com a resposta mecânica à compressão, e ajudam a explicar o comportamento observado.

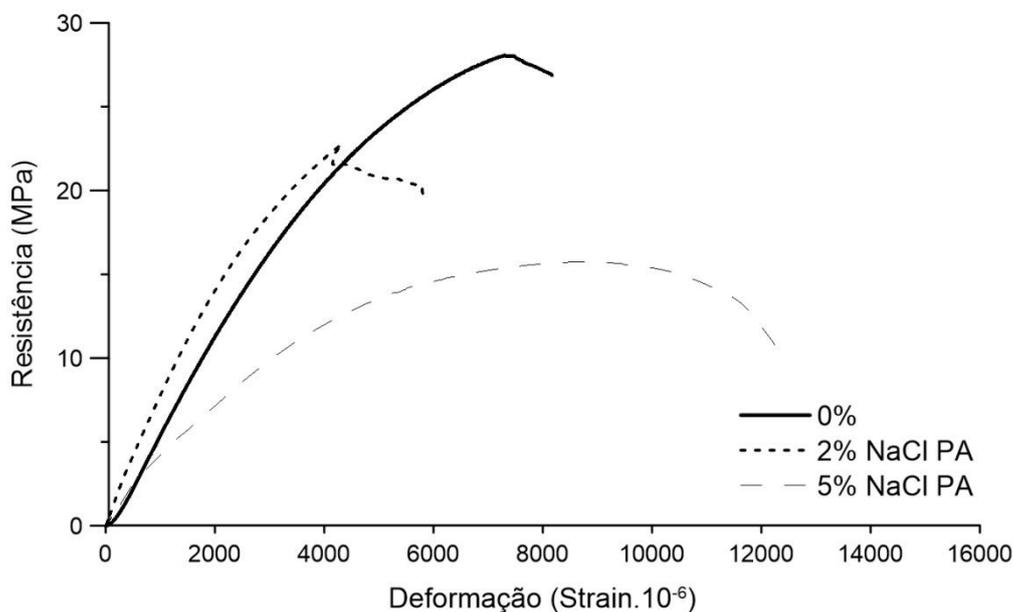


Figura 4.43: Curvas tensão vs. deformação para amostras curadas por 1 dia a 60°C, com adições de sal PA.

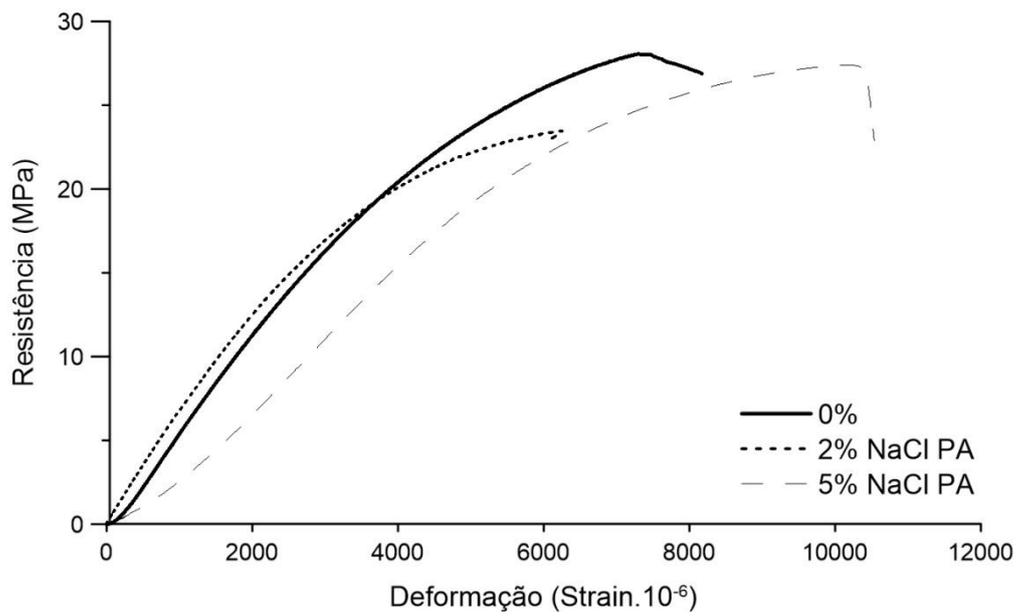


Figura 4.44: Curvas tensão vs. deformação para amostras curadas por 1 dia a 60°C, com adições de halita.

2. Conclusões e Sugestões para Futuros Trabalhos

Esta tese avaliou a influência de algumas das variáveis as quais se encontram submetidas pastas de cimento utilizadas no revestimento de poços escavados na zona do pré-sal brasileiro, como temperatura e idade, além de dois tipos diferentes de NaCl. Aqui se encontram sumarizadas as conclusões dos testes e análises realizados ao longo deste trabalho.

No estudo da reologia, a adição do NaCl do tipo PA (para análises laboratoriais) afetou de maneira diferente as pastas cimentícias em relação a adição do NaCl oriundo de rochas salinas. O primeiro gerou reduções em ambas a tensão de escoamento e viscosidade plástica, comprovando o efeito dispersivo do NaCl. A halita, por outro lado, reduziu a tensão de escoamento, mas elevou a viscosidade plástica da pasta, tornando-a mais espessa.

No que diz respeito à propriedade mecânicas das pastas, testes de compressão revelaram comportamentos diferentes para as duas temperaturas testadas. Aos 23°C, a aceleração das reações ocasionada pelos dois tipos de NaCl é refletida por ganhos de resistência nas duas idades testadas. Já aos 60°C, a temperatura potencializa o efeito de aceleração, não tendo sido possível se verificar ganhos significativos para as idades ensaiadas.

Acredita-se que, para um tempo de cura menor que 24 horas, seja possível se detectar ganhos de resistência para ambas as idades. Ao mesmo tempo, em idades mais avançadas, aos 14 ou 28 dias, é provável que não se obtenha ganhos de resistência em nenhuma das duas temperaturas, em relação à pasta de referência.

Ainda, a halita apresentou melhor desempenho em baixas temperaturas e pior desempenho em altas temperaturas, em relação às adições de sal do tipo PA. As diferenças verificadas entre os dois tipos de sal podem estar ligadas ao observado na reologia. A maior viscosidade plástica conferida pela halita às pastas cimentícias pode gerar uma baixa permeabilidade e porosidade no estado endurecido, para 23°C.

Análises termogravimétricas demonstram a formação do sal de Friedel, comprovando a interação química destes sais com as fases aluminíferas do cimento. De forma complementar, análises difratométricas revelam de forma clara o consumo progressivo da etringita, na proporção do aumento da concentração de

NaCl e, conseqüentemente, da formação do sal de Friedel. Não foram verificadas evidências claras da presença isolada destes sais nas pastas hidratadas, nas condições de preparo, ensaio e análise de amostras utilizadas neste trabalho.

A partir das conclusões obtidas nesta pesquisa, pode-se sugerir uma expansão do programa experimental aqui utilizado, adicionando-se análises de microscopia, porosimetria e microtomografia, por exemplo. Estes testes podem suportar as hipóteses aqui levantadas para explicar os comportamentos observados, especialmente relativos às diferenças de desempenho mecânico entre pastas aditivadas com sal do tipo PA e halita.

Pode-se indicar também uma análise reológica mais aprofundada, a partir do uso de reômetros. Sendo mais complexos e sensíveis, ensaios bem executados podem gerar dados fundamentais ao esclarecimento não somente do comportamento das pastas no estado fluido, mas também do comportamento mecânico destes materiais no estado endurecido.

3. Referências bibliográficas

ABNT NBR 9831. **Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de ensaio**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro. 2006.

ASTM C 469. **Standart Test Method for Static modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression**. American Society for Testing and Materials. Pensilvânia, p. 5. 1994.

AZEVEDO, C. T. et al. **Challenges Faced to Execute Hydraulic Fracturing in Brazilian Pre-Salt Wells**. Salt Lake City. 2010.

BEN-DOR, L. & PEREZ, D. **Influence of admixtures on strength development of Portland cement and on the microstructure of tricalcium silicate**. JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, v. 11, p. 239-245, 1976.

BEAUDOIN, J. J. et al. **Interaction of chloride and C-S-H**. Cement and Concrete Research, v. 20, p. 875-883, 1990.

CAMPOS, G. et al. **Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos**. Petrobras/Schlumberger/Halliburton/BJ Service. Rio de Janeiro. 2005.

CARDOSO, F. A. et al. **Parallel-plate rotational rheometry of cement paste: Influence of the squeeze velocity during gap positioning**. Cement and Concrete Research, v. 75, p. 66-74, 2015.

COLLEPARDI, M. & MARCHESI, B. **Morphology and surface properties of hydrated tricalcium silicate pastes**. Cement and Concrete Research, v. 2, p. 57-65, 1972.

COLLEPARDI, M. & MASSIDDA, L. **Hydration of Tricalcium Silicate**. Journal of The American Ceramic Society, v. 54, p. 419-422, 1971.

COSTA, A. M.; POIATE JUNIOR, E. **Rocha Salina na Indústria do Petróleo: aspectos relacionados à reologia e à perfuração de rochas salinas**. Em: Geologia e Tectônica. São Paulo: Editora Beca. 2008. cap. XVII.

DOUBLE, D. D. **New developments in understanding the chemistry of cement hydration.** Philosophical Transactions of The Royal Society of London, v. 310, p 53-56, 1983.

FELDMAN, R. F. & RAMACHANDRAN, V. S. **Modified thermal analysis equipment and technique for study under controlled humidity conditions.** Termochimica Acta, v. 2, p. 393-403, 1971.

FORDHAM, C. J. & SMALLEY, I. J. **A simple thermogravimetric study of hydrated cement.** Cement and Concrete Research, v. 15, p. 41-144, 1985.

HABIB, A. O, et al. **Effect of some chemical admixtures on the physico-chemical and rheological properties of oil well cement pastes.** Construction and Building Materials, v. 120, p. 80-88, 2015.

HUNTER, B. et al. **Cementing Casing Strings Across Salt Zones: An Overview of Global Best Practices.** Halliburton, 2010.

ILYAS, M. et al. **Improvement of Cementing in Deep Wells.** The SPE/PAPG Annual Technical Conference. 2012.

ISMAIL, S. A. A. et al. **Effectiveness of Low-Salt Cement Opposite Salt Bodies.** SPE Middle East Oil Technical Conference & Exhibition, 1993.

KUZEL, H. J. **Initial Hydration Reactions and Mechanisms of Delayed-Ettringite Formation in Portland Cements.** Cement and Concrete Composites, v. 18, p. 195-203, 1996.

LAMBERT, P. et al. **Pore solution chemistry of the hydrated system: tricalcium silicate/sodium chloride/water.** Cement and Concrete Research, v. 15, p. 675-680, 1985.

LUDWIG, N. C. **Effect of Sodium Chloride on Setting Properties of Oil-well Cements.** Drilling and Production Practice, API. 1951.

MESBAH, A. et al. **Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\frac{1}{2}\text{CaSO}_4\cdot\frac{1}{2}\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction.** Cement and Concrete Research, n. 41, 2011. 504-509.

MESBAH, A. et al. **Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate.** Cement and Concrete Research, n. 42, 2012. 1157-1165.

MITCHELL, L.D. et al. **The effect of solvents on C-S-H as determined by thermal analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 86, p 591-594, 2006.

MONTE, R. & FIGUEIREDO, A. D. **Avaliação de métodos de ensaio de fluidez em pastas de cimento com aditivos superplastificantes.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, 2008.

NELSON, E. B. **Well Cementing.** 2. ed. Sugar Land, Texas: Schlumberger Eduactions Services, 1990.

OBEID, M. M. **Crystallization of Synthetic Wollastonite Prepared from Local Raw Materials.** International Journal of Materials and Chemistry, v. 4, p. 79-87, 2014.

OLIVEIRA, J. E. et al. **Evaporitos na Bacia de Campos, Aspectos Geológicos e Problemas de Perfuração.** PETROBRAS/CENPES-475, 1985.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>>
Acesso em: Julho de 2016.

PANG, X. et al. **Isothermal calorimetry study of the effect of chloride accelerators on the hydration kinetics of oil well cement.** Construction and Building Materials, v. 77, p. 260-269, 2015.

RAMACHANDRAN, R. V. S. **Applications of differential thermal analysis in cement chemistry.** NY: Chemical Publishing Company, 1969.

RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete Admixtures Handbook.** 2. ed. Ontario: Noyes Publications, 1995.

ROCHA, C. A. A. **Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo.** UFRJ, Rio de Janeiro. Tese de Doutorado, 2015.

ROCHA, L. A.; AZEVEDO, C. T. **Projetos de poços de petróleo: geopressões e assentamento de colunas de revestimentos.** Rio de Janeiro: Interciência/Petrobrás, 2007.

SANT, G. et al. **Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development.** Cement and Concrete Research, v. 38, p. 1286-1296, 2008.

SIMÃO, C. A. et al. **Cementing in Front of Soluble Salt Zones.** SPE Deepwater Drilling and Completions Conference. 2012.

SINGH, N. B. & OJHA, P. N. **Effect of CaCl₂ on the hydration of tricalcium silicate.** Journal of Materials Science, v. 16, p. 2675-2681, 1981.

SKALNY, J. & MAYCOCK, J. N. **Merchanisms of aceleration by calcium chloride: A review.** Journal of Testing and Evaluation, v. 3, n. 4, p. 303-311, 1975.

SKALNY, J. et al. **Influence of Calcium Chloride on the Pore Structure of Hydrated Tricalcium Silicate.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 35, p. 434-440, 1971.

SLAGLE, K. A. et al. **Salt cement for shale and bentonitic sands.** Halliburton, 1963.

SURYAVANSHY, A. K.; SCANTLEBURY, J. D.; LYON, S. B. **Pore size distribution of OPC & SRPC mortars in presence of chlorides.** Cement and Concrete Research, v. 25, p. 980-988, 1995.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da engenharia de petróleo.** 1 ed. Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

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

WAKELEY, L. D. et al. **Distribution of chloride in a salt saturated grout in contact with halite rock.** Cement and Concrete Research, v. 16, p 267-274, 1986.

WAKELEY, L. D. et al. **Properties of salt-saturated concrete and grout after six years in situ at the Waste Isolation Pilot Plant.** Miscellaneous paper. Waterways Experiment Station, 1993.

ZHOU, X. et al. **The hydration of saline oil-well cement.** Cement and Concrete Research, v. 26, n. 12, p. 1753-1759, 1996.