



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

COSMA DANIELA DOS SANTOS

Avaliação de resíduo da indústria de cerâmica vermelha no vale do Açu/RN
como material pozolânico em pastas de cimento para poços petrolíferos.

MOSSORÓ

2023

COSMA DANIELA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA NO
VALE DO AÇU/RN COMO MATERIAL POZOLÂNICO EM PASTAS DE CIMENTO
PARA POÇOS PETROLÍFEROS.**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Mecânica.

Orientador: Zoroastro Torres Vilar, Prof. Dr

MOSSORÓ

2023

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

dd722 dos Santos, Cosma Daniela.
a Avaliação de resíduo da indústria de cerâmica vermelha no vale do Açu/RN como material pozolânico em pastas de cimento para poços petrolíferos. / Cosma Daniela dos Santos. - 2023.
44 f. : il.

Orientador: Zoroastro Torres Vilar.
Coorientador: Rodrigo César Santiago.
Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia Mecânica, 2023.

1. Cimentação em poços de petróleo. 2. Resíduo cerâmico. 3. Sílica flour. I. Torres Vilar, Zoroastro, orient. II. Santiago, Rodrigo César , co-orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

COSMA DANIELA DOS SANTOS

**AVALIAÇÃO DE RESÍDUO DA INDÚSTRIA DE CERÂMICA VERMELHA NO
VALE DO AÇU/RN COMO MATERIAL POZOLÂNICO EM PASTAS DE CIMENTO
PARA POÇOS PETROLÍFEROS.**

Monografia apresentada a Universidade
Federal Rural do Semi-Árido como requisito
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Mecânica.

Defendida em: 19 / 05 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Zoroastro Torres Vilar, Prof. Dr. (UFERSA)
Presidente

Rodrigo César Santiago, Prof. Dr. (UFRN)
Membro Examinador

Glauco Soares Braga, Prof. MSc. (IFRN)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha gratidão aos meus pais, Maria Zenilda de Oliveira e Miraci Jose dos Santos, por sempre me apoiarem ao longo dessa jornada.

Agradeço aos meus irmãos por sua colaboração e serenidade nos momentos mais desafiadores.

Sou grato ao meu orientador, o professor doutor Zoroastro Torres Vilarter, por ter assumido o compromisso de me guiar neste Trabalho de Conclusão de Curso.

Também agradeço ao meu coorientador, o professor doutor Rodrigo César Santiago, por toda a dedicação e orientação ao longo desta jornada, bem como por participar da banca.

Sou grata a Felipe Cavalcante, técnico da UFRN, por me ajudar nas pesquisas e fazer tudo o que estava ao seu alcance.

Agradeço a Glauco Soares Braga, professor doutor, por aceitar o convite de fazer parte da minha banca.

Expresso minha gratidão a todos os professores que ministraram aulas no curso de Engenharia Mecânica da UFERSA/Mossoró, por me envolverem em sua história, bem como aos colegas que caminharam ao meu lado nessa jornada de luta constante.

Para compreender a verdade tem de ter uma mente muito precisa e clara, e não uma mente inteligente, mas capaz de ver sem distorção, uma mente aberta e inocente.

Jiddu Krishnamurti

RESUMO

A cimentação dos poços de petróleo é de extrema importância para integridade e durabilidade dos mesmos, tanto durante a fase de construção como durante todo seu ciclo de vida, dando sustentação a coluna de revestimento e vedando hidraulicamente diferentes zonas de interesse. Uma vez ocorrendo falhas na cimentação ou não controle dela, podem ocorrer acidentes que causam danos ambientais, pessoais e grandes perdas financeiras para empresa. O cimento para poço de petróleo é de aplicação bastante específica, pois este é submetido a diferentes faixas de temperatura e pressão, além de ter que atender a diversos outros fatores operacionais, sem que haja comprometimento de sua resistência mecânica. Este presente trabalho visa a utilização de resíduo da indústria vermelha como aditivo, em substituição parcial do cimento Portland, visando a melhoria das propriedades mecânicas e a redução do custo de produção do cimento para poços de petróleo. O material foi caracterizado através de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), e massa específica, foram elaboradas quatro pastas de cimento, sendo uma padrão, contendo apenas água e cimento, uma pasta de referência contendo o aditivo comercial e outras duas contendo proporções de 20% e 35% do CRV(resíduo cerâmica vermelha) para análises comparativas sendo estas curadas em temperatura 100°F (38°C). Na caracterização das pastas, foram realizadas as técnicas de DRX, ensaios de estabilidade e resistência à compressão, tudo de acordo com as normas API RP 10B-2. Pode-se concluir que as pastas formuladas demonstraram resultados satisfatórios nos testes de estabilidade e resistência à compressão após 24 horas de cura. Além disso, essas pastas desenvolveram uma boa resistência à compressão aos 28 dias, obtendo resultados próximos à pasta formuladas com cimentos Portland especial de classe G e superior à adicionada com aditivo comercial, para uma densidade de pasta de 14,5 lb/gal. Esses resultados indicam a viabilidade do uso das pastas formuladas na cimentação de poços de petróleo rasos, especialmente a pasta RCV35, que obteve os melhores resultados nos ensaios de estabilidade e resistência mecânica. Tendo em vista que se trata de um aditivo oriundo de resíduo industrial, ele se mostra bem atrativo tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental.

Palavras-chave: Cimentação em poços de petróleo. Resíduo cerâmico. Sílica flour.

ABSTRACT

The cementing of oil wells is of utmost importance for their integrity and durability, both during the construction phase and throughout their lifespan, providing support to the casing string and hydraulically sealing different zones of interest. Once failures in cementing occur or there is a lack of control, accidents can happen, resulting in environmental damage, personal harm, and significant financial losses for the company. Cement for oil wells has highly specific applications, as it is subjected to varying temperature and pressure ranges, while also needing to meet various operational factors without compromising its mechanical strength. This study aims to utilize waste from the red ceramics industry as an additive, partially replacing Portland cement, with the goal of improving mechanical properties and reducing the production cost of cement for oil wells. The material was characterized through X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), and specific mass measurements. Four cement paste were prepared for comparative analysis: a standard paste containing only water and cement, a reference paste containing a commercial additive, and two other pastes containing proportions of 20% and 35% of the red ceramic waste (RCV). These pastes were cured at a temperature of 100°F (38°C). The characterization of the pastes involved XRD techniques, stability tests, and compressive strength tests, all performed according to API standards. It can be concluded that the formulated pastes showed satisfactory results in the stability and compressive strength tests after 24 hours of curing. In addition, these pastes developed a good compressive strength at 28 days, obtaining results close to the paste formulated with special class G Portland cement and superior to that added with a commercial additive, for a paste density of 14.5 lb/gal. These results indicate the feasibility of using formulated pastes in the cementation of shallow oil wells, especially the RCV35 paste, which obtained the best results in stability and mechanical strength tests. Considering that this additive originates from industrial waste, it proves to be economically and environmentally attractive.

Keywords: Cementation in oil wells. Ceramic residue. Silica flour.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fases da hidratação do cimento portland.....	16
Figura 2.2: Quantidade de Peças da cerâmica vermelha produzida anualmente no Brasil e Rio Grande do Norte.....	20
Figura 2.3: Resíduo da cerâmica vermelha localizada no município de Assú/RN.....	21
Figura 4.1: Fluxograma geral do procedimento Metodológico.....	23
Figura 4.2: Banho termostático.....	27
Figura 4.3: Tubos decantadores.....	28
Figura 5.1: Difratoograma da formulação PP, com cura de 28 dias.....	32
Figura 5.2: Difratoograma da formulação SF35, com cura de 28 dias.....	33
Figura 5.3: Difratoograma da formulação RCV20, com cura de 28 dias.....	33
Figura 5.4: Difratoograma da formulação RCV35, com cura de 28 dias.....	34
Figura 5.5: Resistência à compressão dos cimentos PP – Água e cimento, SF 35%, CV 35% e CV20% misturada.....	35
Figura 5.6: Amostra do cimento com CV 20% durante o ensaio de resistência compressão...	36
Figura 5.7: Amostra do cimento com CV 35% durante o ensaio de resistência compressão...	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Densidade e volume específico a 27,9 °C dos materiais utilizados.....	26
Tabela 4.2: Concentração dos aditivos das pastas de densidade 1,88 g/cm ³ (15,68 lb/gal)....	26
Tabela 5.1: Composição química da sílica flour.....	30
Tabela 5.2: Composição química do resíduo cerâmico.....	31
Tabela 5.3: Estabilidade da pasta com 20% de RCV	38
Tabela 5.4: Estabilidade da pasta com 35% de RCV	38

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 Objetivos Gerais	11
1.2 Objetivos Específicos	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 Cimentação de poços de petróleo	12
2.2 Cimentos para poços de petróleo	13
2.2.1 Cimento Portland	14
2.2.1.1 Conceito.....	14
2.3 Reações de hidratação	15
2.4 Materiais pozolânicos	16
2.5 Materiais Alternativos.....	17
2.6 Resíduo cerâmico	18
3. ESTADO DA ARTE.....	22
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 Materiais utilizados	24
4.1.1 Resíduo de cerâmica vermelha (RCV).	24
4.1.2 Cimento	24
4.1.3 Sílica	24
4.1.4 Água	24
4.2 Caracterização do resíduo	24
4.2.1 Massa Específica	24
4.2.2 Análise Granulométrica	24
4.2.3 Análise Química.	25
4.2.4 Análise Difração de Raios x	25
4.3 Formulação e caracterização das pastas	25
4.3.1 Cálculo das pastas.....	25

4.3.2 Mistura das pastas.....	26
4.3.3 Cura das pastas	26
4.3.4 Resistência à Compressão	27
4.3.5 Análise difração de raios x	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1 Caracterização do resíduo cerâmica Vermelha	29
5.1.1 Massa Específica	29
5.1.2 Análise Granulométrica	29
5.1.3 Fluorescência de raios-x (FRX).....	29
5.2 Caracterização das pastas	32
5.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	32
5.2.2 Resistência à compressão.	35
5.2.3 Ensaio de Estabilidade.....	37
6 CONCLUSÕES.....	39
7 REFERÊNCIAS	28

1 INTRODUÇÃO

Quando se trata de cimentação de poços de petróleo, o cimento Portland é o tipo cimento mais utilizado na execução dessa tarefa. Geralmente o cimento mais comum nessa operação é o especial da classe G, pois esse possui todas as características que suportam adversidades encontradas em poços de petróleo como altas temperaturas, pressões e ambientes corrosivos.

Geralmente o cimento usado na cimentação de poços de petróleo com, temperatura normal é o cimento Portland semelhante ao empregado na construção civil. Entretanto, para garantir segurança do poço e o cimento tenha a resistência necessária para suportar as cargas e pressões encontradas na área de perfuração, é normal adicionar certos aditivos especiais.

Os aditivos de cimento foram desenvolvidos para permitir que o cimento seja usado em diferentes condições de poço. O desenvolvimento de aditivos tem sido uma tarefa contínua e incessante para melhorar as propriedades de desempenho onde quer que sejam utilizados. Geralmente os aditivos mais utilizados são os ricos em sílica ou farinha de sílica, que resultado da trituração de quartzo e, quando misturado ao cimento têm um efeito desejado em relação às propriedades mecânicas do cimento (DUARTE, 2015).

A etapa de cimentação de poços de petróleo desempenha um papel crucial em toda a atividade de exploração de petróleo. Problemas durante o processo de cimentação podem levar a uma série de consequências, desde questões de resolução simples até a redução da vida útil do poço ou até mesmo sua completa inutilização.

O processo de cimentação do espaço anular é feito por meio bombeio da pasta obtida da mistura de cimento com água, na qual é movida através da própria tubulação. Após a finalização da cimentação a pasta deve endurecer e fixar fortemente à superfície externa do revestimento e à parede do poço, em tempos predeterminados (THOMAS, 2004).

Sendo assim, essa pesquisa tem como finalidade a caracterização de um resíduo cerâmico vermelho, que será substituído parcialmente na pasta de cimento Portland, utilizada na operação de cimentação, e observar se a mesma mantém as propriedades mecânicas.

A utilização de um resíduo industrial pode ser uma ótima opção incremental para cimentos de poços de petróleo, uma vez que pode conferir melhores propriedades mecânicas e se mostrar ser bem interessante do ponto de vista econômico, por ser tratar de um subproduto de baixo valor, o que reduzirá o custo da produção, pois substituiria parcialmente o cimento Portland que tem um custo mais elevado, como também do ponto de vista ambiental, pois

estará reutilizando um material descartável, contribuindo assim, para reciclagem desses resíduos.

1.1 Objetivos Gerais

Avaliar a potencialidade do resíduo cerâmica vermelha incorporada em pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o resíduo para determinação de suas propriedades físicas e químicas;
- Formular pastas com diferentes proporções do aditivo alternativo, pasta padrão e pasta de referência para avaliar as suas propriedades mecânicas;
- Sugerir uma faixa de concentração do resíduo adequada para operações de poços de petróleo convencionais

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cimentação de poços de petróleo

A primeira operação que se tem registrada da cimentação de poços de petróleo foi em 1903, quando Frank F. Hill, juntamente com a Union Oil Company, misturou 50 sacos de cimentos e bombeou a pasta para interromper fluxo de água de um a zona próxima a do óleo. Após 28 dias, o cimento ganhou resistência e o poço foi finalizado com sucesso. Contudo a cimentação de poços modernos só teve início em 1910 quando Perkins e Double iniciaram a operação de cimentação com dois tampões. Daí em diante, foram feitas grandes melhorias tanto na técnica quanto no equipamento Hibbeller et al, (2000).

A cimentação é uma das etapas da construção de poços de petróleo, as quais visam preenchimento do espaço anular entre o revestimento e a formação exposta a cada fase do poço. Essas cimentações têm finalidades estruturais e, o mais importante, prover isolamento hidráulico, impedindo a movimentação de fluidos entre as formações ou para superfície, constituindo assim um elemento de barreira. Se os objetivos da cimentação não forem concretizados como desejado, é necessária uma operação de correção desta, a qual é geralmente difícil e muito dispendiosa. Logo é muito importante, que o planejamento e a operação da cimentação sejam realizados com bastante atenção por se tratar de atividades críticas durante a construção dos poços Lima, (2018).

Segundo Thomas (2001), “a cimentação primária é a principal cimentação realizada, após a descida de cada coluna de revestimento no poço”.

A operação de cimentação é realizada após a descida de cada tipo de revestimento. A cimentação primária tem como propósito básico, inserir uma pasta de cimento íntegra, livre de contaminações (sem contato com o fluido de perfuração), no espaço anular entre a parede do poço e a superfície externa do revestimento que, após obter sua resistência à compressão, proporciona fixação e vedação eficaz e permanente deste anular. Para isso, ocorre o seguinte processo: ao alcançar a profundidade desejada, retira-se a coluna de perfuração e insere a coluna de revestimento do poço. A pasta de cimento é introduzida no interior do poço e ao penetrar o espaço anular, todo o fluido oriundo do processo de perfuração que ainda se encontra no poço assim como outros fluidos indesejáveis da perfuração são removidos. As zonas de água fresca e do tubo deve ter proteção contra corrosão De Paula Stief (2014).

A cimentação secundária é efetuada quando há necessidade de reparar a cimentação primária. Se por algum motivo, o topo do cimento não atingir a altura esperada no espaço anular, pode-se realizar uma recimentação, fazendo com que a pasta circule por trás do revestimento, por meio de perfurações realizada no revestimento. Caso não seja possível a circulação da pasta, faz-se a compressão de cimento ou squeeze, objetivando a correção dos defeitos localizados na cimentação primária ou sanar vazamentos na coluna de revestimento Thomas, (2001).

2.2 Cimentos para poços de petróleo

O cimento para poços de petróleo possui propriedades específicas, essas devem ser atendidas logo no processo de fabricação, para que o produto tenha de maneira satisfatória as propriedades de plasticidade requeridas, como maior uniformidade da granulometria das partículas constituintes, atendimento aos requisitos físicos e químicos, além de maior compatibilidade com aditivos químicos que são acrescentados na formulação das pastas de cimento em função das características específicas dos poços Cirino (2016).

Para atender esses requisitos a American Petroleum Institute (API) classificou o cimento Portland pelas letras de A a J em função da composição química, que devem estar adequados as condições as quais estes são exposto, tais como profundidade e temperatura do poço (THOMAS 2001). Abaixo temos uma descrição geral sobre cada uma das classes API de cimentos;

- Classe A – - utilizada quando propriedades especiais não são requeridas, até 6.000 pés (1.830m). Corresponde ao cimento Portland comum;
- Classe B – para poços de até 6.000 pés, quando são requeridas condições de moderada e alta resistência ao sulfato;
- Classe C – também para poços de até 6.000 pés, quando é requerida alta resistência nas primeiras idades, com pega rápida. Apresenta alta resistência aos sulfatos;
- Classe D - Para uso em poços de 6.000 até 10.000 pés (3.050 m), sob condições de temperatura moderadamente elevadas e altas pressões. Apresenta alta resistência aos sulfatos;
- Classe E – para profundidades entre 6.000 pés e 14.000 pés (4.270 m,) sob condições de pressão e temperatura elevadas.
- Classe F – para profundidades entre 3.050 m e 4.880 m, sob condições extremamente altas de pressão e temperatura. Apresenta alta resistência aos sulfatos;

- Classe G e H – para utilização sem aditivos até profundidades de 8.000 pés (2.440 m). Como têm composição compatível com aceleradores ou retardadores de pega, estes podem ser usados em todas as condições dos cimentos classes A até E. Ultimamente As classes G e H são os mais usados na indústria do petróleo, inclusive no Brasil.

2.2.1 Cimento Portland

2.2.1.1 Conceito

O cimento Portland é caracterizado como um aglomerante hidráulico, composto por uma mistura de matérias primas como argila, calcário e outros elementos reativos em menores quantidades, durante o aquecimento em um forno rotativo com temperatura de 1450 °C, o material é devidamente dosado e homogeneizado e ocorrem reações de fusão parcial, como resultado, se tem a formação de silicatos de cálcio e aluminatos, pequenos nódulos denominados como clínquer. Em seguida, para obtenção do produto final, o clínquer é moído com a adição de pequenas quantidades de sulfato de cálcio (ou gesso como é comumente conhecido), para retardar o processo de pega prematura do cimento (TAYLOR 1990).

Segundo Thomas (2001) os cimentos são gerados especialmente pela mistura de calcário e argila. O cimento Portland, essencial para a construção civil, resulta da moagem de um produto designado clinquer, obtido pela fundição da mistura calcaria e argila convenientemente dosada e homogeneizada, a qual é adicionada pequena quantidade de gesso (sulfato de cálcio). Os principais componentes do cimento Portland são:

Cal (CaO)	- de 60% a 67%
Sílica (SiO ₂)	- de 17% a 25%
Alumina (Al ₂ O ₃)	- de 3% a 8%
Óxido de Ferro (Fe ₂ O ₃)	- de 0,5% a 6%

“desses quatros componentes principais, designados na química do cimento pelas letras C, S, A e F, respectivamente, derivam os compostos fundamentais mais complexos que determinam as propriedades dos cimentos: ”

Aluminato tricálcico (C₃A) - em contato com a água reage rapidamente e cristaliza em questão de minutos. Durante a hidratação do cimento é o composto que libera maior quantidade de calor. Apesar de ser o responsável pelo controle da pega inicial e endurecimento da pasta é o responsável pela baixa resistência aos sulfatos. Um cimento que apresenta baixa resistência ao sulfato tem que ter em sua composição menos de 3% de C₃A.

Ferro-Aluminato trita-cálcio (C_4AF) - em razão do ferro, é constituinte responsável pela coloração cinzenta do cimento. Libera baixo calor de hidratação e reage menos rapidamente que C_3A . Controla a corrosão química do cimento.

Silicato trita-cálcio (C_3S) - é o componente principal do cimento, sendo o responsável pela resistência mecânica inicial (1 a 28 dias). Em poucas horas se inicia sua hidratação e libera menos calor que C_3A . Cimentos de alta resistência inicial normalmente possui um maior percentual de composto.

Silicato di-cálcio (C_2S) - reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação. Apresenta uma resistência inicial baixa, porém contribui no aumento da resistência mecânica ao longo do tempo.

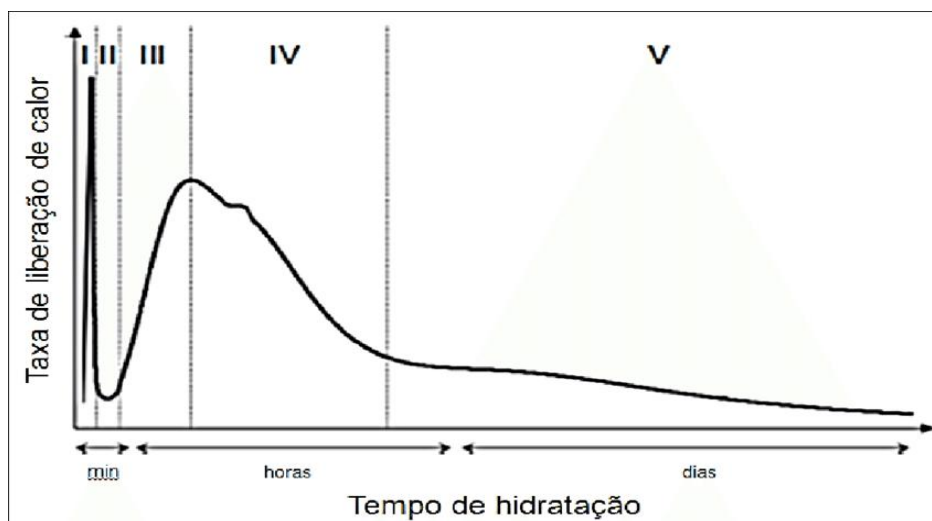
2.3 Reações de hidratação

A reação de hidratação forma produtos que, com o passar do tempo, originam a pasta de cimento endurecida, caracterizada por uma massa firme e resistente. Os produtos de hidratação de cimento não dissolvem com facilidade em água. Assim, quando se adiciona água ao cimento obtém-se uma pasta maleável, que tem a capacidade de conservar essa característica por um certo tempo, após o qual há um aumento rápido da sua viscosidade. Esta perda de plasticidade é conhecida como pega do cimento e é acompanhada por um lento processo de endurecimento em que se originam as propriedades mecânicas das pastas (FREITAS 2007).

Segundo Newman e Choo, (2003), a hidratação do cimento Portland abrange dois processos, dissolução e precipitação, que envolve a dissolução dos compostos anidros do cimento em seus constituintes iônicos, formando hidratos em solução, e, em decorrência da solução sobressaturada, ocorre a precipitação, e conseqüentemente a formação de hidratos. Dessa forma, durante a hidratação do cimento, o procedimento dissolução-precipitação proporciona a reorganização dos constituintes dos compostos originais.

Aitcin e Flatt (2016) descreveram as fases de hidratação do cimento Portland de acordo com taxa de calor da hidratação liberada em relação ao tempo, conforme mostra a Figura 2.1.

Figura 2.1. – Fases da hidratação do cimento Portland.



Fonte: Adaptado de AÏTICIN; FLATT (2016)

Na fase I verifica-se uma alta liberação de calor de hidratação correspondente da dissolução de diferentes tipos de íons e uma hidratação inicial do C3S e do C3A.

Na fase II, conhecido como período de adormecimento, há a atenuação da atividade química resultante da menor solubilidade dos aluminatos diante à presença de gipsita na solução. O segundo ciclo de evolução de calor nas fases III e IV acontece durante 4 a 8 horas, representando o calor de geração da etringita e, inclusive, a liberação de calor da dissolução do C3S e formação do CS-H e da portlandita.

Conforme o tempo passa, a taxa de hidratação dos compostos decresce e maior parte dos compostos C2S e C4AF se hidrata durante a fase V em razão da menor taxa de liberação de calor gerada pelos compostos.

2.4 Materiais pozolânicos

Pozolana é um material inorgânico, podendo ser natural ou sintético, silicoso ou sílico-aluminoso, que pode apresentar propriedade cimentícias quando finamente miúdo e entrando em contato com água e hidróxido de cálcio. Desde antiguidade se emprega a pozolana como material cimentício, registros históricos apontam que, por volta de 2000 anos, os romanos já usavam uma cinza vulcânica em suas construções, o termo “pozolana” vem da cidade italiana pozzuoli que estava situado próximo a depósitos vulcânicos ativos ricos em pozolana, Massazza (1998).

Os materiais pozolânicos são substâncias que possuem uma estrutura silicosa ou sílico-aluminosa, com características pozolânicas e/ou cimentantes. Quando esses materiais

são misturados com água, eles adquirem propriedades aglomerantes, especialmente em temperaturas próximas à ambiente. Além disso, devido à sua composição química, eles podem reagir com o hidróxido de cálcio (CH) produzido durante a hidratação do cimento, formando silicato de cálcio hidratado (CSH) (ABNT, 1992).

De acordo com Garcia (2014) a argila calcinada, principalmente composição caulínica (metacaulinita) umas das mais conhecidas adições minerais vem conquistando notoriedade mercado do país. Diante disso, Um material que deveria ser mais utilizado como pozolana e ainda é muito pouco aproveitado é o resíduo de cerâmica vermelha, pois possui características semelhantes da argila calcinada.

Existem vários tipos de adições minerais e, dos existentes, em destaque tem-se as pozolanas pouco reativas, encontradas nas cinzas de forno e as escórias de caldeira. As pozolanas comuns, como as cinzas volantes de baixo teor de cálcio, as cinzas vulcânicas (pozolanas naturais) e as argilas calcinadas. As superpozolanas como a sílica ativa, o metacaulim e a cinza de casca de arroz; os materiais com características cimentantes e pozolanas, como as cinzas de alto teor de cálcio; os materiais com propriedades cimentantes como as escórias de alto-forno e materiais inertes como o calcário, pó de calcário e o pó de pedra (CIRINO, 2016).

2.5 Materiais Alternativos

Com um elevado consumo de cimento Portland no mundo, pesquisadores, cimenteiras e ambientalistas buscam alternativas sustentáveis e econômicas relacionada à sua produção. Além preservar o meio ambiente, prolongando a vida útil das jazidas de argila e calcário, também alcançará redução de custo na geração do produto.

Segundo Neville (2016) o custo de instalação de uma fábrica de cimento é muito alto, cerca de 200 dólares por tonelada de cimento produzida por ano. E, levando em conta as evidentes emissões durante a produção desse composto, torna-se cada vez mais necessário se pensar em produtos complementares, os quais contenham propriedades similares ao cimento, sendo capaz de substituí-lo fornecendo compósitos com resultados finais semelhantes, como exemplo da resistência mecânica, (CASTELLANI et al, 2016).

Assim, fazendo-se uso de tecnologias que priorizam o reaproveitamento de materiais, pode-se conciliar o desenvolvimento econômico e a preservação do meio ambiente. Uma forma bastante atrativa de se fazer essa conexão entre economia e meio ambiente é o investimento em cimentos com acréscimo de materiais descartáveis, como bagaço da cana-de-

açúcar, casca de arroz, resíduo cerâmico, entre outros. E assim reduzindo, impactos ambientais e, ao mesmo tempo, possibilitando um produto de menor custo e com propriedades mecânicas satisfatórias. (CABRAL E AZEVEDO, 2016).

Vários estudos vêm apresentando resultados positivos em relação a incorporação de materiais descartáveis ao cimento Portland, Bezerra et al. (2014) apresentaram resultados satisfatórios de resistência à compressão e à tração na flexão de argamassas de cimento Portland com substituições de 10, 20 e 30 % pela cinza de bagaço de cana-de-açúcar, gerando economia de cimento Portland e dando destino a um material que seria descartado no meio ambiente.

Através de estudos bibliográficos, analisando inúmeros autores e normas que abordam a aplicabilidade da CCA (Cinza da Casca de Arroz) como substituição parcial do cimento, (FERNANDES et al ,2018) conseguiu verificar a eficácia deste produto pozolânico , pois o mesmo não altera as propriedades físicas e mecânicas do cimento tornando útil para aplicação em pastas de cimentos Portland.

Sales e Alferes Filho, (2014) utilizaram o pó de resíduo de cerâmica vermelha em substituição parcial ao cimento Portland na produção de concretos, avaliaram misturas produzidas com substituição de 10, 20 e 40% do cimento pela adição de pó de resíduo. Os ensaios de resistência mecânica à compressão aos 28 dias, mostraram que a substituição do cimento por adição de pó cerâmico, nos teores analisado, não causou significativa redução da resistência mecânica, estudados, mostrando a viabilidade de sua aplicação em concretos, com benefícios referentes à conservação do meio ambiente, pela incorporação do resíduo cerâmico.

2.6 Resíduo cerâmico

A fabricação de utensílios em cerâmica é uma das atividades industriais mais antigas da humanidade. O homem começou a desenvolver e a investir na tecnologia de processamento cerâmico, conforme sentia a necessidade a obter produtos com propriedades melhores do que as existentes. Atualmente, os materiais cerâmicos são empregados na produção de diversos produtos, entre eles destacam-se os revestimentos, os tijolos, as telhas, as louças e os sanitários. A maioria dos processos de fabricação de produtos cerâmicos tradicionais contém, particularmente, as mesmas etapas: seleção e dosagem das matérias-primas, moagem, atomização (processos a úmido), conformação, secagem, esmaltação (produtos esmaltados) e queima (CASAGRANDE, et al,2008).

De acordo com as informações da Anicer – Associação Nacional da Indústria Cerâmica (2016) o Brasil produz anualmente cerca de 70 bilhões de peças, de forma geral essa produção está dividida em 75% de blocos, lajotas e pisos, e 25% de telhas, perfazendo um faturamento de R\$ 18 bilhões. Sendo que toda essa quantidade produtiva é consumida no mercado interno.

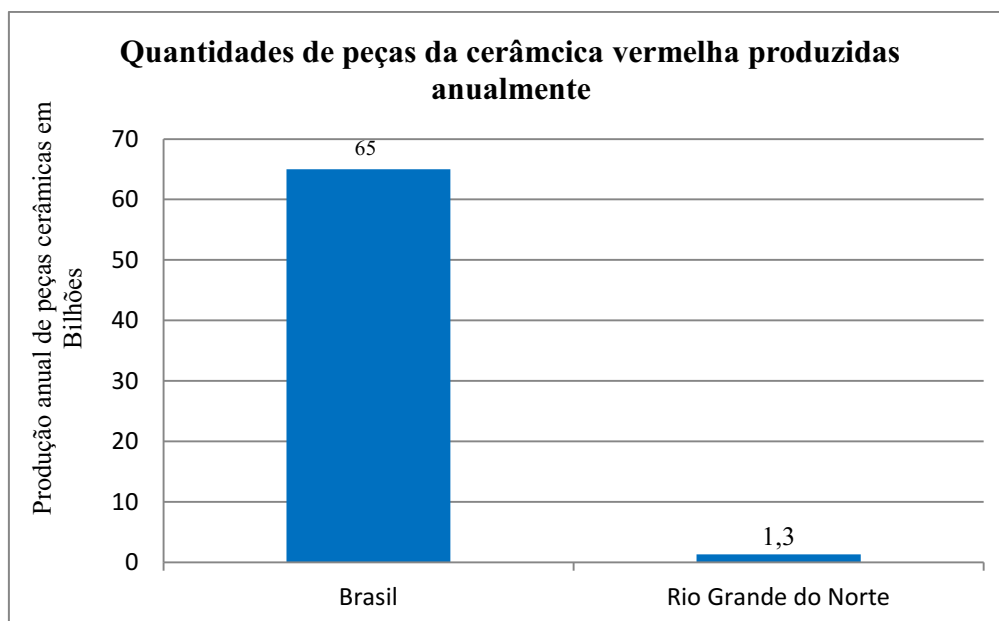
Segundo a MME (2009) o índice de perdas na etapa de pós-queima das cerâmicas pode diversificar podendo ser de 5% a 20%, de acordo com o tipo de indústria, levando em conta desde as mais arcaicas às mais modernas. No Brasil, estipula-se o valor médio de perdas na faixa de 10%, em virtude da diversidade das cerâmicas, o que gera uma grande quantidade de resíduos sólidos tendo em vista a produção anual produzida.

Entre os segmentos da indústria de transformação a cerâmica vermelha é uma das que geram um grande volume de resíduos no decorrer do processo fabril, em razão do despedaçamento das peças, da queima desproporcional, da não existência de conformidades, entre outros. Diante disso e com uma forte demanda da construção civil, houve a necessidade de introduzir novos conceitos e soluções visando a sustentabilidade e o comprometimento com o meio ambiente. Com isso a reciclagem e o reaproveitamento dos resíduos cerâmicos passaram a ser uma preocupação não só nacional, mas também global. (BRASIL, 2014).

Conforme o Sebrae (2008) A geração de resíduos vermelhos desperdiçados pelas cerâmicas brasileiras representa em média 14% do valor total de toda produção. A esses 14% de resíduos vermelhos, equivalem em média 3 milhões de blocos por ano (7500 toneladas de resíduos), sendo estes especialmente: fragmentos de peças cerâmicas originados das perdas durante o processo de produção cerâmico.

O Rio Grande do Norte se destaca quando o assunto é produção de cerâmica vermelha, mas um fato que não pode ser ignorado é a quantidades de rejeitos gerados por essa indústria, que se não tratada e gerenciados de forma adequada pode causar impactos significativos ao meio ambiente. De acordo com Santiago (2020) a produção nacional é equivalente a 65 bilhões de peças anualmente o estado do Rio Grande do Norte produz 1.3 bilhões de peças/ano

Figura 2.2: Quantidade de Peças da cerâmica vermelha produzida anualmente no Brasil e Rio Grande do Norte .



Fonte: Autoria própria,2023.

Ainda segundo Santiago, (2020) a em média uma perda de 10% dessa produção que corresponde 6,5 bilhões de peças de cerâmica vermelha rejeitada anualmente em todo país e no Rio Grande do Norte, fica em torno de 133 milhões peças que se torna resíduo anualmente.

No Rio Grande do Norte podemos citar como exemplo disso, a empresa cerâmica Tourinho, localizada no município de Assú/RN, é uma microempresa especializada na fabricação de artefatos de cerâmica e barro cozido para uso na construção, com exceção de azulejos e pisos. Segundo a avaliação da empresa, há um desperdício de 5% a cada 1000 tijolos produzidos, tanto durante as etapas de produção quanto no transporte da carga. A empresa frequentemente enfrenta o problema do acúmulo de resíduos em torno das instalações, devido à dificuldade de encontrar um local adequado para descartar esses resíduos. Na figura 2.2 podemos observa a quantidade de resíduos acumulado da indústria.

Figura 2.3: Resíduo da cerâmica vermelha localizada no município de Assú/RN.



Fonte: Autoria própria 2023.

Conforme destacado por Fastofski (2014), os resíduos cerâmicos possuem propriedades mineralógicas que permitem sua utilização como adições minerais ou em substituição parcial ao cimento Portland. No entanto, é essencial examinar suas características e considerar diversos outros elementos para avaliar a viabilidade desse uso.

3. ESTADO DA ARTE

Com o intuito de obter vantagens técnicas, econômicas e ambientais, há um interesse crescente na indústria do cimento em utilizar substâncias minerais adicionais como substitutos parciais no cimento Portland. Uma das substâncias minerais adicionais mais comumente empregadas, e que está ganhando destaque no mercado brasileiro, é a argila calcinada, que confere características de pozolanicidade aos materiais compostos. Um material que apresenta propriedades potencialmente similares à argila calcinada, e que pode ser explorado como uma pozolana no Brasil é os resíduos provenientes da indústria de cerâmica vermelha (RCV). Estudos têm revelado que o resíduo de cerâmica vermelha apresenta propriedades que podem ser vantajosas na produção de materiais à base de cimento.

No estudo realizado por Desir et al. em 2005, eles investigaram a adição de resíduo de tijolo moído ao concreto em duas proporções: 15% e 50%. Através de ensaios realizados com o resíduo cerâmicas vermelhas, foram observadas propriedades pozolânicas, o que foi confirmado pela curva de evolução da resistência ao longo do tempo, que mostrou um aumento na resistência.

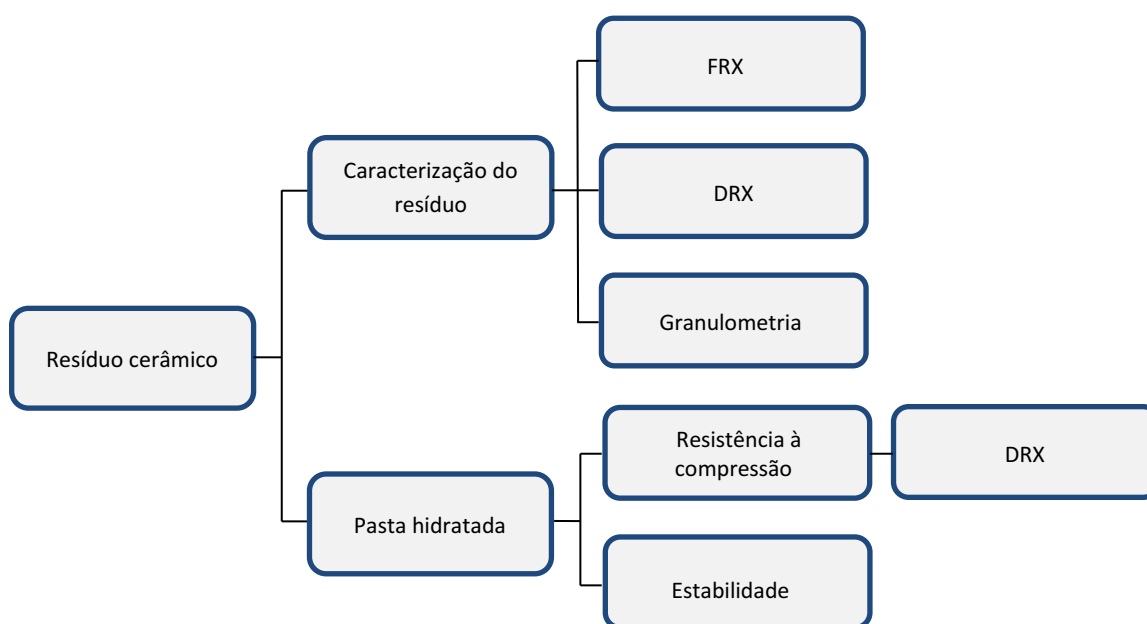
Em um estudo feito por Da Silva et al. em 2016, foi realizado um experimento onde 25% do Cimento Portland composto com Pozolana foi substituído por resíduo de cerâmica moído em argamassas. Através de análises químicas e físicas, verificou-se que o resíduo cerâmico cumpre com os requisitos estabelecidos pela NBR12653 (2014) para ser utilizado como material pozolânico. Após um período de vinte e oito dias de cura, o Índice de Atividade Pozolânica (IAP) obtido para o resíduo cerâmico foi de 80,28%.

No estudo conduzido por Agostinho em 2016, foi analisado o desempenho do resíduo cerâmico como aditivo em pastas utilizadas na cimentação de poços de petróleo, tanto em condições de baixas como altas temperaturas. O objetivo era verificar se o resíduo cerâmico poderia ser uma alternativa de baixo custo para substituir a sílica flour. Os resultados mostraram, que a pasta contendo 30% de resíduo cerâmico e curado em baixas temperaturas apresentou um alto valor de resistência compressiva, superando os obtidos pelas pastas de referência.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo será descrito o método experimental utilizado na formulação das pastas de cimento, para uso em poços de petróleo convencionais, empregando o resíduo da cerâmica vermelha parcialmente na pasta de cimento Portland. Também, serão especificadas as técnicas de caracterização efetuadas, tal como os testes de resistência a compressão da pasta hidratada. Como podemos observar tudo esquematizado na Figura 4.1 fluxograma geral do procedimento experimental.

Figura 4.1: Fluxograma geral do procedimento Metodológico



Fonte: Autoria própria, 2023.

A metodologia utilizada para realização desta pesquisa se baseou no teste de Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX), caracterizando a composição química do resíduo cerâmico e Análise de Difração de Raios-X (DRX), para análise mineralógica.

Para efeito de comparação dos resultados obtidos utilizou-se a composição do aditivo comercial sílica adicionada ao cimento Portland especial de classe G e outra composição contendo somente água e cimento.

4.1 Materiais utilizados

4.1.1 Resíduo de cerâmica vermelha (RCV).

Para a execução desse projeto utilizou-se resíduo cerâmico oriundo da cerâmica Tourinhos, localizada na cidade de Assú, oeste potiguar. Em virtude da grande quantidade de resíduo gerado e os impactos que ele pode causar ao meio ambiente, a porção rejeitada empregada neste trabalho, é visto como um material promissor alternativo a ser incorporado ao cimento Portland utilizado na cimentação de poços de petróleo.

4.1.2 Cimento

O cimento utilizado para esse trabalho é o cimento Portland especial de classificação G, de acordo com a definição API. Batelada 136, de fabricação MIZU.

4.1.3 Sílica

A Sílica *flour*, material comercialmente utilizado, foi fornecida pela empresa *Baker Hughes*.

4.1.4 Água

A água utilizada para a formulação das pastas foi a potável oriundo da rede de distribuição local.

4.2 Caracterização do resíduo

4.2.1 Massa Específica

A massa específica do RCV foi estabelecida por meio de picnometria. Este dado é essencial para o cálculo da densidade da pasta que será elaborada.

4.2.2 Análise Granulométrica

A granulometria do resíduo foi realizada por peneiramento, para chegar a granulometria desejada peneirou-se três vezes através de peneiras de até 200 mesh. Na qual essas aberturas estavam organizadas em series padronizadas.

4.2.3 Análise Química.

A partir desta técnica determina-se a composição química dos compostos, assim como pode quantificá-la na forma de óxido. Neste estudo, esta técnica foi utilizada para determinação e quantificação da composição química do resíduo cerâmico, analisando a porcentagem dos elementos: SiO_2 , Al_2O_3 , e Fe_2O_3 presentes na composição do resíduo, no qual de acordo com a NBR 12653 essa soma deve ser superior a 70% para esse material ser considerado pozolânico. Essa análise, foi feita com um equipamento de fluorescência de raios-x por energia dispersiva da (EDX) da Shimadzu, modelo EDX-820 do laboratório de catálise e refino (LCR) situado no núcleo de Processamento Primário e Reuso de Águas e Resíduos (NUPPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

4.2.4 Análise Difração de Raios x

Para identificação das fases mineralógica presentes no resíduo cerâmica vermelha, realizou-se a análise mineralógica por difração de raio X. De acordo com TIBONE (2007), a análise de Difração de Raios x (DRX) tem caráter qualitativo, visto que está baseado na identificação das fases cristalinas contidas nas pastas, feita por análise dos picos presentes no difratograma e comparação com bancos de dados específicos. Possibilita analisar sobre quanto uma mostra é amorfa ou cristalina. Para efetivação dessas análises utilizou-se o equipamento Shimadzu modelo XRD-7000 com radiação $\text{Cu K}\alpha$.

4.3 Formulação e caracterização das pastas

Todo o desenvolvimento de formulação, preparação e ensaios das pastas foram realizados no Núcleo Tecnológico em Cimentação de Poços de Petróleo (NTCPP) da UFRN. O trabalho foi iniciado com a coleta do resíduo, logo em seguida quebra e peneiramento até atingir granulometria desejada. Posteriormente formularam-se as pastas de cimento e as amostras foram curadas em tempo e temperatura estabelecidas. Todas as caracterizações do RCV e das pastas, foram desenvolvidas através de ensaios, de acordo com os procedimentos do PROCELAB e da norma NBR-9831.

4.3.1 Cálculo das pastas

As concentrações de cada matéria-prima utilizada foram calculadas conforme os procedimentos determinados no PROCELAB (2005). As pastas foram calculadas para uma quantidade de componentes de forma a se obter 600 cm^3 de pasta de cimento (está é a

quantidade necessária para realização dos ensaios de laboratório). As densidades e volumes específicos dos materiais empregado nas quatro pastas estão representados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Densidade e volume específico a 27,9 °C dos materiais utilizados.

Materiais	Densidade a 27,9 °C (g/cm³)	Vol. Específico a 27,9 °C (g/cm³)
Cimento especial	3,15	0,317
Resíduo cerâmico	2,71	0,369
Sílica flour	2,67	0,374
Água potável	0,997	1,003

Fonte: Autoria própria, 2023.

Foram feitos testes de quatro pastas fixando o peso específico em 1,88 g/cm³ (15,68 lb/gal), peso ao qual é comumente utilizado em formulações de pastas de cimento Portland especial. As quatro pastas formuladas estão descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Concentração dos aditivos das pastas de densidade 1,88 g/cm³ (15,68 lb/gal).

Pasta	Cimento Portland Especial (g)	Concentração Aditivo – BWOC (%)	Resíduo Cerâmica vermelha (g)	Sílica Flour (g)	Água (g)
Cimento especial	789,31	-	-	-	346,62
Resíduo cerâmico	665,87	20	133,17		336,88
Resíduo cerâmico	595,97	35	208,59		331,36
Sílica flour	789,30	-	-	35	789,31

Fonte: Autoria própria, 2023.

4.3.2 Mistura das pastas

As proporções desejadas da mistura das pastas foram realizadas de acordo com a NBR 9831 e procedimentos estabelecidos pelo PROCELAB (2005).

4.3.3 Cura das pastas

As amostras foram arranjadas em moldes cúbicos de 50,00 mm de aresta e submetidas aos testes nas idades 1 e 28 dias a temperatura de 100°F (38°C), simulando condições normais de um poço na bacia potiguar equivalente a 260 metros de profundidade.

Figura 4.2: Banho termostático.



Fonte: Autoria própria, 2023.

4.3.4 Resistência à Compressão

Depois de 24 horas e 28 dias, tempo necessário para cura, procedeu-se o resfriamento lento. Posteriormente, todos os corpos de prova foram encaminhados, para o processo de compressão, utilizando a máquina universal de ensaio da Shimadzu, tudo de acordo com os procedimentos descritos pela NBR 9831. Os ensaios foram realizados obtendo-se os valores de resistência em MPa.

4.3.5 Análise difração de raios x

A análise de difração de raios x foi utilizada com o objetivo de identificar os picos de difração dos diversos compostos de hidratação do cimento. Utilizou-se o equipamento modelo XRD-7000, com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$, marca Shimadzu.

4.3.6 Ensaio de Estabilidade

Neste ensaio preparou-se a pasta, logo em seguida foi colocada dentro de tubos decantadores como mostra a figura 4.4, previamente engraxados e vedados. Utilizando um bastão de vidro bateu-se, levemente, no interior do cilindro, com o objetivo de eliminar as

bolhas de ar aprisionadas. Preencheu-se o volume até o recipiente transbordar, enroscou-se a tampa superior vazada, levou o cilindro à câmara de cura com temperatura 38° , durante 24 horas. Logo em seguida ao aquecimento os cilindros foram resfriados em água corrente.

Figura 4.3: Tubos decantadores.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Posteriormente ao resfriamento, retirou-se a tampa superior do cilindro, eliminando-se os fluidos existentes no topo do cilindro e, com o auxílio de uma seringa, injetou-se um volume de água, até completar o volume total do cilindro. Com o valor transformado em mm, obteve-se rebaixamento do Topo.

Depois disso, retirou-se a pasta endurecida do molde. Realizou-se, então, o corte do cilindro em quatro partes iguais, identificando-as da seguinte maneira: (I) Topo, (II e III) Intermediários e (IV) Fundo. Cada seção foi presa a um suporte com garra, assegurando melhor precisão e estabilidade; em seguida, foram imersas em um béquer contendo água. Daí, então, foi registrado o “peso da seção na água”. Em seguida, cada seção foi rebaixada e apoiada no fundo do béquer, de maneira que o fio não ficasse tensionado, e, assim, foi obtido o “peso da seção no ar”.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização do resíduo cerâmica Vermelha

5.1.1 Massa Específica

Utilizando a picnometria encontrou-se o valor da massa específica do RCV, que corresponde a $2,71 \text{ g/cm}^3$. Com este dado é determinado a densidade absoluta, necessário para cálculos da formulação das pastas com as densidades utilizadas.

5.1.2 Análise Granulométrica

A granulometria do resíduo adquirido foi analisada através do peneiramento, apresentando resultado com valores inferiores a 200 *mesh* (0,074 mm).

5.1.3 Fluorescência de raios-x (FRX).

A *silica flour* foi empregada como referência, ao observar sua composição química identificam-se quais as suas características que a fazem um aditivo mineral utilizado vastamente pela indústria de cimentos.

A norma NBR 12653 (ABNT, 2012) estabelece que os aditivos minerais, são classificados como pozolânicos, quando correspondem aos requisitos químicos apresentando um teor de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ de pelo menos 70%. A composição química da sílica flour é mostrada na Tabela 5.1

Tabela 5.1: Composição química da sílica flour.

Compostos	Teor (%)
SiO ₂	93,364
Al ₂ O ₃	2,410
CaO	2,248
Fe ₂ O ₃	0,227
SO ₃	1,631
MnO	0,020
Cs ₂ O	0,071
Cr ₂ O ₃	0,029

Fonte: Santiago, 2014.

Com esses resultados, comprovam-se a possibilidade de aplicação do material em pastas de cimento de acordo com os limites estabelecidos pela norma NBR 12653 (ABNT, 2012), e assim utilizando-o como material pozolânico, garantindo a potencialidade do mesmo em reagir com as fases de hidratação do cimento. Observa-se, que o teor de $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ chega a ser superior a 96% (>70%).

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise de fluorescência de raios-X para o resíduo oriundo das indústrias cerâmicas.

Tabela 5.2: Composição química do resíduo cerâmico

Compostos	Teor (%)
SiO₂	52,197
Al₂O₃	20,253
Fe₂O₃	11,323
K₂O	8,281
CaO	4,223
TiO₂	2,396
Tn₂O₃	0,562
MnO	0,526
ZrO₂	0,161
Rb₂O	0,060
ZnO	0,047
Y₂O₃	0,036
ZrO₂	0,233

Fonte: Autoria própria, 2023.

Na análise de FRX foi possível comprovar que a percentagem da soma dos elementos: SiO₂, Al₂O₃, e Fe₂O₃ presentes na composição do resíduo era de 83,48%, valor no qual indica que o CRV apresenta um potencial pozolânico de acordo com requisitos químicos exigidos pela norma NBR 12653, uma vez que o teor Al₂O₃+SiO₂+Fe₂O₃ chega a ser superior a 83,48% % (> 70%). Foi possível também concluir nessa análise que os elementos predominantes foram Si, Al e Fe com 52,20%, 20,25% e 11,32%.

5.2 Caracterização das pastas

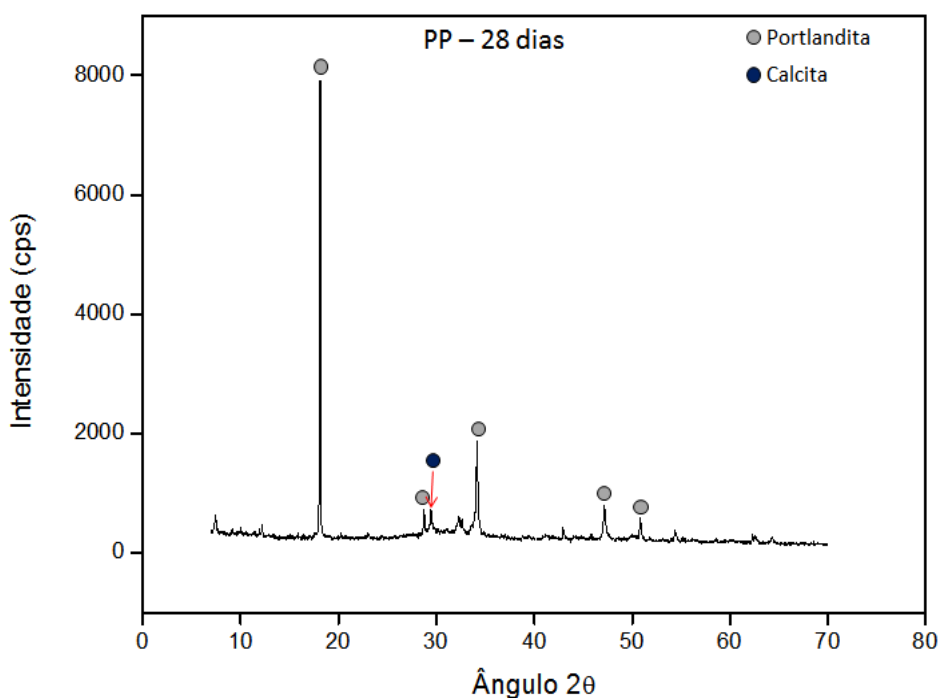
5.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Foi feito o ensaio de Difração de Raios-X com o propósito de conhecer as fases cristalinas presente nas pastes formuladas com cura de 28 dias.

Foram analisadas as pastas com adições de resíduo cerâmico RCV20%%, RCV35%, SF35% e PP sem adições.

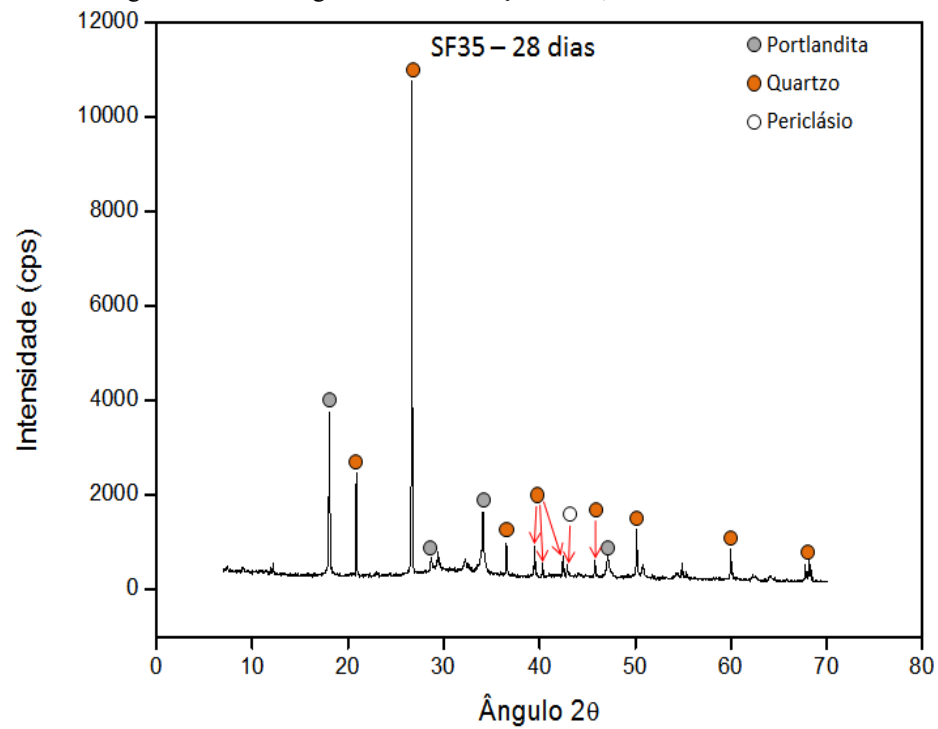
Observam-se os difratogramas das pastas formuladas nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4, onde os picos são referentes às principais fases hidratadas para a idade de 28 dias de cura.

Figura 5.1: Difratograma da formulação PP, com cura de 28 dias.



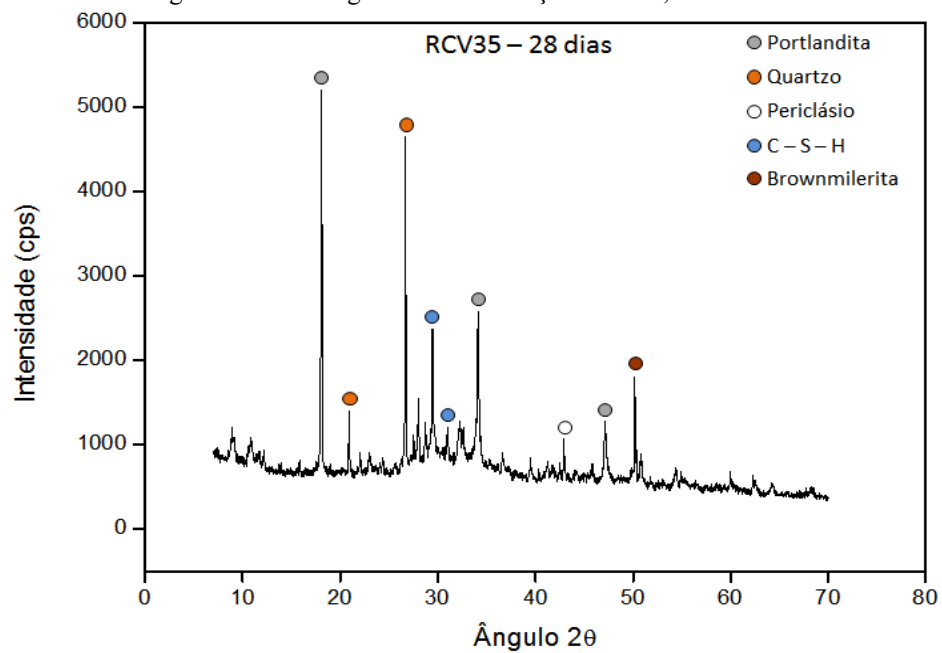
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 5.2 : Difratoograma da formulação SF35, com cura de 28 dias.



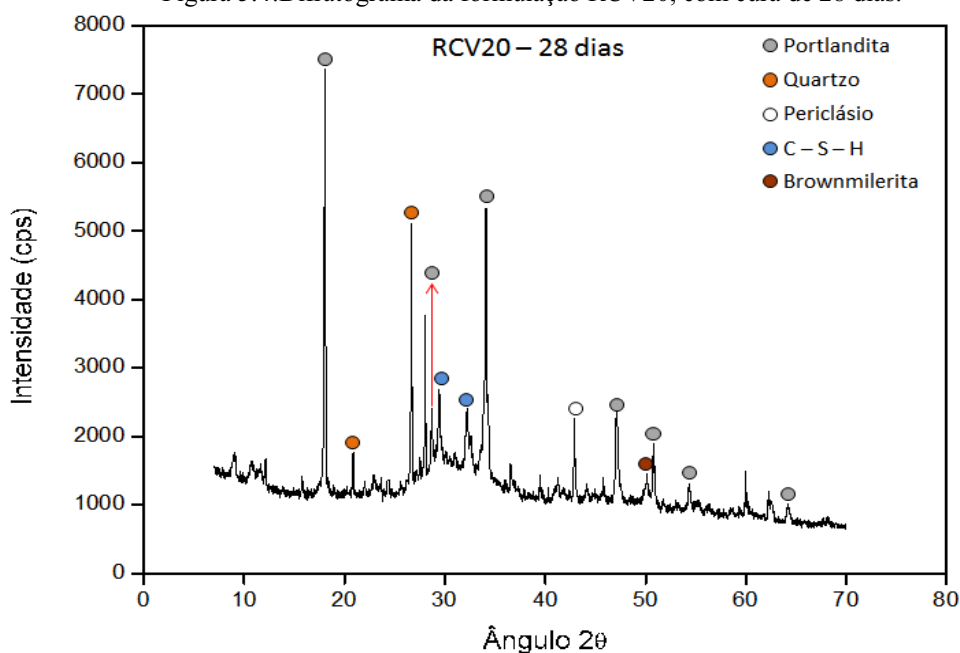
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 5.3: Difratoograma da formulação RCV35, com cura de 28 dias.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 5.4:Difratograma da formulação RCV20, com cura de 28 dias.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Pode-se avaliar de uma maneira geral que as pastas com adição de resíduo cerâmica vermelha formulada apresentam as mesmas fases cristalinas (portlandita, quartzo, periclásio, C-S-H e brownmillerita) diferenciando-se quanto à intensidade dos picos de energia observados. Os picos observados que apresentam maiores intensidades e frequência são referentes à portlandita, que está presente em todas as amostras avaliadas.

As principais etapas de hidratação em temperaturas baixas consistem na formação de dois compostos, o CSH (silicato de cálcio hidratado) e a portlandita (hidróxido de cálcio). Ao analisar uma amostra de pasta padrão, observa-se uma maior presença de portlandita, que é composta principalmente por cálcio proveniente do cimento e da reação com a água, além de pequenas quantidades de outros compostos que formam fases secundárias. No entanto, a adição de sílica flúor resulta em uma diminuição no pico da portlandita e uma predominância de picos de quartzo. Vale ressaltar que o quartzo não reage, uma vez que é uma forma cristalina de sílica que permanece fisicamente misturada, e não quimicamente ligada, devido às baixas temperaturas. Sua presença não contribui para a formação de ligações em baixas temperaturas.

Ao analisar o difratograma da difração de raios-X (DRX) da pasta contendo 20% e 35% de resíduo de cerâmica, é possível observar uma redução na quantidade da fase portlandita em comparação com a pasta padrão, embora ainda seja encontrada em torno de 6000. Quando mais resíduo é adicionado, há uma diminuição adicional da portlandita, indicando que está ocorrendo um consumo do hidróxido de cálcio pelo silício presente no

material alternativo. A cerâmica vermelha possui características pozolânicas, ou seja, tem a capacidade de reagir. Além disso, nota-se a formação de outras fases, como S-C-H (silicato de cálcio hidratado), conforme a quantidade de silício aumenta. Também são observadas a presença de outras fases, como periclásio e brownmillerita.

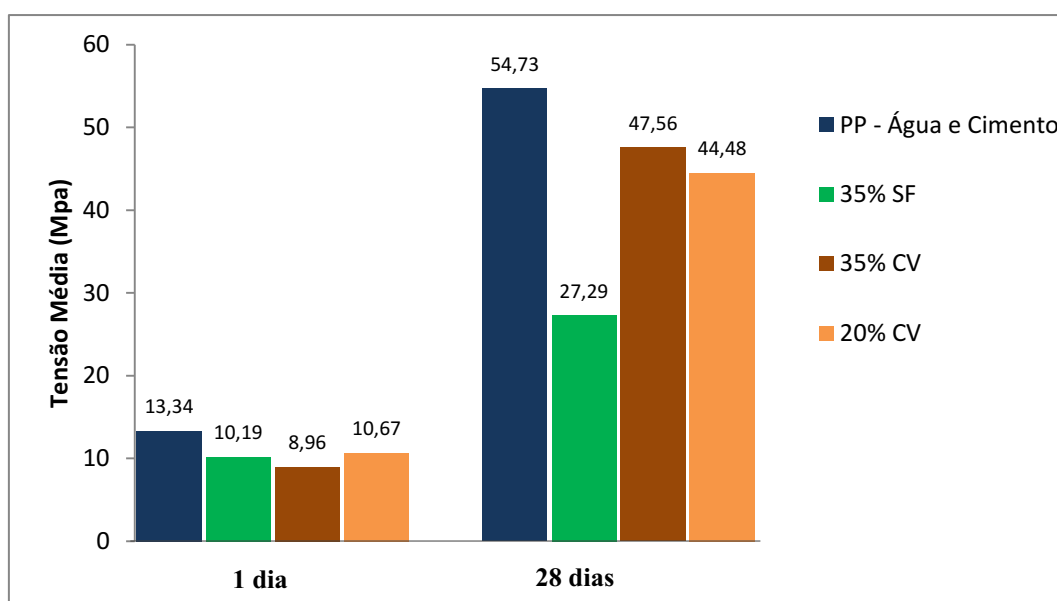
Esse resultado é importante porque a presença de portlandita está relacionada à resistência e durabilidade do material cimentício. A portlandita é responsável por fornecer propriedades mecânicas ao cimento, contribuindo para sua resistência à compressão. Portanto, a presença de um pico intenso de portlandita nos difratogramas sugere que as pastas estudadas apresentam um bom potencial de desenvolvimento de resistência mecânica e desempenho satisfatório em termos de durabilidade.

5.2.2 Resistência à compressão.

A fim de analisar o comportamento das pastas formuladas e submetidas à temperatura e pressão de poços convencionais, realizou-se o ensaio de resistência à compressão utilizando os valores médios dos corpos de prova testados.

A Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão dos cimentos PP – Água e cimento, SF 35%, CV 35% e CV 20% misturado com 1 e 28 dias de cura.

Figura 5.5: Resistência à compressão dos cimentos PP – Água e cimento, SF 35%, CV 35% e CV 20% misturado.



Fonte: Autoria própria, 2023.

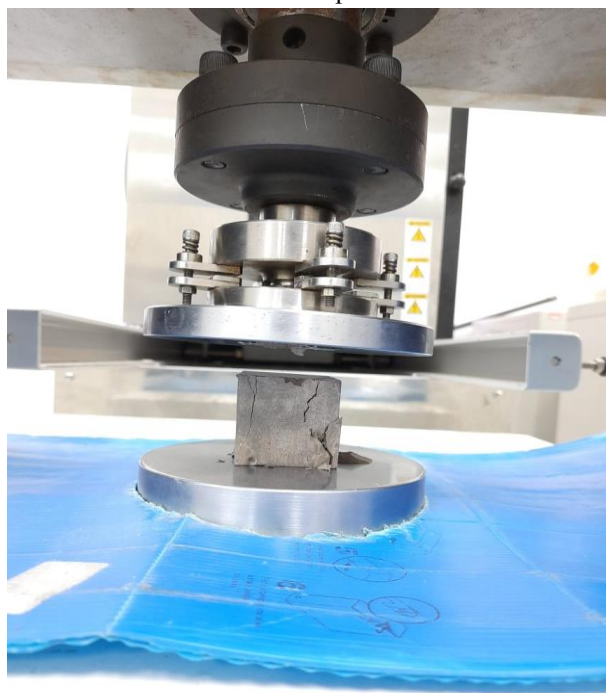
De acordo com a observação da Figura 5.2, foi constatado que a pasta PP - Água e cimento obteve o melhor desempenho após 24 horas de cura, seguida pelo RCV20, que apresentou uma resistência à compressão superior à mistura SF 35 e CRV35. Podemos concluir que ao aumentar a proporção de resíduo de cerâmica vermelha na mistura de cimento CRV de 20% para 35%, a uma diminuição na resistência à compressão durante as fases iniciais de cura.

Para a análise realizada aos 28 dias de cura, que é considerada a fase em que as reações de hidratação alcançam seu valor final, pode-se observar um aumento nos valores de resistência à compressão da pasta PP, como era esperado. Em particular, o RC35 apresentou um desempenho excelente, com uma resistência superior ao SF35 e RC20. Nota-se também que, ao aumentar a proporção do resíduo cerâmico de 20% para 35%, proporcionou melhor desempenho da resistência à compressão após 28 dias de cura.

O fato da pasta PP – água cimento ter obtido uma resistência superior às demais pastas já era esperado, dado que o cimento é o responsável pela resistência da pasta e sua substituição diminui sua concentração na própria.

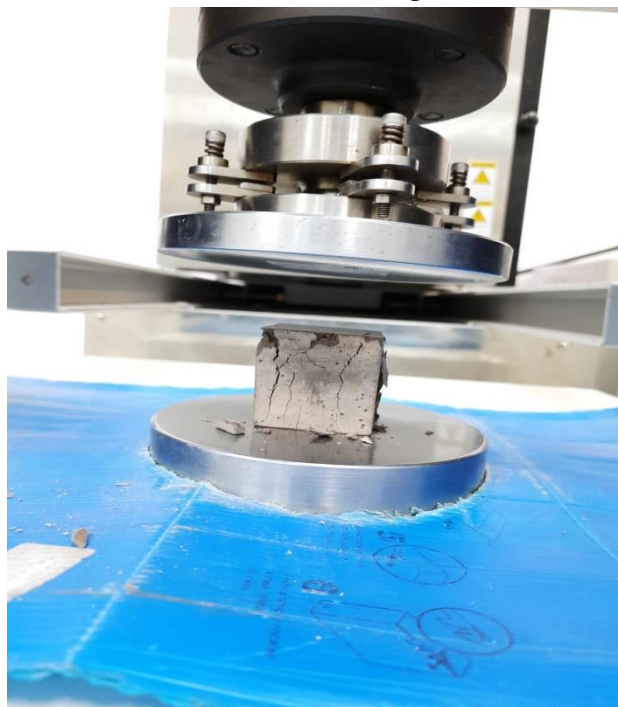
Na Figura 5.6 e 5.7 pode-se observar a amostra da pasta sendo submetida a análise de resistência a compressão.

Figura 5.6: Amostra do cimento com CV 20% durante o ensaio de resistência a compressão.



Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 5.7: Amostra do cimento com CV 35% durante o ensaio de resistência a compressão.



Fonte: Autoria própria, 2023.

De acordo com Santiago (2014), para que o cimento seja adequado a suportar esforços ao qual o poço estará submetido, é necessário que tenha o valor em torno de 10,7 Mpa, o equivalente a 1500 PSI. Como as pastas aditivada com o RCV apresenta mais que o dobro da resistência aceitável, este se torna uma excelente alternativa como substituinte parcial do cimento Portland.

Este é um excelente resultado tanto do ponto de vista econômico, como ambiental. Visto que se trata de um resíduo, sem valor de mercado, viabilizando desse modo uma opção de baixo custo, com isso reduzirá o uso de produtos que possui um custo mais elevado, como o cimento Portland e o aditivo sílica *flour* comercialmente utilizado, e assim minimizará custos de operação. Já no ponto de vista ambiental irá gerar impacto positivo, o resíduo não será mais depositado no meio ambiente tendo como destino a reutilização de forma adequada.

5.2.3 Ensaio de Estabilidade.

De acordo com a norma API, para ser considerável estável a diferença entre as seções (fundo menos o topo) deverá ser menor ou igual 0,5 lb/gal e o rebaixamento do topo da pasta deverá ser menor >5mm, caso isso não ocorra a pasta é dita instável e deve ser reformulada.

Para esse ensaio de estabilidade empregou-se duas pastas de cimentos incorporada com 20% e 30% de resíduo RCV. Os resultados de estabilidade para a pastas formuladas encontram-se na tabela 5.3 e 5.4:

Tabela 5.3: Estabilidade da pasta com 20% de RCV.

ESTABILIDADE			
	Seco	Imerso	ρ (lb/gal)
Topo	23,48	45,03	15,97
Seção I	24,16	46,74	16,11
Seção II	23,22	44,59	15,99
Fundo	24,38	47,61	16,27
$\rho_{\text{fundo}} - \rho_{\text{topo}}$			0,3

Fonte: Autoria própria, 2022.

Tabela 5.4: Estabilidade da pasta com 35% de RCV

ESTABILIDADE			
	Seco	Imerso	ρ (lb/gal)
Topo	23,38	44,69	15,92
Seção I	24,18	44,18	15,95
Seção II	23,68	44,98	15,82
Fundo	24,95	47,91	16,00
$\rho_{\text{fundo}} - \rho_{\text{topo}}$			0,1

Fonte: Autoria própria, 2022.

A pesar da pasta com 20% RCV apresentar uma diferença de densidade entre o fundo e o topo de 0,3, foi apresentando um rebaixamento do topo, o que caracteriza uma instabilidade.

Já a pasta contendo 35% do RCV, não houve rebaixamento no topo. Além disso, apresentou uma diferença de densidade entre o fundo e topo de 0,1 lb/gal, valor que assegura sua estabilidade.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas análises das pastas demonstraram que elas apresentaram estabilidade e resistência à compressão satisfatória após 24 horas, a pasta PP obteve a maior resistência seguida pela RCV20, FS35 e RCV35. Já, aos 28 dias de cura na qual é considerada a fase que as reações de hidratação atingem seu valor final, a pasta RCV35 foi quem mais se aproximou da pasta PP e apresentou desempenho ligeiramente superior a RCV20, se mostrando mais eficaz que a pasta de cimento contendo 35% de sílica flúor em sua composição.

No que diz respeito ao ensaio de estabilidade com as pastas contendo RCV a com adição de 35% não apresentou rebaixamento no topo e a diferença de densidade entre o fundo e topo foi 0,1 lb/gal , valor que assegura sua estabilidade ,enquanto a RCV20 não mostrou estabilidade em partes de vido presentando um rebaixamento do topo, o que caracteriza uma instabilidade.

De maneira geral, as pastas formuladas demonstram ser adequadas para serem utilizadas na cimentação de poços de petróleo rasos, que exigem uma densidade de pasta de 15,68 lb/gal. Isso ocorre porque elas atendem ou se aproximam das exigências das normas, apresentam bom desempenho mecânico em termos de resistência à compressão e estabilidade, especialmente a pasta RCV35. Adicionalmente, a utilização do aditivo proveniente do resíduo cerâmica vermelha apresenta vantagens tanto em termos econômicos quanto ambientais, tornando-se uma opção atraente na fabricação de cimentos destinados aos poços de petróleo de baixa profundidade.

É importante destacar que ainda é possível fazer ajustes para atender às propriedades necessárias para a cimentação de poços de petróleo específicos.

Como sugestões para futuros trabalhos, visando aprofundar a pesquisa e ampliar as possibilidades de aplicação, recomenda-se avaliar as propriedades reológicas das pastas formuladas no estudo. Além disso, seria interessante realizar estudos de simulação para analisar o desempenho dessas pastas em diferentes condições de temperatura e pressão, levando em consideração as profundidades desejadas. Também seria válido realizar uma avaliação dos cimentos Portland especial de Classe com substituição parcial de resíduos da indústria de cerâmica vermelha do vale do Assú/RN. Essas medidas permitiriam uma maior compreensão e aproveitamento das propriedades desses materiais, bem como explorar novas alternativas de aplicação.

7 REFERÊNCIAS

AÏTCIN, Pierre-Claude; FLATT, Robert J. (Ed.). **Ciência e tecnologia de aditivos para concreto**. Woodhead Publishing, 2015.

AGOSTINHO, M. S. C. **Adição de resíduo cerâmico em pastas de cimento como agente de antiretrogressão para aplicação em poços sujeitos à injeção de vapor**. 2016. 55 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2016.

ANJOS, M. A. S. **Adição do resíduo de biomassa da cana-de-açúcar em pastas para cimentação de poços petrolíferos produtores de óleos pesados**. 2009. 171 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578: Cimento Portland Composto**. Rio de Janeiro, 1991.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS 12653. **Materiais pozolânicos – requisitos: NBR 12653**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

Associação Nacional da Indústria Cerâmica [ANICER]. (2016). Informações técnicas – página inicial . Recuperado de <http://portal.anicer.com.br/setor>.

BRASIL, Lisarb Henneh. **Estudo de aproveitamento dos resíduos gerados na indústria de cerâmica vermelha – situação do pólo cerâmico do vale do Assu/RN**. 2014. 50 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia, Ciências Exatas, Tecnológicas e Humanas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Angicos, 2014.

BEZERRA, A. C. S.; SARAIVA, S. L. C.; SILVA, M. V. M. S.; CASTRO, L. W. A.; GOMES, R. C.; FERREIRA, M. C. N. F.; RODRIGUES, C. S.; AGUILAR, M. T. P. **Comportamento mecânico de compósitos cimentícios com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar**. In: CONGRESSO LUSO-BRASILEIRO DE MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO SUSTENTÁVEIS, 2014, Guimarães: Universidade do Minho, 2014, v. 1. p. 541-549.

CIRINO, Miguel Adriano Gonçalves. **Estudo de pastas de cimento Portland com adições de cinzas de carvão mineral para uso na cimentação de poços de petróleo**. 2016.

CASAGRANDE, Marcos Cardoso et al. **Reaproveitamento de resíduos sólidos industriais: processamento e aplicações no setor cerâmico**. *Cerâmica Industrial*, v. 13, n. 1/2, p. 34-42, 2008

CASTELLANI, Gabriel Antonio; GUIMARÃES, Paulo Victor Campos; FAZZAN, João Victor. **Valorização da Cinza do Bagaço da Cana-de-Açúcar para a produção de misturas cimentícias**. *Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista*, v. 12, n. 5, 2016.

CABRAL, Stênio Cavalier; AZEVEDO, M. A. **Materiais alternativos para adição ao cimento Portland. Revista vozes dos vales**, Diamantina, v. 10, n. 1, p. 2-2, 2016.

DUARTE, Dave. **Cement Slurry with Silica Flour and Calcined Clay for Cementation of Oil-Wells Subject to High Temperature**. 2015.

DE PAULA STIEF, Junia Nunes. **Comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo**. 2014.

FASTOFSKI, D. C.; SCHAFER, M.; KULAKOWSKI, M. P.; GONZÁLEZ, M. A. S.; KAZMIERCZAK, C. S. **Metodologia de caracterização de resíduo de cerâmica vermelha para emprego como material pozolânico em pasta de cimento**. 2014. Monografia. 10f. Universidade do Vale do Rio dos Sinos- Unisinos, São Leopoldo-RS, 2014.

FREITAS, Jair Joventino de **Validação de uma metodologia de ensaio de resistência ao cisalhamento para avaliação da aderência de interfaces revestimento metálico-bainha de cimento aplicado a poços de petróleo**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

FERNANDES, Daiana Alves; RODRIGUES, Sarah Almeida; CARRIJO, Selma Araújo. **CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DO CIMENTO**. In: Anais Colóquio Estadual de Pesquisa Multidisciplinar (ISSN-2527-2500) & Congresso Nacional de Pesquisa Multidisciplinar. 2018.

GARCIA, Eduardo et al. Resíduo de cerâmica vermelha (RCV): uma alternativa como material pozolânico. **Cerâmica Industrial**, v. 19, n. 4, p. 31-38, 2014.

HIBBELER, Jeff et al. Novo design de colar flutuante para eliminar rastros de sapatos molhados. In: **IADC / SPE Asia Pacific Drilling Technology**. Society of Petroleum Engineers, 2000.

Massazza, F. Em Lea's Chemistry of Cement and Concrete; Hewlett, P. C., ed.; 4th ed., J. Wiley: New York, 1988, cap. 10.

MME. **Análise-síntese da transformação mineral no Brasil**. Brasília: SGM, 2009.

NEWMAN, J.; CHOO, B. S. (Ed.). **Advanced Concrete Technology: constituent materials**. Oxford: Elsevier, 2003.

NEVILLE, A.M. **Propriedades do concreto** / A. M. Neville; tradução: Ruy Alberto Cremonini. - 5. Ed. - Porto Alegre: Bookman, 2016.

SEBRAE/ESPM. **Cerâmica Vermelha. Estudos de Mercado SEBRAE/ESPM – Relatório Completo**. Sebrae Nacional, São Paulo, 2008.

SALES, Angela Teresa Costa; ALFERES FILHO, Ricardo dos Santos. **Efeito do pó de resíduo cerâmico como adição ativa para o concreto**. Ambiente construído, v. 14, p. 113-125, 2014.

SANTIAGO, R. C. **Influência da sílica natural proveniente da casca de arroz em pastas de cimento para cimentação de poços de petróleo submetidos a injeção de vapor**. 2014. 177 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro. Interciência, 2004.

THOMAS, José Eduardo. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Interciência, 2001.

TAYLOR, HFW **Cement Chemistry**, Academic Press, Londres, 1990.

TIBONI, Rafaelle. **A utilização da cinza da casca de arroz de termoeletrica como componente do aglomerante de compósitos à base de cimento Portland**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo