

Tese de Doutorado

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND FORMULADAS COM ADITIVOS MINERAL QUANDO SUBMETIDAS A ALTAS TEMPERATURAS E PRESSÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO

TIAGO RENOVATO DOS SANTOS

Natal, julho de 2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE PETRÓLEO – PPGCEP

TESE DE DOUTORADO

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND FORMULADAS COM ADITIVOS MINERAL QUANDO SUBMETIDAS A ALTAS TEMPERATURAS E PRESSÃO EM POÇOS DE PETRÓLEO.

Tiago Renovato dos Santos

Orientador: Prof. Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Natal/RN, Julho de 2013

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

Santos, Tiago Renovato dos.

Avaliação das propriedades mecânicas e microestruturais de pastas de cimento portland formuladas com aditivos mineral quando submetidas a altas temperaturas e pressão em poços de petróleo / Tiago Renovato dos Santos. - Natal, 2013.

147 f. : il.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a. Dulce Maria de Araújo Melo.

Co-orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo.

1. Poços de petróleo – Tese. 2. Cimento – Tese. 3. Difração de raios X – Tese. 4. Pozolana – Tese. 5. Aditivo mineral – Tese. 6. Metacaulim – Tese. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Silva, Djalma Ribeiro da. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

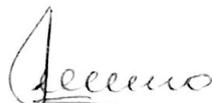
CDU: 622.142

Tiago Renovato dos Santos

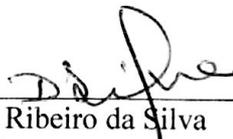
Avaliação das propriedades mecânicas e microestruturais de pastas de cimento Portland formuladas com aditivos mineral quando submetidas à altas temperaturas e pressão em poços de petróleo.

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

Aprovado em 30 de julho de 2013.



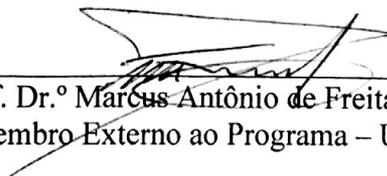
Prof. Dr.^a Dulce Maria de Araújo Melo
Orientadora – UFRN



Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva
Co-Orientador - UFRN



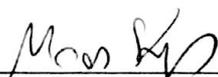
Prof. Dr. Júlio Cezar de Oliveira Freitas
Membro Interno - UFRN



Prof. Dr.^o Marcus Antônio de Freitas Melo
Membro Externo ao Programa – UFRN



Prof. Dr.^a Ana Cecília Vieira da Nóbrega
Membro Externo – UFPE



Prof. Dr. Marcos Alyssandro Soares dos Anjos
Membro Externo – IFRN

Santos, Tiago Renovato - Avaliação das propriedades mecânicas e microestruturais de pastas de cimento Portland formuladas com aditivos mineral quando submetidas à altas temperaturas e pressão em poços de petróleo. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Engenharia e Geologia de Reservatórios e de Exploração de e Gás Natural, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

RESUMO

A operação de cimentação consiste em um trabalho de extrema importância para as fases de perfuração e completação de poços de petróleo e tem grande impacto sobre a produtividade do poço. A injeção de vapor em poços de óleo pesado é utilizada para melhorar a sua recuperação causando a perda do isolamento hidráulico entre as camadas do reservatório, o que aumenta os custos de produção. Estudos mostram que o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto de hidratação do cimento e principal responsável pela resistência das pastas cimentícias, apresenta boa estabilidade a temperaturas de até 110°C no entanto, para temperaturas acima destas, o C-S-H é convertido na fase α -C₂SH, com alta relação Ca/Si que tem características de baixa resistência mecânica e alta permeabilidade. Nesse cenário, o uso de materiais com alta concentração de sílica reduz consideravelmente a relação CaO/SiO₂, deixando-o em índices próximos ou abaixo de 1, fazendo com que a fase C-S-H seja mantida a temperaturas acima de 110°C. O objetivo deste trabalho foi avaliar a formação das fases C-S-H e α -C₂SH em diferentes formulações de pastas cimentícias quando submetidas a altas temperaturas após serem formuladas com os aditivos minerais de resíduo de porcelanato, biomassa da cana-de-açúcar e metacaulinita. Todas as formulações foram comparadas a uma pasta de cimento puro de referência e outra com uma composição a base de 40 % de *sílica flour*, material utilizado na indústria de petróleo como aditivo anti-retrogressão. Todas as formulações, após serem curadas à temperatura de 38°C por 28 dias, foram submetidas aos testes de resistência à compressão e difração de Raios X para analisar a formação do C-S-H em substituição ao hidróxido de cálcio e a formação da Tobermorita, sendo os ensaios repetidos após a cura a 280°C por mais 3 dias. Apesar da pasta formulada com resíduo cerâmico ter apresentado excelentes resultados a 38°C, quando submetida a 280°C foi observada a retrogressão, já a pasta contendo formulação de biomassa da cana de açúcar, quando formulada com uma proporção de 40% em relação a massa de cimento, manteve a resistência à compressão acima de 17 Mpa, que é um parâmetro mencionado pelas normas API, confirmando o que mostra a literatura, por fim o MK apresentou resultados superiores tanto em relação a CBC quanto a SF mesmo em concentrações de 20% em relação a massa do cimento podendo ser explicado tanto pelo alto índice de amorficidade do metacaulim quanto pela formação da fase cristalina Bicchulite (Ca₈(Al₂SiO₆)₄(OH)₈), que é diferente das fases formadas nas pastas contendo sílica flour e biomassa da cana de açúcar. A presença da Bicchulite foi comprovada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com auxílio de EDS. Foi concluído que pequenos desvios de concentração química e região de amorficidade de um aditivo mineral pode ser crucial determinar a sua capacidade de reação química com hidróxido de cálcio das pastas hidratadas.

Palavras chave: cimento; difração de raios X; pozolana; poços de petróleo; aditivo mineral; resíduo cerâmico; Metacaulim; Biomassa da Cana-de-Açúcar.

ABSTRACT

The cementing operation consists of a work of extreme importance to the phase of drilling and completion of petroleum wells and has great impact on well productivity. The injection of steam in heavy oil wells is used to improve the recovery causing loss of hydraulic insulation between the layers of the reservoir, which increases production costs. Studies show that the calcium silicate hydrate (C-S-H) is the main product of the cement hydration and main responsible for the resistance of the cement slurries. Presenting good stability at temperatures up to 110 ° C, however for temperatures above these the C-S-H is converted to the phase α -C₂SH with a high ratio Ca/Si that has characteristics of low mechanical resistance and high permeability. The use of materials with high silica concentration reduces the ratio CaO/SiO₂ leaving rates near or below 1. The aim of this study was to evaluate the formation of calcium silicate hydrate in different formulations cement slurries when submitted to high temperatures after they were formulated with additives mineral with: Porcelain Stoneware waste (RC), Sugarcane biomass (CBC) and metakaolin (MK). All formulations were compared to cement slurry pure with reference and the other with a composition based on 40% silica flour (SF), material used in the petroleum industry as additives anti-regression. After the cement slurries being cured at a temperature of 38°C for 28 days, were carried out compressive strength testing and X-ray diffraction to examine the formation of the C-S-H in substitution the calcium hydroxide being repeated tests after curing of 280°C for 3 days. Although the pastes formulated with RC have presenting excellent results at 38 ° C when subjected to 280 ° C retrogression was observed. The paste formulation containing CBC when formulated with a ratio of 40 mass% in relation to cement maintained the resistance above 17 MPa which is the minimum required by API standards, confirming that shows the literature. Finally MK showed superior results compared to the CBC as SF even at concentrations of 20% compared to the mass of cement can be explained both by the high rate of amorphicity of metakaolin as the formation of the crystalline phase Bichulite (Ca₈(Al₂SiO₆)₄(OH)₈) which is different from the phases formed in the paste containing SF and CBC. The presence of Bichulite was confirmed by scanning electron microscopy with the aid of EDS. It was concluded that small deviations of chemical concentration and region amorphicity of a mineral additive can be crucial to determine the capacity of a chemical reaction with the calcium hydroxide of the pastes hydrated.

Keywords: cement, X-ray diffraction; pozzolan, oil wells, mineral additive; ceramic waste; metakaolin; Biomass Cane Sugar.

Mais tu ne dois pas l'oublier. Tu deviens responsable pour toujours de ce que tu as apprivoisé. (Antoine Saint-Exupéry)

“No mar da vida há ondas fortes (que eu chamo de momentos difíceis), onde não devemos afundar, porque quando elas passam, tudo se transforma, tudo se ilumina e a beleza de viver retoma o seu lugar ao sol...

Que as ondas fortes do seu dia a dia o façam mais resistente para lutar e dizer a si mesmo eu sou um vencedor.” (adaptado)

Dedico ao meu amado filho Luca Renovato.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, e a minha família que sempre depositaram confiança no meu trabalho e que estiveram sempre ao meu lado até que o objetivo fosse alcançando. Pai, mãe, irmãos, cunhadas e sobrinhos, obrigado pela cobrança e pelo incentivo e orações cada linha neste trabalho tem uma participação especial de vocês.

Não posso deixar de falar da minha esposa Amanda aquela que gerou o maior presente que alguém pode almejar, meu filho Luca, obrigado pela força nas fases mais difíceis onde eu pensava em desistir, mas você com seu jeito especial me convencia a cada dia que era possível, agora sim patentes iguais e família feliz!

A minha orientadora professora Dulce Melo pela confiança depositada em mim para realizar este trabalho e apoio nos momentos intelectuais, uma pessoa que além de orientar cuida dos seus alunos como filho, acreditando no seu potencial e explorando o que tem de mais forte, obrigado por tudo professora Dulce, fico feliz pela oportunidade e privilégio de ter trabalhado estes anos ao seu lado.

Ao professor Djalma Ribeiro, com quem sempre pude contar e sempre depositou confiança em mim desde o início da minha graduação até este momento final, uma pessoa admirável pelo seu caráter e simplicidade na resolução dos problemas e tratamento as pessoas.

Aos Professores Marcus Melo e, pela assessoria e apoio durante a realização do trabalho, além das palavras de incentivo.

A PRH ANP-14, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis pela minha bolsa de doutorado.

Ao Júlio Cesar pela amizade construída neste longo período além do conhecimento repassado sobre os estudos realizados.

Às amigas conquistadas durante o curso Antônio Robson, Keyla Regina e Rodrigo Santiago nos momentos de estudo vocês sempre estiveram presentes me auxiliaram e deram apoio para realizar meu trabalho.

Ao professor Marcos Alyssandro que contribui e muito com seu conhecimento sendo responsável por grande parte do conhecimento adquirido em materiais cimentício, tornando-se além de um mentor um amigo para posteridade.

Ao amigo Artejose, do NEPGN, que realizou alguns ensaios necessários para este trabalho bem como pelas conversas e esclarecimentos sobre as análises.

Aos colegas do laboratório LABCIM que não foram mencionados, meu grande parceiro Danilo Brasil que compartilhou grande parte deste trabalho ao meu lado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, por toda estrutura cedida para realização deste trabalho.

Sumário

1.	Introdução	1
1.1.	Objetivo Principal	6
1.2.	Objetivos Específicos	7
2.	Aspectos Teóricos	8
2.1.	Operações de Cimentação na Completação	9
2.1.1.	Cimentação Primária	9
2.1.2.	Cimentação Secundária	11
2.2.	Objetivo das operações com cimento	11
2.2.1.	Correção da Cimentação Primária (CCR)	11
2.2.2.	Tamponamento de Canhoneados (RAO, RGO, ISZ)	12
2.2.3.	Reparo de Vazamentos no Revestimento	13
2.2.4.	Combate à Perda de Circulação em Zonas sem Interesse	14
2.3	Técnicas Operacionais	14
2.3.1.	Introdução	14
2.3.2.	Compressão de Cimento à Baixa Pressão	15
2.3.3.	Compressão de Cimento à Alta Pressão	16
2.3.4	Tampão Balanceado	17
2.3.5.	Cálculo de Volumes para o Tampão Balanceado:	19
2.3.6	Injeção Direta	20
2.3.7	Recimentação	20
2.3.8	Determinação da Altura Máxima da Pasta	21
2.3.9	Aderência do Cimento	21
2.3.10	Tipos de aderência	21
2.3.11	Fatores que influenciam a aderência do cimento	22
2.3.12.	Microanular	22
2.4	Durabilidade ao longo da vida do poço	22
2.4.1	Retrogressão	25
2.5	Cimento Portland	26

2.5.1.	Produção do cimento	26
2.5.2.	Composição química	27
2.5.3.	Tipos de cimento portland	30
2.5.4.	Cimentos para cimentação	33
2.5.5.	Os cimentos utilizados para poços de petróleo e algumas peculiaridades	34
2.6.	Aditivos para pasta de cimentos	35
2.6.1	O uso de adições e aditivos	35
2.6.2.	Histórico dos Aditivos	37
2.6.3.	Interação entre os aditivos	38
2.6.4.	Outros tipos de adições	39
2.6.5.	Microestrutura da pasta de cimento Portland	39
2.7.	Hidratação do cimento Portland	40
2.7.1.	Hidratação dos Aluminatos	43
2.7.2.	Hidratação da Etringita	44
2.7.3.	Hidratação dos Silicatos	45
2.7.4.	Influência dos álcalis	46
2.7.5.	A função dos sulfatos	47
2.7.6.	Estequiometria das reações de hidratação	48
2.7.7.	Estrutura do C-S-H e da Portlandita (CH)	49
2.8.	Materiais pozolânicos	53
2.8.1	Fatores que influenciam a atividade pozolânica	54
2.8.2	Área superficial	55
2.8.3	Composição química das pozolanas	55
2.8.4	Temperatura de reação	56
2.8.5	Efeitos físicos das pozolanas	57
2.8.6.	Métodos para medir a atividade pozolânica	57
2.8.7.	Difração de raios X	58
2.8.8.	Termogravimetria	59

2.8.9.	Métodos indiretos: resistência mecânica	60
2.8.10.	Mecanismos de ação da Pozolana Sílica Ativa	61
2.9	Ensaio laboratoriais destinados à pastas de cimentos para cimentação de poços de petróleo.	62
2.9.1	Mistura da pasta de cimento	63
2.9.2	Reologia	63
2.9.3	Tempo de espessamento	63
2.9.6	Resistência à Compressão	64
2.10	Cinza de biomassa da cana-de-açúcar	65
2.11	Metacaulim	67
2.11.1	Fontes para a obtenção do Metacaulim	68
2.11.2	Atividade pozolânica do metacaulim	69
2.12	Resíduo de Porcelanato	70
3.	Estado da Arte	72
4.	Metodologia Experimental	76
4.1	Materiais e métodos	77
4.1.2	Cálculos e formulações das pastas cimentantes	82
4.1.3	Mistura e homogeneização das pastas formuladas	83
4.1.4	Cura das Pastas	84
4.1.5	Ensaio de resistência à compressão	85
4.3	Análises e caracterização da microestrutura das pastas formuladas	86
4.3.1	Análise Térmica: TG/DTG e DSC	86
4.3.2	Análise de Fluorescência de Raio-X (FRX)	87
4.3.3	Difração de Raios-X (DRX)	87
4.3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	87

4.3.5	Área Superficial	88
4.3.6	Granulometria a Laser	88
5.	Resultados e discussão	89
5.1.	Aditivos Mineral	90
5.1.1.	Área Superficial	90
5.1.2.	Florescência de Raios X	92
5.1.3.	Análise Termogravimétrica	94
5.1.4.	Difração de Raios X	96
5.1.4.1	Composição da fase Amorfa	98
5.1.5.	Granulometria a Laser	101
5.1.6.	Massa específica	103
5.3	Caracterizações das pastas cimentantes a base de cimento portland formuladas com aditivos mineral.	104
5.3.1	Formulação das pastas	105
5.3.2	Caracterização das pastas aditivadas curadas a 38° C por 28 dias	106
5.3.2.1	Resistência Mecânica	106
5.3.2.2	Difração de Raios X	108
5.3.2.3	Determinações da atividade pozolânica (NBR-5752)	113
5.3.3.	Caracterização das pastas aditivadas curadas simulando poços com injeção de vapor	115
5.3.3.1	Resistência à Compressão	115
5.3.3.2	Difração de raios X	118
5.3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	124
6.	Conclusão	134
6.1.	Conclusões	135
	Revisão Bibliográfica	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Exemplo de como fica o poço a após uma cimentação primária	9
Figura 2.2	Seqüência de uma cimentação primária	10
Figura 2.3	Canhoneado preenchido por reboco de cimento	15
Figura 2.4	Tampão de cimento	17
Figura 2.4	Determinação da altura máxima da pasta	21
Figura 2.5	Caminhos potenciais de vazamento existentes ao longo da vida de um poço: trajeto: (a) e (b) entre o cimento e o revestimento; c) através do cimento; (d) através do revestimento; (e) com as fraturas; (f) entre o cimento e a formação. (Celia & Bachu, 2003)	24
Figura 2.6	Diagrama esquemático do desenvolvimento estrutural durante a hidratação do cimento - FONTE: SCRIVENER (1988)	41
Figura 2.6.1	Tempo de pega do cimento	42
Figura 2.7	Curvas Esquemáticas da Taxa de Liberação de Calor (A) e a Concentração do Ca^{2+} em Solução (B) durante o Transcorrer do Processo de Hidratação do Cimento (LIMA, 2004).	46
Figura 2.8	Ação do gesso e do hemidrato sobre o tempo de início de pega da pasta de cimento Portland — FONTE: PAULON (1991)	47
Figura 2.9	Morfologia do C-S-H e do hidróxido de cálcio	52
Figura 2.10	Morfologia do hidróxido de cálcio	52
Figura 2.11	Influência da temperatura na atividade pozolânica (ROJAS e CABRERA, 2002).	56
Figura 2.12	Ação da sílica ativa no concreto	61
Figura 4.1	Granulometria do Cimento Portland Especial (CPE)	79
Figura 4.3	Curvas TG/DTG da sílica flour	80
Figura 4.4	DRX da sílica flour	81
Figura 4.5	Granulometria da sílica flour	81
Figura 4.6	Esquema Ilustrativo do Misturador; (B) Misturador de Palheta Chandler Modelo 80-60, com Controlador de Velocidade	83
Figura 4.7	Consistômetro atmosférico Chandler, modelo 1250.	84

Figura 4.8	Câmara de cura pressurizada.	85
Figura 4.9	Banho Termostático Nova Ética Modelo 500/3DE	85
Figura 4.10	Corpo de prova rompido após o ensaio	86
Figura 5.1	Sequência de ensaios para obtenção das características químicas e físicas do aditivo mineral.	90
Figura 5.2	Curvas TG/DTG da sílica flour e do resíduo cerâmico respectivamente	95
Figura 5.3	Curvas TG/DTG da cinza residual de biomassa da cana-de-açúcar moída.	95
Figura 5.4	Curvas TG/DTG do Metacaulim	96
Figura 5.5	Difratograma de raios X dos Aditivos Minerais	97
Figura 5.6	Região Amorfa do Aditivo Mineral Cinza da Biomassa da Cana de açúcar	99
Figura 5.7	Região Amorfa do Aditivo Mineral Metacaulim	99
Figura 5.8 –	Região Amorfa do Aditivo Mineral Resíduo Cerâmico.	100
Figura 5.9	Região Amorfa do Aditivo Mineral Sílica Flour	100
Figura 5.10	Distribuição de tamanho de partículas do Cimento e os aditivos minerais	102
Figura 5.11	Síntese dos resultados analisados da pastas aditivadas	105
Figura 5.12	DRX das pastas SF40 e PR após cura em água a 38°C por 28 dias	109
Figura 5.13	DRX das pastas CBC 20 e 40 após cura em água a 38°C por 28 dias	109
Figura 5.14.	DRX das pastas MK 20e 40, após cura em água a 38°C por 28 dias	110
Figura 5.15	DRX das pastas RC 20 e 40 após cura em água a 38°C por 28 dias	110
Figura 5.16	Difratograma de raios X da pasta de referência após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura	118
Figura 5.17	Difratograma da pasta SF40 após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura	119
Figura 5.18	Difratogramas das pastas RC20 e RC30 após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura	121
Figura 5.19	DRX das pastas MK20, MK40, após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura	122
Figura 5.20	DRX das pastas RBC40 e SF40 após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura	122
Figura 5.21	Difratograma de raios X da pasta CBC 20 após aplicação do 1º ciclo de cura a alta temperatura	123

Figura 5.22	MEV das pastas aditivas com RC , formação de uma mistura anidra relação CaO/SiO ₂ ou CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) acima de 1	125
Figura 5.23	EDS das pastas aditivas com RC , formação de uma mistura anidra relação CaO/SiO ₂ ou CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) acima de 1, de acordo com MEV mostrado na figura 5.22	125
Figura 5.24	MEV das pastas aditivas com RC , formação de uma mistura anidra produzida pela reação de Álcalis-Sílica	126
Figura 5.25	EDS das pastas aditivas com RC , formação de uma mistura anidra produzida pela reação de Álcalis-Sílica, de acordo com MEV mostrado na figura 5.24	126
Figura 5.26	MEV SF40, morfologia da fase Tobermorita após o 1º ciclo de cura a alta temperatura.	127
Figura 5.27	MEV pasta P40CBC após o 1º ciclo de cura a alta temperatura	127
Figura 5.28	MEV das pastas aditivas com Metacaulim, formação de uma mistura anidra com relação CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) abaixo de 1	128
Figura 5.29	EDS das pastas aditivas com Metacaulim, formação de uma mistura anidra com relação CaO/(SiO ₂ +Al ₂ O ₃) abaixo de 1, conforme MEV da figura 5.28.	128

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Componentes do Cimento Portland, expressos como compostos individuais dos óxidos do clínquer e suas abreviações.	27
Tabela 2.2	Alguns tipos de Cimento Portland, as siglas que os denominam internacionalmente e no Brasil, e as normas brasileiras que os definem. ASTM C150. Todos os cimentos americanos exceto os tipos IV e V, podem ser encontrados com incorporador de ar, designado pela letra A	31
Tabela 2.3	Composição dos compostos de vários tipos de cimentos Portland disponíveis nos Estados Unidos	32
Tabela 2.4	Classificação de cimentos de acordo com as normas ASTM, ABNT e API	33
Tabela 2.5	Tipos de cimento API e algumas características (Nelson, 1990)	34
Tabela 2.6	Exigências Químicas para os cimentos (Anjos, 2009).	35
Tabela 2.7	Marcos históricos na evolução dos aditivos	38
Tabela 2.8	Calores de hidratação dos compostos do cimento portland	45
Tabela 2.9	Fases relatadas para o silicato de calcio hidratados e do aluminossilicato de cálcio hidratado (RICHARDSON, 2008)	50
Tabela 2.11	Composição de cinzas de biomassa da cana-de-açúcar determinadas por HERNÁNDEZ (1998), por MASSAZZA (2004) e CORDEIRO (2006) apud ANJOS (2009)	71
Tabela 2.12	Composição química, na forma de óxidos, do resíduo de porcelanato	
Tabela 2.10	Exigências químicas para materiais pozolânicos	56
Tabela 4.1	Ensaio físicos e especificação para cimento Portland especial (CIMESA, 2008)	78
Tabela 4.2	Ensaio químicos de cimento Portland especial e Especificações para cimento Classe G e Portland especial (CIMESA, 2008)	78
Tabela 4.3	Composição química e propriedades físicas da sílica flour	80
Tabela 4.4	Valores de densidade e Volume específico dos materiais utilizados para a realização dos cálculos	82
Tabela 5.1	Área específica de cada material compara com a NBR 12653 (1992)	91
Tabela 5.2	Composição química dos aditivos minerais	93
Tabela 5.3	Exigências da NBR 12653:2012	93
Tabela 5.4	Massa específica dos Aditivos Minerais	104

Tabela 5.5	Composição das pastas	106
Tabela 5.6	Referência dos Compostos Identificados	108
Tabela 5.7	Caracterização física e química dos aditivos mineral.	129
Tabela 5.8	Comparação dos resultados das pastas curadas a 38°C por 28 dias e mais 3dias a 280°C	130

ABREVIATURA, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
API	American Petroleum Institute
BWOC	By weight of cement
C₂S	Silicato dicálcico (belita)
C₃A	Aluminato tricálcico (celita)
C₃S	Silicato tricálcico (alita)
C₄AF	Ferroaluminato tetracálcico (ferrita)
Ca(OH)₂	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
Ca/Si	Relação cálcio/sílica
CBC	Cinza de biomassa da cana-de-açúcar
CH	Hidróxido de cálcio (Portlandita)
Cp	Centipoises
CPE	Cimento Portland Especial
CPP	Cimento Portland para Poços de Petróleo
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de Raios x
DTA	Análise térmica diferencial
FAC	Fator água/cimento
FRX	Fluorescência de Raios X
HPHT	High Temperature and High pressure
IAP	Índice de atividade pozolânica com o cimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mD	mili Darcy
MK	Metacaulim
MPa	Mega pascal
NBR	Norma Brasileira Registrada
RC	Resíduo Cerâmico proveniente do grés de porcelanato
RHC	Teor de água quimicamente combinada com o hidróxido de cálcio
TG	Termogravimetria
TH	Teor de água quimicamente combinada com os hidratos

Capítulo 1

Introdução Geral

1. INTRODUÇÃO

A operação de cimentação consiste em um trabalho de extrema importância para as fases de perfuração e completação de poços de petróleo e tem grande impacto sobre a produtividade do poço. A cimentação consiste basicamente no preenchimento com cimento do espaço anular entre os tubos de revestimento e a formação rochosa e tem como principal finalidade promover o isolamento de zonas produtoras. A comunicação entre zonas produtoras é indesejável, por estar relacionada com a contaminação de aquíferos, com a produção de água e gás, ou com a produção descontrolada pelo anular. Além dessa finalidade, a cimentação tem como objetivo promover a fixação dos tubos de revestimento às paredes do poço. No revestimento condutor, a pasta tem a função de impedir a circulação de fluidos de perfuração e uma possível corrosão no aço; no de superfície, tem a função de proteger horizontes superficiais da água, suportar equipamentos e colunas a serem descidos posteriormente; no intermediário, isolar e/ou proteger formações instáveis geo mecanicamente, portadoras de fluidos corrosivos, com pressão anormal e/ou perda de circulação; já no revestimento de produção, o objetivo da pasta de cimento é promover a vedação hidráulica eficiente e permanente entre os diversos intervalos produtores, impedindo a migração de fluidos (PETROBRÁS, 2002), servindo também para tamponar zonas de perdas de circulação como cavernas e fraturas, fazer o tamponamento de zonas produtoras em caso de abandono do poço e, na perfuração, permitir o assentamento de tampões para fins de desvio (*sidetracking*) do poço.

Muitos problemas podem ocorrer com o cimento, seja durante a cimentação primária do poço como também durante seu período produtivo (NELSON, 1990). As operações para correção desses problemas são onerosas e demandam tempo de produção. A frequência de operações de cimentação corretiva verificada atualmente é muito alta. Além do custo direto da operação corretiva, devem ser contabilizados, ainda, prejuízos devidos à interrupção da produção de óleo e gás, até que uma operação de correção seja realizada (GUO, 2006) (Nelson, 1990). O custo aproximado de uma operação de correção varia entre U\$20.000,00 (vinte mil dólares) e U\$35.000,00 (trinta e cinco mil dólares), não contabilizada a perda pela interrupção da produção de óleo e gás (LIMA, 2004). Uma boa resistência da bainha de cimento mantém a capacidade de isolamento das diferentes zonas atingidas pelo poço,

contribuindo significativamente com a segurança do poço, reduzindo o risco de impactos ambientais e aumentando a produtividade do reservatório.

De acordo com Neville (1998) e Castro (2000), num estudo sobre concreto, a ligação entre o concreto e o metal é de considerável importância com relação ao comportamento estrutural, incluindo-se fissuração devida à retração e aos eventos térmicos das primeiras idades do cimento.

A estrutura do concreto não é uma propriedade estática, pois a pasta de cimento e a zona de transição entre o agregado e a pasta de cimento continuam a se modificar com o tempo. Logo, a resistência e outras propriedades do concreto dependem dos produtos de hidratação do cimento, que continuam a se formar por muitos anos (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

O concreto tem uma estrutura altamente heterogênea e complexa, portanto, as relações estrutura-propriedade, úteis para o entendimento e controle das propriedades dos materiais, não podem ser facilmente aplicáveis ao concreto. Devido a sua estrutura, os métodos analíticos da ciência dos materiais e da mecânica dos sólidos, que funcionam muito bem em materiais relativamente homogêneos e muito menos complexos como o aço, os plásticos e as cerâmicas, não se mostram muito efetivos com o concreto (MEHTA & MONTEIRO, 1994).

No entanto, para que um produto seja aceito no mercado, sem restrições, é necessário conhecer muito bem o seu comportamento físico, químico e potencial de utilização. No caso de resíduos, é preciso avaliar também a possibilidade de impactos que possam ser causados, tais como: contaminações químicas da água ou solo, geração de poluição quando do seu beneficiamento, entre outros (PERA, 1996).

As condições de formação e estabilidade dos silicatos de cálcio hidratados nas pastas de cimento para poços de petróleo, em altas temperaturas e pressão, são altamente relevantes na resistência e durabilidade das pastas. A presença de grande quantidade de portlandita (Ca(OH)_2) e de silicato de cálcio hidratado ricos em cálcio em pastas hidratadas são consideradas deletérias, pois resultam em uma permeabilidade elevada e uma baixa resistência à compressão (LUKE 2004).

A incorporação de materiais a base de sílica (SiO_2) em pastas cimentícias produz fases cristalinas ricas em sílica. Na teoria, o uso de materiais pozolânicos a base de sílica, reduz a

relação cálcio/sílica a aproximadamente 1,5 ou menos o que diminuiria a formação das fases ricas em cálcio, aumentando assim a resistência (LUKE, 2004).

Segundo Eilers e Nelson (1979) a adição de 35 a 40% sílica com dimensões superiores a 44µm não são capazes de evitar a retrogressão da pasta de cimento em temperaturas acima de 232°C (450°F), já sílica com dimensões inferiores a 44µm são eficientes para evitar esta deterioração, estando esta fato relacionado com uma maior densificação da pasta e a formação de fases do tipo xenotlite e kichoalite.

De acordo com Anjos (2009), os poços de petróleo apresentam características de aumento de pressão e temperatura de acordo com a profundidade destes. A temperatura e a pressão nos poços também podem ser alteradas por processos de injeção de fluidos aquecido sob alta pressão ou por combustão in situ, em poços antigos, com o intuito de diminuir a viscosidade do petróleo em uma determinada área, possibilitando a extração de petróleo em poços antigos, são os chamados métodos térmicos de recuperação. Altas temperaturas em poços de petróleo provocam uma diminuição da resistência à compressão da pasta de cimento e o aumento da permeabilidade da mesma, devido a conversão do silicato de cálcio hidratado em fases ricas em cal, este fenômeno é conhecido como retrogressão da resistência e ocorre para temperaturas acima de 110°C (NELSON, 1990; LUKE,), a taxa de aquecimento e a quantidade de água evaporável podem causar fissuração, provocando a diminuição da resistência mecânica e consequente fratura parcial da pasta (desplacamento), principalmente por sua baixa resistência aos esforços de tração, gerados pela pressão da água presentes nos poros, e pela fissuração térmica(ANJOS 2009). Segundo Metha e Monteiro (1994), quando a temperatura atinge cerca de 300 °C, a água entre as camadas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e parte da água combinada do C-S-H e do sulfoaluminato hidratado também serão perdidas. Assim os efeitos do aumento da temperatura devem ser estudados para avaliar sua ação no comportamento físico, mecânico e de durabilidade das pastas cimentícias.

Apesar de as pastas de cimento constituídas apenas de cimento e água atenderem às normas API para cimentação de poços, a introdução de minerais pozolânicos podem reduzir o custo total em matéria prima, pois em alguns casos substitui em até 30% do cimento, quando a matéria prima é um resíduo é verificado a redução do impacto ambiental (tanto pela falta de local para descartar o resíduo quanto pela diminuição de utilização de cimento Portland), tendo ainda como benefícios o aumento da resistência mecânica e a ataques ácidos e por ter diminuído o teor de hidróxido de cálcio, o aumento da durabilidade da bainha de cimento.

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

Uma das alternativas é a utilização do resíduo de porcelanato (RP) que é um material resultante do polimento do porcelanato. É um pó branco, de granulometria muito fina e composição química variada. Verifica-se que o resíduo é um material rico em silício cristalino e alumínio, os quais representam mais de 80% do material. Renovato (2009), mostrou que a adição do resíduo de porcelanato em pastas de cimento Portland destinadas à cimentação de poços de petróleo mostrou-se muito eficiente, provocando uma melhora significativa em relação ao aumento da resistência mecânica e à diminuição da permeabilidade.

As pastas contendo resíduo do polimento do porcelanato apresentaram melhores desempenhos de resistência à compressão aos 28 dias em relação à pasta de referência. O RC reduziu a porosidade, por refinamento e colmatação dos poros;

As altas temperaturas e pressão em poços HPHT podem provocar danos a cimentação e conseqüente perda do isolamento hidráulico, para evitar esses problemas a indústria de petróleo utiliza a sílica flour, a micro sílica ou *fly ash* na cimentação de poços. Estes materiais têm alto custo, portanto sugere-se o uso da metacaulinita, como aditivo mineral alternativo a estes.

A metacaulinita é um aluminossilicato com alto poder pozolânico, quando amorfo, que também pode se apresentar cristalino a depender da sua obtenção. A metacaulinita é um material produzido comercialmente e com grande oferta no nordeste brasileiro, podendo ser um promissor aditivo mineral para pastas de cimento para cimentação de poços HPHT e de recuperação térmica.

Estudos recentes mostram que a adição do Metacaulim provocam alta reatividade em nas propriedades mecânicas de concretos de alta resistência.

Outro mineral que tem sido utilizado é a cinza do bagaço da cana-de-açúcar, segundo Anjos (2009), a viabilidade do uso do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar é justificado por sua composição química, que apresenta grande quantidade de sílica cristalina, semelhante a encontrada no aditivo denominado de sílica flour utilizado pela indústria de petróleo, e pela grande disponibilidade local, pois o Rio Grande do Norte produz, a cada safra, cerca de 11 mil toneladas de resíduo de biomassa, na forma de cinza, podendo esta cinza ser utilizada como fonte suplementar de aditivo mineral para produção de pozolana para a construção civil e para a indústria de cimentação de poços. A adequação do resíduo de biomassa da cana para uso em cimentação de poços pode gerar benefícios para as empresas que operam em cimentação de poços, devido a minimização dos custos de operação pela redução do consumo de cimento, diminuição dos custos de manutenção devido a diminuição da ocorrência de falhas na cimentação em virtude das altas temperaturas em poços de recuperação térmica. Estas melhorias são proporcionadas pela reação entre o cimento e o resíduo de biomassa, e como vantagem adicional tem-se a minimização dos depósitos de resíduos de biomassa nas indústrias sucroalcooleiras acarretando menores danos ambientais.

1.1. Objetivo Principal

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar a influência da adição do resíduo de porcelanato, da cinza de bagaço da cana-de-açúcar, bem como da metacaulinita nas propriedades mecânicas e microestruturais das pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo na temperatura até 110°C (38°C), bem como usar suas capacidades de minimizar a retrogressão das pastas em poços HPHT (alta temperatura e alta pressão), onde optou-se por 280°C por mais três dias após os 28 dias.

1.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar física e quimicamente os aditivos empregados neste trabalho a fim de avaliar sua adequação à norma;
- Avaliar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais das pastas com os minerais: resíduo de porcelanato (RP), metacaulim (MK), biomassa da cana-de-açúcar (CBC) tendo, como referência pasta compósito com sílica flour (SF) em temperaturas abaixo de 110°C;
- Avaliar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais das pastas com os minerais: resíduo de porcelanato (RP), metacaulim (MK), biomassa da cana-de-açúcar (CBC) tendo, como referência pasta compósito com sílica flour (SF) em altas temperaturas e pressões, simulando poços HPHT;
- Avaliar as fases formadas em altas temperaturas e pressões em termos do efeito retrogressão quando da adição dos aditivos minerais em altas temperaturas e pressões, simulando poços HPHT PC (*post cure*), identificando e classificando a mudança de estrutura cristalina das pastas quando submetidas à estas condições, afim de estabelecer uma relação entre o aumento do teor de silicato de cálcio hidratado (CSH) com a baixa relação Ca/Si e o grau de cristalinidade do aditivo mineral.
- Avaliar qualitativamente, após os processos de endurecimento e cura, a evolução das fases cristalinas das pastas de cimento Portland tanto a temperatura abaixo de (38°C) quanto acima de 110°C (280°C) e o comportamento destas fases ao se adicionar resíduo de porcelanato, metacaulim e a biomassa da cana-de-açúcar utilizando para isto, as técnicas de difratometria de raios-x e microscopia eletrônica.

Capítulo 6

Conclusão

6. Conclusão

Este trabalho comprovou que a formulação de pastas para poços que são submetidos a recuperação por injeção de vapor pode ser feito com aditivos mineral alternativos ricos em sílica, gerando economia e benefícios no processo de cimentação de poços de petróleo, mas para que a operação tenha sucesso é imprescindível ficar atento às concentrações dos aditivos e o teor de misturas anidras formadas que possam diminuir consideravelmente a relação CaO/SiO_2 ou $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$, contribuindo para formação de silicatos hidratados, responsáveis pela alta resistência e baixa permeabilidade da pasta. Apesar de a pasta formulada com RP ter apresentado excelentes resultados a 38°C, quando submetida a 280°C foi observada a retrogressão, a pasta contendo formulação de CBC quando formulada com uma proporção de 40% em relação a massa de cimento manteve a resistência acima de 17 MPa que é o mínimo exigido pelas normas API, por fim o MK apresentou resultados superiores tanto em relação a CBC quanto a SF mesmo em concentrações de 20% podendo ser explicado tanto pelo alto índice de amorficidade do Metacaulim quanto pela formação da fase cristalina Bicchulite ($\text{Ca}_8(\text{Al}_2\text{SiO}_6)_4(\text{OH})_8$), e Katoite ($\text{Ca}_{2.93}\text{Al}_{11.97}\text{Si}_{0.64}\text{O}_{2.56}(\text{OH})_{9.44}$) com relação $\text{Ca}/\text{Al}+\text{Si}$ 0,67 e 0,23 respectivamente sendo diferente das fases formadas nas pastas contendo SF e CBC, a presença da Bicchulite foi comprovada pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura com auxílio de EDS. Foi concluído que pequenos desvios de concentração química e região de amorficidade de um aditivo mineral pode ser crucial determinar a sua capacidade de reação química com hidróxido de cálcio das pastas hidratadas.

6.1. Conclusões

- A adição do resíduo de porcelanato em pastas de cimento Portland destinadas à cimentação de poços de petróleo mostrou-se muito eficiente, provocando uma melhora significativa em relação ao aumento da resistência mecânica, quando curadas a temperatura de 38°C, sendo necessário uma avaliação por um maior período de cura para avaliar às reações Álcalis-Sílica.

Conclusão

- A técnica de Difractometria de Raios X se mostrou adequada para acompanhar qualitativamente a evolução das fases durante o processo de hidratação das pastas de cimento Portland aditivada, tendo como auxílio à análise de Microscopia Eletrônica de Varredura;

- Os ensaios de resistência compressiva realizados de acordo com a norma API ESPC 10A nas pastas curada a 38°C durante 28 dias, apresentaram uma melhor resposta ao adicionar os aditivos mineral cinza da biomassa da cana de açúcar, resíduo de porcelanato e metacaulim, obtendo-se resistência maior do que as demais amostras aditivadas e à pasta de referência;

- A avaliação da hidratação por difração de raios X evidenciou que a pasta de referência, sem adição, apresenta maior quantidade de hidróxido de cálcio que as pastas com adição de minerais, além de apresentar em sua composição o silicato de cálcio com relação cálcio/sílica igual a 2,5, denominado de Calcium chondrodite ($Ca_5 \cdot [SiO_4]_2 \cdot (OH)_2$), enquanto as demais pastas apresentam silicatos de cálcio do tipo $Ca_{1,5} \cdot SiO_{3,5} \cdot xH_2O$ com menores relações cálcio/sílica e menores teores de portlandita, o que representa uma maior durabilidade da pastas;

- Os ensaios de resistência compressiva realizados de acordo com a norma API ESPC 10A nas pastas curada a 280°C, apresentaram uma melhor resposta para as seguintes concentrações CBC40, MK20 e MK 40, já às pastas aditivadas com RC 20, RC 40 e CBC 20 apresentaram retrogressão a compressão, sendo confirmado pelas análises microestruturais a formação de fases ricas em cálcio que são prejudiciais a resistência e durabilidade da pasta endurecida;

- A presença da alumina em proporções adequadas no caso do Metacaulim contribuiu para formação e estabilidade da Tobermorita em elevadas temperaturas.

- A formação das fases Hidrocerâmicas que contribui para o melhor desempenho das pastas de cimento endurecida, foi observada nas pastas contendo Metacaulim, fator desencadeado além da concentração de alumina no resíduo mineral de um quantidade ideal de sílica livre.

- Observa-se que as pastas de cimento contendo 40% de CBC e 40% de MK, apresentam a interface mais fechada, com uma zona de transição menos porosa, devido ao surgimento da fase de C-S-H, como Tobermorita e Xenotlita;

- A avaliação da retrogressão das pastas sob altas temperaturas foi realizada após uma simulação de injeção de vapor através de cura a 280°C por 3 dias, após cura inicial por 28 dias, esta simulação provocou a retrogressão da resistência de todas as pastas analisadas, no entanto a menor perda de resistência foi verificada para a pasta aditivada com 40% de metacaulim, superando o comportamento da pasta aditivada com 40% de sílica flour, material este utilizado como aditivo ante retrogressão pela indústria de petróleo.

- A adição de minerais alternativos como aditivos pozolânicos em pastas de cimento Portland irá gerar uma economia significativa durante o processo de cimentação de poços de petróleo, podendo chegar a 40% em proporção à massa de cimento;

- Os estudos mostraram que pequenos desvios de concentração química e região de amorficidade de um aditivo mineral pode ser crucial determinar a sua capacidade de reação química como aditivo pozolânico revelando que as pastas com adição de minerais pozolânicos cristalinos quando submetidos à condições de altas temperaturas em poços de petróleo sofrem retrogressão com mais facilidade que os materiais com maior amorficidade.

- A acentuada diminuição da resistência à compressão verificada nas pastas 20CBC, RC20, RC30 e RF, com o aumento da temperatura está relacionado com a conversão do silicato de cálcio hidratado do tipo $\text{Ca}_{1,5}\cdot\text{SiO}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, encontrado nas pastas hidratadas a baixa temperatura, que apresenta relação cálcio/sílica de 1,5 em Calcium Chondrodite ($\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2(\text{OH})_2$) e $\text{Ca}_2\cdot\text{SiO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ que são fases ricas em cálcio, com relação Ca/Si de 2,5 e 2,0, respectivamente, como pode ser observado no Difratoograma de raios X das pastas de referência (PR) e pasta com adição de 20% e 30% de resíduo do polimento do porcelanato e 20% de cinza de biomassa.

- A redução da relação CaO/SiO_2 ou $\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)$ a valores abaixo de 1,5, associado a reatividade dos aditivos minerais proporcionaram a formação de fases Xenotlita e Tobermorita que são capazes de evitar a redução da resistência à compressão.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

AÏTCIN, P. C. *Concreto de alto desempenho*. São Paulo: PINI, 2000.

AMARAL, M.; WIEBECK, H.; TOFFOLI, S. Influência de argilas nas propriedades de pastas de cimento Portland. 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2000.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA. - NBR 5751: Material pozolânicos – Determinação de atividade pozolânica - Índice de atividade pozolânica com cal. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5752: *Materiais pozolânicos – Determinação da atividade pozolânica com cimento Portland – Índice de atividade pozolânica com cimento*. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12653: *Materiais pozolânicos - Especificação*. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9825: Extração e preparação de amostras para classificação de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Procedimento. Rio de Janeiro, 1993

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9826: Preparação e homogeneização das pastas para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Procedimento. Rio de Janeiro, 1993

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9831: *Cimento Potland destinado a cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de Ensaio*:. Rio de Janeiro, 2006.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. API SPEC 10: API SPEC 10A – *Specifications for cements and materials for well cementing*, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C494: Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete, Philadelphia, 1992.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Philadelphia, 2002.

BENTUR, A.; MONTEIRO, P.J. Microstructure of High Strength Concrete. *Rilem Committee Report* . Paris, 1990.

BERTHIER C., W. GORECKI, M. MINIER, M. ARMAND, J.M. CHABAGNO AND P. RIGAUD, *Solid State Ionics* 11, 91 (1983)

BONETT, A.; PAFITES, D. Getting to the root of Gas Migration. *Oilfield Review*. v.8, n.1, p.36-49, 1996.

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

CABRERA, J.; ROJAS, M. Mechanism of hydration of the metakaolin – lime – water system. *Cement and Concrete Research*, v.31, n.2, p.177-182, 2001.

CARD, C. Leaching of both calcium hydroxide and C-S-H from cement paste: Modeling the mechanical behavior. *Cement and Concrete Research*, v.26, n.8, p.1257-1268, 1996.

CELIA, M.; BACHU, S. Geological sequestration of CO₂: Is leakage unavoidable and acceptable? *Proceedings of the 6th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*. v. 1, p.477-482, 2003.

CHEN. J.; THOMAS, J.; TAYLOR, H.;JENNINGS, H. Solubility and Structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, v.34, p.1499-1519, 2004.

COLEMAN, N. J.; BRASSINGTON D.S. *Materials Research Bulletin*. v. 38, p. 485-497, 2003.

COSTA, J. C. C. Cimentação de poços de petróleo. 2004. 38f. Monografia (Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense. Macaé/RJ.

CRAWFORD, R.W.; MCCULLOCH, C.; ANGUS, M.; GLASSER, F.P.; RAHMAN A.A.; *Cement and Concrete Research*, v.14, p.595-599, 1984.

CULLIT, B.D. *Elements of X-ray diffraction*.2.ed. MA: Addison-Wesley, Reading, 1978.

CURBELO, F.D.S. *Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos*. 2006. 190f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

DAOU, F.; PIOT, B. Cement Slurry Performance and set cement properties vs. Microsilica Densification. *SPE-112701-PA*, v.24, n.4, p.590-598, 2009.

DE SILVA, P.; GLASSER, F. Pozzolanic activation of metakaolin. *Advances in Cement Research*, v.16, p.167-178, 1992.

DIAMOND, S. Cement Pastes: Rheology, Evolution of the Properties and Structure. *International Congress on the Chemistry of Cement*, v.4, p.113-123, 1980.

ESCALANTE-GARCIA, J.I.; MENDONZA, G.; SHARP, J.H. Indirect determination of the C-S-H gel in portland cement. *Cement and concrete research*, v.29, p.1999-2003, 1999.

FREITAS, J. J. Validação de uma Metodologia de Ensaio de Resistência ao Cisalhamento para Avaliação da Aderência de Interfaces Revestimento Metálico-Bainha de Cimento Aplicada a Poços de Petróleo. 2007. 135f. *Dissertação(Mestrado em Engenharia Mecânica)* - Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

GOLAPUDI, UDAY K.; RAMAKRISHNAN, V.; ISLAM, M.R. Improvement of properties and microstructure of oil-well cements. *SPE 26312-MS*.1993.

GONÇALVES, J. P. Desenvolvimento e caracterização de concretos de baixo impacto ambiental contendo argila calcinada e areia artificial. 2005. 273f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Engenharia Civil - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

GRIESSER, A. Cement-superplasticizer interactions at ambient temperatures. Rheology, phase composition, pore water and heat of hydration of cementitious systems. 2002. Tese. (Doutorado) - Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Suíça.

GUO, W. Deformation and acoustic behavior of oil well cements. 2006. *Dissertação(Mestrado)* - The University of Texas, At Austin, Texas/USA. 2006.

HALLIBURTON COMPANY. *Cimentação*. 1998. 120f. (Apostilha) Mossoró, RN.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. *Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science*. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

HASPARYK, N.P. Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado - efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa. 1999. 257f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

HASPARYK, N.P. Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado. 2005. 326f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre.

HERNÁNDEZ, O.; ANGEL, E.; BJ, S. Diseñando el cemento perfecto: Cómo mantener el aislamiento zonal durante la vida del pozo. *Seflu Campo* . 2006.

HOLLAND, T. Silica Fume User's Manual. Silica Fume Association, 2005.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSÉ, I. K. Properties of cement - rice husk mixture. *Construction and Building Materials*, v.17, p.239-243, 2003.

JOUKOSKI, A. Estudo do desempenho de concretos para artefatos de redes de distribuição de energia elétrica destinadas a ambientes litorâneos. 2003. 242f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

JUPE, A.C.; WILKINSON, A.P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, G.P. Class H cement hydration at 180 °C and high pressure in the presence of added silica. *Cement and Concrete Research*, v.38, n.12, p.660-666, 2008.

KALOUSEK, G. J. *Am. Concr. Inst.*, v.26, p.233-248, 1954.

KALOUSEK, G.L. Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, Substitution of aluminum in lattice tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society* , v.40, p.74-80, 1957.

KHATIB, J.M.; WILD, S. Pore size distribution of metakaolin paste. *Cement and Concrete Research*. v.26, p.1545-1553, 1996.

LEA, F. *The Chemistry of cement and concrete*. 3rd edn. New York: Chemical Publishing Company, Inc. 1971.459p.

LERRAD, F. D. *Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach, Modern Concrete Technology Series*, v. IX, London: E&FN SPON, 1999.

LIMA, F. M. Desenvolvimento de cimentos do tipo Portland/materiais alternativos para cimentação de poços de petróleo. 2004. 197f. Monografia (Departamento de Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. *Cement and Concrete Research*, v.34, p.1725-1732, 2004.

MARINHO, E. P. M. Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo. 2004. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MARCOS A.S.Anjos , Antonio E.Martinelli, DulceM.A.Melo , Tiago Renovato, Pablo D.P.Souza, Julio C.Freitas; Hydration of oil well cement containing sugarcane biomass waste as a function of curing temperature and pressure; *Journal of Petroleum Science and Engineering* 109(2013)291–297

MARTINEZ, J.; MACDONALD, W.J. Study do cementing practice applied to the shallow casing in offshore wells. Mauer Engineering Inc, Huston, Texas. 1980.

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

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. Concreto: estrutura, propriedades e materiais. São Paulo: Pini, 1994. 573p.

MELLER, N.; KYRITSIS, K.; HALL, C. The mineralogy of the CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramic system from 200 to 350°C. *Cement and Concrete Research*, v.39, p. 45-53, 2009.

MIRANDA, C. R.; ALMEIDA, A. R.; Campos, G. Utilização de escória de alto forno em cimentação de poços de petróleo. In: 5º Congresso Brasileiro de Cimento. São Paulo/SP, 1999.

MITSUDA T. *Mineral. J.*, v.6 (3) p.143-158, 1970.

MONTANHEIRO, T. J. ;YAMAMOTO, J. K.;KIHARA Y. Proposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: Difractometria de raios X como método alternativo. *Revista do Instituto Geológico*, São Paulo, v. 24, n.1/2, p.1-9, 2003.

MONTEIRO, P.J.M.; METHA, P.K. Etringite formation on the aggregate - *Cement composites. Journal of Advanced Concrete Research*, v.15, p.378-390, 1985.

MUKHALALATY, T.; SUWAIDI, A.; SHAHEEN, M. Increasing well life cycle by eliminating the multistage cementer and utilizing a light weight high performance slurry. *SPE 53283-MS. 1999*.

NASCIMENTO, J. Adição de Poliuretano não iônica a cimento Portland especial para cimentação de poços de petróleo. 2006. 114f . Dissertação (*Mestrado* em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

NELSON, E. B. *Well Cementing*. Huston, Texas, USA: Elsevier Science Limited. Schlumberger Educational Services. 1990. v.28, 496p.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 3. ed. em inglês. São Paulo: Pini, 1982. 738 p.

NOIK, C.; RIVEREAU, A. Oilwell cement durability. *SPE 56538-MS.1999*.

OLIVEIRA, V.C.C Análise de segurança em operações marítimas de exploração e produção de petróleo. 2004. *Dissertação (Mestrado* em Ciências e Engenharia do Petróleo) - Universidade de Campinas, Campinas, São Paulo.

ORIOU, M.; PERA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. *Cement and Concrete Research*, v.25, p.265-270, 1995.

PALOS, A.; D'SOUZA, N.A.; SNIVELY, C.T.; REIDY III, R.F. Modification of cement mortar with recycled ABS. *Cement and Concrete Research*, v.31, p.1003-1007, 2001.

PAULON, V. A. Estudo da microestrutura da zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado. 1991. *190f. Tese (Doutoradoem Engenharia Civil)* - Escola Politécnica: Universidade de São Paulo, São Paulo.

PERA, J. State of the art report - use of waste materials in construction in Western Europe. Workshop reciclagem e reutilização de resíduos como materiais de construção civil, 1. 1996, São Paulo. Anais...São Paulo: Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, p.1-20. 1996.

PETROBRÁS. (2002). Avaliação de Cimentação. *Apostila* .

Plank, J. Applications of biopolymers in construction engineering. *In: Steinbüchel A (ed) Biopolymers. v.10, p.29-95, 2003.*

QUEIROZ, G. Otimização da injeção cíclica de vapor em reservatórios de óleo pesado. 2005. 119f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.*

RAHMAN, M.; NAGASAKI, S.; TANAKA, S. A model for dissolution of CaO-SiO₂-H₂O gel at Ca/Si>1. *Cement and Concrete Research, v.29, p.1091-1906, 1999.*

RENOVATO, T.S.; Influência da adição de gres porcelanato no comportamento mecânico e microestrutural em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo / Tiago Renovato dos Santos. – Natal, RN, 2009.

RICHARDSON, I.G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research, v.38, p.137-158, 2008.*

RICHARDSON, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research, v.29, p.1131-1147, 1999.*

ROJAS, M. F.; CABRERA, J. The effect of temperature on the hydration rate and stability of hydration phases of metakaolin- lime- water systems. *Cement and Concrete Research. v.32, p.133-138, 2002.*

ROYER, B., ROSANA, M., & RODRIGUES, G. M. Efeito da Aplicação do Poliestireno Sulfonado (PSSNa) como Aditivo em Argamassas e Concretos de Cimento Portland CPV32. *Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2005. p. 63-67.*

SÁ, M. das V.V.A. de. Influência da substituição de areia natural por pó de pedra no comportamento mecânico, microestrutural e eletroquímico de concretos. 2006. 141f. *Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.*

SANTOS JR., B. F. Modificações morfológicas e estruturais de pastas de cimento aditivadas com termofixos a base de epóxi para utilização em poços de petróleo. 2006. 126f. *Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe.*

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement & Concrete Composites*, v. 23, 441-454, 2001.

SALVADOR, S. Pozzolanic properties of flash – calcined kaolinite: a comparative study with soak – calcined products. *Cement and Concrete Research*, v.25, p.102-112, 1995.

SANTOS, P.S. *Ciência e tecnologia de argilas*. 2ª. Ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1992, v.2.

SAVASTANO JR., H. Zona de transição entre fibras e pasta de cimento portland: Caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito. *Tese. 249f.(Doutoradoem Engenharia Civil)* - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLO, F. *Concretos e Seus Materiais - Propriedades e Ensaios*. São Paulo: Pini. 1986.

SCCRI. Swedish Cement And Concrete Research Institute. *Leaching performance of concrete based on studies of samples frm old constructions*, p. 01-27, 2001.

SCRIVENER, K. L. The microestrutura of concrete. *Materials Science of Concrete I*. Westerville/USA: The American Ceramic Society. p.127-161, 1988.

SHA, W.; O'NEILL, E.A.; GUO, Z. Differential Scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. *Cement and Concrete Research*, v.29, p.1487-1489, 1999.

SHI, C.; DAY, ROBERT L. Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II. Reaction products and mechanism. *Cement and Concrete Research*, v.30, p. 607-613, 2000.

SILVA, D. (2004). Evidências de interação química do copolímero EVA com cimento Portland em hidratação. *Revista de Ciência e Tecnologia de Materias de Construção* , 54-65.

T.M. TOLMASQUIM, A. S. (2000). *A matriz energética brasileira na virada do milênio*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ;ENERGE.

TAYLOR, H.F.W. *Enciclopedia química industrial: La química de los cementos*. Bilbao/Espanha: Ed. Urmo, 1967. v.1.

THOMAS, J.E. *Fundamentos de engenharia do petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência. Petrobras, 2004.

GOLAPUDI, U.K.; RAMAKRISHNAN, V. ISLAM, M.R. Improvement of properties and microstructure of oil-well cements. *SPE - 26.312 - MS*. 1993.

VUK, T.; LJUBIC-MLAKAR, T.; GABROVSEK, R.; KAUCIC, V. Tertiary gelation of oilwell cement. *Cement and Concrete Research*, v.30, p.1709-1713, 2000.

www.portaldoconcret.com.br. (janeiro de 2007). Acesso em janeiro de 2007, disponível em PORTAL DO CONCRETO.

www.tecnosil.com.br. (s.d.).

YAMAMOTO, J. K. (2003). Prposta de pré-qualificação pozolânica de materiais geológicos: Difractometria de Raios X como método alternativo. *Revista do Instituto Geológico* , 1-9.

ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismo de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. 1989. 191f. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo.

ZAMPIERI, V. A Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico. Tese. (Doutorado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo.1993.