

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Utilização de Resíduo Cerâmico em Pastas de Cimento de Poços de Petróleo como Aditivo para Aprimorar a Resistência Mecânica

AUTORES:

Pablo Diego Pinheiro de Souza; Renan Alves Soares; Thiago Lucena de Macedo Guedes; Júlio César de Oliveira Freitas; Dulce Maria de Araújo Melo; Antonio Eduardo Martinelli.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUO CERÂMICO EM PASTAS DE CIMENTO DE POÇOS DE PETRÓLEO COMO ADITIVO PARA APRIMORAR A RESISTÊNCIA MECÂNICA

Abstract

This study aimed to verify the influence of the addition of a ceramic waste on the mechanical strength of cement pastes used in oil wells. The evaluation was made by compressive strength testing, X-ray diffraction testing (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed the compressive strength of the samples increases with an increase in the residue concentration. This evolution is attributed to the consumption of calcium hydroxide and the additional formation of hydrated compounds which was evidenced through X-ray diffraction and the greater compactness of the slurry due to the filling of their empty spaces shown by microscopy.

Introdução

Nos últimos anos muitas pesquisas vêm sendo realizadas com materiais alternativos de baixo valor agregado com o intuito de torná-los produtos de interesse comercial. Dentre os materiais alternativos utilizados em pastas de cimento e concretos, destacam-se aqueles que apresentam características de material pozzolânico [1] [2] [3]. Os materiais pozzolânicos são produtos a base de silicatos e aluminatos que reagem com o hidróxido de cálcio gerado durante a hidratação do cimento, formando fases hidratadas com propriedades cimentantes, proporcionando, dessa forma, uma melhoria nas propriedades mecânicas do cimento endurecido [4]. A substituição de parte do cimento por um aditivo pozzolânico provoca um maior preenchimento dos poros, diminuindo a permeabilidade, aumentando a resistência mecânica e a durabilidade de cimentos e concretos devido a uma menor susceptibilidade a reações deletérias [5].

Porém, a adição de qualquer aditivo mineral fino em pastas de cimento é capaz de provocar um aumento na sua resistência à compressão, o qual está relacionado à maior nucleação de fases causada pelo resíduo nas primeiras idades de hidratação, que provoca um melhor refinamento na estrutura, resultando em um maior preenchimento dos poros, fazendo com que a matriz de cimento endurecida apresente maior compactidade. Aditivos pozzolânicos, além de proporcionar esse aumento de resistência nas primeiras idades, em idades posteriores provocam uma melhoria adicional na resistência mecânica do cimento endurecido devido ao consumo do hidróxido de cálcio, que é uma fase fraca, pelo aditivo e devido à formação adicional de silicatos de cálcio hidratados, que são fases de maior resistência mecânica [6].

Para ter certeza da ocorrência de reações pozzolânicas entre o aditivo adicionado e a pasta de cimento se faz necessário a utilização de alguma técnica que mostre a redução da quantidade de hidróxido de cálcio, visto que este é o principal indício da ocorrência deste tipo de reação química. Portanto, a técnica de difração de raios X pode ser utilizada esse tipo de determinação, para isto deve-se observar as alterações de intensidade dos picos de Portlandita (hidróxido de cálcio). Em uma pasta de cimento aditivada com material pozzolânico, parte ou todo o hidróxido de cálcio é consumido, o que normalmente provoca uma redução na intensidade dos picos correspondentes [6].

Destarte, esse estudo teve como objetivo avaliar a capacidade de um resíduo cerâmico como aditivo capaz de aumentar a resistência mecânica através de reações pozzolânicas de pastas de cimento utilizadas em operações de cimentação de poços de petróleo. A caracterização das pastas foi realizada através de ensaios de resistência mecânica, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Metodologia

Inicialmente, o resíduo cerâmico foi caracterizado pelas técnicas de fluorescência de raios X (utilizada para determinação da composição química) difração de raios X (utilizada para determinar as fases presentes) e granulometria a laser.

Foi utilizado nessa pesquisa um cimento Portland Especial, o qual é modificado industrialmente, possuindo propriedades equivalentes ao cimento Portland API classe G para operações de cimentação de poços de petróleo.

Foram formuladas pastas contendo resíduo cerâmico nas proporções de 10 a 30%, além de uma pasta de referência contendo apenas cimento e água. O peso específico da pasta foi fixado em $1,87 \text{ g/cm}^3$ (15,6 lb/gal), pois este é o peso de pasta mais comumente utilizado em operações de cimentação utilizando o cimento Portland classe especial. A Tabela 1 apresenta as massas de cada componente para cada uma das formulações estudadas, bem como o fator água-cimento (FAC) das pastas.

Tabela 1. Composição mássica e fator água-cimento das formulações estudadas.

	Concentração (%)	Composição (g)			Fator água/cimento (FAC)
	RC	Cimento	Água	Resíduo	
RFNC	---	765,75	353,16	---	0,46
10RC	10	705,11	343,23	70,51	0,49
20RC	20	653,69	334,63	130,74	0,51
30RC	30	609,25	327,19	182,78	0,54

A mistura das pastas de cimento foi realizada em um misturador Chandler - modelo 80-60, em conformidade com a norma API 10A [7], e foram moldados corpos-de-prova cúbicos 5,0 cm de aresta. Em seguida as pastas foram submetidas à cura completamente imersas em um banho térmico equipado com um sistema de agitação, o qual assegurava a uniformidade da temperatura em 38 °C. Após 28 dias de cura, os corpos-de-prova foram submetidos a ensaios mecânicos em uma Máquina Universal de Ensaio da Shimadzu segundo os procedimentos recomendados pela norma brasileira NBR 9831 [8]. Em seguida as pastas curadas foram caracterizadas por difração de raios X a fim de verificar se o resíduo adicionado provocou alguma mudança nas fases presentes e algumas amostras foram observadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura.

Resultados e Discussão

A composição química do resíduo cerâmico, obtida através da técnica de fluorescência de raios X, é exibida na Tabela 2. Analisando a composição verifica-se que este resíduo se enquadra como material pozolânico de acordo com as condições exigidas pela norma brasileira NBR 12653 [9], a qual exige que a soma dos elementos SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 seja superior a 50%, a quantidade de SO_3 seja menor que 4,0% e a de Na_2O não ultrapasse 1,5%.

Tabela 2. Composição química, na forma de óxidos, do resíduo cerâmico.

Elemento	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
%	62,01	21,77	7,16	4,07	2,12	1,18	0,75	0,00

A análise por difração de raios X, exibida na Figura 1, revelou que o resíduo é formado, em sua maior proporção, por sílica (SiO₂) na forma de quartzo e por pequenas quantidades de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂). No difratograma do resíduo pode-se notar, ainda, a presença de uma região amorfa entre 15 e 40°, aproximadamente, o que é uma boa característica para aditivos pozolânicos, pois os aditivos menos cristalinos apresentam maiores taxas de reatividade [10].

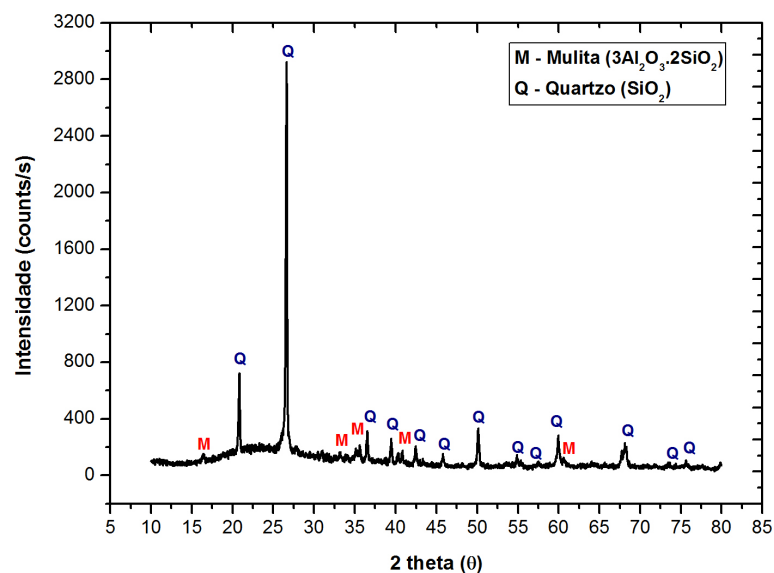
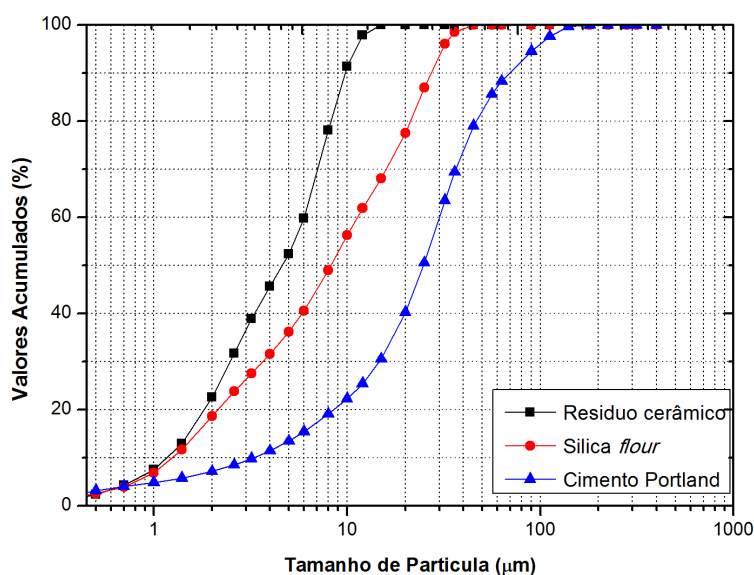


Figura 1. Difratograma de raios X do resíduo cerâmico.

Figura 2. Distribuição granulométrica do cimento, sílica *flour* e resíduo cerâmico.

A Figura 2 exibe a curva de distribuição granulométrica do resíduo cerâmico juntamente com a do cimento e da sílica *flour* (um material pozolânico muito utilizado). O ensaio mostrou que o resíduo apresenta um diâmetro médio das partículas de 5,13 μm e 90% delas sendo menores que 9,79 μm , o que faz com que o resíduo também se encaixe na categoria de material pozolânico segundo a norma brasileira NBR 12653 [15], a qual exige que no máximo 34% das partículas do material sejam maiores que 45 μm . Em comparação com o cimento e com a sílica *flour*, o resíduo cerâmico é o que apresenta a menor média de tamanho de grão, 5,13 μm , contra 24,73 μm e 8,26 μm do cimento e da sílica *flour*, respectivamente.

Os resultados de resistência à compressão das formulações estudadas são exibidos na Figura 3. No gráfico observa-se que a resistência mecânica das pastas é diretamente proporcional à concentração do resíduo. A pasta contendo 30% de adição obteve um ganho de resistência de mais de 35% em relação à pasta de referência. Este efeito está relacionado, possivelmente, às reações pozolânicas provocadas pelo resíduo cerâmico na matriz de cimento, contudo, a constatação da ocorrência desse tipo de reação apenas pela técnica de resistência à compressão não é recomendada, visto que o principal indício da ocorrência destas é a diminuição da quantidade do hidróxido de cálcio nas pastas de cimento aditivadas em relação à pasta de referência, o que não pode ser observado apenas com a técnica supracitada.

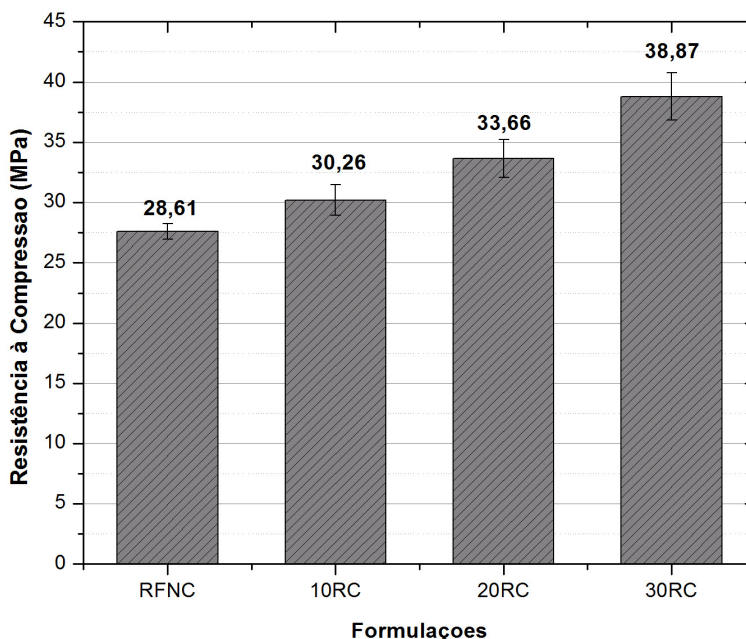


Figura 3. Ensaio de resistência à compressão.

Existe uma regra, conhecida como “Lei de Abrams do fator água/cimento”, que estabelece que a resistência à compressão de pastas de cimento é inversamente proporcional ao fator água-cimento – FAC [16]. Porém, as pastas aditivadas com resíduo cerâmico não seguiram esta regra, apresentando resistência superior com o aumento do FAC. Este fato pode ser explicado devido ao resíduo adicionado apresentar pequena granulometria e, conseqüentemente, grande área superficial, necessitando, desta maneira, de uma elevada quantidade de água para envolver todas as suas partículas, não causando prejuízo na água necessária para a hidratação do cimento.

Para medir o efeito pozolânico do aditivo, devem ser observadas as alterações de intensidade dos picos de Portlandita (hidróxido de cálcio), sendo os principais estão localizados nos ângulos 18,94° e 34,10°. Em uma pasta de cimento com material pozolânico, parte ou toda Portlandita é

consumida pela reação com a pozolana, o que normalmente provoca uma redução na intensidade dos picos correspondentes [5]. Por serem fases amorfas, os picos de CSH não sofrem alterações tão significativas.

Os difratogramas da pasta de referência e das pastas contendo resíduo cerâmico como aditivo podem ser observados na Figura 4. Todas as amostras apresentaram as mesmas fases, porém com mudanças significativas na intensidade dos picos em relação à pasta de referência. Os resultados obtidos mostram que as pastas contendo resíduo cerâmico possuem um teor de hidróxido de cálcio inferior à pasta de referência e, ainda, apresentam uma redução à medida que aumenta a concentração do aditivo. Este efeito está relacionado às reações pozolânicas provocadas pelo resíduo cerâmico na matriz de cimento como, também, pelo preenchimento dos seus poros, o que diminui e limita a precipitação do hidróxido de cálcio em grandes cristais [11].

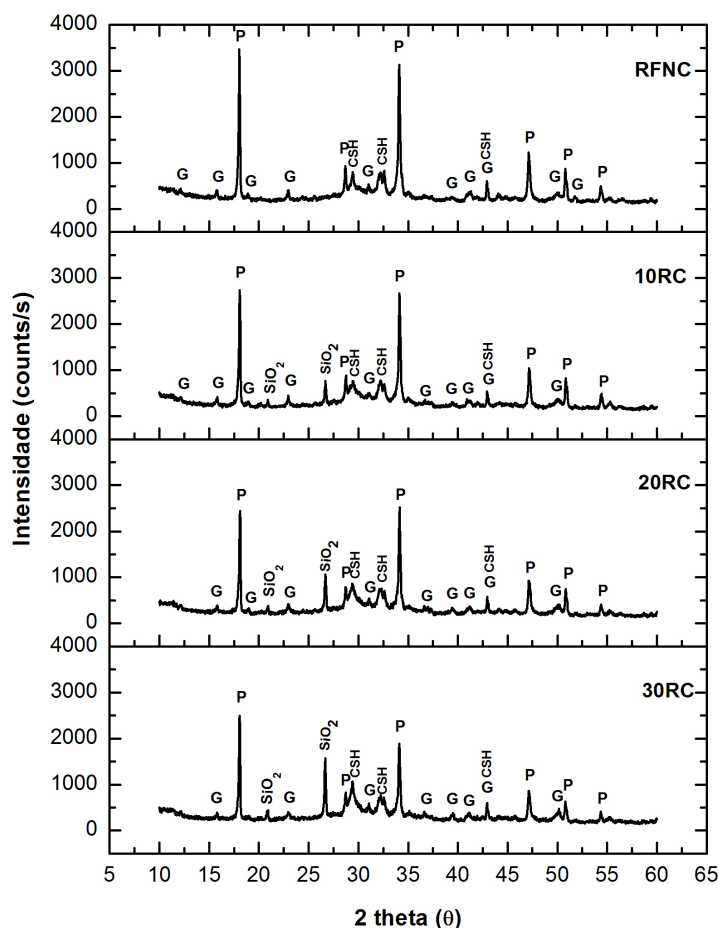


Figura 4. Difratograma de raios X da pasta de referência e das pastas aditivadas. Onde: P – Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), SiO_2 – Sílica, CSH – $\text{Ca}_{1.5}\cdot\text{SiO}_{3.5}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, G – Gismondine ($\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\cdot\text{Si}_2\cdot\text{O}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Na Figura 5 é feita uma análise da redução do teor de Portlandita de acordo com a intensidade dos dois principais picos dessa fase. É possível ver claramente a diminuição da intensidade dos picos de Portlandita com o aumento da concentração do resíduo, confirmando a ocorrência de uma reação pozolânica entre o resíduo cerâmico e a Portlandita.

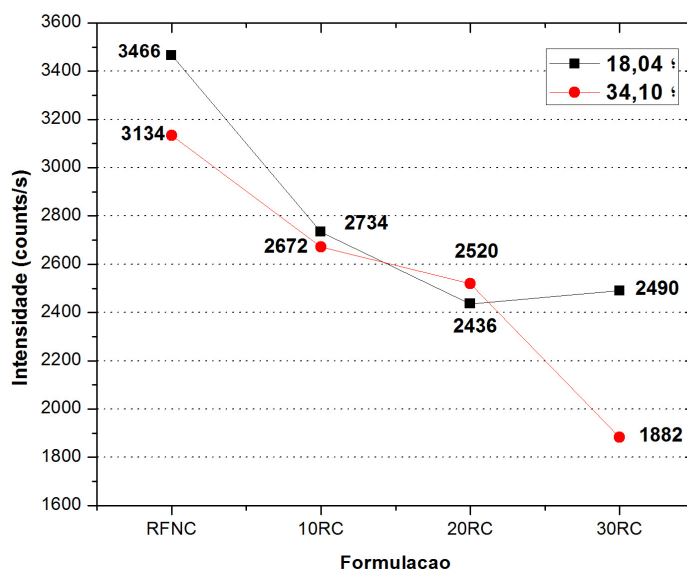


Figura 5. Análise da redução do teor de Portlandita nas pastas.

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar se houve alterações na distribuição das fases no cimento endurecido (Figura 9). Para as pastas aditivadas, foi observado o aumento da formação do C-S-H e, principalmente, uma redução nos espaços vazios. O preenchimento dos poros do cimento endurecido pode ser atribuído: à reação pozolânica entre o resíduo cerâmico com o hidróxido de cálcio e a precipitação das fases formadas nessa reação; a maior nucleação de fases causada pelo resíduo nas primeiras idades de hidratação do cimento, provocando um melhor refinamento na estrutura e; a acomodação das partículas do resíduo que não reagiu, por essas apresentarem granulometria muito pequena.

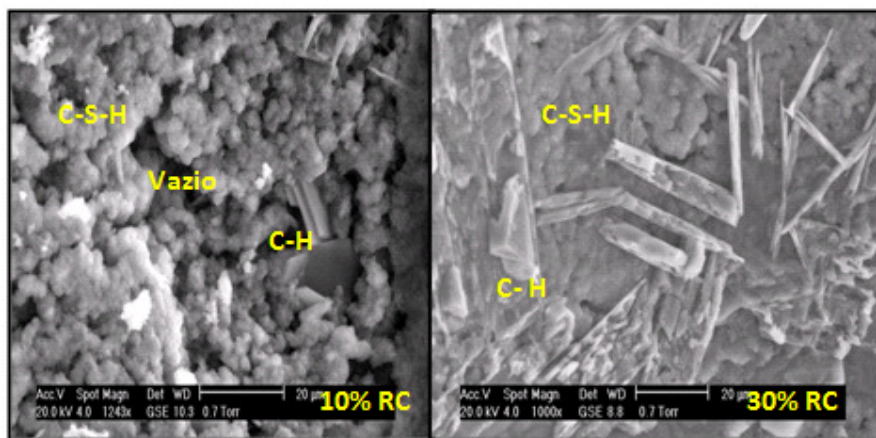


Figura 9. MEV: formação e crescimento da fase C-S-H, a) 10% RC; b) 30% RC.

Portanto, pode-se atribuir a evolução da resistência à compressão das pastas aditivadas com resíduo cerâmico ao consumo da Portlandita em favor da formação de compostos hidratados, o que foi evidenciado através dos ensaios de difração de raios X e pela maior compacidade da pasta devido ao preenchimento dos seus vazios, mostrado através da microscopia eletrônica de varredura.

Conclusões

1. Os ensaios de fluorescência de raios X e granulometria indicaram que o resíduo cerâmico atende aos requisitos exigidos pela norma NBR 12653, classificando-o como material pozolânico.
2. Os ensaios de resistência à compressão mostraram que esta é diretamente proporcional à quantidade de resíduo adicionado.
3. A reação pozolânica do cimento com o resíduo ficou bem caracterizada pelos ensaios de difração de raios X, os quais exibiram uma redução de intensidade dos picos principais da fase Portlandita diretamente proporcional a quantidade de resíduo adicionado.
4. Através da microscopia eletrônica de varredura foi possível observar uma maior formação de fases CSH e, também, uma redução da porosidade do cimento com o aumento da concentração do resíduo cerâmico, o que contribui para a maior resistência mecânica apresentada pelas pastas aditivadas.
5. Foram desenvolvidas pastas com uma redução de até 20% da massa do cimento e um aumento de mais de 35% na resistência à compressão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Cimentos da UFRN e à PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

- [1] LAVAT, A. E.; TREZZA, M. A.; POGGI, M. Characterization of ceramic roof tile wastes as pozzolanic admixture. *Waste Management*, 29 (2009), pg. 1666–1674.
- [2] BARATA, M. S.; DAL MOLIN, D. C. C. Avaliação preliminar do resíduo caulínico das indústrias de beneficiamento de caulim como matéria-prima na produção de uma metacaulinita altamente reativa. *Ambiente Construído*, v. 2, n. 1, p. 69-78, 2002.
- [3] GONÇALVES, J. P.; TOLEDO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. *Ambiente Construído*, v. 6, n. 4, p. 83-94, 2006.
- [4] LEA, F. M. *The chemistry of cement and concrete*. Chemical publishing company, 1971.
- [5] SNELLINGS R.; MERTENS, E. G.; ELSSEN, A, J. Calorimetric Evolution of the Early Pozzolanic Reaction of Natural Zeolites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (2010) 101:97–105.
- [6] MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. São Paulo: Pini, 1994.
- [7] AMERICAN PETROLLEUM INSTITUTE. API SPEC 10: API SPEC 10A – *Specifications for cements and materials for well cementing*, 2000(a).
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos – Requisitos e métodos de Ensaios: NBR9831*. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- [9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *Materiais pozolânicos - Especificação: NBR 12653*. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- [10] NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*. 2 ed. São Paulo: Pini, 1997.
- [11] NELSON, E. B. *Well Cementing*. Sugar Land, Texas: Dowell Schlumberger Educational Service, 1990.