

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

Anna Victoria Armanelli Gonzaga

**REOLOGIA E CALOR DE HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CLASSE G
CONTENDO SÍLICA ATIVA RECOBERTA DE NANOESTRUTURAS DE
CARBONO OBTIDAS A PARTIR DE EMBALAGENS PET PÓS-CONSUMO**

Belo Horizonte

2023

Anna Victoria Armanelli Gonzaga

**REOLOGIA E CALOR DE HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CLASSE G
CONTENDO SÍLICA ATIVA RECOBERTA DE NANOESTRUTURAS DE
CARBONO OBTIDAS A PARTIR DE EMBALAGENS PET PÓS-CONSUMO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Construção Civil.

Área de concentração: Tecnologia na Construção Civil.
Linha de pesquisa: Materiais de Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto

Coorientadora: Profa. Dra. Adriana Guerra Gumieri

Belo Horizonte

2023

G643r

Gonzaga, Anna Victoria Armanelli.

Reologia e calor de hidratação de pastas de cimento Classe G contendo sílica ativa recoberta de nanoestruturas de carbono obtidas a partir de embalagens PET pós-consumo [recurso eletrônico] / Anna Victoria Armanelli Gonzaga. - 2023.

1 recurso online (122 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: José Márcio Fonseca Calixto.

Coorientadora: Adriana Guerra Gumieri.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 110-122.

Bibliografia: f. 98-109.

1. Construção civil - Teses. 2. Reologia - Teses. 3. Cimento - Teses. 3. Sílica - Teses. 4. Nanoestruturas de carbono - Teses. 5. Grafeno - Teses. 6. Poços de petróleo - Perfuração - Teses. 7. Tecnologia - Teses. 8. Polietileno - Teses. I. Calixto, José Márcio Fonseca, 1957-. II. Gumieri, Adriana Guerra. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL
MESTRADO EM CONSTRUÇÃO CIVIL



ATA DA DEFESA DA DISSERTAÇÃO DA ALUNA ANNA VICTORIA ARMANELLI GONZAGA

Realizou-se, no dia 31 de outubro de 2023 às 14:00 horas, via Plataforma Online (MS Teams), a defesa de dissertação intitulada REOLOGIA E CALOR DE HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO CLASSE G CONTENDO SÍLICA ATIVA RECOBERTA DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO OBTIDAS A PARTIR DE EMBALAGENS PET PÓS-CONSUMO, apresentada por ANNA VICTORIA ARMANELLI GONZAGA, número de registro 2019661173, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Construção Civil na Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, à seguinte Comissão Examinadora: Prof. José Márcio Fonseca Calixto (Orientador), Prof^a. Adriana Guerra Gumieri (Coorientadora), Prof. Luiz Orlando Ladeira, Prof. Manuel Noel Paul Georges Houmard e Prof. Tarcizo Cruz de Souza.

A Comissão considerou a dissertação:

(X) Aprovada

() Reprovada

Finalizados os trabalhos, lavrei a presente ata que, lida e aprovada, vai assinada por mim e pelos membros da Comissão.

Belo Horizonte, 31 de outubro de 2023.



Documento assinado digitalmente

JOSE MARCIO FONSECA CALIXTO

Data: 01/11/2023 08:32:52-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. José Márcio Fonseca Calixto (Orientador) – UFMG

Adriana Guerra Gumieri

Assinado de forma digital por Adriana

Guerra Gumieri

Dados: 2023.11.01 12:35:07 -03'00'

Prof^a. Adriana Guerra Gumieri (Coorientadora) – UFMG



Documento assinado digitalmente

LUIZ ORLANDO LADEIRA

Data: 07/11/2023 17:10:47-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Luiz Orlando Ladeira – UFMG



Documento assinado digitalmente

MANUEL NOEL PAUL GEORGES HOUMARD

Data: 01/11/2023 19:35:28-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Manuel Noel Paul Georges Houmard – UFMG



Documento assinado digitalmente

TARCIZO DA CRUZ COSTA DE SOUZA

Data: 13/11/2023 08:09:15-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Tarcizo Cruz de Souza – Gerdau Graphene

AGRADECIMENTOS

Mesmo com muitas dificuldades e contratempos enfrentados no decorrer do meu curso, não poderia deixar de agradecer àqueles que direta ou indiretamente, tornaram esse caminho mais leve.

Primeiramente, quero agradecer a Deus, que é de onde vem minha força e vontade para seguir atrás dos meus sonhos e objetivos, inclusive por ter me trazido até aqui, mesmo depois de uma pandemia mundial, com saúde e força para concluir mais essa etapa engrandecedora da minha vida, toda honra e toda glória a Ele.

Aos meus pais, Edson e Ariadna, que sempre vibraram com minhas conquistas, e foram motivo de força e inspiração durante minha jornada, não me deixaram desistir mesmo quando tudo parecia desmoronar. Devo a vocês tudo que sou, mesmo. Nossa família me impulsiona todos os dias a ser alguém melhor. Ao meu pai que sempre foi meu maior exemplo na engenharia, por sempre se provar melhor a cada dia, levarei comigo cada ensinamento e troca com o maior cuidado. A minha mãe, a vontade pela docência, que se doa sempre aos seus alunos e me inspira com sua garra.

As minhas irmãs, Isabelle e Priscilla, que sempre tentaram dar leveza aos meus dias, mesmo que estes se mostrassem tempestuosos. Nossa relação, mesmo com os deslizos corriqueiros, é preciosa e me traz conforto.

Ao meu orientador Professor José Márcio Calixto, minha mais sincera gratidão, por todo o tempo a mim atribuído, pela paciência com que sempre lidou e pelo grande profissional que é, só tenho a agradecer por todos esses anos. Um agradecimento especial também ao Tarcizo Cruz e à Raquel de Oliveira, por todas as trocas em laboratório, e por sempre se mostrarem dispostos a ajudar e compartilhar seu conhecimento.

As minhas amigadas de longa data, que ouviram minhas queixas por todo esse período, e por muitas vezes perdoaram minha ausência para que conseguisse me

dedicar, a compreensão de vocês tornou essa tarefa mais fácil. Em especial a Alexandra, que sempre me mostrou o quão capaz eu sou, mesmo quando eu não acreditava, você me inspira. Andreza, obrigada por ser ponto de apoio independentemente de onde e como, você é uma força da qual me orgulho em poder chamar de melhor amiga.

As amigas que o mestrado me trouxe, Laís, Luísa R. e Luisa O., as trocas engrandecedoras serão sempre guardadas com muito carinho. Ter vocês entendendo as mesmas dificuldades por muitas vezes me deu gás para chegar até o fim, que nossa amizade perdure por muitos anos, senão por todos eles.

Por fim, agradeço a FUNDEP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Durante as etapas de perfuração de um poço de petróleo são realizadas operações de cimentação. A qualidade dessa cimentação é de suma importância, já que incide diretamente sobre a vida útil do poço, promovendo não só o isolamento hidráulico bem como garantindo a estabilidade mecânica do mesmo. Nanomateriais de carbono, como o grafeno, tem atraído o interesse científico em decorrência de suas notáveis propriedades elétricas, mecânicas e térmicas. O grafeno é um material com alto potencial em várias aplicações de diversas áreas do conhecimento, como por exemplo, no reforço de matrizes cimentícias, e é um potencial candidato para o reforço dessas matrizes cimentícias. O conhecimento acerca das alterações que a incorporação destes nanomateriais pode implicar nas propriedades das pastas cimentícias tem grande relevância científica quanto à resistência e durabilidade, principalmente no que tange aos impactos nas propriedades reológicas da pasta após a mistura e a variação da temperatura gerada pelo calor de hidratação da mesma. Neste trabalho foram analisados os comportamentos das pastas de cimento Classe G produzidas com sílica ativa recoberta de nanoestruturas de carbono, tendo o PET como precursor de carbono para o grafeno. Os teores de nanoestruturas de carbono adotados foram de 0,025%, 0,05% e 0,1% em relação a massa total de material cimentício. Foram avaliados a reologia no estado fresco, por meio do *mini-slump* de Kantro e de reometria rotacional, bem como o calor de hidratação. Os dados reológicos foram ajustados pelo modelo de *Bingham*. Com relação aos ensaios na pasta no estado fresco, a presença da sílica ativa nanoestruturada não alterou o comportamento reológico das pastas de cimento, bem como não alterou significativamente o calor de hidratação das mesmas.

Palavras-chave: Pastas de cimento; poços de petróleo; grafeno; sílica ativa nanoestruturada; reologia; calor de hidratação.

ABSTRACT

During the drilling stages of an oil well, cementing operations are carried out. The quality of this cementation is very important, since it directly affects the service life of the oil well, promoting not only hydraulic insulation as well as ensuring its mechanical stability. Carbon nanomaterials, such as graphene, have attracted scientific interest due to their remarkable electrical, mechanical, and thermal properties. Graphene is a material with high potential for applications in different areas of knowledge: for example in reinforcing cementitious matrices. The knowledge about the changes that the incorporation of these nanomaterials can imply in the properties of cementitious pastes has great scientific relevance, especially about the impacts on the rheological properties of the paste after mixing and the temperature variation generated by the heat of hydration. In this work, the behavior of Class G cement pastes produced with silica fume covered with carbon nanostructures was analyzed. The nanostructured silica fume had PET as a carbon precursor for graphene. The carbon material contents adopted were 0.025%, 0.05% and 0.1% of the total mass of the cementitious materials. Rheology in the fresh state, using a Kantro mini-slump and a rotational rheometry, as well as the heat of hydration, were evaluated. Rheological data were adjusted by the Bingham model. Regarding the tests on the paste in the fresh state, the presence of nanostructured silica fume did not alter the rheological behavior of the cement pastes, nor did it significantly change their heat of hydration.

Keywords: Cement pastes; oil-well; graphene; nanostruturated silica fume; rheology; heat of hydration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema representando o efeito filler da sílica ativa em compostos cimentícios.	35
Figura 2.2 - Grafeno como fonte de outros alótipos de carbono. Da esquerda para a direita: fulereno, nanotubos de carbono e grafite.	38
Figura 3.1 - Reator interligado utilizado no processo da cobertura da sílica ativa.	45
Figura 3.2 - Mufla da marca Elektro Therm utilizada no processo de pirólise.	45
Figura 3.3 - Programação de temperatura da mufla para processo de cobertura gráfica da sílica ativa.	46
Figura 3.4 - Misturador de rolo.	46
Figura 3.5 - Misturador de palhetas Chandler.	50
Figura 3.6 -Consistômetro atmosférico.	51
Figura 3.7 - Aparato para o ensaio de mini-slump de Kantro: (a) vista geral do molde; (b) vista do topo; (c) vista lateral. Medidas em polegadas (1 polegada = 25,4mm).	52
Figura 3.8 - Ensaio Mini-Slump de Kantro: (a) molde, mesa de medição e haste metálica. (b) execução do ensaio. (c) espalhamento da pasta após remoção do molde.	53

Figura 3.9 - Viscosímetro atmosférico modelo 3530 fabricado pela Chandler Engineering e Ametek.	54
Figura 3.10 - Metodologia adotada para o ensaio no viscosímetro para as pastas de cimento Portland Classe G.	55
Figura 3.11 - Garrafas de Langavant.	56
Figura 3.12 - Aparato de medição e aquisição de dados.	57
Figura 4.1 - Análise termogravimétrica do Cimento Portland Classe G.	59
Figura 4.2 - Análise de área específica (BET) do Cimento Portland Classe G.	60
Figura 4.3 - Análise termogravimétrica da Sílica Ativa Elkem 920D.	62
Figura 4.4 - Análise de área específica (BET) da sílica ativa.	63
Figura 4.5 - Análise termogravimétrica da sílica ativa nanoestruturada.	65
Figura 4.6 - Análise da Espectroscopia Raman na sílica ativa nanoestruturada.	66
Figura 4.7 - Topografias da sílica ativa nanoestruturada obtidas pela microscopia de força atômica (AFM).	67
Figura 4.8 - Imagens das sílicas nanoestruturadas obtidas pela microscopia de força atômica (AFM).	67
Figura 4.9 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica nanoestruturada: (a) imagem ampliada 80.000X. (b) imagem ampliada 100.000X. (c) imagem ampliada 250.000X.	68

Figura 4.10 - Comportamento reológico das pastas produzidas com e sem cobertura gráfica.	69
Figura 4.11 - Curvas de fluxo para as pastas avaliadas: (a) Curva de fluxo para a pasta de referência. (b) Curva de fluxo para a pasta GSI0025. (c) Curva de fluxo para a pasta GSI005. (d) Curva de fluxo para a pasta GSI01.	71
Figura 4.12 - Curvas de fluxo – descendente – Pastas sem cobertura gráfica.	73
Figura 4.13 - Curvas de fluxo – descendente – Pastas com 0,025% de cobertura gráfica.	74
Figura 4.14 - Curvas de fluxo – descendente – Pastas com 0,05% de cobertura gráfica.	75
Figura 4.15 - Curvas de fluxo – descendente – Pastas com 0,1% de cobertura gráfica.	76
Figura 4.16 - Curvas de fluxo – descendente – Médias.	77
Figura 4.17 - Perfis térmicos – Pastas sem cobertura gráfica.	78
Figura 4.18 - Perfil térmico representativo – Pastas sem cobertura gráfica.	79
Figura 4.19 - Perfis térmicos – Pastas com 0,025% de cobertura gráfica.	79
Figura 4.20 - Perfil térmico representativo – Pastas com 0,025% de cobertura gráfica.	80

Figura 4.21 - Perfis térmicos – Pastas com 0,05% de cobertura gráfica.	80
Figura 4.22 - Perfil térmico representativo – Pastas com 0,05% de cobertura gráfica.	80
Figura 4.23 - Perfis térmicos – Pastas com 0,1% de cobertura gráfica.	81
Figura 4.24 - Perfil térmico representativo – Pastas com 0,1% de cobertura gráfica.	81
Figura 4.25 - Perfis térmicos representativos de cada pasta.	83
Figura 4.26 - Calor acumulado – Pastas sem cobertura gráfica.	85
Figura 4.27 - Calor acumulado representativo – Pastas sem cobertura gráfica.	85
Figura 4.28 - Calor acumulado – Pastas com 0,025% de cobertura gráfica.	86
Figura 4.29 - Calor acumulado representativo – Pastas com 0,025% de cobertura gráfica.	86
Figura 4.30 - Calor acumulado – Pastas com 0,05% de cobertura gráfica.	87
Figura 4.31 - Calor acumulado representativo – Pastas com 0,05% de cobertura gráfica.	87
Figura 4.32 - Calor acumulado – Pastas com 0,1% de cobertura gráfica.	

.....	88
Figura 4.33 - Calor acumulado representativo – Pastas com 0,1% de cobertura gráfrica.	88
Figura 4.34 - Calor acumulado – Curvas representativas.	89
Figura 4.35 - Derivada primeira da taxa de calor gerado em função do tempo. Fonte: adaptado de Hu et al. (2014).	92
Figura 4.36 - Derivada primeira do perfil térmico representativo das pastas produzidas com (A) 0% de cobertura gráfrica (referência); (B) 0,025% de cobertura gráfrica; (C) 0,05% de cobertura gráfrica; (D) 0,1% de cobertura gráfrica.	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Materiais utilizados na composição das pastas de cimento.	43
Tabela 3.2 - Formulação das pastas de cimento.	49
Tabela 3.3 - Especificações técnicas viscosímetro atmosférico modelo 3530.	54
Tabela 4.1 - Características físicas e químicas do cimento Portland Classe G.	58
Tabela 4.2 - Análise de conformidade da sílica ativa Elkem 920D.	61
Tabela 4.3 - Resultado do mini-slump das pastas com e sem cobertura grafítica.	69
Tabela 4.4 Histereses das pastas: referência, GSI10025, GSI005 e GSI01.	72
Tabela 4.5 - Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas sem cobertura grafítica.	73
Tabela 4.6 - Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas com teor de 0,025% de cobertura grafítica.	74
Tabela 4.7 - Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas com teor de 0,05% de cobertura grafítica.	75
Tabela 4.8 - Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas com teor de 0,1% de cobertura grafítica.	76

Tabela 4.9 - Limites de escoamento e viscosidade plástica – médias.	77
Tabela 4.10 - Calor específico de cada componente das pastas de cimento.	84
Tabela 4.11 - Calor acumulado (u.a.) representativo médio das pastas de cimento fabricadas com e sem cobertura grafítica.	90
Tabela 4.12 - Dados estatísticos Calor acumulado (u.a.) representativo médio das pastas de cimento fabricadas com e sem cobertura grafítica em até 24 horas e até 72 horas.	90
Tabela 4.13 - Tempos de Pega das pastas com 0%, 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura grafítica.	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	Razão água/cimento
AFM	Microscopia de força atômica
CP-V ARI	Cimento Portland do tipo V – Alta Resistência Inicial
CP-III-RS	Cimento Portland do tipo III – Alto-forno Resistente a sulfatos
CTNano	Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno
DTG	Derivada da termogravimetria
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
LE	Limite de Escoamento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MG	Minas Gerais
NBR	Norma Brasileira Registrada
NFC	Nanofibras de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de Grafeno
OGS	Óxido de Grafeno-Sílica
PET	Polietileno Tereftalato
PROCELAB	Manual interno Petrobrás
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
TG	Análise Termogravimétrica
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
VP	Viscosidade Pástica

LISTA DE SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de alumínio
CO_2	Dióxido de carbono (gás carbônico)
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CaCO_3	Carbonato de cálcio
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
Fe_2O_3	Óxido de ferro
K_2O	Óxido de potássio
MgO	Óxido de magnésio
Na_2O	Óxido de sódio
SiC	Carbeto de silício
SiO_2	Óxido de silício
SO_3	Trióxido de enxofre
τ	Letra grega <i>tau</i> – tensão de cisalhamento
$\dot{\gamma}$	Letra grega <i>gama</i> – taxa de cisalhamento
μ	Letra grega <i>mi</i> – viscosidade plástica

LISTA DE UNIDADES

cm	centímetro
cm ³	centímetro cúbico
cal	caloria
ft ³	pé cúbico
g	grama
gal	galão
J	Joule
kg	quilograma
kJ	quilo joule
lb	libra
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
m ²	metro quadrado
m ³	metro cúbico
mW	megawatt
nm	nanômetro (10 ⁻⁹ metros)
Pa	Pascal
rpm	rotação por minuto
s	segundo
T	temperatura
u.a.	unidade arbitrária
°C	grau Celsius
µm	micrômetro (10 ⁻⁶ metros)
%	Porcentagem ou por cento

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Considerações iniciais	20
1.2 Justificativa	23
1.3 Objetivos	26
1.3.1 Objetivo Geral	26
1.3.2 Objetivos Específicos	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 Cimentação de Poços de Petróleo	27
2.1.1 Apresentação	27
2.1.2 Pastas de cimento para poços de petróleo	29
2.2 Sílica Ativa	33
2.3 Polietileno tereftalato - PET	36
2.4 Grafeno	37
2.4.1 Estrutura do grafeno	37
2.4.2 Cobertura grafítica em sílica ativa a partir do PET	39
2.5 Características de pastas de cimento contendo nanoestruturas de carbono ...	40
2.5.1 Comportamento reológico no estado fresco	40
2.5.2 Calor de hidratação	41
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	43
3.1 Materiais	43
3.2 Caracterização dos materiais	44
3.2.1 Cimento Classe G	44
3.2.2 Sílica Ativa	44
3.2.3 Síntese do material grafítico na Sílica ativa	44
3.3 Preparo das pastas de cimento	48
3.3.1 Formulação das pastas de cimento	48
3.3.2 Preparo das pastas de cimento	50
3.4 Determinação do comportamento reológico	51
3.4.1 Mini-Slump de Kantro	52
3.4.2 Reometria rotacional de fluxo	53
3.5 Determinação do calor de hidratação das pastas de cimento	56
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	58
4.1 Caracterização física e química do cimento Portland classe G	58
4.1.1 Análise termogravimétrica (TG)	58
4.1.2 Análise de área superficial específica	59

4.2	Caracterização física e química da sílica ativa.....	60
4.2.1	Análise termogravimétrica (TG).....	61
4.2.2	Análise de área superficial específica	62
4.3	Caracterização física e química da sílica ativa com cobertura grafítica	63
4.3.1	Análise termogravimétrica (TG).....	63
4.3.2	Espectroscopia Raman	65
4.3.3	Análise de área superficial específica	66
4.3.4	Microscopia de força atômica (AFM)	66
4.3.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	68
4.4	Comportamento reológico	69
4.4.1	Mini-slump de Kantro	69
4.4.2	Reometria rotacional de fluxo	70
4.5	Calor de hidratação	78
4.5.1	Perfis Térmicos	78
4.5.2	Calor acumulado	84
4.5.3	Tempos de Pega determinados por Calorimetria	91
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO.....	95
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98
7	APÊNDICE.....	110

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

A indústria do petróleo tem buscado cada vez mais estudar o uso de diversos compósitos cimentícios nas operações de cimentação, já que pastas com características especiais são necessárias, uma vez que a crescente demanda desta indústria, faz com que as perfurações sejam executadas em zonas complexas, muitas vezes com grandes variações de temperatura e pressão. Os desafios dizem respeito às modificações e à melhoria de suas propriedades como sistemas de pastas mais resistentes, mais duráveis, mais flexíveis e que garantam sua integridade no estado endurecido (PATIL e DESHPANDE, 2012).

Segundo Paula (2014), as falhas nos elementos de barreiras de segurança, como as cimentações, podem levar à perda de integridade de poços de petróleo. Tais falhas fazem necessárias intervenções para correção, o que além de ser difícil e adiar a produção, são onerosas e implicam em maiores riscos ao meio ambiente.

Swaze *et al.* (1954) relataram que em temperaturas acima de 110°C o cimento passa por um efeito conhecido como “regressão de resistência”, na qual a resistência do cimento de silicato de cálcio diminui rapidamente devido as alterações que ocorrem no gel de hidrato silicato de cálcio. Em temperaturas mais elevadas, a fase rica em cálcio (Ca) cristaliza em fases mais densas, resultando em uma maior permeabilidade do cimento e levando à perda de sua integridade.

O processo de fissuração na pasta de cimento começa com nanofissuras isoladas, que, então, se unem para formar microfissuras e, por sua vez, microfissuras. Segundo Shichao *et al.* (2019), a utilização de nanomateriais de carbono em compósitos à base de cimento Portland com melhores propriedades mecânicas, ductilidade e durabilidade, como o grafeno, os nanotubos de carbono (NTCs) e as nanofibras de carbono (NFCs), tem atraído o interesse científico devido às suas propriedades físico-químicas aprimoradas, como por exemplo, sua elevada resistência à tração. Devido a uma área superficial específica elevada, esses

materiais também podem ser usados na cimentação de poços de petróleo para acelerar o processo de hidratação do cimento.

Para Gleize (2007), a utilização de nanopartículas em materiais a base de cimento Portland aumenta a reatividade da mistura em decorrência de ter elevada área superficial específica, elevando, assim, as superfícies de contato, o que gera diversas vantagens em termos de reforço e de eficiência, tais como: melhoria da coesão, redução da ocorrência de fissuração nas primeiras idades e aumento da velocidade de ganho de resistência.

A sílica ativa é um pó fino pulverizado decorrente do processo de fabricação do silício metálico ou ferro silício. Atua nas pastas de cimento como *filler*, diminuindo os vazios entre os produtos de hidratação do cimento e com isso permitindo redução de sua permeabilidade. Por isso, esse material vem sendo utilizado na cimentação de poços de petróleo, para atingir seu principal objetivo de prevenir o fluxo de fluidos e gases no anular. A sílica ativa também participa na reação pozolânica consumindo o hidróxido de cálcio disponível e produzindo um silicato de cálcio hidratado (C-S-H) adicional e, por conseguinte, melhorando as propriedades mecânicas das pastas. A sílica ativa promove também benefícios na reologia das pastas (BJORDAL et al., 1993).

Al-Bagoury *et al.* (2016) mostraram os efeitos da utilização de tipos diferentes de sílica para cimentação de poços de petróleo e concluíram que a adição de sílica ativa pura pode ser usada para impedir o efeito de redução de resistência à compressão, desde que seja aplicada em poços com temperaturas de até 140°C. Para poços com temperaturas entre 110°C e 150°C é adequado uma mistura de farinha de sílica e sílica ativa, na proporção de 67 e 33 % respectivamente, para um teor total de 17% de sílica em relação a massa de cimento de modo a evitar redução de resistência. Para poços com temperatura acima de 150°C o ideal é a mesma mistura de farinha de sílica e sílica ativa, porém para um teor total de 35% de sílica em relação a massa do cimento.

Segundo Shadizadeh *et al.* (2010), para uma mesma densidade de pasta de cimento, o aumento da concentração de sílica ativa resulta em uma melhoria no estágio inicial de desenvolvimento da resistência a compressão, bem como na diminuição de água livre. Contudo, é importante ter atenção ao se aumentar da concentração, pois isso pode tornar a pasta de cimento mais viscosa dificultando as operações de cimentação.

A produção de plásticos no mundo cresce de forma exponencial (GEYER *et al.*, 2017). Além de problemas ambientais, estudos recentes indicam o potencial dano desses materiais à saúde humana (Alimi *et al.*, 2018). Segundo Pereira *et al.* (2002), uma solução para esse problema é a reciclagem: nesse sentido, o polietileno tereftalato (PET) apresenta uma vantagem pois é 100% reciclável.

A pirólise é uma forma de reciclagem, na qual o polímero é decomposto em moléculas menos complexas através do aquecimento em atmosfera inerte (VIJAYAKUMAR e SEBASTIAN, 2018). O resíduo sólido do processo de pirólise de polietileno tereftalato (PET) é rico em carbono (PARRA *et al.*, 2002). Dessa maneira o uso do PET como precursor de carbono para recobrir materiais é um destino promissor para esse material pós utilização.

O grafeno é uma estrutura bidimensional 2D de átomos de carbono organizados de forma hexagonal (MOHAN *et al.*, 2018). Seus derivados têm atraído muita atenção em diversas áreas do conhecimento devido às suas excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Segundo Ren e Cheng (2014) e Abbasi *et al.*, (2016), o grafeno é um dos materiais mais leves, mais finos, mais robustos, mais duros, transparentes, flexíveis, impermeáveis e mais elásticos já descobertos. Este material possui um potencial muito alto, sendo muitas vezes denominado como 'material maravilhoso' (PAPAGEORGIU *et al.*, 2017).

Para o desenvolvimento deste trabalho, a produção da cobertura grafitica diretamente na superfície da sílica ativa a ser utilizada em pastas de cimento para completação de poços de petróleo buscou melhorar suas características reológicas e térmicas.

1.2 Justificativa

Para a indústria do petróleo, a segurança dos poços é de suma importância, já que uma mínima falha em elementos que compõem as operações de perfuração dos poços pode comprometer a integridade dos mesmos, acarretando eventos danosos tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente. A cimentação é uma etapa fundamental para a perfuração de poços, pois deve garantir o isolamento entre a formação do meio e o revestimento, já que o fluxo indesejado de fluidos afeta diretamente o tempo de vida útil de um poço de petróleo. Segundo Fuquan *et al.* (2016), os sistemas de pastas de cimento devem ser adequados às condições as quais o poço será submetido.

Segundo Paula (2014), como as pastas de cimento possuem baixa capacidade de deformação, os poços de petróleo ficam mais suscetíveis a falhas e fissuras quando submetido a esforços mecânicos, principalmente de tração. Este fato pode comprometer o isolamento hidráulico, colocando em risco a segurança operacional do poço. De acordo com Philippacoulos *et al.* (2002), as patologias observadas em poços existentes não podem ser evitadas se os procedimentos de escolha da pasta de cimento forem baseados somente na resistência à compressão. Para esses autores, as características e necessidades particulares de cada poço devem ser levantadas e estudadas, a fim de que a escolha das pastas de cimento seja eficaz e atenda ao objetivo da operação de cimentação, garantindo a integridade destas pastas no estado endurecido.

Para Gleize (2007), o cimento Portland hidratado é um material frágil com baixa resistência a tração; é majoritariamente composto por C-S-H (silicato de cálcio hidratado). O C-S-H recobre progressivamente os grãos de cimento anidro e preenche, aos poucos, o espaço intergranular. Essa fase é a principal responsável pelas propriedades da pasta de cimento endurecida. Palou *et al.* (2014) citam que sob efeito de elevadas temperaturas, o C-S-H sofre metamorfose, e que tal transformação atrelada a altas pressões, motiva características indesejáveis como declínio acentuado da resistência à compressão, desenvolvimento de permeabilidade e alteração na estrutura dos poros. As alterações no volume e na

distribuição de tamanho dos poros, por sua vez, afetam não apenas a resistência mecânica dos materiais cimentícios, mas também sua durabilidade.

Segundo Rodrigues (2017), materiais com granulometria reduzida, como a sílica ativa e a cinza volante, já vêm sendo empregados como constituintes dos materiais cimentícios, visando ganhos de durabilidade. Esses produtos, em escala micrométrica, contribuem para o preenchimento de vazios, o que conduz à melhoria do comportamento das pastas no que se refere às propriedades mecânicas e reológicas das mesmas. Segundo Gleize (2007), a redução da porosidade capilar foi responsável pelos maiores avanços com relação às propriedades mecânicas dos materiais compósitos cimentícios, alcançados nas últimas décadas.

No trabalho de Al-Bagoury *et al.* (2016), é pontuado que o uso da sílica cristalina tem sido utilizado para reduzir a regressão de resistência no cimento Portland, para isso a razão molar CaO/SiO_2 é reduzida para menos de 1,5. Os autores ainda discutem que uma adição de sílica ativa entre 30% e 40% em relação a massa de cimento, garantem baixa permeabilidade e uma alta resistência a compressão, em temperaturas de até 250°C. Burroughs *et al.* (2019) ressaltam que embora grandes quantidades de sílica causam uma melhora no desempenho mecânico dos materiais, é necessária atenção a outros fatores que a grande presença de sílica causa: aumento da demanda de água e dificuldade de mistura, o que pode tornar a pasta mais permeável.

Santra *et al.* (2012) evidenciam a possibilidade dos nanomateriais agirem como um “nanofiller” já que estes preenchem os espaços vazios dentro das pastas entre os produtos de hidratação de cimento, conferindo melhorias na durabilidade e redução da permeabilidade dessas. No entanto, estes materiais podem aumentar a viscosidade da pasta de cimento por terem elevada área superficial específica, o que pode gerar problemas na operação de cimentação, já que a pasta deve ser bombeada no estado fluido por dentro do revestimento do poço até o espaço anular. Devido a grandes variações de pressão e temperatura as quais um poço é submetido, é necessária a otimização deste processo para encontrar a redução da

porosidade necessária e um comportamento reológico que melhor atenda às condições de cada tipo de poço.

Os nanomateriais de carbono, como o grafeno, os nanotubos de carbono (NTC) e nanofibras de carbono (NFC), tem sido foco da classe científica em decorrência de suas notáveis propriedades físico-químicas. Estes materiais são considerados candidatos promissores para ser a próxima geração de materiais multifuncionais e de alto desempenho (LADEIRA, 2017).

O grafeno é um bloco de construção fundamental para materiais grafiticos de todas as outras dimensionalidades (ANWAR *et al.* 2020). Segundo Mohan *et al.* (2018), o grafeno é uma estrutura planar de átomos de carbono que pode ser obtido pela pirólise (decomposição térmica) de resíduos de polietileno tereftalato (PET). Nesse sentido, buscar incorporar resíduos da pirólise de PET, que são ricos em carbono, em matrizes cimentícias, é interessante tecnologicamente e ambientalmente (SPEYER, 2018).

A utilização de PET como precursor do carbono para a cobertura da sílica ativa é ambientalmente promissora no quesito da reciclagem desse material. Por essa razão o material foi sintetizado com base nos procedimentos do pedido de patente BR 10 2019 018724 7 de 2019, intitulado “Processos de cobertura de carbono nanoestruturado sobre substrato cerâmico e/ou granular utilizando polietileno tereftalato (PET) como precursor de carbono e usos”.

Com base nesse cenário, o presente trabalho buscou entender o comportamento da sílica ativa com cobertura grafitica, isto é, associada aos resíduos de PET - ricos em carbono - quando incorporados a pastas de cimento Classe G. As propriedades reológicas e térmicas desse novo composto cimentício foram avaliadas, tendo em vista que a descoberta de petróleo na camada do pré-sal tem exigido estudos cada vez mais aplicados e urgentes no tocante à cimentação desses poços.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo é a análise da reologia no estado fresco e do calor de hidratação de pastas de cimento classe G produzidas com sílica ativa contendo cobertura grafítica (sílica ativa nanoestruturada).

1.3.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos são:

- Sintetizar nanoestruturas de carbono sobre a sílica ativa utilizando o PET como precursor de carbono, com base na Patente de Invenção BR 10 2019 018724 7 de 2019.
- Caracterizar a composição da sílica nanoestruturada por meio de análises termogravimétricas (TG) e de sua morfologia pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar o comportamento reológico das pastas de cimento classe G produzidas com sílica ativa com e sem cobertura grafítica por meio dos ensaios de *mini-slump* e reometria rotacional de fluxo;
- Comparar o comportamento reológico das pastas com os modelos de Bingham e de Bingham modificado.
- Avaliar o perfil térmico e a evolução do calor de hidratação das pastas de cimento classe G produzidas com sílica ativa com e sem cobertura grafítica;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimentação de Poços de Petróleo

2.1.1 Apresentação

Segundo Silva (2016), foi realizada, em 1859 na Pensilvânia (Estados Unidos), a primeira perfuração de um poço de petróleo, com apenas 21 metros de profundidade. Naquela época, os poços eram terrestres e com as formações produtivas localizadas em baixas profundidades. A cimentação para esses poços, de acordo com Campos *et al.* (2002), foi utilizada somente em 1903 no campo “Lompoc” na Califórnia.

No ano de 1905, Almond Perkins fundou a maior empresa californiana na especialidade; e em 1910, patenteou uma operação de cimentação com dois tampões, um a frente e um atrás da pasta, com a finalidade de evitar a contaminação da mesma durante o deslocamento do fluido de perfuração (CAMPOS *et al.* 2002).

Ainda segundo Campos *et al.* (2002), foi criada, em Los Angeles no ano de 1918, a primeira companhia especializada na cimentação de poços de petróleo (Companhia Perkins). Em 1919 foi criada a companhia de serviço Halliburton, no Norte da Califórnia, empresa que realizou a primeira cimentação fora deste estado, em 1920, em Oklahoma. A empresa Halliburton atua no mercado até hoje.

Em 1922, Erle P. Halliburton patenteou o aparato “jet mixer”, um misturador com jatos automático, expandindo as possibilidades operacionais, o que acabou motivando diversas companhias do setor petrolífero, a adotar a prática de cimentar revestimentos. A atenção dos europeus e americanos se voltaram em fabricar cimentos especiais para essa indústria, o que atrelado ao advento dos aditivos químicos, promoveu a redução do tempo de pega (CAMPOS *et al.* 2002).

Pastas de cimento com maior densidade (menor teor de água) foram introduzidas em 1964, com a finalidade de se obter ganhos significativos de resistência à compressão (CAMPOS *et al.* 2002).

Segundo Nelson e Guillot (2006), a cimentação de poços de petróleo é uma operação fundamental durante a perfuração de um poço, já que esta deve garantir a integridade dos mesmos, a fim de promover longa vida útil produtiva dos poços. A principal função da cimentação é de promover o isolamento entre a formação do meio e o revestimento, já que o fluxo indesejado de fluidos pode acarretar eventos danosos tanto para o ser humano quanto para o meio ambiente.

De acordo com Lécolier *et al.* (2007), a cimentação é realizada após a colocação do tubo de revestimento, com o objetivo de preencher o espaço anular entre a tubulação de revestimento e a formação rochosa do entorno.

Após endurecer, a pasta cimentícia deve aderir à tubulação e à formação, promovendo o isolamento da região, promovendo uma vedação extremamente forte e quase impermeável. Backe (1999) evidencia que o processo de endurecimento de pastas de cimento em poços petrolíferos é delicado devido a diversos fatores que podem interferir no mesmo, como: retração, temperatura, pressão, permeabilidade da pasta, propriedades da formação de entorno, dentre outros.

Sendo assim, os principais objetivos da cimentação são promover a aderência mecânica entre o revestimento e a formação rochosa, isolar as formações atravessadas ao longo da profundidade do poço e promover resistência a cargas dinâmicas decorrentes de operações em seu interior. Para Palou *et al.* (2014), o isolamento zonal incompleto e/ou uma vedação hidráulica fraca entre o revestimento e a pasta de cimento e entre a pasta e as formações de entorno, podem causar derramamento de óleo e o poço pode nunca funcionar em todo o seu potencial de produção.

Segundo Garcia (2007), a pasta cimentícia deve ser projetada para suportar condições severas de temperatura e pressão, além da possível presença de fluidos

corrosivos. Diversos testes laboratoriais devem ser feitos a fim de garantir uma cimentação apropriada do anular e assegurar suas propriedades, bem como prever o comportamento das pastas antes, durante e depois do seu bombeamento.

2.1.2 Pastas de cimento para poços de petróleo

De acordo com Campos *et al.* (2002), as pastas de cimento destinadas a operação de cimentação de poços de petróleo são misturas de duas fases reativas: o cimento (fase dispersa) e a água (fase contínua). As propriedades do sistema resultante são advindas da interação química entre tais fases.

A partir da configuração do anular são determinados o regime de bombeamento e as características reológicas necessárias das pastas para que as mesmas possam se deslocar com facilidade pelo mesmo (GANDELMAN *et al.*, 2004).

Para Mehta e Monteiro (2014) as pastas de cimento são um sistema reativo, e seu comportamento é afetado pelo tempo, pressão e temperatura, que atuam sobre as propriedades dos materiais. Esses autores ressaltam ainda que o processo de cura influi diretamente no comportamento da pasta.

Segundo Nelson e Guillot (2006), o processo de hidratação é responsável pelo ganho de consistência da pasta cimentícia, após ser depositada nos poços. O anular cimentado é submetido a condições extremas, e como a pasta de cimento após endurecer possui um comportamento frágil, podem ocorrer fissuras prematuras. Além disso, as próprias operações de perfuração e completação podem causar danos à cimentação e à formação. De acordo com Balthar (2010), as operações de cimentação podem sofrer influência das características as quais a pasta pode estar sujeita, como: grande profundidade, alta temperatura, alta pressão, formações pouco consolidadas ou salinas e a presença de fluidos corrosivos.

Segundo Palou *et al.* (2014), investigar o comportamento do cimento de poços de petróleo, para as condições de cura hidrotérmica, é uma tarefa importante para as indústrias petrolíferas, e para os pesquisadores envolvidos no desenvolvimento de

novos materiais cimentícios para aplicação em condições similares e/ou mais severas de temperatura.

Para modificar as propriedades das pastas cimentícias e ajustar as mesmas às diversas condições as quais podem ser submetidas, Nelson e Guillot (2006) enumeram diferentes classes de aditivos que podem ser utilizados. Ensaios devem ser realizados em laboratórios de cimentação com a finalidade de garantir a integridade das pastas de cimento a serem utilizadas. Para isso, esses autores recomendam a realização de ensaios de temperatura, de pressão, de reologia, de resistência à compressão e à tração, bem como de durabilidade.

Comportamento reológico no estado fresco

De acordo com Banfill (2006) e Schramm (2006), reologia é um ramo da física que descreve o comportamento de corpos deformáveis que não são nem líquidos nem sólidos. Nesse sentido, ela permite avaliar as relações entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de cisalhamento de um material ($\dot{\gamma}$). Segundo Lima (2006) e Melo (2009), Eugene Cook Bingham, em 1929, utilizou o termo reologia, originado da palavra grega rheos que significa fluir, no estudo do fluxo e da deformação dos materiais quando submetidos a uma determinada tensão.

Segundo Bosma *et al.* (1999), além de resistir a altas pressões e temperaturas, a pasta de cimentação deve ser projetada para que, no estado fresco apresente densidade, trabalhabilidade, tempo de espessamento, perda de fluido e desenvolva resistência para atender as necessidades do poço. Além disso, a pasta não pode sofrer pega durante seu bombeamento e apresentar água livre. Deve preencher também todo o espaço anular bem como oferecer resistência ao influxo de fluido.

Para Nelson e Guillot (2006), o estudo da reologia das pastas cimentícias para poços de petróleo tem o objetivo de avaliar a trabalhabilidade e o bombeamento das mesmas, de forma a avaliar a eficiência com que a pasta desloca o fluido do espaço anular sob um determinado regime de fluxo e concomitantemente determinar a pressão exercida por esta sobre as paredes do poço.

De acordo com Melo (2009), a determinação da reologia das pastas para a cimentação de poços de petróleo é de suma importância, a fim de evitar a fratura da formação pela perda de carga gerada durante o deslocamento da pasta pelo anular.

Segundo Castro (2007) e Jiang *et al.* (2018), para caracterizar o comportamento reológico da pasta cimentícia no estado fresco, são necessárias duas propriedades reológicas: o Limite de escoamento (LE) e a Viscosidade Plástica (VP). O LE é a tensão cisalhante na qual o fluido entra em movimento e representa a contribuição da fase sólida da mistura pelos contatos entre os grãos. Já a VP indica a quantidade de microestruturas que resistem ao movimento dentro da matriz cimentícia depois de iniciado o fluxo; dessa forma está relacionada com a contribuição da fase líquida.

Para Rehman *et al.* (2017), dois parâmetros são determinados pelo modelo de Bingham: o limite de escoamento (LE) e a viscosidade plástica (VP) dos materiais cimentícios. Desta forma, a determinação dos parâmetros reológicos é definida com o emprego de um ajuste linear no modelo de Bingham, descrito pela Equação 2.1:

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (2.1)$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 é a tensão ou limite de escoamento (Pa);

μ é a viscosidade plástica (Pa.s); e

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação ou cisalhamento (s^{-1}).

De acordo com Wang *et al.* (2016) e Jiang *et al.* (2018), o modelo de Bingham foi modificado para que comportamento não-linear das pastas de cimento para baixas taxas de cisalhamento pudesse ser melhor caracterizado. Esse modelo é conhecido como Bingham modificado e é descrito pela equação 2.2:

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} + c\dot{\gamma}^2 \quad (2.2)$$

onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 é modificado para o limite de escoamento de Bingham (Pa);

μ é a viscosidade plástica (Pa.s);

$\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação ou cisalhamento (s^{-1});

c é a constante de regressão.

Calor de hidratação

De acordo com Tatro (2006) e Neville (2016), a hidratação do cimento é uma reação exotérmica, ou seja, libera calor para o ambiente, acarretando elevação da temperatura por um período. Para Benedetti (2018), as unidades de medida do calor de hidratação são: calorias por unidade de massa de cimento (cal/g) ou quilo joules por quilograma (kJ/kg).

Para Odler (2004) e Miranda (2008), os processos de hidratação sofrem influência da composição das fases do cimento, da presença de íons distribuídos na rede cristalina, da granulometria do cimento, da relação água/cimento, da temperatura de cura e da presença de aditivos químicos ou adições minerais. As diferentes interações entre os componentes atrelados aos fatores oriundo do processo de fabricação e de uso dos cimentos implicam na complexidade do processo de hidratação.

Segundo Melo (2009), os cimentos desenvolvidos para o atendimento às operações de cimentação de poços de petróleo são produzidos com as mesmas matérias-primas utilizadas para a fabricação dos demais tipos de cimentos Portland para a construção civil, constituídos por clínquer e gipsita. No entanto, diferem quanto à granulometria dos grãos constituintes e a ocorrência de algumas adições.

Devido ao caráter exotérmico das reações de hidratação, a quantidade de calor liberado em função do tempo de reação, é maneira importante de acompanhar o desenvolvimento da pega e endurecimento dos cimentos (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Para Taylor (1997), Nelson e Guillot (2006) e Mehta e Monteiro (2014), os principais fatores que influem na hidratação do cimento são: pressão; umidade relativa do ar; temperatura; superfície específica dos materiais sólidos constituintes, como o clínquer, as adições minerais e relação água/cimento.

Para Hewlett (2001), o processo de hidratação dos cimentos Portland provoca mudanças físico-químicas e físico-mecânicas das pastas dos compostos cimentícios que alteram a pega e o endurecimento dos materiais. Tais alterações tem impacto direto nas propriedades e desempenho dos materiais cimentícios, podendo afetar a resistência à compressão, a permeabilidade, modificando o mecanismo de evolução da camada de hidratos e alterando o desenvolvimento do calor de hidratação.

2.2 Sílica Ativa

Segundo Aïtcin (2000) e De Milito (2001), a sílica ativa, também conhecida como fumos de sílica condensada, sílica volatizada ou fumo de sílica, começou a ser empregada em matrizes de cimento Portland no ano de 1952. A sílica ativa é um subproduto da fabricação de silício metálico e de ligas que contêm silício (AÏTCIN, 2000; DE MILITO, 2001; MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

Segundo Aïtcin (2000) e Mehta e Monteiro (2014), as sílicas ativas são partículas com forma de esferas sólidas amorfas, vítreas, com tamanho médio de 0,1 a 0,2 μm . São, portanto, cerca de 50 a 100 vezes menores que os grãos de cimento Portland ou outras adições minerais. Devido a suas dimensões tem uma área específica elevada, bastante superior à do cimento comum.

De acordo com Aïtcin (2000), a sílica ativa é um material pozolânico, composto basicamente de sílica ou sílica-alumínio, que no estado anidro possui uma baixa ou nenhuma propriedade cimentícia; porém, em contato com a água e cimento reage com o hidróxido de cálcio formando compostos com propriedades cimentantes.

De acordo com Mehta e Monteiro (2014) e Neville (2016), a reação pozolânica ocorre na presença de água entre os grãos de sílica ativa com o hidróxido de cálcio,

liberado na hidratação do cimento, dando origem ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Tal reação é influenciada pela composição granulométrica e pela área específica das partículas envolvidas.

Mehta e Monteiro (2014) apresentam que a sílica ativa é misturada em materiais cimentícios em teores que variam de 5 a 20% como substituição da massa do cimento.

A adição de sílica ativa influencia diretamente nas propriedades físicas da pasta de cimento, tanto no estado fresco quanto no estado endurecido, decorrente de sua alta reatividade, reduzidas dimensões das partículas e elevada superfície específica. Com relação a pasta no estado fresco, nota-se uma maior coesão, um aumento na viscosidade, a redução da segregação e do teor de água livre. Já no estado endurecido, observa-se nas pastas o aumento da resistência mecânica (compressão, tração e abrasão), menor permeabilidade e maior resistência a ataques químicos. (AÏTCIN, 2000).

A adição de sílica ativa na matriz cimentícia produz ainda o chamado efeito *filler* (nas idades iniciais pois reagem com o tempo), que se dá pelo preenchimento dos espaços vazios entre os grãos de cimento, conforme demonstrado na Figura 1, reduzindo os espaços disponíveis para a água livre, tornando a matriz mais compacta e densa. (NEVILLE, 2016).

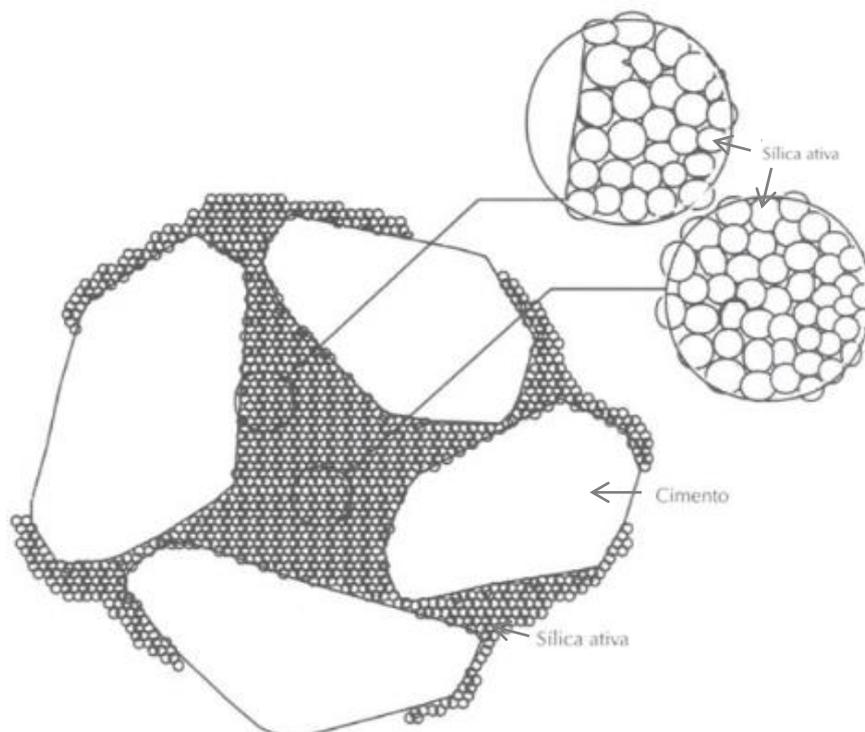


Figura 2.1- Esquema representando o efeito filler da sílica ativa em compostos cimentícios. Fonte: Aitcin (2000)

Em poços de petróleo, segundo Bjordal *et al.* (1993), a finura da sílica ativa promove a redução da porosidade da pasta. Por isso, esse material é utilizado nas pastas de cimentação a fim de potencializar a prevenção da migração de gás no anular. Este material, além de melhorar as propriedades mecânicas das pastas, também promove otimização das propriedades reológicas, possibilitando o bombeio da pasta de cimento com vazões mais elevadas e com menores perdas de carga.

Patil e Deshpande (2012) concluíram em seu estudo que a adição de nano sílica às pastas de cimento projetadas para poços de petróleo, melhoraram suas propriedades mecânicas, principalmente a resistência à compressão. A presença da nano sílica também otimizou o ganho de resistência nas idades iniciais da pasta, o que promoveu agilidade nas operações de perfuração diminuindo os custos operacionais. A nano sílica é um material que mantém seu desempenho em várias temperaturas, o que proporciona flexibilidade na utilização de pastas em diferentes condições de operação.

Burroughs *et al.* (2019) ressaltam que o teor de sílica nas pastas para poços de petróleo influencia muito em suas propriedades reológicas, pois demandam maior uso de água à medida que se aumentam as dosagens de sílica ativa.

Mueller e Dillenbeck (1991), relataram que concentrações de sílica ativa entre 5% e 10% não resultam em uma pasta de cimento estável em relação àquelas sem sílica ativa. Outros pesquisadores investigaram diferentes concentrações de sílica ativa a fim de avaliar as mudanças nas propriedades da pasta de cimento. Shadizadeh *et al.* (2010) avaliaram concentrações de 15% e 20% de sílica ativa adicionadas a uma pasta de cimento pura de densidade 1442 kg/m^3 (90 lb/ft^3) e observaram uma significativa diminuição na permeabilidade à água. Além disso, a resistência a compressão do cimento endurecido aumentou em comparação a pasta sem a presença de sílica ativa. Essas melhorias foram atribuídas ao efeito de micro preenchimento causado pelas partículas de sílica ativa e à reação pozolânica. No trabalho, os autores consideraram a concentração de 15% mais eficaz, levando em conta as considerações econômicas.

2.3 Polietileno tereftalato - PET

O polietileno tereftalato (PET) é um polímero termoplástico utilizado principalmente para o envase de bebidas carbonatadas, devido as suas ótimas propriedades mecânicas e térmicas, aliadas ao seu baixo custo de produção (ABIPET, 2016).

Segundo Figueiredo *et al.* (2015), o PET possui estrutura semicristalina, ou seja, permite que em sua produção coexistam regiões amorfas e cristalinas. Isso possibilita que o PET seja flexível e tenha boa resistência ao impacto. Outras características do PET são: baixa permeabilidade, baixa densidade e transparência.

Embora o PET possua diversas características que o conferem o status de um plástico de interesse industrial, que permite sua utilização em larga escala, o descarte do mesmo após sua utilização é um problema a ser enfrentado.

Segundo Figueiredo *et al.* (2015), o rejeito de PET é extremamente agressivo ao meio ambiente devido ao longo tempo necessário para sua decomposição. Sendo

assim uma solução para esse problema é a reciclagem, na qual o PET tem uma vantagem: é 100% reciclável.

Um dos métodos de reciclagem do PET é denominado pirólise, que segundo Wilmer (2019) consiste num processo de quebra de ligações químicas de cadeias orgânicas através de aquecimento do mesmo em atmosfera inerte.

Diante do exposto, o PET, quando submetido ao processo de pirólise transforma-se em um material rico em carbono, o que torna seu uso interessante para aplicações tecnológicas, além de contribuir ambientalmente (WILMER, 2019).

2.4 Grafeno

2.4.1 Estrutura do grafeno

Segundo Zarbin e Oliveira (2013), o grafeno foi a estrutura gráfitica descoberta mais recentemente, isolada e caracterizada em 2004, que rendeu o prêmio Nobel de física em 2010.

De acordo com Mohan *et al.* (2018), o grafeno é uma estrutura bidimensional composta por átomos de carbono organizados de forma hexagonal, e possui alta área superficial específica, o que o torna um bom material para reações de superfície e de adsorção, além de ser um bom condutor elétrico e térmico e possuir excelentes propriedades mecânicas.

O grafeno é também um material que dá origem a várias estruturas de carbono, como mostrado na Figura 2.2. Devido a estes fatores, o grafeno é tido como um material estratégico com alto potencial em várias áreas do conhecimento (ZARBIN e OLIVEIRA, 2013).

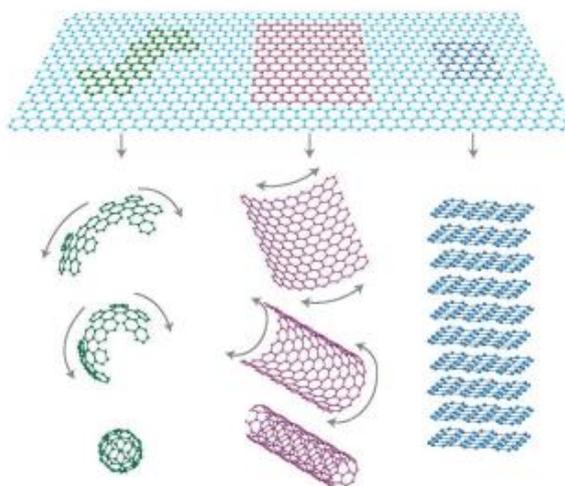


Figura 2.2 - Grafeno como fonte de outros alótropos de carbono. Da esquerda para a direita: fulereno, nanotubos de carbono e grafite. Fonte: adaptado de Geim e Novoselov (2007) por Hung et al., 2018.

Segundo Hung *et al.* (2018) e Kumar *et al.* (2016), dois derivados de grafeno estão sendo amplamente estudados: o óxido de grafeno e as nanoplacas de grafeno.

De acordo com Chuah *et al.* (2014) o óxido de grafeno (OG) possui grupos funcionais que o tornam em parte hidrofílico e permitem sua dispersão em água; estes mesmos grupos apresentam melhor ganho na propriedade de resistência à compressão, quando comparados aos nanotubos de carbono. O óxido de grafeno é largamente estudado pois os grupos funcionais permitem uma maior interação com outros materiais.

É importante ressaltar que as porcentagens de adição de OG citadas na literatura são sempre em relação à massa de cimento. O teor de OG utilizado nos estudos de pastas de cimento tem variado de 0,03% até 0,1%. E dentro deste intervalo, o teor que conduz aos melhores resultados de resistência à compressão é de 0,03%, enquanto o teor de OG que conduz aos melhores resultados de resistência à tração é de 0,05%. (GONG et al., 2015; LV et al., 2016; PAN et al., 2015; WANG Q. et al., 2015; LIU et al., 2019; WANG Q. et al, 2016).

No que diz respeito a nanoplaca de grafeno, esta estrutura é composta de várias folhas de grafeno com espessura máxima de 100 nanômetros. (HUNG *et al.*, 2018; DU e PANG, 2015).

A síntese de grafeno pode ser feita de forma descendente (exfoliação mecânica, método do arco voltaico, redução de óxido de grafeno) e de forma ascendente (deposição química de vapor, crescimento epitaxial em SiC, síntese em gabarito). No entanto, esses métodos são difíceis de se escalonar, e apresentam complexidade e elevado custo. Desta maneira o desenvolvimento de um método simples e eficiente para a fabricação de grafeno a nível industrial, se faz extremamente promissor e necessário (WILMER, 2019).

Mohan *et al.* (2018) citam a pirólise como uma forma de se produzir o grafeno e seus derivados em uma abordagem ascendente. A pirólise é utilizada para a síntese de grafeno utilizando diversos precursores de carbono e para diversas aplicações.

2.4.2 Cobertura grafítica em sílica ativa a partir do PET

Du e Pang (2015) levantam a potencial aplicação para a síntese de cobertura de carbono nanoestruturado em substrato granular com aplicabilidade na construção civil, embora os nanomateriais de carbono tenham tendência a aglomeração quando utilizados no cimento.

Segundo Mondal *et al.* (2009), uma das preocupações dos estudos a respeito das adições de nanomateriais nas argamassas e concretos, é avaliar e melhorar as propriedades da zona de transição interfacial, por ser a região mais fraca dessas interações. Li *et al.* (2016) relatam com relação a argamassa que a zona de transição está localizada na interface entre a areia e a pasta de cimento e que suas microestruturas são diferentes: a fim de melhorar as propriedades dessa zona, foram realizadas tentativas de aproximar as folhas de grafeno na superfície da areia. Os resultados se mostraram promissores, mas a interação das folhas com a areia foi somente física, sem garantia de permanência das folhas na zona de transição.

O documento de solicitação de patente BR 10 2019 018724 7, intitulado “Processos de cobertura de carbono nanoestruturado sobre substrato cerâmico e/ou granular utilizando polietileno tereftalato (PET) como precursor de carbono e usos”, de 2019, propõe dois processos de síntese de carbono nanoestruturado em substrato

granular e/ou material cerâmico, utilizando o polietileno tereftalato (PET) como precursor de carbono. Em ambos os casos, o material resultante apresenta características de material grafitico, e, do tipo grafeno de múltiplas camadas. O material grafitico (na forma de grafeno multicamadas) é sintetizado diretamente sobre a superfície de substrato granular e/ou cerâmico, não necessitando de reagentes auxiliares para a sua fixação.

Tendo em vista o potencial de compósitos de grafeno, e decorrente da possível melhoria das pastas para poços de petróleo quando possuem adição de sílica, o presente trabalho sugeriu a produção de cobertura grafitica na sílica ativa, a partir do processo de pirólise do PET descartado pós-consumo, a fim de melhorar ainda mais a interação química e física na pasta. Assim, este processo viabiliza a reciclagem do PET, dando ao produto sólido do processo o potencial de utilização nesse campo de aplicação.

2.5 Características de pastas de cimento contendo nanoestruturas de carbono

2.5.1 Comportamento reológico no estado fresco

Segundo Bosma *et al.* (1999), dados de temperatura e pressão do poço são informações imprescindíveis para projetar a pasta de cimentação mais adequada a cada situação. Por isso, as pastas no estado fluído devem ter densidade suficiente para não fraturar a formação nem permitir a queda da pressão interna do poço. Ainda no estado fluído, a pasta não pode sofrer pega durante seu bombeamento e apresentar água livre, além de utilizar a menor quantidade possível de elementos químicos agressivos ao meio ambiente.

De acordo com Santra *et al.* (2012), os nanomateriais podem preencher os espaços vazios entre os produtos de hidratação do cimento agindo assim, como um “*nanofiller*”, diminuindo a porosidade da pasta, elevando desta maneira sua durabilidade. Embora os nanomateriais diminuam a permeabilidade das pastas de cimento, podem elevar sua viscosidade, em decorrência de possuírem elevada área

superficial específica, gerando problemas de bombeamento. Portanto, encontrar a redução da porosidade ideal e um comportamento reológico adequado às condições e particularidades do poço são de suma importância.

Paula *et al.* (2014) avaliaram o comportamento reológico e mecânico de pastas para cimentação de poços de petróleo produzidas com nanotubos de carbono (NTC) sintetizados diretamente sobre o clínquer. Teores de 0,1 e 0,3 % de NTC em relação à massa de cimento foram utilizados. Nesse estudo, a inclusão de NTC na pasta não alterou de modo significativo os parâmetros reológicos das pastas produzidas.

Horta *et al.* (2021) avaliaram o comportamento reológico de pastas de cimento CP-III-RS-40 e CP-V-ARI adicionadas de óxido de grafeno (OG) nas concentrações de 0,03% e 0,05% em relação a massa de cimento. Quanto a fluidez da pasta, uma redução foi identificada à medida que o OG foi adicionado. Essa limitação ocorreu por dois motivos: primeiro, o OG apresenta alta área superficial específica, o que dificultou a disponibilidade de água livre para a lubrificação. Além disso, uma menor quantidade de água foi introduzida na mistura, devido ao fato de que a quantidade de água presente na solução de OG foi contabilizada para se manter constante a relação água/cimento. Quanto a análise da reologia, o aumento do teor de OG resultou em um aumento tanto na viscosidade quanto no limite de escoamento.

Mowlaei *et al.* (2021) analisaram os efeitos dos nanohíbridos de óxido de grafeno-silica (OGS) na trabalhabilidade de pastas de cimento Portland. Foram utilizados teores de 0,025%, 0,05% e 0,1% de OG envoltos em sílica, em relação à massa de cimento. Nesse estudo, a adição de OGS nas pastas, diminuiu a trabalhabilidade das mesmas, o que era esperado pelo uso de nanomateriais.

2.5.2 Calor de hidratação

Segundo Mendoza *et al.* (2016), os resultados de calorimetria mostraram um claro retardo na hidratação do cimento causada pelo surfactante contido na dispersão dos nanotubos de carbono utilizados na pasta estudada para poços de petróleo.

Entretanto, avaliações termogravimétricas mostraram que, uma vez retomada a reação de hidratação, o efeito retardador do surfactante não teve um impacto negativo na quantidade de produtos de hidratação precipitados.

Segundo Benedetti (2018), a presença de nanotubos de carbono nos teores de 0,1 e 0,3 % em pastas de cimento não alterou significativamente o calor de hidratação acumulado até a idade de 72 horas após a fabricação das mesmas.

Mowlaei et al. (2021), analisaram a adição de 0,1% em peso de cimento de óxido de grafeno (OG) e de óxido de grafeno-sílica (OGS). O OG apresentou um efeito de aceleração significativo no processo de hidratação do cimento em relação ao OGS. O OGS atuou como uma barreira para o fluxo de calor do cimento na hidratação da pasta, comportamento que pode estar associado à lentidão de suas reações pozolânicas. Além disso, a reação entre a sílica revestida e os íons na matriz cimentícia em estágios posteriores forma C-S-H adicional, melhorando a compatibilidade dos nanohíbridos, densificando a nanoestrutura do cimento e proporcionando resistência mecânica extra aos compósitos cimentícios.

A revisão bibliográfica mostra que o estudo da incorporação de grafeno em pastas para cimentação de poços de petróleo é recente e muito ainda precisa ser investigado.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental deste trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Cerâmicos e Cimentícios do Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno (CTNano) da UFMG em Belo Horizonte.

Os materiais constituintes das pastas de cimento para poços de petróleo são extremamente importantes no comportamento e na durabilidade das mesmas, e por ser ainda fator determinante no surgimento de patologias, a escolha dos materiais e métodos envolvidos no desenvolvimento desta dissertação foram parte integrante do processo.

O programa experimental da pesquisa foi dividido em 5 etapas: 1) síntese de nanoestruturas de carbono diretamente sobre a sílica ativa; 2) caracterização dos materiais utilizados; 3) fabricação das pastas; 4) ensaios para determinação do comportamento reológico das pastas no estado fresco; 5) ensaio do calor de hidratação das pastas.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nas pastas de cimento com sílica ativa, contendo ou não cobertura grafitica, estão descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Materiais utilizados na composição das pastas de cimento

Classe	Material	Fabricante
Cimento	Cimento Portland Classe G	Lafarge/Holcim
Sílica ativa	Silica ativa Elkem 920D	Elkem
Polietileno tereftalato (PET)	PET micronizado	-----
Aditivo polifuncional	MIRA®96	GCP Applied Technologies
Sílica ativa nanoestruturada	Silica ativa envolta por camada grafitica	CTNano/UFMG
Água	Água destilada	CTNano/UFMG

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Cimento Classe G

O cimento Portland Classe G foi fabricado pela Lafarge/Holcim na fábrica de Cantagalo, Rio de Janeiro, sendo fornecido pelo Laboratório de Cimentação do Centro de Pesquisa da Petrobras e identificado como lote 20.

A caracterização do cimento Portland Classe G foi realizada no Laboratório da InterCement® na unidade de Pedro Leopoldo – MG, no Laboratório de Cimento do CTNano/UFMG e no Centro de Microscopia da UFMG em Belo Horizonte.

3.2.2 Sílica Ativa

O certificado de conformidade da sílica ativa Elkem 920D foi disponibilizado pela Elkem Materials South America LTDA. As análises de termogravimetria (TG) e de área superficial específica, foram realizadas no CTNano/UFMG e no Centro de Microscopia da UFMG, em Belo Horizonte, respectivamente. A análise de TG foi feita com o Analisador térmico simultâneo TG/DTA Perkin Elmer STA 8000, a amostra foi aquecida de 30°C a 920°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e ar sintético a 20 mL/min. A análise de área superficial específica foi feita com o Analisador de Área Superficial Microtrac Belsorp-max, a amostra foi preparada com 3 horas a 300°C sob vácuo, utilizando o método de medida *Carbon black*.

3.2.3 Síntese do material grafítico na Sílica ativa

O processo de recobrimento da sílica ativa utilizando o PET como precursor de carbono foi realizado no Laboratório de Cimento do CTNano/UFMG em Belo Horizonte, baseado no pedido de patente de inovação BR 10 2019 018724 7 de 2019 intitulado: Processos de cobertura de carbono nanoestruturado sobre substrato cerâmico e/ou granular utilizando polietileno tereftalato (PET) como precursor de carbono e usos.

O preparo da cobertura de carbono foi realizado em etapa única. A proporção de sílica ativa para PET utilizada foi de 2:1 (em massa). Em cada processo foi utilizado 500 g de sílica ativa e 250 g de PET. A mistura física do PET micronizado com a sílica ativa foi feita em um saco plástico que, após vedado, foi agitado até a percepção macroscópica de homogeneidade. Logo após este procedimento, a mistura foi colocada no interior de um dos recipientes cilíndricos de aço do reator interligado (Figura 3.1), seguido pelo fechamento dos mesmos. O reator foi colocado na Mufla (Figura 3.2) para início do processo de pirólise.



Figura 3.1- Reator interligado utilizado no processo da cobertura da sílica ativa.



Figura 3.2 – Mufla da marca Elektro Therm utilizada no processo de pirólise.

A temperatura do forno foi programada de acordo com o gráfico da Figura 3.3. Primeiramente o forno foi aquecido a 50°C levando 5 minutos para atingir esta temperatura. A seguir a temperatura foi elevada na taxa 2°C por minuto até atingir 600°C necessária para o processo de pirólise, permanecendo nesta por um período de 3 horas para realização do processo. Após esse período, o forno era automaticamente desligado e resfriado até atingir a temperatura ambiente.

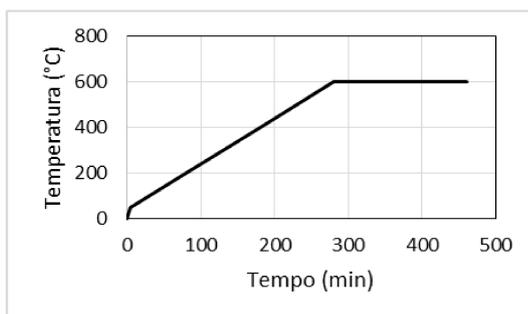


Figura 3.3 – Programação de temperatura para processo de cobertura gráfitica da sílica ativa.

Logo após o forno atingir a temperatura ambiente, o material sintetizado foi retirado do interior do reator, e depositado em um frasco de vidro contendo cilindros de cerâmica e esferas de alumina para moagem. Em seguida, este frasco foi colocado no misturador de rolo (Figura 3.4). A duração de mistura foi de 120 minutos, com 34 rotações por minuto. Esse processo foi realizado de modo a tornar o material mais homogêneo.



Figura 3.4 – Misturador de rolo.

Com o intuito de auxiliar a caracterização do material gráfitico produzido e de avaliar a homogeneidade da amostra, a aderência e a espessura da cobertura gráfitica,

foram realizadas análises termogravimétricas (TG), espectroscopia RAMAN, área superficial específica, imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM) no CTNano/UFMG e no Centro de Microscopia da UFMG em Belo Horizonte.

Para os ensaios de MEV, foram preparadas amostras do material sintetizado. Em fitas de carbono afixadas na parte superior de *stubs*, o material sintetizado foi depositado e depois identificados, para ser encaminhado para as respectivas análises.

Para a preparação da amostra para o ensaio de AFM, 1g de material foi diluído em 200 mL de solução (100 mL de água + 100 mL de álcool), levado por 15 minutos no ultrassom Silverson e 5 minutos na centrífuga a 5000 rpm.

A análise termogravimétrica (TG) e a derivada da termogravimetria (DTG) são utilizadas com a finalidade de obter a taxa da perda de massa ocasionada pela decomposição do material submetido a um aumento de temperatura controlado, que varia uniformemente com o tempo. Neste estudo, esta técnica foi empregada para avaliar o teor da camada grafitica depositada sobre a sílica ativa. A análise de TG foi feita com o Analisador térmico simultâneo TG/DTA Perkin Elmer STA 8000 e a amostra foi aquecida de 30°C a 920°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e ar sintético a 20 mL/min.

A análise da espectroscopia RAMAN foi utilizada para contribuir na identificação do material carbônico, juntamente com a TG. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro WiTec Alpha300, que utilizou o laser de 457nm, com potência de 1mW. Foram realizadas varreduras em 6 pontos, com 6 acumulações de 10s cada.

A análise de área superficial específica foi empregada para examinar se houve aumento de área superficial específica do material, comparando-o com a sílica ativa sem o recobrimento grafitico. A análise de área específica superficial foi feita com o Analisador de Área Superficial Microtrac Belsorp-max, a amostra foi preparada com 3 horas a 300°C sob vácuo.

As micrografias obtidas através do MEV foram essenciais para avaliar a presença e distribuição da camada gráfitica no material, sendo capturadas usando o Microscópio de Feixe Duplo – FEI Quanta 3D FEG. A análise de AFM, realizada com o auxílio do Microscópio de Força Atômica – ASYLUM RESEARCH Cypher ES, que foi empregado para avaliar a espessura da camada de carbono depositada sobre a sílica ativa a uma tensão de 4,00 kV.

3.3 Preparo das pastas de cimento

3.3.1 Formulação das pastas de cimento

A quantidade de cada componente a ser adotado na preparação das pastas de cimento para a cimentação de poços de petróleo foi calculada de acordo com o manual interno Petrobrás - PROCELAB (2005). Vale frisar que sendo a presente pesquisa a primeira realizada para pastas de cimento classe G com sílica nanoestruturada para poços de petróleo, a massa específica e a relação água/material cimentício escolhidos são correspondentes à pasta padrão utilizada nos testes de qualidade do cimento classe G.

Conforme relatado no item 2.5, o teor de adição de óxido de grafeno (derivado do grafeno) utilizado em diversos estudos variou de 0,03% a 0,10% em relação à massa de cimento. Com base nesses estudos, três teores de grafeno foram adotados: 0,025%, 0,05% e 0,10% de grafeno em relação à massa total de material cimentício (cimento + sílica ativa).

A base para a formulação das pastas foi manter a massa específica da mesma igual a $1,9 \text{ g/cm}^3$ (15,8 lb/gal) em conjunto com uma relação água/material cimentício de 0,44. O volume de pasta produzido em cada mistura foi igual a 600 mL. Para a produção deste volume, a quantidade de material cimentício empregado em cada composição foi igual a 788 gramas. Para pastas contendo sílica nanoestruturada, a quantidade desta foi considerada na massa total de 788 gramas de material cimentício. A quantidade de sílica ativa adotada em relação à massa de cimento foi de 10%. Esse valor foi escolhido de acordo com Ajileye (2012) e Hastenpflug (2012) que recomendam teores entre 5% e 20%. Dessa maneira, a quantidade utilizada em

pasta de sílica ativa e de cobertura gráfrica foi sempre igual a 78,8 gramas no total. Com os teores adotados de cobertura gráfrica de 0,025%, 0,05% e 0,10% em relação à massa total de material cimentício, a massa utilizada desse material foi igual a 1,79 g, 3,58 g e 7,16 g, respectivamente.

Com base nos estudos realizados por Paula (2014), foi utilizado um aditivo polifuncional à base de naftaleno-sulfonado Mira 96 fabricado pela *Grace Construction Products Applied Technologies*. Testes preliminares foram realizados e em função dos resultados desses testes, o teor do aditivo foi fixado em 0,56% em relação à massa de cimento.

Foram formuladas 4 (quatro) pastas para a pesquisa cuja identificação e composição estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Formulação das pastas de cimento.

Identificação	Materiais	Composição em massa (g)
REF	Cimento Classe G	709,20
	Água destilada	346,00
	Sílica ativa	78,80
	Aditivo polifuncional	4,00
GSI0025	Cimento Classe G	709,20
	Água destilada	346,00
	Sílica ativa	77,01
	Cobertura gráfrica (grafeno)	1,79
	Aditivo polifuncional	4,00
GSI005	Cimento Classe G	709,20
	Água destilada	346,00
	Sílica ativa	75,22
	Cobertura gráfrica (grafeno)	3,58
	Aditivo polifuncional	4,00
GSI01	Cimento Classe G	709,20
	Água destilada	346,00
	Sílica ativa	71,64
	Cobertura gráfrica (grafeno)	7,16
	Aditivo polifuncional	4,00

3.3.2 Preparo das pastas de cimento

Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados. Todos os materiais secos foram misturados ao cimento em um saco plástico fechado e agitados para homogeneização. Para o preparo da pasta foi utilizado um misturador de palhetas “Waring Blendor” da marca Chandler (Figura 3.5), com controle de rotação e de tempo de mistura.



Figura 3.5 - Misturador de palhetas Chandler.

O processo de mistura para o cimento Portland Classe G foi escolhido conforme as normas do PROCELAB (2005) e consistiu em, primeiramente adicionar material sólido, constituído por cimento classe G com sílica ativa e por cimento classe G com sílica ativa nanoestruturada previamente homogeneizados. Em seguida foi adicionada a água de mistura (água destilada) sob rotação de 4000 ± 200 rpm durante 15 segundos. Ao término desses 15 segundos, a rotação do misturador foi aumentada para 12000 ± 500 rpm e mantida por 35 segundos. Este procedimento padrão de mistura, de acordo com o manual PROCELAB (2005), equivale a uma energia de mistura igual a 5,9 kJ por quilograma de pasta.

Após o preparo da pasta, seguiu-se com a homogeneização da mesma, conforme o procedimento descrito no manual PROCELAB (2005). O procedimento de homogeneização foi realizado num consistômetro atmosférico (Figura 3.6). Esse

equipamento consiste em um recipiente com um banho de água no qual são alojadas duas células cilíndricas, que devem girar a 150 ± 15 rpm. Cada célula apresenta internamente uma palheta estacionária imersa na pasta de cimento. O procedimento consistiu em verter a pasta recém-preparada para a célula, adicionar o aditivo polifuncional a mesma, e agitar a mistura por 15 segundos até torná-la homogênea, em seguida ligar o equipamento e condicioná-la por 20 minutos. Após este período a palheta foi retirada e a pasta agitada por mais 5 segundos com o auxílio de uma espátula. A homogeneização das pastas de cimento foi realizada a 27°C .



Figura 3.6 - Consistômetro atmosférico.

3.4 Determinação do comportamento reológico

Os ensaios para determinação do comportamento reológico das pastas foram realizados no Laboratório de Cimento no CTNano/UFMG em Belo Horizonte. O volume de pasta preparado possibilitou executar simultaneamente os ensaios de mini-slump de Kantro e reometria rotacional de fluxo.

3.4.1 Mini-Slump de Kanthro

O teste de *mini-slump* foi desenvolvido por Kanthro (1980) para avaliar a influência de aditivos redutores de água na trabalhabilidade de pastas de cimento Portland. Usualmente, o miniabatimento, vem sendo utilizado para verificar as alterações de consistência, fluidez e trabalhabilidade da pasta de cimento. Entretanto, o referido ensaio está relacionado com uma única taxa de cisalhamento (monoponto) permitindo a mensuração de um único parâmetro reológico: a propagação de espalhamento da pasta (medida por paquímetro ou papel milimetrado), que está diretamente relacionada com o limite de escoamento. As dimensões do aparato utilizado, feito de acrílico, estão mostradas na Figura 3.7.

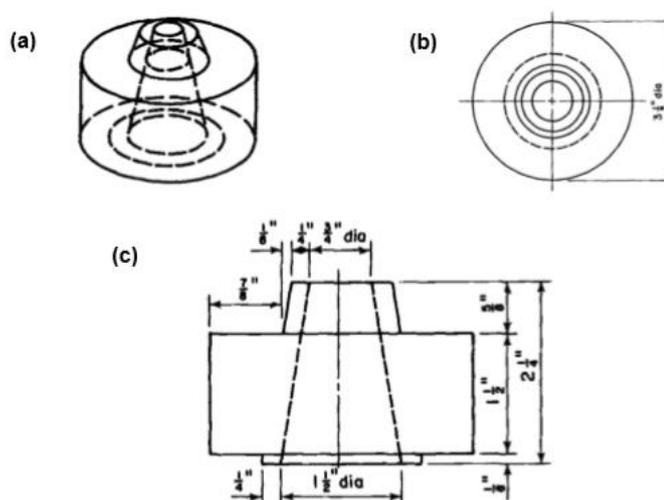


Figura 3.7 – Aparato para o ensaio de *mini-slump* de Kanthro: (a) vista geral do molde; (b) vista do topo; (c) vista lateral. Medidas em polegadas (1 polegada = 25,4 mm). Fonte: KANTRO (1980)

O método de ensaio do *mini-slump* não é ainda normatizado; portanto o procedimento foi realizado conforme Kanthro (1980), Castro e Libório (2004) e Tan *et al.* (2017). Após a homogeneização da pasta, cerca de 80 mL dessa foi colocada no *mini-slump* de Kanthro, posicionado sobre o centro da mesa de medição do ensaio (base de vidro sobre um papel milimetrado demarcado). A fim de evitar a formação de bolhas de ar no interior do cone, foram empregados dez golpes na pasta, com uma vareta de vidro. O excesso de pasta no topo do molde foi, então, removido com auxílio de uma espátula. O molde foi levantado com velocidade adequada

assegurando o mínimo de perturbação lateral para minimizar os efeitos inerciais (TAN *et al.* 2017).

Após a pasta estar completamente estacionária, os raios médios do espalhamento foram anotados, em milímetros, da seguinte maneira: direita, esquerda, acima e abaixo. Assim foi determinada a média do raio para comparações entre as pastas com sílica ativa contendo ou não cobertura gráfitica. A execução do ensaio está mostrada na Figura 3.8. Foram realizadas três réplicas para cada tipo de pasta.

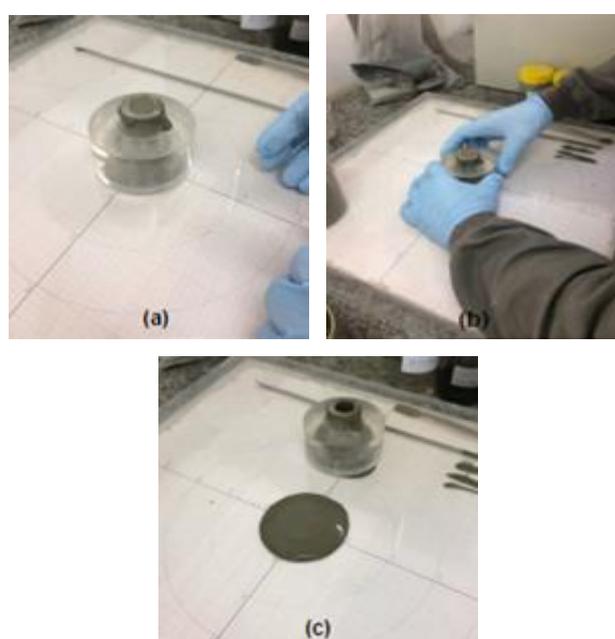


Figura 3.8 - Ensaio mini-slump de Kantro: (a) molde, mesa de medição e haste metálica. (b) execução do ensaio. (c) espalhamento da pasta após remoção do molde. Fonte: Soares (2019)

3.4.2 Reometria rotacional de fluxo

A reometria rotacional de fluxo foi a segunda técnica utilizada para avaliação do comportamento reológico das pastas produzidas. Para isso foi utilizado um viscosímetro rotacional automatizado.

O princípio dos viscosímetros rotativos com rotor cilíndrico, tem como base a rotação de um corpo cilíndrico, imerso em um líquido, o qual sofre uma força de resistência viscosa, quando submetido a uma velocidade rotacional no sistema. Esta força é função da velocidade de rotação do corpo e da natureza do fluido, e as medições

podem ser efetuadas continuamente, para certa condição de tensão e de taxa de cisalhamento.

O viscosímetro utilizado foi o modelo 3530 fabricado pela Chandler Engineering (Figura 3.9). Suas características estão listadas na Tabela 3.3. Este viscosímetro é do tipo cilindro concêntrico totalmente automatizado, isto é, o cilindro externo é quem gira enquanto o interno fica parado. Cerca de 350 mL de pasta são vertidos em um copo reservatório, e este volume entra em contato com os cilindros coaxiais do viscosímetro. O cilindro externo gira a uma velocidade conhecida, pré-selecionada. Segundo manual do equipamento, a força resultante de arraste, função da velocidade de fluxo e viscosidade do fluido, cria um torque que age sobre o cilindro interno. Este torque é transmitido para uma mola de torção que fica conectada na parte superior, através de um eixo, e sua deflexão é medida e relacionada à tensão de cisalhamento.



Figura 3.9 - Viscosímetro modelo 3530 fabricado pela Chandler Engineering.

Tabela 3.3 – Especificações técnicas viscosímetro modelo 3530 da Chandler Engineering.

Parâmetros	Especificações	Precisão
Taxa de cisalhamento	0,17 a 1021 sec ⁻¹	0,017 sec ⁻¹
Velocidade de rotação	0,01 a 1000 rpm	0,01 rpm
Ângulo	1 a 260°	0,5°

Durante todo o ensaio, o viscosímetro esteve ligado a um computador. Todas as informações obtidas com este, foram compiladas pelo *software* The Rheo 3000 Data Acquisition. Com os dados coletados foi feita a análise do comportamento reológico das amostras. Foram realizadas três réplicas para cada tipo de pasta.

A metodologia de ensaio para o cimento Classe G foi programada em um ciclo composto por duas rampas, apresentada na Figura 3.10. Para a rampa de aceleração uma taxa de cisalhamento de 0 a $511s^{-1}$ foi aplicada em 200 segundos; e, imediatamente depois, uma desaceleração até $0s^{-1}$, também em 200 segundos. A escolha dessa metodologia foi feita com base no PROCELAB (2005).

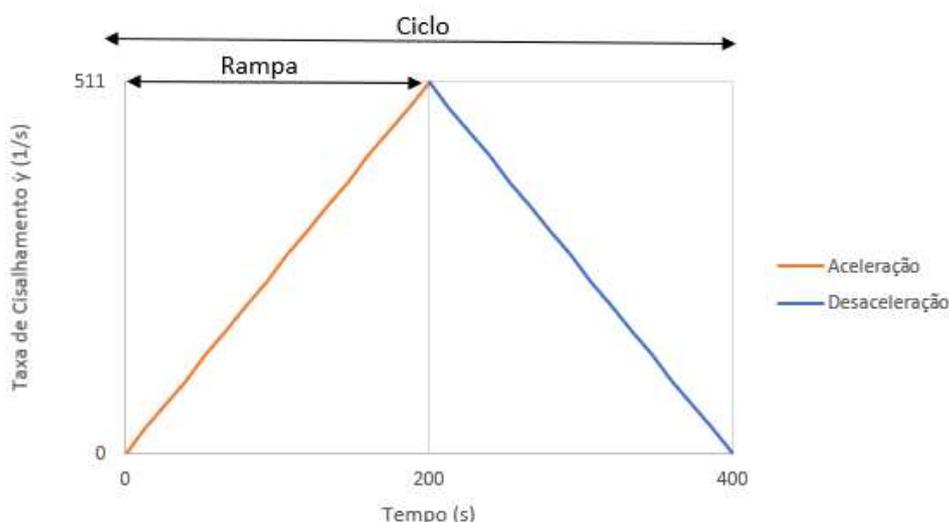


Figura 3.10 - Metodologia adotada para o ensaio no viscosímetro para as pastas de cimento Portland Classe G.

Os resultados dos parâmetros reológicos foram calculados a partir da curva de desaceleração por dois motivos: primeiro porque os valores são mais precisos para as características reológicas devido a homogeneização da amostra. Em segundo lugar porque tal curva se adequa melhor aos modelos matemáticos escolhidos. As taxas mais baixas de cisalhamento foram descartadas devido ao fato de que em taxas mais baixas, o limite de escoamento aproxima-se do zero, o que não representa a realidade.

3.5 Determinação do calor de hidratação das pastas de cimento

O calor de hidratação dos cimentos, neste trabalho, foi medido por meio de um calorímetro semi-adiabático, conhecido como garrafa de Langavant (Figura 3.11). A quantidade de calor liberado pela unidade de massa de cimento durante sua reação com água de amassamento é chamada de calor de hidratação do cimento, e é expresso em joule por grama de cimento (J/g).



Figura 3.11 – Garrafas de Langavant

Com relação ao preparo da amostra inerte e das pastas de cimento, foram seguidos os seguintes procedimentos:

- a) para a amostra inerte, foi feita manualmente uma mistura de 200 gramas de areia padronizada pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) com 80 gramas de água destilada, sendo 50 g de cada uma das seguintes frações granulométricas para melhor representatividade do material: 0,15mm, 0,30mm, 0,60mm e 1,20mm;
- b) para a pasta de cimento classe G com sílica ativa, foi seguido o procedimento de preparação das pastas descrito no item 3.3.2, utilizando as quantidades de material descritas na Tabela 3.2 do item 3.3.1, necessárias para a produção de uma quantidade de pasta suficiente para o preenchimento de três porta amostras, cada um deles contendo um total de 270 g da respectiva mistura.
- c) para as pastas contendo sílica ativa e cobertura grafitica, o procedimento de preparo seguiu também a metodologia descrita nos itens 3.3.1 e 3.3.2.

Após o preparo das pastas e da amostra inerte, cada uma foi depositada dentro de um recipiente cilíndrico de isopor em forma de copo. Um pequeno tubo de ensaio, fixado na tampa do copo, foi inserido dentro da amostra de pasta ou material inerte. O termopar utilizado para medida do perfil térmico de cada pasta ou do material inerte fica em contato com um óleo dentro desse tubo de ensaio, que por sua vez fica com sua ponta imersa, dentro da pasta ou do material inerte. Os portas-amostra foram então colocados dentro da garrafa de Langavant que foi posteriormente tampada. Na tampa de cada garrafa existe um orifício para passagem do fio de cada termopar. Este fio esteve conectado ao sistema de aquisição de dados para avaliação da temperatura ao longo do tempo.

O referido ensaio teve duração de 72 horas, durante o qual o intervalo de leitura das temperaturas foi de 30 segundos. Seguindo a norma ABNT NBR 12006 (1990), além das amostras das pastas, a temperatura da amostra inerte durante todo o ensaio também foi monitorada, de modo a considerar os efeitos da mudança da temperatura ambiente durante o período de medição, bem como possíveis interferências de uma amostra nas demais.

Para medida e aquisição dos valores da temperatura foram utilizados termopares tipo K e o equipamento PicoLog com 8 canais de aquisição, respectivamente. A Figura 3.12 abaixo, apresenta o equipamento de aquisição de dados PicoLog em (a) e o termopar tipo K em (b).



Figura 3.12 – Aparato de medição e aquisição de dados. Fonte: BENEDETTI (2018)

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização física e química do cimento Portland classe G

Os resultados das análises físico e químicas do cimento Portland Classe G estão apresentados na Tabela 4.1, bem como os valores normativos estabelecidos pela NBR 9831 (2008). Observa-se que os valores medidos se enquadram nos limites normativos.

A caracterização do cimento Portland Classe G foi realizada no Laboratório da InterCement® na unidade de Pedro Leopoldo – MG.

Tabela 4.1 - Características físicas e químicas do cimento Portland Classe G

	Valor medido	Limites da NBR 9831
<u>Características físicas</u>		
Resíduo na peneira 75 μm	0,89%	-
Resíduo na peneira 45 μm	7,57%	-
<u>Características químicas</u>		
Trióxido de enxofre (SO ₃)	2,85 %	≤ 3,00%
Óxido de magnésio (MgO)	1,32 %	≤ 6,00%
SiO ₂	21,05 %	
Al ₂ O ₃	4,13 %	
Fe ₂ O ₃	4,30 %	
CaO	60,86 %	48 - 65%
K ₂ O	0,39 %	

4.1.1 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 4.1 apresenta a análise termogravimétrica do cimento Portland Classe G. O resultado da TG, representado pela linha azul, indica que a perda de massa para tal lote encontra-se no intervalo entre 40°C e 760°C. Segundo Almeida *et al.* (2019), a perda de massa que ocorre entre 40°C e 350°C está associada a perda de água em função da desidratação do gesso e pequenos traços de aluminatos hidratados, silicatos e etringita. A segunda perda de massa no intervalo de 350°C e 450°C é relacionada à perda de água em função da desidroxilação do hidróxido de cálcio. E a

última perda de massa entre 450°C e 760°C é relativa à perda de grupos CO_2 , em função da descarbonatação do CaCO_3 (o cimento não tem água, somente a pasta, o que pode indicar que houve reação com a umidade do ar, assim, o cimento pode ter perda de CO_2 , se estiver carbonatado). Concluindo, a TG do cimento Portland Classe G mostra que o material perde cerca de 1,3% de massa entre 40°C e 760°C.

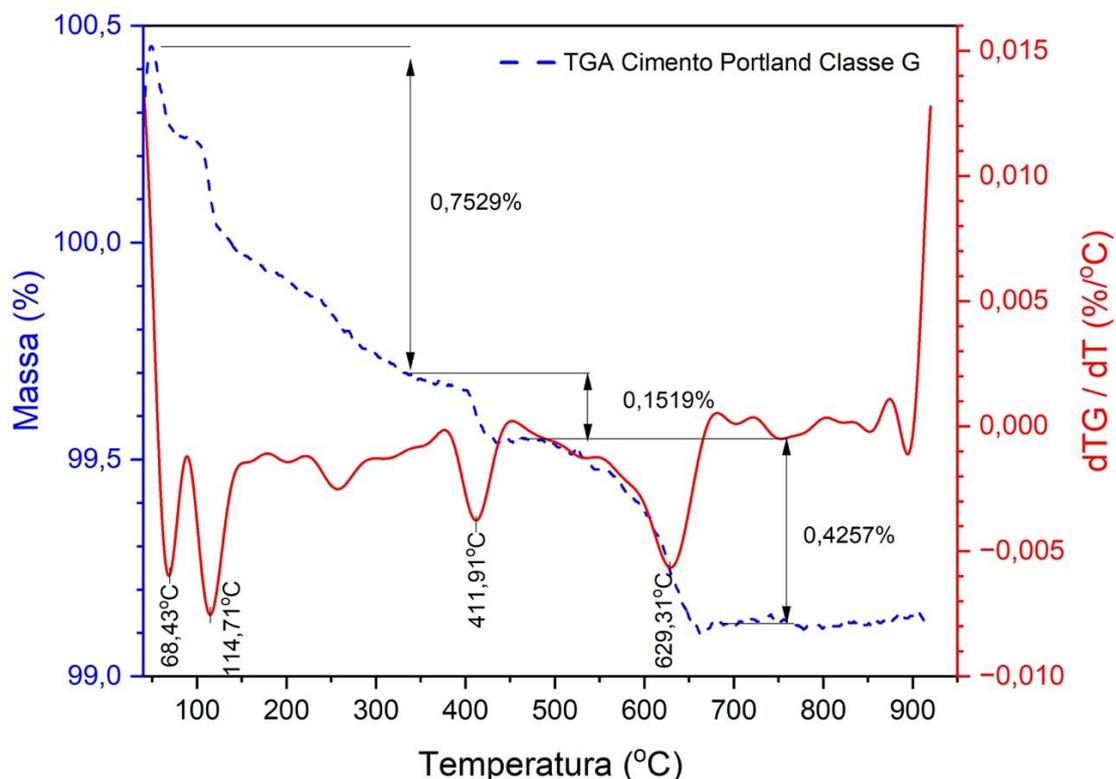


Figura 4.1 – Análise termogravimétrica do Cimento Portland Classe G.

4.1.2 Análise de área superficial específica

A Figura 4.2 mostra a análise de área superficial específica do cimento Portland Classe G. O resultado indica uma área superficial específica de aproximadamente $1,8 \text{ m}^2/\text{g}$.

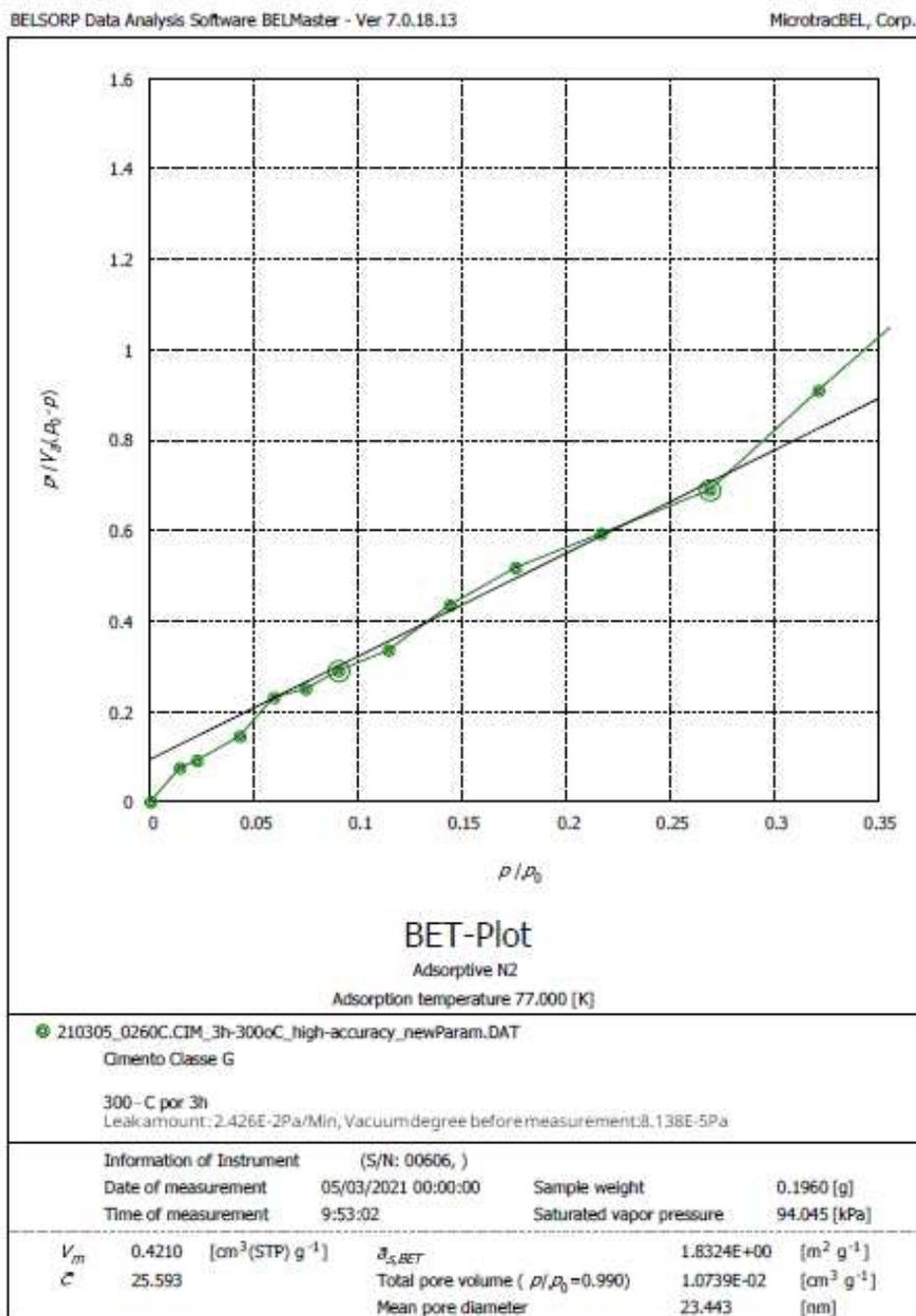


Figura 4.2 – Análise de área específica (BET) do Cimento Portland Classe G.

4.2 Caracterização física e química da sílica ativa

Os resultados das análises de conformidade da sílica ativa foram fornecidos pela fabricante e estão apresentados na Tabela 4.2. Vale frisar que os valores estão de acordo com os limites estabelecidos na NBR 13956 (2012).

Tabela 4.2 – Análise de conformidade da sílica ativa Elkem 920D.

	Valor informado pela Elkem	LIMITES NBR 13956
<u>Exigências químicas</u>		
SiO ₂	96,29 %	≥ 85,0 %
Umidade	0,14 %	≤ 3,0 %
Perda ao fogo	1,91	≤ 6,0 %
Eq. Alcalino em Na ₂ O	0,60	≤ 1,5 %
<u>Exigências físicas</u>		
Resíduo na peneira 45µm	≤ 10 %	≤ 10 %
Densidade aparente	499 kg/m ³	≥ 350 kg/m ³
Superfície específica	-	15 < BET < 30 m ² /g
Índice atividade pozolânica	> 105 %	≥ 105

4.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

Na Figura 4.3, pode-se observar a análise termogravimétrica da sílica ativa. O resultado da TG, representado pela linha azul, indica que a perda de massa para aquele lote está situada no intervalo entre 45°C e 910°C. Ao relacionar a curva de TG com a DTG, representada pela linha vermelha, percebe-se que a decomposição térmica do material ocorreu em quatro intervalos de temperatura. Segundo Gao, Hu e Yao (2015), os primeiros dois intervalos de perda estão relacionados com a perda de água, sendo que o intervalo de 45°C a 100°C corresponde à perda de água livre e o segundo intervalo de 100°C a 350°C está associado à água ligada. O restante da perda de massa está relacionado com a presença de impurezas na amostra de sílica ativa, resultando em uma perda de aproximadamente 1,7%. A análise mostra-se coerente com a literatura, já que a estrutura de sílica é termicamente inerte (RANJAN e BRITAIN, 2007).

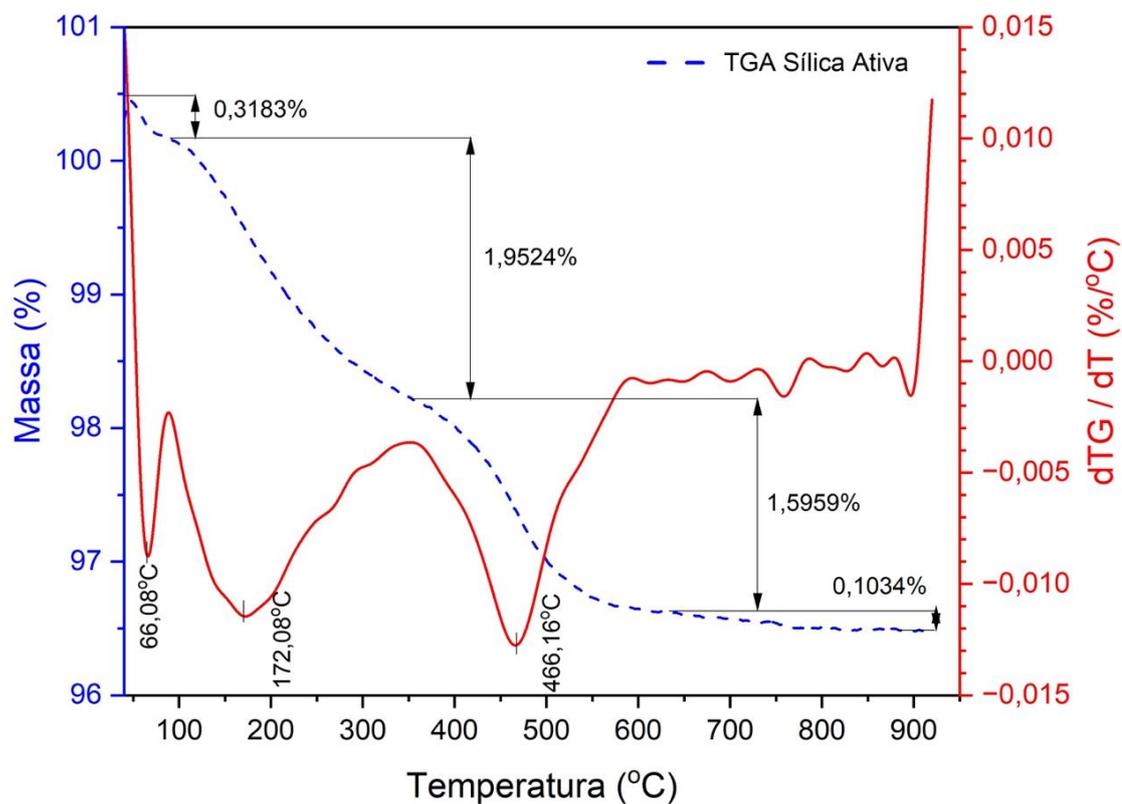


Figura 4.3 – Análise termogravimétrica da Sílica Ativa Elkem 920D.

4.2.2 Análise de área superficial específica

A Figura 4.4 mostra a análise de área superficial específica da sílica ativa. O resultado indica uma área superficial específica de aproximadamente 19 m²/g.

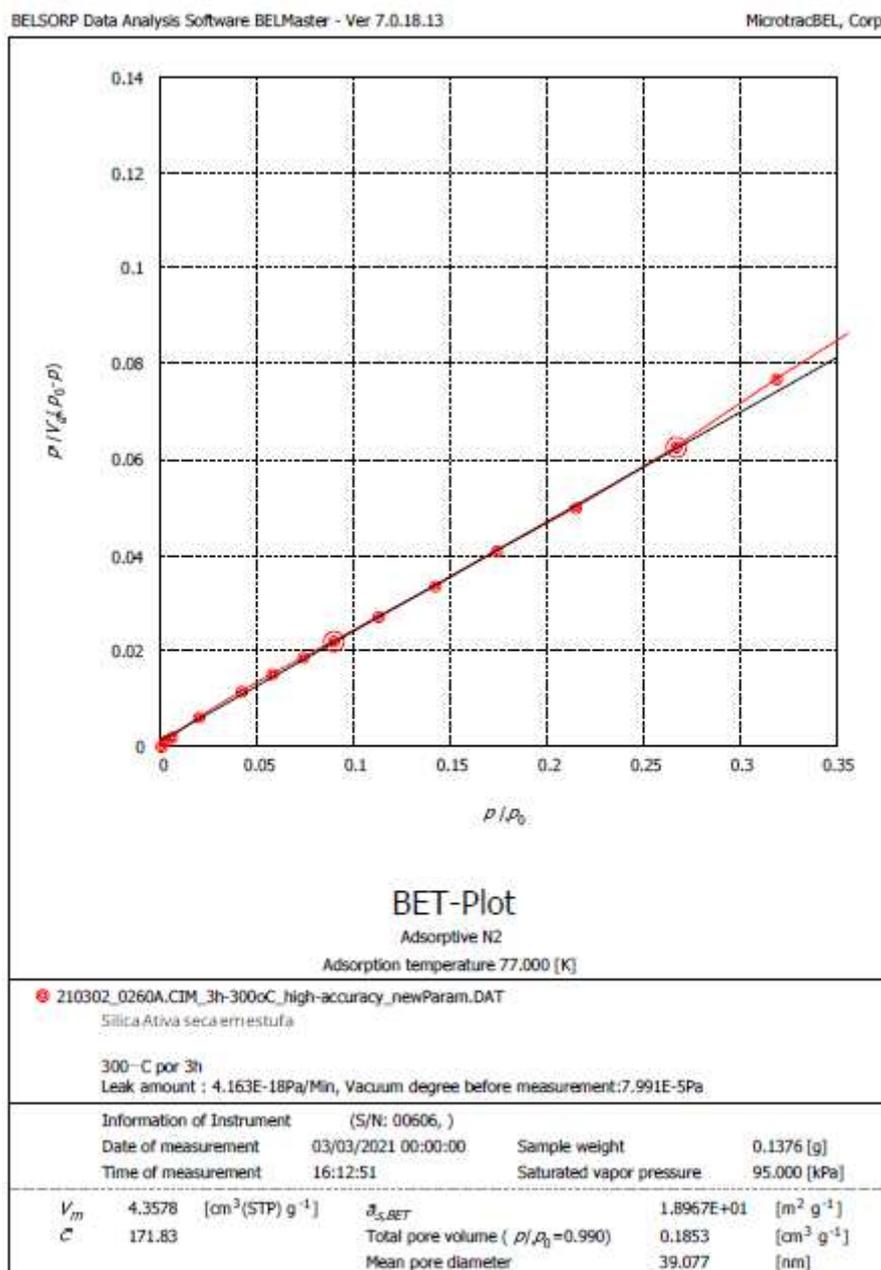


Figura 4.4 – Análise de área específica (BET) da sílica ativa.

4.3 Caracterização física e química da sílica ativa com cobertura gráfica

4.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 4.5 mostra a análise termogravimétrica da sílica nanoestruturada. O resultado da TG, representado pela linha azul, indica que a perda de massa para tal lote encontra-se no intervalo entre 40°C e 600°C. A curva de DTG representada pela

linha vermelha indica que a decomposição térmica do material ocorreu em dois momentos. Entre 40°C e 100°C houve perda de aproximadamente 0,3% do material, representando a porcentagem de perda de grupos contendo oxigênio, podendo ser umidade ou estruturas oxigenadas ligadas ao material. Entre 360°C e 600°C, com pico de perda máxima em 478°C, houve perda de aproximadamente 12% do material. Essa perda correspondente a decomposição do material carbônico recobrando os grãos da sílica ativa.

Segundo Farivar *et al.* (2021), estruturas de óxido de grafeno exibem uma análise termogravimétrica (TG) que tem início de queima por volta de 150°C e encerramento por volta de 600°C. Essa análise mostra dois picos máximos, um por volta de 180°C e 220°C, correspondente a liberação de grupos oxigenados, e outro por volta de 530°C a 620°C, que está associado à liberação de grupos carbônicos defeituosos. No caso da TG de óxidos de grafeno reduzido, a faixa de temperatura de queima é de 300°C a 600°C, e apenas um pico de perda máxima é observado, ocorrendo por volta de 520°C a 620°C, relacionando à queima de estruturas de carbono defeituosas.

Dentro do contexto da sílica ativa com cobertura grafitica, o material identificado na superfície da sílica demonstra semelhança significativa com o óxido de grafeno reduzido. Sua temperatura de pico máximo é ligeiramente inferior àquela tipicamente encontrada na literatura. Essa diferença sugere que o óxido de grafeno reduzido, aqui apresentado, possui uma quantidade um pouco mais elevada de defeitos em comparação com amostras mais comuns descritas na literatura. No entanto, esses defeitos são inferiores quando comparados com óxidos de grafeno altamente defeituosos.

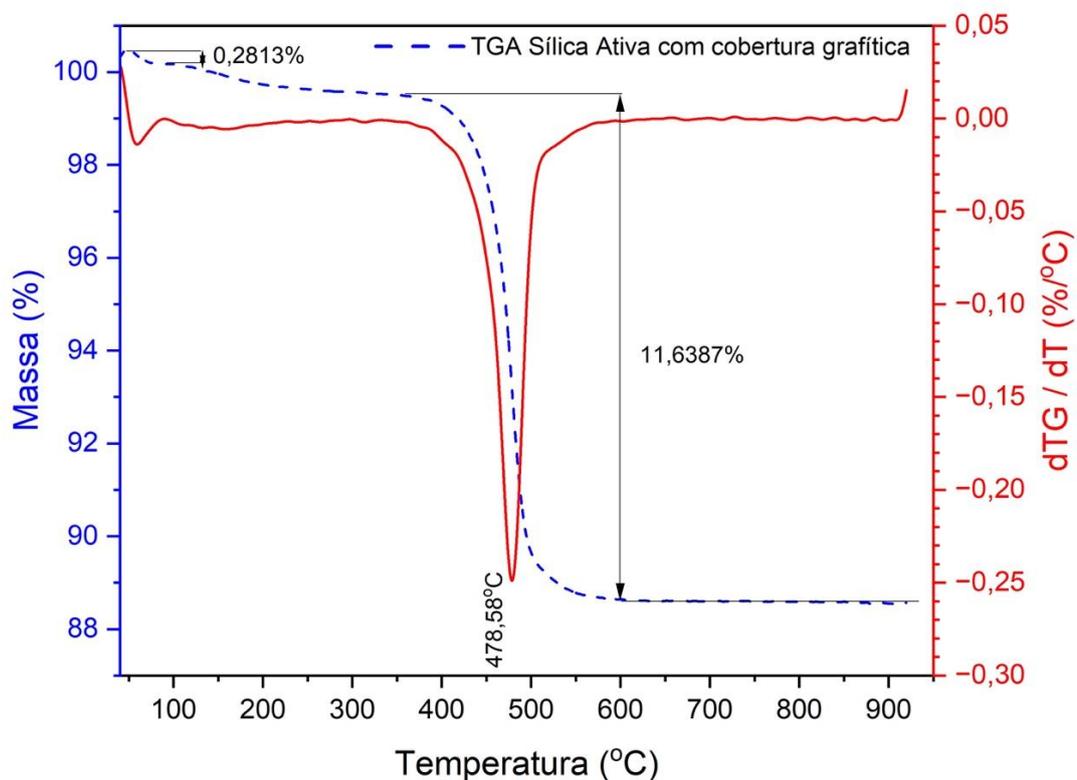


Figura 4.5 – Análise termogravimétrica da sílica ativa nanoestruturada

4.3.2 Análise de espectroscopia Raman

A Figura 4.6 mostra a análise da espectroscopia Raman da sílica nanoestruturada. Segundo a literatura, para materiais gráfiticos a banda G, que está relacionada ao nível de grafitação/organização do material é encontrada a 1581cm^{-1} , a banda G' a cerca de 2700 cm^{-1} e a banda D, relacionada ao nível de desorganização do material, é encontrada a cerca de 1350cm^{-1} , que é cerca da metade de frequência da banda G' (MALARD *et al.*, 2009).

O espectro exibido mostra semelhanças com materiais gráfiticos, especialmente com o óxido de grafeno (GO) ou com o óxido de grafeno reduzido (rGO). Isso é evidenciado pelo fato de que a intensidade da banda D é menor que a banda G, indicando a presença de defeitos consideráveis na estrutura carbônica. No entanto, esses defeitos são inferiores ao nível de organização, o que indica uma estrutura com pouca desorganização, seja por defeitos estruturais ou por estruturas

oxigenadas ligantes. Outro aspecto analisado é a relação de intensidade entre os picos D e G (ID/IG). Segundo a literatura, para óxido de grafeno a relação ID/IG fica entre 0,89 e 1,1, enquanto para o óxido de grafeno reduzido, a relação ID/IG fica menor que 0,89 (FARIVAR *et al.*, 2021). O resultado apresentado aqui corrobora com os resultados obtidos na análise da TGA, sugerindo que o material depositado sobre a sílica ativa é uma forma de óxido de grafeno reduzido.

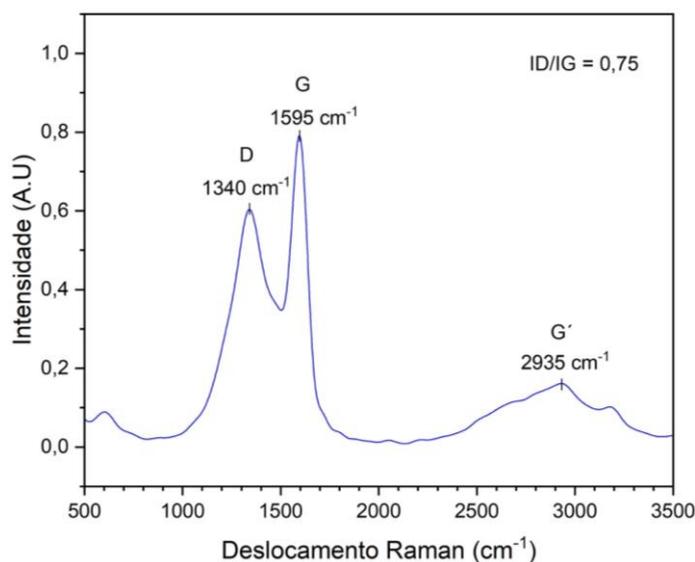


Figura 4.6 – Análise da Espectroscopia Raman na sílica ativa nanoestruturada

4.3.3 Análise de área superficial específica

A análise de área superficial específica da sílica ativa, conforme apresentado no item 4.2.2, demonstra que, antes do recobrimento, a sílica apresentava uma área superficial específica (ASE) de cerca de $19 \text{ m}^2/\text{g}$. Após o processo de recobrimento, a sílica nanoestruturada exibiu ASE de $56,4 \text{ m}^2/\text{g}$, conforme ilustrado no relatório do Apêndice 1. Esses resultados indicam que a deposição do filme carbônico resultou em um aumento de $37,4 \text{ m}^2/\text{g}$ na área específica.

4.3.4 Análise de microscopia de força atômica (AFM)

As Figuras 4.7 e 4.8 mostram as topografias (gráficos) obtidas por meio do AFM. Essas representações indicam que a espessura da cobertura gráfitica está na faixa de $1,4 - 1,5 \text{ nm}$. Esse resultado sugere que o número de camadas de cobertura

grafítica é próximo de 4 ($1,4 \text{ nm} / 0,34 \text{ nm} \approx 4$). Ao associar esse resultado à análise do Raman e TG, é possível afirmar que o material que recobre as estruturas de sílica ativa é um óxido de grafeno reduzido, contendo por volta de 4 folhas e com comprimento médio entre $1 \mu\text{m}$ a $2 \mu\text{m}$.

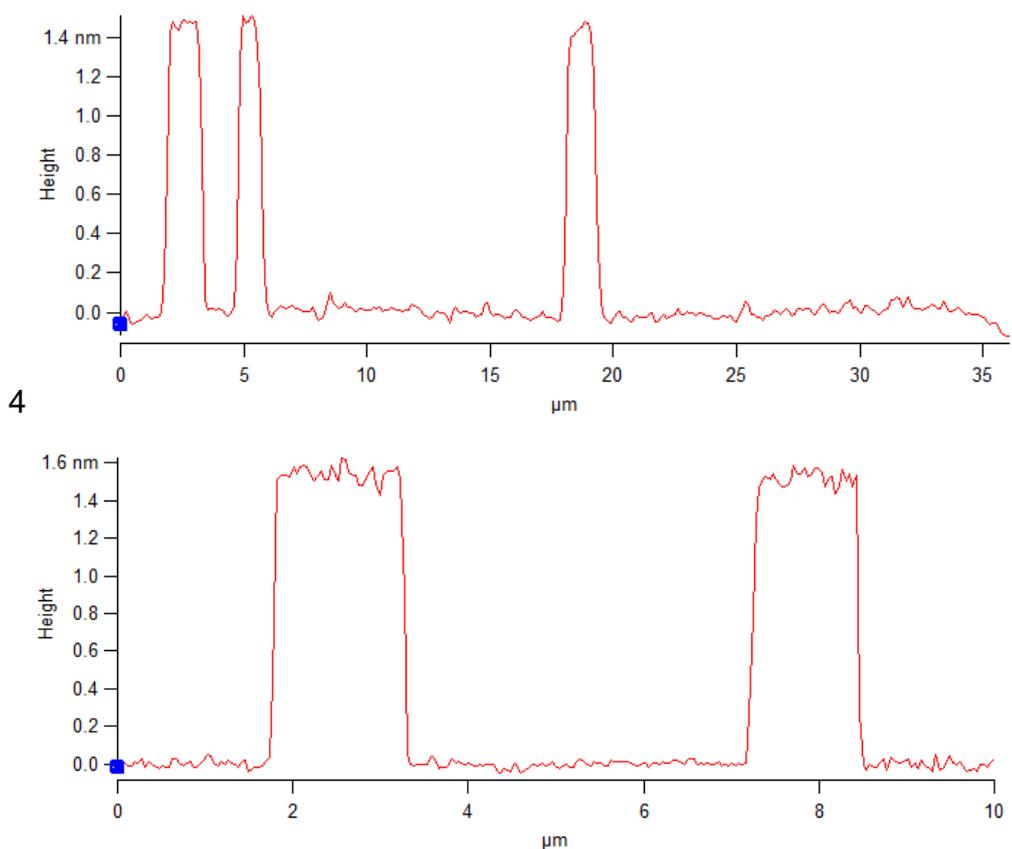


Figura 4.7 – Topografias da cobertura grafítica da sílica ativa obtidas pela microscopia de força atômica (AFM)

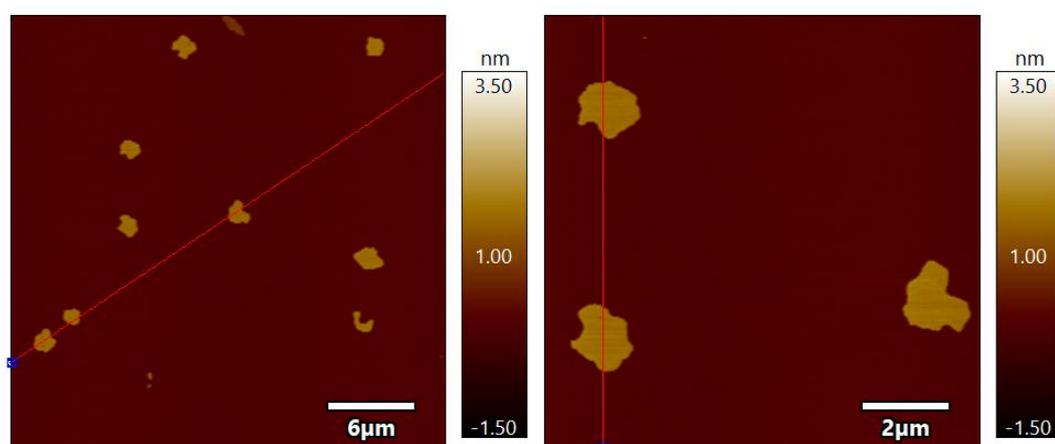


Figura 4.8 – Imagens da cobertura grafítica da sílica ativa obtidas pela microscopia de força atômica (AFM)

4.3.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.9 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa com cobertura grafitica. Nas imagens podem ser identificadas esferas de tonalidade mais clara e mais escuras, representando regiões com e sem cobertura grafitica (marcadas em azul e amarelo). Este contraste sugere que o revestimento não foi homogêneo em todas as regiões. Essa falta de uniformidade é novamente ressaltada na região destacada em verde, onde se observa a presença de uma formação carbônica entre as estruturas da sílica.

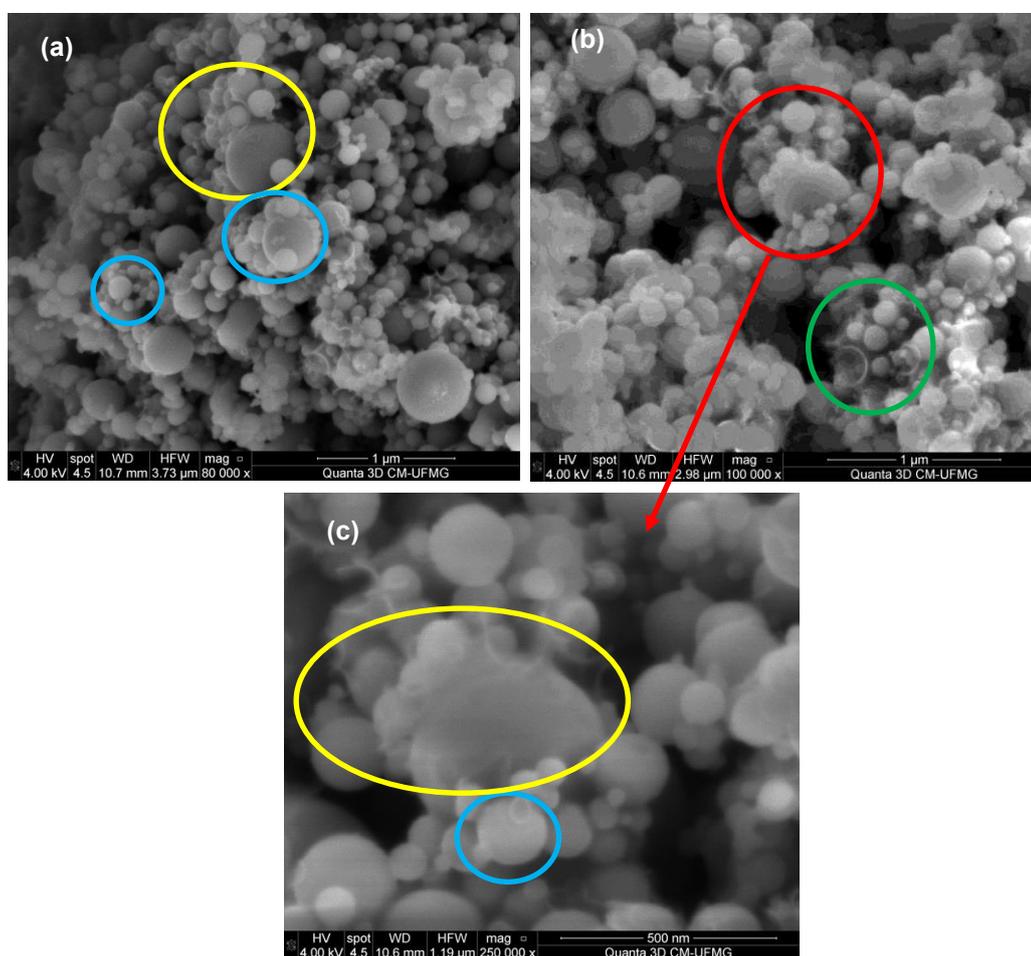


Figura 4.9 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da sílica ativa nanoestruturada: (a) imagem ampliada 80.000X. (b) imagem ampliada 100.000X. (c) imagem ampliada 250.000X da imagem (b).

4.4 Comportamento reológico

Um dos objetivos deste trabalho foi verificar se a presença da cobertura gráfitica na sílica ativa iria alterar significativamente o comportamento reológico das pastas de cimento Portland Classe G.

4.4.1 *Mini-slump* de Kantro

Os raios médios, determinados pela média do espalhamento (direita, esquerda, acima e abaixo) após a remoção do molde do *mini-slump* de Kantro, para pastas produzidas com e sem cobertura gráfitica estão apresentados na Tabela 4.3. O gráfico apresentado na Figura 4.10 mostra o comportamento reológico dessas pastas ao em relação ao teor de cobertura gráfitica.

Tabela 4.3 – Resultado do *mini-slump* das pastas com e sem cobertura gráfitica.

Pastas de cimento	Raio Médio (mm)	Desvio Padrão (mm)	Coefficiente de Variação (%)
REF	35,25	0,87	2,46
GSI0025	35,75	0,25	0,70
GSI005	35,50	0,43	1,22
GSI01	35,58	0,38	1,07

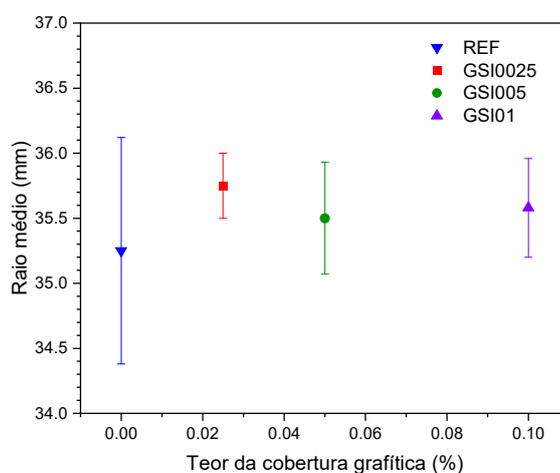


Figura 4.10 – Comportamento reológico das pastas produzidas com e sem cobertura gráfitica

Com relação à dispersão dos dados coletados, os coeficientes de variação obtidos foram inferiores a 3%, demonstrando uma homogeneidade dos resultados.

Os raios médios das pastas contendo cobertura gráfitica foram discretamente superiores em relação as pastas sem cobertura gráfitica, máximo de aproximadamente 1,5%. Porém, em função dos valores dos desvios padrão encontrados, a análise desses resultados permite afirmar que as médias dos espalhamentos das pastas são praticamente equivalentes a pasta de referência, ou seja, as diferenças não são significativas. Este resultado corrobora com o encontrado por Paula *et al.* (2014), Tan *et al.* (2017) e Soares *et al.* (2019) para as pastas com relação a/c igual a 0,5 que analisaram nanotubos de carbono.

4.4.2 Reometria rotacional de fluxo

As curvas de fluxo características para cada pasta de cimento investigada estão mostradas na Figura 4.11. A análise desses resultados revela semelhança entre as formas das curvas, independentemente da presença de grafeno. A análise também indica a presença de histerese para todas as pastas entre as curvas ascendente e descendente. Essa histerese pode ser explicada pela quebra microestrutural que leva a uma diminuição da tensão de cisalhamento sob a mesma taxa de cisalhamento. Todas as pastas, em sua correspondente curva descendente, também exibem um comportamento linear para taxas de cisalhamento acima de 100 s^{-1} , o que corresponde ao modelo de Bingham. Assim, nesta investigação, os dados das curvas descendentes, para taxas de cisalhamento acima de 60 s^{-1} , foram utilizados para adquirir a tensão de escoamento e a viscosidade plástica (Wallevik, 2009 e Jiang *et al.*, 2018).

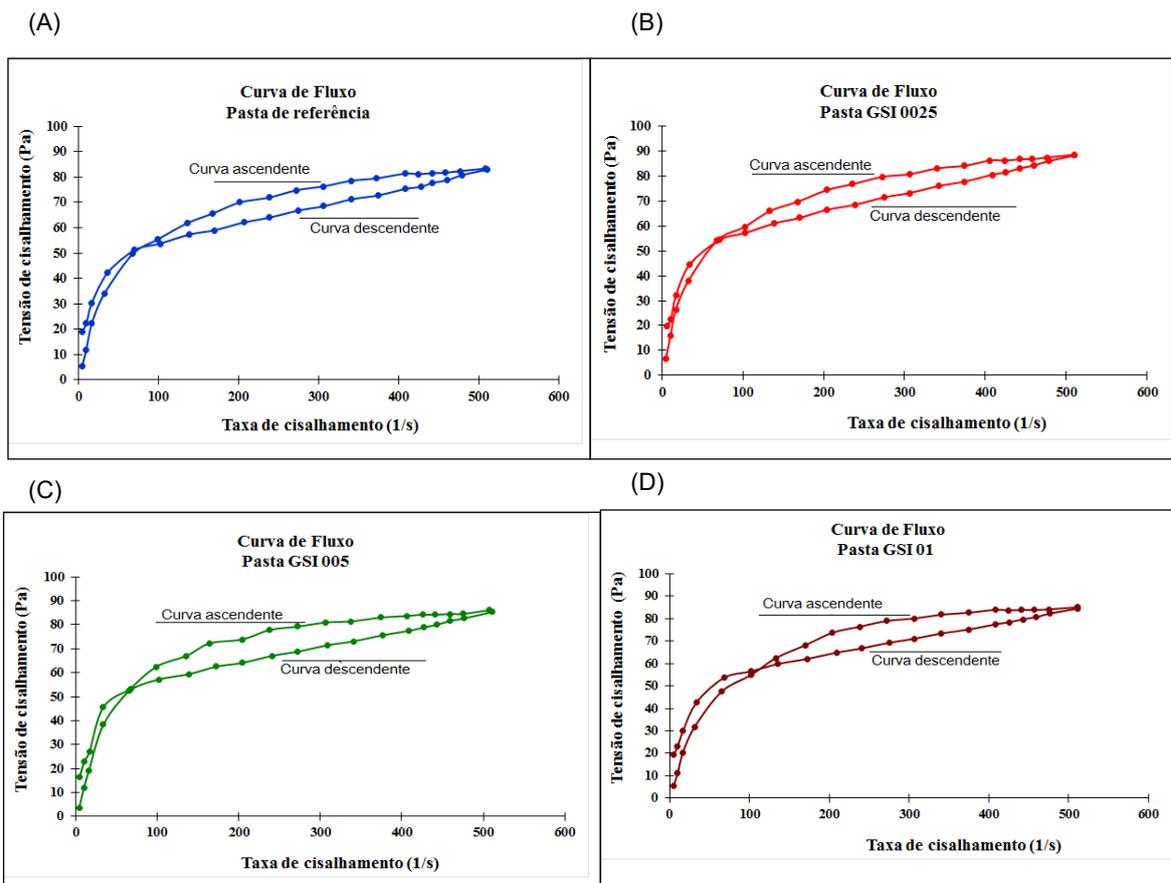


Figura 4.11 – Curvas de fluxo para as pastas avaliadas: (A) Curva de fluxo para a pasta de referência. (B) Curva de fluxo para a pasta GSI0025. (C) Curva de fluxo para a pasta GSI005. (D) Curva de fluxo para a pasta GSI01.

De acordo com Oliveira (2018), ao examinar a área da região delimitada entre as curvas, é possível mensurar a dependência do comportamento da pasta em relação ao tempo. Nesse contexto, quanto maior a área, maior é a sua dependência reológica do tempo. Para a avaliação desse parâmetro foram mensuradas as áreas das histereses em todas as amostras de pasta através do *software Origin*, após todos os gráficos de reometria serem plotados, como mostrado na Figura 4.11.

Com base na Tabela 4.4, que destaca em cinza a área média das histereses das amostras das pastas analisadas, observa-se que conforme a concentração de sílica ativa recoberta com carbono aumenta, a dependência reológica em relação ao tempo diminui. Portanto, a amostra em que a dependência é mais proeminente é a pasta contendo 0,025% de sílica ativa recoberta.

Tabela 4.4 – Histereses das pastas: REF, GSI10025, GSI005 e GSI01.

		HISTERESE (Pa/s)
AMOSTRA	REF_01	2263,4
	REF_02	1833,2
	REF_03	1980,7
MÉDIA		2025,8
DESVIO PADRÃO		± 218,6
AMOSTRA	GSI0025_01	1893,1
	GSI0025_02	2126,8
	GSI0025_03	3026,6
MÉDIA		2348,8
DESVIO PADRÃO		± 598,5
AMOSTRA	GSI005_01	2836,8
	GSI005_02	1989,5
	GSI005_03	2071,8
MÉDIA		2299,4
DESVIO PADRÃO		± 467,3
AMOSTRA	GSI01_01	2283,1
	GSI01_02	2178,1
	GSI01_03	2149,5
MÉDIA		2203,6
DESVIO PADRÃO		± 70,3

Pastas de cimento sem cobertura grafitica

A Figura 4.12 apresenta as curvas de fluxo, no trecho descendente para taxas de cisalhamento acima de 60 s^{-1} , das pastas sem teor de cobertura grafitica.

Os valores obtidos para o limite de escoamento (**LE**) e viscosidade plástica (**VP**), destas mesmas pastas estão mostrados na Tabela 4.5. Pode-se observar que o **LE** das pastas **REF01** e **REF02** foram praticamente iguais, e o da pasta **REF03** foi 10% inferior a estas. A **VP** da **REF01** foi 9% em média, superior as demais. Os valores do coeficiente **R²** apresentados nesta mesma tabela estão muito próximos da unidade o que indica que o comportamento das pastas se ajusta muito bem ao modelo Bingham.

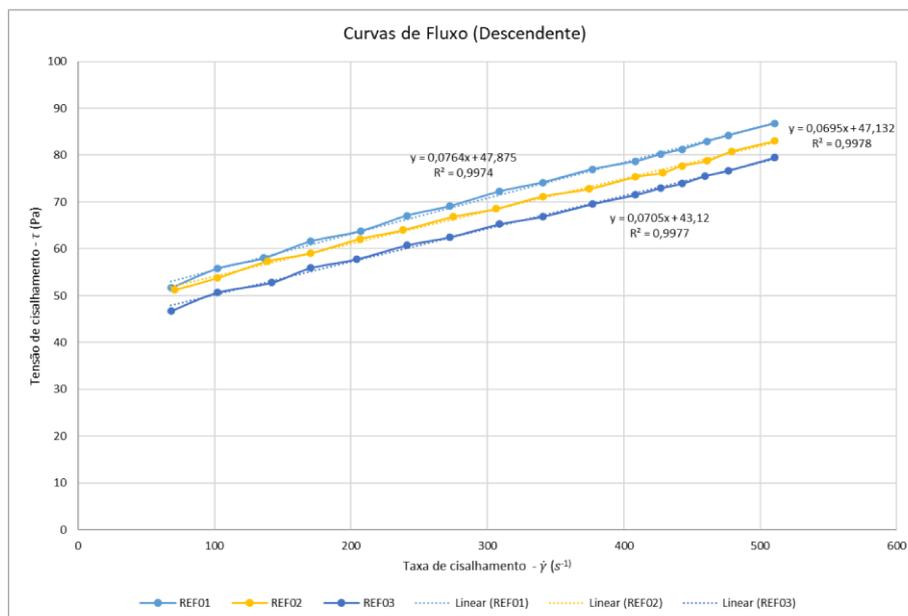


Figura 4.12 – Curvas de fluxo – descendente – Pastas sem cobertura gráfica

Tabela 4.5 – Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas sem cobertura gráfica.

AMOSTRA	LE (Pa)	VP (Pa.s)	R ²
REF01	47,87	0,0764	0,9974
REF02	47,13	0,0695	0,9978
REF03	43,12	0,0705	0,9977

Pastas de cimento com 0,025% de cobertura gráfica

A Figura 4.13 apresenta as curvas de fluxo, no trecho descendente para taxas de cisalhamento acima de 60 s^{-1} , das pastas com teor de 0,025% de cobertura gráfica.

Os valores obtidos para o limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP), destas mesmas pastas estão mostrados na Tabela 4.6. Pode-se observar que o LE das pastas **GSI0025(01)** e **GSI0025(03)** foram ligeiramente diferentes, sendo o da **GSI0025(03)** o de maior valor, e o da pasta **GSI0025(02)** foi aproximadamente 9% inferior a estas. A VP da **GSI0025(03)** foi aproximadamente 7% em média, superior as demais. Os valores do coeficiente R² apresentados nesta mesma tabela estão muito próximos da unidade o que indica que o comportamento das pastas também se ajusta muito bem ao modelo Bingham.

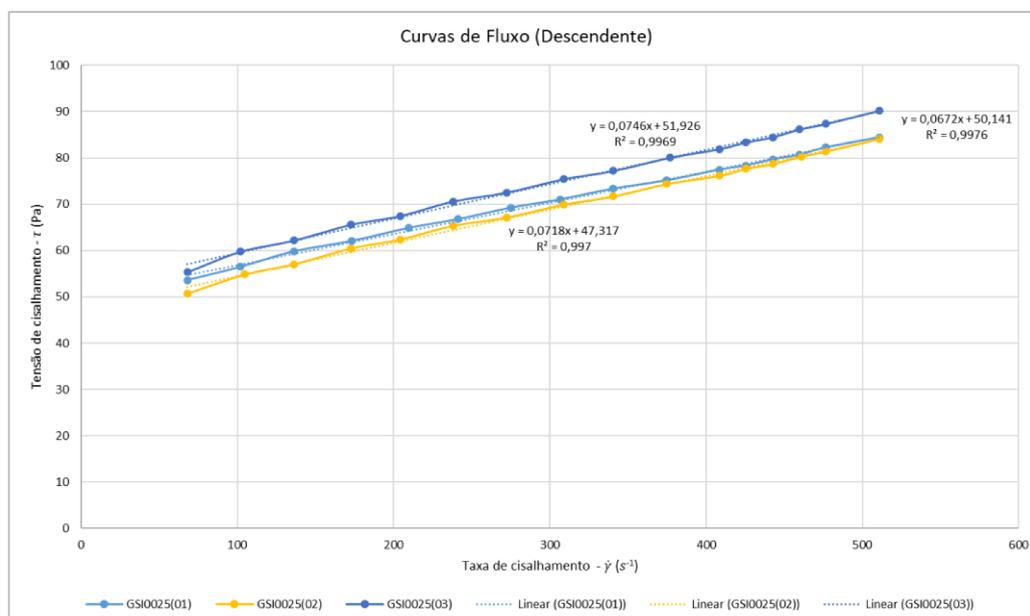


Figura 4.13 – Curvas de fluxo – descendente – Pastas com 0,025% de cobertura gráfica

Tabela 4.6 – Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas com teor de 0,025% de cobertura gráfica.

AMOSTRA	LE (Pa)	VP (Pa.s)	R ²
GSI0025(01)	50,14	0,0672	0,9976
GSI0025(02)	47,32	0,0718	0,9970
GSI0025(03)	51,93	0,0746	0,9969

Pastas de cimento com 0,05% de cobertura gráfica

A Figura 4.14 apresenta as curvas de fluxo, no trecho descendente para taxas de cisalhamento acima de $60 s^{-1}$, das pastas com teor de 0,05% de cobertura gráfica.

Os valores obtidos para o limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP), destas mesmas pastas estão mostrados na Tabela 4.7. Pode-se observar que o LE das pastas **GSI005(01)** e **GSI005(02)** são praticamente iguais, e o da pasta **GSI005(03)** foi aproximadamente 5% em média, inferior a estas. A VP da **GSI005(02)** foi superior a **GSI005(01)** e **GSI005(03)**, em aproximadamente 11% e 6%, respectivamente. Os valores do coeficiente R² apresentados nesta mesma tabela estão muito próximos da unidade o que indica que o comportamento das pastas também se ajusta muito bem ao modelo Bingham.

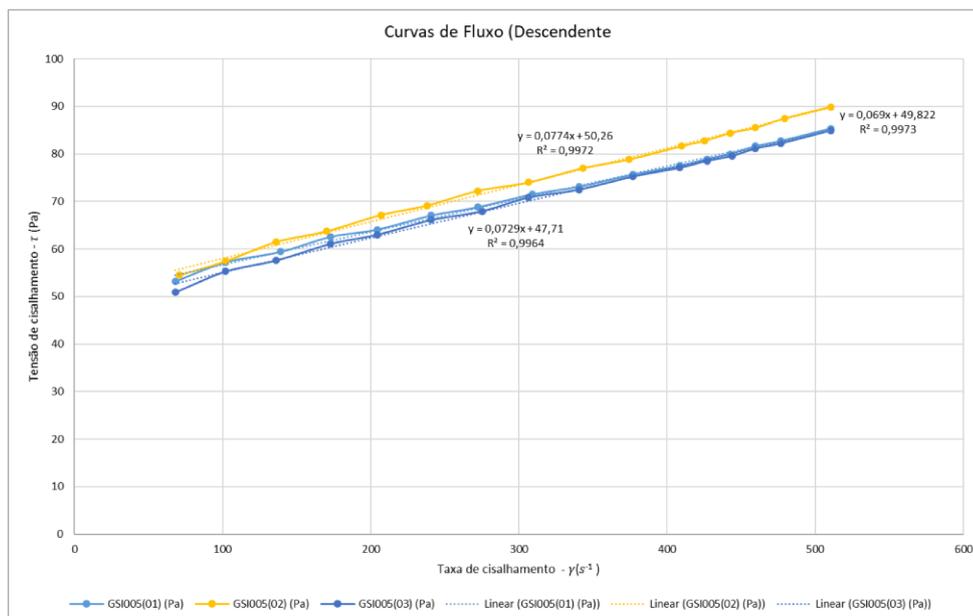


Figura 4.14 – Curvas de fluxo – descendente – Pastas com 0,05% de cobertura gráfica

Tabela 4.7 – Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas com teor de 0,05% de cobertura gráfica.

AMOSTRA	LE (Pa)	VP (Pa.s)	R ²
GSI005(01)	49,82	0,0690	0,9973
GSI005(02)	50,26	0,0774	0,9972
GSI005(03)	47,71	0,0729	0,9964

Pastas de cimento com 0,1% de cobertura gráfica

A Figura 4.15 apresenta as curvas de fluxo, no trecho descendente para taxas de cisalhamento acima de $60 s^{-1}$, das pastas com teor de 0,1% de cobertura gráfica.

Os valores obtidos para o limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP), destas mesmas pastas estão mostrados na Tabela 4.8. Pode-se observar que o LE das pastas **GSI01(01)** e **GSI01(02)** são praticamente iguais, e o da pasta **GSI01(03)** foi aproximadamente 10% em média, superior a estas. A VP da **GSI01(03)** foi 4,5% em média, inferior as demais. Os valores do coeficiente **R²** apresentados nesta mesma tabela estão muito próximos da unidade o que indica que o comportamento das pastas também se ajusta muito bem ao modelo Bingham.

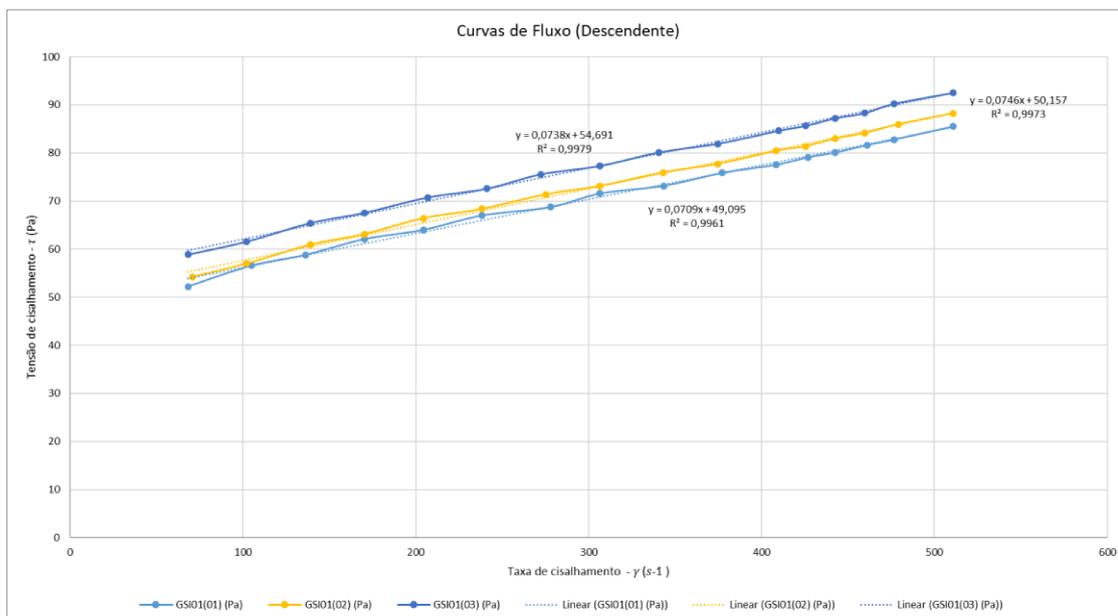


Figura 4.15 – Curvas de fluxo – descendente – Pastas com 0,1% de cobertura gráfica

Tabela 4.8 – Limites de escoamento e viscosidade plástica – pastas com teor de 0,1% de cobertura gráfica.

AMOSTRA	LE (Pa)	VP (Pa.s)	R ²
GSI01(01)	49,10	0,0709	0,9973
GSI01(02)	50,16	0,0746	0,9972
GSI01(03)	54,69	0,0738	0,9964

Comparativo do comportamento reológico das pastas sem cobertura gráfica e com 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura gráfica

Pode-se verificar pelas curvas de fluxo mostradas na Figura 4.16 que as pastas de cimento contendo cobertura gráfica **GSI0025**, **GSI005** e **GSI01** apresentaram praticamente o mesmo comportamento reológico da pasta sem cobertura gráfica **REF**.

Os valores obtidos para o limite de escoamento (**LE**) e viscosidade plástica (**VP**) com seus respectivos desvios-padrão destas pastas estão mostrados na Tabela 4.9.

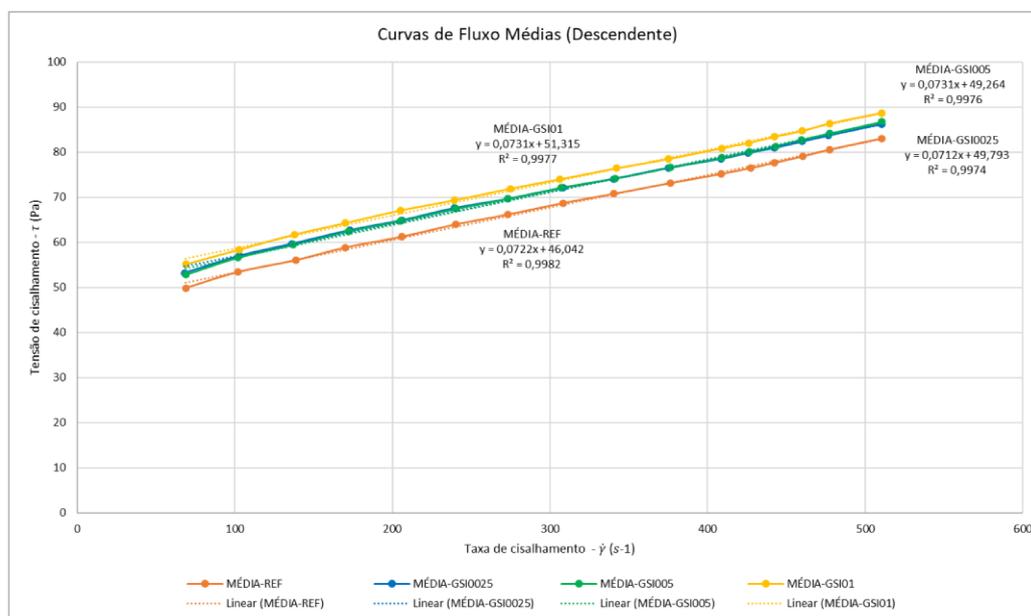


Figura 4.16 – Curvas de fluxo – descendente – Médias

Tabela 4.9 – Limites de escoamento e viscosidade plástica – médias.

AMOSTRA	LE (Pa)	VP (Pa.s)	R ²
REF	46,04 ± 2,56	0,072 ± 0,004	0,998
GSI0025	49,79 ± 2,32	0,071 ± 0,004	0,997
GSI005	49,26 ± 1,36	0,073 ± 0,004	0,997
GSI01	51,31 ± 2,97	0,073 ± 0,004	0,998

Conforme a análise do teste *t-Student*, os valores das médias do **LE** e **VP** foram estatisticamente equivalentes aos da pasta de referência, independentemente do teor de cobertura gráfrica. Dessa forma a presença dos teores de 0,025%, 0,05% e 0,01% de cobertura gráfrica não alterou a reologia das pastas de cimento.

Todas as pastas com cobertura gráfrica se mantiveram estáveis e sem sinal de sedimentação. Este resultado corrobora com o obtido por Paula *et al.* (2014) e Soares *et al.* (2019) para as pastas utilizando o cimento classe G, e difere dos resultados obtidos por Santra *et al.* (2012) que demonstram perda de trabalhabilidade das pastas estudadas para cimentação de poços de petróleo com adição de nanotubos de carbono.

Este resultado corrobora também os valores encontrados por meio do *mini slump* de Kantro. Apesar do teste do *mini slump* ser um ensaio monoponto, ele é mais simples

de executar e não requiere equipamentos sofisticados e por isso pode ser usado no campo depois da composição da pasta ter sido ajustada em laboratório.

4.5 Calor de hidratação

4.5.1 Perfis Térmicos

Foram determinados 3 perfis térmicos para cada uma das pastas com e sem cobertura grafítica. Além disso, foi determinado o perfil térmico médio para todas as pastas em estudo. Os perfis térmicos que mais se aproximaram dos perfis térmicos médios foram tomados como o perfil representativo para cada pasta ensaiada pois este corresponde ao comportamento real observado do material.

Pastas de cimento sem cobertura grafítica

A Figura 4.17 apresenta os 3 perfis térmicos, além do perfil médio das pastas de cimento sem cobertura grafítica, já a Figura 4.18, apresenta o perfil térmico representativo das mesmas. Observa-se que os perfis térmicos das três amostras foram praticamente iguais ao longo de todo o ensaio.

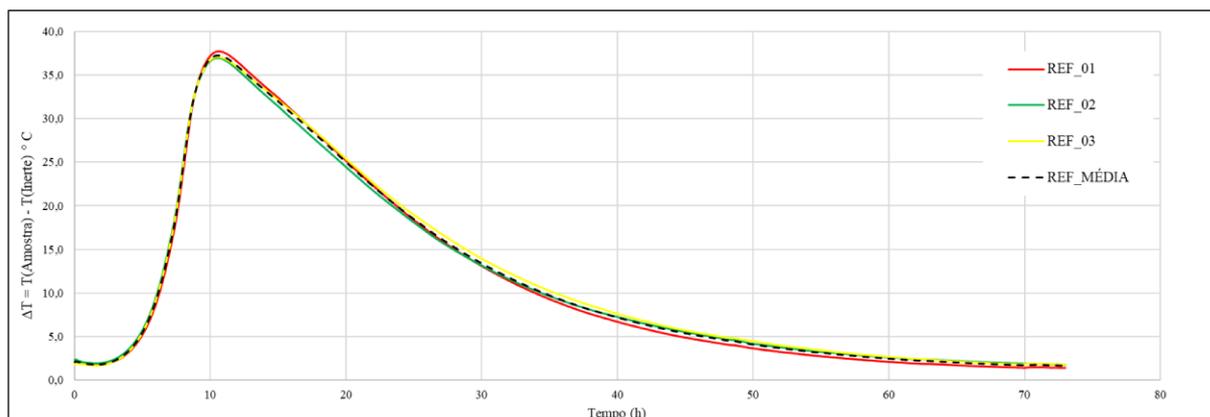


Figura 4.17 – Perfis térmicos – Pastas sem cobertura grafítica

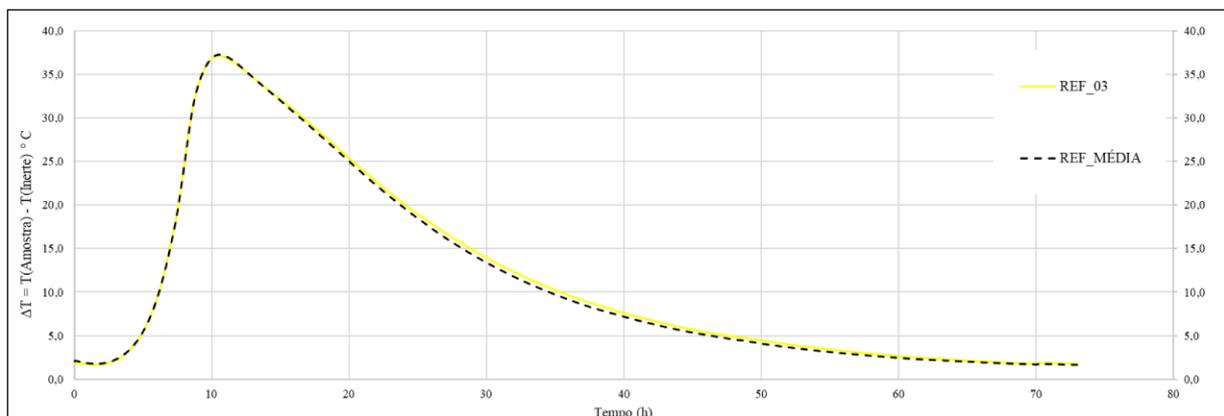


Figura 4.18 – Perfil térmico representativo – Pastas sem cobertura grafítica

Pastas de cimento com 0,025% de cobertura grafítica

A Figura 4.19 apresenta os 3 perfis térmicos, além do perfil médio das pastas de cimento com 0,025% de cobertura grafítica. Já a Figura 4.20, apresenta o perfil térmico representativo das mesmas. A pasta **GSI 0025_01** apresentou um perfil distinto das demais nas primeiras 24 horas de ensaio: temperatura de pico ligeiramente maior e idade correspondente à temperatura de pico também maior.

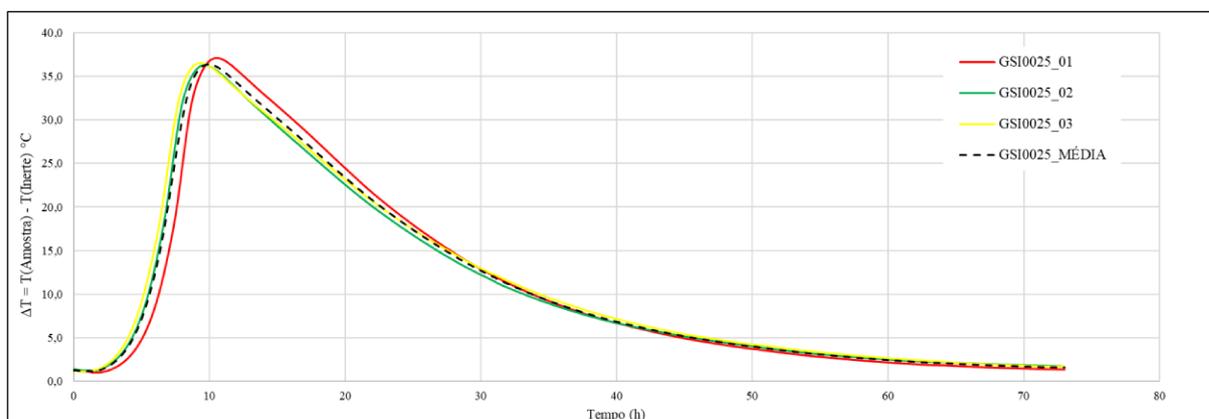


Figura 4.19 – Perfis térmicos – Pastas com 0,025% de cobertura grafítica

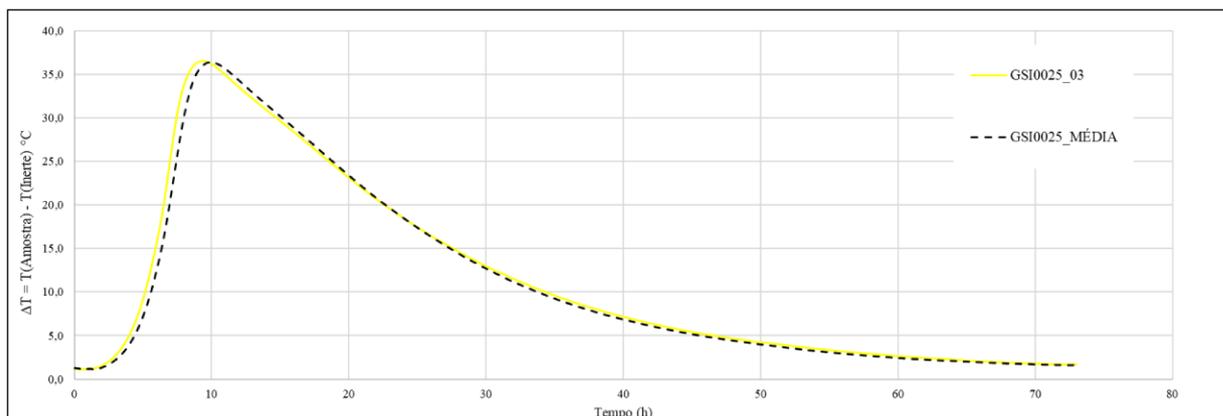


Figura 4.20 – Perfil térmico representativo – Pastas com 0,025% de cobertura gráfitica

Pastas de cimento com 0,05% de cobertura gráfitica

A Figura 4.21 apresenta os 3 perfis térmicos, além do perfil médio das pastas de cimento com 0,05% de cobertura gráfitica. Já a Figura 4.22, apresenta o perfil térmico representativo das mesmas. Neste caso também os perfis térmicos das três amostras foram praticamente iguais ao longo de todo o ensaio.

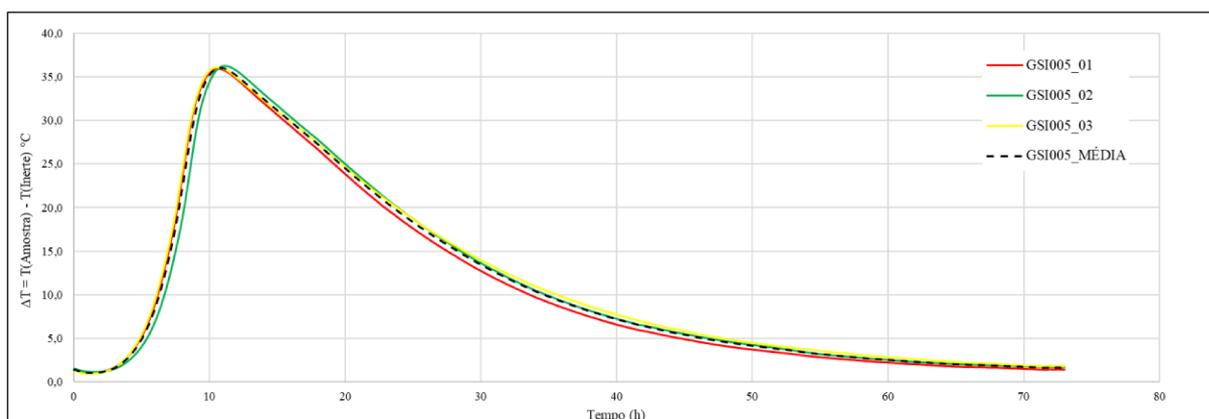


Figura 4.21 – Perfis térmicos – Pastas com 0,05% de cobertura gráfitica

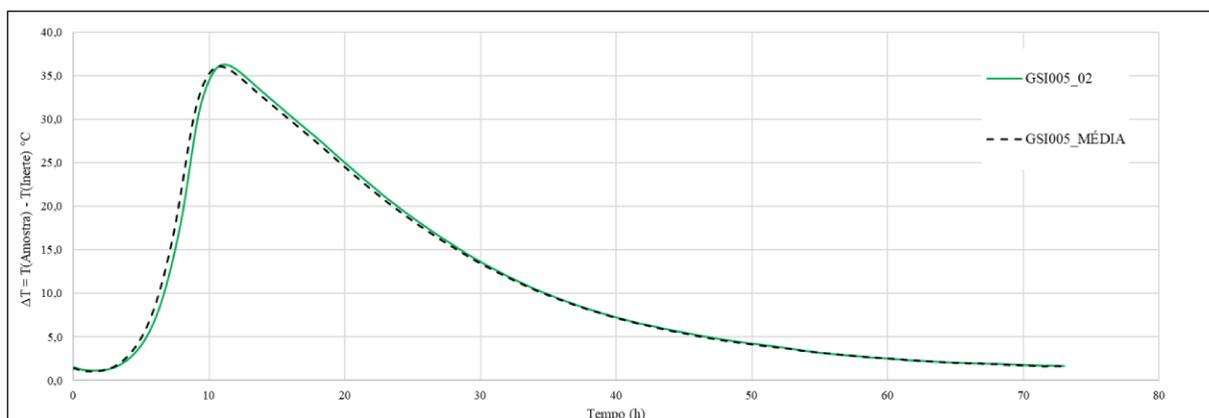


Figura 4.22 – Perfil térmico representativo – Pastas com 0,05% de cobertura gráfitica

Pastas de cimento com 0,1% de cobertura grafítica

A Figura 4.23 apresenta os 3 perfis térmicos, além do perfil médio das pastas de cimento com 0,1% de cobertura grafítica. Já a Figura 4.24, apresenta o perfil térmico representativo das mesmas. As pastas apresentaram perfis distintos nas primeiras 24 horas de ensaio o que promoveu idades correspondentes à temperatura de pico diferentes.

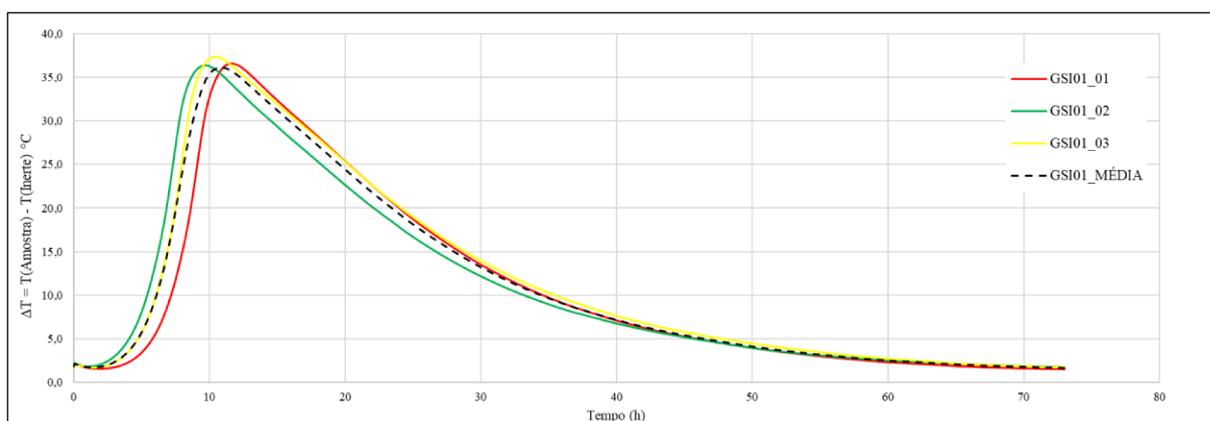


Figura 4.23 – Perfis térmicos – Pastas com 0,1% de cobertura grafítica

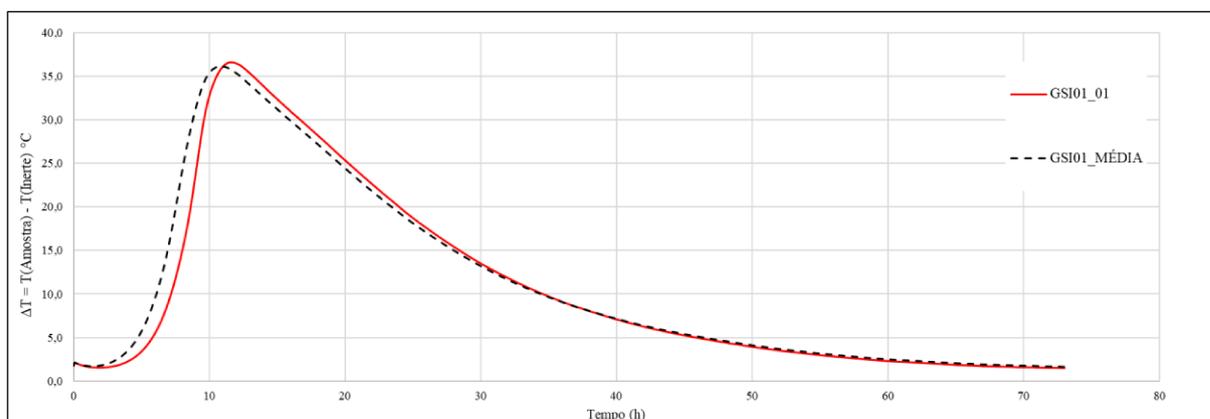


Figura 4.24 – Perfil térmico representativo – Pastas com 0,1% de cobertura grafítica

Comparativo dos perfis térmicos representativos das pastas sem cobertura grafítica e com 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura grafítica

A Figura 4.25 apresenta os perfis térmicos representativos das pastas de cimento com e sem cobertura grafítica. Da análise dos perfis térmicos foi possível observar que o a temperatura de pico média das pastas de cimento com e sem cobertura grafítica é praticamente a mesma. O perfil térmico da pasta mais representativa da composição GSI0025 apresentou um tempo menor correspondente à temperatura

de pico seguido da pasta de referência. As pastas com maiores teores de cobertura gráfrica tiveram tempos maiores para atingir a temperatura de pico. Por outro lado, a partir do tempo de 30 horas, todas as pastas apresentaram o mesmo perfil térmico. Os picos das amostras estão próximos ao tempo de fim de pega das pastas de cimento, que após ocorrido, começa a reduzir a temperatura. A retração térmica se inicia (importância da cura) e inicia a fase de endurecimento e ganho de resistência mecânica das pastas.

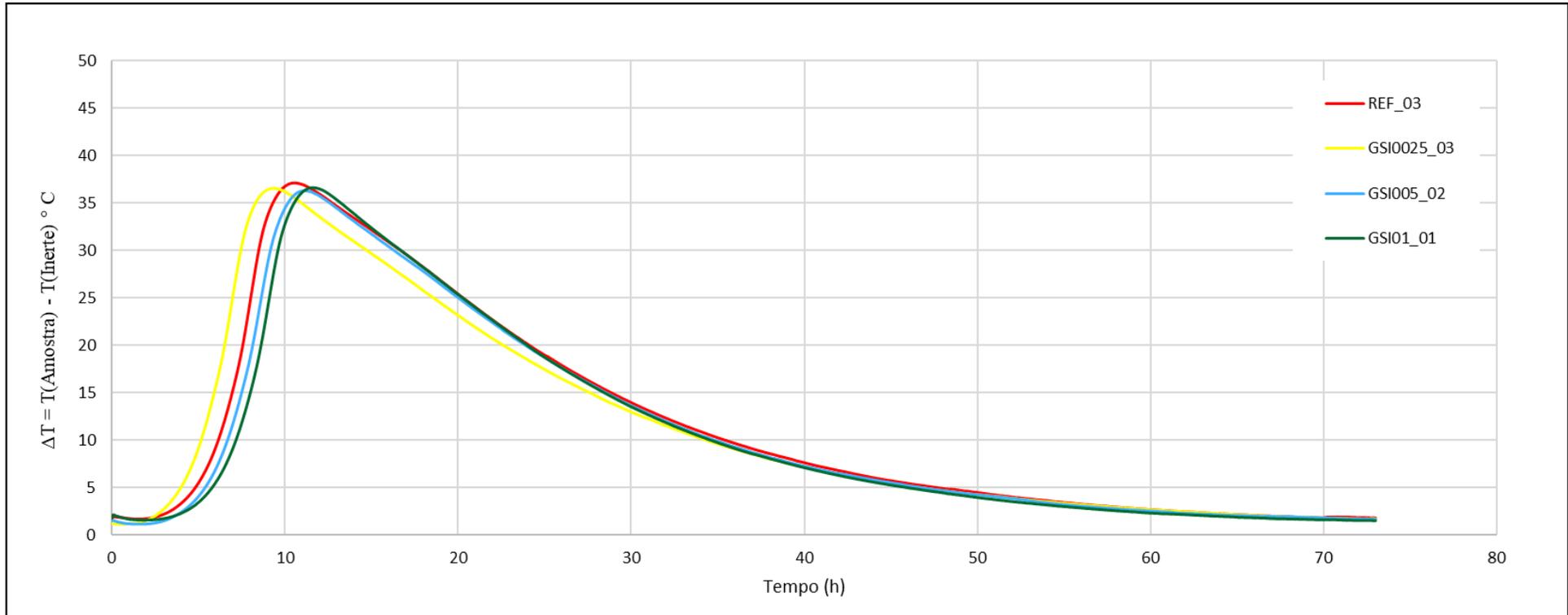


Figura 4.25 – Perfis térmicos representativos de cada pasta

4.5.2 Calor acumulado

A quantidade de calor foi calculada multiplicando-se a massa térmica de cada material (massa do material pelo seu calor específico) pela variação da temperatura (ΔT), conforme equação 3.

$$\Delta Q = m \cdot C \cdot \Delta T \quad (3)$$

onde:

m é a massa do material (g);

C é o calor específico do material (J/g.°C);

Q é o calor (J).

O calor específico, na faixa de 10 a 65°C das matérias-primas utilizadas nas pastas de cimento foi determinada pela análise digital diferenciada de calorimetria (DSC). Esses valores são apresentados na Tabela abaixo para cada componente e serão utilizados no cálculo da energia acumulada.

Tabela 4.10 - Calor específico de cada componente das pastas de cimento

Componente	Calor específico (T em °C)
Cimento Classe G	$C_G = 0,7432 - 0,0015T + 5 \times 10^{-5} T^2$
Sílica Ativa	$C_{SI} = 0,5946 - 0,0024T + 10^{-5} T^2$
Sílica Ativa + Grafeno	$C_{SIG} = 0,6648 + 0,0059T + 8 \times 10^{-5} T^2$
Água	$C_{AGUA} = 4,18 \text{ J/(g.°C)}$

Pastas de cimento sem cobertura gráfitica

A Figura 4.26 apresenta as três curvas de calor acumulado, em unidade arbitrária (u.a.) e a curva de calor acumulado médio correspondente às pastas de cimento sem cobertura gráfitica. Observa-se que as curvas de calor acumulado das três amostras das pastas de referência são praticamente iguais.

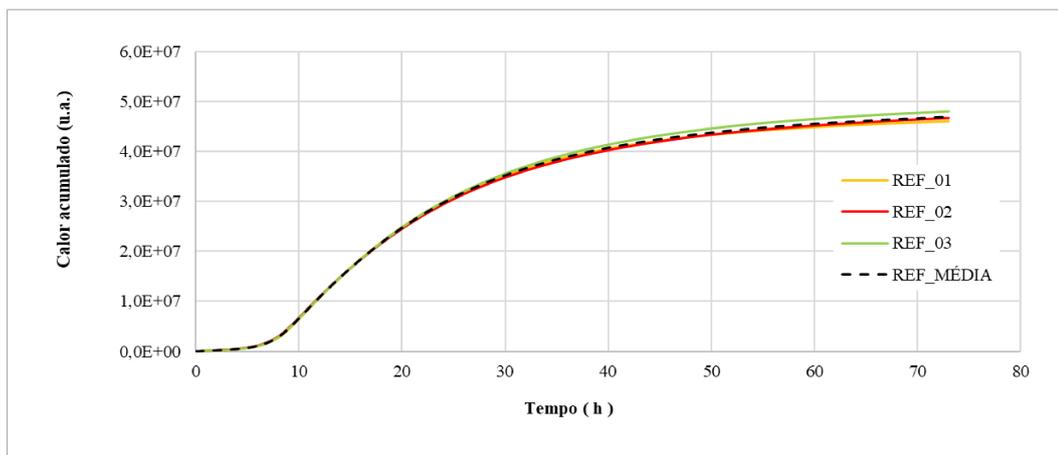


Figura 4.26 – Calor acumulado – Pastas sem cobertura gráfitica

A Figura 4.27 apresenta a curva de calor acumulado médio, juntamente com a curva real mais representativa das amostras ensaiadas.

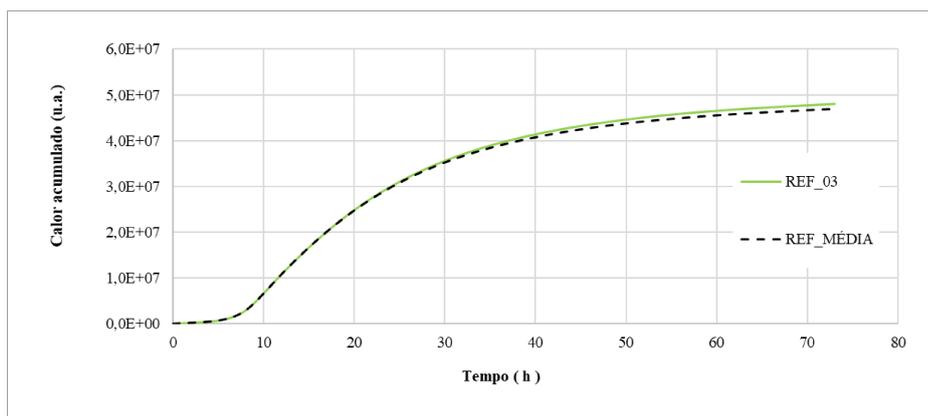


Figura 4.27 – Calor acumulado representativo – Pastas sem cobertura gráfitica

Pastas de cimento com 0,025% de cobertura gráfitica

A Figura 4.28 apresenta as três curvas de calor acumulado, em unidade arbitrária (u.a.) e a curva de calor acumulado médio correspondente às pastas de cimento com 0,025% de cobertura gráfitica. Observa-se também neste caso que as curvas de calor acumulado das três amostras das pastas são praticamente iguais.

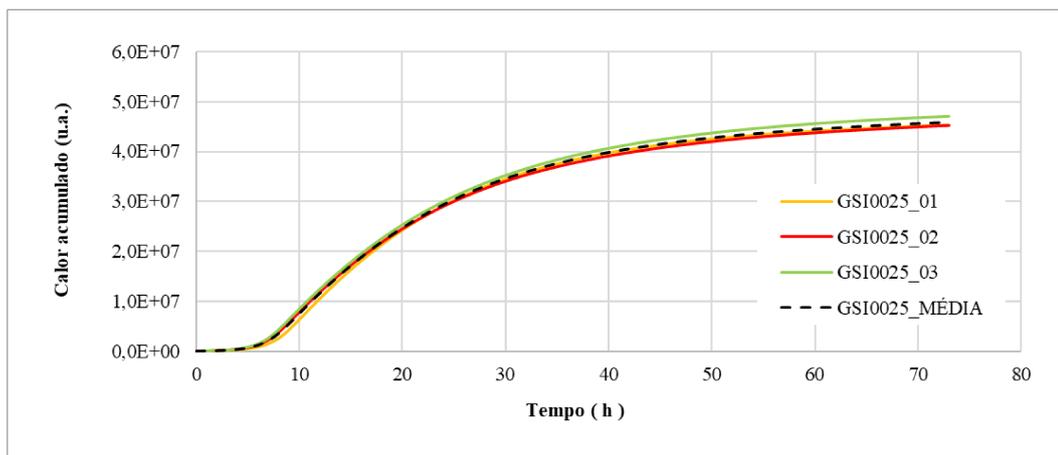


Figura 4.28 – Calor acumulado – Pastas com 0,025% de cobertura gráfrica

Já a Figura 4.29 apresenta a curva de calor acumulado médio, juntamente com a curva real mais representativa das amostras ensaiadas.

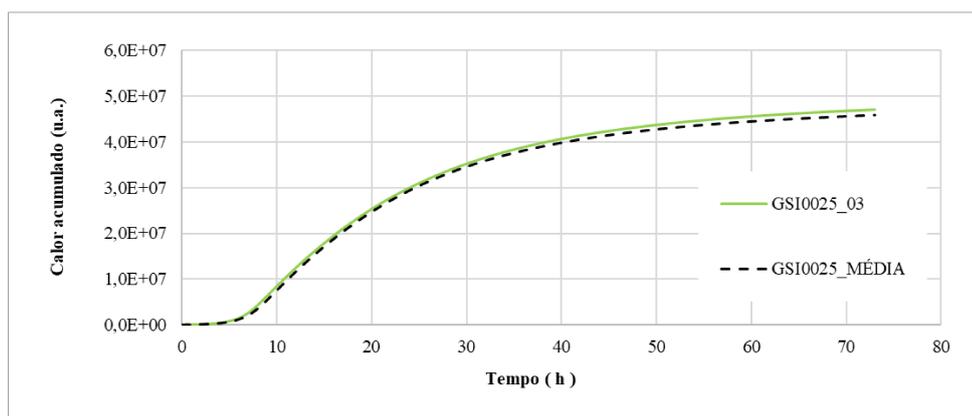


Figura 4.29 – Calor acumulado representativo – Pastas com 0,025% de cobertura gráfrica

Pastas de cimento com 0,05% de cobertura gráfrica

A Figura 4.30 apresenta as três curvas de calor acumulado, em unidade arbitrária (u.a.) e a curva de calor acumulado médio correspondente às pastas de cimento com 0,05% de cobertura gráfrica. Já a Figura 4.31 apresenta a curva de calor acumulado médio, juntamente com a representativa.

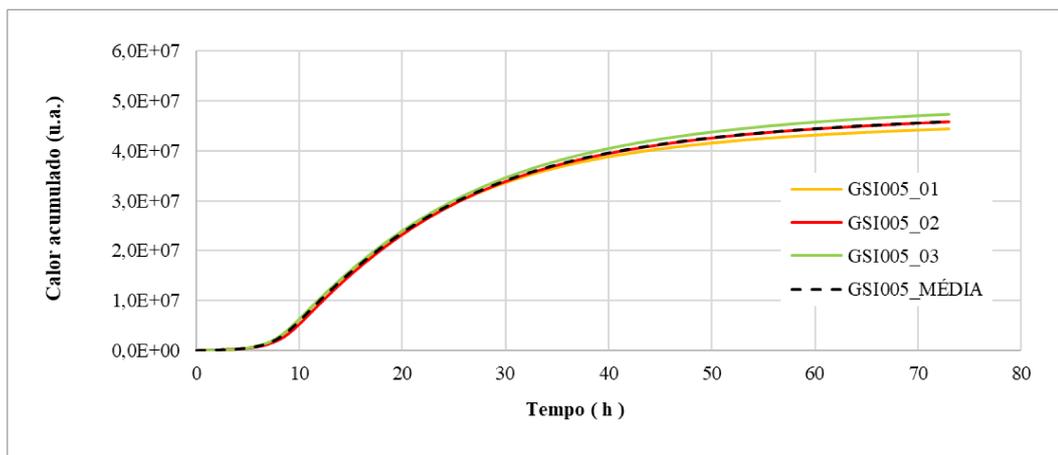


Figura 4.30 – Calor acumulado – Pastas com 0,05% de cobertura gráfitica

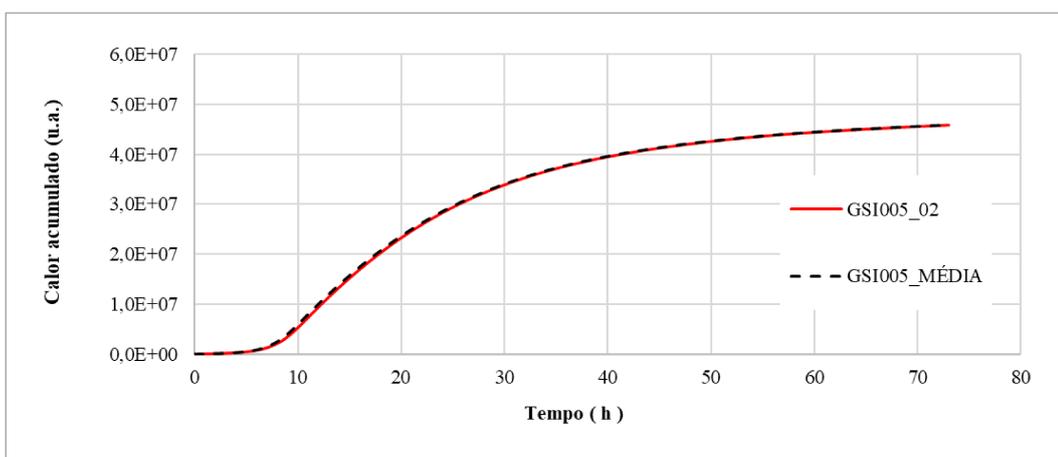


Figura 4.31 – Calor acumulado representativo – Pastas com 0,05% de cobertura gráfitica

Pastas de cimento com 0,1% de cobertura gráfitica

A Figura 4.32 apresenta as três curvas de calor acumulado, em unidade arbitrária (u.a.) e a curva de calor acumulado médio correspondente às pastas de cimento com 0,1% de cobertura gráfitica. Já a Figura 4.33 apresenta a curva de calor acumulado médio, juntamente com a representativa.

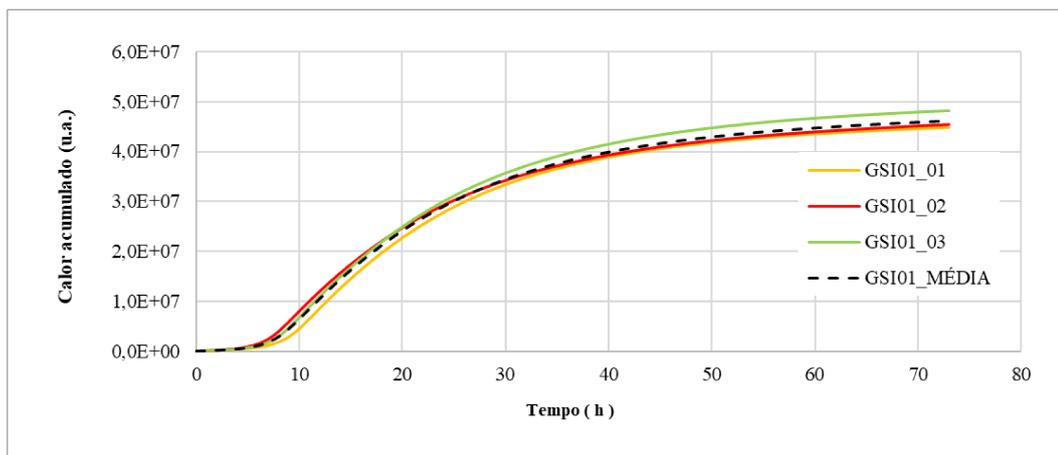


Figura 4.32 – Calor acumulado – Pastas com 0,1% de cobertura gráfica

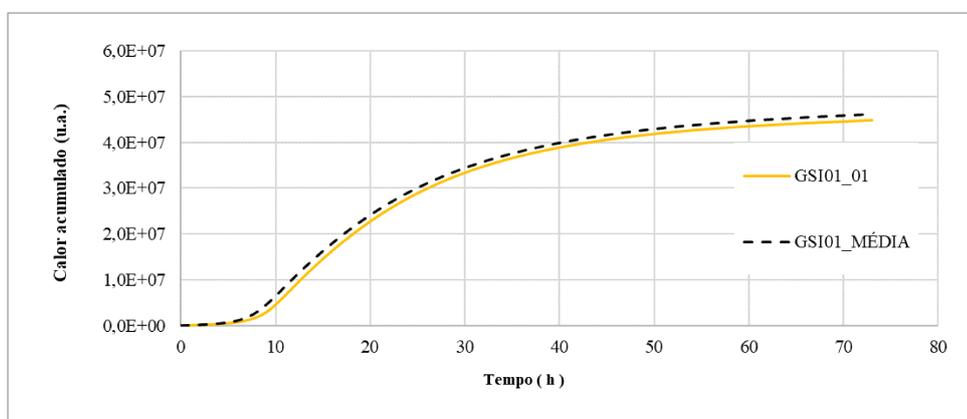


Figura 4.33 – Calor acumulado representativo – Pastas com 0,1% de cobertura gráfica

Comparativo do calor acumulado representativo das pastas de cimento fabricadas sem cobertura gráfica e com 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura gráfica

A Figura 4.34 apresenta o calor acumulado representativo das pastas de cimento com e sem cobertura gráfica. Independentemente do teor de cobertura gráfica, as curvas de acumulado (até 72h), quando comparados com a pasta de referência, são bem similares.

A Tabela 4.11 apresenta os valores de calor acumulado representativo médio, em unidade arbitrária, das pastas de cimento fabricadas com e sem cobertura gráfica, já a Tabela 4.12 apresenta os dados estatísticos do calor acumulado médio destes mesmos perfis representativos.

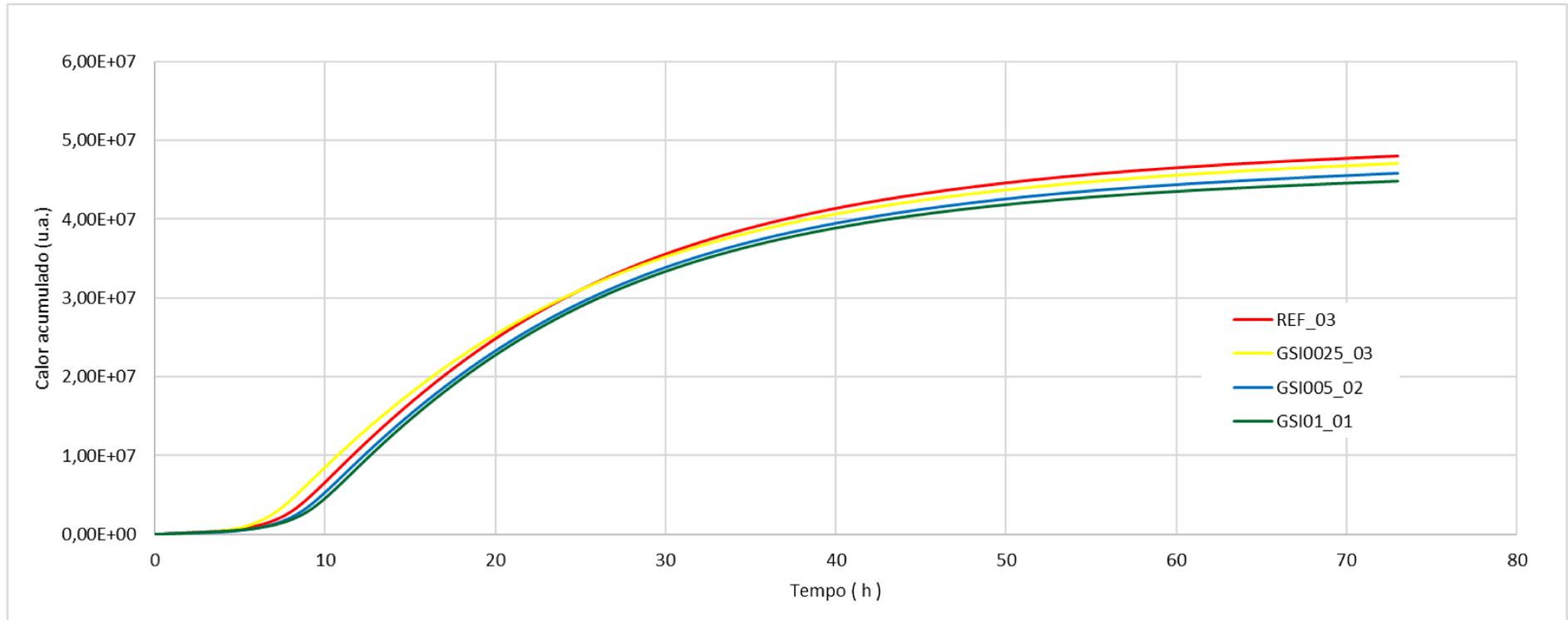


Figura 4.34 – Calor acumulado – Curvas representativas

Tabela 4.11 – Calor acumulado (u.a.) representativo médio das pastas de cimento fabricadas com e sem cobertura gráfica

Amostra	Calor acumulado (até 12h)	Calor acumulado (até 24h)	Calor acumulado (até 72h)
REF_03	$10,81 \times 10^6 \pm 0,07 \times 10^6$	$29,92 \times 10^6 \pm 0,26 \times 10^6$	$47,93 \times 10^6 \pm 0,99 \times 10^6$
GSI0025_03	$12,50 \times 10^6 \pm 0,98 \times 10^6$	$30,01 \times 10^6 \pm 0,51 \times 10^6$	$46,98 \times 10^6 \pm 1,04 \times 10^6$
GSI005_02	$9,43 \times 10^6 \pm 0,56 \times 10^6$	$28,31 \times 10^6 \pm 0,38 \times 10^6$	$45,74 \times 10^6 \pm 1,46 \times 10^6$
GSI01_01	$8,65 \times 10^6 \pm 1,75 \times 10^6$	$27,83 \times 10^6 \pm 1,12 \times 10^6$	$44,75 \times 10^6 \pm 1,79 \times 10^6$

Tabela 4.12 – Dados estatísticos Calor acumulado (u.a.) representativo médio das pastas de cimento fabricadas com e sem cobertura gráfica em até 24 horas e até 72 horas.

Pastas de cimento	Calor Acumulado - Até 12hrs (u.a.)	Calor Acumulado - Até 24hrs (u.a.)	Calor Acumulado - Até 72hrs (u.a.)
REF	$10,81 \times 10^6$	$29,92 \times 10^6$	$47,93 \times 10^6$
Desvio Padrão	$0,07 \times 10^6$	$0,26 \times 10^6$	$0,99 \times 10^6$
Coefficiente de Variação (%)	0,64%	0,87%	2,06%
GSI0025	$12,50 \times 10^6$	$30,01 \times 10^{6*}$	$46,98 \times 10^6$
Desvio Padrão	$0,98 \times 10^6$	$0,51 \times 10^6$	$1,04 \times 10^6$
Coefficiente de Variação (%)	7,84%	1,71%	2,21%
Variação em relação a Ref. (%)	15,63%	0,29%	-1,99%
GSI005	$9,43 \times 10^6$	$28,31 \times 10^6$	$45,74 \times 10^6$
Desvio Padrão	$0,56 \times 10^6$	$0,38 \times 10^6$	$1,46 \times 10^6$
Coefficiente de Variação (%)	9,93%	1,34%	3,19%
Variação em relação a Ref. (%)	-12,76%	-5,39%	-4,58%
GSI01	$8,65 \times 10^6$	$27,83 \times 10^6$	$44,75 \times 10^6$
Desvio Padrão	$1,75 \times 10^6$	$1,12 \times 10^6$	$1,79 \times 10^6$
Coefficiente de Variação (%)	20,23%	4,03%	4,01%
Variação em relação a Ref. (%)	-19,98%	-6,99%	-6,64%

* Valor estatisticamente diferente em relação à referência para *t-student* $p < 0,05$.

Para o calor acumulado em relação à pasta de referência em até 12 horas, a diferença máxima foi uma queda de aproximadamente 20% para a pasta com teor de 0,01% de cobertura gráfica. Apenas a pasta com teor de 0,025% de cobertura gráfica apresentou um aumento, de aproximadamente 16%. Portanto, pode-se concluir que o efeito dos teores de 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura gráfica no calor acumulado das pastas interfere nas primeiras horas, sendo que o teor de 0,025% de cobertura gráfica causa um aumento no calor acumulado, enquanto os demais teores causam queda no calor acumulado em relação à pasta de referência

em até 12 horas. Os valores de calor acumulado até 12 horas foram estatisticamente equivalentes aos da pasta de referência conforme análise *t-student*, exceto para a pasta com teor de 0,025% de cobertura grafítica.

Conforme mostrado na Tabela 4.12, todas as pastas com diferentes teores de cobertura grafítica, apresentaram queda discreta no calor acumulado em relação à pasta de referência a partir de 24 horas e em até 72 horas, diferença máxima de aproximadamente 7%. Apenas a pasta com teor de 0,025% de cobertura grafítica apresentou um aumento, inferior a 1% para o calor acumulado em 24 horas. E conforme a análise *t-student*, esta pasta para este mesmo período apresentou valor considerado estatisticamente diferente em relação à referência. Em todos os outros casos, os valores de calor acumulado até 24 horas e até 72 horas foram estatisticamente equivalentes aos da pasta de referência conforme análise *t-student*. Portanto, pode-se concluir que o efeito dos teores de 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura grafítica no calor acumulado das pastas fabricadas não é significativo.

Os resultados aqui apresentados, corroboram com os obtidos por Benedetti (2018), onde a presença de diferentes teores de material nanoestruturado, não provocou alterações significativas sobre o calor acumulado até as 72 horas para pastas de cimento.

4.5.3 Tempos de Pega determinados por Calorimetria

Hu *et al.* (2014) relatam em seu trabalho uma metodologia para o cálculo dos tempos iniciais e finais de pega da pasta de cimento a partir dos perfis das curvas geradas na calorimetria. A metodologia utiliza a primeira derivada da curva de evolução de calor em função do tempo ($d\Delta T / dT$). Como demonstrado na Figura 4.35, o tempo de início de pega é definido como o maior valor da curva, ou seja, onde ela tem seu ponto mais alto. Já o tempo final de pega da pasta é encontrado quando a primeira derivada cai para zero no eixo das abcissas.

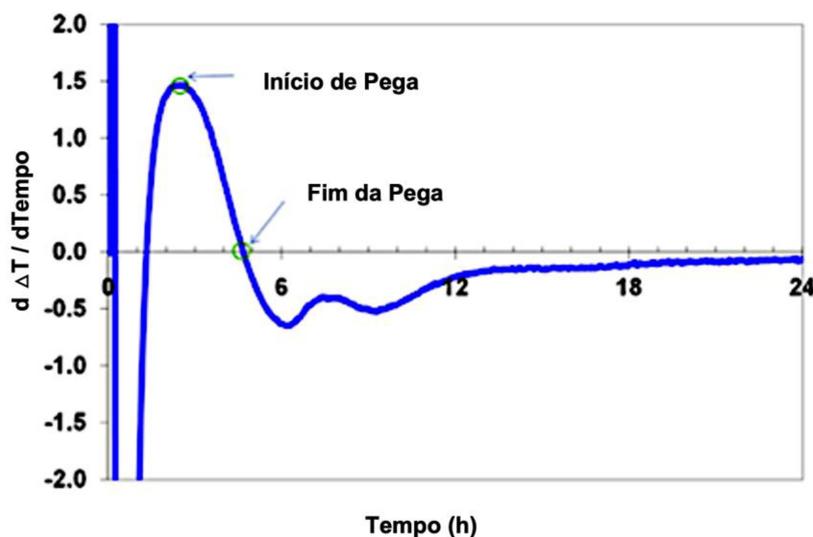


Figura 4.35 - Derivada primeira da taxa de calor gerado em função do tempo. Fonte: adaptado de Hu et al. (2014).

Dessa maneira foram obtidas as curvas da derivada primeira das pastas representativas estudadas neste trabalho para comparação dos tempos de pega com relação à referência representativa. Na Figura 4.36 estão sendo mostradas os perfis térmicos das pastas representativas, referentes as amostras: REF 2, GSI 0025_3, GSI005_2, e GSI01_1. E na Tabela 4.12, os valores dos tempos de pega obtidos quando plotados todas as amostras, bem como as médias e os desvios padrão relacionados.

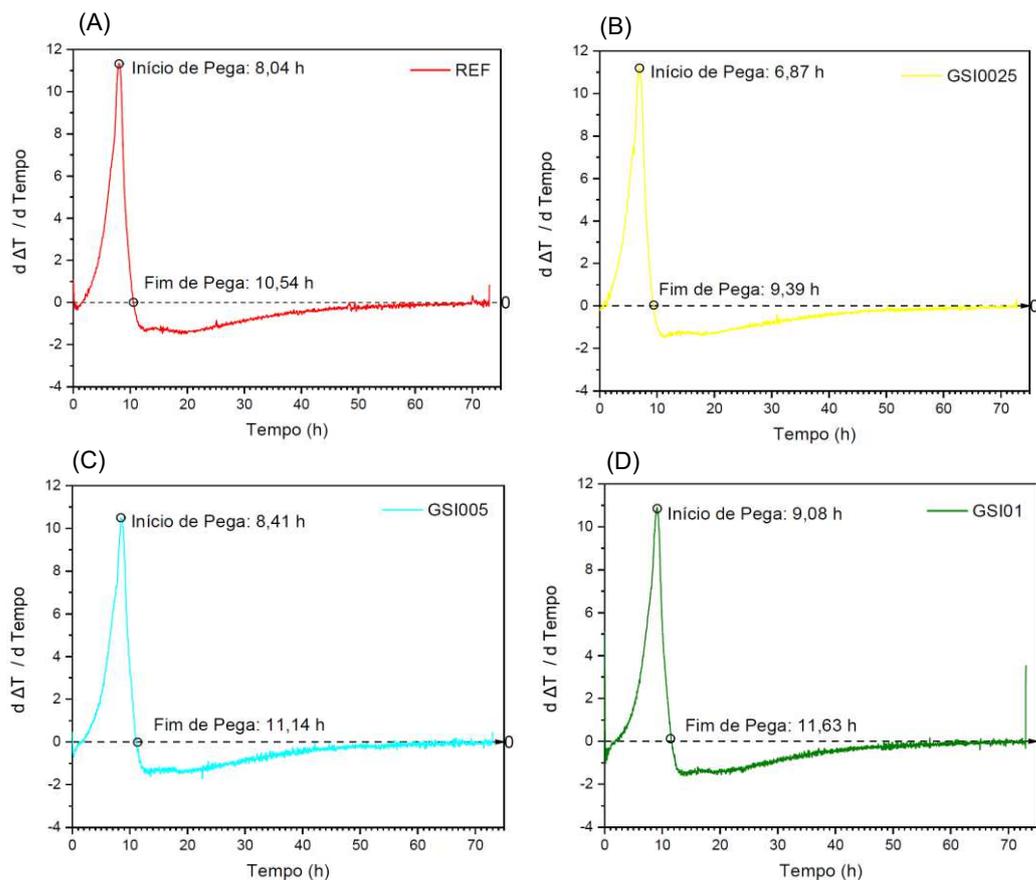


Figura 4.36 - Derivada primeira do perfil térmico representativo das pastas produzidas com (A) 0% de cobertura gráfica (referência); (B) 0,025% de cobertura gráfica; (C) 0,05% de cobertura gráfica; (D) 0,1% de cobertura gráfica

Considerando o tempo de pega das pastas representativas (realçadas em fundo cinza na Tabela 4.13), o material com cobertura de nanoestruturas de carbono na concentração 0,025%, apresentou queda tanto no tempo de início quanto no de final de pega. Houve redução de aproximadamente 72 minutos (14,7%) no tempo inicial e 69 minutos (10%) no tempo final.

Já as pastas representativas que utilizaram materiais com concentrações de 0,05% e 0,1% de cobertura e grafeno apresentaram tempos de início e de final de pega superiores à pasta de referência. Em relação ao tempo de início de pega, a pasta GSI005_02, com 0,05% de cobertura de grafeno, apresentou um aumento de aproximadamente 21 minutos (4,3%); já a pasta GSI01_01, apresentou um aumento de 64 minutos (13,2%).

Tabela 4.13 - Tempos de Pega das pastas com 0%, 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura gráfica

		TEMPO DE PEGA	
		INÍCIO (minutos)	FIM (minutos)
AMOSTRAS	REF_1	485,2	636,0
	REF_2	475,8	629,4
	REF_3	483,8	632,4
MÉDIA		481,6	632,6
DESVIO PADRÃO		± 5,1	± 3,3
AMOSTRAS	GSI0025_1	478,2	628,2
	GSI0025_2	425,4	578,2
	GSI0025_3	412,2	563,4
MÉDIA		438,6	589,9
DESVIO PADRÃO		± 34,9	± 34,0
AMOSTRAS	GSI005_1	474,6	637,2
	GSI005_2	504,6	668,4
	GSI005_3	479,7	634,9
MÉDIA		486,3	646,8
DESVIO PADRÃO		± 16,1	± 18,7
AMOSTRAS	GSI01_1	547,8	697,8
	GSI01_2	435,4	578,2
	GSI01_3	467,4	627,5
MÉDIA		483,5	634,5
DESVIO PADRÃO		± 57,9	± 60,1

O mesmo comportamento foi observado em relação ao tempo final de pega, com a pasta GSI005_02 apresentando um aumento de 5,7% e a pasta GSI01_01 apresentando um aumento de 10,3%.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO

Com a finalidade de se obter propriedades físicas e químicas específicas, destinadas a operação de cimentação, neste caso, relacionada aos poços petrolíferos, existem diversos parâmetros que devem ser analisados a fim de que se obtenha resultados confiáveis e satisfatórios, tendo em vista que a pasta de cimentação deve ser projetada para que, no estado fluído apresente densidade, trabalhabilidade, tempo de espessamento, perda de fluidez e desenvolvimento de resistência em acordo com as necessidades do poço.

Portanto uma completa caracterização dos materiais a serem utilizados se faz mais que necessária, bem como a definição dos parâmetros de síntese da sílica ativa nanoestruturada e preparo das pastas de cimento para os diversos ensaios.

A caracterização do cimento Portland Classe G e da sílica ativa indicaram que os valores encontrados estão em conformidade com os normatizados pela NBR 9831 (2008) e NBR 13956 (2012), respectivamente.

As análises termogravimétricas realizadas na sílica ativa com cobertura grafitica possibilitaram concluir o rendimento de material carbônico recobrindo os grãos da sílica ativa, que foi de aproximadamente 12%. As análises morfológicas realizadas no material sintetizado, pelas técnicas de microscopia, permitiram verificar que o material que recobre as estruturas de sílica ativa é um óxido de grafeno reduzido, contendo por volta de 4 folhas e com comprimento médio entre $1\mu\text{m}$ a $2\mu\text{m}$. Esse resultado comprova a eficiência da utilização pós consumo de garrafas PET para a produção de grafeno. Esse fato possibilitará reduzir de maneira significativa a poluição ambiental gerada no descarte das garrafas da PET bem como a produção de um material com elevado valor agregado.

Sendo a sílica ativa uma adição que melhora as propriedades das pastas para cimentação de poços de petróleo devido a alguns fatores, principalmente sua

pozolanicidade, aliar essa ao grafeno que tem alto potencial de uso como já visto neste trabalho, se mostra promissor para todos os parâmetros avaliados.

O trabalho avaliou o comportamento reológico e o calor de hidratação das pastas de cimento produzidas com sílica ativa nanoestruturada. Três teores de cobertura gráfitica em relação ao conteúdo de material cimentício foram utilizados: 0,025%, 0,05% e 0,1%.

A análise da reometria rotacional de fluxo indicou a presença de histereses. Medindo a área das histereses foi possível observar que a dependência reológica com o tempo diminuiu com o aumento da concentração de sílica ativa recoberta. Sendo assim, a pasta com adição de 0,025% apresentou maior dependência reológica com o tempo, enquanto a pasta com 0,1% apresentou a menor dependência, com relação a pasta de referência.

No que diz respeito a dispersão dos dados coletados, todos os coeficientes de variação obtidos para o mini-slump e viscosímetro, foram inferiores a aproximadamente 11%, indicando uma homogeneidade dos resultados.

A introdução da sílica ativa nanoestruturada influenciou o calor de hidratação das pastas de cimento. A pasta que incorporou uma concentração de 0,025% desse material apresentou uma redução de 14,7% no tempo inicial e 10% no tempo final. Por outro lado, quando as concentrações de 0,05% e 1% foram utilizadas, observou-se um aumento tanto no tempo de pega inicial bem como no tempo final.

Os perfis térmicos tiveram pouca variabilidade em todas as pastas ensaiadas. O efeito dos teores de 0,025%, 0,05% e 0,1% de sílica ativa com cobertura gráfitica sobre o calor acumulado de até 72 horas, em relação à pasta de referência, não foi significativo, embora o calor acumulado após 12 horas foi maior para a pasta com um teor de 0,025% de cobertura gráfitica em relação a pasta de referência.

Tendo em vista os resultados alcançados, as seguintes sugestões são levantadas como propostas para continuidade desta pesquisa:

- estudar o comportamento reológico de pastas de cimento com sílica nanoestruturada com utilização de diferentes aditivos dispersantes em diferentes teores de cobertura gráfica;
- realizar ensaios de resistência mecânica para as pastas fabricadas com 0,025%, 0,05% e 0,1% de cobertura gráfica para verificar o efeito da cobertura gráfica nas mesmas;
- realizar ensaios de durabilidade nas pastas contendo diferentes teores de sílica ativa nanoestruturada para cimentação de poços de petróleo;
- estudar o comportamento reológico e o desempenho mecânico de compósitos cimentícios com diferentes teores de cobertura gráfica sobre sílica ativa para outras aplicações como por exemplo na construção civil.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET - **Associação Brasileira da Indústria do PET**. 10º censo da reciclagem do PET no Brasil, nov. 2016.

AÏTCIN, P. C. **Concreto de Alto Desempenho**. São Paulo: PINI, 2000.

AJILEYE, F.V. **Investigations on Microsilica (Silica Fume) As Partial Cement Replacement in Concrete**. Global Journal of Researchs in Engineering. v.12, p. 17-23, 2012.

AL-BAGOURY, M.; REVIL, P.; ELKEN; KÂSTAD, A.; HUGHES, B. **Silica dispersion for HT oil Well Cement**. American Association of Drilling Engineers. 2016.

ALIMI, O. S.; FARNER BUDARZ, J.; HERNANDEZ, L. M.; TUFENKJI, N. **Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport**. Environmental Science & Technology, v.52, n.4, p.1704–1724, 2018. Backe (1999)

ALMEIDA, B.D.; BRITO, B.L.F.; ROCHA, C.A.A.; TOLEDO FILHO, R.D. **Efeito da substituição do cimento por filer calcário na hidratação e propriedades mecânicas de matrizes a base de cimento**. Anais do 61º Congresso Brasileiro do Concreto (CBC 2019). 2019.

ANWAR, A.; MOHAMMED, B. S.; WAHAB, M. A.; LIEW. M. S. **Enhanced properties of cementitious composite tailored with graphene oxide nanomaterial - A review**. Developments in the Built Environment, v. 01, n.100002, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12006: Cimento - Determinação do calor de hidratação pelo método de garrafa de Langavant - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 1990.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12142/2010: Concreto - Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos**. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13956-1: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta Parte 1: Requisitos.** Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738: Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova.** Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9831: Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos - Requisitos e métodos de ensaio.** ABNT NBR, p. 1–36, 2008.

BACKE, K. R.; LILE, O. B.; LYOMOV, S. K.; ELVEBAKK, H.; SKALLE, P. **Characterizing curing-cement slurries by permeability, tensile strength, and shrinkage.** SPE Drill. & Completion, v. 14 n° 3, 1999.

BALTHAR, V. **Caracterização físico-química e mecânica de pastas de cimentação fibrosas.** Tese, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BANFILL, P. F. **Rheology of fresh cement and concrete.** The British Society of Rheology, v. 2006, p. 61–130, 2006.

BENEDETTI, A.Z. **Avaliação da temperatura gerada pelo calor de hidratação de pastas de cimentos Portland fabricados com nanotubos de carbono.** 2018. 177p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

BETIOLI, A. M.; JOHN, V. M.; JEAN, P.; GLEIZE, P.; PILEGGI, R. G. **Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares.** p. 37–48, 2009.

BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nano-technology.** Ohio State University, 2ª ed. Ohio, Springer, 2007.

- BJORDAL, A.; HARRIS, K. L.; OLAUSSEM, S. R. **Colloidal Silica Cement: Description and Use in North Sea Operations**. In: **Offshore**. European Conference, SPE 26725, Aberdeen, 1993.
- BOSMA, M.; RAVI, K.; VAN DRIEL, W.; SCHREPPERS, G. J. **Design approach to sealant selection for the life of the well**. SPE 56536. Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 1999.
- BURROUGHS, J. F.; WEISS, J.; HADDOCK, J. E. **Influence of high volumes of silica fume on the rheological behavior of oil well cement pastes**. *Construction and Building Materials*, v. 203, p.401-407, 2019.
- CAMPOS, G.; SIMAO, C. A.; TEIXEIRA, K. C.; CONCEICAO, A. C. F. **Curso básico de Cimentação Primária**. Petrobrás, Rio de Janeiro, 2002.
- CASTRO, A. L. **Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho**. 2007. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- CASTRO, A. L.; LIBORIO, J. **A importância da avaliação reológica de pastas com e sem sílica ativa para produção de concretos estruturais com cimento Portland para obras marítimas**. 2004.
- CASTRO, A. L.; LIBORIO, J.; PANDOLFELLI, V. C. **Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil - Revisão**. *Cerâmica*, v. 57, p. 63–75, 2011.
- CHUAH, S., PAN, Z., SANJAYAN, J. G., WANG, C. M., DUAN, W. H. **Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide**. *Construction and Building Materials*, vol. 73, p. 113–124, 2014.
- DE MILITO, J. A. **Avaliação do Comportamento de pastas de gesso com cimento Portland e sílica ativa para revestimento**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 228p. Dissertação de Mestrado. Departamento de Arquitetura e Construção.

- DI LULLO, G.; RAE, PH. **Cements for Long Term Isolation – Design Optimization by Computer Modelling and Prediction**. Paper IADC/SPE 62745. In: Asia Pacific Drilling Technology, Kuala Lumpur, Malásia, 2000.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. An Elsevier Science Imprint, California 92101-4495, USA, 1996. FUQUAN et al., 2006
- DU, HONGJIAN; PANG, SZE DAI. **Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet**. Cement and Concrete Research, v. 76, p. 10–19, 2015.
- FARIVAR, F.; YAP, P. L.; HASSAN, K.; TUNG, T. T.; TRAN, D. N. H.; POLLARD, A. J.; LOSIC, D. **Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials**. Carbon, v. 179, p. 505-513, 2021.
- FIGUEIREDO, A. L.; ALVES, A. P. M.; FERNANDES JUNIOR, V. J.; ARAUJO, A. S. **Reciclagem Terciária do PET (Polietileno tereftalato) Visando a Obtenção de Produtos Químicos e Combustível: Uma Revisão**. Revista Virtual de Química, v.7, n.4, p.1145-1162, 2015.
- FUQUAN, S.; GUANGMING, L.; JIANZHOU, J. **Application and Research of Latex Tenacity Cement Slurry System**. SPE 104434. International Oil & Gas Conference, Pequim, China, 5-7.12.2006.
- GANDELMAN, R.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, K.; MARTINS, A. L.; WALDMANN, A. **On the rheological parameters governing oil-well cement slurry stability**. Annual transactions of the nordic rheology society, v. 12, 2004.
- GAO, Y.; HU, Y.; YAO, K.. **Surface molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction of epigallocatechin gallate from toothpaste**. Frontiers of Chemical Science and Engineering, v. 9, p. 467-478, 2015.
- GARCÍA, M. I. **Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia - Engenharia e Ciência dos Materiais. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

- GEYER, ROLAND; JAMBECK, JENNA R.; LAW, KARA LAVENDER. **Production, use, and fate of all plastics ever made**. Science Advances, v.3, 2017.
- GLEIZE, P.J.P. **Nanotecnologia e Concreto**. Departamento de Engenharia Civil / Universidade Federal de Santa Catarina. P.13-17, 2007.
- GONG, KAI; PAN, ZHU. **Reinforcing effects of graphene oxide on Portland cement paste**. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 27, n. 2, 1 fev. 2015.
- HASTENPFLUG, D. **Emprego de aditivos em pastas de cimento para poços de hidrocarbonetos e injeção de CO₂: influência na resistência à degradação por ataque ácido**. 2012. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4. ed. London: Butterworth Heinemann, 2001.
- HORTA, R. A. D. S., MURTA, J. F., PAULA, J. N. D., & CALIXTO, J. M. F. **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento com adição de óxido de grafeno**. Matéria (Rio de Janeiro), 26. 2021.
- HU, J.; GE, Z.; WANG, K. **Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times**. Construction and building materials, v. 50, p. 657-663, 2014.
- HUNG, PUI-YAN; LAU, KIN-TAK; FOX, BRONWYN; HAMEED, NISHAR; LEE, JOONG HEE; HUI, DAVID. **Surface modification of carbon fiber using graphene related materials for multifunctional composites**. Composites Part B, v.133, p.240-257, 2018.
- JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. **Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers**. Construction and Building Materials, v. 158, p. 786–800, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.072>.

- JOHNSTOEN, K. **Cementing under Pressure in Well-kill Operations: A case History from the Eastern Mediterranean Sea**. In: SPE Drilling & Completion, v. 23(2), p. 176-183, 2008.
- KANTRO, D. L. **Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test**. Cement, Concrete, and Aggregates, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.
- KUMAR, RAJESH; SINGH, RAJESH KUMAR; SINGH, DINESH PRATAP. **Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.58, p.976–1006, 2016.
- LABIBZADEH, M.; ZAHABIZADEH, B.; KHAJEHDEZFULY, A. **Early-age compressive strength assessment of oil well class G cement due borehole pressure and temperature changes**. Journal of American Science, v.6, p. 38-47, ISSN:1545-1003, 2010.
- LADEIRA, L. O. **Resistência à tração e à carbonatação de argamassas fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre clínquer**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017, 123 p.
- LADEIRA, L. O.; CALIXTO, J. M. F.; WILMER, A.M.; SANTOS, T. G.; OLIVEIRA, R. K. F. G.; SOUZA, T. C. C. **Patente de invenção BR 10 2019 018724 7: Processos de cobertura de carbono nanoestruturado sobre substrato cerâmico e/ou granular utilizando polietileno tereftalato (PET) como precursor de carbono e usos**. Instituto Nacional da Propriedade Industrial. 2019.
- LÉCOLIER, E.; RIVEREAU, G.; LE SAOÛT, G.; AUDIBERT-HAYET, A. **Durability of Hardened Portland Cement Paste used for Oilwell Cementing**. Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP, v. 62, nº 3, p. 335-345, 2007.
- LI, XIANGYU; LI, CHENYANG; LIU, YANMING; CHEN, SHU JIAN; WANG, C. M.; SANJAYAN, JAY G.; HUIDUAN, WEN. **Improvement of mechanical properties**

- by incorporating graphene oxide into cement mortar.** Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2016.
- LIMA, F. M. **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços petrolíferos com adição de plastificantes.** Dissertação do Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFRN, Natal, RN, 2006.
- LIU, JINTAO et al. **Fracture toughness improvement of multi-wall carbon nanotubes/graphene sheets reinforced cement paste.** Construction and Building Materials, v. 200, p. 530–538, 2019.
- LV, SHENGHUA et al. **Fabrication of polycarboxylate/graphene oxide nanosheet composites by copolymerization for reinforcing and toughening cement composites.** Cement and Concrete Composites, v. 66, p. 1–9, fev. 2016.
- MALARD, L. M.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.. **Raman spectroscopy in graphene.** Physics reports, 473(5-6), 51-87. 2009.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: **Microestrutura, Propriedades e Materiais.** 2. ed. São Paulo: IBRACON, v. I, 2014. 782 p.
- MELO, C. G. M. **Avaliação da influência do NaCl em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas.** Dissertação do Programa de pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, UFRN, Natal, RN, 2009.
- MENDOZA, O. A.; PEARL, W. C.; PAIVA, M. D. M.; MIRANDA, C. R.; FILHO, R. D.T. **Effect of a commercial dispersion of multi walled carbon nanotubes on the hydration of an oil well cementing paste.** Frontiers of Structural and Civil Engineering, v. 10, n. 2, p.174 – 179, 2016.
- MIRANDA, C. R. **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de petróleo– processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química.** Tese, Doutorado em Ciências dos Materiais, Instituto Militar de Engenharia, IME, Ministério da Defesa, Exército Brasileiro, Rio de Janeiro, 2008.

- MOHAN, VELRAM BALAJI; LAU, KIN-TAK; HUI, DAVID; BHATTACHARYYA, DEBES. **Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations**. Composites Part B, v.142, p.200–220, 2018.
- MONDAL P., SHAH S.P., MARKS L.D. (2009) **Nanomechanical Properties of Interfacial Transition Zone in Concrete**. In: Bittnar Z., Bartos P.J.M., Němeček J., Šmilauer V., Zeman J. (eds) Nanotechnology in Construction 3. Springer, Berlin, Heidelberg.
- MOWLAEI, R.; LIN, J.; SOUZA, F. B.; FOULADI, A.; KORAYEM, A. H.; SHAMSAEI, E.; DUAN, W. **The effects of graphene oxide-silica nanohybrids on the workability, hydration, and mechanical properties of Portland cement paste**. Construction and Building Materials, v. 266, Part A, n.121016, 2021.
- MUELLER, D. T.; DILLENBECK III, R. L. The versatility of silica fume as an oilwell cement admixture. In: **SPE Oklahoma City Oil and Gas Symposium/Production and Operations Symposium**. SPE. p. SPE-21688-MS. 1991.
- NELSON, E., GUILLOT, D. **Well Cementing**. 2^a Ed. Schlumberger, Houston, Texas, EUA, 2006.
- NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman. 2016.
- ODLER, I. **Hydration, setting and hardening of Portland cement**: In: Hewlett. **LEA's Chemistry of cement and concrete**. 4. ed. London: Elsevier, 2004.
- OLIVEIRA, G.G. **Reologia de fluidos não newtonianos à base de carboximetilcelulose (CMC)**. Trabalho de conclusão de curso do curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia. 2018.
- PALOU, M.; ZIVICA, V.; IFKA, T.; BOHAC, M.; ZMRZLY, M. **Effect of hydrothermal curing on early hydration of G-Oil well cement**. J Therm Anal Calorim, v.116, p.597-603, 2014.

- PAN, Zhu; HE, Li; QIU, LING; HABIBNEJAD, ASGHAR. **Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide – cement composite**. Cement and Concrete Composites. v. 58, p. 140–147, 2015.
- PAPAGEORGIU, D. G.; KINLOCH, I. A.; YOUNG, R. J.; **Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites**. Prog. Mater. Sci. v. 90, p. 75–127, 2017.
- PARRA, J.B.; ANIA, C.O.; ARENILLAS, A.; PIS, J.J. **Textural characterization of activated carbons obtained poly(ethylene terephthalate) by carbon dioxide activation**. Studies in Surface Science and Catalysis, v.144, p.537-543, 2002.
- PATIL, R.; DESHPANDE, A., **Use of Nanomaterials in Cementing Applications**. In SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, SPE 155607, Noordwijk. Holanda, 12-14. 06.2012.
- PAULA, J. N., CALIXTO, J. M., LADEIRA, L. O., LUDVIG, P., SOUZA T. C. C., ROCHA, J. M. e MELO, A. V., **Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 122, p. 274-279, 2014.
- PEDAM, S. K.; **Determing Strength Parameters of Oil Well Cement**. MSc. Dissertação da Universidade do Texas, Austin, Texas, EUA, 2007.
- PEREIRA, RITA DE CÁSSIA CAMPOS; MACHADO, ANDRÉA HORTA; SILVA, GLAURA GOULART. **(Re)Conhecendo o PET**. Química Nova na Escola, nº15, 2002.
- PHILIPPACOULOS, A. J.; BERNDT, M.L. **Mechanical Response and Characterization of Well Cements**. SPE 77755. SPE Annual Technical Conference, Santo Antonio, Texas, EUA, 29.09 a 02.10.2002.
- PROCELAB, **Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos**. Petrobrás, Brasil, Revisão 2, (2005).

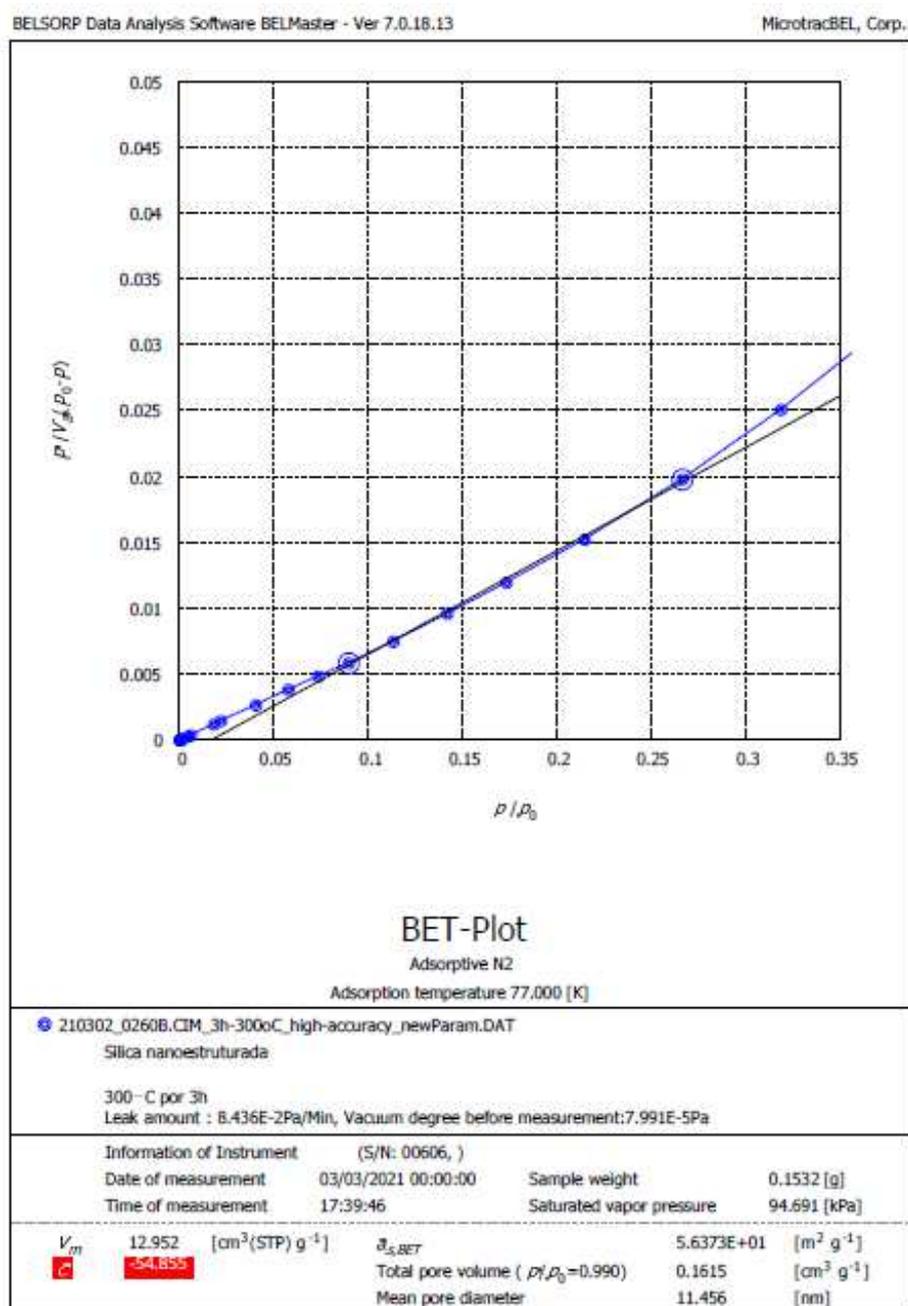
- RANJAN, R.; BRITAIN, W. J. **Combination of living radical polymerization and click chemistry for surface modification**. *Macromolecules*, v. 40, n. 17, p. 6217-6223, 2007
- RAUCCI, J. S.; CECEL, R. T.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; JOHN, V. M. **Effect of mixing method on the mini-slump spread of Portland cement pastes**. *Revista Ibracon de Estruturas e Materiais*, v. 11, n. 7, p. 410–420, 2018.
- REHMAN, S. K. U.; IBRAHIM, Z.; MEMON, S. A.; JAVED, M. F.; KHUSHNOOD, R. A. **A sustainable graphene based cement composite**. *Sustainability (Switzerland)*, v. 9, n. 7, p. 1–20, 2017.
- REN, W.; CHENG, H. **The global growth of graphene**. *Nature Nanotechnology*. v. 9 ,p.726–730, 2014.
- RODRIGUES, D. C. **Inovações tecnológicas do concreto: uma análise do cenário atual do concreto na construção civil e suas expectativas**. 2017. 52p. Monografia de Pós-Graduação - Universidade Regional do Cariri, Juazeiro do Norte, 2019.
- RODRIGUES, D.C. **Inovações tecnológicas do concreto: uma análise do cenário atual do concreto na construção civil e suas expectativas**. 2017. 52f. Monografia – Universidade Regional do Cariri – URCA, Juazeiro do Norte, CE. 2017.
- SANTRA, A.; BOUL, P. J.; PANG, X. **Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties**. *SPE International*, 2012. 1-13.
- SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. 2a ed. São Paulo: Artliber, 232 p, 2006.
- SHADIZADEH, S. R.; KHOLGHI, M.; SALEHI, KASAEI MH. **Experimental investigation of silica fume as a cement extender for liner cementing in Iranian Oil/Gas Wells**. 2010.
- SILVA, A.O.M. **Perfuração e completção de poços HPHT**. 74f. Monografia – Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói, RJ. 2016.

- SOARES, P.A. **Caracterização da reologia no estado fresco de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer**. 2019. 251p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- SOLTANIAN, H.; KHOJASTEFAR, A.; SOBHI, A.G. **A new cement additive to improve the physical properties of oil well cement and to enhance zonal isolation**. Journal of Petroleum Science and Technology, v. 3(1), p.31-38, 2013.
- SPEYER, LUCIE; FONTANA, SÉBASTIEN; CAHEN, SÉBASTIEN; HÉROLD, CLAIRE. **Simple production of high-quality graphene foams by pyrolysis of sodium ethoxide**. Materials Chemistry and Physics, v.219, p.57–66, 2018.
- TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. **Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes**. Materials and Structures/Materiaux et Constructions, v. 50, n. 6, p. 1–12, 2017.
- TATRO, S. B. **Thermal properties**. In: ASTM STP 169D - Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials. Cap.22, p.226-237. ASTM International, 2006.
- TAYLOR, H. J. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. Londres: Academic Press, 1997.
- THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Petrobrás, Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- VIJAYAKUMAR, ANANDHU; SEBASTIAN, JILSE. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v.396, 2018.
- WALLEVIK J. E., **Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown**, Cement and Concrete Research, vol. 39, no. 1, pp. 14–29, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.001>.
- WANG, Q. et al. **Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement**. New Carbon Materials, v. 30, n. 4, p. 349–356, ago. 2015

- WANG, Q. et al. **Rheological behavior of fresh cement pastes with a graphene oxide additive**. Xinxing Tan Cailiao. New Carbon Materials, v. 31, n. 6, p. 574–584, 2016.
- WANG, Q.; CUI, X.; WANG, J.; LI, S.; LV, C.; DONG, Y. **Effect of fly ash on rheological properties of graphene oxide cement paste**. Construction and Building Materials, v. 138, p. 35–44, 2017.
- WILMER, A.M. **Estudo de síntese de cobertura grafitica em areia utilizando pet como precursor de carbono**. 2019. 79p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.
- ZARBIN, ALDO J. G.; OLIVEIRA, MARCELA M. **Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): quo vadis?**. Química Nova, v. 36, n.10, p.1533-1539, 2013.

7 APÊNDICE

Apêndice 1 – ASE Sílica Ativa Nanoestruturada



Apêndice 2 – Teste T- Student Mini-Slump de Kanro

Análise t-Student: REF x GSI0025		
	REF	GSI0025
Média	35,25	35,75
Variância	0,87	0,25
Significância Levene (P value)	0,055	
Teste F de Levene	7,200	
Hipótese de diferença de média	-0,500	
Erro padrão de diferença	0,520	
df	4	
Stat t	-0,961	
P(T<=t) bi-caudal	0,391	
t crítico bi-caudal	2.776	
Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
P>0,05		
< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)		

Análise t-Student: REF x GSI005		
	REF	GSI005
Média	35,25	35,50
Variância	0,87	0,43
Significância Levene (P value)	0,148	
Teste F de Levene	3,200	
Hipótese de diferença de média	-0,250	
Erro padrão de diferença	0,559	
df	4	
Stat t	-0,447	
P(T<=t) bi-caudal	0,678	
t crítico bi-caudal	2.776	
Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
P>0,05		
< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)		

Análise t-Student: REF x GSI01		
	REF	GSI01
Média	35,25	35,58
Variância	0,87	0,38
Significância Levene (P value)	0,116	
Teste F de Levene	4,000	
Hipótese de diferença de média	-0,333	
Erro padrão de diferença	0,546	
df	4	
Stat t	-0,610	
P(T<=t) bi-caudal	0,575	
t crítico bi-caudal	2,776	
Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
P>0,05		
$< (-t \text{ crítico}) < (\text{Stat } t) < (t \text{ crítico})$		

Apêndice 3 – Dados Viscosímetro

rpm	Referência					
	REF_01		REF_02		REF_03	
	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]
3	5,11	6,19	5,11	5,59	4,71	6,20
6	10,21	13,91	9,82	11,70	10,21	13,00
10	16,50	21,22	17,02	22,34	16,50	20,21
18	31,21	41,38	32,74	34,10	34,05	36,69
40	68,09	53,65	68,09	49,65	65,47	45,86
60	102,14	65,89	99,52	55,47	96,46	54,06
80	136,18	70,12	136,18	61,81	136,18	57,83
100	170,23	73,35	167,61	65,60	170,23	62,77
118	201,66	74,00	201,44	69,97	204,28	65,28
140	238,32	75,35	238,32	71,91	238,32	68,78
158	269,75	75,71	272,37	74,81	269,75	70,42
180	306,41	77,26	306,41	76,35	306,41	73,02
198	337,84	78,09	340,46	78,56	337,84	74,23
220	374,50	80,12	371,89	79,48	374,50	76,33
238	405,93	81,40	408,55	81,36	405,93	77,15
249	424,15	82,85	424,26	81,18	425,57	77,81
260	442,60	83,56	442,60	81,56	441,29	77,92
268	456,78	84,55	458,31	81,73	459,62	78,53
280	476,64	84,89	476,64	82,36	475,33	78,63
300	510,69	87,00	508,07	83,30	505,01	80,20
300	510,69	86,74	510,69	82,99	510,69	79,48
280	476,64	84,20	479,26	80,79	476,64	76,72
271	460,93	82,91	461,04	78,76	459,62	75,57
260	442,60	81,26	442,60	77,72	442,60	73,95
251	426,88	80,18	428,41	76,23	426,88	72,98
240	408,55	78,67	408,55	75,33	408,55	71,54
222	377,12	76,98	374,50	72,78	377,12	69,59
200	340,46	74,17	340,46	71,19	340,46	66,91
182	309,03	72,25	306,41	68,51	309,03	65,28
160	272,37	69,12	274,99	66,84	272,37	62,51
142	240,94	67,08	238,32	64,00	240,94	60,78
122	207,11	63,79	206,89	62,12	204,28	57,81
100	170,23	61,57	170,23	59,05	170,23	55,91
80	136,18	58,02	138,80	57,33	141,86	52,82
60	102,14	55,79	102,14	53,78	102,14	50,69
40	68,09	51,65	70,71	51,23	68,09	46,73
22	36,66	46,11	36,88	42,35	34,05	42,04
10	17,02	28,19	17,02	30,38	17,02	27,02
6	10,74	22,80	10,21	22,37	10,74	22,35
3	5,11	17,34	5,11	19,04	5,11	17,77

Teor 0,025%						
GSI0025_01		GSI0025_02		GSI0025_03		
rpm	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]
3	5,11	5,54	4,71	4,53	4,71	5,41
6	10,21	11,20	10,21	13,37	10,21	17,31
10	16,46	20,07	17,02	19,79	16,50	24,74
18	31,43	31,79	34,05	37,35	34,05	43,72
40	65,25	47,46	65,47	48,33	68,09	57,11
60	102,14	54,86	102,14	57,55	99,30	67,22
80	133,35	62,45	133,56	62,27	133,56	71,14
100	170,23	68,15	170,23	67,41	170,23	76,15
118	204,28	73,71	204,28	70,46	201,66	78,10
140	238,32	76,37	238,32	74,04	238,32	80,81
158	272,37	78,92	269,75	75,66	272,37	82,05
180	306,41	80,01	306,41	78,29	306,41	84,42
198	340,46	81,73	340,46	79,12	337,84	85,21
220	374,50	82,58	374,50	80,99	374,50	87,06
238	408,55	83,90	405,93	81,75	405,93	87,80
249	424,26	83,62	425,57	82,43	425,57	88,45
260	441,18	83,76	441,29	82,56	442,60	88,45
268	457,00	83,75	459,62	83,15	458,20	88,98
280	475,22	84,11	476,64	83,22	475,33	89,19
300	510,69	84,99	507,85	84,91	510,69	90,90
300	510,69	84,43	510,69	84,10	510,69	90,20
280	476,64	82,25	476,64	81,41	476,64	87,35
271	459,62	80,66	460,93	80,29	459,62	86,14
260	442,60	79,66	442,60	78,69	442,60	84,47
251	425,57	78,35	425,57	77,66	425,57	83,36
240	408,55	77,43	408,55	76,16	408,55	81,91
222	374,50	75,11	374,50	74,36	377,12	80,07
200	340,46	73,35	340,46	71,67	340,46	77,19
182	306,41	71,00	309,03	69,94	309,03	75,43
160	274,99	69,22	272,37	67,15	272,37	72,52
142	241,16	66,76	238,32	65,39	238,32	70,61
122	209,51	64,84	204,28	62,41	204,28	67,48
100	173,07	62,04	172,85	60,48	172,85	65,58
80	136,18	59,80	136,18	57,04	136,18	62,15
60	102,14	56,47	104,76	54,84	102,14	59,76
40	68,09	53,60	68,09	50,70	68,09	55,31
22	34,05	42,82	34,05	45,64	34,05	49,09
10	17,02	30,14	18,44	28,51	17,02	30,56
6	10,21	23,10	10,74	23,12	10,74	25,35
3	5,11	19,32	5,11	18,11	5,11	19,58

Teor 0,05%						
GSI005_01		GSI005_02		GSI005_03		
rpm	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]
3	4,71	3,70	4,68	7,39	5,11	5,14
6	10,21	11,85	10,21	14,85	10,21	15,50
10	16,50	19,22	17,02	23,85	15,89	23,95
18	34,05	38,29	32,74	34,19	34,05	39,99
40	65,47	52,51	68,09	50,65	68,09	49,96
60	99,30	62,53	102,14	57,52	102,14	58,47
80	136,18	67,07	136,18	63,78	133,56	62,49
100	164,56	72,30	167,61	68,84	170,23	67,77
118	204,28	73,88	204,28	74,64	201,66	70,47
140	238,32	77,89	235,70	77,94	238,32	73,80
158	272,37	79,24	272,37	81,64	272,37	75,31
180	306,41	80,96	306,41	82,98	306,41	77,90
198	337,84	81,42	340,46	85,54	337,84	78,94
220	374,50	83,03	371,89	86,39	374,50	81,09
238	405,93	83,70	408,55	88,37	405,93	81,99
249	425,57	84,24	424,26	88,15	425,57	82,76
260	441,29	84,20	442,60	88,66	442,60	82,92
268	459,62	84,50	459,62	88,75	458,20	83,61
280	475,33	84,55	475,22	89,38	475,33	83,85
300	507,85	86,05	508,07	90,38	510,69	85,65
300	510,69	85,35	510,69	89,91	510,69	84,93
280	476,64	82,73	479,26	87,47	476,64	82,21
271	459,62	81,63	459,62	85,50	459,62	81,14
260	442,60	80,00	442,60	84,41	444,01	79,57
251	426,88	78,91	425,57	82,78	426,88	78,53
240	408,55	77,48	409,86	81,66	408,55	77,09
222	377,12	75,68	374,50	78,85	377,12	75,26
200	340,46	73,11	343,08	76,99	340,46	72,49
182	309,03	71,49	306,41	74,00	306,41	70,81
160	272,37	68,80	272,37	72,25	275,20	67,97
142	240,94	67,06	238,32	69,17	240,94	66,11
122	204,28	64,09	206,89	67,16	204,28	63,02
100	172,85	62,55	170,23	63,74	172,85	61,09
80	139,02	59,41	136,18	61,48	136,18	57,60
60	102,14	57,22	102,14	57,43	102,14	55,30
40	68,09	53,17	70,71	54,49	68,09	50,91
22	34,05	45,59	34,05	43,69	36,66	45,41
10	17,02	26,94	18,33	31,06	17,02	28,67
6	10,74	22,80	10,21	22,78	10,74	23,54
3	5,11	16,43	5,11	19,51	5,11	18,58

Teor 0,1%						
GSI01_01		GSI01_02		GSI01_03		
rpm	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]	Shear Rate $\dot{\gamma}$ [1/s]	Shear Stress τ [Pa]
3	5,11	4,13	4,68	6,82	5,11	6,51
6	9,36	14,27	10,21	15,81	10,21	13,40
10	17,02	21,76	17,02	26,44	17,02	23,22
18	34,05	37,94	32,74	38,03	32,74	35,21
40	68,09	50,20	68,09	54,07	68,09	55,60
60	102,14	60,15	102,14	59,56	99,52	64,04
80	133,56	64,62	133,35	65,88	136,18	70,65
100	170,23	69,90	167,61	69,61	167,61	74,26
118	201,66	72,56	204,28	74,31	204,28	79,28
140	238,32	75,93	235,70	76,67	238,32	81,74
158	269,75	77,24	272,37	79,58	272,37	84,84
180	306,41	79,44	306,41	80,66	303,79	86,15
198	337,84	80,35	340,46	82,99	340,46	88,28
220	371,67	82,35	374,50	84,03	371,89	89,08
238	408,55	83,19	405,71	86,14	408,55	90,94
249	422,74	83,85	424,26	86,12	425,57	90,76
260	442,60	83,84	442,60	86,63	441,18	91,23
268	459,62	84,37	458,31	86,68	458,31	91,44
280	476,64	84,52	476,64	87,35	476,64	91,94
300	510,69	86,22	510,69	88,45	508,07	92,85
300	510,69	85,49	510,69	88,22	510,69	92,48
280	476,64	82,81	479,26	85,97	476,64	90,24
271	460,93	81,63	459,62	84,12	459,62	88,29
260	442,60	80,10	442,60	82,99	442,60	87,22
251	426,88	79,11	425,57	81,41	425,57	85,65
240	408,55	77,57	408,55	80,43	409,86	84,63
222	377,12	75,85	374,50	77,71	374,50	81,93
200	343,30	73,18	343,08	75,96	340,46	80,12
182	306,41	71,55	306,41	73,13	306,41	77,30
160	278,04	68,76	274,99	71,39	272,37	75,58
142	238,32	67,01	238,32	68,39	241,16	72,60
122	204,28	64,01	204,28	66,44	206,89	70,75
100	170,23	62,09	170,23	63,15	170,23	67,57
80	136,18	58,83	138,80	60,93	138,80	65,42
60	104,76	56,57	102,14	57,04	102,14	61,59
40	68,09	52,23	70,71	54,26	68,09	58,86
22	36,66	45,39	34,05	44,46	36,88	47,37
10	17,02	27,84	17,02	31,93	18,33	33,18
6	10,74	23,64	10,78	22,39	10,21	24,11
3	5,11	18,05	5,50	19,80	5,50	20,34

Apêndice 4 – Teste t Student para viscosidade plástica e limite de escoamento no modelo de Bingham

VISCOSIDADE PLÁSTICA	Teste T: REF x GSI0025 BINGHAM		
		REF	GSI0025
	Média	0,0722	0,0712
	Variância	0,0037	0,0037
	Significância Levene (P value)	0,8960	
	Teste F de Levene	0,0194	
	Hipótese de diferença de média	0,0010	
	Erro padrão de diferença	0,0030	
	df	4	
	Stat t	0,3216	
	P(T<=t) bi-caudal	0,7639	
	t crítico bi-caudal	2.776	
	Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
	P>0,05		
< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			

VISCOSIDADE PLÁSTICA	Teste T: REF x GSI005 BINGHAM		
		REF	GSI005
	Média	0,0722	0,0731
	Variância	0,0037	0,0042
	Significância Levene (P value)	0,9743	
	Teste F de Levene	0,0012	
	Hipótese de diferença de média	-0,0009	
	Erro padrão de diferença	0,0033	
	df	4	
	Stat t	-0,2795	
	P(T<=t) bi-caudal	0,7937	
	t crítico bi-caudal	2.776	
	Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
	P>0,05		
< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			

VISCOSIDADE PLÁSTICA	Teste T: REF x GSI01 BINGHAM		
		REF	GSI01
	Média	0,0722	0,0712
	Variância	0,0037	0,0019
	Significância Levene (P value)	0,1883	
	Teste F de Levene	2,5103	
	Hipótese de diferença de média	-0,0009	
	Erro padrão de diferença	0,0024	
	df	4	
	Stat t	-0,3811	
	P(T<=t) bi-caudal	0,7225	
	t crítico bi-caudal	2.776	
	Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
	P>0,05		
$< (-t \text{ crítico}) < (\text{Stat } t) < (t \text{ crítico})$			

LIMITE DE ESCOAMENTO	Teste T: REF x GSI0025 BINGHAM		
		REF	GSI0025
	Média	46,04	49,79
	Variância	2,56	2,32
	Significância Levene (P value)	0,7457	
	Teste F de Levene	0,1208	
	Hipótese de diferença de média	-3,7546	
	Erro padrão de diferença	1,9945	
	df	4	
	Stat t	-1,8825	
	P(T<=t) bi-caudal	0,1329	
	t crítico bi-caudal	2.776	
	Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
	P>0,05		
$< (-t \text{ crítico}) < (\text{Stat } t) < (t \text{ crítico})$			

LIMITE DE ESCOAMENTO	Teste T: REF x GSI005 BINGHAM		
		REF	GSI005
	Média	46,04	49,26
	Variância	2,56	1,36
	Significância Levene (P value)	0,2066	
	Teste F de Levene	2,2677	
	Hipótese de diferença de média	-3,2240	
	Erro padrão de diferença	1,6725	
	df	4	
	Stat t	-1,9277	
	P(T<=t) bi-caudal	0,1262	
	t crítico bi-caudal	2.776	
	Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
	P>0,05		
	$< (-t \text{ crítico}) < (\text{Stat } t) < (t \text{ crítico})$		

LIMITE DE ESCOAMENTO	Teste T: REF x GSI01 BINGHAM		
		REF	GSI01
	Média	46,04	51,31
	Variância	2,56	2,97
	Significância Levene (P value)	0,7332	
	Teste F de Levene	0,1337	
	Hipótese de diferença de média	-5,2747	
	Erro padrão de diferença	2,2631	
	df	4	
	Stat t	-2,3307	
	P(T<=t) bi-caudal	0,0802	
	t crítico bi-caudal	2.776	
	Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
	P>0,05		
	$< (-t \text{ crítico}) < (\text{Stat } t) < (t \text{ crítico})$		

Apêndice 5 – Teste t Student para o Calor Acumulado

CALOR ACUMULADO	Análise t-Student: REF x GSI0025 - 12 horas			Análise t-Student: REF x GSI0025 - 24 horas			Análise t-Student: REF x GSI0025 - 72 horas		
		REF	GSI0025		REF	GSI0025		REF	GSI0025
	Média	108 147 79	1249 5652	Média	2992 0335	3000 6758	Média	4793 2902	4698 0560
	Variância	711 08	9780 91	Variância	2588 89	5125 65	Variância	9887 65	1038 241
	Significância Levene (P value)	0,0612		Significância Levene (P value)	0,1694		Significância Levene (P value)	0,8241	
	Teste F de Levene	6,6636		Teste F de Levene	2,8038		Teste F de Levene	0,0563	
	Hipótese de diferença de média	-802726		Hipótese de diferença de média	339294		Hipótese de diferença de média	1068502	
	Erro padrão de diferença	566191		Erro padrão de diferença	331535		Erro padrão de diferença	827768	
	df	4		df	4		df	4	
	Stat t	-1,4178		Stat t	1,0234		Stat t	1,2908	
P(T<=t) bi-caudal	0,2292		P(T<=t) bi-caudal	0,3640		P(T<=t) bi-caudal	0,2663		
t crítico bi-caudal	2.776		t crítico bi-caudal	2.776		t crítico bi-caudal	2.776		
Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa		Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.		Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.		
	P>0,05			P>0,05			P>0,05		
	< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)		

CALOR ACUMULADO	Análise t-Student: REF x GSI005 - 12 horas			Análise t-Student: REF x GSI005 - 24 horas			Análise t-Student: REF x GSI005 - 72 horas		
		REF	GSI 005		REF	GSI005		REF	GSI005
	Média	1081 4779	943 037 8	Média	2992 0335	2830 9015	Média	4793 2902	4573 6314
	Variância	7110 8	557 708	Variância	2588 89	3789 24	Variância	9887 65	1459 179
	Significância Levene (P value)	0,0312		Significância Levene (P value)	0,3932		Significância Levene (P value)	0,6523	
	Teste F de Levene	10,6048		Teste F de Levene	0,9141		Teste F de Levene	0,2363	
	Hipótese de diferença de média	773283		Hipótese de diferença de média	1177108		Hipótese de diferença de média	1082038	
	Erro padrão de diferença	324600		Erro padrão de diferença	264957		Erro padrão de diferença	1017654	
	df	4		df	4		df	4	
	Stat t	2,3823		Stat t	4,4426		Stat t	1,0633	
	P(T<=t) bi-caudal	0,0758		P(T<=t) bi-caudal	0,0113		P(T<=t) bi-caudal	0,3476	
	t crítico bi-caudal	2.776		t crítico bi-caudal	2.776		t crítico bi-caudal	2.776	
	Análise	A hipótese nula foi recusada, pois a diferença entre as médias é significativa.		Análise	A hipótese nula foi recusada, pois a diferença entre as médias é significativa.		Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.	
	P>0,05			P>0,05			P>0,05		
	< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)		

CALOR ACUMULADO	Análise t-Student: REF x GSI01 - 12 horas			Análise t-Student: REF x GSI01 - 24 horas			Análise t-Student: REF x GSI01 - 72 horas		
		REF	GSI01		REF	GSI01		REF	GSI01
	Média	10814779	8646041	Média	29920335	27829211	Média	47932902	44748550
	Variância	71108	1751948	Variância	258889	1121795	Variância	988765	1792405
	Significância Levene (P value)	0,0475		Significância Levene (P value)	0,1131		Significância Levene (P value)	0,2335	
	Teste F de Levene	7,9886		Teste F de Levene	4,0923		Teste F de Levene	1,9664	
	Hipótese de diferença de média	261949		Hipótese de diferença de média	710149		Hipótese de diferença de média	795898	
	Erro padrão de diferença	1012320		Erro padrão de diferença	664692		Erro padrão de diferença	1181859	
	df	4		df	4		df	4	
	Stat t	0,2588		Stat t	1,0684		Stat t	0,6734	
P(T<=t) bi-caudal	0,8086		P(T<=t) bi-caudal	0,3455		P(T<=t) bi-caudal	0,5376		
t crítico bi-caudal	2.776		t crítico bi-caudal	2.776		t crítico bi-caudal	2.776		
Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.		Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.		Análise	A hipótese nula foi aceita, pois a diferença entre as médias não é significativa.		
	P>0,05			P>0,05			P>0,05		
	< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)			< (-t crítico) < (Stat t) < (t crítico)		