

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

JÚNIA NUNES DE PAULA

**COMPORTAMENTO REOLÓGICO E MECÂNICO DE PASTAS DE
CIMENTO FABRICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO
CRESCIDOS EM CLÍNQUER PARA POÇOS DE PETRÓLEO**

Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Doutor José Márcio Fonseca Calixto

Co-orientador: Prof. Doutor Luiz Orlando Ladeira

Belo Horizonte

2014

P324c Paula, Júnia Nunes de.
Comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo [manuscrito] / Júnia Nunes de Paula. - 2014.
viii, 130 f., enc.: il.

Orientador: José Márcio Fonseca Calixto.
Coorientador: Luiz Orlando Ladeira.

Tese (doutorado) Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f.112-130.

Bibliografia: f. 101-112.

1. Engenharia de estruturas - Teses. 2. Nanotubos de carbono - Teses. 3. Poços de petróleo - Teses. I. Calixto, José Márcio Fonseca, 1957-. II. Ladeira, Luiz Orlando. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 624(043)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

“COMPORTAMENTO REOLÓGICO E MECÂNICO DE PASTAS DE CIMENTO FABRICADO COM NANOTUBOS DE CARBONO CRESCIDOS EM CLÍNQUER PARA POÇOS DE PETRÓLEO”

JÚNIA NUNES DE PAULA

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de “Doutor em Estruturas”.

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto
DEES-UFMG (Orientador)

Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira
Departamento de Física- UFMG (Co-orientador)

Dr^a Cristiane Richard de Miranda
Cenpes/ PETROBRAS

Prof. Dr. Wellington Longuini Repette
PPGEC-UFSC

Prof. Dr. Herman Sander Mansur
PPGEM – UFMG

Prof^a. Dr^a. Sofia Maria Carrato Diniz
DEES- UFMG

*Aos meus pais Marlene e Geraldo (em memória),
À minha irmã Patrícia (em memória),
Ao meu filho Gustavo.*

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa é vencida e são muitos os agradecimentos. Tenho a certeza que sem apoio, ajuda e amizade não teria conseguido chegar até aqui.

Ao meu orientador Prof. PhD. José Márcio Fonseca Calixto pelo convite para participar da pesquisa, pelo aprendizado, pela amizade, pela paciência, e principalmente por estar comigo nos momentos bons e ruins da caminhada.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira, pelo entusiasmo, pela sabedoria, pela alegria em compartilhar ideias, pela paciência, e por me apresentar ao mundo “*nano*” do qual me encantei.

À Prof^a. Dr^a. Sofia Maria Carrato Diniz pela presidência da banca de defesa de tese e críticas construtivas.

À Dr^a. Cristiane Richard de Miranda pela participação na banca de defesa de tese, críticas e apoio durante todo o processo.

Ao Prof. Dr. Herman Sander Mansur pela participação na banca de projeto e defesa de tese, críticas e apoio.

Ao Prof. Dr. Wellington Longuini Repette pela participação na banca de projeto e defesa de tese e sugestões construtivas.

Ao Péter Ludvig, pelo companheirismo, ajuda e aprendizado imprescindível nesta etapa.

Ao Tarcizo Cruz, pelos momentos compartilhados com entusiasmo, troca de ideias e disposição em ajudar em todos os momentos.

Aos técnicos do LAEEs, em especial Geraldo Evaristo, pela amizade e ajuda sem a qual não teria sido possível a realização dos ensaios.

Aos companheiros do Laboratório de Cimentação do CENPES- PETROBRAS, Aline de Azevedo Vargas de Melo, Ronaldo Lopes Pereira, Flávio Gomes da Silva e Robert Lucian de Lima Santos, pela acolhida calorosa no Rio de Janeiro, pela realização dos ensaios e materiais cedidos.

Ao José Marcelo Rocha e Cristiane Richard de Miranda do CENPES-PETROBRAS, pelo apoio técnico.

À Elizabeth Vieira Maia pela simpatia e presença nos momentos difíceis da caminhada.

À aluna de iniciação científica Ana Paula Nepomuceno, pela amizade, companheirismo e produção da matéria prima do trabalho.

Aos companheiros do Laboratório de Nanomateriais de Carbono Sérgio e Viviany pela disposição em ajudar.

Aos colegas do CT Nanotubos incubado Felipe Luiz Queiroz Ferreira e Vinicius Gomide de Castro, pela ajuda na química, pelo companheirismo e momentos compartilhados.

Ao Guaracy Silva Junior pela assessoria em assuntos aleatórios, prontidão em resolver problemas e amizade.

Ao Lucas Oliveira Ladeira pelos momentos, amizade e consultorias.

Ao aluno de iniciação científica Paulo Henrique Vaz Silva pela ajuda em assuntos computacionais e entusiasmo.

Ao Mateus Justino da Silva do CEFET-MG pela ajuda emergencial dada com disposição e alegria.

Ao Erick Ávila pelos ensaios no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG.

À Prof^a Glaura Goulart Silva do Departamento de Química, pelo apoio.

Aos meus pais, orientadores eternos da minha vida e à minha irmã que acompanhou uma parte da caminhada, mas que tenho certeza está vibrando junto com meu pai em outra dimensão.

Ao meu filho Gustavo, por existir na minha vida.

Às amigas Dayse Horta Diniz, Maria de Lourdes Fernandes e Maria Cristina Ramos de Carvalho, que me adotaram, me apoiaram e não deixaram que eu esmorecesse nos piores momentos.

Ao Prof. Doutor Nilton da Silva Maia, meu orientador de mestrado, que me apresentou ao mundo da pesquisa, sempre me apoiou e esteve comigo.

Ao Newton Tavares de Souza pelo afeto, companheirismo e colo nos momentos difíceis.

À Darcirinha, Zizita e familiares pelo acolhimento e carinho.

Ao Fernando Oliveira pelas opiniões, diretrizes e afeto.

Aos colegas do CEFET Curvelo e ao CEFET-MG pelo apoio.

A PETROBRAS pelo apoio financeiro e suporte técnico.

Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono (INCT) pelo apoio.

Ao CT Nanotubos ainda incipiente por me permitir fazer parte da equipe inicial e pelo apoio.

A Intercement pelo apoio financeiro à pesquisa.

A Petrobras pelo apoio financeiro e materiais concedidos.

A FAPEMIG CAPES e CNPq.

A todas as pessoas que de uma forma ou outra compartilharam e me ajudaram nesta etapa da vida.

RESUMO

A qualidade da cimentação afeta diretamente o tempo de vida útil e a eficiência dos poços de petróleo. Estudos recentes mostram que a perda de isolamento de um poço de petróleo está relacionada com a resistência mecânica da pasta de cimento principalmente quando os esforços de tração estão envolvidos. Os nanotubos de carbono devido as suas propriedades como excepcional resistência à tração, módulo de elasticidade, condutividade elétrica e térmica são potencial candidatos para o reforço dessas matrizes cimentícias. Neste sentido, esta pesquisa analisa o comportamento das pastas de cimento produzidas com nanotubos de carbono crescidos diretamente no clínquer para poços de petróleo. Pastas de cimento com 0,1% e 0,3% de nanotubos de carbono e 0,2% de dispersante à base de polinaftaleno sulfonado foram avaliadas em seu estado fresco e endurecido. A estabilidade, resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e durabilidade foram as propriedades investigadas no estado endurecido. Os ensaios demonstraram que os nanotubos de carbono na proporção de 0,1 e 0,3% não alteraram o comportamento reológico das pastas de cimento com o uso do dispersante à base de polinaftaleno sulfonado. Foram obtidos ganhos significativos de resistência à compressão aos 28 dias e de resistência à tração por compressão diametral nas idades de 7 dias e 28 dias, principalmente. O estudo demonstrou que as pastas de cimento com nanotubos de carbono é uma opção viável para utilização em poços de petróleo.

Palavras chaves: *Nanotubos de carbono, pastas de cimento, poços de petróleo, comportamento reológico, resistência mecânica.*

ABSTRACT

The cementing quality directly affects the useful life and the efficiency of oil wells. Recent studies show that oil well isolation loss is related to the cement paste mechanical strength especially when tensile stresses are involved. Carbon nanotubes due their properties as exceptional tensile strength, modulus of elasticity, electrical and thermal conductivity are potential candidates for the reinforcing cement matrices. In this sense, this research analyzes the behavior of the cement pastes produced with carbon nanotubes grown directly onto the clinker particles for oil wells. Cement slurries with 0.1 and 0.3% of carbon nanotubes and 0.2% of sulfonated polynaphthalene dispersant have been produced and evaluated in the fresh and hardened state. The stability, the paste compressive and splitting tensile strength as well as its durability were the properties assessed in the hardened state. The test results have shown that carbon nanotubes at the ratio of 0.1% and 0.3% with respect to cement content did not alter the rheological behavior of cement paste with the use of the sulfonated polynaphthalene based dispersant. Significant gains of compressive strength at the age of 28 days and splitting tensile strength at the ages of 7 and 28 days were achieved. The study showed that the cement slurries with carbon nanotubes are a viable option to be used use in oil wells.

Key words: carbon nanotubes, cement slurries, oil wells, rheological behavior, mechanical strength

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Justificativa	2
1.2	Objetivo	4
1.3	Estrutura do trabalho.....	5
2	REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1	Cimentação de Poços de Petróleo.....	6
2.2	Pastas de cimento para poços de petróleo.....	11
2.2.1	Comportamento reológico das pastas de cimento	17
2.2.2	Comportamento das pastas de cimento no estado endurecido	20
2.3	Nanotubos de Carbono.....	32
2.3.1	Uso de nanotubos de carbono em compósitos de cimento	37
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	47
3.1	Materiais	47
3.2	Caracterização dos materiais	48
3.2.1	Cimento	48
3.2.2	Clínquer nanoestruturado	48
3.2.3	Dispersante	49
3.3	Pastas de cimento.....	49
3.3.1	Formulação das pastas de cimento	49
3.3.2	Preparo das pastas de cimento.....	51
3.3.3	Homogeneização das pastas de cimento.....	52
3.4	Determinação das propriedades das pastas de cimento no estado fluido	53
3.4.1	Comportamento reológico	53
3.5	Propriedades da pasta de cimento no estado endurecido	57
3.5.1	Estabilidade das pastas de cimento.....	57
3.5.2	Resistência à compressão	59
3.5.3	Resistência à tração por compressão diametral da pasta	60
3.5.4	Análise estatística dos resultados de resistência mecânica.....	61
3.6	Durabilidade.....	61
3.6.1	Resistência ao ataque ácido	61
3.7	Densidade das pastas de cimento.....	63

3.7.1	Picnometria à Hélio	63
4	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	64
4.1	Caracterização dos materiais utilizados	64
4.1.1	Caracterização do cimento.....	64
4.1.2	Clínquer nanoestruturado	65
4.1.3	Dispersante	69
4.2	Comportamento reológico e estabilidade das pastas de cimento.....	70
4.2.1	Pastas de cimento sem dispersante	70
4.2.2	Pastas de cimento com dispersantes	72
4.3	Resistência Mecânica.....	78
4.3.1	Resistência à compressão	78
4.3.2	Resistência à tração por compressão diametral	86
4.4	Resistência ao ataque ácido	94
4.5	Densidade das pastas de cimento.....	97
5	CONCLUSÕES	98
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	100
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101
8	APÊNDICE	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Revestimento em um poço de petróleo. (Fonte: LÉCOLIER <i>et al.</i> , 2007).....	8
Figura 2.2: Cimentação primária do anular. (Fonte: GASDA <i>et al.</i> , 2007.)	8
Figura 2.3: Falhas na cimentação por compressão, tração e perda de aderência por variação de temperatura e pressão (Fonte: SAIDIN <i>et al.</i> , 2008).....	13
Figura 2.4: Contribuição da fase sólida e da fase líquida à resistência ao cisalhamento	19
Figura 2.5: Influência da relação água-cimento e do grau de hidratação sobre a resistência e a permeabilidade da pasta. (Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 2008).....	22
Figura 2.6: Fulerenos C ₆₀ , similar a uma bola de futebol. (Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003)	33
Figura 2.7: Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: NTCPS,NTCPM e NTCPD. Adaptado de DRESSELHAUS <i>et al.</i> (1998).....	33
Figura 2.8: Formação de nanotubos de carbono. (a) Folha de grafeno.(b) e (c) Folha de grafeno se enrolando. (d) Nanotubo formado (Fonte: COUTO, 2006).....	34
Figura 2.9: Comparação esquemática da estrutura dos NTCPM e NFCs.	35
Figura 2.10: Forno estacionário e esquema de produção dos NTCs/NFCs (Fonte: LUDVIG, 2011).....	37
Figura 2.11: Esquema da reação entre nanotubo carboxilado e produtos de hidratação do cimento.	39
Figura 2.12: MEV da pasta de cimento contendo NTCs com 3 dias.....	40
Figura 2.13: MEV dos NTCs incorporados aos grãos do cimento (fonte: NASIBULIN <i>et al.</i> , 2009).....	42
Figura 3.1: Misturador de palhetas Chandler.	51
Figura 3.2: Consistômetro atmosférico.	52
Figura 3.3: Desenho Esquemático de um Viscosímetro Cilíndrico Coaxial	53
Figura 3.4: Viscosímetro FANN.	54
Figura 3.5: Molde para ensaio de estabilidade.	58
Figura 3.6: Quarteamento da amostra de cimento: Topo (T); Intermediário (1) e (2); Fundo (F).	58
Figura 3.7: Adensamento dos corpos de prova e corpos de prova moldados.....	59
Figura: 3.8: Corpos de prova capeados com enxofre e ensaio de resistência à compressão. ..	60

Figura: 3.9: Ensaio de tração por compressão diametral.....	60
Figura 3.10: Ensaio de resistência ao ataque do ácido “ <i>mud regular acid</i> ” em câmara ultrassônica.	62
Figura 3.11: Picnômetro à Hélio.	63
Figura 4.1: Imagens de MEV do clínquer fabricado com NTCs/NFCs inteiros utilizado nas pastas de cimento.	67
Figura 4.2: Imagens de MEV do clínquer fabricado com NTCs picotados.	67
Figura 4.3: Termogravimetria do clínquer com nanotubos de carbono.	68
Figura 4.4: Termogravimetria do clínquer puro.	69
Figura 4.5: Curvas de fluxo (27°C) - Pasta REF versus REFNT01	71
Figura 4.6: Aspecto da pasta REFNT01	72
Figura 4.7: Curva de fluxo (27°C) - Pastas PNS01 e PNS02	73
Figura 4.8: Curva de Fluxo (27°C) - Pastas PNS02NT01 , PNS02NT01p e PNS02	74
Figura 4.9: Curvas de Fluxo das pastas PNS02 , PNS02NT03 e PNS02NT03p	76
Figura 4.10: Curvas de Fluxo das pastas PNS02NT01 , PNS02NT01p , PNS02NT03 e PNS02NT03p	78
Figura 4.11: Evolução das médias de resistência à compressão.....	85
Figura 4.12: Evolução das médias da resistência à tração por compressão diametral.	92
Figura 4.13: Comparativo entre a razão resistência à tração/ resistência à compressão das pastas de cimento.	93
Figura 4.14: Corpos de prova com a camada superficial degradada.	94
Figura 4.15: Aspectos das pastas de cimento após ataque ácido com HCl (15%).	95
Figura 4.16: Aspecto dos corpos de prova com após o ataque com “ <i>mud regular acid</i> ”	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Quadro resumo das pesquisas de pastas de cimento com NTCs.	46
Tabela 3.1: Materiais utilizados na composição das pastas de cimento	48
Tabela 3.2: Formulação das pastas de cimento.	50
Tabela 4.1: Caracterização química do cimento <i>Portland</i> classe G.	64
Tabela. 4.2: Caracterização física do cimento <i>Portland</i> classe G.	65
Tabela 4.3: Massa específica e superfície específica (Blaine) do cimento classe G.	65
Tabela 4.4 : Dados técnicos do “CFR-6L.	70
Tabela 4.5: Limites de escoamento, viscosidade plástica, gel inicial e gel final para as pastas REF e REFNT01	71
Tabela 4.6: Estabilidade das pastas REF e REFNT01	72
Tabela 4.7: Limites de escoamento, viscosidade plástica, gel inicial e final - Pastas PNS01 e PNS02	73
Tabela 4.8: Estabilidade das pastas PNS01 e PNS02	74
Tabela 4.9: Limites de escoamento, viscosidade plástica, gel inicial e gel final -	75
Tabela 4.10: Estabilidade das pastas PNS02 , PNS01 e PNS01p	75
Tabela 4.11: Parâmetros reológicos das pastas PNS02 , PNS02NT03 e PNS02NT03p	77
Tabela 4.12: Estabilidade das pastas PNS02NT03 e PNS02NT03p	77
Tabela 4.13: Resistência à compressão na idade de 48 horas.	79
Tabela 4.14: Teste “ <i>t-student</i> ” para comparação entre as médias de resistência à compressão na idade de 48 horas.	80
Tabela 4.15: Resistência à compressão aos 7 dias.	81
Tabela 4.16: Teste “ <i>t-student</i> ” entre as médias de resistência à compressão aos 7 dias.	82
Tabela 4.17: Resistência à compressão aos 28 dias.	83
Tabela 4.18: Teste “ <i>t-student</i> ” entre as médias de resistência à compressão na idade de 28 dias.	84
Tabela 4.19: Resistência à tração por compressão diametral na idade de 48 horas.	86
Tabela 4.20: Teste “ <i>t-student</i> ” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento.	87
Tabela 4.21: Resistência à tração por compressão diametral aos 7 dias.	88

Tabela 4.22: Teste “ <i>t-student</i> ” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento aos 7 dias.....	89
Tabela 4.23: Resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias.	90
Tabela 4.24: Teste “ <i>t-student</i> ” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento aos 28 dias.....	91
Tabela 4.25: Perda de massa das pastas de cimento no ensaio de ataque ácido com HCl (15%).	95
Tabela 4.26: Perda de massa das pastas após ataque com “ <i>mud acid regular</i> ”	96
Tabela 4.28: Densidade das pastas de cimento.....	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de alumínio
BaSO_4	Barita
C_2S	Silicato dicálcio (Belita, notação da química do cimento)
C_3A	Aluminato tricálcio
C_3S	Silicato de cálcio (Alita, notação da química do cimento)
C_4AF	Ferro aluminato tetracálcio
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hidróxido de cálcio
CaCl_2	Cloreto de cálcio
CaSO_4	Gipsita
Co	Cobalto
CHH	Composto híbrido
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado (notação da química do cimento)
DQV	Deposição química da fase vapor
Fe	Ferro
Fe_2O_3	Hematita
Fe_2O_3	Óxido de ferro
FeTiO_3	Ilmenita
G_f	Gel final
G_i	Gel inicial
GPa	Giga Pascal
Gpc	Galões por pé cúbico
H	Água (notação da química do cimento)
H_2	Hidrogênio
H_2S	Sulfeto de hidrogênio
H_3O^+	Íons hidrônio
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
Lb/gal	Libra por galão
LE	Limite de escoamento

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MgO	Óxido de magnésio
MnO ₄	Tetra óxido de manganês
MoO ₄	Tetra óxido de Molibdênio
MPa	Mega Pascal
NH ₄ HNO ₃	Nitrato de amônio
Ni	Níquel
nm	nanômetro (10 ⁻⁹ m)
NTC	Nanotubo de carbono
NTCPD	Nanotubo de carbono de parede dupla
NTCPM	Nanotubo de carbono de parede múltipla
NTCPS	Nanotubo de carbono de parede simples
NFC	Nanofibra de carbono
psi	libra força por polegada quadrada
PVC	Policloreto de polivinila
SiO ₂	Dióxido de silício (sílica)
VP	Viscosidade plástica

1

INTRODUÇÃO

As pastas de cimento vêm sendo utilizadas desde os primórdios da indústria do petróleo com a função de estabilizar, manter a estrutura e isolar a zona de produção da formação rochosa. As descobertas de novas reservas em condições de exploração adversa, e a necessidade de recuperar o óleo em poços maduros têm imposto ao cimento usado na cimentação, condições extremas de temperatura e pressão. As falhas na cimentação dos poços têm aumentado e requerido um maior número de intervenções para correção o que além de adiar a produção implica em custos adicionais e riscos ao meio ambiente.

A busca por materiais alternativos a serem utilizados em cimentação de poços de petróleo é uma atividade em pleno desenvolvimento. Os desafios dizem respeito às modificações e à melhoria de suas propriedades como sistemas de pastas mais resistentes, mais duráveis, mais flexíveis e resistentes a choques (PATIL e DESHPANDE, 2012).

Nos últimos anos muitos interesses têm sido gerados na indústria no desenvolvimento de cimentos dúcteis, exibindo altos valores de resistência à tração e à flexão. Apesar dos sistemas convencionais de cimento usados em poços de petróleo exibirem alta resistência à compressão, ainda há limitado desenvolvimento da resistência à tração e à flexão (DEAN e TORRES, 2002).

Nanomateriais de carbono, como os nanotubos de carbono (NTCs), nanofibras de carbono (NFCs) e o grafeno tem atraído o interesse científico devido as suas notáveis propriedades como excepcional resistência à tração, módulo de elasticidade, condutividade elétrica e térmica (DRESSELHAUS *et al.*, 1996). Os NTCs apresentam resistência à tração e módulo de elasticidade dez vezes maior que o aço e densidade cinco vezes menor (SALVETAT *et al.*, 1999; SHAH *et al.*, 2009). Segundo YI *et al.* (2005) e DE LA ROJI *et al.* (2012), a adição de materiais nanométricos a estrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) produz matrizes de

cimento mais resistentes e dúcteis. Como consequência, estes materiais podem prevenir propagação de trincas nas matrizes cimentícias. Os NTCs nos compósitos de cimento reforçam a estrutura do C-S-H agindo como pontes de transferências tensões de tração. Estes materiais são candidatos promissores para uma nova geração de materiais compósitos multifuncionais de alto desempenho estrutural (KUILLA *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, (2012); NASIBULIN *et al.*, 2013).

1.1 Justificativa

Na exploração e produção de petróleo, a cimentação é uma importante etapa de perfuração. A qualidade da mesma afeta diretamente a eficiência da recuperação e o tempo de vida de um poço de óleo e gás. Sistemas de pastas de cimento adequadas às condições dos poços de petróleo são essenciais para uma cimentação eficiente (FUQUAN *et al.*, 2006) e úteis para preservar sua integridade e fixar o revestimento metálico.

Estudos recentes demonstraram que a perda de isolamento de um poço de petróleo está relacionada com a resposta mecânica de cimentos particularmente quando os esforços de tração estão envolvidos. O pensamento atual da indústria do petróleo é que os procedimentos de projeto existentes com base na resistência à compressão são deficientes na medida em que simplificam os critérios com o qual um engenheiro pode selecionar uma pasta de cimento apropriada. Fissuras ou descolamento das pastas de cimento observado em poços existentes não pode ser evitado seguindo esses requisitos. Eles sublinham a necessidade de análise do comportamento das pastas de cimento utilizadas para a cimentação de poços de petróleo e o desenvolvimento de cimentos com propriedades apropriadas para garantir o desempenho adequado (PHILIPPACOULOS *et al.*, 2002).

O cimento *Portland* classe G, utilizado na cimentação de poços de petróleo, é um aglomerante hidráulico obtido da moagem do clínquer ao qual é adicionado gesso ou gipsita. O clínquer é obtido do aquecimento a temperaturas da ordem de 1400 C° de uma mistura de calcário e argila. Desta forma, o cimento *Portland* possui basicamente em sua composição compostos de sílica e cálcio. Os principais constituintes do cimento *Portland* são: silicatos de cálcio como C₃S (3CaO-SiO₂) e C₂S (2CaO-SiO₂), aluminatos de cálcio C₃A (3 CaO-Al₂O₃), ferroaluminato de cálcio C₄AF (4 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃) e a gipsita (CaSO₄) adicionada para

inibir o processo de pega instantânea ocasionada pela grande reatividade do C_3A (NBR 9826, 1993).

O cimento *Portland* hidratado é composto majoritariamente por um silicato de cálcio hidratado comumente chamado C-S-H. Durante a hidratação, o C-S-H recobre progressivamente os grãos de cimento anidro e preenche, aos poucos, o espaço intergranular. Essa fase hidratada é considerada como o verdadeiro ligante da pasta de cimento endurecida e é a principal responsável por grande parte das propriedades da pasta de cimento endurecida. O C-S-H é um material frágil com baixa resistência à tração. É também responsável pela instabilidade dimensional da pasta (GLEIZE, 2008).

A importância do conhecimento das características da estrutura do C-S-H e outras fases existentes no cimento na escala nanométrica e o entendimento dos processos físicos e químicos em nano escala são necessários para o controle e previsão das propriedades e do comportamento do material cimentício diversas escalas (SANCHES e SOBOLEV, 2010).

Segundo GLEIZE (2008), quase todos os avanços nas propriedades mecânicas de matrizes de cimento conseguidos nas últimas décadas foram realizados através da redução da porosidade capilar e pela otimização dos empilhamentos granulares. No entanto, em termos de desempenho, chegou-se próximo de uma assíntota, o que sugere que a melhoria das propriedades mecânicas só pode vir de modificações nas escalas mais finas do material. Uma das maneiras de se obter este efeito é na modificação das forças de ligação entre as partículas (nanocristalitos do silicato de cálcio hidratado). O reforço da estrutura do C-S-H com fibras e armaduras de diâmetro nanométrico permitirá produzir matrizes de cimento mais resistentes e também mais dúcteis, impedindo a formação e propagação de fissuras. Desta forma a incorporação de nanotubos de carbono em compósitos de cimento é uma das maneiras de se reforçar a estrutura do C-S-H visto que estes atuarão como pontes de transferência das tensões de tração aumentando a resistência da matriz.

Segundo SANTRA *et al.* (2012), os nanomateriais podem preencher os espaços entre os grãos de C-S-H e agir como um “nanofiller” reduzindo efetivamente sua porosidade/permeabilidade. Por outro lado, devido a sua grande área superficial estes materiais podem aumentar a viscosidade da pasta de cimento, causando problemas de

bombeabilidade. Portanto, é necessário otimizar o processo para encontrar a redução da porosidade necessária e um comportamento reológico adequado às condições do poço.

De acordo com CHEN *et al.* (2004), os nanotubos e nanofibras de carbono (NTCs e NFCs) são uns dos melhores materiais avaliados para reforçar as matrizes de cimento *Portland*, não só devido à sua resistência, mas também devido ao seu tamanho (variando de 1 nm até dezenas de microns de comprimento). NTCs e NFCs possibilitam a prevenção da nucleação e crescimento de fissuras desde a microescala até a nanoescala. Uma baixa concentração de NTCs/NFCs é necessária para um acréscimo nas propriedades mecânicas das matrizes cimentícias, como pode ser observado na escala micro e milimétrica das fibras de carbono.

A descoberta de petróleo na camada do pré-sal tem exigido estudos cada vez mais aplicados e urgentes no tocante à cimentação desses poços. Neste sentido, o emprego de cimento reforçado com nanotubos de carbono (NTCs) na cimentação destes poços se mostra bastante promissor.

1.2 Objetivo

Dentro deste cenário, o objetivo desta tese de doutorado é avaliar o comportamento de pastas de cimento classe G com nanotubos de carbono (NTCs) crescidos diretamente sobre o clínquer de cimento *Portland* na cimentação de poços de petróleo.

Os objetivos específicos são:

- verificar o comportamento reológico e estabilidade das pastas de cimento produzidos com diferentes teores de nanotubos de carbono;
- verificar as resistências à compressão e à tração por compressão diametral das pastas de cimento classe G fabricado com diferentes teores de NTCs para cimentação de poços de petróleo;
- verificar o comportamento físico das pastas de cimento frente ao ataque ácido.

1.3 Estrutura do trabalho

O trabalho está estruturado em cinco capítulos. O capítulo 1 é a presente introdução. Nesta parte são destacadas a justificativa e os objetivos para o desenvolvimento desta pesquisa.

O capítulo 2 apresenta uma revisão de literatura sobre cimentação de poços de petróleo, pastas de cimento para poços de petróleo (propriedades da pasta no estado fresco e no estado endurecido), nanotubos de carbono e pastas de cimento com nanotubos de carbono.

No capítulo 3 são descritos os materiais empregados, e os métodos para caracterização dos materiais e das pastas de cimento produzidas com NTCs tanto no estado fresco como no estado endurecido.

O Capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização dos materiais e os resultados e discussão dos ensaios realizados nas pastas de cimento produzido com NTCs no estado fresco e no estado endurecido. As pastas de cimento com NTCs foram avaliadas no estado fresco em relação às suas propriedades reológicas. No estado endurecido, as pastas de cimento foram avaliadas quanto a sua estabilidade, ao seu comportamento mecânico e durabilidade. A avaliação mecânica das pastas de cimento com NTCs compreendeu ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral. Para caracterização da durabilidade do material foi realizado o ensaio de resistência ao ataque por ácido.

O capítulo 5 apresenta as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento trabalho.

No capítulo 6 são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros.

2

REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cimentação de Poços de Petróleo

A primeira perfuração de um poço de petróleo se deu em 1859. Porém, apenas em 1903 utilizou-se a cimentação em um poço, no campo “*Lompoc*”, na Califórnia. Na ocasião, esperavam-se 28 dias para o endurecimento do cimento (CAMPOS *et al.*, 2002).

Em 1910, Almond Perkins patenteou uma operação de cimentação com dois tampões, um a frente e um atrás da pasta. Os tampões eram usados para evitar a contaminação da pasta durante o deslocamento do fluido de perfuração (CAMPOS *et al.*, 2002).

No ano de 1918 foi criada a primeira companhia de serviço especializada na cimentação de poços petrolíferos (Companhia *Perkins*), localizada em Los Angeles. No ano seguinte, foi criada a companhia de serviço *Halliburton*, no Norte da Califórnia, onde atua até hoje. Em 1922, *Erle P. Halliburton* patenteou o “*jet mixer*” um misturador automático com jatos, ampliando assim as possibilidades operacionais, fato que motivou diversas companhias a passarem a adotar a prática de cimentar revestimentos (CAMPOS *et al.*, 2002).

A partir de 1923, fabricantes americanos e europeus de cimento passaram a fabricar cimentos especiais para a indústria de petróleo. Até então, aguardavam-se de 7 a 28 dias para o seu endurecimento, mas com o advento dos aditivos químicos, o tempo de pega foi sendo paulatinamente reduzido (72 horas até 1946 e posteriormente de 24 a 36 horas) (CAMPOS *et al.*, 2002).

Em 1964, foram introduzidas as pastas de cimento mais pesadas, ou seja, reduziu-se a concentração de água para obterem-se ganhos na resistência à compressão (CAMPOS *et al.*, 2002).

Uma das motivações para o uso de novas tecnologias neste setor foram as dificuldades enfrentadas pelas companhias petrolíferas no final da década de 1990, quando o preço do petróleo atingiu níveis muito baixos. Houve, então, uma imensa pressão para redução dos custos de exploração e desenvolvimento de novas reservas e dos campos existentes (GARCIA, 2007).

A construção de um poço consiste inicialmente na perfuração, realizada preferencialmente com uma broca rotativa que destrói a formação rochosa. Para refrigeração da broca é utilizado um fluxo contínuo de um fluido de perfuração que remove a rocha cortada trazendo-a para a superfície. Após a perfuração de uma seção, a broca é removida do poço, sem a remoção do fluido, e é descido um tubo de revestimento no seu interior. Após a colocação do tubo de revestimento é realizada a operação da cimentação, denominada cimentação primária, por bombeamento de uma pasta de cimento pelo interior do tubo. O fluxo da pasta de cimento fresca sobe por diferença de pressão pelo espaço anular entre a parede externa do tubo de revestimento e formação rochosa (LÉCOLIER *et al.*, 2007).

A Figura 2.1 apresenta um desenho esquemático de um poço de petróleo em que foram perfuradas diversas fases (diferentes diâmetros), descidos diferentes tipos de revestimentos que foram posteriormente cimentados. A Figura 2.2 apresenta um desenho esquemático de uma operação de cimentação primária onde o cimento é bombeado pelo interior do revestimento e sobe pelo anular formado entre o revestimento e o poço.

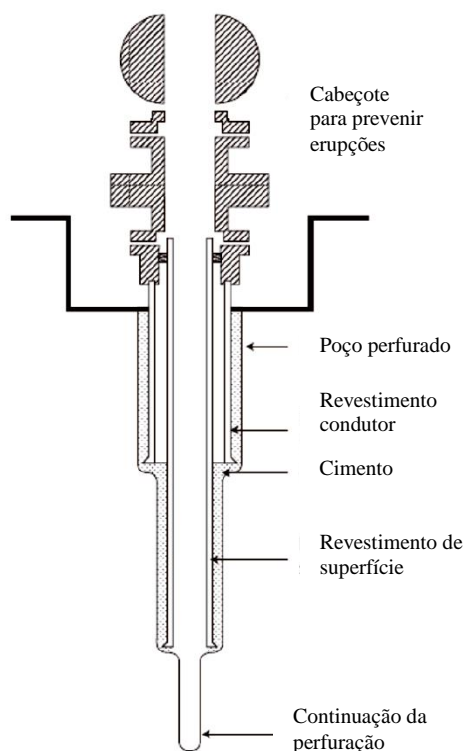


Figura 2.1: Revestimento em um poço de petróleo. (Fonte: LÉCOLIER *et al.*, 2007)

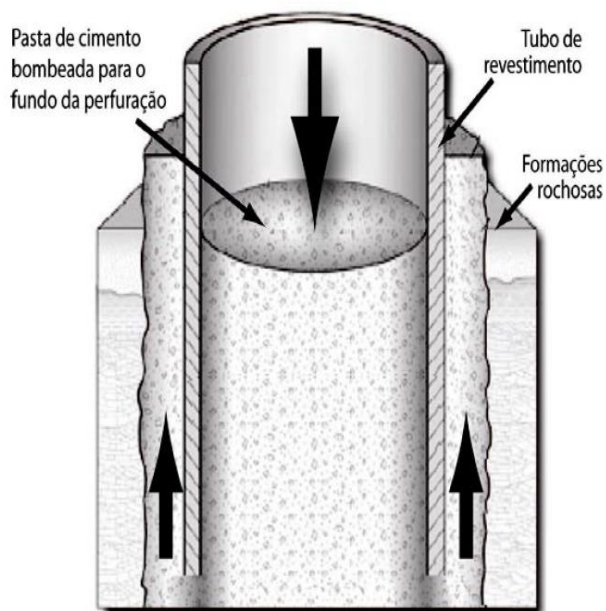


Figura 2.2: Cimentação primária do anular. (Fonte: GASDA *et al.*, 2007.)

Segundo THOMAS (2001) os revestimentos são classificados como revestimento condutor, de superfície, intermediário e de produção. Suas principais características são descritas a seguir:

- a) o revestimento condutor é o menos extenso dos revestimentos descidos no poço. Tem como objetivo evitar a erosão das camadas superficiais não consolidadas. No mar ele pode ou não ser cimentado.
- b) o revestimento de superfície é o segundo revestimento descido ao poço. Além de manter a integridade do poço, esse tipo de revestimento previne a contaminação das formações contendo água doce, salmoura ou gás pelo fluido de perfuração.
- c) o revestimento intermediário pode isolar zonas com pressões anormalmente baixas ou altas, zonas fraturadas e que apresentem perda de circulação.
- d) o revestimento de produção é o último a ser descido no poço. Esse revestimento tem como objetivo isolar as diferentes zonas abaixo e acima da(s) zona(s) de interesse, que é a zona de produção.

Após a descida de cada tipo de revestimento é executada a operação de cimentação. O objetivo básico da cimentação primária é colocar uma pasta de cimento íntegra, não contaminada (sem contato com o fluido de perfuração), no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento que, após atingir sua resistência à compressão, oferece fixação e vedação eficiente e permanente deste anular. Para isso, tem-se o seguinte procedimento: ao atingir a profundidade desejada, a tubulação de perfuração é substituída pela tubulação do poço. A pasta de cimento é lançada para dentro do poço e ao penetrar o espaço anular remove o fluido proveniente do processo de perfuração que ainda se encontra no poço bem como outros fluidos indesejáveis da perfuração. Deve haver proteção das zonas de água fresca e do tubo contra corrosão.

Portanto, os principais objetivos de uma cimentação primária são promover a aderência mecânica entre o revestimento e a formação, isolar as formações atravessadas e proteger o revestimento contra corrosão e cargas dinâmicas decorrentes de operações em seu interior.

Para que a pasta de cimento atenda a esses requisitos, é necessário que alguns cuidados sejam tomados na fase de projeto e execução da cimentação primária. Antes de uma pasta de cimento ser bombeada para dentro do poço uma variedade de testes laboratoriais devem ser realizados para assegurar uma colocação apropriada no anular e garantir suas propriedades, por meio de um acompanhamento das estimativas de desempenho e comportamento quando do bombeamento e após sua colocação (GARCIA, 2007).

Segundo VORKINN e SANDERS (1993), a quantidade de energia absorvida pela pasta no estado fresco deve ser conhecida já que a mesma influencia de maneira expressiva sua reologia e tempo de pega e, por conseguinte, o sucesso da operação da cimentação. Procedimentos padrões sugerem um método para simular a quantidade de energia aplicada durante a operação de cimentação primária em teste de laboratório para determinação das medidas reológicas.

Para se projetar pastas de cimento deve-se ainda conhecer os seguintes dados: profundidade vertical, ângulo do poço em função da profundidade, tipo de revestimento, diâmetro do poço, temperatura de circulação e estática, pressão de poros e de fratura, tipo de formação e presença ou não de gás na formação.

No projeto de uma operação de cimentação, deve-se ainda levar em conta os limites operacionais da hidráulica do poço. A operação deve ser planejada para que a pressão hidráulica no poço não ultrapasse o limite superior (pressão de fratura) e seja sempre maior que um limite inferior (pressão de poros) (LIMA, 2006).

O limite inferior é definido pela pressão de poros da formação rochosa. Se a pressão hidráulica em algum momento durante a perfuração ou cimentação do poço for inferior a essa pressão, os fluídos contidos nos poros da formação migrarão para o interior do poço.

O limite superior é definido pela pressão de fratura da formação rochosa. Excedendo esse limite ocorre perda de fluído (fluído de perfuração, colchões, pasta de cimento) para a formação. Durante uma operação de cimentação, uma perda de pasta de cimento pode reduzir a altura da coluna de cimento no poço, deixando um trecho do espaço anular não cimentado.

Em certos casos operações de cimentação secundária são necessárias. Operações de cimentação secundária são todas as operações de cimentação realizadas no poço após a execução da cimentação primária. Geralmente essas operações são realizadas para corrigir deficiências resultantes de uma operação primária mal sucedida. A necessidade ou não da correção de cimentação primária é uma tarefa de grande importância, pois o prosseguimento das operações, sem o devido isolamento hidráulico entre as formações permeáveis, pode resultar em danos ao poço (THOMAS, 2001). As cimentações secundárias são classificadas como:

- Tampão de cimento: consiste no bombeamento de determinado volume de pasta para o poço visando tamponar um trecho. É aplicado nos caso de perda de circulação, de abandono (total ou parcial) do poço, ou como base para desvios.
- Compressão forçada ou “squeeze”: consiste na injeção forçada de cimento sob pressão visando corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos no revestimento ou impedir a produção de zonas que passaram a ter água.
- Recimentação: ocorre quando o topo da pasta de cimento não atinge a altura prevista no espaço anular, por meio de circulação da pasta por trás do revestimento através de canhoiros (perfurações realizadas no revestimento).

2.2 Pastas de cimento para poços de petróleo

O cimento *Portland* utilizado em operações de cimentação de poços petrolíferos é regulado por normas específicas e apresenta algumas particularidades: é permitida apenas a adição de gesso durante a sua fabricação, e o teor de C_3A permitido no cimento é menor do que nos cimentos comuns (MIRANDA, 2008).

No Brasil são utilizados dois tipos de cimento: Cimento *Portland* Classe G, que é padronizado pelo Instituto Americano de Petróleo (API), pela Organização de Padronização Internacional (ISO) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e o Cimento *Portland* Classe Especial, que é padronizado pela ABNT.

De acordo com a NBR 9831 (2008) e API Spec 10A (2010) o aluminato tricálcio presente no cimento tipo G deve ser inferior a 3%.

Uma pasta de cimento adequada para a maioria das operações de cimentação deve apresentar baixa viscosidade, não gelificar quando estática, manter sua consistência o quanto mais constante possível até a ocorrência da pega, ter baixa perda de filtrado, sem permitir a separação de água livre ou a decantação de sólidos (NELSON e GUILLOT, 2006).

De acordo com NELSON e GUILLOT (2006), a pasta de cimento desce ao poço no estado fluído e, gradativamente, adquire consistência em função dos processos de hidratação. Depois de endurecido, o cimento apresenta adequada resistência à compressão, mas limitada

resistência à tração e baixa capacidade elasto-plástica diante de ciclagens térmicas e/ou esforços mecânico. Essas situações naturalmente resultam em processos de fratura frágil e o consequente início do processo de fissuração da bainha. Além do comprometimento de sua função mecânica, a bainha com fissuras se torna permeável à passagem de fluídos, que migram entre zonas adjacentes, as quais devem se manter isoladas umas das outras.

Avanços na tecnologia de cimentação de poços de petróleo permitem a modelagem e a previsão dos esforços de compressão e de tração sobre uma bainha de cimento, ao longo da vida de um poço. O conhecimento do tipo e magnitude dos esforços susceptíveis de ser encontrado em um local específico no anular proporciona aos projetistas parâmetros para projetar as propriedades mecânicas necessárias de uma pasta de cimento para que esta seja capaz de sustentar essas tensões sem falhar. Tal falha mecânica numa bainha de cimento pode causar uma perda de isolamento anular (HEINOLD *et al.*, 2002).

RANDHOL e CERASI (2009) e NYGAAR (2010) fornecem uma revisão dos fatores mecânicos que podem influenciar a integridade da bainha de cimentação de um poço. Salientam que fraturas na bainha do cimento podem ocorrer a partir do descolamento do cimento e fraturamento na interface com a formação rochosa, o que geralmente é causado por atividade de água na rocha e no cimento. Se o fluído de perfuração não for devidamente removido, pode ocorrer a contaminação do cimento. Cimento normal tende a retrair-se e aditivos são usados para impedi-lo. A retração pode criar uma fraca aderência entre o cimento e o tubo de revestimento ou formação, bem como fraturas dentro do cimento (Figura 2.3). Durante a injeção de vapor, variações de temperatura e pressão poderão elevar as tensões atuantes as quais as pastas de cimento classe G convencional não são adequadas (PEDERSEN *et al.*, 2006, NYGAAN, 2010) Uma deformação potencial durante a injeção de vapor pode originar cargas de deformação nos tubos e na pasta de cimento originando fraturas (ORLIC *et al.*, 2008). A adição de materiais elastoméricos e de fibras na pasta de cimento pode aumentar sua capacidade de deformação (RANDHOL e CERASI, 2009).

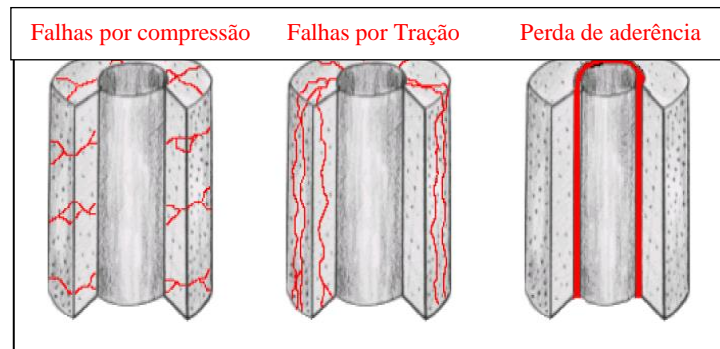


Figura 2.3: Falhas na cimentação por compressão, tração e perda de aderência por variação de temperatura e pressão (Fonte: SAIDIN *et al.*, 2008).

Modelos desenvolvidos para simular as tensões atuantes nas pastas de cimento em poços de petróleo têm demonstrado que a ocorrência de problemas no isolamento de poços usualmente não está ligada às tensões de compressão e sim às tensões de tração. Estes estudos têm levado à conclusão de que a resistência à compressão das pastas de cimento não é a melhor indicação da durabilidade das pastas durante a vida do poço. Mais atenção tem sido dada no desenvolvimento de matrizes cimentícias mais elásticas capazes de suportar as tensões possíveis em toda a vida de um poço específico (HEINOLD *et al.*, 2002).

A injeção de vapor é uma das técnicas utilizada para melhorar a recuperação de reservatório de óleos pesados. Este procedimento tem induzido danos na bainha de cimento com conseqüente perda do isolamento hidráulico. Análises das tensões na bainha de cimento submetidas a altos gradientes de temperatura indicam que pastas de cimento convencionais não são capazes de suportar as tensões induzidas pela expansão térmica do revestimento. Verificou-se que a resposta mecânica da bainha de cimento depende da rigidez do sistema revestimento – bainha - formação. O contraste entre as propriedades térmicas do aço e dos demais materiais, associado a uma expansão térmica que é o dobro da do cimento na temperatura de injeção induz altas solicitações na bainha para o cimento Portland convencional. Conclui-se assim que sistemas cimentantes mais flexíveis são mais adequados em poços que serão submetidos à injeção de vapor, devendo intensificar pesquisas de materiais com esta finalidade (COELHO *et al.*, 2003).

De acordo com BALTHAR (2010), nas operações de cimentação de poços de petróleo, a pasta pode estar sujeita além de condições severas de temperatura e pressão, a presença de

fluidos corrosivos. Segundo NELSON e GUILLOT (2006), um poço pode estar sujeito desde as temperaturas abaixo de 0°C até 350°C. Em relação à pressão, a pasta estará sujeita a valores que variam desde próximo a pressão atmosférica (poços rasos), até mais de 200 MPa (14000 psi) em poços profundos. Além disso, a pasta pode estar em contato com uma formação rochosa frágil e porosa que pode afetar seu desempenho.

Segundo BOSMA *et al.* (1999), a pasta de cimentação deve ser projetada para que, no estado fluído apresente densidade, trabalhabilidade, tempo de espessamento, perda de fluido e desenvolvimento de resistência em acordo com as necessidades do poço. Ainda no estado fluído, a pasta não pode sofrer pega durante seu bombeamento e apresentar água livre. No estado endurecido, a pasta deve ser resistente aos ataques químicos do ambiente e apresentar propriedades mecânicas que suportem as tensões geradas ao longo de todas as operações executadas e proporcione o isolamento do revestimento.

Segundo MELO (2009), as propriedades requeridas para uma pasta de cimento no estado fluído e após sua solidificação dependem dos objetivos e condições de cada operação de cimentação. Para uma determinada operação a pasta de cimento deve:

- apresentar massa específica de acordo com os dados de pressão de poros e de fratura da formação;
- ser de fácil mistura e de fácil bombeio;
- apresentar propriedades reológicas apropriadas não só para deslocar eficientemente o fluído de perfuração presente no poço que está sendo substituído pela pasta, como também para evitar a fratura da formação pela perda de carga gerada durante o deslocamento da pasta;
- ser impermeável ao gás, caso presente;
- desenvolver resistência à compressão rapidamente após o término de seu deslocamento;
- desenvolver aderência nas interfaces formação / cimento / revestimento;
- apresentar baixa permeabilidade para evitar a migração de fluidos e gás pela pasta solidificada;

- apresentar baixo valor de perda de fluído no caso de formação permeável, para evitar a invasão de fluído da pasta para a formação.

Para ajustar as propriedades da pasta de cimento a estas condições, NELSON e GUILLOT (2006) indicam que diferentes classes de aditivos podem ser utilizadas, tais como:

- Acelerador de pega: utilizado para reduzir o tempo de solidificação da pasta. É geralmente utilizado em operações com temperatura baixa.
- Retardador de pega: utilizado para retardar a solidificação da pasta de modo a permitir o bombeio de toda a pasta para a profundidade desejada sem que haja solidificação ou viscosificação durante o deslocamento da pasta do poço.
- Dispersante: utilizados para reduzir a viscosidade aparente, o limite de escoamento e a força gel das pastas, melhorando suas propriedades de fluxo. Esses aditivos facilitam a mistura da pasta, reduzem a fricção e permitem a fabricação de pastas de elevada densidade. A adição de dispersantes pode produzir efeitos secundários indesejáveis tais como: aumento de água livre e da decantação dos sólidos, tornando a pasta menos estável, bem como influenciando no tempo de pega da mesma. Esta dispersão é devida a forças de repulsão geradas entre as moléculas do aditivo adsorvido nas partículas de cimento, cuja origem pode ser eletrostática e/ou através de repulsão estérica dependendo da composição do aditivo (NELSON e GUILLOT, 2006).
- Estendedor – utilizado para reduzir a massa específica da pasta.
- Adensante – utilizado para aumentar a massa específica da pasta, consiste de material de alto valor de massa específica.
- Controlador de filtrado – utilizado para reduzir a perda de fluído da pasta de cimento para formações permeáveis.
- Antiespumante – utilizado para reduzir a formação de espuma nas pastas de cimento.

A finura da sílica ativa promove a redução da permeabilidade da pasta, e por isso, esse material é utilizado para a prevenção de migração de gás no anular, sendo também utilizado em sistemas cimentícios térmicos. Além da prevenção de migração de gás no anular, a sílica

ativa também promove benefícios na reologia, desenvolvimento da resistência à compressão e controle de filtrado da pasta (BJORDAL *et al.*, 1993).

A cinza volante é um rejeito resultante da fusão de impurezas minerais durante a queima do carvão em usinas termoelétricas. Após seu resfriamento são solidificadas como partículas esféricas de vidro (MEHTA e MONTEIRO 2008). A cinza volante é normalmente adicionada à pasta de cimento em substituição a uma parcela de cimento, pelo seu efeito pozolânico e pelo seu menor custo em relação ao cimento.

De acordo com NELSON e GUILLOT (2006), os materiais adensantes ou materiais de alta massa específica são adotados para a confecção de pastas que proporcionem ao poço uma alta pressão hidrostática. A alta pressão hidrostática é requerida quando há a necessidade do controle de altas pressões nos poros, perfurações instáveis e formações deformáveis ou plásticas. Em relação às condições de poço citadas anteriormente é comum o uso de pastas com massas específicas superiores a $1,92 \text{ g/cm}^3$ e os principais materiais pesados são a ilmenita (FeTi O_3), a hematita (Fe_2O_3), a barita (BaSO_4) e o tetraóxido de manganês (Mn_3O_4).

O emprego de materiais leves ou estendedores visa à confecção de pastas leves, que de acordo com MIRANDA (2008) apresentam massas específicas inferiores a $1,70 \text{ g/cm}^3$. Os materiais leves adicionados em pastas de cimentação de poços de petróleo podem agir quimicamente (apresentando atividade pozolânica) e/ou podem agir fisicamente, através do efeito *filler*. Ao reduzir a massa específica da pasta, ocorre conseqüentemente a diminuição da pressão hidrostática durante a cimentação. Assim a possibilidade de causar colapso em uma formação fraca é reduzida (BALTHAR, 2010). NELSON e GUILLOT (2006) classificam os materiais estendedores da seguinte forma: argila, silicato de sódio, pozolanas (terra diatomácea e sílicas), partículas leves (perlita expandida, gilsonita, cinza volante, cimentos leves, carvão pulverizado e microesferas) e nitrogênio.

De acordo com BALTHAR (2010), além de aditivos e adições, alguns tipos de fibras podem ser utilizados em pastas de cimentação, tais como: fibras orgânicas (nylon, polipropileno e polietileno), fibras inorgânicas (vidro e arbestos), minerais (volastonita), de aço e de carbono. O uso de fibras de aço tem sido adotado por alguns pesquisadores em poços situados no Golfo do México e na Arábia Saudita para o combate às perdas de circulação devidas às formações naturalmente fraturadas destas regiões (ROMERO *et al.*, 2004; EL-HASSAM *et al.*, 2003).

Além disso, a adição de fibras em pastas frágeis proporciona o aumento de sua capacidade de deformação.

PATIL e DESHPANDE (2012) demonstraram em seu trabalho que a adição de nano sílica às pastas de cimento para poços petrolíferos melhoram suas propriedades mecânicas, principalmente a resistência à compressão e promovem um maior ganho de resistência nas idades iniciais o que permite uma rápida continuação das operações de perfuração diminuindo os custos operacionais. A nano sílica pode ser utilizada em uma ampla gama de temperaturas aumentando a flexibilidade das pastas em diferentes condições de operação.

2.2.1 Comportamento reológico das pastas de cimento

Segundo NELSON e GUILLOT (2006), o estudo das propriedades reológicas das pastas de cimento deve ser utilizado para projetar, executar e avaliar o processo de cimentação dos poços petrolíferos. A caracterização das propriedades reológicas é fundamental para:

- avaliar a trabalhabilidade e bombeabilidade das pastas;
- determinar a pressão de fricção no tubo e no anular durante o fluxo da pasta;
- otimizar a eficiência com que a pasta desloca o fluido do espaço anular sob determinado regime de fluxo;
- avaliar a habilidade da pasta para transportar partículas maiores;
- prever como a variação de temperatura no poço afeta o deslocamento da pasta;
- determinar a pressão exercida sobre as paredes do poço.

No estado fluido, o comportamento reológico das pastas de cimento é complexo e sofre a influencia de vários fatores como razão água/cimento, composição química do cimento e misturas, forma e tamanho dos grãos e condições de mistura (SENF *et al.*, 2010).

Pastas de cimento são suspensões coloidais nas quais as interações entre partículas podem conduzir à formação de várias microestruturas. Dependendo de como tais estruturas respondem à tensão de cisalhamento ou à taxa de deformação, observam-se diferentes tipos de comportamento macroscópico do fluxo (BIRD *et al.*, 1982; COUSSOT *et al.*, 1999). Segundo

OTSUBO *et al.* (1980) as propriedades de fluxo de pastas de cimento evoluem continuamente.

Segundo BARNES (1995), vários modelos empíricos têm sido usados para determinar o comportamento reológico de pastas de cimento, a partir das curvas de fluxo: entre eles o mais usado é o modelo de *Bingham*. Para tensões baixas, a pasta de cimento é muito viscosa e se assemelha a um sólido elástico. Sob uma faixa de tensões muito estreita a viscosidade cai muitas ordens de grandeza e ocorre o fluxo macroscópico. A faixa de tensões críticas é muito estreita e assim tem sido considerada como um ponto simples, chamada de tensão de escoamento aparente.

Considerando a teoria molecular-coloidal, os parâmetros reológicos do fluido de *Bingham* possuem uma interpretação. O atrito entre as partículas dispersas e as moléculas do líquido dispersante é o responsável por um dos componentes de resistência ao escoamento – a viscosidade plástica. Enquanto isso, as forças de interação entre partículas dispersas são consideradas a causa da existência do outro parâmetro viscoso – o limite de escoamento, também denominado de componente viscosa (MACHADO, 2002).

Fluídos que seguem o modelo de *Bingham* apresentam limite de escoamento. Portanto, enquanto a tensão aplicada não atinge o valor desse limite, não há movimento do fluido (MACHADO, 2002). Esse modelo está definido nas Equações 2.1e. 2.2:

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

$$\mu = \mu_p + \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} \quad (2.2)$$

onde:

- τ_0 é o limite de escoamento e corresponde ao valor da tensão τ quando a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ é zero. Este parâmetro é obtido por meio do coeficiente linear da curva tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.
- μ_p é a viscosidade plástica obtida por meio do coeficiente angular da curva tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.

O termo τ_0 (limite de escoamento) descreve a contribuição da fase sólida e é controlado pelo número e pela natureza dos contatos entre grãos e o termo $\mu_p \cdot \dot{\gamma}$ produto da viscosidade plástica e da taxa de cisalhamento está ligado à contribuição da fase líquida, conforme Figura 2.4.

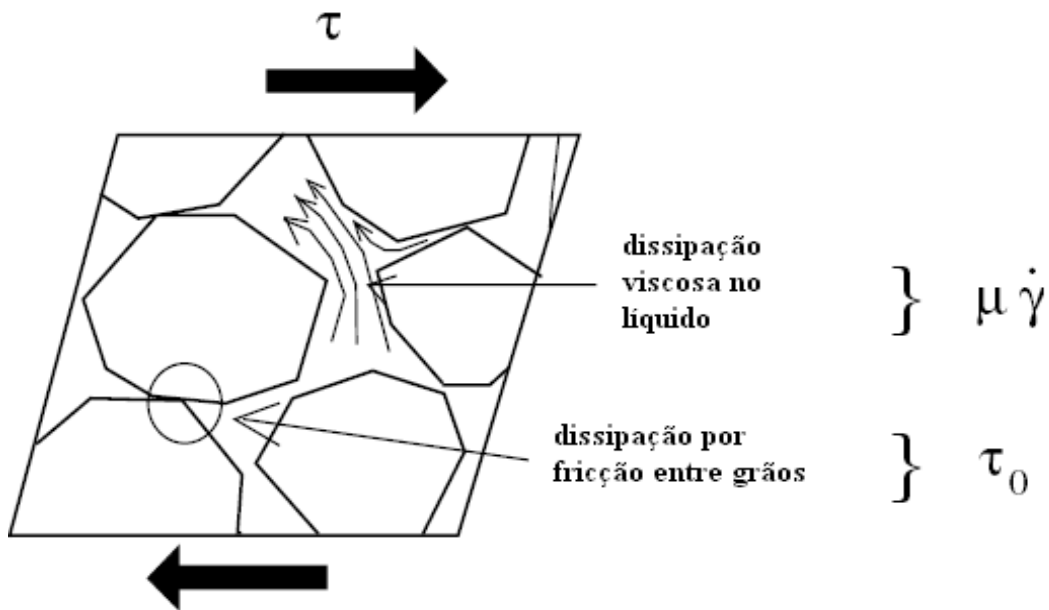


Figura 2.4: Contribuição da fase sólida e da fase líquida à resistência ao cisalhamento

Fonte: DE LARRARD, 1999 *apud* MIRANDA, 2008.

A viscosidade plástica é definida como a inclinação da reta de ajuste da curva de fluxo. Usualmente a viscosidade plástica é avaliada utilizando-se a porção linear da curva descendente do ciclo de histerese. A curva descendente é escolhida por se adequar melhor ao modelo de *Bingham*. Os valores das tensões de cisalhamento na curva descendente são normalmente menores que aqueles apresentados pela curva ascendente devido à quebra da estrutura da pasta pelo fluxo de cisalhamento. A tixotropia da pasta de cimento é medida pela área entre as curvas de fluxo ascendente e descendente e indicam a quebra da estrutura (SHARIAR e NEHDI, 2012).

As pastas de cimento formam uma estrutura denominada gel quando em seu estado fluido permanecem em repouso. A força gel é um fator importante relacionado à migração de fluídos pela anular. Ela é a medida das forças de atração entre as partículas de um fluido em condições estáticas. A tensão de escoamento representa a medida das forças de atração existente entre as partículas em um fluído em condições de fluxo. A força gel também

representa as propriedades tixotrópicas das pastas. A formação do gel é normalmente mensurada após um breve período de repouso (SHARIAR e NEHDI, 2012). A força gel pode ser avaliada pela curva de histerese ou por uma medida independente realizada logo após a determinação das propriedades reológicas. A mesma pasta é utilizada para determinação dos valores denominados gel inicial e gel final (NELSON e GUILLOT, 2006).

2.2.2 Comportamento das pastas de cimento no estado endurecido

Segundo BOSMA *et al.* (1999), a pasta para cimentação deve ser projetada para em seu estado endurecido ser resistente aos ataques químicos do ambiente, apresentar propriedades mecânicas que suportem as tensões geradas ao longo de todas as operações executadas e proporcionar o isolamento do revestimento.

Durante muitos anos a resistência à compressão era a única propriedade considerada necessária para a avaliação de uma pasta de cimentação, no estado endurecido, para poços de petróleo (BOSMA *et al.*, 1999). No entanto, para se garantir que uma determinada pasta apresente desempenho satisfatório para o emprego na cimentação de um poço, alguns pesquisadores já têm se preocupado em realizar caracterizações mais abrangentes neste material (BALTHAR, 2010). Além disso, modelos matemáticos baseados na mecânica do contínuo têm sido aplicados para estimar a habilidade da pasta em resistir às tensões no poço (BOSMA *et al.*, 1999). Para que os modelos estimem de forma mais realística o desempenho de uma pasta quando submetida a determinadas condições, o conhecimento de outras propriedades desta pasta se torna importante. Neste sentido, alguns ensaios empregados pela indústria da construção civil têm sido adotados e/ou adaptados pela indústria do petróleo para caracterização de pastas. Desta forma, outras características mecânicas de uma pasta de cimentação, além da resistência à compressão passaram a ser conhecidas, tais como, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, resistência à tração por compressão diametral, e resistência à tração na flexão (BALTHAR, 2010).

Resistência à compressão

Deve-se observar que a principal fonte de resistência nos produtos sólidos da pasta de cimento hidratada é a existência das forças de atração de *Van der Waals*. A aderência entre duas superfícies sólidas pode ser atribuída a estas forças físicas, sendo que o grau da adesividade

depende da extensão e da natureza das superfícies envolvidas. Os pequenos cristais de C-S-H, sulfoaluminatos de cálcio hidratados e aluminatos de cálcio hidratados hexagonais possuem grandes áreas superficiais e adesividade. Esses produtos de hidratação do cimento tendem a aderir fortemente não apenas entre si, como também aos sólidos de área superficial reduzida, como hidróxido de cálcio e grão de clínquer anidro (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Sabe-se que há uma relação inversa entre porosidade e resistência nos sólidos. Na pasta de cimento hidratada, o espaço interlamelar da estrutura do C-S-H e os pequenos vazios que estão sob influência das forças de *Van der Waals* não são considerados prejudiciais à resistência porque a concentração de tensão e subsequente ruptura, quando da aplicação da carga, começam nos grandes vazios capilares e nas microfissuras invariavelmente presentes. O volume de vazios capilares na pasta de cimento hidratada, por sua vez, depende da quantidade de água de mistura adicionada ao cimento no início da hidratação e do grau de hidratação do cimento.

Para argamassas de cimento normalmente hidratadas, POWERS apud MEHTA e MONTEIRO (2008), mostrou que há uma relação exponencial do tipo $f_c = a x^3$ entre a resistência à compressão f_c e a relação sólidos-espaço (x), em que “ a ” é uma constante igual a 234 MPa. Considerando certo grau de hidratação, por exemplo, de 25, 50, 75 e 100% é possível calcular o efeito da relação água-cimento, primeiro na porosidade e, subsequentemente, na resistência conforme apresentado na Figura 2.5.

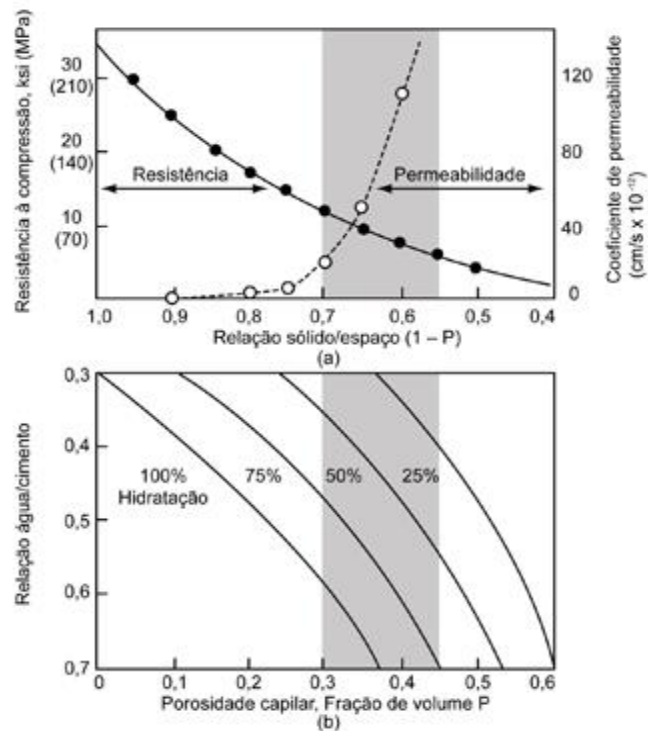


Figura 2.5: Influência da relação água-cimento e do grau de hidratação sobre a resistência e a permeabilidade da pasta. (Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 2008).

De acordo com LABIBZADEH *et al.* (2010), na indústria do petróleo devem ser definidos dois tipos de resistência à compressão para as pastas de cimentação. A resistência à compressão nas primeiras horas após a preparação e cimentação do poço e a resistência à compressão em longo prazo após o processo de hidratação completa da pasta e exploração do poço e/ou após vários anos da operação do poço.

O desenvolvimento da resistência à compressão nas primeiras horas é um parâmetro importante no projeto das pastas de cimentação (DI LULLO, 2000; LABIBZADEH *et al.*, 2010). Após a fabricação e colocação da pasta de cimentação no anular, a pasta transforma-se de um fluido em um material semissólido com resistência à compressão mensurável. A fase de transição é crítica, pois nestas condições a coluna de cimento tem de suportar o seu peso próprio e também à pressão hidrostática da formação (JOHNSTONE *et al.*, 2008). Durante estas primeiras horas pode ocorrer a migração de gás da formação através da pasta de cimentação o que ocasiona danos na operação de cimentação. A migração de gás pode ser prevenida com a redução do tempo da fase de transição ou, em outras palavras, com o aumento da velocidade de ganho de resistência à compressão (JOHNSTONE *et al.*, 2008, PEDAM, 2007; LABIBZADEH *et al.*, 2010). Outra fase a ser notada é o período de

dormência que é definido como o tempo no qual a pasta começa a desenvolver sua resistência à compressão após o término da fase gel da pasta. Em outras palavras, é o tempo em que o cimento adquire o valor mínimo de resistência à compressão necessária para resistir aos choques oriundos da operação de perfuração do poço em fases posteriores. A resistência à compressão de longo prazo é importante para garantir a integridade do poço. Esta resistência deve ser capaz de fixar o tubo de revestimento à formação, resistir às pressões externas oriundas da formação, proteger o tubo contra a corrosão e impedir a migração de fluidos indesejáveis evitando acidentes e desastres ambientais.

GARCIA *et al.* (2006) avaliaram a resistência à compressão de pastas para cimentação de poços petrolíferos com adição de biopolímeros. As pastas de cimento com adição de biopolímeros foram preparadas com a adição de dois biopolímeros e superplastificante em diferentes concentrações (0%, 0,05%, 0,10% e 0,20%). As pastas de cimento foram testadas aos 3, 7 e 28 dias e a resistência à compressão axial de todas as pastas aumentou com o tempo de cura alcançando níveis bastante satisfatórios.

MIRANDA (2008) avaliou o desempenho de pastas de cimentação para poços de petróleo de compactidade otimizada com microesferas. Estas pastas apresentaram elevadas resistências à compressão que foram atribuídas a dois fatores: 1- baixa relação água/cimento possibilitada pela utilização de misturas secas de alta compactidade e pela utilização de dispersante; 2- elevado teor de cimento equivalente (teor de cimento e de material pozolânico, no caso sílica ativa).

LABIBZADEH *et al.* (2010) pesquisaram a influência da variação simultânea da temperatura e da pressão na resistência à compressão das pastas de cimento, fabricadas com cimento classe G, durante as primeiras 48 horas. O caso estudado foi para as condições de um poço petrolífero em *Darquain* no Irã. Os resultados obtidos mostraram que nas idades de 8 às 12 horas havia uma resistência à compressão máxima para uma certa combinação de pressão e temperatura: 51,7 MPa e 121°C. Para as idades de 24, 45 e 48 horas respectivamente havia um ponto de resistência mínima de compressão para a pressão de 17,2 MPa e 68°C e um ponto máximo para 41,4 MPa e 82°C. Em todos os testes houve uma redução significativa (aproximadamente 70%) na resistência à compressão após o ponto de 51,7 MPa de pressão e temperatura de 121°C. Os pesquisadores concluíram que para o caso do poço petrolífero em questão, esta formulação de pasta seria recomendada até a profundidade de 4000 metros.

BALTHAR (2010) avaliou a influência da adição de microfibras de volastonita, fibra de PVA e de polipropileno nas propriedades mecânicas de pastas leves para cimentação de poços de petróleo. O reforço da pasta de referência com a microfibras de volastonita promoveu acréscimos na resistência à compressão e no módulo de elasticidade. O uso da fibra de PVA não promoveu alteração significativa na resistência à compressão. No entanto, o uso de fibra de polipropileno proporcionou decréscimos na resistência à compressão e no módulo de elasticidade.

ERSHADI *et al.* (2011) utilizaram nanosilica em pastas de cimentação. A adição destas nanopartículas na matriz cimentícia promoveu uma redução na porosidade e permeabilidade de 33,3% e 99% respectivamente; ao mesmo tempo, observou-se um aumento de 155% na resistência à compressão. ERSHADI *et al.* (2011) recomendam a utilização deste tipo de pasta em poços onde a possibilidade de migração de gás é muito alta.

NASVI *et al.* (2012) compararam a resistência à compressão de pastas produzidas com geopolímeros com pastas de cimento classe G expostas a um gradiente de temperatura de 30°C/km. A temperatura de cura variou de 20°C a 80°C. Foi observado que a temperatura de cura que obteve o maior valor de resistência à compressão foi na faixa de 50°C a 60°C, tanto para o geopolímero quanto para o cimento classe G. As pastas de cimento alcançaram a maior resistência em temperatura ambiente, enquanto o geopolímero em temperaturas mais elevadas. Concluiu-se que as pastas de cimento eram indicadas para os poços até 1000 m de profundidade, enquanto o geopolímero para profundidades acima deste valor.

Em suas pesquisas SOLTANIAN *et al.* (2013) utilizaram um aditivo elástico denominado *EX-RIPI* constituído por nanopartículas projetado para melhorar a resistência à tração e as propriedades elásticas dos sistemas cimentícios para poços de petróleo. Segundo os autores, a utilização do *EX-RIPI* como aditivo tem efeito significativo sobre a resistência à compressão e propriedades elásticas das pastas de cimento pelo fato de diminuir a porosidade total do sistema. As nanopartículas quando uniformemente dispersas preenchem os poros o que leva a um aumento de resistência.

Resistência à tração

A resistência à tração de pastas de cimento normalmente apresenta a proporção de 10% da sua resistência à compressão. O fino ajuste da nanoestrutura do cimento representa a próxima fonte de melhoria para o projeto de materiais à base cimento. Um acréscimo na proporção resistência à tração/resistência à compressão pode aumentar o ciclo de vida das matrizes cimentícias (SANTRA *et al.*, 2012).

A perda de isolamento de um poço de petróleo na ausência de ataque químico pode ser devida à falha mecânica do cimento ou ao descolamento da camada de cimento do tubo de revestimento ou da formação rochosa. Em geral, devido a mudanças de temperatura e pressão são impostas ao cimento duas tensões principais denominadas tensão radial e tensão tangencial. O tipo da falha é determinado pela avaliação dessas duas tensões e são divididas entre falha por tração ou cisalhamento. Fissuras são formadas pela deformação por tração enquanto o cisalhamento conduz a uma deformação plástica do cimento. Os cimentos normalmente apresentam uma grande resistência à compressão e comportamento frágil. O comportamento frágil é determinado pelo baixo valor de resistência à tração e tenacidade do cimento. Matrizes cimentícias mais elásticas e flexíveis podem ajudar a resolver estas questões. A utilização de nanopartículas em pequenas proporções na formulação das pastas de cimento podem melhorar suas propriedades elásticas e mecânicas (SOLTANIAN *et al.*, 2013).

A presença de altas temperaturas e pressões tem requerido pastas de cimento mais resilientes e a utilização de um número cada vez maior de aditivos e adições de última geração para o isolamento adequado da zona de produção (RAVI *et al.*, 2002). No que diz respeito às propriedades mecânicas desejadas para as pastas de cimento para poços petrolíferos tem-se procurado pastas de cimento com o módulo de Young o mais baixo possível e resistência à tração a mais alta possível (SANTRA *et al.*, 2012).

De acordo com DARBE *et al.* (2008) a adição de fibras às pastas de cimento aumenta sua resistência à tração. A principal preocupação com o uso de fibras é a sua dispersão nas pastas de cimento. Quando a concentração de fibras é alta (>5%), elas têm a tendência à aglomeração. As fibras também alteram o comportamento reológico do sistema, aumentando sua tensão de escoamento e sua viscosidade. O efeito das fibras nas resistências à compressão

e à tração irá depender do tamanho, tipo, concentração, rigidez e resistência à tração das mesmas. As fibras com maiores módulos de elasticidade e resistência à tração quando comparadas com as matrizes cimentícias poderão interromper a formação de fissuras, reduzindo a chance das mesmas se propagarem.

Em geral, as propriedades dos materiais reforçados com fibras dependem das propriedades físicas e mecânicas das fibras, comprimento da fibra, volume e resistência da união interfacial. No caso de pastas de cimento, fibras adicionadas para reforço são também necessárias para adequada durabilidade e compatibilidade térmica com as condições do poço de petróleo (BALTHAR, 2010).

BERNDT e PHILIPPOPOULOS (2002) pesquisaram a influência de fibras de aço inoxidável, carbono, basalto e vidro em algumas propriedades de pastas de cimentação. Foram avaliadas as propriedades de resistência à compressão uniaxial, resistência à tração por compressão diametral, coeficiente de expansão térmica e condutividade térmica. A pasta de referência era composta por cimento classe G, 40% de sílica ativa (em relação à massa de cimento), fator água/cimento de 0,55 e teores de bentonita e dispersante iguais a 0,034% e 0,012% em relação à massa de cimento respectivamente. Também foram fabricadas pastas leves com a adição de microesferas. As fibras utilizadas foram: fibra de aço (comprimento de 13 mm e diâmetro de 0,16mm), microfibras de aço (comprimento entre 1 e 2 mm), fibras de aço inoxidável lisa e ondulada (comprimento de 19 mm e espessura de 0,86 mm), fibra de carbono (comprimentos de 3,1, 6,3 e 19 mm), microfibras de carbono (comprimento de 150 µm), fibra de basalto (comprimentos de 6 e 15 mm) e fibra de vidro (comprimento de 12 mm). As pastas com fibras de aço nas frações volumétricas iguais a 0,5% e 1,0% apresentaram as maiores resistências à tração em todos os ensaios por compressão diametral. As pastas com fibras lisas e onduladas de aço inoxidável (0,5%, 1% e 2%), microfibras de aço (0,5%, 1%, 2%, 4% e 5%) e microfibras de carbono (2% e 5%) também tiveram melhor desempenho em relação à pasta de referência.

HEINOLD *et al.* (2002) pesquisaram o efeito do acréscimo de microfibras de volastonita em algumas propriedades mecânicas de uma pasta de cimentação composta por cimento classe G e água. Os teores de volastonita empregados em relação à massa de cimento foram iguais a 0 (pasta de referência), 5%, 10%, 15% e 20%. O teor de água variou em relação à massa de cimento entre 50 e 66%. Foram realizados ensaios de compressão uniaxial, tração direta e

tração na flexão em três pontos. Os corpos-de-prova (cp's) foram curados durante 72 horas numa câmara com pressão constante de 21 MPa (3000 psi) e nas temperaturas de 38°C e 93°C. Os cp's curados a 93°C apresentaram resultados de resistências à compressão e à tração superiores aos curados a 38 °C. As pastas com 5% de volastonita apresentaram para as duas temperaturas de cura as maiores resistências à compressão que foram iguais a 17 MPa e 27,3 MPa. As pastas com 5%, 10%, 15% e 20% de volastonita e curadas a 38°C apresentaram resistências à tração superiores ao resultado da pasta de referência em 39%, 30%, 23% e 55% respectivamente. Para as pastas curadas a 93°C as resistências à tração foram respectivamente 18%, 14%, 20% e 34% superiores ao resultado da pasta de referência. A inclusão de volastonita também proporcionou benefícios na resistência à flexão para as duas temperaturas de cura empregadas.

BERNDT e MANCINI (2004) analisaram a influência da adição de fibras de aço e de carbono na resistência à tração de pastas de cimento para poços de petróleo. Foram empregados dois tipos de fibras de aço: microfibras com comprimento entre 1 e 2 mm e fibra de aço cilíndrica com comprimento de 13 mm e diâmetro de 0,36 mm nos teores de 0,5 e 1,0% em fração volumétrica. Foi utilizada também uma microfibra de carbono com comprimento de 150 µm e diâmetro de 7,2 µm na proporção 2 e 5% em volume. Foram realizados ensaios de tração direta em corpos-de-prova cilíndricos de 52 mm de diâmetro por 104 mm de comprimento. Os corpos-de-prova sofreram cura em banho térmico a 52°C por 28 dias. A pasta de referência apresentou carga de pico de 2,75 kN e módulo de elasticidade igual a 9,72 GPa. Todas as pastas com fibra apresentaram cargas de pico e módulos de elasticidade superiores aos da pasta de referência. A pasta com 5% de microfibra de aço apresentou ganhos de 73% para a carga de pico e de 47% para o módulo de elasticidade em relação à pasta de referência. A inclusão de fibras de aço nas frações volumétricas de 0,5 e 1,0% promoveu melhorias significativas na ductilidade das pastas. A adição das microfibras de aço e de carbono resultou em rigidez mais elevada das pastas devido ao aumento do módulo de elasticidade.

BALTHAR (2010) analisou a influência da adição de microfibras de volastonita, fibras de PVA e fibras de polipropileno em pastas de cimento para poços de petróleo. A incorporação de microfibra de volastonita no teor de 2,5% em volume não proporcionou alteração significativa em sua resistência à tração avaliada no ensaio de compressão diametral. No entanto, o emprego das frações volumétricas desta fibra iguais a 5,0%, 7,5% e 10% desta fibra promoveu acréscimos significativos nesta propriedade. O uso da fibra de PVA não

proporcionou alteração significativa na resistência à tração por compressão diametral; por outro lado o emprego da fibra de polipropileno acarretou em redução no valor desta propriedade.

Durabilidade

Segundo NASVI *et al.* (2012), a integridade das pastas de cimento para poços de petróleo deve ser garantida com o uso de um material durável, anticorrosivo, quimicamente inerte, adaptável às variações de pressão e pouco permeável.

A pasta de cimento hidratada é alcalina; assim, a exposição às águas ácidas pode ser prejudicial ao material. Sob estas condições, impermeabilidade ou estanqueidade torna-se um fator primário preponderante no que tange à durabilidade. Portanto, a impermeabilidade da pasta de cimento hidratada é uma característica altamente desejável. A permeabilidade é definida como a facilidade com que um fluido sob pressão pode fluir através de um sólido. É obvio que o tamanho e a continuidade dos poros na microestrutura do sólido determinariam sua permeabilidade. Resistência e permeabilidade da pasta de cimento hidratada são propriedades interligadas, uma vez que ambos estão estreitamente relacionados à porosidade capilar ou à relação sólido-espaço. Isso fica evidente na curva de permeabilidade mostrada na Figura 2.5 que se baseia em valores determinados experimentalmente (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A relação exponencial entre permeabilidade e porosidade, mostrada na Figura 2.5, pode ser compreendida a partir da influência que os vários tipos de poros exercem na permeabilidade. A medida que a hidratação se processa, o espaço vazio entre as partículas originalmente individualizadas de cimento começa a ser gradualmente preenchido com os produtos de hidratação. Tem sido demonstrado que a relação água/cimento (isto é, espaço capilar original entre as partículas de cimento) e o grau de hidratação determinam a porosidade capilar total, que por sua vez diminui com o emprego de relação água/cimento menor e/ou com o aumento do grau de hidratação. Estudos de porosimetria por intrusão de mercúrio em pastas hidratadas com diferentes relações água/cimento e em várias idades mostraram que a redução na porosidade total capilar está associada à redução de grandes poros na pasta de cimento hidratada (MEHTA e MONTEIRO 2008).

Muitas vezes as zonas produtoras de petróleo apresenta baixa produtividade devido a danos causados por partículas sólidas de minerais ou outros materiais que obstruem parcialmente o espaço poroso nas proximidades do poço e baixa permeabilidade dessa formação. Quando ocorrem esses tipos de problemas, utiliza-se a operação de acidificação, que tem a finalidade de dissolver parte desses minerais presentes no poço e, conseqüentemente, aumentar ou recuperar a permeabilidade da formação (MEDEIROS e TREVISAN, 2006). Os fluídos de tratamento ácido são escolhidos em função da mineralogia e propriedades petrográficas da rocha, dos mecanismos dos danos atuantes, dos mecanismos de remoção de danos selecionados e das condições do poço (NASCIMENTO *et al.*, 2007).

Durante a operação de acidificação no poço, os fluídos ácidos podem entrar em contato com a pasta de cimento hidratada da zona de isolamento. Esses ácidos podem reagir com os componentes de hidratação do cimento e causar danos severos a zona isolante (NAS-EL-DIN *et al.*, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2007). Desta forma, há uma preocupação quanto à possível alteração da pasta de cimento endurecida posicionada no anular de poços quando em contato com o ácido durante os tratamentos de acidificação.

Os ácidos mais utilizados em operações de acidificação são: o ácido clorídrico (HCl), empregado basicamente para a dissolução de carbonatos, misturas de ácido clorídricos e fluorídrico (HCl / HF), “*mud regular acid*”, para dissolução dos silicatos. Esses ácidos são injetados por forças de bombeamento contínuo, formando canais que facilitam a saída do óleo ou gás (MUMULLAH, 1995).

De acordo com MEHTA e MONTEIRO (2006) as conseqüências do ataque por ácidos aos materiais cimentícios vão desde a perda de alcalinidade e massa, aumento de porosidade e permeabilidade, perda de resistência e rigidez, até fissurações e deformações.

De acordo com CHANDRA (1989) o início da reação do ácido clorídrico com a pasta de cimento Portland convencional, argamassa e concretos ocorre de fora para dentro por transporte difusional do meio agressivo através dos poros interconectados da frente de ataque. Em uma etapa posterior, as substancias agressivas reagem com material resultando na formação de alguns produtos solúveis e/ou insolúveis (ALLAHVERDI e SKVÁRA, 2000). Há dissolução do Ca(OH)_2 , Portlandita, prioritariamente. No entanto, há também decomposição das fases silicatos hidratados e aluminatos. Deposição dos produtos insolúveis nas partes degradadas e/ou transporte dos produtos solúveis do meio agressivo para o interior

do material através da camada degradada pode ser considerado o terceiro e último degrau do processo do ataque ácido e a materiais inorgânicos porosos (ALLHVERDI e SKVÁRA, 2000), onde os íons cálcio prevaletidos são levados pela solução agressiva e formam uma camada da matriz leve descalcificada na superfície da espécie, fraca e porosa, contendo cloreto de sódio contendo o cloreto de sódio (MIRANDA, 1995).

BRADY *et al.* (1989) pesquisaram falhas na cimentação de poços de petróleo após operações de acidificação. A perda de massa foi quantificada em corpos de prova confeccionados com pasta de cimento convencionais frente a diferentes ácidos, entre eles o HCl (15%) e o “*mud regular acid*”. Os autores concluíram que as pastas de cimento apresentaram maiores perdas de massa quando expostas ao “*mud regular acid*”. Os autores dizem que aparentemente o cimento forma uma película de proteção composta de sílica amorfa que retarda ou inibe a reação com o HCl.

MIRANDA (1995) avaliou o ataque ácido em pastas de cimento convencionais confeccionadas com CPP Classe G e o HCl (15%) foi um dos ácidos pesquisados. A autora percebeu que as amostras com maior quantidade de Portlandita apresentaram maior grau de ataque ácido, ou seja, maior perda de massa, devido à Portlandita ser solúvel em HCl. Ela concluiu que a reação entre o corpo de prova e o ácido ocorre somente na superfície, ressaltando que a parte interna apresenta composição química original, ou seja, a composição de um corpo de prova não atacado.

MIRANDA (1995) também pesquisou a influência da mudança de temperatura e da pressão na cura das pastas de cimento frente ao ataque com o “*mud regular acid*”. As condições avaliadas foram temperatura de 27°C associada à pressão atmosférica e temperatura de 93°C associada a 20,7 MPa de pressão. Foi verificado que os corpos de prova de cimento (pasta pura) curados a temperatura e pressão mais altas foram mais resistentes ao ataque ácido que os curados a temperatura e pressão mais baixas, com perdas de massa de 47% e 58% respectivamente. Não foram observadas diferenças na composição química das pastas, nem da composição ácida após o ataque com ácido sob as diferentes condições.

NASCIMENTO *et al.* (2007) avaliaram o desempenho do compósitos cimento Portland/látex para aplicação em cimentação de poços de petróleo quando sujeitos a operação de acidificação com HCl (15%). Concluiu-se que, o compósito cimento/látex apresentou maior resistência ao ataque ácido HCl (15%) quando comparado com a formulação da pasta

cimento/água (padrão). Com relação às propriedades mecânicas, não houve uma variação significativa após o ataque ácido nos compósitos, pois o mesmo limitou-se apenas a superfície. Os autores relataram a importância desse comportamento, uma vez que o HCl (15%) não tendo penetrado por capilaridade, não causou aumento dos poros. Foi verificado que, a perda de massa dos compósitos cimento/látex diminuiu consideravelmente, quando se adicionou o látex não iônico à formulação.

LÉCOLIER (2007) pesquisou os efeitos da cura das pastas de cimento em água, água do mar e petróleo cru na resistência à compressão em longo prazo. Os resultados apontaram que para o primeiro caso (água pura), a variação da resistência à compressão foi insignificante nos primeiros seis meses; porém, após um ano, a resistência à compressão começou a decrescer vagarosamente. No segundo caso (água do mar), a resistência à compressão da pasta de cimento começou a sofrer um rápido decréscimo após quatro meses. Após um ano, a resistência à compressão da pasta de cimento era igual à metade do seu valor original. No terceiro caso (petróleo cru), a resistência à compressão se manteve estável durante todo o tempo. De acordo com LÉCOLIER (2007), os materiais cimentícios sofrem ataque quando em contato com soluções ácidas. Durante o ataque ácido (como por exemplo, água salgada em contato com H_2S), íons H_3O^+ penetram na matriz de cimento e promovem a dissolução dos produtos de hidratação. Trabalhos experimentais têm demonstrado que a alteração dos materiais a base de cimento dependem da composição química do cimento assim como do pH da solução ácida. A taxa de degradação é muito influenciada pela concentração do ácido, pelo tipo e quantidade das fases hidratadas envolvidas nas reações.

MIRANDA (2008) realizou ensaios por ataque por ácido (HCl 12% e HF 3%) em pastas para cimentação de poços de petróleo. Foi quantificado a resistência ao ácido de pastas de compacidades otimizadas (com microesferas de vidro), de uma pasta pura e de uma pasta com sílica 325#. As pastas leve de granulometrias otimizadas apresentaram perdas de massa entre 8 e 10%. A maior perda, igual a 25%, foi alcançada pela pasta pura, seguida da pasta com sílica 325#, cuja perda foi de 16%. A pesquisadora atribui as menores resistências ao ataque ácido das pastas pura e com sílica 325# aos seus maiores diâmetros de poro crítico (verificado por ensaio de porosimetria) e à presença de portlandita nestas pastas.

YURTDAS *et al.* (2011) avaliaram a evolução da permeabilidade das pastas de cimento para postos de petróleo sujeitas a cargas mecânicas e degradação química sob temperatura de 90°.

Pastas de cimento classe G foram submetidas à degradação em uma solução de nitrato de amônio (NH_4HNO_3) e comparadas às pastas não degradadas. O trabalho concluiu que:

- a permeabilidade das pastas de cimento diminui sob o efeito da pressão de confinamento tanto para a pasta degradada como para a não degradada devido a compactação dos poros e a redução da conectividade dos caminhos de fluxo do fluido;
- a degradação química conduz a um aumento significativo da porosidade pela dissolução do hidróxido de cálcio;
- a permeabilidade do material degradado sob pressão de confinamento é maior que a permeabilidade do material não degradado;
- a pasta de cimento degradada sem pressão de confinamento apresenta comportamento mais dúctil e mais sensível ao colapso dos poros;
- sob pressão de confinamento a permeabilidade do material degradado decresce mais significativamente que o do material não degradado.

2.3 Nanotubos de Carbono

Comparado aos outros elementos químicos existentes, o carbono é certamente o mais importante para a existência do ser humano. A humanidade tem feito uso de compostos de carbono há vários anos, tanto na fabricação de vestuário (peles e tecidos) quanto na de combustíveis (carvão, petróleo e madeira).

Além de se associar a outros elementos, o carbono também existe na forma elementar (apenas carbono). Segundo CAPAZ e CHACHAM (2003), até o início da década de 80, acreditava-se que haviam apenas duas formas ordenadas (ou cristalinas) de carbono elementar conhecidas como formas alotrópicas: grafite e diamante. Além dessas duas formas elementares, um novo tipo foi descoberto em 1985 pelos químicos Harold Kroto (Universidade de *Sussex*– Reino Unido), James Heath, Sean O’Brien, Robert Curl e Richard Smalley (Universidade de Rice – Estados Unidos): o fulereno. Fulerenos são moléculas ‘ocas’ de carbono que consistem de uma superfície curva semelhante ao grafeno, mas que contém anéis pentagonais, além dos hexagonais (CAPAZ e CHACHAM, 2003). O fulereno mais conhecido é o C_{60} , que contém 60 átomos de carbono em um arranjo similar a uma bola de futebol (Figura 2.6).



Figura 2.6: Fulereo C_{60} , similar a uma bola de futebol. (Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003)

Pouco tempo depois da descoberta dos fulerenos, *Sumio Iijima*, em 1991, comprovou a existência de outra família de formas elementares de carbono: os nanotubos. Os primeiros tipos observados foram aqueles formados por múltiplas paredes (NTCPM) de folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica. Dois anos depois foram descobertos os nanotubos de uma única parede (NTCPS) como mostrado na Figura 2.7.

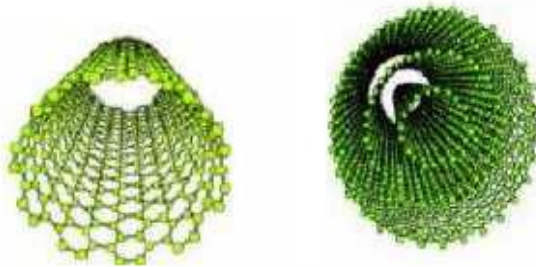


Figura 2.7: Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: NTCPS e NTCPM

Adaptado de DRESSELHAUS *et al.* (1998).

Para a formação dos nanotubos, uma folha de grafeno é enrolada, em dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca, conforme ilustra a Figura 2.8.

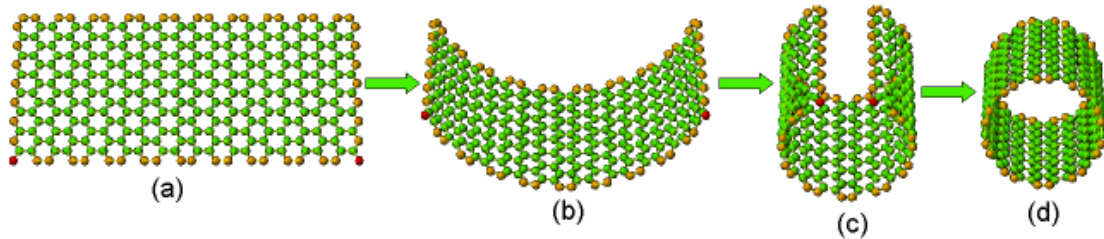


Figura 2.8: Formação de nanotubos de carbono. (a) Folha de grafeno. (b) e (c) Folha de grafeno se enrolando. (d) Nanotubo formado (Fonte: COUTO, 2006).

Com relação ao diâmetro e comprimento dos nanotubos, os NTCPM são considerados como “grossos”, uma vez que possuem diâmetro de 10 a 50 nm e comprimento variando de 100 a 1.000 nm. Os NTCPS, por outro lado, apresentam diâmetro na faixa de 1 a 3 nm e comprimento de, aproximadamente, 300 nm (BALAGURU e CHONG, 2008).

De uma maneira simplificada pode-se olhar um NTCPS como uma única folha de grafeno enrolada para formar um tubo. Os NTCs normalmente apresentam suas extremidades fechadas por cúpulas, formadas por redes hexagonais e pentagonais semelhantes à fullerenos (BATISTON, 2012).

Os NTCs são muito semelhantes em estrutura ao grafeno. Seus átomos de carbono possuem hibridação sp^2 , o que lhe confere alta estabilidade química. As regiões mais reativas são as extremidades, pois os anéis pentagonais não são tão estáveis, e regiões de defeitos no corpo do tubo, onde os átomos de carbono não têm todas as ligações químicas satisfeitas (SUN e GAO, 2003).

Na prática, as estruturas dos NTCs não são perfeitas: elas apresentam defeitos e deformações. Estes defeitos podem ser as ligações hexagonais das folhas de grafeno enroladas apresentarem-se na forma de pentágonos ou heptágonos ou a presença de impurezas. Assim diferentes materiais e partículas podem crescer dentro dos NTCs. Estas imperfeições e grupos funcionais são um fator importante na funcionalização (preparação para o uso) dos NTCs devido ao fato dos NTC serem hidrofóbicos, apresentarem baixa reatividade e tendência à aglomeração pela ação de atração das forças de *Van der Waals* (LUDVIG, 2012).

As nanofibras de carbono (NFCs) se diferem das fibras de carbono convencionais. As NFCs apresentam diâmetros significativamente menores (10 - 200 nm) em comparação com as

fibras de carbono (7 – 15 μm) e estrutura tubular diferente. As NFCs diferem dos NTCs os quais apresentam diâmetros menores e são formados por folhas ordenadas de grafeno ao longo do eixo; enquanto a orientação das folhas de grafeno nas NFC está em ângulo com o eixo (Figura 2.9) (LUDVIG, 2012).



Figura 2.9: Comparação esquemática da estrutura dos NTCPM e NFCs.

(Fonte: Adaptado de LUDVIG, 2012).

As propriedades mecânicas dos NTCs são singulares, com alto módulo de elasticidade e resistências que superam as dos aços de alta resistência em três e dez vezes respectivamente. Dependendo do tipo de NTCs e da presença de defeitos, podem resistir até 63 GPa na tração e alcançar 1500 GPa para módulo de elasticidade (YU *et al.*, 2000; THOSTENSON *et al.*, 2001).

A síntese de nanotubos de carbono pode ser feita por vários processos sendo que a deposição química da fase vapor é a mais usada atualmente por permitir produção deste material em larga escala. No processo de deposição química da fase vapor a fonte precursora de carbono é gasosa constituída basicamente de hidrocarbonetos leves que em altas temperaturas e em ambiente com atmosfera controlada e redutora sofre uma reação de termodecomposição. Esta reação de termo-decomposição ou pirólise é catalisada pela presença de nanopartículas de metais de transição tais como Fe, Ni ou Co, gerando localmente carbono livre e espécies $C_x - H_y$ responsáveis pelo crescimento dos nanotubos de carbono. O ancoramento destas nanopartículas em compostos com grande estabilidade em altas temperaturas é importante para evitar o aparecimento de microprecipitados, novas fases e aglomeração destas nanopartículas de metais de transição nas condições de síntese (LADEIRA *et al.*, 2008). Os suportes clássicos de ancoramento de nanopartículas de metais de transição usados para a síntese de grande eficiência de nanotubos de carbono via deposição química da fase vapor são estruturas mesoporosas envolvendo óxidos de grande estabilidade térmica em altas temperaturas, a saber: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO e MoO_4 ou mistura deles.

A composição de custo na produção de nanotubos de carbono por processos de deposição química da fase vapor está ligada a três insumos básicos: energia para obtenção de altas temperaturas, gás precursor de carbono e preparo do suporte óxido para imobilizar as nanopartículas do metal catalisador. A síntese de nanotubos de carbono diretamente sobre o clínquer de cimento reduz drasticamente o custo de fabricação viabilizando a produção em larga escala de um novo cimento nano-estruturado (LADEIRA *et al.*, 2008). As razões básicas da redução de custo são:

- os nanotubos de carbono são crescidos diretamente sobre o clínquer de cimento moído na finura do cimento e antes da adição de gesso. A redução de custo desta etapa se deve principalmente pela ausência de transporte e problemas de logística de grandes massas de particulado;
- antes da entrada do clínquer no sistema de crescimento de nanotubos é necessário seu enriquecimento com óxidos de metais de transição tais como Fe, Ni ou Co. No caso deste processo, incorpora-se óxido de ferro na forma de Fe_2O_3 tendo como fonte precursora rejeitos da indústria siderúrgica em particular, pó de aciaria obtido dos sistemas de filtragem de fumaça do alto forno de fabricação de aço. Este rejeito hoje é um sério problema de poluição ambiental gerado pela indústria do aço; entretanto se mostrou um excelente catalisador para a síntese de nanotubos de carbono quando incorporado ao clínquer de cimento.
- após o crescimento dos nanotubos de carbono neste sistema integrado na fábrica, o gás gerado como produto da reação de pirólise é rico em H_2 que pode ser usado como uma fonte adicional de queima no forno de clínquerização evitando perda de energia.

LUDVIG (2012) pesquisou a síntese de NTCs/NFCs diretamente sobre o clínquer de cimento Portland, pelo processo de deposição química da fase vapor (DQV), em um forno estacionário (Figura 2.10-a) cujo esquema de funcionamento é apresentado na Figura 2.10-b.

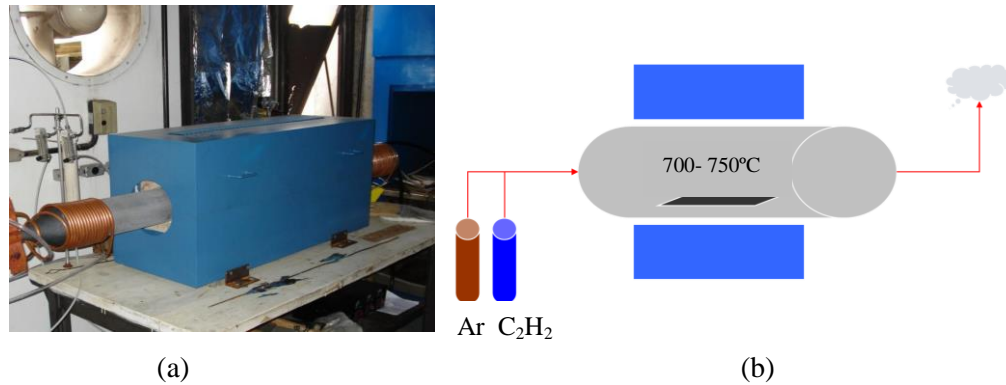


Figura 2.10: Forno estacionário e esquema de produção dos NTCs/NFCs (Fonte: LUDVIG, 2011).

O processo utilizado por LUDVIG (2012) é realizado através da decomposição de um precursor de carbono, hidrocarboneto insaturado, na presença de um catalisador metálico (Fe) em condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera inerte. O processo acontece sobre um catalisador suportado, onde primeiramente ocorre a síntese do catalisador metálico que é posteriormente suportado sobre um substrato. O catalisador empregado foi o pó de aciaria e o substrato foi o clínquer de cimento Portland, ambos moídos na finura do cimento por um moinho de bolas. Em seguida foi feita a passagem de um precursor de carbono (etileno ou acetileno) com o auxílio de um gás de arraste (Nitrogênio ou Argônio) criando uma atmosfera redutora, e a decomposição das moléculas do hidrocarboneto ocorreu sobre a superfície das partículas metálicas em uma temperatura que variou entre 700 a 750 °C. A quantidade de gás foi regulada pelo fluxo. O tamanho da partícula catalisadora determinou o diâmetro dos NTCs que foi na faixa de 50 a 80 nm.

2.3.1 Uso de nanotubos de carbono em compósitos de cimento

Os NTCs e NFCs possuem propriedades mecânicas, térmicas e elétricas excepcionais e são considerados os materiais da atualidade mais indicados para o reforço de materiais compósitos. A estrutura do grafeno em forma de tubo proporciona aos NTCs características extraordinárias (MAKAR *et al.*, 2005). Em geral os NTCs são misturados aos compósitos cimentícios para melhorar suas propriedades mecânicas e elétricas ou para acrescentar propriedades piezoresistivas nas matrizes de cimento (NAM *et al.*, 2012).

De acordo com SANTRA (2012) os NTCs e NFCs são uns dos melhores materiais para reforço das matrizes de cimento Portland, não somente por sua resistência, mas também devido ao seu tamanho (variando de 1 nm de diâmetro até 10 µm de comprimento). Os NTCs

e NFCs possibilitam prevenir a nucleação e o crescimento das fissuras da microescala até a nanoescala.

Há um fator que delimita, em parte, as aplicações dos nanotubos de carbono (NTCs) no mercado: o seu preço. Ainda hoje, esse valor é alto, o que dificulta a incorporação dos NTC, em grande escala, nos materiais de a base de cimento (MAKAR, MARGESON e LUH, 2005). Além do preço, MAKAR e BEAUDOIN (2003) identificaram outro problema nas aplicações com os NTCs: a questão da dispersão do material na matriz de cimento. A dispersão de nanotubos é muito mais complexa do que simplesmente misturar-se o pó de NTCs ao líquido utilizado. Segundo os autores, os nanotubos de carbono tendem a se juntar após a purificação devido às forças de *Van der Waals*, ocasionando mudanças na distribuição da matriz.

Dois métodos têm sido desenvolvidos por pesquisadores para a dispersão dos NTCs nas matrizes de cimento. Um envolve a dispersão dos NTCs antes da mistura com o cimento, geralmente com a utilização de agentes dispersantes (surfactantes) e sonificação, o que possibilita uma funcionalização covalente. O outro método envolve a tentativa de dispersão dos NTCs nas partículas do cimento em meio não aquoso (MAKAR *et al.*, 2003) ou o crescimento dos NTCs diretamente nos grãos do cimento (NASIBULIN *et al.*, 2009).

As resistências à compressão e à flexão de matrizes de cimento podem sofrer consideráveis aumentos com a incorporação de NTCs. Ao compararem amostras de cimento comum, de argamassa com fibras de carbono não tratadas e de argamassa com 0,5% de nanotubos funcionalizados, LI, WANG e ZHAO (2005) observaram aumento de 19% na resistência à compressão e de 25% na resistência à flexão para as amostras com NTCs tratados. Segundo esses autores, o aumento nas propriedades mecânicas se deve a três fatores:

- ocorrência da interação interfacial entre os nanotubos tratados e o cimento. Devido à presença de grupos ácidos carboxílicos nas superfícies dos nanotubos, reações químicas podem acontecer entre ácido carboxílico e o silicato de cálcio hidratado (C – S – H) ou $\text{Ca}(\text{OH})_2$. O esquema geral desta reação é indicado na Figura 2.11;
- redução da porosidade nos compósitos de cimento. Devido à adição de NTCs, ocorre redução na porosidade e refinamento dos poros, o que aumenta a compacidade dos compósitos;

- o efeito de ligação dos nanotubos. Estes agem como verdadeiras ‘pontes’ que atravessam fissuras e vazios, garantindo a transferência de carregamento no caso de tensões.

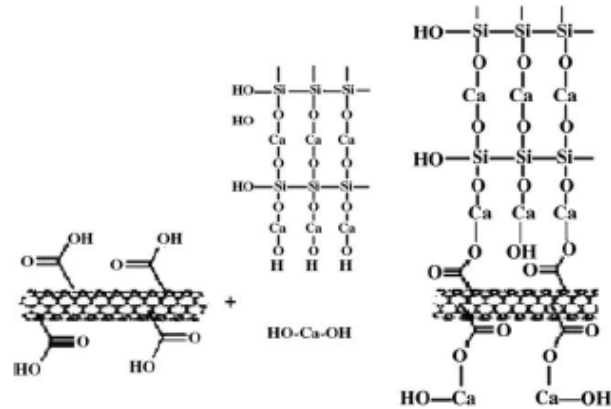


Figura 2.11: Esquema da reação entre nanotubo carboxilado e produtos de hidratação do cimento.

Fonte: LI, WANG e ZHAO, 2005.

MAKAR, MARGESON e LUH (2005) relatam ainda que os nanotubos também têm influência no controle da fissuração, uma vez que, pelo seu tamanho e proporções inseridas à matriz, eles se distribuem de forma melhor do que as fibras usadas comumente como reforço. Segundo os autores, a propagação de fissuras é interrompida de modo muito mais rápido em uma matriz contendo nanotubos, fazendo com que as fissuras geradas apresentem aberturas menores. Sendo assim, espera-se que os reforços com NTCs produzam compósitos mais resistentes e rígidos do que os materiais tradicionais usados para tal fim. Através de imagens de microscopia eletrônica de varredura é possível observar a presença de NTCs entre as fissuras da pasta (Figura 2.12).

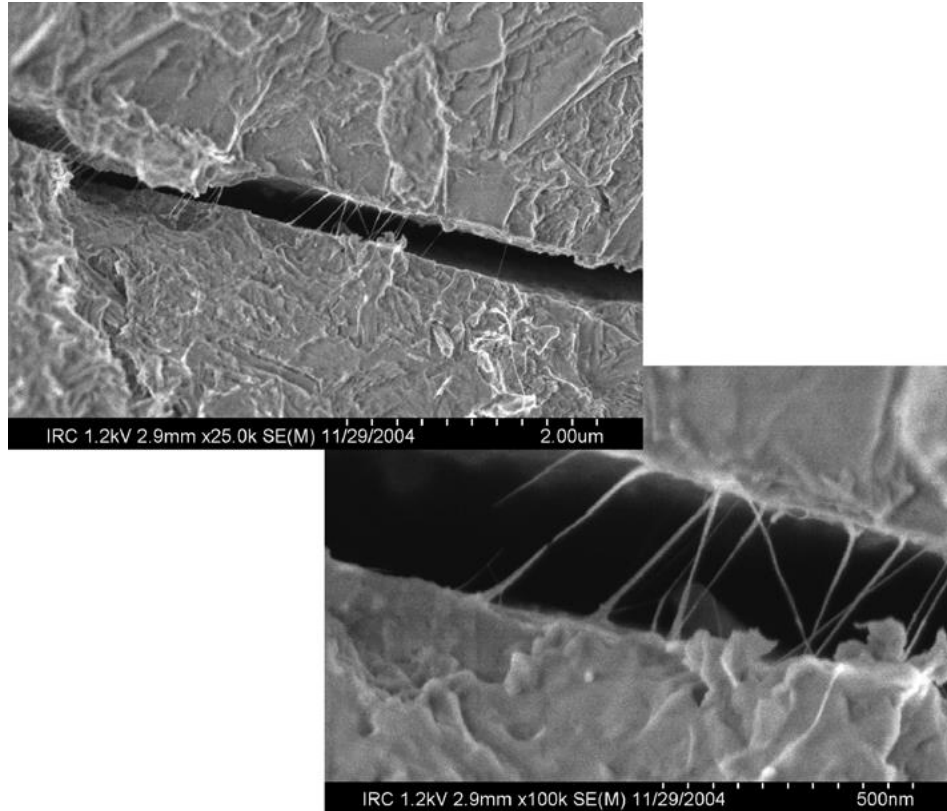


Figura 2.12: MEV da pasta de cimento contendo NTCs com 3 dias

(fonte: MAKAR, MARGESON e LUH, 2005).

A porosidade é reduzida com a incorporação de NTCs na matriz de cimento. Nos ensaios realizados por LI, WANG e ZHAO (2005) em que argamassas contendo 0,5% de NTC, a porosidade foi reduzida em aproximadamente 64% em relação à amostra de controle contendo apenas cimento. Além disso, foi observada uma diminuição da ordem de 80% na quantidade de poros com diâmetro $d \geq 50$ nm nas argamassas contendo nanotubos. Tais resultados mostraram que os NTCs agem como um *filler* nos vazios da matriz.

Ao usar teores de 0,25% e 0,50% de NTC tratados e três tipos de nanotubos, BATISTON (2007) obteve acréscimo de resistência à compressão para todas as suas amostras. Com o teor de 0,50%, o mesmo adotado por LI, WANG e ZHAO (2005), foram obtidos aumentos na resistência à compressão de, aproximadamente, 25%, 20% e 8% nas amostras com nanotubos tipo 3 (diâmetro interno de 0,5 a 10 nm), 2 (diâmetro interno de 5 a 40 nm) e tipo 1 (diâmetro interno de 5 a 10 nm), respectivamente. Quanto à flexão, BATISTON (2007) conseguiu um aumento na resistência de 5% para a amostra com teor de 0,50% e nanotubos tipo 2.

Aumentos nas resistências à compressão e à flexão também foram verificados por LI, WANG e ZHAO (2007). Em seu estudo, ao se comparar uma pasta de cimento com nanotubos tratados e uma pasta com nanotubos não tratados, pôde-se observar que, após 28 dias, a resistência à compressão da pasta com NTCs tratados foi, aproximadamente, 2,7 MPa maior do que a pasta com nanotubos não tratados. Além disso, a resistência à flexão foi 0,4 MPa maior na pasta com NTC tratados do que na outra.

Utilizando teores reduzidos de NTC (0,05 a 0,15% em relação a massa de cimento). CWIRZEN *et al.* (2008) obtiveram aumentos de até 50% na resistência à compressão de pastas de cimento com relação água-cimento entre 0,25 e 0,4. No estudo foram utilizados NTC não funcionalizados e funcionalizados com a fixação de carboxilas.

KOWALD e TRETTIN (2009) estudaram a incorporação de 0,5% NTCPM em pastas de cimento e observaram um acréscimo de 12% na resistência à compressão. Entretanto, a pasta apresentou uma perda de trabalhabilidade devido ao acréscimo de viscosidade.

NASIBULIN *et al.* (2009) estudaram o crescimento de NTCs e NFCs diretamente no cimento *Portland* em um processo de síntese contínua usando o *Fe* contido no clínquer como catalisador (Figura 2.13). Os autores denominaram este material como compósito híbrido CHH. O modo como os NTCs e NFCs ficaram distribuídos nos grãos do cimento proporcionou uma boa dispersão na matriz. Os resultados dos ensaios de resistências em pastas de cimento com diferentes proporções de NTCs e NFCs fabricados por processos de síntese diferenciados apresentaram uma redução da resistência à tração por flexão com o aumento da quantidade NTC- NFC. A adição de clínquer com NTC/NFC nas pastas de cimento resultou em mais de 100% de ganho na resistência à compressão. A presença de NTC/NFC nas pastas de cimento aumentou o valor da condutividade elétrica em todos os casos.

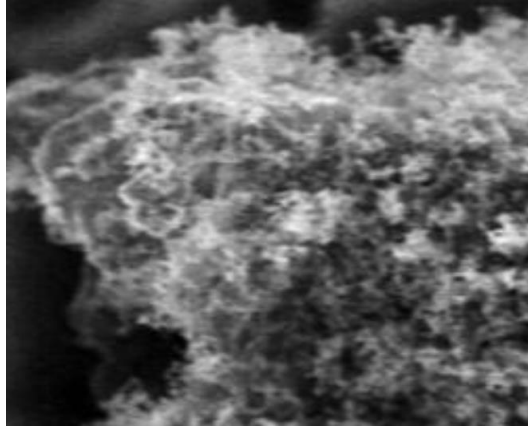


Figura 2.13: MEV dos NTCs incorporados aos grãos do cimento (fonte: NASIBULIN *et al.*, 2009).

O ganho da resistência à compressão foi confirmado por CWIRZEN *et al.* (2009), que compararam o comportamento mecânico de diferentes pastas de cimento produzidas com o material CHH em diferentes proporções. As pastas de cimento com contendo 100% do CHH apresentaram 100% de ganho de resistência à compressão. Entretanto, a resistência à tração por flexão destas pastas de cimento com as diferentes proporções de CHH apresentou um decréscimo neste valor com o acréscimo da quantidade de CHH. De acordo com os autores, o fato deveu-se ao baixo grau de hidratação apresentado pelos grãos de cimento. A presença dos NTCs poderia levar a uma maior demanda de água e baixa hidratação - como pode ser observado na adição de outros materiais à base de carbono (como por exemplo cinza volante). HLAVACEK *et al.* (2011) utilizaram o mesmo material CHH para produzir argamassas e pastas de cimento. As pastas de cimento com NTCs e NTFs apresentaram ganhos na resistência à compressão e energia de fratura, o que não aconteceu com as argamassas com NTCs e NFCs.

KONSTA-GDOUTOS *et al.* 2010 pesquisaram um cimento reforçado com mistura física de NTCPMs. A pesquisa concluiu que uma pequena quantidade de NTCPMs (0,025% - 0,08% do peso do cimento) pode alterar significativamente a resistência à flexão e a rigidez dos materiais cimentícios. Em particular, pequenas concentrações de NTCPMs de comprimento longo (0,025% - 0,048% do peso do cimento) produzem reforços efetivos, enquanto grandes proporções de NTCPMs de comprimento curto (perto de 0,08%) são necessárias para atingir o mesmo nível de reforço. Pode-se concluir que a concentração ótima de NTCPMs depende de sua razão de aspecto. Verificou-se também, que quando bem dispersos, os NTCPMs fornecem um papel único e diferenciado em materiais à base de cimento. O resultado da nanoidentificação sugeriu que os NTCPMS podem modificar e reforçar a nanoestrutura dos materiais cimentícios. Quando comparados à matriz de cimento sem NTCs, os nanocompósitos parecem

ter uma grande quantidade de C-S-H com maior rigidez e uma nanoporosidade reduzida. Devido ao seu pequeno diâmetro (20 – 40 nm) os NTCPMs podem reduzir a quantidade dos poros finos. Este fenômeno conduz a uma redução da tensão capilar, o que resulta em um efeito benéfico na capacidade de deformação inicial dos nanocompósitos.

NOCHAIYA e CHAIPANICH (2011) investigaram a porosidade e a microestrutura de compósitos de cimento com mistura física de NTCPMs na proporção de 1% do peso de cimento. O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio mostrou que a adição dos NTCPMs foi capaz de reduzir a porosidade das pastas de cimento, devido à menor quantidade de mesoporos presentes. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelou a boa interação entre os NTCPMs e os produtos de hidratação das pastas de cimento com os NTCPMs atuando como *filler*. Os NTCPMs conferiram às pastas de cimento uma microestrutura mais densa com alta resistência quando comparadas àquelas sem NTCPMs.

COLLINS *et al.* (2011) analisaram a dispersão, a trabalhabilidade e a resistência à compressão de pastas de cimento fabricadas com mistura física de três tipos distintos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. As proporções de NTCs em relação à massa de cimento foram iguais a 0,5%, 1% e 2%. Quatro relações água/cimento foram utilizadas: 0,35, 0,4, 0,5 e 0,6. Foram avaliados também os efeitos de três aditivos dispersantes: um de polinaftaleno sulfonado (PNS), um de lignossulfonado e um de policarboxilato. O aditivo a base de policarboxilato apresentou o melhor resultado para a dispersão dos NTCs na matriz cimentícia. Ocorreu redução na trabalhabilidade das pastas de cimento com a adição de NTCs sendo que quanto maior a proporção de NTCs menor a trabalhabilidade apresentada. A resistência à compressão aumentou em 25% no caso das pastas com relação água/cimento de 0,35, dispersante à base de policarboxilato (0,8%) e teor de NTC de 0,5%, indicando uma melhor dispersão dos NTCs na matriz cimentícia o que pode ser observado na MEV efetuada.

MELO *et al.* (2011) analisaram o comportamento de matrizes de cimento *Portland* fabricadas com a mistura física de NTCs de paredes múltiplas e funcionalizados. Na fabricação das argamassas, diferentes tipos de aditivos foram empregados. Os teores de nanotubos adotados, em função do peso do cimento, foram de 0,30, 0,50 e 0,75%. Para a avaliação das propriedades mecânicas das argamassas, foram feitos ensaios de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de deformação. Os resultados obtidos, tanto para as propriedades mecânicas quanto para a microestrutura, indicaram o melhor

desempenho, com ganhos de até 35% na resistência à tração, para as argamassas fabricadas com 0,3% de nanotubos e aditivo à base de policarboxilato. Tal fato pode ser indicativo de que há uma faixa ótima para incorporação dos NTC.

Utilizando nanotubos de carbono crescidos “*in situ*” sobre o clínquer de cimento com o processo descrito anteriormente, LUDVIG *et al.* (2011) analisaram o comportamento mecânico (resistência à compressão e à tração) de argamassas com eles fabricadas. Diferentes teores de NTCs em relação à massa de cimento foram empregados. Estudos da morfologia e do tamanho dos NTCs por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) também foram realizados. As fotomicrografias de MEV revelam nanotubos com comprimentos e diâmetros polidispersos e com defeitos em sua microestrutura. Porém, os resultados de resistência mecânica das argamassas foram bem semelhantes aos valores encontrados na literatura para a mistura física de NTCs de alta qualidade em matrizes de cimento.

KUMAR *et al.* (2012) pesquisaram a influência da mistura física de NTCs de parede múltiplas na resistência mecânica das pastas de cimento. Três diferentes teores de NTCs em relação à massa de cimento foram utilizados: 0,5%, 0,75% e 1%. Os corpos-de-prova foram testados após 7, 28, 60, 90 e 180 dias de cura. Foram observados acréscimos na resistência à compressão (15%) e à tração (36%) nas pastas de cimento com 0,5% de NTCs em relação à pasta sem NTCs na idade de 28 dias. As pastas com 0,75% de NTCs apresentaram resistências à compressão e à tração iguais à pasta de referência (sem NTCs). As pastas de cimento com NTCs apresentaram maiores ganhos de resistência até 28 dias de cura. O crescimento de resistência das pastas com e sem NTCs foi similar. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada nas pastas estudadas mostrou uma dispersão não uniforme dos NTCs na matriz de cimento. Este fato parece ser a razão dos menores valores de resistências medidas nas pastas com maiores teores de NTCs. Entretanto o MEV apresentou os NTCs ligando microfissuras da matriz de cimento.

De acordo com SANTRA *et al.* (2012) o reforço efetivo das matrizes de cimento com NTC devem considerar os seguintes fatores: (1) o tipo de NTCs utilizados e sua razão de aspecto, (2) a técnica de dispersão dos NTC na matriz cimentícia, (3) a funcionalização química das paredes dos NTC e (4) a trabalhabilidade da pasta de cimento no estado fluido. Neste sentido os autores estudaram pastas de cimento para poços de petróleo com mistura física de 0,1% e 0,2% de NTCs de paredes múltiplas por peso de cimento. Para as pastas com NTCs

funcionalizados por grupos carboxílicos houve diminuição das resistências à compressão e à tração das pastas de cimento. Tal fato deveu-se à má dispersão dos NTCs na matriz cimentícia. Por outro lado, a adição de surfactante como dispersante para estes materiais levou a um acréscimo nas resistências à compressão e à tração das pastas quando comparadas com a pasta sem surfactante na mesma proporção de NTCs. Porém a adição de NTCs não proporcionou melhoria nas propriedades mecânicas das pastas quando comparadas com pastas sem surfactante e sem NTCs. Os autores concluíram que a qualidade da dispersão dos NTC tem grande influencia nas propriedades mecânicas das pastas de cimento com NTCs.

KIM *et al.* (2014) avaliaram o efeito da mistura física de NTCs (0% ,0,15% e 0,3% em peso de cimento) nas propriedades mecânicas e elétricas dos compósitos cimentícios com a incorporação da sílica ativa nas proporções de 0%, 10%, 20% e 30% por peso de cimento. Nas matrizes de cimento sem a presença de sílica ativa houve uma má dispersão dos NTCs e a adição NTCs não trouxe efeito significativo na resistência à compressão e resistência elétricas. Entretanto, quando pequenas quantidades de sílica ativa (aproximadamente 10%) foram adicionadas às matrizes cimentícias, observaram-se alguns aglomerados de NTCs mecanicamente quebrados em partículas menores misturados à sílica ativa. Os resultados mostraram um incremento da resistência à compressão e o decréscimo da resistência elétrica dos compósitos.

A Tabela 2.1 mostra um resumo das pesquisas realizadas com pastas de cimento com NTCs/NFCs apresentadas nesta tese.

Tabela 2.1: Quadro resumo das pesquisas de pastas de cimento com NTCs.

Autor	Teor de NTCs (%)	Forma de incorporação dos NTCs	Relação água/cimento	Forma de Dispersão	Resultados
Li <i>et al.</i> , 2007	0,5	Mistura física	0,4	Ultrassom	2,7 MPa de ganho na resistência à compressão e 0,4 MPa na resistência à tração
Cwirzen <i>et al.</i> (2008)	0.05-0.15	Mistura física	0,25 e 0,4	Aditivo Policarboxilato	50 % de ganho na resistência à compressão
Kowald e Trettin (2009)	0,5	Mistura física	0,4	Ultrassom	12% de ganho na resistência à compressão
Nasibulin <i>et al.</i> (2009)	Variável	NTCs crescidos em clínquer	Não consta	Aditivo Policarboxilato	100% de ganho na resistência à compressão
Konsta-GDoutos (2010)	0,025 0,048 0,08	Mistura física	0,3	Ultrassom	30 a 40% de ganho na resistência à flexão
Collins (2011)	0,5 1 2	Mistura física	0,35 a 0,6	Diferentes aditivos	25% ganho na resistência à compressão
Kumar <i>et al.</i> (2012)	0,5 a 1,0 %	Mistura física	0,44	Ultrassom	36% de ganho na resistência à tração e 25% de ganho na resistência à compressão
Santra <i>et al.</i> * (2012)	0,1 e 0,2	Mistura física	0,44	Aditivo sem especificação	Melhoria nas propriedades mecânicas
Kim <i>et al.</i> (2014)	0.15 e 0.3	Mistura física	0,3	Aditivo Policarboxilato	Sem alteração na resistência à compressão

*Cimento Portland classe H para poços de petróleo.

Conforme visto na revisão de literatura a presença de NTCs em pastas de cimento para poços de petróleo é um campo ainda pouco explorado na área da pesquisa. Este trabalho vem contribuir no estudo de pastas de cimento com nanotubos de carbono crescidos diretamente em clínquer para cimentação de poços petrolíferos.

3

PROGRAMA EXPERIMENTAL

No caso de pastas de cimento, a resolução de problemas e questões relacionadas aos materiais e matérias-primas envolve o acesso à estrutura em vários níveis. Neste trabalho de pesquisa foi utilizada uma abordagem que levou em conta dois critérios: objetividade visando minimizar o volume de trabalho experimental e multiplicidade na obtenção das medidas. A objetividade visou minimizar o volume de trabalho experimental. Por outro lado, em um material tão complexo como pastas de cimento, não é aconselhável tirar conclusões a partir da aplicação de uma única técnica experimental de caracterização e, por isso, deve-se lançar mão de técnicas alternativas, com boa reprodutibilidade que, de maneira independente, ajudem a verificar ou balizar os resultados.

A escolha dos materiais constituintes das pastas de cimento para poços de petróleo é um passo de extrema importância no comportamento e na durabilidade da mesma e pode ser fator determinante no surgimento de patologias. A escolha dos materiais foi parte integrante do processo e teve como base não somente os ensaios usuais de caracterização, mas também ensaios da composição química dos cimentos fabricados com nanotubos de carbono.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nas pastas de cimento fabricado ou não com nanotubos de carbono, 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	Holcim
Nanotubos de carbono (NTC)	NTCs crescidos em clínquer	Laboratório de Nanomateriais da UFMG
Dispersante	Polinaftaleno sulfonado CFR-6L	Halliburton
Água	Água destilada	Laboratório de Cimentação da Petrobras e UFMG

3.2 Caracterização dos materiais

3.2.1 Cimento

A análise química e física do cimento foi realizada pelo fabricante (Holcim).

A massa específica foi determinada por meio do picnômetro a hélio, modelo *AccuPyc* 1330 (*Micromeritics*) do Laboratório de Cimentação do .CENPES/PETROBRAS.

A superfície específica do cimento foi determinada de acordo com o método de permeabilidade ao ar *Blaine*, conforme procedimentos descritos na ABNT NBR NM 76 (1998). Os ensaios foram realizados em equipamento Blaine Automático *BSAI* (*Acmel*) do Laboratório de Cimentação do CENPES/PETROBRAS.

3.2.2 Clínquer nanoestruturado

O clínquer nanoestruturado foi produzido conforme descrito no item 2.3.

O clínquer nanoestruturado foi analisado por MEV e por termogravimetria. O objetivo da análise por MEV foi observar a dispersão, a forma e o tamanho dos NTCs no clínquer. Neste ensaio foi utilizado o microscópio eletrônico do Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG e do CENPES- PETROBRAS.

Amostras de clínquer com NTCs e clínquer sem NTCs foram analisadas por termogravimetria. O objetivo da análise por termogravimetria (TG) foi estimar a quantidade de NTCs produzidas no clínquer do cimento. O ensaio foi realizado em atmosfera ambiente.

A termogravimetria é utilizada para determinar mudanças na massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo, quando esta é aquecida lentamente em um forno em atmosfera controlada. As mudanças de massa podem resultar de transformações químicas ou físicas (DAL MOLIN, 2007).

O registro é a curva TG ou termogravimétrica, que relaciona a perda massa com a temperatura ou o tempo, gerando, assim, informação sobre a estabilidade térmica da amostra, velocidades de reação e composição. Normalmente a massa é colocada em ordenadas, com valores decrescentes de cima para baixo, e o tempo (t) ou a temperatura (T) em abscissas, com valores crescentes da direita para a esquerda.

3.2.3 Dispersante

Foram utilizados os dados técnicos fornecidos pelo fabricante (*Halliburton*).

3.3 Pastas de cimento

3.3.1 Formulação das pastas de cimento

A fase de formulação da pasta de cimento a ser utilizada é uma das etapas de maior importância para um correto planejamento de uma operação de cimentação. Esta escolha é realizada com base em testes laboratoriais segundo técnicas que permitam a simulação das condições reais a que a pasta de cimento vai estar submetida no poço e a padrões que permitam diferenciar e comparar os resultados sem dificuldades de interpretação. Assim sendo, a quantidade de cada componente a ser adotado na preparação das pastas de cimento foi calculada de acordo com o manual interno Petrobrás - PROCELAB (2005). Este último leva em conta o volume absoluto dos materiais para fazer os ajustes de cálculo.

Vale frisar que sendo a presente pesquisa a primeira realizada para pastas de cimento classe G com NTCs crescidos em clínquer para poços de petróleo, a massa específica e o fator água/material cimentício escolhidos foram aqueles utilizados para os testes de qualidade do cimento classe G.

A base para a formulação das pastas foi manter a massa específica da mesma igual a 1,9 g/cm³ (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 cimento empregado em cada composição foi igual a 788 gramas. Para pastas contendo nanotubos de carbono (NTCs), a quantidade de clínquer com NTCs foi considerada na massa total de 788 gramas de material cimentício. Como o teor de NTC empregado foi de 0,1 % e 0,3% em relação à massa de cimento e o clínquer nanoestruturado possui 9% de NTC, a quantidade deste clínquer empregado foi igual a 8,76 gramas para a mistura com 0,1% de

NTC e 26,28 gramas para a mistura com 0,3% de NTC. O teor de aditivos também se refere à massa total de material cimentício. Esta quantidade de NTCs foi fixada com base nos resultados de MELO *et al.* (2011) e LUDVIG *et al.* (2011). Foram formuladas 8 (oito) pastas para pesquisa cuja identificação e composição estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Formulação das pastas de cimento.

		Composição
Identificação	Materiais	Massa (g)
REF	Cimento Classe G	788,00
	Água destilada	346,00
REFNT01	Cimento Classe G	779,24
	Água destilada	346,00
	Clínquer com NTCs (0,1%)	8,76
PNS01	Cimento Classe G	788,00
	Água destilada	346,00
	Dispersante CFR-6L (0,1%)	0,79
PNS02	Cimento Classe G	788,00
	Água destilada	346,00
	Dispersante CRF-6L (0,2%)	1,57
PNS02NT01	Cimento Classe G	779,24
	Clínquer com NTCs (0,1%)	8,76
	Água destilada	346,00
	Dispersante CRF-6L (0,2%)	1,57
PNS02NT01p	Cimento Classe G	779,24
	Clínquer com NTC picotados (0,1%)	8,76
	Água destilada	346,00
	Dispersante CFR-6L (0,2%)	1,57
PNS02NT03	Cimento Classe G	761,72
	Clínquer com NTCs (0,3%)	26,28
	Água destilada	346,00
	Dispersante CFR-6L (0,2%)	1,57
PNS02NT03p	Cimento Classe G	761,72
	Clínquer com NTCs picotados (0,3%)	26,28
	Água destilada	346,00
	Dispersante CFR-6L (0,2%)	1,57

3.3.2 Preparo das pastas de cimento

O procedimento para preparo de pastas de cimento para poços de petróleo é documentado na Norma ISO 10.426-2 (2003), na Norma API RP10B (2005), e no manual interno Petrobrás – PROCELAB (2005).

Todos os materiais utilizados na preparação das pastas foram pesados. Após a pesagem procedeu-se a leitura da temperatura dos materiais líquidos e sólidos que devem estar a $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$.

Para as pastas de cimento com nanotubos, o clínquer nanoestruturado na quantidade calculada foi misturado ao cimento em um saco plástico fechado e agitado para homogeneização do material.

Para o preparo da pasta foi utilizado um misturador de palhetas “*Waring Blendor*” da marca *Chandler* (Figura 3.1), com controle de velocidade e de tempo de mistura.



Figura 3.1: Misturador de palhetas Chandler.

O procedimento de preparo se iniciou pela dispersão dos aditivos na água dentro do copo do misturador. Após a completa dispersão dos aditivos, o material sólido, constituído por cimento classe G ou por cimento classe G e clínquer com NTCs previamente homogeneizados, foi adicionado à denominada água de mistura (água e aditivos) sob rotação de 4000 ± 200 rpm durante 15 segundos. Terminada a adição do material sólido, muda-se a

rotação para 12.000 ± 500 rpm, que então é mantida por 35 segundos. Este procedimento padrão de mistura equivale a uma energia de mistura igual a 5,9 kJ por quilograma de pasta.

3.3.3 Homogeneização das pastas de cimento

Após o preparo da pasta e para realização dos ensaios de comportamento reológico e estabilidade deve-se realizar a homogeneização da pasta de cimento. O procedimento de homogeneização foi realizado no consistômetro atmosférico (Figura 3.2) que consiste de 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. Esta palheta transmite o torque imposto pela pasta a uma mola acoplada a um dial, que indica a consistência da pasta. O consistômetro atmosférico utilizado foi o modelo 1200 da marca Chandler.



Figura 3.2: Consistômetro atmosférico.

A homogeneização das pastas de cimento foi realizada a 27°C . O procedimento consistiu em verter a pasta recém-preparada para a célula e condicioná-la por 20 minutos. Após este período a palheta é retirada e agitada por mais 5 segundos com o auxílio de uma espátula.

3.4 Determinação das propriedades das pastas de cimento no estado fluido

Os ensaios para determinação das propriedades das pastas de cimento no estado fluido foram realizados no Laboratório de Cimentação do Centro de Pesquisa da PETROBRAS no Rio de Janeiro.

3.4.1 Comportamento reológico

O equipamento normalmente utilizado para determinação de propriedades reológicas de pastas de cimento é um viscosímetro rotacional cujo desenho esquemático está apresentado na Figura 3.3. O princípio dos viscosímetros rotativos com rotor cilíndrico, cone-placa ou placa-placa, baseia-se na rotação de um corpo cilíndrico, cônico ou circular, imerso em um líquido, o qual experimenta uma força de resistência viscosa, quando se impõe uma velocidade rotacional ao sistema. Esta força é função da velocidade de rotação do corpo e da natureza do fluido. A grande vantagem destes viscosímetros é que as medidas podem ser efetuadas de modo contínuo por longos períodos de tempo, para certa condição de tensão e de taxa de cisalhamento.

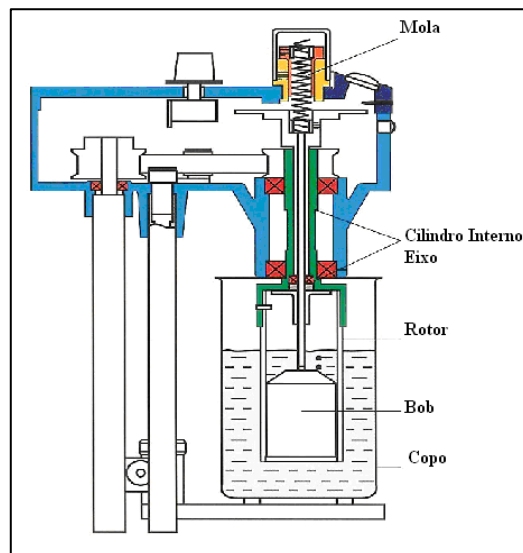


Figura 3.3: Desenho Esquemático de um Viscosímetro Cilíndrico Coaxial
(NELSON e GUILLOT, 2006).

O viscosímetro rotativo é concebido de tal modo que o corpo imerso, em contato com o fluido-teste, pode ser submetido a uma velocidade (ou rotação) ou a uma tensão (ou torque) pré-definida. Portanto, em relação à variável controlada ele pode ser classificado em dois

tipos: de tensão controlada e de taxa de cisalhamento controlada. No primeiro, impõe-se uma tensão pré-definida e determina-se a taxa de cisalhamento resultante. No segundo, impõe-se uma taxa de cisalhamento e determina-se uma tensão resultante.

O viscosímetro utilizado foi o modelo 35A fabricado pela marca FANN (Figura 3.4). Este viscosímetro é do tipo taxa de cisalhamento controlada, isto é, o cilindro externo é quem gira enquanto o interno fica parado. Cerca de 350 cm^3 de pasta são colocados entre os cilindros coaxiais do viscosímetro com o auxílio de um copo reservatório. O cilindro externo gira a uma velocidade constante, pré-selecionada. Uma força resultante de arraste, função da velocidade de fluxo e viscosidade do fluido, é transmitida pelo fluido e age sobre o cilindro interno. Este está conectado a uma mola de torção através de um eixo, que se apoia na parte superior e gira livre através de um sistema de rolamento (MACHADO, 2002).



Figura 3.4: Viscosímetro FANN.

O fluido que fica no interior do copo é cisalhado entre a camisa externa (rotor) e o cilindro interno (“bob”). O rotor gira a várias velocidades e o “bob” transmite o torque, gerado pelo fluido, à mola à qual o “bob” está conectado. Quando a rotação atinge um estado de equilíbrio, o torque causado pela viscosidade do fluido se equilibra com o torque de rotação causado pela torção da mola, e essa torção é proporcional à viscosidade do fluido (HANEHARA, 2007).

Portanto, neste método mede-se o torque gerado pelo fluido no contato com a haste do viscosímetro em rotação. Quando o torque é aplicado à haste, a mola sofre deflexão, que é

indicada no mostrador. O torque medido e a velocidade são convertidos para tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, respectivamente (NELSON e GUILLOT, 2006).

Procedimento

Os ensaios para determinação das propriedades reológicas foram realizados logo após a retirada da pasta de cimento do consistômetro atmosférico.

A pasta de cimento preparada e homogeneizada foi vertida no copo de um viscosímetro rotacional. As taxas de velocidade foram aplicadas na sequência ascendente e mantidas por 10 segundos, quando foram registrados os torques. As taxas utilizadas foram de 3, 6, 30, 60, 100, 200 e 300 rpm. Após a taxa de 300 rpm foram aplicadas as mesmas taxas na sequência descendente até 3 rpm.

Após a leitura dos torques em função das taxas aplicadas a velocidade do rotor foi aumentada para 300 rpm por 1(um) minuto e procedeu-se a leitura dos géis. O gel inicial corresponde à tensão de cisalhamento máxima sob taxa de 3 rpm obtida após 10 segundos da pasta em repouso. Após a determinação do gel inicial a pasta foi deixada em repouso por 10 minutos, quando foi empregada novamente a taxa de 3 rpm e a tensão correspondente ao torque registrado nessa taxa corresponde ao gel final.

Para caracterizar o comportamento de fluxo da pasta de cimento em qualquer geometria (tubo, anular), deve ser selecionado um modelo que melhor represente os dados. Para fazer isto, os dados obtidos (velocidades angulares e leituras de torque) são convertidos em taxas de cisalhamento e tensões de cisalhamento.

Para conversão da rotação em rotações por minuto (rpm) para taxa de deformação em s^{-1} e para conversão de torque em tensão de cisalhamento na unidade de Pa são utilizadas as Equações 3.1 e 3.2.

$$\dot{\gamma} = 1,7023 \Omega \quad , \quad (3.1)$$

$$\tau = 0,511 \Theta \quad , \quad (3.2)$$

onde:

- $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação ou cisalhamento (s^{-1});
- Ω é a velocidade de rotação do viscosímetro (rpm);
- τ é a tensão de cisalhamento em Pa; e
- Θ é a leitura do viscosímetro em graus.

No sistema de unidades americano, comumente utilizado na exploração de poços de petróleo, a Equação 3.2 fica igual a $\tau = 1,067 \Theta$ com τ medido em $lbf / 100 ft^2$.

Para determinação da Viscosidade Plástica (**VP**) e Limite de escoamento (**LE**) utilizou-se o modelo de *Bingham*. O modelo assume uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. É caracterizado por dois parâmetros: limite de escoamento e viscosidade plástica conforme Equação 3.3.

$$\tau = LE + VP \dot{\gamma} \quad (3.3)$$

onde:

- $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação ou cisalhamento (s^{-1});
- τ é a tensão de cisalhamento em Pa;
- LE** é o limite de escoamento; e
- VP** é a viscosidade plástica.

O limite de escoamento (**LE**) é a tensão mínima a ser aplicada a fim de que fluido entre em movimento. Matematicamente, é o coeficiente linear da reta do modelo de *Bingham*. A viscosidade plástica (**VP**) é a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para tensões superiores ao limite de escoamento. Matematicamente, é o coeficiente angular da reta do modelo de *Bingham*.

Se os valores de tensão de cisalhamento estiverem expressos em Pa e os de taxa de cisalhamento em s^{-1} , os parâmetros reológicos, viscosidade plástica (**VP**) e limite de escoamento (**LE**), são calculados diretamente pela equação 3.3, sendo **VP** expresso em Pa.s e **LE** em Pa.

Para aplicação do método de regressão linear foram utilizadas as leituras descendentes superiores a 60 rpm. A curva descendente foi escolhida por se adequar melhor ao modelo de

Bingham. Os valores das tensões de cisalhamento na curva descendente são normalmente menores que aqueles apresentados pela curva ascendente devido à quebra da estrutura da pasta pelo fluxo de cisalhamento. (SHARIAR e NEHDI, 2012).

O gel inicial (G_i) é um indicativo da dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento após uma parada de dez segundos. O gel final (G_f) é um indicativo da dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento após uma parada de dez minutos.

3.5 Propriedades da pasta de cimento no estado endurecido

3.5.1 Estabilidade das pastas de cimento

A estabilidade ou segregação de sólidos de uma pasta de cimento diz respeito à variação de densidade da mesma ao longo do anular, pois trata da segregação de sólidos na pasta, quando submetida às condições encontradas na cimentação de poços de petróleo. (SILVA *et al.*, 2006).

O objetivo do ensaio é a avaliação da sedimentação da pasta nas condições do poço de petróleo. O ensaio é realizado de acordo com as Normas API RP10B (2005), ISO 10.426-2 (2003) e com o manual interno PETROBRAS – PROCELAB (2005).

A pasta, preparada conforme descrito anteriormente, foi colocada num molde cilíndrico de 20,3 cm de altura e 2,5 cm de diâmetro interno (Figura 3.5). O tubo cilíndrico foi posicionado verticalmente no banho atmosférico na temperatura do ensaio. Após 24 horas de cura, a tampa superior foi retirada e mediu-se o rebaixamento, caso tenha ocorrido, por meio da adição de água até completar o volume total do cilindro. O volume de água medido é transformado em altura de rebaixamento.

O corpo de prova foi retirado do tubo cilíndrico e imerso em água. Em seguida, o corpo de prova foi cortado em quatro partes, conforme Figura 3.6. A diferença de massa específica entre o topo e a base indica a ocorrência ou não de sedimentação da pasta, ou seja, indica a estabilidade da pasta.

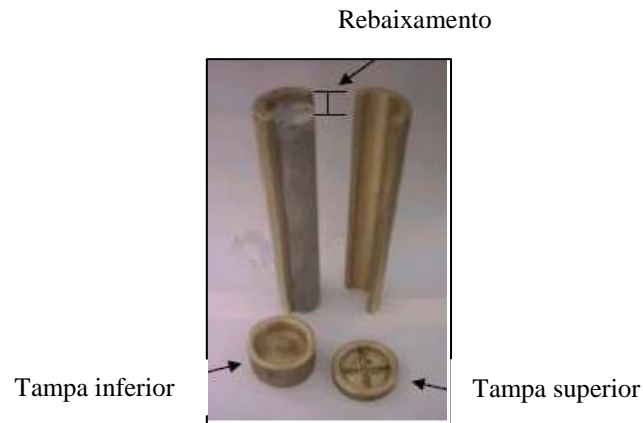


Figura 3.5: Molde para ensaio de estabilidade.



Figura 3.6: Quarteamento da amostra de cimento: Topo (T); Intermediário (1) e (2); Fundo (F).

Para determinação da massa específica, cada seção é presa a um fio e posteriormente imersa em água em recipiente sobre uma balança. Registrou-se a massa da seção como “*massa da seção de água*”. Em seguida a seção é rebaixada e apoiada no fundo do recipiente, de modo que o fio não fique tensionado, quando foi registrado o peso indicado na balança como “*massa da seção no ar*”. Os cálculos das massas específicas de cada seção foram determinados por meio da Equação 3.4:

$$\rho = \frac{\rho_{ar}}{\rho_{\acute{a}gua}} \quad (3.4)$$

onde:

ρ é a massa específica da seção (g/cm^3);

ρ_{ar} é a massa da seção no ar (g);

$\rho_{água}$ é a massa da seção na água.

Para cada formulação foram retiradas duas amostras e moldados dois corpos de prova. Os resultados apresentados correspondem a média das duas medidas.

3.5.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão é determinada após o processo de cura das pastas de cimento por um tempo desejado a uma determinada temperatura e pressão. No presente trabalho as pastas foram curadas por 48 horas, 7 dias e 28 dias, numa temperatura de 27°C, sob pressão atmosférica.

A pasta de cimento preparada conforme item 3.2.2 foi vertida em corpos de prova cilíndricos em PVC de 25,4 x 50,8 mm em duas camadas e adensada por um minuto por camada com vibrador adaptado para as dimensões dos corpos de prova sobre uma placa de acrílico com furos conforme Figura 3.7. Os corpos de prova foram desmoldados após 24 horas e colocados em banho termostático na temperatura de 27° até a data do ensaio. Imediatamente antes do ensaio os corpos de prova foram retirados do banho, medidos e capeados com enxofre em uma das faces para o ensaio. Foram ensaiados 4 corpos de prova por idade. O ensaio foi realizado em uma prensa servo-controlada. Utilizou-se uma taxa de deslocamento de 0,5mm/min (Figura 3.8).



Figura 3.7: Adensamento dos corpos de prova e corpos de prova moldados.



Figura: 3.8: Corpos de prova capeados com enxofre e ensaio de resistência à compressão.

3.5.3 Resistência à tração por compressão diametral da pasta

Os ensaios de resistência à tração por compressão diametral foram realizados nas idades de 48 horas, 7 dias e 28 dias. Foram utilizados 4 corpos de prova para cada idade.

Os corpos de prova após serem retirados do banho termostático foram medidos em todas as faces e ensaiados em uma prensa servo controlada. Foi utilizada uma taxa de deslocamento de 0,5 mm/min.

Devido ao tamanho dos corpos de prova foi utilizado um aparato especialmente fabricado para o ensaio (Figura 3.9). O projeto do aparato para ensaio de tração por compressão diametral respeitou as proporções e matérias constantes na norma NBR-7222 (1994). O aparato utilizado foi capaz de distribuir as tensões uniformemente ao longo de todo o corpo de prova.



Figura: 3.9: Ensaio de tração por compressão diametral.

A resistência à tração por compressão diametral foi obtida por meio da Equação (3.5):

$$f_t = \frac{2F}{\pi dh} \quad (3.5)$$

onde

f_t = resistência à tração por compressão diametral (MPa);

F = carga de ruptura do corpo-de-prova (N);

d = diâmetro do corpo-de-prova (mm);

h = comprimento do corpo-de-prova (mm).

3.5.4 Análise estatística dos resultados de resistência mecânica

A análise estatística dos resultados de resistência mecânica das pastas de cimento foi realizada pelo método “*t-student*” para comparação entre as médias das resistências mecânicas das pastas de cimento empregando o programa computacional “*Action*”. O nível de confiança adotado foi igual a 95%.

As hipóteses consideradas foram:

- H_0 : $\mu_1 = \mu_2$ (igualdade das médias)
- H_1 : $\mu_1 \neq \mu_2$ (média da pasta 1 \neq média da pasta 2).

3.6 Durabilidade

3.6.1 Resistência ao ataque ácido

O objetivo do ensaio foi quantificar a resistência ao ataque ácido de pastas de cimento com NTCs curadas e compará-las a resistência ao ataque ácido das pastas sem NTCs. Foi utilizado para este ensaio uma adaptação do PROCELAB /PETROBRAS (2005).

Em uma primeira etapa as pastas de cimento para o ensaio foram preparadas conforme descrito no ítem 3.2.2. No ensaio foram utilizados 6 corpos de prova cilíndricos de 21,5 mm x 34,5 mm curados por 9 dias. Decorridas 24 horas da moldagem, os corpos de prova foram retirados das fôrmas e colocados em banho atmosférico até a data do ensaio. Terminado o período de cura, os corpos de prova foram retirados do banho atmosférico, colocados em um papel absorvente, pesados (massa inicial) e imersos em um béquer contendo 0,3 litros de solução ácida por corpo de prova em uma temperatura de 40°C. Nesta etapa foi utilizada a mistura de HCl (15%). O corpo de prova permaneceu imerso na solução ácida por 40 minutos,

quanto então foi retirado do béquer, colocado sobre um papel absorvente e novamente pesado até que se obtivessem valores constantes (massa final).

Para o ensaio com o “*mud regular acid*” as pastas de cimento foram preparadas conforme item 3.2.2 e moldados 4 corpos de prova de 25,4 x 50,8 mm para cada tipo de pasta ensaiada. Após 24 horas, os corpos de prova foram desmoldados e colocados em banho atmosférico até a data do ensaio. Após 14 dias de imersão, os corpos de prova foram retirados do banho atmosférico, medidos, pesados (massa inicial) e colocados em um béquer contendo uma 0,6 litros da solução de ácido clorídrico HCl (12%) com ácido fluorídrico HF (3%) (*mud regular acid*) para cada corpo de prova. O béquer foi então colocado em câmara ultrassônica por 40 minutos em uma temperatura de 40°C (Figura 3.10). O objetivo da utilização da câmara ultrassônica foi proporcionar um ataque mais efetivo e homogêneo aos corpos de prova, assim como ajudar a dissolver a camada superficial degradada. O corpo de prova permaneceu imerso na solução ácida então foi então retirado do béquer, colocado sobre um papel absorvente e novamente pesado até que se obtivessem valores constantes (massa final).



Figura 3.10: Ensaio de resistência ao ataque do ácido “*mud regular acid*” em câmara ultrassônica.

Em ambos os casos, o resultado foi expresso em termos de perda de massa após a exposição do corpo de prova ao ácido em relação a sua massa inicial, conforme Equação 3.6.

$$\text{Perda de massa (\%)} = [(Massa\ inicial - Massa\ final) / Massa\ inicial] \times 100 \quad (3.6)$$

A balança utilizada na avaliação da massa dos corpos-de-prova foi da marca Shimadzu, com $e=1\text{mg}$ e $d= 0,1\text{ mg}/ 0,01\text{mg}$. O resultado de perda de massa de uma formulação de pasta de cimento foi obtido pela média de pelo menos dois ensaios. O erro em relação à média deve ser menor ou igual a 10%.

3.7 Densidade das pastas de cimento

3.7.1 Picnometria à Hélio

Para medir a densidade, ou mais precisamente o volume de uma amostra sólida das pastas de cimento com nanotubos foi utilizado o método de picnometria à Hélio. Foram realizadas cinco medições para as amostras das pastas de cimento denominadas **PNS02**, **PNS02NT01** e **PNS02NT03** na idade de 90 dias.

O equipamento utilizado foi o MULTIPYCNOMETER (Figura 3.11) da *Quantchrome Instruments* do Laboratório do PPGEC do CEFET-MG.



Figura 3.11: Picnômetro à Hélio.

4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 Caracterização dos materiais utilizados

4.1.1 Caracterização do cimento

O cimento utilizado foi o Cimento *Portland* Classe G fabricado pela Holcim do Brasil. Este cimento foi fornecido pelo Laboratório de Cimentação do Centro de Pesquisa da PETROBRAS. As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os resultados dos ensaios, fornecido pelo fabricante, das características químicas e físicas do cimento utilizado na pesquisa.

Tabela 4.1: Caracterização química do cimento *Portland* classe G.

Requisitos químicos Cimento Portland classe G	Norma NBR 9831	Amostra
Perda ao fogo	≤ 3,00%	0,71%
MgO	≤ 6,00%	2,21%
SO ₃	≤ 3,00%	2,22%
Resíduo insolúvel	≤ 0,75%	0,13%
CaO livre	≤ 2,00%	0,74%
Conteúdo Alcalino total (Na ₂ O equivalente)	≤ 0,75%	0,57%
C ₃ S	48 – 65%	60,80%
C ₃ A	≤ 3,00%	2,16%
2C ₃ A + C ₄ AF	≤ 24,00%	19,55%

Tabela. 4.2: Caracterização física do cimento *Portland* classe G.

Requisitos físicos Cimento Portland classe G	Norma NBR 9831 (2006)	Amostra
Relação água/cimento (em massa)	0,44	
Tempo de espessamento @ 52°C (125°F)	90 – 120min	112
Resistência à compressão, 8h @ 38°C	≥ 2,1 MPa	3,93
Resistência à compressão, 8h @ 60°C	≥ 10,3 MPa	13,39
Reologia @27°C		
Viscosidade plástica	0,055 Pa.s	0,049
Limite de Escoamento	30 – 70 Pa	51
Gel inicial	≤25 Pa	19
Gel final	≤ 35 Pa	21
Reologia @ 52°C		
Viscosidade plástica	0,055 Pa.s	0,036
Limite de Escoamento	30 – 80 Pa	56
Gel inicial	≤ 25 Pa	19
Gel final	<35 Pa	33

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2 pode ser verificado que o cimento atendeu as especificações normativas em todos os requisitos.

A Tabela 4.3 apresenta a massa específica e a superfície específica do cimento classe G utilizado. Estes ensaios foram realizados pelo Laboratório de Cimentação do CENPES-PETROBRAS no Rio de Janeiro.

Tabela 4.3: Massa específica e superfície específica (Blaine) do cimento classe G.

Propriedade	Cimento Portland classe G
Massa específica (g/cm ³)	3,17
Superfície específica Blaine (cm ² /g)	2766

4.1.2 Clínquer nanoestruturado

Neste estudo, nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) e nanofibras de carbono (NFCs) foram sintetizados diretamente no clínquer após sua moagem e antes da adição do gesso. A preparação foi feita no laboratório de nanomateriais, da Universidade Federal de Minas Gerais. O pó de aciaria foi empregado como catalizador no processo de deposição química da fase vapor (DQV) (LUDVIG *et al.*, 2011). Desta forma, os NTCs produzidos têm uma funcionalização natural devido aos defeitos que eles apresentam em suas formas e paredes exteriores.

É importante ressaltar que neste processo de crescimento de NTCs, não há nenhuma necessidade de funcionalização química (LUDVIG *et al.*, 2011). Os catalisadores utilizados são resíduos da indústria siderúrgica. Assim, sem dúvida, é uma maneira muito mais simples, mais barata e mais rápida de produzir NTCs funcionalizados para ser usado em compósitos de cimento. Também permite produção em larga escala, que pode ser empregada durante a fabricação de cimento.

Na pesquisa foram utilizados clínquer de cimento com NTCs inteiros e NTCs picotados. O picotamento dos NTCs foi realizado em um moinho de bolas. O clínquer nanoestruturado foi colocado no moinho de bolas pelo tempo de 5, 10 e 15 minutos. O tempo de picotamento foi determinado após a realização de MEV do clínquer nanoestruturado nos vários tempos de modo que os NTCs não ficassem totalmente quebrados. O objetivo do picotamento dos NTCs foi avaliar se desta forma eles apresentariam uma melhor dispersão, reduziriam os nanoporos da matriz cimentícia, contribuindo para o aumento das resistências mecânicas e diminuição da porosidade das pastas de cimento.

A Figura 4.1 apresenta as imagens do MEV do clínquer fabricado com NTCs utilizados nas pastas de cimento; a Figura 4.2 do clínquer com os NTCs/NFCs picotados.

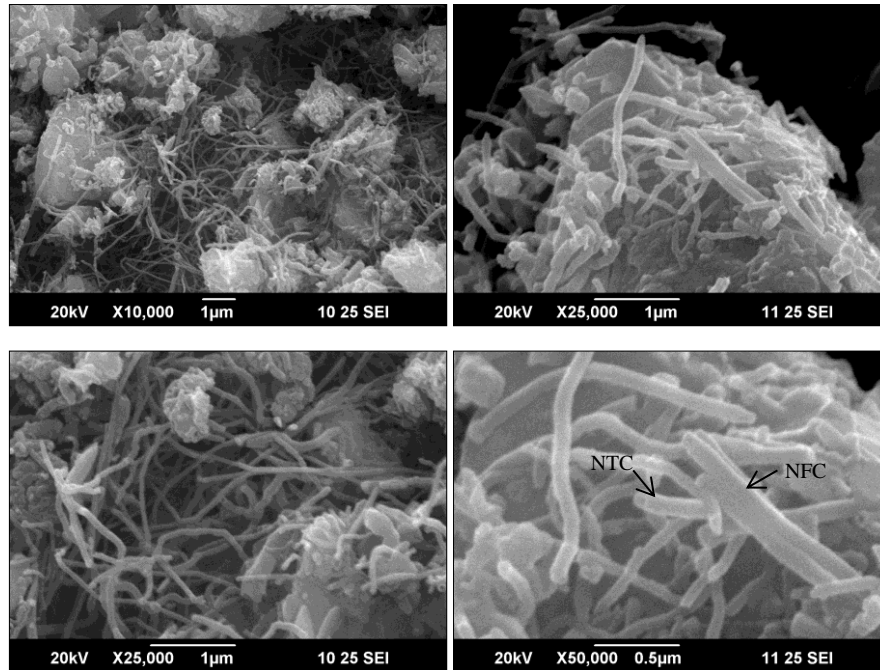
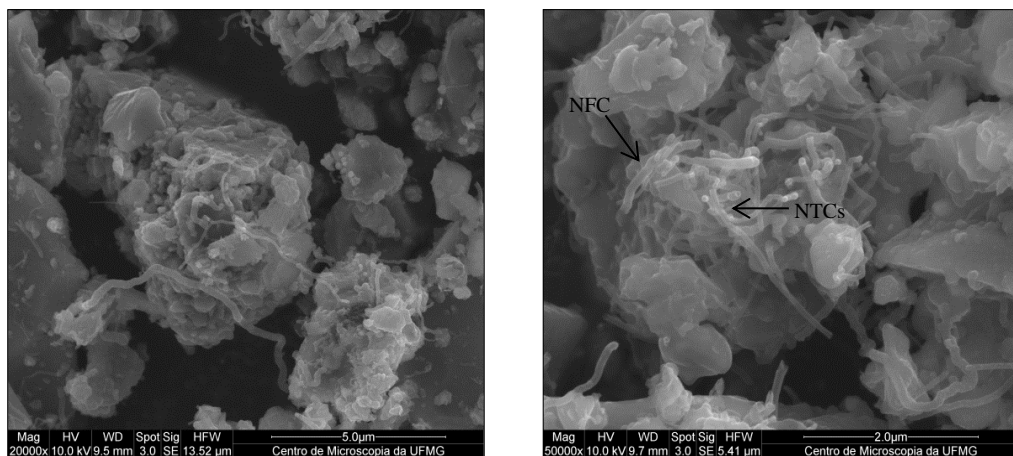


Figura 4.1: Imagens de MEV do clínquer fabricado com NTCs/NFCs inteiros utilizado nas pastas de cimento.



(a) NTCs/NFCs picotados (5 minutos) (b) NTCs/NFCs picotados (10 minutos)

Figura 4.2: Imagens de MEV do clínquer fabricado com NTCs picotados.

O comprimento máximo dos NTCs/NFCs foi da ordem de dezenas de microns. O diâmetro médio da NTCs foi entre 50 e 80 nm. Assim, a razão de aspecto dos NTCs foi em média aproximadamente 1000.

Pode-se observar pela Figura 4.1 que os NTCs/NFCs apresentam-se bem distribuídos nas partículas de clínquer e apresentam polidispersão no tamanho e no diâmetro (50 nm a 80 nm). Pode ser visualizado pela Figura 4.2 (b) que os NTCs aos 10 minutos apresentaram menores comprimentos em média, o que pode diminuir sua razão de aspecto.

A Figura 4.3 apresenta a análise termogravimétrica do clínquer com NTCs e a Figura 4.4 do clínquer puro.

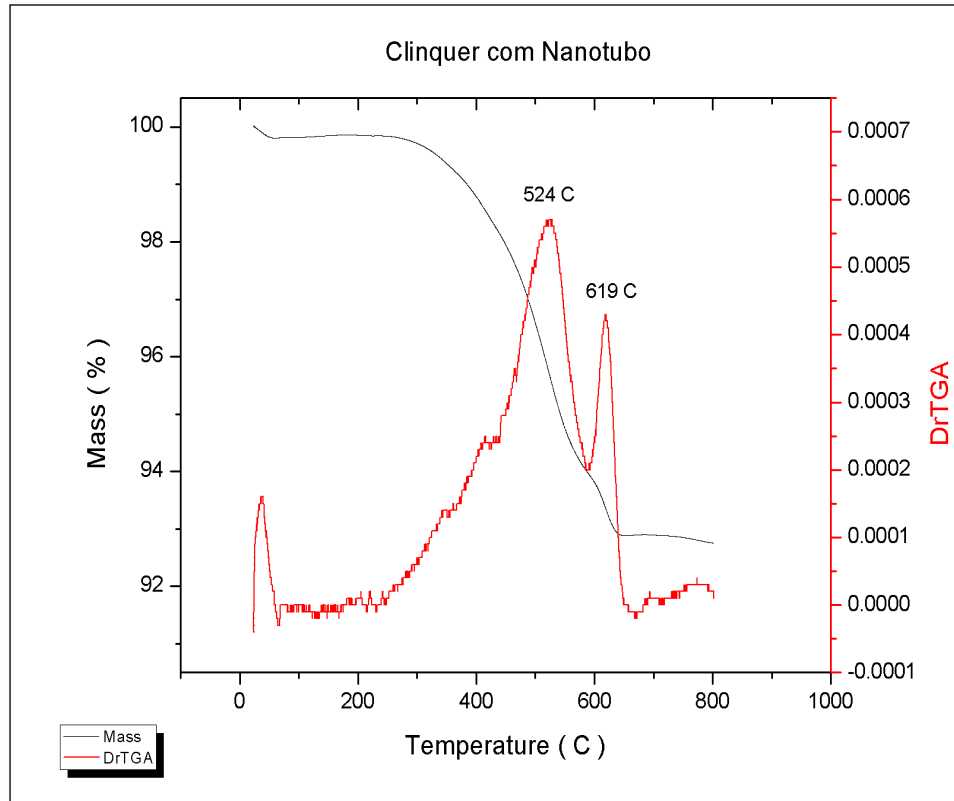


Figura 4.3: Termogravimetria do clínquer com nanotubos de carbono.

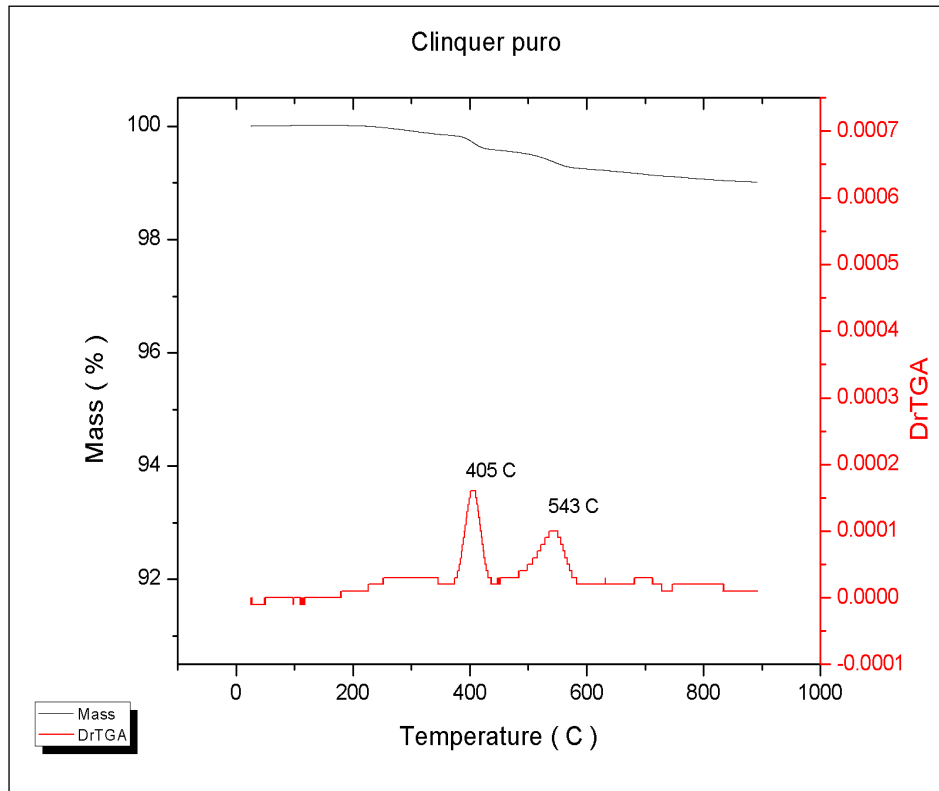


Figura 4.4: Termogravimetria do clínquer puro.

Pode-se observar pela análise termogravimétrica apresentada pela Figura 4.4 que a curva clínquer puro apresenta perda de massa da ordem de menos de 1% quando a temperatura varia de 0° a 800°C. Por outro lado, o clínquer com NTCs apresenta dois picos com significativa perda de massa para mesma faixa de temperatura. De acordo com LUDVIG (2012) os dois picos de perda de massa correspondem aos dois principais tipos de NTCs/NFCs crescidos no clínquer. O clínquer nanoestruturado contém aproximadamente 9% de nanotubos de carbono por peso, conforme determinado por uma análise termogravimétrica.

4.1.3 Dispersante

Foi utilizado o dispersante líquido comercial, denominado “CFR-6L” da empresa *Halliburton*, do tipo polinaftaleno sulfonato que apresenta em sua composição de 30 a 60% de condensado de sal orgânico sulfonado. Os dispersantes à base de polinaftaleno sulfonado são os mais utilizados na cimentação de poços de petróleo. Além do efeito dispersante, o polinaftaleno sulfonado apresenta um efeito de retardador de pega do cimento. Segundo NELSON e GUILLOT (2006), o motivo de ser o dispersante mais comumente usado na cimentação de poços é seu baixo custo efetivo. Entretanto, ele não pode ser utilizado por muito tempo em

alguns ambientes marinhos por causar toxicidade às algas, com tendência à bioacumulação e não ser biodegradável em águas oceânicas. O dispersante foi fornecido pelo CENPES. A Tabela 4.4 apresenta os dados técnicos do “CFR-6L”.

Tabela 4.4 : Dados técnicos do “CFR-6L.

Base química	Condensado de sal orgânico sulfonado
Aspecto	Líquido
Cor	Bronzeado
Ação secundária	Redutor de fricção do cimento
Solubilidade na água	Total
pH	9,4
Densidade	1,15 g/cm ³
Temperatura	>16°C

O CFR-6L é um redutor de fricção do cimento. Isso ajuda a reduzir a viscosidade aparente e pode melhorar as propriedades reológicas de uma pasta de cimento, controlar a perda de líquido e retardar ligeiramente a pega do cimento.

4.2 Comportamento reológico e estabilidade das pastas de cimento

O objetivo do ensaio foi verificar se a presença dos NTCs iria alterar o comportamento reológico e a estabilidade das pastas de cimento. De acordo com o item 3.4.1, foi utilizada a curva descendente para determinação dos parâmetros reológicos das pastas de cimento. Os parâmetros reológicos foram calculados a partir de taxas mais altas (60 rpm). A utilização destas taxas justifica-se pelo fato que em taxas mais baixas o limite de escoamento aproxima-se do zero, o que não representa a realidade.

4.2.1 Pastas de cimento sem dispersante

As curvas de fluxo (27°C) da pasta **REF** e da pasta **REFNT01** com 0,1% de NTC estão mostradas na Figura 4.5. A Tabela 4.5 apresenta os valores obtidos para o limite de escoamento (*LE*) e viscosidade plástica (*VP*), gel inicial (*G_i*) e gel final (*G_f*) para estas mesmas pastas.

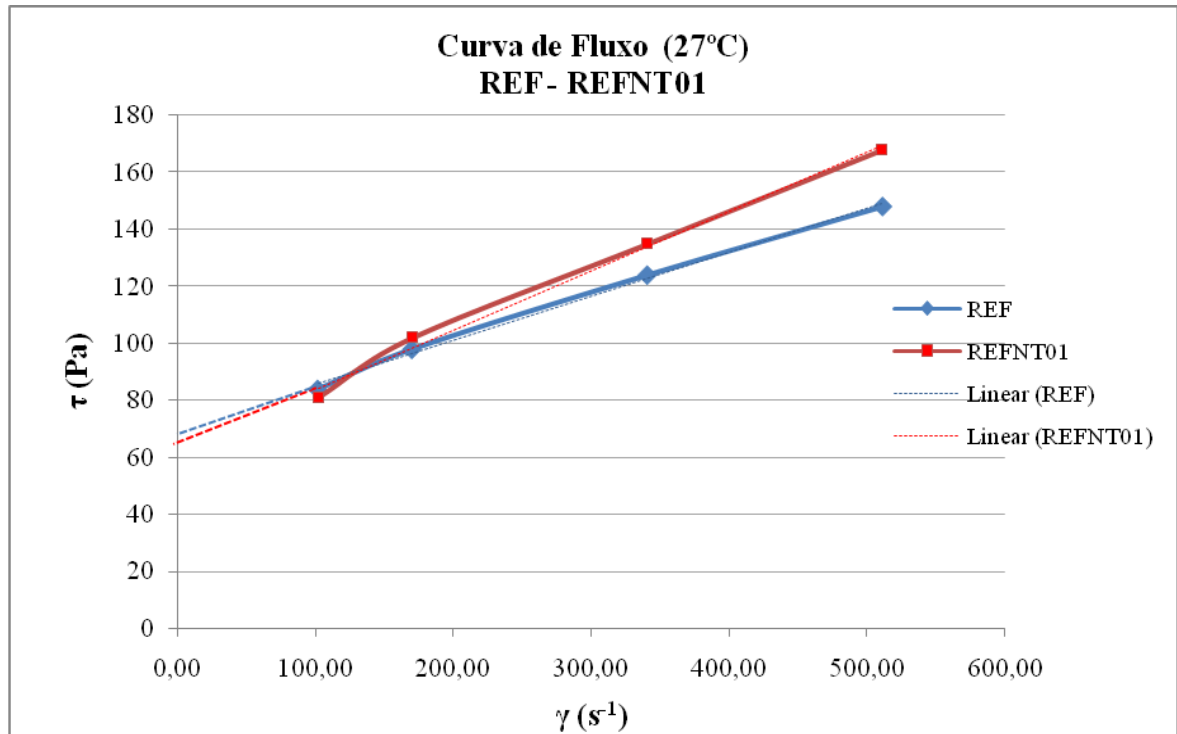


Figura 4.5: Curvas de fluxo (27°C) - Pasta **REF** versus **REFNT01**

Tabela 4.5: Limites de escoamento, viscosidade plástica, gel inicial e gel final para as pastas **REF** e **REFNT01**.

	LE (Pa)	VP (Pa.s)	r^2	G_i (Pa)	G_f (Pa)
REF	70,08	0,15	0,996	5,23	8,62
REFNT01	63,15	0,20	0,994	5,48	10,18

Pode-se observar que a pasta **REFNT01** apresentou um limite de escoamento (LE) 10% menor que a pasta **REF**; porém sua viscosidade plástica (VP) foi 30% maior. Ambas as pastas tiveram valores do gel inicial (G_i) praticamente igual. Já o valor do gel final da pasta com NTCs foi 18% maior. Estes resultados revelam que a inclusão de nanotubos na pasta não alterou de modo significativo os parâmetros reológicos.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados dos ensaios de estabilidade realizados nas pastas **REF** e **REFNT01**. Na tabela $\Delta\rho$ representa a diferença da massa específica entre o elemento de topo e da base indicando ou não a ocorrência de sedimentação da pasta. A análise destes resultados revela que a inclusão de nanotubos não promoveu sedimentação da pasta. Porém, o rebaixamento da pasta com NTC foi maior que o limite indicando que a mesma não é estável.

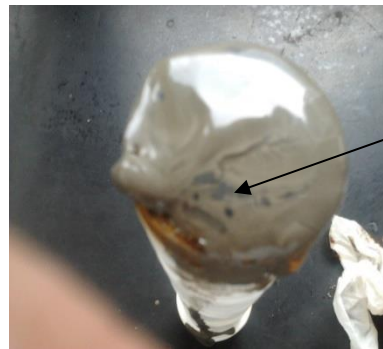
Tabela 4.6: Estabilidade das pastas **REF** e **REFNT01**.

	Rebaixamento* (mm)	$\Delta\rho^*$ (g/cm ³)
REF	4,9	0,024
REFNT01	6,4	0,012
Requisitos - PETROBRAS	≤ 5,0	≤ 0,50

* - média de 2 corpos de prova

Dispersão dos nanotubos na pasta

A Figura 4.6 apresenta uma visão da pasta **REFNT01** contendo NTC. Podem-se observar aglomerados de NTC na superfície da pasta, indicando que não houve dispersão dos mesmos na matriz de cimento.



Aglomerados de NTCs não dispersos na matriz de cimento

Figura 4.6: Aspecto da pasta **REFNT01**.

Como não ocorreu dispersão dos nanotubos e a pasta produzida com eles se mostrou instável, resolveu-se incluir dispersantes nas misturas no intuito de resolver estas questões.

4.2.2 Pastas de cimento com dispersantes

Como mencionado no item 4.1.3 foi utilizado o dispersante líquido comercial “CFR-6L” com o objetivo de dispersar os NTCs na pasta de cimento.

Pasta de cimento com dispersante sem NTCs

Para encontrar o teor ótimo de dispersante estudaram-se inicialmente pastas com diferentes teores do mesmo, porém sem nanotubos de carbono. A Figura 4.7 apresenta as curvas de fluxo das pastas com o dispersante “CFR-6L” nos teores de 0,1% e 0,2% em relação à massa

de cimento. Os valores obtidos para o limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP), gel inicial (G_i) e gel final (G_f) destas mesmas pastas estão mostrados na Tabela 4.7.

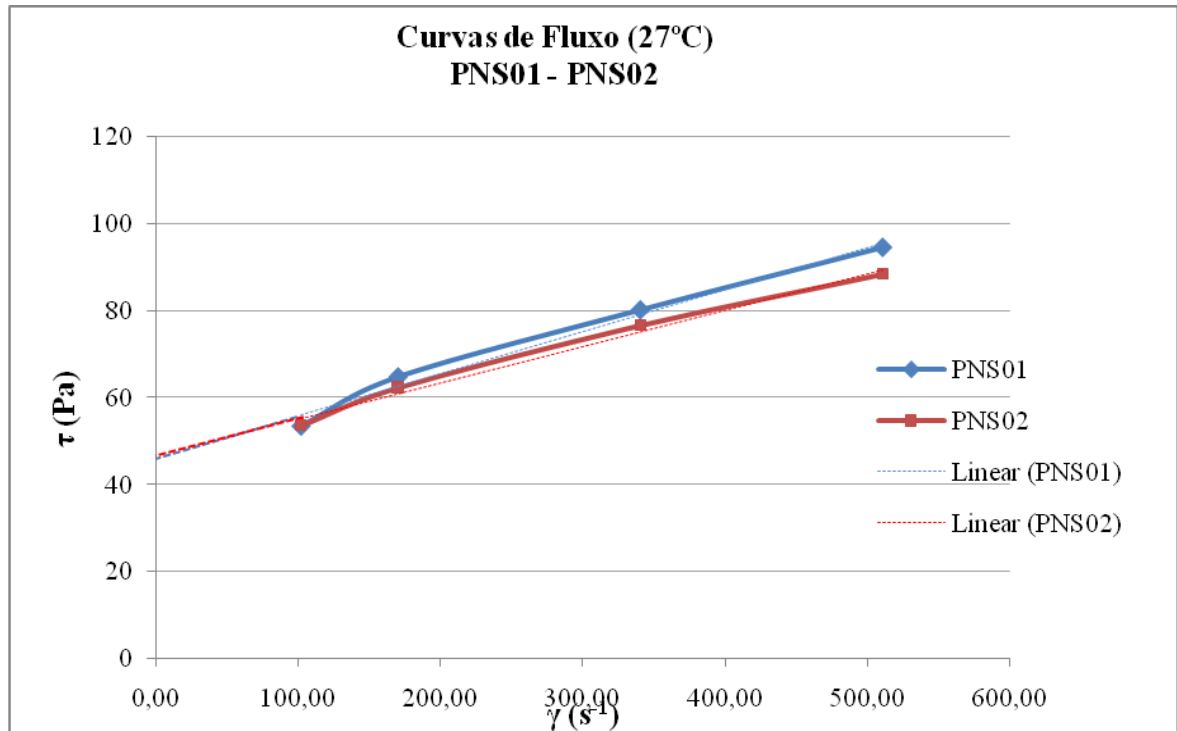


Figura 4.7: Curva de fluxo (27°C) - Pastas **PNS01** e **PNS02**.

Tabela 4.7: Limites de escoamento, viscosidade plástica, gel inicial e final - Pastas **PNS01** e **PNS02**.

	LE (Pa)	VP (Pa.s)	r^2	G_i (Pa)	G_f (Pa)
PNS01	46,13	0,0968	0,986	8,69	9,70
PNS02	46,81	0,0835	0,989	8,69	10,73

Pode-se observar que o LE foi igual para as pastas **PNS01** e **PNS02**. A VP foi 15% superior na pasta **PNS01**.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados dos ensaios de estabilidade realizados nas pastas **PNS01** e **PNS02**.

Tabela 4.8: Estabilidade das pastas **PNS01** e **PNS02**.

	Rebaixamento* (mm)	$\Delta\rho^*$ (g/cm ³)
PNS01	4,3	0,033
PNS02	0	0,032
Requisitos- PETROBRAS	≤ 5,0	≤ 0,50

* - média de 2 corpos de prova

De acordo com a Tabela 4.8 pode-se observar que as pastas **PNS01** e **PNS02** apresentaram rebaixamento e variação de massa específica dentro dos limites, o que indica ambas são estáveis. Como a pasta **PNS01** apresentou valor de rebaixamento próximo do limite especificado, optou-se por continuar o trabalho com o teor de 0,2% de dispersante.

Pastas de cimento com 0,2% de dispersante e 0,1% NTCs inteiros e picotados

A Figura 4.8 apresenta as curvas de fluxo das pastas **PNS02**, **PNS02NT01** e **PNS02NT01p**. A Tabela 4.9 mostra os valores dos parâmetros reológicos para estas pastas.

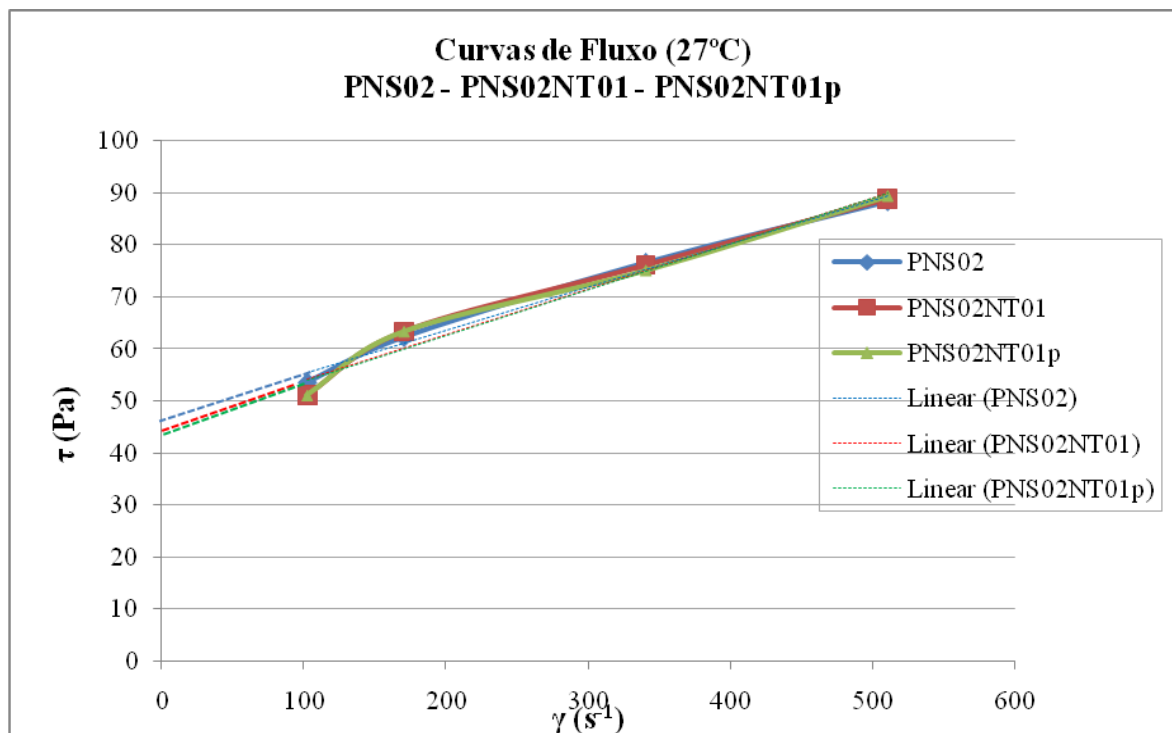


Figura 4.8: Curva de Fluxo (27°C) - Pastas **PNS02NT01**, **PNS02NT01p** e **PNS02**.

Tabela 4.9: Limites de escoamento, viscosidade plástica, gel inicial e gel final -
Pastas **PNS02, PNS02NT01 e PNS02NT01p**.

	<i>LE</i> (Pa)	<i>VP</i> (Pa.s)	r^2	G_i (Pa)	G_f (Pa)
PNS02	46,81	0,085	0,988	8,69	9,70
PNS02NT01	45,23	0,088	0,972	8,17	9,20
PNS02NT01p	44,94	0,088	0,975	8,69	8,69

Podem-se observar pela análise dos valores apresentados na Tabela 4.9 que os valores do limite de escoamento (*LE*) e viscosidade plástica (*VP*) foram praticamente iguais para as pastas com 0,1% de NTCs e sem NTCs. Os valores de gel inicial (G_i) foram praticamente iguais e o gel final (G_f) foi inferior em 11% para **PNS02NT01p** e 6% para **PNS02NT01**. Pode-se concluir que a presença de 0,1% de NTCs inteiros ou picotados não alterou o comportamento reológico das pastas de cimento com 0,2% de dispersante CFR-6L.

A Tabela 4.10 apresenta os resultados dos ensaios de estabilidade realizados nas pastas **PNS02NT01** e **PNS02NT01p**. Estes resultados indicam que todas as pastas se mantiveram estáveis.

Tabela 4.10: Estabilidade das pastas **PNS02, PNS01 e PNS01p**.

	Rebaixamento* (mm)	$\Delta\rho^*$ (g/cm ³)
PNS02NT01	1,8	0,023
PNS02NT01p	1,1	0,022
Requisitos - PETROBRAS	$\leq 5,0$	$\leq 0,50$

* - média de 2 corpos de prova.

Pastas com 0,2% de dispersante e 0,3% de NTCs inteiros e picotados

A Figura 4.9 apresenta as curvas de fluxo das pastas **PNS02, PNS02NT03 e PNS02NT03p**.

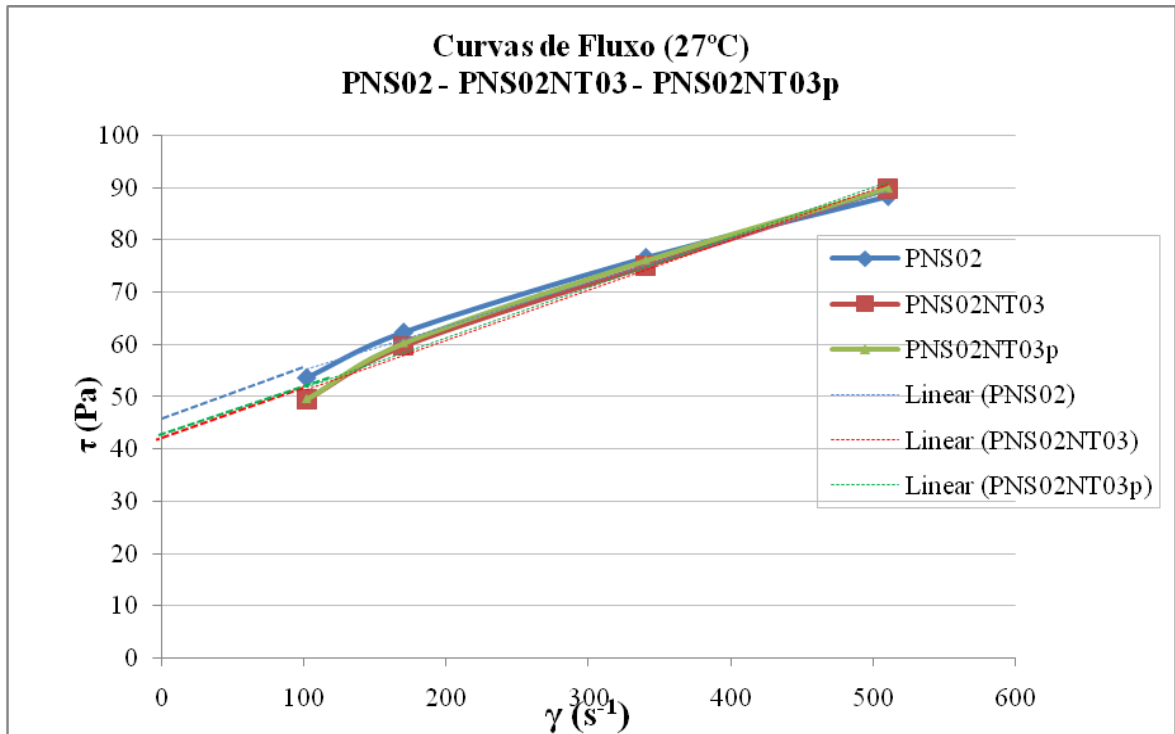


Figura 4.9: Curvas de Fluxo das pastas **PNS02**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**.

Pode-se observar pelas curvas de fluxo que a adição de 0,3% de NTCs inteiros ou picotados não alterou o comportamento das pastas de cimento quando comparadas com a pasta de cimento com o mesmo teor de aditivo (0,2%) sem NTCs.

A Tabela 4.11 apresenta os valores do limite de escoamento (LE), viscosidade plástica (VP), gel inicial (G_i) e final (G_f) das pastas **PNS02**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**.

Tabela 4.11: Parâmetros reológicos das pastas **PNS02**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**.

	LE (Pa)	VP (Pa.s)	r^2	Gi (Pa)	Gf (Pa)
PNS02	46,81	0,085	0,989	8,69	9,70
PNS02NT03	41,59	0,096	0,991	9,20	9,20
PNS02NT03p	41,97	0,096	0,987	8,69	9,70

Pode-se observar que os valores de **LE** e **VP** para as pastas **PNS02NT03** e **PNS02NT03p** foram iguais. Para a pasta **PNS02**, o valor do **LE** foi 12% superior e a **VP** 12% inferior em relação aos valores apresentados pelas pastas com 0,3% de NTCs inteiros ou picotados. O **Gi** e **Gf** das pastas **PNS02** e **PNS02NT03p** foram iguais.

A Tabela 4.12 apresenta os resultados para o ensaio de estabilidade das pastas **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**. Pode-se verificar que ambas as pastas se mantiveram estáveis.

Tabela 4.12: Estabilidade das pastas **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**.

	Rebaixamento (mm)	$\Delta\rho$ (g/cm ³)
PNS02NT03	1,4	0,028
PNS02NT03p	2	0,026
Requisitos – PETROBRAS	$\leq 5,0$	$\leq 0,06$

Comparativo do comportamento reológico das pastas com 0,1% e 0,3% de NTCs inteiros ou picotados

Pode-se verificar pelas curvas de fluxo mostradas na Figura 4.10 que as pastas de cimento **PNS02NT01**, **PNS02NT01p**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p** apresentaram praticamente o mesmo comportamento reológico.

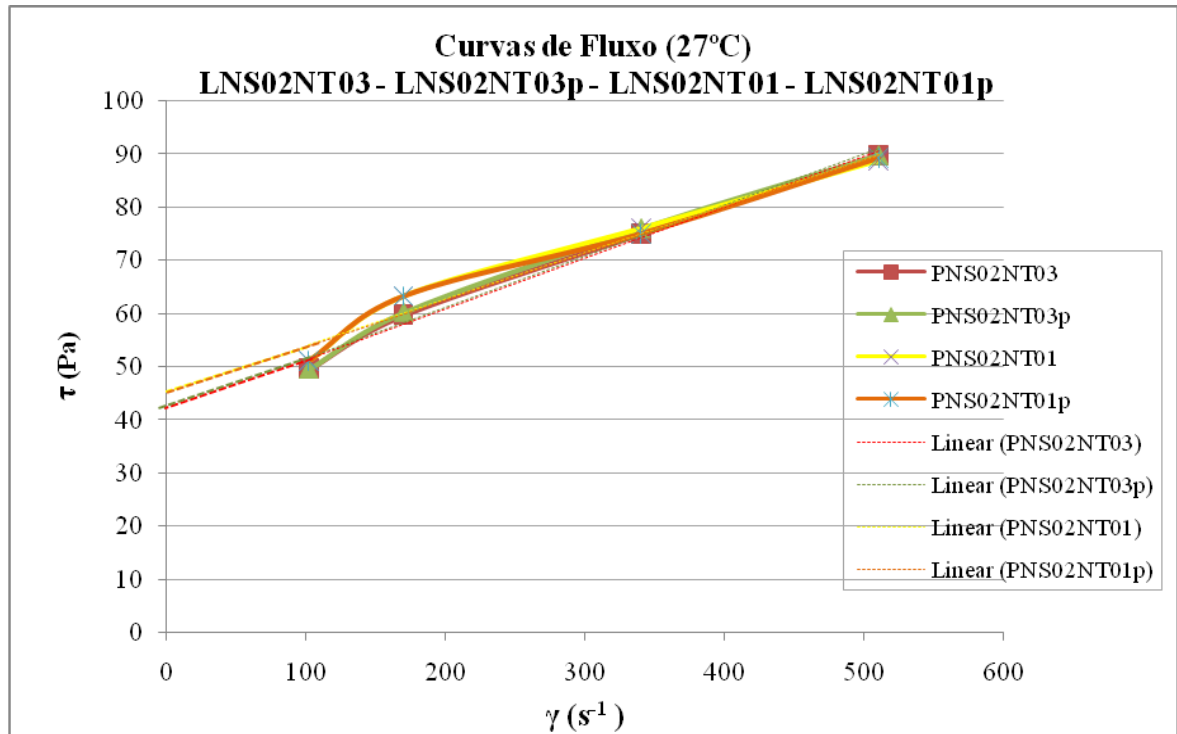


Figura 4.10: Curvas de Fluxo das pastas **PNS02NT01**, **PNS02NT01p**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**.

As pastas com 0,3% de NTCs (inteiros ou picotados) apresentaram uma **VP** 9% superior e um **LE** 9% inferior aos apresentados pelas pastas com 0,1% de NTCs (inteiros e picotados) com utilização do dispersante “CFR-6L” na proporção de 0,2%.

Entre as pastas com mesma proporção de NTCs não ocorreram variações no comportamento reológico devido ao fato dos NTCs serem inteiros ou picotados.

Todas as pastas com NTCs se mantiveram estáveis e sem sinal de sedimentação.

4.3 Resistência Mecânica

4.3.1 Resistência à compressão

A Tabela 4.13 apresenta os resultados da resistência à compressão na idade de 48 horas das pastas **PNS02**, **PNS02NT01**, **PNS02NT01p**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**; a Tabela 4.14 mostra a análise estatística pelo teste “*t-student*” para comparação entre as médias de resistência à compressão para estas mesmas pastas.

Tabela 4.13: Resistência à compressão na idade de 48 horas.

Pasta	Resistência à compressão de cada corpo de prova (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação
PNS02	28,56 28,28 27,16 27,91	28	0,6	2 %
PNS02NT01	29,84 27,53 27,20 26,95	28	1,3	4,8 %
PNS02NT01p	29,12 25,88 28,89 25,51	27	1,9	7 %
PNS02NT03	27,16 28,28 31,31 27,77	29	1,8	6,4 %
PNS02NT03p	28,51 25,27 29,22 25,52	27	2,0	7,5 %

Os resultados apresentados na Tabela 4.13 mostram que todas as pastas apresentaram valores dos coeficientes de variação inferiores a 8 %. Este fato revela uma pequena variabilidade na resistência mesmo com a presença dos nanotubos de carbono em diferentes proporções.

Pode-se constatar que na idade de 48 horas o *p-valor* para todas as pastas é maior do que o nível de significância de 0,05. Portanto se aceita H_0 , ou seja, as médias dos valores de resistência à compressão das pastas analisadas (**PNS02**, **PNS02NT01**, **PNS02NT01p**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**) não são diferentes na idade de 48 horas em um nível de confiança de 95%.

Tabela 4.14: Teste “*t-student*” para comparação entre as médias de resistência à compressão na idade de 48 horas.

Pastas de cimento comparadas	Parâmetros	Valores
PNS02 PNS02NT01	T - student	0,13
	P(T<=t) bi-caudal	0,90
	t crítico bi-caudal	2,78
PNS02 PNS02NT01p	T - student	0,62
	P(T<=t) bi-caudal	0,57
	t crítico bi-caudal	2,78
PNS02 PNS02NT03	T - student	-0,67
	P(T<=t) bi-caudal	0,54
	t crítico bi-caudal	2,78
PNS02 PNS02NT03p	T - student	0,80
	P(T<=t) bi-caudal	0,47
	t crítico bi-caudal	2,78
PNS02NT01 PNS02NT01p	T - student	0,45
	P(T<=t) bi-caudal	0,67
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01 PNS02NT03	T - student	-0,66
	P(T<=t) bi-caudal	0,54
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01 PNS02NT03p	T - student	0,62
	P(T<=t) bi-caudal	0,56
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01p PNS02NT03	T - student	-0,96
	P(T<=t) bi-caudal	0,37
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01p PNS02NT03p	T - student	0,16
	P(T<=t) bi-caudal	0,88
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT03 PNS02NT03p	T - student	1,09
	P(T<=t) bi-caudal	0,31
	t crítico bi-caudal	2,45

A Tabela 4.15 apresenta os valores de resistência à compressão aos 7 dias; na Tabela 4.16 são mostrados os resultados do teste “*t-student*” entre as médias dos valores de resistência à compressão das pastas **PNS02**, **PNS02NT01**, **PNS02NT01p**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p** para a mesma idade.

Tabela 4.15: Resistência à compressão aos 7 dias.

Pasta	Resistência à compressão de cada corpo de prova (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação
PNS02	38,81 43,25 40,29 37,15	40	2,6	6,5 %
PNS02NT01	43,51 42,22 45,27 42,68	43	1,3	3,1 %
PNS02NT01p	40,77 43,98 42,17 39,01	41	2,1	5,1 %
PNS02NT03	35,37 39,99 39,46 40,40	39	2,3	6,0 %
PNS02NT03p	41,84 38,75 36,40 36,74	38	2,5	6,5 %

Na idade de 7 dias, os valores de resistência à compressão também apresentaram pequena variabilidade.

De acordo com os valores encontrados do “*t-student*” entre as médias de resistência à compressão das pastas de cimento estudadas na idade de 7 dias, pode-se verificar que a média da pasta **PNS02NT01** foi maior que as médias das pastas **PNS02NT03** e **PNS02NT03p** em 12% e 13% respectivamente. Entre as demais comparações não foram encontradas diferenças.

Tabela 4.16: Teste “*t-student*” entre as médias de resistência à compressão aos 7 dias.

Pastas de cimento comparadas	Parâmetros	Valores
PNS02 PNS02NT01	T - student	-2,43
	P(T<=t) bi-caudal	0,06
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02 PNS02NT01p	T - student	-0,96
	P(T<=t) bi-caudal	0,37
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02 PNS02NT03	T - student	0,62
	P(T<=t) bi-caudal	0,56
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02 PNS02NT03p	T - student	0,80
	P(T<=t) bi-caudal	0,45
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01 PNS02NT01p	T - student	1,55
	P(T<=t) bi-caudal	0,18
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01 PNS02NT03	T - student	3,44
	P(T<=t) bi-caudal	0,02
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01 PNS02NT03p	T - student	3,52
	P(T<=t) bi-caudal	0,02
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01p PNS02NT03	T - student	1,71
	P(T<=t) bi-caudal	0,14
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01p PNS02NT03p	T - student	1,87
	P(T<=t) bi-caudal	0,11
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT03 PNS02NT03p	T - student	0,22
	P(T<=t) bi-caudal	0,83
	t crítico bi-caudal	2,45

A Tabela 4.17 apresenta os valores da resistência à compressão das pastas de cimento aos 28 dias; a Tabela 4.18 mostra os resultados do teste “*t-student*” entre as médias de resistência à compressão das pastas de cimento na mesma idade.

Tabela 4.17: Resistência à compressão aos 28 dias.

Pasta	Resistência à compressão de cada corpo de prova (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação
PNS02	43,80 43,08 42,40 47,52	44	2,3	5,2 %
PNS02NT01	52,99 52,24 49,44 48,85	51	2,0	4,0 %
PNS02NT01p	51,75 57,21 52,20 55,43	54	2,6	4,8 %
PNS02NT03	53,84 52,68 53,75 49,83	53	1,9	3,6 %
PNS02NT03p	52,77 54,01 48,06 47,58	51	3,3	6,4 %

Os valores de resistência à compressão também na idade de 28 dias apresentaram pequena variabilidade.

Os valores encontrados no teste “*t-student*” aos 28 dias entre as médias de resistência à compressão das pastas de cimento demonstram, em um nível de confiança de 95%, que a média da pasta **PNS02** (sem NTCs) é menor que as médias das pastas **PNS02NT01** em 15%, **PNS02NT01p** em 22%, **PNS02NT03** em 18% e **PNS02NT03p** em 14%. As médias de resistência à compressão entre as pastas com NTCs (**PNS02NT01**, **PNS02NT01p**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**) não apresentaram diferença nesta idade.

Tabela 4.18: Teste “*t-student*” entre as médias de resistência à compressão na idade de 28 dias.

Pastas de cimento comparadas	Parâmetros	Valores
PNS02 PNS02NT01	T - student	-4,36
	P(T<=t) bi-caudal	0,00
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02 PNS02NT01p	T - student	-5,72
	P(T<=t) bi-caudal	0,00
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02 PNS02NT03	T - student	-5,63
	P(T<=t) bi-caudal	0,00
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02 PNS02NT03p	T - student	-3,22
	P(T<=t) bi-caudal	0,02
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01 PNS02NT01p	T - student	-1,97
	P(T<=t) bi-caudal	0,10
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01 PNS02NT03	T - student	-1,19
	P(T<=t) bi-caudal	0,28
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01 PNS02NT03p	T - student	0,14
	P(T<=t) bi-caudal	0,89
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01p PNS02NT03	T - student	1,01
	P(T<=t) bi-caudal	0,36
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT01p PNS02NT03p	T - student	1,69
	P(T<=t) bi-caudal	0,14
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT03 PNS02NT03p	T - student	1,02
	P(T<=t) bi-caudal	0,35
	t crítico bi-caudal	2,57

Evolução da resistência à compressão

Para avaliar o comportamento das pastas ao longo do tempo avaliado foi traçado um gráfico da evolução das médias de resistência à compressão (Figura 4.11) para todas as pastas.

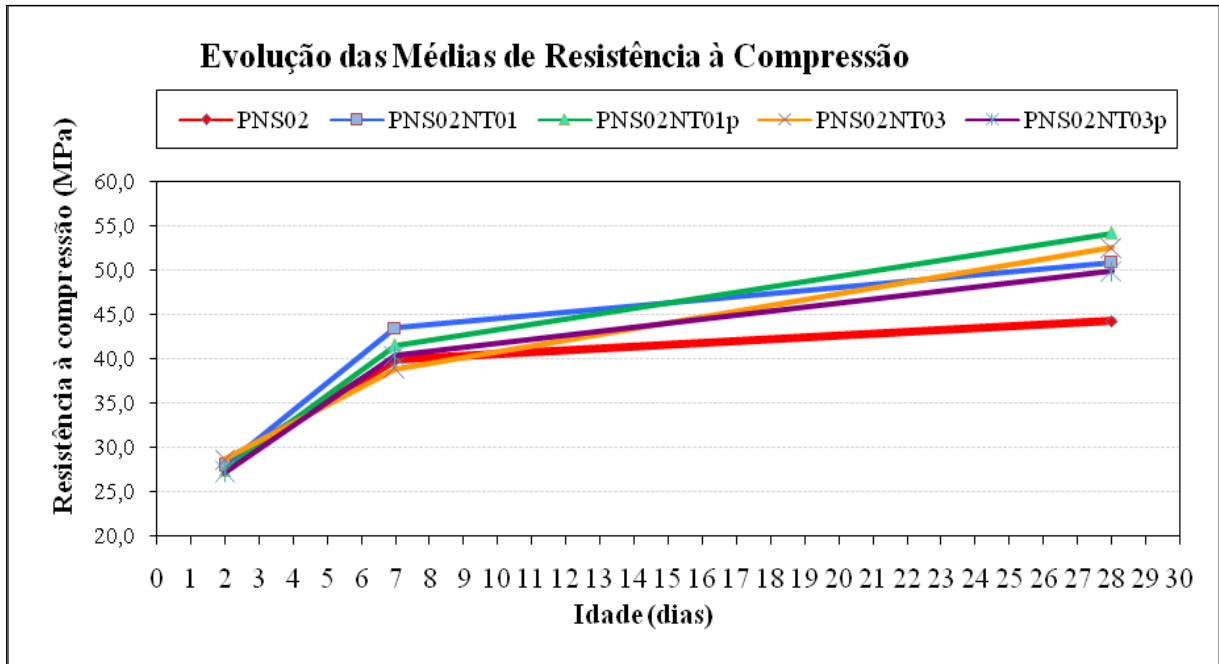


Figura 4.11: Evolução das médias de resistência à compressão.

A análise dos resultados apresentados na Figura 4.11 mostra que as médias da resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs em todas as proporções estudadas nas idades de 48 horas e 7 dias foram similares aos valores das médias apresentada pela pasta de cimento sem NTCs e mesma proporção de dispersante “CFR-6L”. Isto demonstra que os NTCs (0,1% e 0,3% inteiros ou picotados) não alteraram a resistência à compressão nas primeiras idades. A resistência à compressão nas primeiras idades é importante para garantir a integridade do poço durante as operações de perfuração em fases posteriores. Por outro lado, pode ser observado que dos 7 aos 28 dias a taxa de crescimento das pastas com NTCs em todos os teores foi superior à taxa de crescimento da pasta sem NTCs com a mesma proporção de dispersante. Este comportamento apresentado pelas pastas de cimento com NTCs sugere que a presença dos NTCs pode estar alterando a cinética de hidratação das pastas de cimento.

4.3.2 Resistência à tração por compressão diametral

A Tabela 4.19 apresenta os valores da resistência à tração por compressão diametral na idade de 48 horas; a Tabela 4.20 mostra os resultados do teste “*t-student*” entre as médias dos valores de resistência à tração por compressão diametral para as pastas estudadas nesta mesma idade.

Tabela 4.19: Resistência à tração por compressão diametral na idade de 48 horas.

Pasta	Resistência à tração por compressão diametral de cada corpo de prova (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação
PNS02	2,77	2,6	0,2	8,6 %
	2,80			
	2,32			
	2,54			
PNS02NT01	2,91	2,8	0,1	3,5 %
	2,80			
	2,69			
	2,72			
PNS02NT01p	3,24	2,9	0,2	8,3 %
	2,81			
	2,67			
	2,91			
PNS02NT03	3,16	3,0	0,2	5,8 %
	2,91			
	3,13			
	2,80			
PNS02NT03p	2,84	3,0	0,2	7,1 %
	3,12			
	3,17			
	2,74			

Os resultados apresentados na Tabela 4.19 mostram que todas as pastas apresentaram valores dos coeficientes de variação inferiores a 9 %. Este fato revela uma pequena variabilidade na resistência à tração por compressão diametral mesmo com a presença dos nanotubos de carbono em diferentes proporções.

Tabela 4.20: Teste “*t-student*” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento.

Pastas de cimento comparadas	Parâmetros	Valores
PNS02 PNS02NT01	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-1,41 0,23 2,78
PNS02 PNS02NT01p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-1,82 0,12 2,45
PNS02 PNS02NT03	T - student P (T<= t crítico) T crítico bi-caudal	-2,77 0,03 2,45
PNS02 PNS02NT03p	T - student P (T<= t crítico) T crítico bi-caudal	-2,34 0,06 2,45
PNS02NT01 PNS02NT01p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-1,82 0,39 2,78
PNS02NT01 PNS02NT03	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-2,20 0,08 2,57
PNS02NT01 PNS02NT03p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-1,62 0,18 2,78
PNS02NT01p PNS02NT03	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-0,62 0,56 2,57
PNS02NT01p PNS02NT03p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-0,37 0,72 2,45
PNS02NT03 PNS02NT03p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	0,24 0,82 2,45

A análise dos resultados do teste “*t-student*” mostra que as pastas não apresentaram diferenças nos valores médios de resistência à tração por compressão diametral na idade de 48 horas em um nível de confiança de 95%. A exceção foi a comparação entre as pastas **PNS02** e **PNS02NT03**. Neste caso, está última teve uma resistência média 15% maior.

A Tabela 4.21 apresenta os valores de resistência à tração por compressão diametral aos 7 dias; na Tabela 4.22 são mostrados os resultados do teste “*t-student*” entre as médias dos valores dessa resistência para as mesmas pastas.

Tabela 4.21: Resistência à tração por compressão diametral aos 7 dias.

Pasta	Resistência à tração por compressão diametral de cada corpo de prova (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação
PNS02	2,70 3,18 2,97 2,89	2,9	0,2	6,8 %
PNS02NT01	3,31 3,87 3,98 3,71	3,7	0,3	7,9 %
PNS02NT01p	4,20 3,29 3,46 4,07	3,8	0,5	11,9 %
PNS02NT03	3,09 3,91 3,49 3,64	3,5	0,3	9,7 %
PNS02NT03p	3,67 3,48 3,43 3,06	3,4	0,3	7,5 %

Na idade de 7 dias, os valores de resistência à tração por compressão diametral apresentaram variabilidade maior com valores do coeficiente de variação entre 7 e 12%.

Tabela 4.22: Teste “*t-student*” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento aos 7 dias.

Pastas de cimento comparadas	Parâmetros	Valores
PNS02 PNS02NT01	T - student	-4,42
	P(T<=t) bi-caudal	0,01
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02 PNS02NT01p	T - student	-3,35
	P(T<=t) bi-caudal	0,03
	t crítico bi-caudal	2,78
PNS02 PNS02NT03	T - student	-3,02
	P(T<=t) bi-caudal	0,03
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02 PNS02NT03p	T - student	-2,94
	P(T<=t) bi-caudal	0,03
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01 PNS02NT01p	T - student	-0,14
	P(T<=t) bi-caudal	0,89
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01 PNS02NT03	T - student	0,82
	P(T<=t) bi-caudal	0,44
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01 PNS02NT03p	T - student	1,58
	P(T<=t) bi-caudal	0,16
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01p PNS02NT03	T - student	-0,62
	P(T<=t) bi-caudal	0,46
	t crítico bi-caudal	2,45
PNS02NT01p PNS02NT03p	T - student	1,34
	P(T<=t) bi-caudal	0,24
	t crítico bi-caudal	2,57
PNS02NT03 PNS02NT03p	T - student	0,57
	P(T<=t) bi-caudal	0,59
	t crítico bi-caudal	2,45

Os resultados do teste “*t-student*” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral aos 7 dias demonstraram, em um nível de confiança de 95%, que a média da resistência à tração da pasta **PNS02**, sem nanotubos, é diferente e menor que as médias de todas as pastas contendo nanotubos carbono: **PNS02NT01**, **PNS02NT01p**, **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**. O aumento de resistência das pastas contendo nanotubos foi de 26% e 18% respectivamente para os teores de 0,1% e 0,3%. A comparação entre as pastas contendo NTC

não mostrou diferenças entre as médias de resistência. As pastas com 0,1% de NTCs inteiros ou picotados apresentaram um melhor desempenho nesta idade.

A Tabela 4.23 apresenta os valores de resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias; a Tabela 4.24 mostra os resultados do teste “*t-student*” entre as médias de resistência para estas mesmas pastas.

Tabela 4.23: Resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias.

Pasta	Resistência à tração por compressão diametral de cada corpo de prova (MPa)	Resistência média (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação
PNS02	3,38	3,55	0,14	3,87%
	3,61			
	3,70			
	3,51			
PNS02NT01	5,86	5,86	0,19	3,17%
	6,06			
	5,89			
	5,61			
PNS02NT01p	4,81	5,55	0,57	10,34%
	5,87			
	5,40			
	6,11			
PNS02NT03	5,32	5,13	0,57	11,15%
	4,67			
	5,86			
	4,68			
PNS02NT03p	6,05	5,50	0,59	10,77%
	5,96			
	4,86			
	5,14			

Os valores de resistência à tração por compressão diametral também na idade de 28 dias apresentaram variabilidade maior; as exceções foram as pastas **PNS02** e **PNS02NT01** com valores do coeficiente de variação entre 3 e 4%.

Aos 28 dias, os resultados do teste “*t-student*” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral mostraram também que a média da resistência à tração da pasta **PNS02**, sem nanotubos, é diferente e menor que as médias de todas as pastas contendo NTC. O

aumento de resistência das pastas com NTC foi de 62% e 50% respectivamente para os teores de 0,1% e 0,3%. A comparação entre as pastas contendo NTC não mostrou diferenças entre as médias de resistência.

Tabela 4.24: Teste “*t-student*” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento aos 28 dias.

Pastas de cimento comparadas	Parâmetros	Valores
PNS02 PNS02NT01	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-19,97 0,00 2,45
PNS02 PNS02NT01p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-3,98 0,00 3,18
PNS02 PNS02NT03	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-5,38 0,01 3,18
PNS02 PNS02NT03p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-6,42 0,00 3,18
PNS02NT01 PNS02NT01p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	1,74 0,24 2,78
PNS02NT01 PNS02NT03	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	2,40 0,07 2,78
PNS02NT01 PNS02NT03p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	1,14 0,32 2,78
PNS02NT01p PNS02NT03	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	0,03 0,43 2,45
PNS02NT01p PNS02NT03p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-0,72 0,93 2,45
PNS02NT03 PNS02NT03p	T - student P(T<=t) bi-caudal t crítico bi-caudal	-0,90 0,40 2,45

As pastas **PNS02NT01** e **PNS02NT01p** foram as que apresentaram as maiores médias de resistência à tração por compressão aos 28 dias. Este fato sugere que nesta proporção houve uma melhor dispersão de NTCs na matriz cimentícia.

Evolução da resistência média de resistência à tração por compressão diametral

A Figura 4.12 mostra a evolução da resistência média à tração por compressão diametral nas idades de 48 horas, 7 dias e 28 dias.

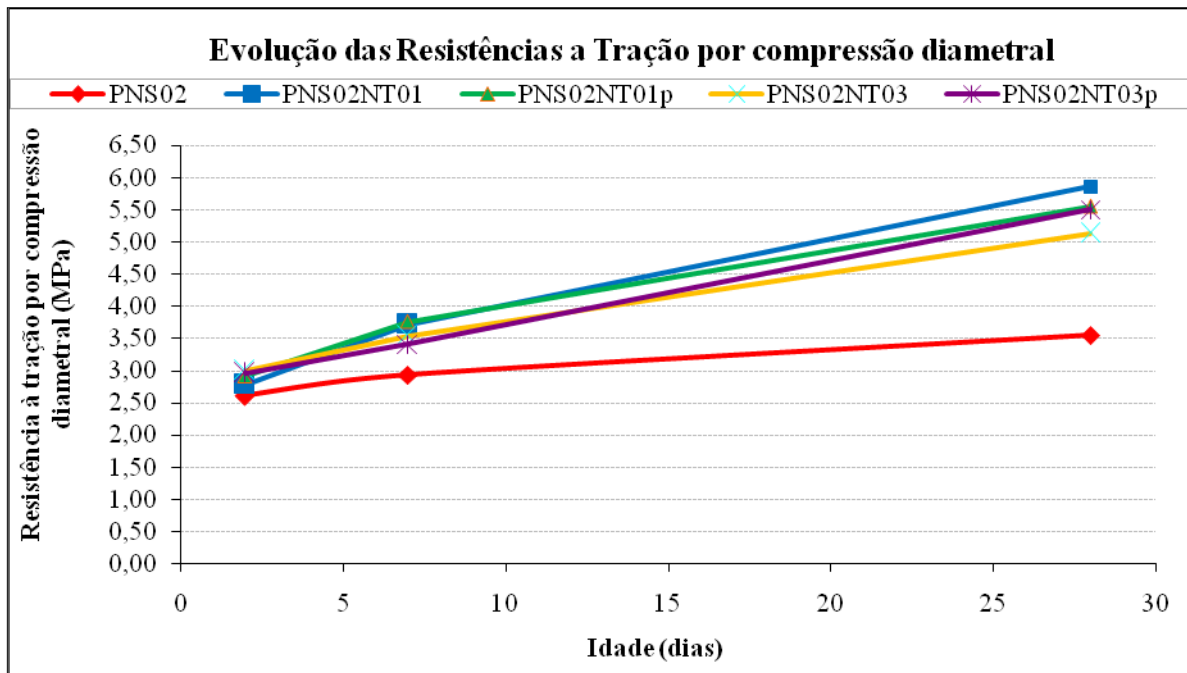


Figura 4.12: Evolução das médias da resistência à tração por compressão diametral.

A análise dos resultados apresentados na Figura 4.12 revela que o ganho de resistência à tração por compressão diametral das 48 horas aos 7 dias foi mais significativo nas pastas com NTCs em todas as proporções avaliadas quando comparadas a pasta sem NTCs e mesma concentração e tipo de dispersante. O mesmo comportamento foi observado dos 7 aos 28 dias. Este comportamento vem ratificar a sugestão de que os NTCs podem estar alterando a cinética de hidratação das pastas de cimento. Além disso, a presença de estruturas nanométricas na matriz de cimento pode estar provocando uma maior retenção inicial de água; esta água vai sendo liberada mais lentamente promovendo assim uma maior hidratação ao longo do tempo das pastas de cimento com NTCs.

A resistência à tração das pastas com NTCs na idade de 48 horas, quando não apresenta um ganho, é igual à pasta sem NTCs, o que possibilita a continuação do processo de perfuração

do poço. O ganho de resistência à tração por compressão diametral aos 28 dias irá garantir uma maior integridade do poço de petróleo ao longo de sua vida útil.

Como citado na revisão bibliográfica (item 2.2.2), a resistência à tração de pastas de cimento normalmente apresenta a proporção de 10% da resistência à compressão. Um ajuste da nanoestrutura do cimento representa a próxima fonte de melhoria para o projeto de materiais à base de cimento. Um acréscimo na proporção resistência à tração/resistência à compressão pode aumentar o ciclo de vida das matrizes cimentícias (SANTRA *et al.*, 2012). Para verificar se houve um ganho na proporção entre a média da resistência à tração e a média resistência à compressão foi calculada a razão entre elas nas diferentes idades para todas as pastas investigadas. Este resultado está apresentado no gráfico da Figura 4.13.

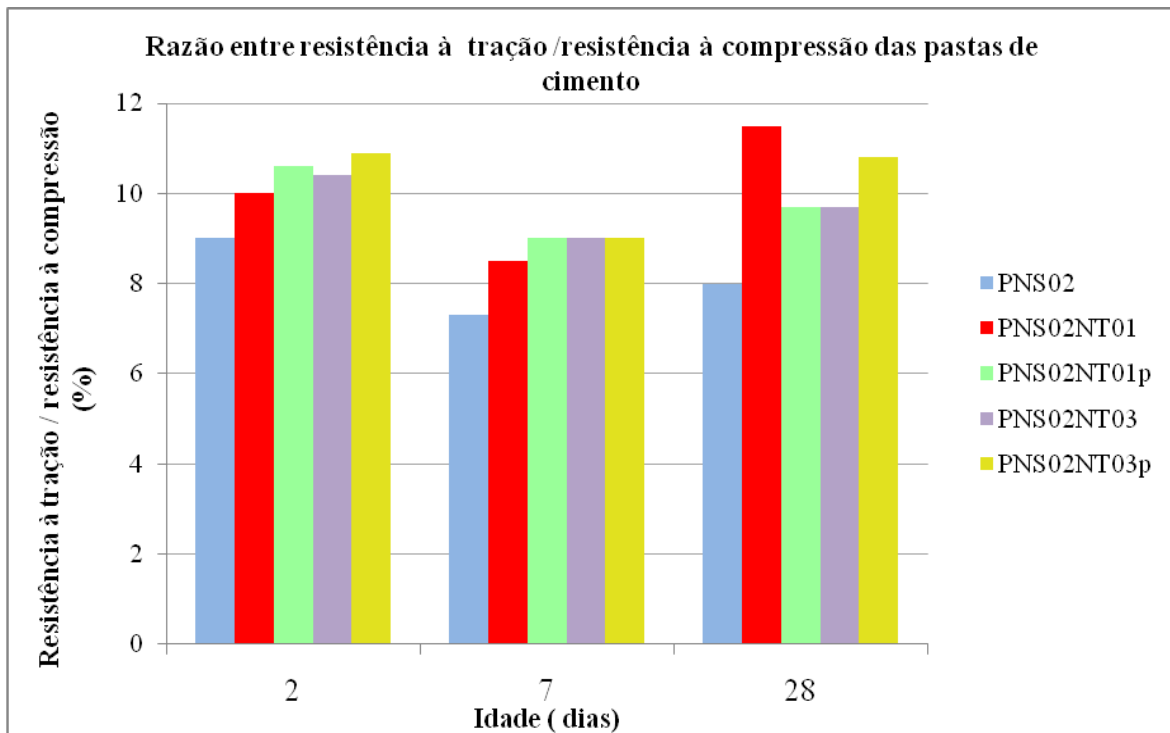


Figura 4.13: Comparativo entre a razão resistência à tração/ resistência à compressão das pastas de cimento.

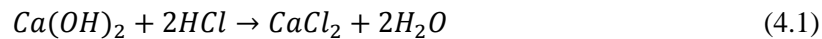
Pode-se verificar que a razão entre as médias da resistência à tração e resistência à compressão foi superior nas pastas com NTCs em todas as idades quando comparadas à pasta sem NTCs. A pasta **PNS02NT01** apresentou um ganho de 43% aos 28 dias na razão tração /compressão quando comparada a pasta **PNS02**. A pasta **PNS02NT01** foi a que apresentou o maior valor médio de resistência à tração na idade de 28 dias. . Este fato mostra que a

presença dos NTCs nas pastas de proporcionou ganhos tanto de resistência à tração quanto de compressão e, por conseguinte na razão entre os valores destas duas propriedades.

4.4 Resistência ao ataque ácido

Os ensaios de resistência ao ataque ácido para o HCl (15%) foram realizados em seis corpos de prova de cada uma das pastas formuladas. O ensaio foi executado 9 dias após a moldagem dos corpos de prova.

Segundo MEHTA e MONTEIRO (2008), a portlandita $[Ca(OH)_2]$ e o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) são produtos da hidratação da Alita (C_3S) e da Belita (C_2S) com água. Quando o HCl entra em contato com a pasta de cimento, ele reage com esses dois produtos de hidratação, mas primeiramente com a portlandita de acordo com NASCIMENTO *et al.* (2007). Entretanto, apenas uma parte do íons Ca^{+2} da portlandita reagem com o HCl, formando o sal de $CaCl_2$ e água como demonstrado na Equação 4.1.



Segundo FERNANDES *et al.* (2006), uma quantidade desse sal é levada pela solução ácida, uma vez que este é facilmente removido da pasta de cimento por ter maior solubilidade que o C-S-H. A parte que não é levada pela solução junta-se ao “esqueleto” de sílica gel, que é o produto oriundo da parcial descalcificação do C-S-H e fica retida na superfície da pasta padrão e dos compósitos, como demonstrado na Figura 4.14. Observa-se também uma diferença de cor entre a pasta **PNS02** e as pastas **PNS02NT01** e **PNS02NT03** (Figura 4.15).

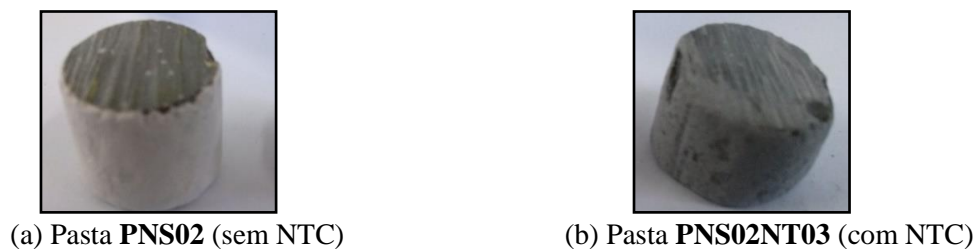


Figura 4.14: Corpos de prova com a camada superficial degradada.

(a) Pasta **PNS02**
(sem NTC)(b) Pasta **PNS02NT01**
(com NTC)(c) Pasta **PNS02NT03**
(com NTC)

Figura 4.15: Aspectos das pastas de cimento após ataque ácido com HCl (15%).

A Tabela 4.25 apresenta os valores das médias e desvios-padrão da massa inicial, massa final e perda de massa de todas as pastas de cimento submetidas ao ataque ácido com HCl (15%).

Tabela 4.25: Perda de massa das pastas de cimento no ensaio de ataque ácido com HCl (15%).

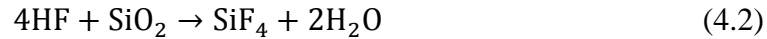
Pasta	Média* e desvio padrão da massa inicial (g)	Média* e desvio padrão da massa final (g)	Perda média de massa (%)
PNS02	18,918 ± 0,19	17,659 ± 0,88	6,65%
PNS02NT01	18,145 ± 0,90	16,959 ± 1,01	6,54%
PNS02NT01p	17,495 ± 0,52	16,278 ± 0,65	6,18%
PNS02NT03	17,493 ± 1,04	16,340 ± 1,47	6,60%
PNS02NT03p	19,244 ± 1,15	17,983 ± 1,43	6,55%

* média de 4 corpos-de-prova

Pode-se verificar que a perda de massa das pastas com 0,1% de NTCs inteiros ou picotados foi inferior (3% e 2,5%) à perda de massa da pasta sem NTCs. As pastas com 0,3% de NTCs inteiros e picotados não apresentaram diferença significativa na perda de massa quando comparadas com a pasta sem NTCs.

O ensaio de ataque do ácido denominado “*mud acid regular*” [(HCl (12%) + HF (3%))] foi realizado em 4 corpos de prova cilíndricos de 25,4 x 50,8 mm de cada umas das pastas **PNS02**, **PNS02NT01**, **PNS02NT03**. O ensaio foi executado 14 dias após a moldagem dos corpos de prova.

Segundo NOBREGA (2008), o HF é usado primariamente nos tratamentos de matriz arenítica, depósitos de sílica e minerais aluminosilicatos. Nem sempre isolado, mas principalmente misturado com o HCl, formando o “*mud regular acid*”. As reações do HF com o cálcio estão representadas nas Equações 4.2 e 4.3. A reação do HF com o cálcio é representada pela Equação 4.4.



MIRANDA (1995) avaliou o comportamento de pastas de cimento convencionais para poços de petróleo frente ao “*mud acid regular*” reportando-a como a mais agressiva das soluções de ataque ácido.

A Figura 4.16 mostra uma visão das superfícies dos corpos-de-prova das pastas de cimento após o ataque com “*mud regular acid*”.

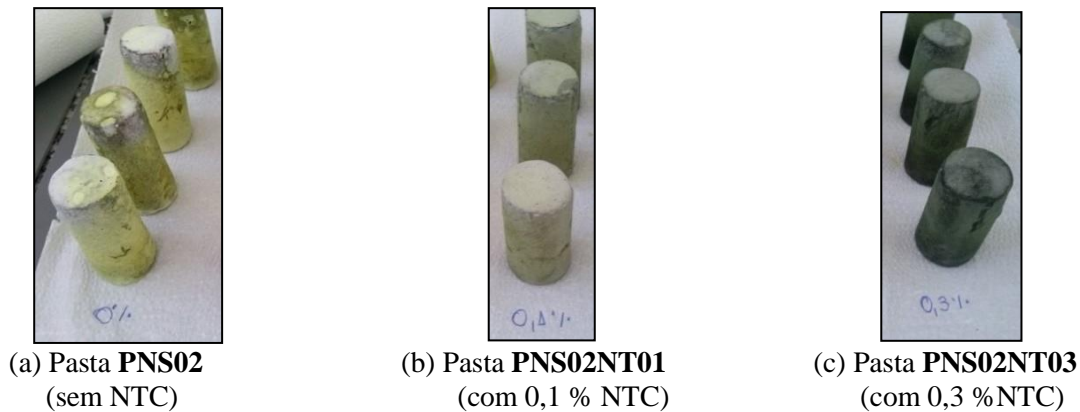


Figura 4.16: Aspecto dos corpos de prova com após o ataque com “*mud regular acid*”

A Tabela 4.26 apresenta os valores das médias e desvios-padrão da massa inicial, massa final e perda de massa de de todas as pastas de cimento submetidas ao ataque com o “*mud regular acid*”.

Tabela 4.26: Perda de massa das pastas após ataque com “*mud acid regular*”

Pasta	Média* e desvio padrão da massa inicial (g)	Média* e desvio padrão da massa final (g)	Perda média de massa (%)
PNS02	58,10 ± 3,48	46,53± 2,79	19,93%
PNS02NT01	58,62± 3,51	49,85± 3,48	14,96%
PNS02NT03	58,96± 4,71	49,43± 3,95	16,15%

* média de 4 corpos-de-prova

Pode ser verificado pela tabela 4.26 que a pasta **PNS02NT01** apresentou a menor perda de massa (5%) quando comparada com a pasta **PNS02** sem NTC. Estes resultado sugere que os NTCs têm influência na matriz cimentícia o que evita uma maior perda de massa. Assim

como nos ensaios de comportamento mecânico a pasta de cimento com 0,1% de NTCs apresentou um melhor desempenho quando comparada à proporção de 0,3%, o que também pode sugerir uma melhor dispersão dos NTCs na matriz cimentícia.

4.5 Densidade das pastas de cimento

A Tabela 4.28 apresenta a densidade das pastas de cimento na idade de 90 dias obtida pelos ensaios de picnometria de hélio referentes às composições: **PNS02**, **PNS02NT01** e **PNS02N03**.

Tabela 4.27: Densidade das pastas de cimento.

Pastas de cimento	Densidade Média* (g/cm ³)
PNS02	2,747
PNS02NT01	2,805
PNS02NT03	2,655

* média de 7 corpos-de-prova

Pode-se observar que a presença de NTCs/NFCs não alterou significativamente a densidade das pastas de cimento, sendo que a pasta **PNS02NT01** e **PNS02NT03** apresentaram densidades 2% superior e 3% inferior à pasta **PNS02** respectivamente.

5

CONCLUSÕES

O trabalho avaliou o comportamento reológico, estabilidade, resistência mecânica e durabilidade das pastas de cimento produzido com NTCs crescidos em clínquer para poços de petróleo. Dois teores de NTCs em relação ao conteúdo de material cimentício foram utilizados: 0,1 % e 0,3%. Para cada teor foram utilizados NTCs inteiros e picotados (menor comprimento). Nos próximos parágrafos são apresentadas as principais conclusões da pesquisa.

Para dispersão dos nanotubos de carbono nas pastas de cimento houve a necessidade do uso de aditivos dispersantes. Neste estudo foi empregado o surfactante à base de polinaftaleno sulfonado “CFR-6L” fabricado pela Halliburton. O teor ótimo foi igual a 0,2% em relação a massa de material cimentício e foi utilizado em todas as misturas inclusive na de referência sem nanotubos de carbono.

A utilização de ambos os teores de nanotubos de carbono crescidos em clínquer de cimento Portland não alterou o comportamento reológico das pastas de cimento.

Todas as pastas com NTCs estudadas se mantiveram estáveis.

Aos 28 dias, os valores de resistências à compressão das pastas com ambos os teores de NTCs foram superiores à resistência à compressão da pasta sem NTCs. A pasta com 0,1% de nanotubos de carbono picotados (**PNS02NT01p**) foi a que apresentou o maior ganho de resistência à compressão (22%) quando comparada à pasta sem NTCs.

A taxa de crescimento da resistência média à compressão das pastas com NTCs dos 7 aos 28 dias, em todos os teores, foi superior a taxa de crescimento da pasta sem NTCs. Este comportamento apresentado pelas pastas de cimento com NTCs sugere que a presença dos NTCs influencia a cinética de hidratação das pastas de cimento.

A resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs apresentaram ganhos de resistência a partir dos 7 dias. Aos 7 dias todas as pastas com NTCs nas proporções estudadas apresentaram um valor de resistência à tração por compressão diametral superior ao valor da média da pasta sem NTCs. A pasta de cimento com 0,1% de NTCs picotados foi a que apresentou o maior valor aos 7 dias. Na idade de 28 dias a pasta com 0,1% de NTCs inteiros foi a que apresentou o maior ganho de resistência à tração: 62% em relação à pasta sem NTCs.

O ganho de resistência à tração por compressão diametral das 48 horas aos 7 dias foi mais significativo nas pastas com NTCs em todas as proporções avaliadas quando comparadas a pasta sem NTCs. O mesmo comportamento foi observado dos 7 aos 28 dias. Este comportamento vem ratificar a sugestão de que a presença dos NTCs nas pastas de cimento altera a cinética da hidratação.

Os resultados encontrados no comportamento mecânico para as pastas de cimento com NTCs sugerem que na proporção de 0,1% ocorreu uma melhor dispersão independentemente do fato dos NTCs estarem inteiros ou picotados.

Os ganhos de resistência à tração por compressão diametral apresentado pelas pastas de cimento com NTCs podem reduzir a fissuração provocada pelas tensões de tração impostas às pastas de cimento nos poços de petróleo, não só durante as primeiras idades, mas ao longo de toda a vida útil do poço. O aumento de resistência à tração pode contribuir para a manutenção da integridade das pastas de cimento em casos de injeção de vapor, quando necessária, resistir melhor às flutuações de temperatura e pressão impostas no processo produtivo, além de permitir uma maior mobilidade da camada rochosa, sem maiores danos na coluna cimentante.

No ensaio de ataque ácido com o “*mud regular acid*” a perda de massa das pastas de cimentos com NTCs (0,1% e 0,3%) foram inferiores a perda de massa apresentada pela pasta sem NTCs.

6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como propostas de continuidade deste estudo, as seguintes sugestões são feitas:

- avaliar o comportamento de pastas de cimento com NTCs crescidos em clínquer por processo contínuo com outras proporções de NTC, fator água/cimento e outros tipos e teores de dispersante;
- estudar o comportamento de pastas de cimento com NTCs crescidos em sílica ativa por processo contínuo com outras proporções de NTC, fator água/cimento e outros tipos e teores de dispersante;
- investigar a microestrutura das pastas de cimento produzidas com NTCs crescidos em clínquer para poços de petróleo.
- analisar o comportamento das pastas de cimento com NTCs para poços de petróleo com variação de temperatura, pressão e injeção de vapor;
- estudar o comportamento de pastas de cimento leve para poços de petróleo com a utilização de nanotubos de carbono crescidos em clínquer de cimento Portland;
- avaliar a durabilidade das pastas de cimento com NTCs ao longo do tempo frente ao ataque por CO₂;

7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAHVERDI, A.; SKVÁRA, F. Acidic Corrosion of Hydrated Cement Based Materials. Part 1 – Mechanism of the Phenomenon. *Ceramics-Silikaty*, v. 44 (3), p. 114 – 120, 2000.
- AMERICAN PETROLIUM INSTITUTE. Recommended Practice for Testing Well Cements. API, Spec 10B, 2005.
- AMERICAN PETROLIUM INSTITUTE. Specification for Cements and Materials for Well Cementing. API, Spec 10A, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 7222. Argamassa e Concreto – Determinação da tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos, Rio de Janeiro, 1994.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR NM 76. Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método Blaine), Rio de Janeiro, 1998.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 9831. Cimento Portland destinado a cimentação de Poços de Petróleo, Rio de Janeiro, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT), NBR 9826. Preparação e Homogeneização das Pastas de para Ensaio do cimento Portland destinado a Cimentação de Poços Petrolíferos, Rio de Janeiro , 1993.
- BALAGURU, P.; CHONG, K. Nanotechnology and concrete: Research opportunities. In: SOBOLEV, K. e SHAH, S. P. (Ed.). *Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives*. American Concrete Institute, SP-254, p. 15-28, 2008.
- BALTHAR, V. *Caracterização físico-química e mecânica de pastas de cimentação fibrosas*. Tese, COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

- BARNES, W. A review of Slip (wall depletion) of Polymer Solutions, Emulsions and Particles Suspensions in Viscometers: its Cause, Character and Cure. *J. Non-Newtonian Fluid Mech*, v.56, p. 221-251, 1995.
- BATISTON, E. R. *Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de carbono em matriz decimento Portland*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- BATISTON, E. R.; *Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland*, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 92 f., 2007.
- BERNDT, M., MANCINI, C. E., Tensile tests on plane and fiber reinforced geothermal cements. *Journal of Materials Science*, v.39, p.1727 – 1733, 2004.
- BERNDT, M.; PHILLIPACOPOULOS, J. Incorporation of Fibers in Geothermal WellCements. *Geothermics*, v. 31, p. 645 – 656, 2002.
- BIRD, R.B.; GANCE, D.; YARUSSO, B.J. The rheology and flow of viscoplastic Materials. *Rev. Chemical Eng.* v.1, p.1-70, 1982.
- 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.
- BRADY, C. G.; GANTT, L. L.; FIFE, D. M.; RICH, D. A.; ALMOND, S. W.; ROSS, D. A. Cement solubility in acids. In: Low Permeability Reservoirs Symposium, 18986-MS, Denver, Colorado, 1989.

- CAMPOS, G.; SIMAO, C. A.; TEIXEIRA, K. C.; CONCEICAO, A. C. F. Curso básico de Cimentação Primária. *Petrobrás*, Rio de Janeiro, 2002.
- CAPAZ, R. B.; CHACHAM, H. Nanotubos e a nova era do carbono. *Ciência Hoje*, v. 33, n. 198, out. 2003. Disponível em: www.fisica.ufc.br/redenano
- CHANDRA, S. Hydrochloric Acid Attack on Cement Mortar – An Analytical Study. *Cement and Concrete Research*, v. 18 (2), p. 193 – 203, 2005.
- CHEN, B.; WU, K.; YAO, W. Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites. *Cement & Concrete Composites*, v. 26, p. 291 - 297, 2004.
- COELHO, L. C., MENDES, R. B., ALVES, J. L. D., D'ALMEIDA, R., CAMPOS, G. Estudo paramétrico do comportamento termomecânico da bainha de cimento em poços submetidos à injeção de vapor. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 15 a 18.06.2003.
- COLLINS, F., LAMBERT, J., DUAN, W. H., Influence of admixture on the dispersion workability and strength of carbon nanotubes – OPC paste mixtures. *Cement & Concrete Composites*, v. 34, p. 201 - 202, 2011.
- COUSSOT, P.; ANCEY, C.; Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular paste. *Phys. Rev. Set.* v. ES9, p. 4445-4457, 1991.
- COUTO, G. G.; *Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 127 f., 2006.
- CWIRZEN, A.; HABERMEHL – CWIRZEN, K.; PENTALLA, V. Surface Decoration of Carbon Nanotubes and Mechanicals Properties of Cement/Carbon Nanotube Composite. *Advances in Cement Research*, v. 20, n. 2, p. 65 - 73, 2008.
- CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; SHANDAKOV, D.; NASIBULINA, L. I.; NASIBULIN, A. G.; MUDIMELA, P. R.; KAUPPINEN, E. I.; PENTTALA V. Properties of high yield synthesized carbon nanofibres/Portland cement composite. *Advances in Cement Research*, v. 21, p. 141-146, 2009.

- DAL MOLIN, D. C. *Técnicas Experimentais para o Estudo da Microestrutura. Materiais de Construção Civil e Princípios de Engenharia e Ciências dos Materiais*, v. 1 Ed. IBRACON, 2007.
- DARBE, R.; GORDON, C.; MORGAN, R. Slurry Design Considerations for Mechanically Enhanced. AADE-08-DF-HO-06. In: American Association of Drilling and Engineers Fluids Conference, Houston, Texas, EUA, 2008.
- DE LA ROIJ.; EGYED, C.; LIPS, J.P. Nano-engineered Oil Well Cement Improves Flexibility and Increases Compressive Strength: A Laboratory Study. In: SPE International Oilfield Nanotechnology Conference , SPE 156501. Noordwijk, Holanda, 12-14.06 2012.
- DEAN, G.D.; TORRES, R. S. Movel Cement System for Improved Zonal Isolation in Steam Injection Wells. International Thermal operation e Heavy Oil Symposium and International Horizontal Well Technology, SPE 78995 2002. Calgary, Alberta, Canadá, 4-7.10.2002.
- 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*, Califórnia 92101-4495, USA, 1996. <http://www.academicpress.com>.
- EL-HASSAM, H. I.; ABBAS, R.; JAROUI, H.; MINK, T. Using a novel fiber cement system to control lost circulation: case histories from the Middel East and the Far East. In: SPE/IADC Middle East Technology Conference & Exhibition, SPE/IADC 85324, Abu Dhabi, UAE 20-22, Outubro, 2003.
- ERSHADI, V.; EBADI, T.; RABANI, A. R.; ERSHADI, L.; SOLTANIAN, H. The effect of Nanosilica on Cement Matrix Permeability in Oil Well to Decrease the Pollution of Receptive Environment. *International Journal of Environmental Science and Development*, v. 2 (2), 2011.

- FERNANDES, M.R.P., MARTINELLI, A.E., MELO, D.M.A., NÓBREGA, A.C.V., LIMA, F.M., JACINTO, T.W.B. Efeito do ataque químico na durabilidade de portland especial e compósitos portland-poliuretana para cimentação de poços de petróleo. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006, Rio de Janeiro, Brasil: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2006.
- FREITAS, J. C. O. *Adição de Poliuretana em Pastas de Cimento para Poços de Petróleo como Agente de Correção de Filtrado*. Dissertação, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, UFRN, Natal, RN, 2008.
- 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.
- GARCIA, M. I. *Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2007.
- GASDA, S. E.; NORDBOTTEN, J. M.; CELIA, M. A. Determining effective wellbore permeability from a field pressure test: a numerical analysis of detection limits. *Environmental Geology*, DOI 10.1007/s00254-007-0903-7, 2007.
- GLEIZE, P. J. P. *Nanotecnologia e materiais de construção*. Em Isaia, Geraldo C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: IBRACON, v. 2. cap. 50, p. 1659-1685, 2008.
- HANEHARA, S.; YAMADA, K. Rheology and Early Age Properties of Cement Systems. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Julho 2007.
- HEINOLD, T.; DILLENBECK, R. L.; ROGERS, M. J. The Effect of Key Additives on the Mechanical Properties of Normal Density Oil and Gas Cement Systems. SPE 77867. In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference, Melbourne, Austrália, 8-10.10.2002.

- HLAVACEK, P.; SMILAUER, V.; PADEVET, P.; NASIBULINA, L.; NASIBULIN, A. G. Cement grains with surface-synthesized carbon nanofibres: Mechanical properties and nanostructure. In: 3rd International Conference NANOCON 2011. Proceedings. Tanger Ltd.: Brno, Czech Republic. 21-23. 09. 2011. P. 75-80.
- HUANG, X.; QI.Y.; BOEY, F; ZHANG, H. Graphene-Based Composites. *Chemical Society Review*, v. 41, p. 666-686, 2012.
- ISO 10426 – 2. Cements and Materials for Well Cements. Part 2: Testing of Well Cements, 1st Ed. 2003.
- 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.
- KIM, H.K., NAM, I.W., LEE, H. K .Enhanced effect of carbon nanotube on mechanical and electrical properties of cement composites by incorporation of silica fume. *Composite Structures* v.107, p 60-69, 2014.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. *Cement & Concrete Composites*, v. 32, p. 110-115, 2010.
- KOWALD, T.; TRETTIN, R. Improvement of Cementitious Binders by Multiwall Nanotubes. In: Proceedings of the 3rd International Symposium on Nanotechnology and Construction (NICOM 2009), Praga, República Tcheca, 31.05 a 02.06. 2009.
- KUILLA, T.; BHADRA, S.; YAO, D.; KIM, N. H.; BOSE, S.; LEE, J. H. Recent advances in grapheme based polymer composites. *Prog Polymer Science*, 35:1350, 2010.
- KUMAR, S.; KOLAY, P.; MALLA, S.; MISHRA. S. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Mechanical Strength of Cement Paste. *Journal of Civil Engineering*, v.24(1), p. 84-91, 2012.

- 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.; SILVA, E. E.; DE OLIVEIRA, S.; LACERDA, R. G.; FERLAUTO, A. S.; ÁVILA E.; LOURENÇON, E. “Processo de síntese contínua e em larga escala de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento e produtos nanoestruturados”, Brazilian Patent, INPI 014080002727 (30.04.2008).
- 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, n° 3, p. 335-345, 2007.
- LI, G. Y.; WANG, P.M.; ZHAO, X. Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon*, v. 43 (6), p. 1239-1245, 2005.
- LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement & Concrete Composites*, v. 29, p. 377 – 382, 2007.
- 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.
- LUDVIG, P. *Synthesis and Characterization of Portland Cement Manufactured with Carbon Nanotubes*. Tese do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas da Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
- LUDVIG, P.; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L.O.; GASPAR, IVAN, C. P. Using Converter Dust to Produce Low Cost Cementitious Composites by in situ Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis. *Materials*, v. 4, 575 - 584, 2011.
- MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria do petróleo*. Ed. Interciência: PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 2002.

- MAKAR, J. M.; BEAUDOIN, J. J. *Carbon nanotubes and their application in the construction industry*. In: 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction, Paisley, Scotland, 2003.
- MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. Carbon nanotube / cement composites – early results and potential applications. In: 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, Vancouver, B.C, 2005.
- MEDEIROS, J. R.; TREVISAN, O. V. Thermal Analysis in matrix acidization. *Journal Petroleum Science & Engineering*, Elsevier Publishing, v. 51 (11), p. 85 – 96, 2005.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo, SP :PINI , 2008.
- 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.
- MELO, V. S.; CALIXTO, J. M. F.; LADEIRA, L. O.; SILVA, A. P. Macro and Micro-Characterization of Mortar Produced with Carbon Nanotubes. *ACI Materials Journal*, v. 108 (3), p. 327 - 332, 2011.
- MIRANDA, C. R. *Estudo da resistência do Cimento ao Ataque de Soluções Ácidas*. Mestrado em Ciência em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1995.
- 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.
- MUMULAH, N. A. Hydrochloric acid diffusion coefficients at acid-fracturing conditions. *Journal Petroleum Science & Engineering*, v. 15, p. 361 -374, 1995.
- NAM, I.W.; LEE, H. K.; SIM, J. B.; CHOI, S.M. Electromagnetic characteristics of cement matrix materials with carbon nanotubes. *ACI Mater Journal*, v. 109 (3), p.363 - 370, 2012.

- NASCIMENTO, J. H.O.; MARTINELLI, A. E.; MELO, J. D. D.; SILVA, A. C. MELO, D. M.; CAMPOS, G. Efeito do ataque ácido em compósitos Portland/Latex para cimentação de poços de petróleo. 4º PDPETRO, Campinas, São Paula, 21-24.10.2007.
- NASR-EL-DIN, H. A.; AL-YAMI, A.; AL-AAMRI, A.; ARAMCO, S.; EL-MARSAFAWI, Y. Study of Cement reactions using the rotating disk apparatus. SPE 36112. In: International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, Fev, 2007.
- NASIBULIN, A. G.; SHANDAKOV, S. D.; NASIBULINA, L. I.; CWIRZEN, A.; MUDIMELA, P. R.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; GRISHIN, D. A.; GAVRILOV, Y. V.; MALM, J. E. M.; TAPPER, U.; TIAN, Y.; PENTTALA, V.; KARPPINEN, M. J.; KAUPPINEN, E. I. A novel cement-based hybrid material. *New Journal of Physics*, v. 11, p. 1-11, 2009.
- NASIBULIN, A.G.; KOLTSIVA, T.; NASIBULINA, L. I.; ANOSHKIN, I.V.; SEMENCHA, A.; TOLOCHCKO, O. V.; KAUPPINEN, E. A novel approach to composite preparation by direct synthesis of matrix or filler particles. *Acta Materialia*, v.61, p. 1862-1871, 2013.
- NASVI, M. C.M.; RANJITH, P. G.; SANJAYAN, J. Comparison of mechanical behaviors of geopolymer and class G cement as well cement at different curing temperatures for geological sequestration of carbon dioxide. In: 46th US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium, Chigaco, EUA, 24-27.06.2012.
- NELSON, E., GUILLOT, D. *Well Cementing*. 2^a Ed. Schlumberger, Houston, Texas, EUA, 2006.
- NOBREGA, A. N. V. *Estudos de Durabilidade Frente ao Ataque Ácido de Compósitos Portland-Polímeros para Cimentação de Poços de Petróleo*. Tese de doutorado, PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.
- NOSCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A.; Behavior of multi-walled carbono nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, v.257, p. 1941-1945, 2011.

- NYGAAR, R. *Well Design and Well Integrity*. Energy and Environmental Systems Group, University of Calgary, Canadá, 2010.
- OTSUBO, Y.; MIYAI, S.; UMEYA, K. The time depend flow of cements pastes. *Cement Concrete Research*, v.10, p.631-638, 1980.
- ORLIC, B., BENEDICTUS, T. Some geomechanical aspects of well integrity. In: 4th Meeting of the Well Bore Integrity Network, Paris, France, 18–19.03.2008.
- PATIL, R.; DESHPANDE, A. Use of Nanomaterials in Cementing Applications. In SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, SPE 155607, Noordwijk. Holanda, 12-14. 06.2012.
- PEDAM, S. K.; *Determing Strength Parameters of Oil Well Cement*. MSc. Dissertação da Universidade do Texas, Austin, Texas, EUA, 2007.
- PEDERSEN, R.O.; SCHEIE, A.; JOHNSON, C.; HOYOS, J. C.; THEROND, E.; KHATRI D. K. Cementing of an offshore disposal well using a novel sealant that withstands pressure and temperature cycles, SPE 98891. In: IADC/SPE Drilling Conference, Miami, Florida, EUA, 21–23 February 2006.
- 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).
- RANDHOL, P.; CERASI, P. CO₂ Injection Well Integrity. Sintef report. 31.6953.00/01/08, 2009.
- ROMERO, S. N.; MONROY, R.R.; JOHNSON, C.; CARDENAS, F.; ABRAHAM, G. A.T. Preventing lost circulation using lightweight slurries with reticular systems: Depleted reservoirs in South Mexico. In: SPE International Petroleum Conference in Mexico, SPE 92187, Puebla, México, 8-9.10.2004.

- RONCERO, J. *Effect of superplasticizer on the behavior of concrete in the fresh and hardened state: Implications for high performance concrete*. Doctoral Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, Espanha, 2000.
- SAIDIN, S., SONNY, I., NURUDIN, M. F. A New Approach for Optimizing Cement Design to Eliminate Microannulus in Steam Injection Wells. In: International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 3-5.12.2008.
- SALVETAT, J. P.; BONARD, J.-M.; THOMSON, N. H.; KULIK, A. J.; FORRÓ, L.; BENOIT, W.; ZUPPIROLI, L. 1999. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, v. 69, p. 255 - 260, 1999.
- SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials*, v.24, p.2060-2071, 2010.
- SANTRA, A.; BOUL, P. J.; PANG, X. Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties. SPE 156937. SPE International Oilfield Nanotechnology Conference, Noordwijk, Holanda, 12-14.06, 2012.
- SENF, L.; HOTZA, D.; REPPETE, W. L.; FERREIRA, V. M.; LABRINCHA, J. A. Rheological characterization of cement pastes with nanosilica, silica fume and superplasticiser additions. *Advanced in Applied Ceramics*, v.109, p. 213-218, 2010.
- SHAH, S. P.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S. Advanced Cement Based Nanocomposites. In: Recent Advances in Mechanics Select Papers from the Symposium on Recent Advances In Mechanics. Academy of Athens, Greece, 2009. Springer Press.
- SHAHRIAR, A.; NEHDI, M. L. Rheological properties of oil well cement slurries. *Construction Materials*, v. 165, p. 25- 44, 2012.
- SILVA, L. B.; NASCIMENTO, J.H.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D.M.; LIMA, F.M. Caracterização Físico-Química e Mecânica de Compósitos de Cimento Portland G/ Poliuretanas para Cimentação de Poços de Petróleo. In: 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil 15 a 19.10 2006.

- SILVA, M. G.; MIRANDA, C. R.; VICENTE, R. Optimization of Cementing and Acidizing Operations is the Key to Minimize Acid Damage to the Cement Annulus, In: SPE Latin America/Caribbean Petroleum Engineering Conference, 36112 – MS, Porto f Spain, Trinidad, 1996.
- 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.
- SUN, J.; GAO, L. Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in Ceramic Matrix by Heterocoagulation. *Carbon*, v. 41, p. 1063 – 1068, 2003.
- THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Petrobrás, Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2001.
- THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T. W. Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: a Review. *Composites Science and Technology*, v.6, p.1899-1912, 2001.
- VORKINN, P. B.; SANDERS, G. S. Cement Slurry Qualification – Field Mixing and Quality Assurance. SPE 26089. In: Western Regional Meeting, Anchorage, Alasca, 26- 28/05, 1993.
- YI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical Behavior and Microstructure of Cement Composites Incorporating Surface-Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Carbon*, v. 43, p. 1239-1245, 2005.
- YU, M. F.; LOURIE, O.; DYER, M. J.; MOLONI, K.; KELLY, T. F.; RUOFF, R.F. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, v. 287(5453), p. 673-640, 2000.
- YURTDAS, I.; XIE, S. Y.; BURLION, N.; SHAO, J. F. Deformation and Permeability Evolution of Petroleum Cement Paste Subject to Chemical Degradation Under Temperature. *Trans Porous Med*, v. 86, p. 719-736, 2011.

8

APÊNDICE

APÊNDICE A

A.1 Ensaios de comportamento reológico

A tabela A.1 apresenta as leituras ascendente, descendente e média dos ensaios de comportamento reológico das pastas pesquisadas.

Tabela A.1: Leituras ascendente, descendente e média dos ensaios de comportamento reológico das pastas de cimento.

Pastas de cimento	rpm	Leituras		
		Ascendente	Descendente	Média
REF	3	26	19	22,5
	6	28	27	27,5
	30	67	62	64,5
	60	88	84	86
	100	104	98	101
	200	133	124	128,5
	300	148	148	148
REFNT01	3	23	19	21
	6	27	24	25,5
	30	62	57	59,5
	60	86	81	83,5
	100	109	102	105,5
	200	145	135	140
	300	168	168	168
PNS01	3	25	16	20,5
	6	28	28	28
	30	86	70	78
	60	121	105	113
	100	140	127	133,5
	200	164	157	160,5
	300	185	185	185
PNS02	3	25	17	21
	6	32	28	30
	30	87	74	80,5
	60	113	105	109
	100	128	122	125
	200	154	150	152
	300	173	173	173
PNS02NT01	3	23	18	20,5
	6	30	28	29
	30	80	73	76,5
	60	109	100	104,5
	100	126	124	125
	200	155	149	152
	300	174	174	174

Tabela A.1 (continuação): Leituras ascendente, descendente e média dos ensaios de comportamento reológico das pastas de cimento.

Pastas de cimento	rpm	Leituras		
		Ascendente	Descendente	Média
PNS02NT01p	3	23	17	20
	6	29	28	28,5
	30	78	73	75,5
	60	109	100	104,5
	100	126	124	125
	200	157	147	152
	300	175	175	175
PNS02NT03	3	23	16	19,5
	6	26	26	26
	30	76	68	72
	60	110	97	103,5
	100	127	117	122
	200	156	147	151,5
	300	176	176	176
PNS02NT03p	3	23	16	19,5
	6	28	27	27,5
	30	75	68	71,5
	60	103	97	100
	100	123	118	120,5
	200	156	149	152,5
	300	176	176	176

As Figuras A.1, A.2, A.3 e A.4 mostram as curvas de fluxo ascendente, descendente e média das pastas, REF e REFNT01, PNS01 e PNS02, PNS02NT01 e PNS02NT01p, PNS02NT03 e PNS02NT03p respectivamente.

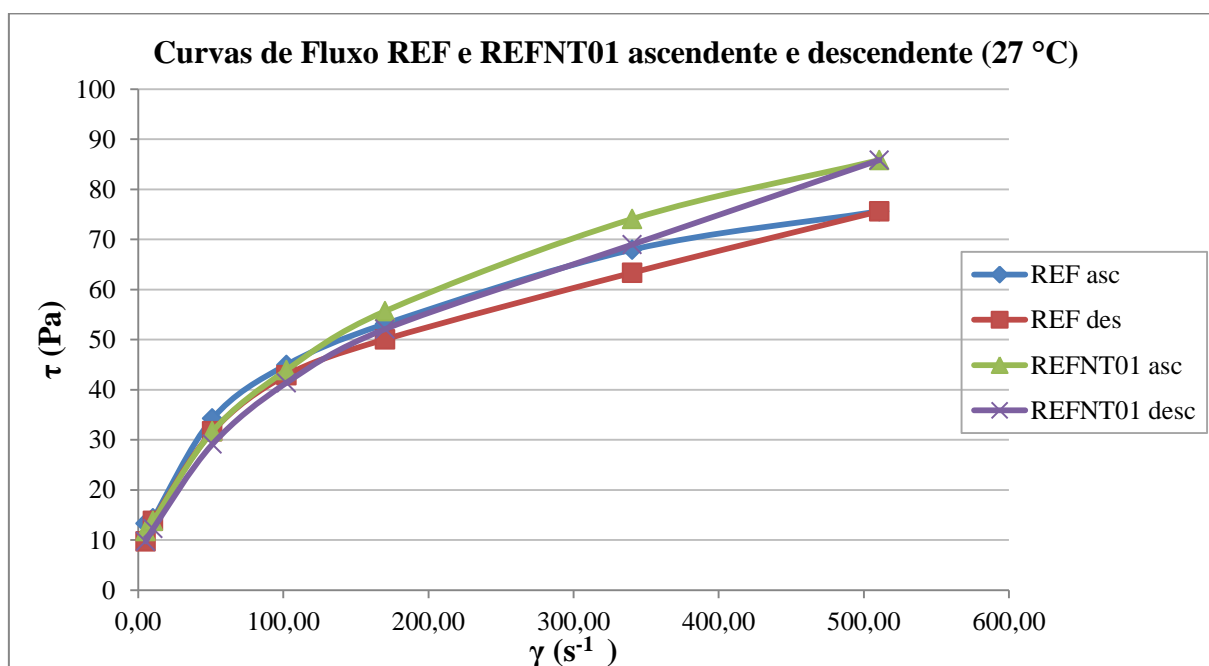


Figura A.1: Curvas de fluxo ascendente e descendente das pastas REF e REFNT01.

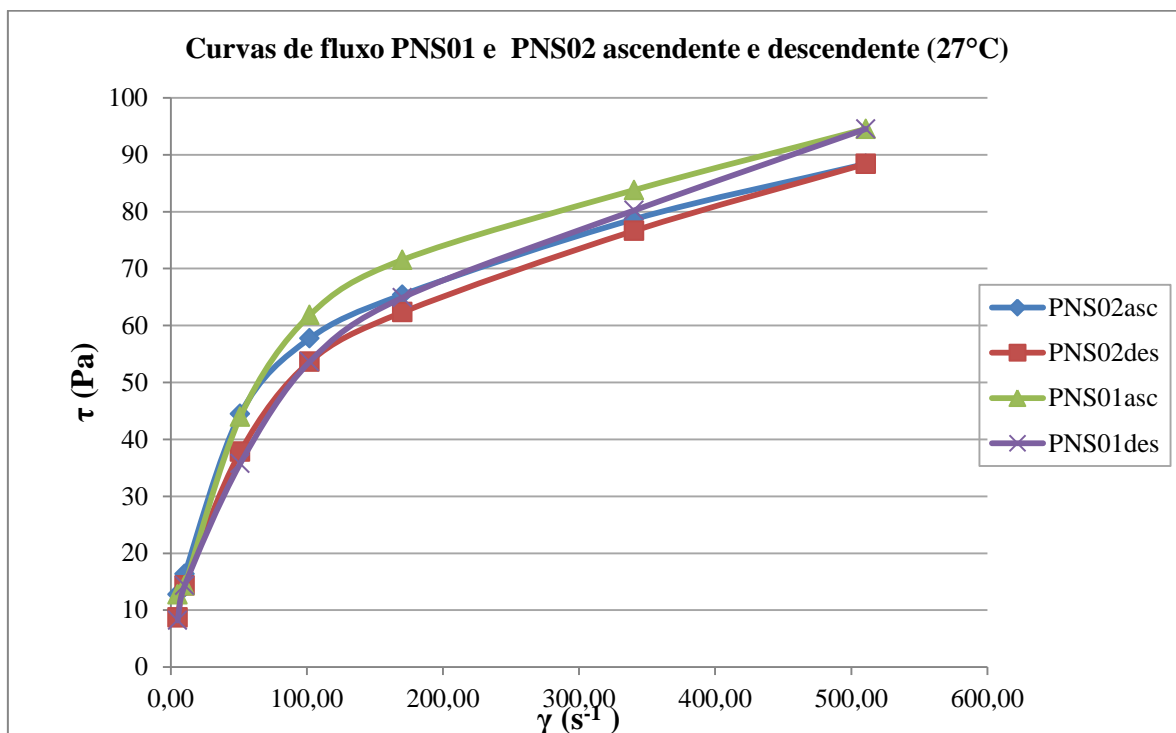


Figura A.2: Curvas de fluxo ascendente e descendente das pastas **PNS01** e **PNS02**.

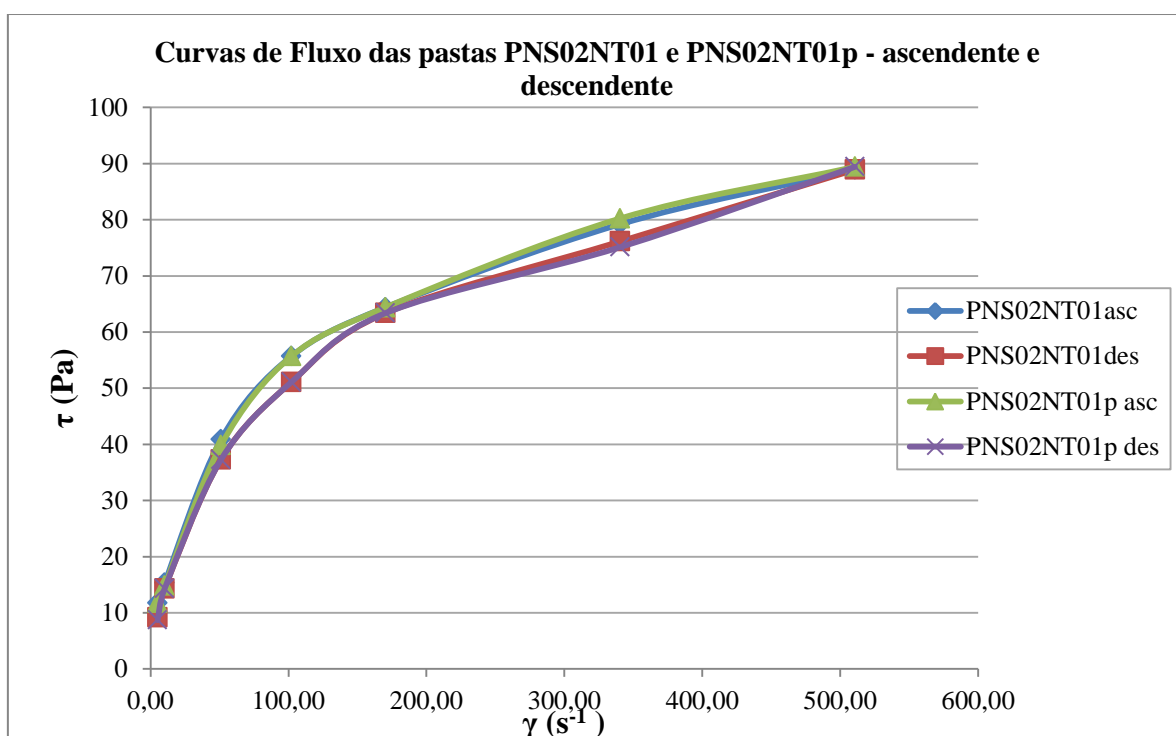


Figura A.3: Curvas de Fluxo ascendente e descendente das pastas **PNS02NT01** e **PNS02NT01p**.

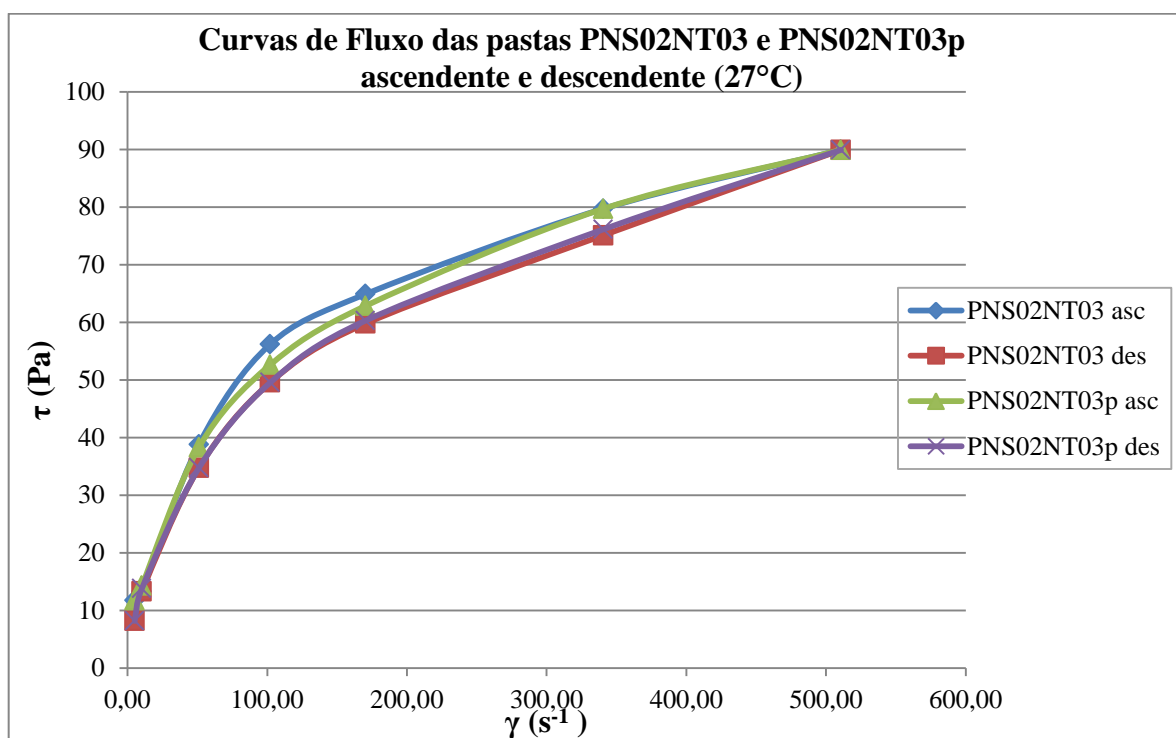


Figura A.4: Curvas de fluxo ascendente e descendente das pastas **PNS02NT03** e **PNS02NT03p**.

APÊNDICE B

B.1 Picnometria à Hélio

Tabela B.1: Picnometria à Hélio da pasta **PNS02**.

P1	P2	Vcell	Vref	A	B	Volume (cm ³)	Peso (g)	Densidade (cm ³ /g)
17,791	6,736	11,85044	6,47408	1,641182	10,62514	1,2253	3,3639	2,745
17,883	6,771	11,85044	6,47408	1,641117	10,62472	1,2257	3,3639	2,744
17,511	6,630	11,85044	6,47408	1,641176	10,62511	1,2253	3,3639	2,745
17,476	6,617	11,85044	6,47408	1,641076	10,62446	1,2260	3,3639	2,744
17,485	6,618	11,85044	6,47408	1,642037	10,63068	1,2198	3,3639	2,758
						Média DR		2,747
						Soma	6,1221	13,737
						Média	0,6122	1,374
						Desvio Padrão	0,0026	0,006
						Valor mínimo	1,2198	
						Valor máximo	1,2260	

Tabela B.2: Picnometria à Hélio da pasta **PNS02NT01**.

P1	P2	Vcell	Vref	A	B	Volume (cm ³)	Peso (g)	Densidade (cm ³ /g)
17,358	6,496	11,85044	6,47408	1,672106	10,82535	1,0251	2,8919	2,821
17,323	6,487	11,85044	6,47408	1,670418	10,81442	1,0360	2,8919	2,791
17,379	6,506	11,85044	6,47408	1,671227	10,81965	1,0308	2,8919	2,806
17,642	6,605	11,85044	6,47408	1,671007	10,81823	1,0322	2,8919	2,802
17,664	6,613	11,85044	6,47408	1,671102	10,81885	1,0316	2,8919	2,803
						Média DR		2,805
						Soma	6,1856	16,831
						Média	0,6186	1,683
						Desvio Padrão	0,0036	0,006
						Valor mínimo	1,0251	
						Valor máximo	1,0360	

Tabela B.3: Picnometria à Hélio da pasta **PNS02NT03**.

P1	P2	Vcell	Vref	A	B	Volume (cm ³)	Peso (g)	Densidade (cm ³ /g)
17,975	7,028	11,85044	6,47408	1,557627	10,0842	1,7662	4,3843	2,482
17,664	6,857	11,85044	6,47408	1,576054	10,2035	1,6469	4,3843	2,662
17,614	6,840	11,85044	6,47408	1,575146	10,19762	1,6528	4,3843	2,653
17,267	6,706	11,85044	6,47408	1,574858	10,19576	1,6547	4,3843	2,650
17,743	6,889	11,85044	6,47408	1,575555	10,20027	1,6502	4,3843	2,657
					Média DR			2,655
					Soma	8,2567		13,275
					Média	0,8257		1,328
					Desvio Padrão	0,0029		0,006
					Valor mínimo	1,6469		
					Valor máximo	1,7662		

APÊNDICE C

C.1 Tratamento estatístico dos dados

C.1.1 Resistência à compressão

A Tabela C.1 apresenta os valores do teste “*t-student*” para comparação entre as médias de resistência à compressão das pastas de cimento em todas as idades.

Tabela C.1: Teste “*t-student*” entre as médias de resistência à compressão das pastas de cimento.

Pastas de cimento	Informações	Resistência à compressão (MPa)		
		48 horas	7 dias	28 dias
PNS02 PNS02NT01	Média PNS02	27,9775	39,875	44,2
	Média PNS02NT01	27,88	43,42	50,88
	Variância PNS02	0,3678917	6,7075667	5,2256
	Variância PNS02NT01	1,7638	1,8060667	4,1654
	graus de liberdade	4	5	6
	T - student	0,1335588	-2,429902	-4,3596391
	P(T<=t) bi-caudal	0,9002014	0,0593878	0,0047724
	t crítico bi-caudal	2,7764451	2,5705818	2,4469119
PNS02 PNS02NT01p	Média PNS02	27,9775	39,875	44,2
	Média PNS02NT01p	27,35	41,4825	54,1475
	Variância PNS02	0,3678917	6,7075667	5,2256
	Variância PNS02NT01p	3,6836667	4,4436917	6,854825
	graus de liberdade	4	6	6
	T - student	0,6234946	-0,9627622	-5,7240423
	P(T<=t) bi-caudal	0,5667509	0,372847	0,001233
	t crítico bi-caudal	2,7764451	2,446912	2,4469119

Tabela C.1: (Continuação)

Pastas de cimento	Informações	Resistência à compressão (MPa)		
		48 horas	7 dias	28 dias
PNS02 PNS02NT03	Média PNS02NT03	28,63	38,805	52,525
	Variância PNS02	0,3678917	6,7075667	5,2256
	Variância PNS02NT03	3,4018	3,4018	3,5056333
	graus de liberdade	4	6	6
	T - student	-0,6721367	0,6152135	-5,6347732
	P(T<=t) bi-caudal	0,5383237	0,5610072	0,0013375
	t crítico bi-caudal	2,7764451	2,4469119	2,4469119
PNS02 PNS02NT03p	Média PNS02	27,9775	39,875	44,2
	Média PNS02NT03p	27,13	38,4325	50,605
	Variância PNS02	0,3678917	6,7075667	5,2256
	Variância PNS02NT03p	4,1080667	6,235825	10,6363
	graus de liberdade	4	6	5
	T - student	0,8011737	0,8019029	-3,2164109
	P(T<=t) bi-caudal	0,46792	0,4531896	0,0235597
t crítico bi-caudal	2,7764451	2,4469119	2,5705818	
PNS02NT01 PNS02NT01p	Média PNS02NT01	27,88	43,42	50,88
	Média PNS02NT01p	27,35	41,4825	54,1475
	Variância PNS02NT01	1,7638	4,4436917	4,1654
	Variância PNS02NT01p	3,6836667	4,4436917	6,854825
	graus de liberdade	5	5	6
	T - student	0,4541597	1,55003	-1,9685677
	P(T<=t) bi-caudal	0,6687487	0,181825	0,0965417
t crítico bi-caudal	2,5705818	2,5705818	2,4469119	
PNS02NT01 PNS02NT03	Média PNS02NT01	27,88	43,42	50,88
	Média PNS02NT03	28,63	38,805	52,525
	Variância PNS02NT01	1,7638	1,8060667	4,1654
	Variância PNS02NT03	3,4018	3,4018	3,5056333
	graus de liberdade	5	5	6
	T - student	-0,6599801	3,44024	-1,1878701
	P(T<=t) bi-caudal	0,5384509	0,0184306	0,2797704
t crítico bi-caudal	2,5705818	2,5705818	2,4469119	

Tabela C.1: (Continuação)

Pastas de cimento	Informações	Resistência à compressão (MPa)		
		48 horas	7 dias	28 dias
PNS02NT01 PNS02NT03p	Média PNS02NT01	27,88	43,42	50,88
	Média PNS02NT03p	27,13	38,4325	50,605
	Variância PNS02NT01	1,7638	1,8060667	4,1654
	Variância PNS02NT03p	4,1080667	6,235825	10,6363
	graus de liberdade	5	5	5
	T - student	0,6190178	3,5174975	0,1429575
	P(T<=t) bi-caudal	0,5630151	0,0169643	0,8919062
	t crítico bi-caudal	2,5705818	2,5705818	2,5705818
	PNS02NT01p PNS02NT03	Média PNS02NT01p	27,35	41,4825
Média PNS02NT03		28,63	38,805	52,525
Variância PNS02NT01p		3,6836667	4,4436917	6,854825
Variância PNS02NT03		3,4018	3,4018	3,5056333
graus de liberdade		6	6	5
T - student		-0,9617357	1,707471	1,0081501
P(T<=t) bi-caudal		0,3733223	0,1386025	0,3596512
t crítico bi-caudal		2,4469119	2,4469119	2,5705818
PNS02NT01p PNS02NT03p		Média PNS02NT01p	27,35	41,4825
	Média PNS02NT03p	27,13	38,4325	50,605
	Variância PNS02NT01p	3,6836667	4,4436917	6,854825
	Variância PNS02NT03p	4,1080667	6,235825	10,6363
	graus de liberdade	6	6	6
	T - student	0,1576288	1,8666119	1,6940686
	P(T<=t) bi-caudal	0,8799203	0,1111999	0,1411909
	t crítico bi-caudal	2,4469119	2,4469119	2,4469119
	PNS02NT03 PNS02NT03p	Média PNS02NT03	28,63	38,805
Média PNS02NT03p		27,13	38,4325	50,605
Variância PNS02NT03		3,4018	3,4018	3,5056333
Variância PNS02NT03p		4,1080667	6,235825	10,6363
graus de liberdade		6	6	5
T - student		1,0947253	0,2184761	1,0211201
P(T<=t) bi-caudal		0,3156248	0,8342997	0,3540359
t crítico bi-caudal		2,4469119	2,4469119	2,5705818

C.1.2 Resistência à tração por compressão diametral

A Tabela C.2 apresenta os valores do teste “*t-student*” para comparação entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento em todas as idades.

Tabela C.2: Teste “*t-student*” entre as médias de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento.

Pastas de cimento	Informações	Resistência à tração por compressão diametral (Mpa)		
		48 horas	7 dias	28 dias
PNS02 PNS02NT01	Média PNS02	2,6075	2,935	3,55
	Média PNS02NT01	2,78	3,7175	5,855
	Variância PNS02	0,050225	0,0395	0,0188667
	Variância PNS02NT01	0,0096667	0,0860917	0,0344333
	graus de liberdade	4	5	6
	T - student	-1,4097298	-4,4160495	-19,968127
	P(T<=t) bi-caudal	0,2314232	0,0069174	1,024E-06
	t crítico bi-caudal	2,7764451	2,5705818	2,4469119
PNS02 PNS02NT01p	Média PNS02	2,6075	2,935	3,55
	Média PNS02NT01p	2,9075	3,755	5,1475
	Variância PNS02	0,050225	0,0395	0,0188667
	Variância PNS02NT01p	0,058825	0,2001667	0,6246917
	graus de liberdade	6	4	3
	T - student	-1,8169309	-3,3499632	-3,9826937
	P(T<=t) bi-caudal	0,1191258	0,0285698	0,0061067
	t crítico bi-caudal	2,4469119	2,7764451	3,1824463
PNS02 PNS02NT03	Média PNS02	2,6075	2,935	3,55
	Média PNS02NT03	3	3,5325	5,1325
	Variância PNS02	0,050225	0,0395	0,0188667
	Variância PNS02NT03	0,0302	0,117225	0,3276917
	graus de liberdade	6	5	3
	T - student	-2,7680512	-3,0185527	-5,3763253
	P (T<= t crítico)	0,016253	0,0294652	0,012601
	T crítico bi-caudal	1,9431803	2,5705818	3,1824463

Tabela C.2: (continuação).

Pastas de cimento	Informações	Resistência à tração por compressão diametral (MPa)		
		48 horas	7 dias	28 dias
PNS02 PNS02NT03p	Média PNS02NT03p	2,9675	3,41	5,5025
	Variância PNS02	0,050225	0,0395	0,0188667
	Variância PNS02NT03p	0,0440917	0,0651333	0,3510917
	graus de liberdade	6	6	3
	T - student	-2,3444354	-2,936896	-6,420142
	P (T<= t crítico)	0,0574942	0,0260525	0,0076586
	T crítico bi-caudal	2,4469119	2,4469119	3,1824463
	PNS02NT01 PNS02NT01p	Média PNS02NT01	2,78	3,7175
Média PNS02NT01p		2,9075	3,755	5,4675
Variância PNS02NT01		0,0096667	0,0860917	0,0344333
Variância PNS02NT01p		0,058825	0,2001667	0,2854917
graus de liberdade		6	5	3
T - student		-1,8169309	-0,1401788	1,7429003
P(T<=t) bi-caudal		0,3850486	0,8939907	0,2424993
t crítico bi-caudal		2,7764451	2,5705818	2,7764451
PNS02NT01 PNS02NT03	Média PNS02NT01	2,78	3,7175	5,855
	Média PNS02NT03	3	3,5325	5,1325
	Variância PNS02NT01	0,0096667	0,0860917	0,0344333
	Variância PNS02NT03	0,0302	0,117225	0,3276917
	graus de liberdade	5	6	4
	T - student	-2,2036759	0,8205692	2,4012567
	P(T<=t) bi-caudal	0,0787287	0,4432633	0,0742551
	t crítico bi-caudal	2,5705818	2,4469119	2,7764451
PNS02NT01 PNS02NT03p	Média PNS02NT01	2,78	3,7175	5,855
	Média PNS02NT03p	2,9675	3,41	5,5025
	Variância PNS02NT01	0,0096667	0,0860917	0,0344333
	Variância PNS02NT03p	0,0440917	0,0651333	0,3510917
	graus de liberdade	4	6	4
	T - student	-1,6173662	1,5814786	1,1354365
	P(T<=t) bi-caudal	0,1811075	0,1648535	0,3196119
	t crítico bi-caudal	2,7764451	2,4469119	2,7764451

Tabela C.2: (continuação).

Pastas de cimento	Informações	Resistência à tração por compressão diametral (MPa)		
		48 horas	7 dias	28 dias
PNS02NT01p PNS02NT03	Média PNS02NT03	3	3,5325	5,1325
	Variância PNS02NT01p	0,058825	0,2001667	0,2854917
	Variância PNS02NT03	0,0302	0,117225	0,3276917
	graus de liberdade	5	5	5
	T - student	-0,6200343	-0,6200343	0,0307408
	P(T<=t) bi-caudal	0,562397	0,4596655	0,4250532
	t crítico bi-caudal	2,5705818	2,4469119	2,4469119
	PNS02NT01p PNS02NT03p	Média PNS02NT01p	2,9075	3,755
Média PNS02NT03p		2,9675	3,41	5,5025
Variância PNS02NT01p		0,058825	0,2001667	0,2854917
Variância PNS02NT03p		0,0440917	0,0651333	0,3510917
graus de liberdade		6	5	6
T - student		-0,3740575	1,3396164	-0,7187563
P(T<=t) bi-caudal		0,7212239	0,238031	0,9329426
t crítico bi-caudal		2,4469119	2,5705818	2,4469119
PNS02NT03 PNS02NT03p	Média PNS02NT03	3	3,5325	5,1325
	Média PNS02NT03p	2,9675	3,41	5,5025
	Variância PNS02NT03	0,0302	0,117225	0,3276917
	Variância PNS02NT03p	0,0440917	0,0651333	0,3510917
	graus de liberdade	6	6	6
	T - student	0,2384752	0,5737243	-0,8981857
	P(T<=t) bi-caudal	0,8194485	0,587	0,4036875
	t crítico bi-caudal	2,4469119	2,4469119	2,4469119

APÊNDICE D

D.1 Publicações

Apresentação Oral no 55º Congresso Brasileiro do Concreto – Outubro/2013



Anais do 55º Congresso Brasileiro do Concreto
CBC2013
Outubro / 2013



@ 2013 - IBRACON - ISSN 2175-8182

Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Produzido com Nanotubos de Carbono

Rheological Behavior of Cement Paste produced by Carbon Nanotubes

Júnia Nunes de Paula (1) José Márcio Calixto(2) Luiz Orlando Ladeira(3) Péter Ludvig(4)

(1) Professora, MSc, CEFET- MG, Doutoranda Engenharia de Estruturas-UFMG

(2) Professor PhD. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Estruturas da UFMG

(3) Professor PhD. Instituto de Física – UFMG

(4) Doutor em Engenharia de Estruturas - UFMG

Av. Amazonas 5253, Nova Suíça, CEP30331-169, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

Resumo

A pesquisa analisa o comportamento reológico de pastas de cimento produzido com nanotubos de carbono para poços de petróleo. Foram analisadas pastas de cimento com 0,1% de NTC e dispersantes à base de poliacarboxilato (0,05%) e polinaftaleno sulfonado (0,1%). Os resultados obtidos foram comparados com a pastas de cimento sem NTC e mesma concentração de dispersante. Para análise do comportamento reológico das pastas de cimento foi utilizado o Modelo de *Bingham*. Pode-se concluir que a adição de 0,1% de NTC não alterou o comportamento reológico das pastas de cimento com os dispersantes e concentrações utilizadas.

Palavra-Chave: Nanotubos de carbono, pasta de cimento, comportamento reológico, poços de petróleo.

Abstract

The research analyzes the rheological behavior of cement pastes made with carbon nanotubes for oil wells. Cement pastes were analyzed with 0.1% NTC and polycarboxylate (0.05%) and sulfonated polinaftaleno (0.2%) dispersants. The results obtained were compared with the NTC without cement pastes and the same concentration of dispersant. To analyze the rheological behavior of cement pastes used the Bingham model. It can be concluded that the addition of 0.1% of NTC did not alter the rheological behavior of cement pastes with dispersants and concentrations employed.

Keyword: Carbon Nanotubes, cement paste, rheological behavior, oil wells.

Artigo publicado no Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis em Guimarães – Portugal de 5 a 7 de março de 2014.

Comportamento de Pastas de Cimento produzido com Nanotubos de Carbono para Poços de Petróleo

Júnia Nunes de Paula^{1,a}, José Márcio Calixto^{2,b} Luís Orlando Ladeira^{3,c}

Péter Ludvig^{4,d}

¹ Prof^a M.Sc CEFET-MG, Doutoranda em Engenharia de Estruturas UFMG, Brasil

² Prof. PhD, Programa de Engenharia de Estruturas da UFMG, Brasil

³ Prof. PhD, Departamento de Física, UFMG, Brasil

⁴ Programa de pós-doutorado Departamento de Física, UFMG, Brasil

^ajuniaastief@dees.ufmg.br , ^bcalixto@dees.ufmg.br , ^cladeira@fisica.ufmg.br, ^dpludvig@ufmg.br

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, pasta de cimento, poços de petróleo, comportamento reológico, resistência mecânica.

Resumo. A pesquisa analisa o comportamento de pastas de cimento produzido com nanotubos de carbono (NTC) para poços de petróleo. Pastas de cimento com 0,1% de NTC e dispersantes à base de policarboxilato (0,05%) e polinaftaleno sulfonado (0,1%) foram produzidas e avaliadas. Os resultados obtidos foram comparados com pastas de cimento sem NTC e mesma concentração de dispersantes. Para análise do comportamento reológico das pastas de cimento foi utilizado o Modelo de *Bingham*. Pode-se concluir que a adição de 0,1% de NTC não alterou o comportamento reológico das pastas de cimento com os dispersantes e concentrações utilizadas. Foram realizados ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral aos 7 dias. A resistência à tração por compressão diametral apresentou valores 24% superior nas pastas de cimento com 0,1% de NTC e 0,1% do dispersante à base de polinaftaleno sulfonado e 16% para as pastas com 0,1% de NTC e 0,05% de dispersante à base de policarboxilato quando comparados com pastas de cimento sem NTC na mesma proporção de dispersante. A resistência à compressão não apresentou variação significativa com a adição de 0,1% de NTC.

Introdução

As pastas de cimento são utilizadas desde os primórdios da indústria do petróleo com a função de estabilizar, manter a estrutura e isolar a zona de produção do petróleo da formação rochosa. As descobertas de novas reservas em condições de exploração adversa, e a necessidade de recuperar o óleo em poços maduros têm imposto ao cimento usado no revestimento, condições extremas de temperatura e pressão. Como consequência, as falhas na cimentação dos poços têm aumentado e requerido um maior número de intervenções para recuperação o que além de paralisar a produção implica em custos adicionais e riscos ao meio ambiente.

Falhas na cimentação podem ocasionar problemas, tais como flambagem e colapso do revestimento devido à concentração de tensões em regiões sem cimento, podendo ocasionar até mesmo a perda do poço. Outro problema gerado por falhas na cimentação é o fluxo pelo anular de fluido ou gás proveniente da formação que poderá resultar em danos ecológicos, como por exemplo, a comunicação de uma zona de hidrocarbonetos com uma zona de água [1].

A cimentação primária não é a única operação de cimentação. Após 25 anos ou mais, quando a taxa de produção torna-se muito baixa, os poços têm de ser abandonados. O principal objetivo da cimentação neste caso é selar permanentemente, por tempo ilimitado, o poço a fim de impedir qualquer fuga de fluidos da formação para a superfície. Portanto, a durabilidade em longo prazo dos materiais utilizados para cimentação é de extrema importância [2].

Diversas inovações tecnológicas têm sido introduzidas e um grande número de adições minerais e orgânicas passou a ser empregada na produção de compostos especiais, destinados a aplicações cada vez mais específicas. Com o objetivo de se obter pastas de cimento com as características

Apresentação Oral no 56º Congresso Brasileiro do Concreto – Outubro 2014.



Anais do 56º Congresso Brasileiro do Concreto
CBC2014
Outubro / 2014



@ 2014 - IBRACON - ISSN 2175-8182

Comportamento Mecânico de Pastas de Cimento produzido com 0,1% de Nanotubos de Carbono para Poços de Petróleo

Mechanical Behavior of Oil- Wells Cement Pastes produced with 0.1% Carbon Nanotubes

Júnia Nunes de Paula(1), José Márcio F. Calixto(2), Luís Orlando Ladeira(3), Péter Ludvig(4), Tarcizo C.C.Souza(5), Ana Paula Nepomuceno(6)

- (1) Professora MSc, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Doutoranda em Engenharia de Estruturas, UFMG – junia@curvelo.cefetmg.br
 (2) Professor Doutor, Departamento de Engenharia de Estruturas- UFMG – calixto@dees.ufmg.br
 (3) Professor Doutor, Departamento de Física – UFMG- ladeira@fisica.ufmg.br
 (4) Professor Doutor, Centro de Educação Tecnológica de Minas Gerais – peter@civil.cefetmg.br
 (5) Mestrando em Engenharia de Materiais – UFMG – tarcizocruz@gmail.com
 (6) Aluna de Iniciação Científica da EEUFMG – ananep18@yahoo.com.br

Av. Amazonas 5253, Nova Suíça, CEP 30331-169, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

Resumo

A pesquisa analisa o comportamento mecânico de pastas de cimento produzido com nanotubos de carbono (NTC) para poços de petróleo. Pastas de cimento com 0,1% de NTC e dispersantes à base de policarboxilato (0,05%), polinaftaleno sulfonado (0,1%) e lignosulfonato (0,2%) foram produzidas e avaliadas. Os resultados obtidos foram comparados com pastas de cimento sem NTC e mesma concentração de dispersantes. Foram realizados ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral aos 7 dias. A resistência à compressão não apresentou variação significativa com a adição de 0,1% de NTC. Por outro lado, aumentos significativos foram obtidos na resistência à tração por compressão diametral com a incorporação de NTC para os dispersantes a base de polinaftaleno sulfonado e lignosulfonato.

Palavra-Chave: Nanotubos de carbono, pastas de cimento, comportamento mecânico, poços de petróleo.

Abstract

The results of an experimental investigation of the mechanical behavior of cement slurries produced with carbon nanotubes (CNT) for oil wells are presented herein. Cement pastes with 0.1% of CNT and polycarboxylate (0.05%), sulfonated polynaphthalene (0.1%) and lignosulfonate (0.2%) dispersants were produced and evaluated. These results are also compared to free CNT cement pastes and same concentration of dispersants. Compressive and splitting tensile strength were measured at the age of 7 days. No change in compressive strength was observed with the addition of CNTs. On the other hand, significant increases in tensile strength were found with the inclusion of CNTs for sulfonated polynaphthalene and lignosulfonate based dispersants.

Keywords: Carbon nanotubes, cement pastes, mechanical behavior, oil wells.

Artigo publicado nos Anais da XXXVI Jornadas Sul Americanas de Engenharia Estrutural em Montevideu – Uruguai em Novembro/2014.



"Estruturas para o Desenvolvimento, Integração Regional e Bem-Estar Social"

RESISTÊNCIA MECÂNICA DE PASTAS DE CIMENTO PRODUZIDO COM NANOTUBOS DE CARBONO PARA POÇOS DE PETRÓLEO

MECHANICAL STRENGTH OF OIL-WELL CEMENT PASTES PRODUCED WITH CARBON NANOTUBES

Júnia N. de Paula(P) (1); José Márcio F. Calixto (2); Luís Orlando Ladeira (3); Péter Ludvig (4); Tarcizo C. Souza (5); Ana Paula Nepomuceno (6)

(1) MSc. Prof. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, doutoranda do PROPEEs, UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

(2) PhD. Prof. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas – PROPEEs, UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

(3) PhD. Prof. Departamento de Física da UFMG.

(4) DSc. Prof. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.

(5) Mestrando de Engenharia de Materiais, UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

(6) Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, Brasil.

Endereço para correspondência: juniastief@gmail.com; (A) Apresentador

Resumo

A pesquisa analisa a resistência mecânica de pastas de cimento produzido com nanotubos de carbono (NTC) para poços de petróleo. Os NTC foram crescidos pelo processo de deposição química da fase vapor diretamente sobre o clínquer de cimento. Pastas de cimento com 0,1% de NTC e dispersantes à base de policarboxilato (0,05%) e polinaftaleno sulfonado (0,1%) foram produzidas e avaliadas. Os resultados obtidos foram comparados com pastas de cimento sem NTC e mesma concentração de dispersantes. Foram realizados ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral na idade de 7 dias. O método de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado para análise da microestrutura das pastas de cimento. A resistência à tração por compressão diametral apresentou valores 24% superior nas pastas de cimento com 0,1% de NTC e 0,1% do dispersante à base de polinaftaleno sulfonado e 16% para as pastas com 0,1% de NTC e 0,05% de dispersante à base de policarboxilato quando comparados com pastas de cimento sem NTC na mesma proporção de dispersante. A resistência à compressão não apresentou variação significativa com a adição de 0,1% de NTC.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, pastas de cimento, poços de petróleo, resistência mecânica.

Abstract

The research analyzes the mechanical strength of cement slurries produced with carbon nanotubes (CNT) for oil wells. CNT was grown in cement clinker by chemical vapor deposition procedure (CVD). Cement pastes with 0.1% of CNT and polycarboxylate (0.05%) and sulfonated polynaphthalene (0.1%) dispersants were produced and evaluated. Compressive and splitting tensile strength were measured at the age of 7 days. Those mechanical test results were compared with cement pastes without NTC and same concentration of dispersants. Their microstructure was analyzed by scanning-electron microscopy (SEM). The splitting tensile strength was 24% higher in the cement pastes with 0.1% of CNT and 0.1% of the sulfonated polynaphthalene dispersant and 16% for the pastes with 0.1% of CNT and 0.05% of polycarboxylate dispersant when compared with CNT free cement pastes with the same ratio of dispersant. The compressive strength did not present significant variation with the addition of 0.1% of CNT.

Key-words: Carbon Nanotubes, cement paste, oil wells, mechanical behavior.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Petroleum Science and Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/petrol

Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes



Júnia Nunes de Paula^{a,*}, José Márcio Calixto^b, Luiz Orlando Ladeira^c, Péter Ludvig^a, Tarcizo Cruz C. Souza^d, José Marcelo Rocha^e, Aline A. Vargas de Melo^e

^a Federal Center for Technological Education of Minas Gerais, Brazil

^b Structural Engineering Department at Federal University of Minas Gerais, Brazil

^c Physics Department at Federal University of Minas Gerais, Brazil

^d Construction Material Engineering Department at Federal University of Minas Gerais, Brazil

^e Petrobrás Research Center, Rio de Janeiro, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 January 2014

Accepted 18 July 2014

Available online 28 July 2014

Keywords:

carbon nanotubes
cement paste
rheological behavior
mechanical properties
oil wells

ABSTRACT

This paper analyzes the influence of carbon nanotubes (CNTs) on the rheological and mechanical properties of cement slurries used in oil wells. CNTs were grown directly onto the cement clinker by chemical vapor deposition. Cement pastes containing 0.1% and 0.3% of CNT bwoc were compared with CNT-free slurries. Lignosulfonate (0.2% bwoc) was used as dispersant in all cement slurries. Compressive and tensile strength were evaluated at the ages of 48 h and 7 days. The results show that the addition of CNTs does not alter the rheological behavior and stability of the cement slurries considering the dispersant and concentrations employed. On the other hand, the presence of CNTs in the cement slurries increases the tensile strength by approximately 15% at 48 h and 7 days of aging for 0.1% CNT bwoc.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The oil well cementing is considered a critical operation, not only during drilling, but for all remaining period of production. Cement pastes have been used since the early days of the oil industry. They fulfill several purposes such as stabilizing and maintaining the structure, and isolating the area of oil/gas production from the rock formation. Discoveries of new reserves in adverse conditions of exploration and the need to recover mature wells may create severe temperature and pressure conditions during cementing procedures. As a consequence, flaws in well cementing have increased and required a greater number of interventions during production. They increase production costs and may impact the environment (Nelson and Guillot, 2006).

The search for alternative materials for cementing of oil wells has increased worldwide. It is desirable that these alternative materials render ultimately a cement that is stronger, more durable, more flexible, and more resistant to shocks (Patil and Deshpande, 2012).

Carbon nanomaterials, such as carbon nanotubes (CNTs), nanofibers (CNFs) and graphene, have recently attracted tremendous scientific interest due to their remarkable and useful properties, such as exceptional tensile strength, elastic modulus, and electrical and thermal conductivity (Dresselhaus et al., 1996). These materials are promising candidates for next-generation high-performance structural and multi-functional composite materials (Kuilla et al., 2010; Huang et al., 2012; Nasibulin et al., 2013).

As a novel advanced functional material, CNTs have been considered for use in energy-saving elements, in green catalytic processes, and in storage materials. Thus, they have caught the attention of multidisciplinary scientists worldwide to be used in a more sustainable society (Zhang et al., 2011).

Carbon nanotubes (CNTs) are graphene sheets rolled up to form cylinders or tubes. A single walled CNT looks like a single sheet rolled up into a tube, while multiwall CNTs look like multiple sheets rolled into a series of tubes, one inside the other. A single walled CNT is typically 1–3 nm in diameter and a micrometer or more long. Multiwall CNTs typically range in diameter from 10 to 40 nm, but have the same length as the single walled variety (Makar et al., 2005). According to Santra et al. (2012), CNTs behave as one-dimensional material. In addition, they present tensile strength and Young's modulus values ten times greater than steel and a density five times smaller (Salvetat et al., 1999; Shah et al., 2009). Consequently CNTs have very high aspect ratios (length/diameter ratio) and can be distributed widely and densely at the

* Corresponding author. Tel.: +55 31 34091996.

E-mail addresses: junia@curvelo.cetmg.br (J.N. de Paula), calixto@dees.ufmg.br (J.M. Calixto), ladeira@fisica.ufmg.br (L.O. Ladeira), peter@civil.cetmg.br (P. Ludvig), tarcizocruz@gmail.com (T.C.C. Souza), jmrocha@petrobras.com.br (J.M. Rocha), alineav@petrobras.com.br (A.A.V. de Melo).

