Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Processos Químicos e Bioquímicos

FERNANDA RODRIGUES LAGO

Avaliação da Influência de Sal na Hidratação de Cimento para Poços de Petróleo.

Orientadores:

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.
Jo Dweck, Dr.Eng.

Rio de Janeiro
2018

FERNANDA RODRIGUES LAGO

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SAL NA HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.
Jo Dweck, Dr. Eng.

Rio de Janeiro
2018

L177a Lago, Fernanda Rodrigues.
Avaliação da Influência de Sal na Hidratação de Cimento para Poços de Petróleo / Fernanda Rodrigues Lago. -- 2018.
88 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2018.

Orientador: Armando Lucas Cherem da Cunha e Jo Dweck

1. NaCl. 2. Hidratação de Cimento. 3. NCDTA. 4. Sal de Friedel – Teses. I.Cunha, Armando Lucas Cherem e Dweck, Jo (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

CDD: 660.2995

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SAL NA HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO

Fernanda Rodrigues Lago

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Aprovado por:

_____
Leila Yone Reznik, D. Sc.

_____
Vivian Karla Castelo Branco
Louback Machado Balthar, D.Sc.

Orientado por:

_____
Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

_____
Jo Dweck, Dr. Eng.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fevereiro de 2018

Dedico este trabalho à minha família pelo suporte necessário

ao meu desenvolvimento acadêmico.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por todas as glórias e bênçãos, por me dar saúde e forças para atingir o objetivo da conclusão do trabalho.

Aos meus orientadores professor Dr. Jo Dweck e professor Dr. Armando L. C da Cunha pela receptividade, suporte e por direcionar este trabalho da melhor forma possível.

.

Ao LABAT pela disponibilidade de recursos para a realização do trabalho.

À CAPES pelo apoio no desenvolvimento do projeto ao qual este estudo pertence

.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro pelo conforto e qualidade.

Ao professor Romildo e à todo o Labest/NUMATS pelo apoio na realização dos ensaios de resistência à compressão.

Ao professor Alex Neves Junior pela realização dos ensaios de calorimetria isotérmica.

Ao Cetem pela realização dos ensaios de Difração de Raios-x.

À minha grande amiga Maria Teresa, por seu empenho em garantir as condições de realização do trabalho e por me oferecer toda a atenção necessária.

À minha família, meu pai Paulo e minha mãe Marcia, que sempre incentivaram meus estudos e sempre me deram tudo que eu precisei, e muito mais.

Agradeço ao meu namorado Axl por ter me fornecido todo o suporte, carinho e compreensão nesses anos de mestrado.

Agradeço também à Cristina Simão, que trabalha na Petrobras e disponibilizou seu material de estudo de avaliação da influência de sal para os meus estudos.

Agradeço aos amigos Aline, Robert, Ronaldo, Flávio, Paulo, Jeferson, José Marcelo, Cristiane, Rafael e Gabriella, que trabalham na Cimentação da Petrobras e que contribuíram de alguma forma para a realização desse projeto.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação.

.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SAL NA HIDRATAÇÃO DE CIMENTO PARA POÇOS DE PETRÓLEO

Fernanda Rodrigues Lago

Fevereiro, 2018

Orientadores: Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.
Jo Dweck, Dr. Eng.

A cimentação é um dos processos mais importantes na perfuração de poços de petróleo. Atualmente, um dos grandes desafios dessa operação ocorre quando os poços são dominados por bacias salinas, nas chamadas zonas evaporíticas, compostas por altas concentrações de NaCl. Nessas zonas, quando há o escoamento da pasta de cimento no anular do poço perfurado, pode haver uma dissolução dos sais presentes nas rochas evaporíticas por parte da pasta, resultando além de outros efeitos, em uma aceleração ou retardo da hidratação do cimento pela alteração das propriedades físicas e mecânicas da mesma. Deste modo, o presente trabalho buscou avaliar a hidratação e propriedades mecânicas de uma pasta de cimento Portland classe G através de um sistema de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA), considerando as variáveis de um poço de petróleo nas reservas pré-sal, como a incorporação de NaCl. A técnica de NCDTA se diferencia da análise térmica diferencial (DTA) por não conter uma fonte de aquecimento ou resfriamento, sendo o termopar posicionado diretamente nas amostras, permitindo o acompanhamento da hidratação do cimento em tempo real. Para este trabalho, foram feitas pastas com 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento. Através do resultado obtido pela técnica de NCDTA, pode-se analisar o efeito do calor das reações nas primeiras 24h de hidratação e observar que as pastas com 5 e 10% de NaCl aceleram a hidratação do cimento. Aquela com 15% não sofreu alterações significativas na sua hidratação e aquela com 20% de NaCl retarda a hidratação do cimento no período de tempo analisado. Foi constatado através da literatura, que a adição de NaCl pode provocar a formação do chamado sal de Friedel ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2$), retardando a hidratação do cimento quando altas concentrações de NaCl são usadas. A Difração de Raios x (DRX) foi uma ferramenta utilizada para indicar qualquer composto que poderá se formar por interação do sal com o cimento e o ensaio de Resistência à Compressão foi feito para avaliar, na prática, o comportamento das pastas de cimento em um período de 28 dias após hidratadas. Os resultados de Difração de Raios x (DRX) confirmaram a presença do sal de Friedel. O ensaio de Resistência à Compressão das pastas de cimento após um período de 28 dias de hidratação mostrou que a presença de NaCl não alterou significativamente a resistência à compressão das mesmas.

Abstract of Master Thesis presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

EVALUATION OF INFLUENCE OF SAL ON CEMENT HYDRATION TO OIL WELLS

Fernanda Rodrigues Lago

Fevereiro, 2018

Supervisors: Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.
Jo Dweck, Dr. Eng.

Cementing is one of the most important processes in oil well drilling. Currently, one of the greatest challenges of this operation occurs when oil wells are dominated by salt basins, in the so-called evaporitic zones, composed by high concentrations of NaCl. In these zones, when there is a flow of cement within the annular space outside the well steel tubing, dissolution of the salts present in the evaporitic rocks may be promoted by the paste, resulting, in addition to other effects, in an acceleration or retardation of cement hydration, changing its physical and mechanical properties. Thus, the present work aimed to evaluate the hydration and mechanical properties of a class G Portland cement paste through non-conventional differential thermal analysis system (NCDTA), considering the variables of an oil well in the pre- salt reserves with incorporation of NaCl. The NCDTA technique differs from differential thermal analysis (DTA) by not having a heating or cooling source, where the thermocouple is positioned directly on the samples, permitting tracking of cement hydration in real time. Analyzes were done of cement pastes prepared using 0, 5, 10, 15 and 20% of NaCl dissolved in water, before using it for cement hydraton. By using NCDTA technique, which uses the exothermic effect of the reactions, in the first 24 hours of hydration it was noted that the aqueous solutions with 5 and 10% of NaCl accelerate the hydration of cement When using 15%, non-significant changes were noted, but in the hydration using a 20% NaCl solution, the hydration of the cement is retarded in the analyzed period. It is known from the literature that, the addition of NaCl leads to the formation of a new phase called Friedel salt ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2$), retarding the hydration of cement, when high concentrations of NaCl are used. The X-Ray Diffraction (XRD) was used to indicate any compound that may be formed by the interaction of the salt with cement and the Compressive Strength test was performed to evaluate, in practice, the behavior of the cement pastes after 28 day hydration. From X-Ray Diffraction (XRD) results Friedel's Salt presence was confirmed. From the Compressive Strength test of the cement pastes performed after 28 day hydration it was possible to observe that the presence of NaCl did not affected significantly the pastes compressive strength.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I 16
1. INTRODUÇÃO 16
1.1 Objetivos gerais e específicos 17
1.2 Organização da Dissertação 17
CAPÍTULO II 19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
2.1 Evaporitos 19
2.1.1 Definição 19
2.1.2 Formação 20
2.1.3 Um breve histórico 20
2.2 Cimentação de Poços de Petróleo 21
2.2.1 Histórico 21
2.3 Operação cimentação 23
2.4 Cimentação em zonas salinas 26
2.5 O cimento 27
2.5.1 Cimento Portland 27
2.5.2 Tipos de cimento 27
2.5.3 Hidratação do Cimento Portland 29
2.6 Efeito da adição de NaCl na hidratação do cimento Portland 33
CAPÍTULO III 38
3. MATERIAIS E MÉTODOS 38
3.1 Materiais 38
3.1.1 Cimento Portland 38
3.1.2 Cloreto de Sódio (NaCl) 39
3.1.3 Água 39
3.2 Métodos 39
3.2.1 Preparo das misturas para os ensaios de Análise Térmica Diferencial não convencional (NCDTA) 39
3.2.2 Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA) 41
3.2.3 Normalização das curvas de NCDTA 42
3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 43
3.2.5 Integral acumulada das curvas de NCDTA normalizadas 44
3.2.6 Deconvolução das curvas de NCDTA normalizadas 44
3.2.7 Termogravimetria (TG), Derivada Termigravimétrica (DTG) e Análise

Térmica Diferencial (DTA) 44
3.2.8 Difração de Raios-x (DRX) 46
3.3 Resistência à compressão 46
CAPÍTULO IV 49
4. Resultados 49
4.1 Caracterização de materiais 49
4.1.1 Cimento Portland Classe G 49
4.1.1.2 Cloreto de Sódio (NaCl) 51
4.2 Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA) 52
4.3 Análise do calor específico (cp) do cimento e do sal por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 54
4.2 NCDTA normalizado 55
4.3 Deconvolução das curvas de NCDTA normalizadas 58
4.4 Termogravimetria (TG), Termegravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). 63
4.5 Total de água combinada 72
4.6 Difração de Raios-x 73
4.7 Resistência à compressão axial 76
CAPÍTULO V 79
5. CONCLUSÕES 79
6. REFERÊNCIAS 81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Maiores depósitos de evaporitos no mundo, representado em branco (BOTELHO, 2008). 21

Figura 2- Evolução de recorde mundial de produção (MORAIS, 2013). 22

Figura 3- Perfil dos revestimentos de um poço (THOMAS, 2001). 25

Figura 4- Exemplo de falhas na cimentação primária (THOMAS, 2001). 25

Figura 5- Esquema de exploração de petróleo na camada pré-sal, com detalhe no poço (adaptado de NOVA ESCOLA, 2011). 26

Figura 6- Estágios de hidratação do cimento Portand (adaptado de NELSON, 1990). 30

Figura 7- Sistema simplificado do equipamento de NCDTA (DWECK *et al*, 2003). 41

Figura 8- Misturador de pasta de cimento *Chandler*. 47

Figura 9- Moldes para resistência à compressão. 47

Figura 10- Equipamento do ensaio de resistência à compressão *SHIMADZU*. 48

Figura 11- DRX do cimento puro não hidratado. 50

Figura 12- Curvas de TG e DTG do cimento Portland CPP classe G não hidratado... 51

Figura 13- DRX do NaCl. 52

Figura 14- Curvas de NCDTA originais para amostras de 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl. 53

Figura 15- Curvas de NCDTA originais ampliadas para as duas primeiras horas de hidratação. 53

Figura 16- Curvas de DSC obtidas para o cálculo do cp do NaCl e do cimento. 54

Figura 17- NCDTA e integral acumulada das amostras com 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl. 55

Figura 18- Curvas de NCDTA normalizadas ampliadas para as duas primeiras horas de hidratação com estimativa de tempo de pré-indução para os casos de 0 e 5% de sal. 56

Figura 19- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 0% de NaCl. 59

Figura 20- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 5% de NaCl. 59

Figura 21- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 10% de NaCl. 60

Figura 22- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 15% de NaCl. 60

Figura 23- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 20% de NaCl. 61

Figura 24- Calor liberado (em unidades arbitrárias) durante a etapa de hidratação de C3S nas amostras contendo diferentes percentuais de NaCl dissolvido na água de hidratação das pastas de cimento. 62

Figura 25- Calor liberado (em unidades arbitrárias) durante a etapa de hidratação de C3A nas amostras contendo diferentes percentuais de NaCl dissolvido na água de hidratação das pastas de cimento. 63

Figura 26- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 0% NaCl com diferentes tempos de hidratação. 64

Figura 27- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 5% NaCl com diferentes tempos de hidratação. 65

Figura 28- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 10% NaCl com diferentes tempos de hidratação. 66

Figura 29- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 15% NaCl com diferentes tempos de hidratação 66

Figura 30- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 20% NaCl com diferentes tempos de hidratação. 66

Figura 31- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 1h. 68

Figura 32- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 10h. 68

Figura 33- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 24h. 69

Figura 34- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 7 dias. 69

Figura 35- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 28 dias. 70

Figura 36- Total de água combinada das amostras com diferentes percentuais de NaCl dissolvido em sua água de hidratação. 72

Figura 37- Difratograma da amostra com adição de 0% de NaCl após 28 dias de hidratação. 73

Figura 38- Difratograma da amostra com adição de 5% de NaCl após 28 dias de hidratação. 74

Figura 39- Difratograma da amostra com adição de 10% de NaCl após 28 dias de hidratação. 74

Figura 40- Difratograma da amostra com adição de 15% de NaCl após 28 dias de hidratação. 75

Figura 41- Difratograma da amostra com adição de 20% de NaCl após 28 dias de hidratação. 75

Figura 42- Valores médios de resistência à compressão por percentual de NaCl em susbstituição à água de hidratação do cimento..... 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais constituintes do clínquer (MELO, 2009) 29

Tabela 2 Períodos de hidratação do cimento Portland. 30

Tabela 3- Massas e volumes dos componentes e amostras utilizadas nos ensaior NCDTA, feitos com soluções aquosas de diferentes concentrações de NaCl. 40

Tabela 4- Composição química do cimento por FRX. 49

Tabela 5- Expressões obtidas para os calores específicos do sal e do cimento (em $J(g°C)^{-1}$) em função da temperatura (em °C). 55

Tabela 6- Temperatura de início da desidroxilação do $Ca(OH)_2$ nas pastas com diferentes percentuais de NaCl com diferentes tempos de hidratação. 71

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

a/c – relação água cimento

a – Área da seção transversal do corpo de prova cilíndrico

A – alumina (Al_2O_3)

AFt – etringuita

ATM – pressão atmosférica

BWOW -fração mássica em relação à água (*By Weight Of Water)*

$C\bar{S}H_2$ – Sulfato de cálcio

C_2S – Silicato dicálcico

C_3A – Aluminato tricálcico

C_3S – Silicato tricálcio $3CaO \cdot SiO_2$

C_4AF (F) – Ferroalumianto tetracálcico

C_4ASH_{12} (AFm) – Monossulfato ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado

CH – Hidróxido de Cálcio

C – Óxido de Cálcio (CaO)

$CaCO_3$ – Carbonato de Cálcio (C)

cps – *counts per second*

C-S-H – Silicato de cálcio hidratado

FS – Sal de Friedel

DRX – Difratometria de raios X

FRX – Fluorescência de raios x

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTG – Termogravimetria derivativa

NCDTA – Análise Térmica Diferencial Não Convencional

rpm –rotações por minuto

TGA ou TG – Termogravimetria

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A cimentação é um dos processos mais importantes na perfuração de poços de petróleo. No caso da cimentação primária, tal ação tem como objetivo principal o posicionamento da pasta de cimento no anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a promover uma vedação e isolamento das diferentes zonas de formação, além de uma fixação eficiente e permanente (SIMÃO, 2009).

Um número expressivo de reservatórios de petróleo ao redor do mundo se concentra em águas profundas, em que é geralmente necessário perfurar e cimentar esses poços através de camadas de sal ao longo da operação cimentação. Esses reservatórios de águas profundas são comumente conhecidos como zonas pré-sal (JANDHYALA *et al*., 2013).

A presença de zonas salinas em poços de petróleo é problemática desde a fase exploratória até a cimentação dos revestimentos, acarretando fatores que podem impedir o sucesso de uma cimentação primária, além de impactar também nas propriedades físicas de um sistema de pasta previamente projetado para uma operação. Durante o seu deslocamento no anular revestimento- rocha evaporítica (rocha salina) os sais presentes nas rochas são dissolvidos pela pasta, alterando com isto o seu desempenho. Para minimizar este efeito, são utilizados sistemas salinos de pasta (SIMÃO, 2009).

Ao longo dos anos, tornou-se um processo padrão a adição de sal nas pastas de cimento frente às zonas salinas. As principais vantagens desse sistema são a inibição da dissolução do sal das rochas por parte da pasta e melhorar a aderência desta à rocha evaporítica. Entretanto, a presença desses sais pode acarretar, dentre outros fatores, em uma aceleração ou diminuição da hidratação do cimento pela alteração das propriedades físicas da mesma, podendo aumentar ou diminuir o desenvolvimento da pega da pasta (tempo necessário para que a mistura água cimento adquira resistência á penetração de uma agulha de Vicat).

Sendo assim, é de extrema importância estudar sistemas de pasta

contendo sal em sua formulação, sendo fundamental a utilização de técnicas especiais de perfuração e escolha correta da concentração de sal para cada operação, buscando entender como o sal afeta a hidratação do cimento e sua resistência mecânica, a fim de garantir uma operação de cimentação de poços segura e eficiente.

1.1 Objetivos gerais e específicos

O objetivo geral do presente trabalho foi a avaliação da influência de NaCl dissolvido na água de hidratação de uma pasta de cimento Portland Classe G, utilizado em cimentação para poços de petróleo no Brasil.

Os objetivos específicos foram:

- Acompanhar as primeiras 24 horas de hidratação de pastas de cimento contendo diferentes percentuais de NaCl dissolvido na água de hidratação, verificando possíveis efeitos de aceleração ou retardo do processo devido a presença de sal;
- Avaliar e quantificar os produtos formados ao longo dos 28 dias de hidratação de pastas de cimento contendo diferentes percentuais de NaCl, verificando a possível formação de novos compostos;
- Avaliar a influência de diferentes percentuais de NaCl na resistência à compressão final das pastas de cimento após 28 dias de hidratação.

1.2 Organização da Dissertação

Esta dissertação será dividida em cinco capítulos.

O Capítulo I apresenta a motivação da presente dissertação, bem como seus objetivos gerais e específicos, que serão abordados ao longo do trabalho.

O Capítulo II é uma revisão bibliográfica contendo o conceito de rochas evaporíticas, cimentação de poços de petróleo, cimentação em zonas salinas, principais fatores que influenciam na cimentação frente à rocha salina, hidratação do cimento e uma breve explicação sobre o sal de Friedel. Aspectos importantes foram levantados nessa revisão, em especial em relação à

cimentação em zonas salinas, hidratação do cimento e formação do sal de Friedel, buscando informações da literatura sobre como o sal influencia as propriedades físicas e químicas da pasta de cimento, principalmente na sua hidratação.

O Capítulo III descreve a metodologia experimental utilizada. Os materiais utilizados são apresentados bem como os equipamentos, acompanhados de uma breve explicação sobre cada técnica utilizada.

O Capítulo IV apresenta os resultados obtidos. Primeiramente são apresentados os resultados obtidos por NCDTA, seguidos de uma discussão sobre a influência de diferentes percentuais de NaCl na hidratação do cimento e na energia acumulada gerada. Serão também apresentados os dados do DRX usados para a identificação do sal de Friedel. Por fim, são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos ensaios de resistência à compressão, de forma a avaliar o comportamento físico das pastas de cimento quando hidratadas por 28 dias.

O Capítulo V reúne as principais conclusões obtidas neste estudo e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Evaporitos

2.1.1 Definição

Evaporitos são rochas sedimentares formadas durante milênios, submetidos a clima seco que promove taxas de evaporação de água elevadas, permitindo a formação de uma salmoura a partir da qual minerais evaporíticos se formam. O potencial econômico dessas rochas é enorme, sendo que a halita (NaCl) é um dos minerais evaporíticos mais presentes nessas rochas (SILVIA *et al*., 2000).

Os evaporitos costumam estar associados a campos de petróleo, uma vez que aprisionaram durante os milênios os hidrocarbonetos provenientes da decomposição de matéria orgânica presente. Um grande número de depósitos de petróleo encontra-se em águas profundas, sendo geralmente necessário perfurar e cimentar esses poços através de extensas camadas de sal. Esses reservatórios são conhecidos como zonas do pré-sal. O Brasil é o pioneiro em exploração de petróleo nessas condições extremas de profundidade.

Muitos problemas operacionais ocorrem quando da exploração destes campos, entre os quais, o possível aprisionamento de coluna de perfuração e o colapso total do poço. Além disso, a deformação de sedimentos adjacentes, combinado com as tensões causadas pela presença do sal, traz normalmente um risco maior de instabilidade ou problemas de perda de circulação (MACKAY *et al*., 2007).

Sendo assim, a presença de zonas salinas durante a perfuração do poço pode acarretar uma série de contratempos. A profundidade desses reservatórios e a complexidade dos corpos salinos requerem tecnologias inovadoras e procedimentos especiais de perfuração através dos evaporitos. A operação cimentação é uma das operações cruciais e que merecem total atenção e estudo, pois a hidratação do cimento em contato com o sal das rochas salinas pode sofrer alguma alteração, colocando em risco toda a integridade e segurança do poço.

2.1.2 Formação

A formação dos evaporitos ocorre tanto em situações de caráter continental quanto marinho. Em ambientes marinhos podem ocorrer em águas rasas ou profundas. Quando a água do mar é evaporada, sais minerais se precipitam em ordem previsível. O primeiro mineral é um carbonato, comumente aragonita ou calcita, seguido da precipitação de sulfato, geralmente na forma de gipsita ou anidrita, quando a salmoura se encontra em uma concentração equivalente a cinco vezes àquela da água do mar. Em concentrações de onze a doze vezes, a halita (NaCl) precipita (SILVIA *et al*., 2000).

Desta maneira a deposição de camadas salinas ocorre em uma sequência ou sucessão de salinização progressiva da bacia de deposição, dos sais menos solúveis para os mais solúveis. (MACKAY *et al*., 2007).

2.1.3 Um breve histórico

Os estudos sobre rochas evaporíticas começaram há mais de 120 anos, porém com uma abordagem basicamente química. Depósitos evaporíticos são encontrados hoje em muitas regiões do mundo, sempre em ambientes onde a concentração de sal por evaporação excede a razão de precipitação ou outra chegada de água (SILVIA *et al*., 2000). Algumas dessas regiões são: o Golfo do México, regiões *offshore* situadas no oeste da África e leste do Brasil, no Sul do Mar do Norte, Egito e Oriente Médio. Os campos petrolíferos do Golfo do México possuíam, até então, os maiores depósitos de rochas evaporíticas (salinas) conhecidos no mundo, constituídas principalmente de halita (NaCl) com pureza de 97%. A Figura 1 apresenta os maiores depósitos globais de evaporitos, em branco.

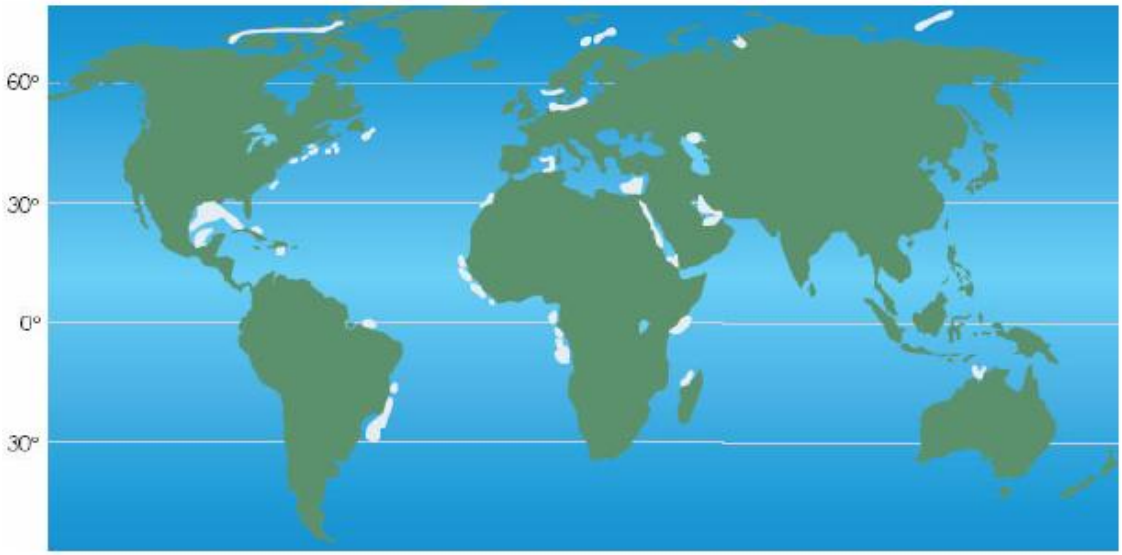

Figura 1- Maiores depósitos de evaporitos no mundo, representado em branco (WARD *et al.,* 1994, apud BOTELHO, 2008).

Já no Brasil, a formação de evaporitos ocorreu há cerca de 135 milhões de anos. O processo de separação continental deu origem a golfos, anteriormente à separação total (mar aberto), ao longo de toda costa atual, o que propiciou condições de restrição do fluxo de água do mar. Todo esse processo, associado a condições ambientais como volume inicial, clima seco e quente, ventos, realimentação de água salina e restrição morfológica, foram favoráveis para formação de depósitos evaporíticos no litoral brasileiro (BOTELHO, 2008).

2.2 Cimentação de Poços de Petróleo

2.2.1 Histórico

As atividades de extração, refino e comercialização de petróleo e gás natural existem há mais de 100 anos e vem ganhando força e lucratividade por meio do desenvolvimento tecnológico e da aplicação de novos conceitos empresariais e industriais. O segmento da exploração e produção de óleo e gás pode ser subdividido em etapas de Prospecção de Petróleo; Perfuração de Poços; Avaliação de Formações; Completação de Poços; Elevação e Escoamento; Manutenção de Poços e Processamento Primário de Fluidos (HERBELE, MONTEIRO, 2016).

O primeiro uso do cimento em poços de petróleo ocorreu na Califórnia em 1883, mas só a partir de 1903, parte do poço começou a ser cimentada com o intuito de combater as infiltrações de água, processo que pode levar a perda do poço, utilizando o cimento Portland em um processo manual de mistura com água para a obtenção da pasta de cimento (HALLIBURTON, 1998).

No Brasil, em 1938, iniciou-se a perfuração do primeiro poço de petróleo brasileiro, situado na Bahia. Os resultados referentes à perfuração foram de vital importância para o desenvolvimento das atividades petrolíferas no país (THOMAS, 2001).

Em 1977 o campo de Enchova atingia 124 metros de profundidade. Em 1994, a exploração do campo de Marlim era feito em uma profundidade de 1027 metros, marco para a época. Atualmente, o campo de Lula, na camada do pré-sal, é o maior produtor e exportador de petróleo no Brasil, operando a uma profundidade de 2172 metros, conforme mostra a Figura 2 (PETROBRAS, 2016).

Na década de 70 e 80 novos poços foram descobertos no Brasil, como: Bacia de Campos, no Rio de Janeiro, Moçoró, no Rio Grande do Norte, o Roncador e Barracuda (THOMAS, 2001; MORAIS, 2013).

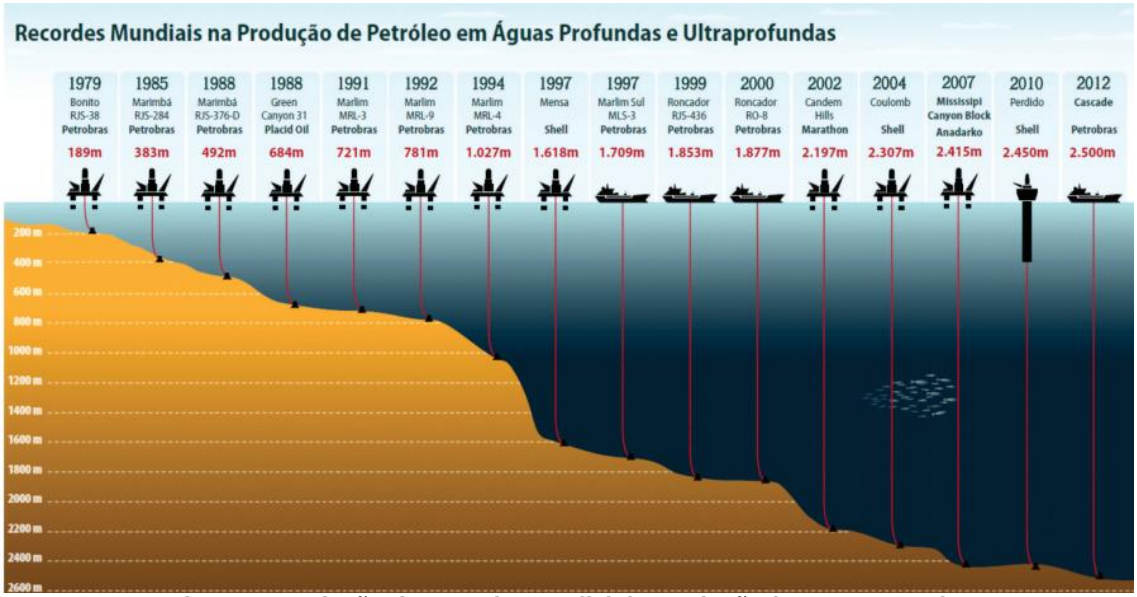

Figura 2- Evolução de recorde mundial de produção (MORAIS, 2013).

2.3 Operação cimentação

Durante o processo de perfuração de um poço de petróleo, a cimentação é uma das operações mais importantes para permitir uma condição segura e econômica, durante toda a vida produtiva do poço. A cimentação tem a função primordial de promover vedação entre as zonas permeáveis, bem como propiciar suporte mecânico ao revestimento e proteger o tubo de aço de possíveis danos causados por ambientes corrosivos (THOMAS, 2001).

A operação de cimentação é realizada após a descida da tubulação metálica, com o objetivo de preencher o espaço anular entre a tubulação de revestimento e as paredes do poço, de modo a fixá-la e evitar possíveis migrações de fluidos (NELSON, 1990).

A formulação da pasta de cimento preparada para essa operação varia de acordo com as variáveis de cada poço, em que aditivos são adicionados de modo a atingir a resistência mecânica e o tempo de pega desejado para cada situação (CAMPOS *et al*., 2002).

A cimentação do espaço anular é realizada, basicamente, mediante o bombeio da pasta de cimento e água, que é deslocada através da própria tubulação de revestimento. Após o endurecimento da pasta, o cimento deve ficar fortemente aderido à superfície externa do revestimento e à parede do poço, nos intervalos previamente definidos (THOMAS, 2001).

Assim, dentre os propósitos da cimentação de um poço de petróleo, destacam-se:

-vedação entre as zonas permeáveis;

-promover o suporte mecânico do revestimento;

-prevenir migrações de fluidos de uma formação para outra;

-proteger o revestimento de possíveis gases corrosivos e água;

-impedir a contaminação do óleo durante sua extração.

Denomina-se cimentação primária a cimentação principal da coluna de revestimento (THOMAS, 2001). A cimentação secundária é uma operação de emergência e se destina a corrigir a cimentação primária, quando há necessidade (HODNEA *et al*, 2000).

Ainda antes da cimentação, longas colunas de tubulação, são colocados antes de cimentar um poço e cumprem a importante função de proteger as seções de poços já perfurados. Existem alguns tipos específicos de revestimentos, como apresentados na Figura 3.

O revestimento condutor é o primeiro revestimento do poço e tem por objetivo sustentar e proteger os sedimentos superficiais de contaminação de fluidos de perfuração, proteger os revestimentos subsequentes de corrosão, além de sustentar a cabeça do poço quando este é um poço terrestre (THOMAS, 2001).

O revestimento de superfície tem como função isolar formações não consolidadas para evitar o seu desmoronamento e isolamento de aquíferos, além de proteger também essa água subterrânea limpa de possíveis contaminações por fluidos de perfuração, óleo, gás, etc (THOMAS, 2001).

O revestimento intermediário é utilizado para manter a integridade do poço conforme a sua profundidade aumenta e por isso é o revestimento mais longo do poço, possuindo faixa de assentamento de 1.000 a 4.000 metros. Esse revestimento tem por objetivo proteger o poço contra zonas desmoronáveis, contra zonas de alta ou baixa pressão, contra a contaminação de fluidos, muitos deles corrosivos, e para selar antigas zonas produtoras (THOMAS, 2001).

O último revestimento chamado de produtor é descido com a finalidade de permitir a produção do poço, suportando suas paredes e possibilitando seu isolamento entre os vários intervalos produtores, sendo que seu emprego é dependente das zonas de interesse. É designado para suportar altas pressões e temperaturas (THOMAS, 2001).

Uma cimentação primária mal feita devido a má formulação da pasta de cimento, gelificação prematura, aderência deficiente na interface, entrada de gás e outros fluidos podem ocasionar falhas na cimentação, como mostrado na Figura 4.

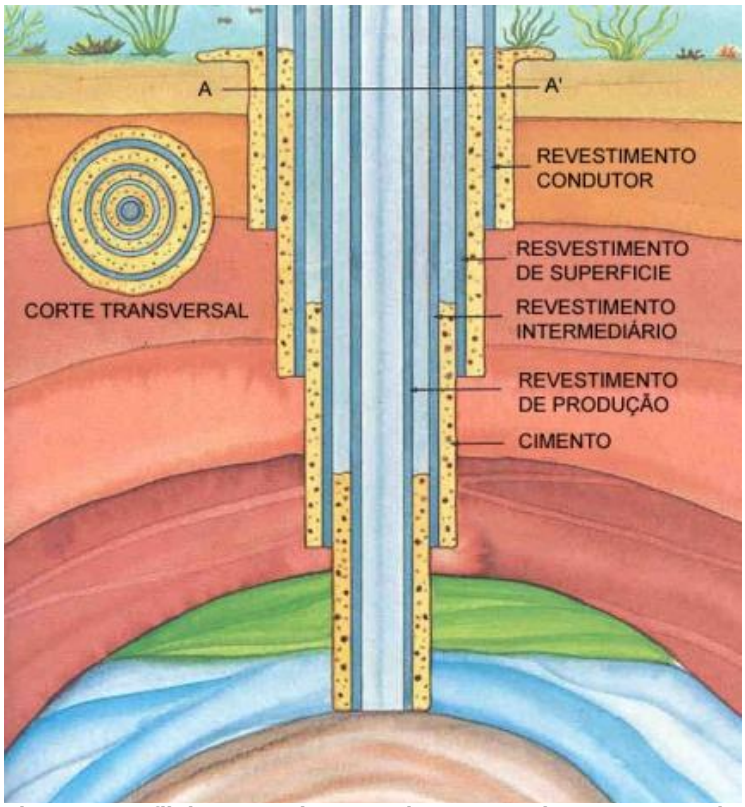

Figura 3- Perfil dos revestimentos de um poço (THOMAS, 2001).

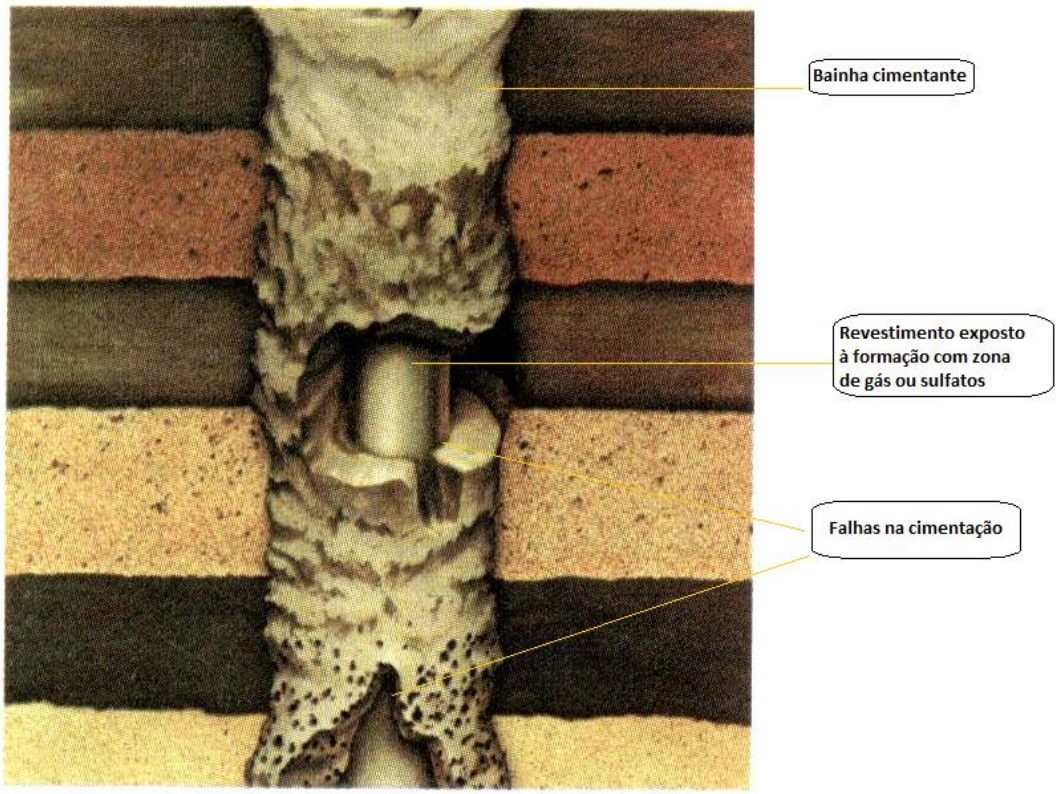

Figura 4- Exemplo de falhas na cimentação primária (THOMAS, 2001).

2.4 Cimentação em zonas salinas

A presença de domos de sal e grandes sequências de rochas evaporíticas representam um cenário problemático em termos de perfuração, completação e produção de um poço em longo prazo. A alta solubilidade do sal NaCl aumenta a dificuldade de se obter uma cimentação primária bem sucedida. A pasta de cimento pode dissolver uma grande quantidade de material da formação, resultando na modificação de desempenho/performance do cimento e da operação (LUDWIG, 1951).

Os reservatórios de petróleo nas zonas evaporíticas podem ser encontrados, incluindo a lâmina d´água, a mais de 6 km de profundidade abaixo de uma grande camada de sal, conforme mostra a Figura 5.

O sal presente nas zonas salinas pode ser dissolvido na pasta de cimento antes desta endurecer (CHEATHAM, McEVER, 1964) e a movimentação de formações salinas pode acarretar uma distribuição de cargas não uniformes, o que pode provocar uma falha ou colapso no revestimento (HUBBERT, 1951).

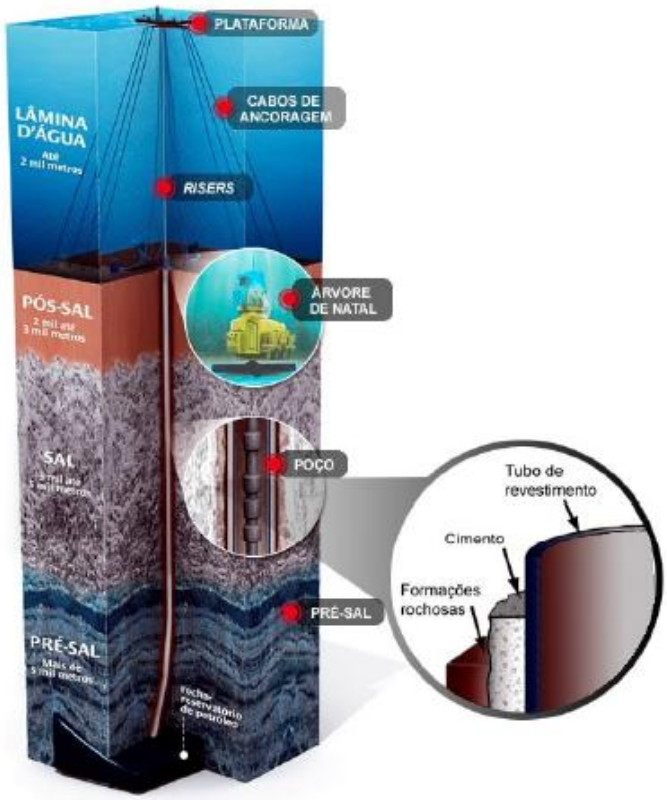

Figura 5- Esquema de exploração de petróleo na camada pré-sal, com detalhe no poço (adaptado de NOVA ESCOLA, 2011).

Pastas de cimento que possuem sal em sua composição são comumente utilizados para reduzir a severidade desses problemas. O primeiro registro de uso do sal em pastas de cimento para poços de petróleo data dos anos 40, durante a completação de um poço em zona salina nos EUA. Nessa época, o uso do NaCl em pastas de cimento variava de 18 a 37% em relação a água de hidratação do cimento (NELSON, 1990).

2.5 O cimento

2.5.1 Cimento Portland

O cimento Portland é de longe o material de ligação mais importante em termos de quantidade produzida. O cimento Portland classe G é usado em praticamente todas as operações de cimentação de poços de petróleo. As condições as quais esse cimento é exposto dentro de um poço diferem significativamente das condições ambientais de construções civis e, por isso, são fabricados especialmente para poços de petróleo (NELSON, 1990).

O Cimento Portland é um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer, que consiste essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos (MEHTA E MONTEIRO, 2001).

De acordo com a NBR-9831 da ABNT, de julho de 1993, a única adição permitida durante a moagem do cimento Portland classe G é a de gesso, o qual funciona como um retardante de pega.

2.5.2 Tipos de cimento

Existem diversos tipos de cimento Portland que atendem aos diversos usos e possuem diversas propriedades, tais como durabilidade e resistência. Para a indústria do petróleo, a norma API classificou os cimentos Portland em classes, designadas pelas letras de A a J, em função da composição química do clínquer, que deve estar adequada às condições de uso, pela distribuição relativa das fases e também adequada a profundidade e a temperatura dos poços (NELSON, 1990; THOMAS, 2001). Abaixo são mostradas cada classe,

de acordo com a padronização adotada pela API 10ª (2002).

- Classe A: utilizado em profundidades de até 1830 metros quando não há necessidade de propriedades especiais (similar ao cimento ASTM C 150, tipo I).
- Classe B: utilizado em profundidades de até 1830 metros quando há necessidade de resistência a sulfato de moderada a alta. Disponível como moderada resistência a sulfato (similar ao cimento ASTM C 150, tipo II), e de alta resistência a sulfato.
- Classe C: utilizado em profundidades de até 1830 metros quando há necessidade de alta resistência à compressão inicial (similar ao cimento ASTM C 150, tipo III), e de alta resistência a sulfato.
- Classe D: utilizado em profundidades de 1830 metros a 3050 metros sob condições de pressões e temperaturas de moderadas a altas. Está disponível nos tipos de moderada a alta resistência ao sulfato.
- Classe E: utilizado em profundidades de 3050 metros a 4270 metros sob condições de pressões temperaturas altas. Está disponível nos tipos de moderada a alta resistência ao sulfato.
- Classe F: utilizado em profundidades de 3050 metros a 4880 metros sob condições de pressões e temperaturas muito altas. Está disponível nos tipos de moderada a alta resistência ao sulfato.
- Classe G e H: essas classes são utilizadas em operações básicas de cimentação de poços de revestimentos de superfície até 2440 metros. Pode ser utilizado juntamente com aditivos de modo a atender as necessidades da operação e condições do poço. Está disponível nos tipos de moderada a alta resistência ao sulfato.
- Classe J: para uso como produzido, em profundidade de 12.000 até 16.000 pés (3.660m até 4.880m), sob condições de pressão e temperaturas extremamente elevadas.

As principais matérias primas utilizadas para a fabricação do cimento Portland são o calcário, argila e minério contendo óxido de ferro ou alumínio caso esses óxidos não estejam presentes em quantidades suficientes na argila. A Tabela 1 mostra os principais componentes químicos do clínquer.

Tabela 1- Principais constituintes do clínquer (MELO, 2009).

Composto	Constituição	Fórmula	Símbolo	% em massa
Silicato tricálcico	$3CaO.SiO_2$	Ca_3SiO_5	C_3S	50-70
Silicato dicálcico	$2CaO.SiO_2$	Ca_2SiO_5	C_2S	15-30
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A	5-10
Ferro-aluminato tetracálcico	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	$Ca_4(Al/Fe)_2O_{10}$	C_4AF	5-15

2.5.3 Hidratação do Cimento Portland

Os compostos precursores ou que compõem o cimento são geralmente expressos na forma de óxidos. É comum a abreviação da forma como esses óxidos são expressos. As abreviações mais usadas são: C=CaO, S=SiO_2, F=Fe_2O_3, A=Al_2O_3, H=H_2O, M=MgO, K=K_2O, N=Na_2O, T=TiO_2 e P=P_2O_5 (TAYLOR, 1991).

Quando o cimento Portland é adicionado à água, uma cadeia de reações complexas se inicia entre os minerais individuais do clínquer, sulfatos de cálcio (hidratados ou anidro), sendo que em questões de horas, a mistura é transformada irreversivelmente em um produto endurecido com considerável resistência mecânica e baixa permeabilidade. Portanto, o mecanismo de hidratação do cimento Portland é um sistema bem complexo, pois, embora cada fase tenha uma reação característica com a água, o teor relativo em que estão presentes tem efeito sobre a evolução da hidratação como um todo, bem como a resistência mecânica final (CAMPOS *et al*., 2002; DWECK *et al.,* 2017).

A hidratação do cimento Portland pode ser dividida em períodos: pré-indução, indução ou dormência, aceleração ou pega e pós-aceleração e endurecimento/hidratação quase completa. A Tabela 2 mostra os quatro períodos citados com seus tempos típicos de duração no processo de hidratação.

Tabela 2- Períodos de hidratação do cimento Portland.

Período	Tempo de Duração
Pré-indução (I)	Primeiros minutos de hidratação
Indução (II)	Primeiras horas de hidratação
Aceleração (III)	De 3-12 horas de hidratação
Pós-aceleração (IV)	Após 12 horas de hidratação

As reações de hidratação dos componentes do cimento são exotérmicas e os estágios de sua ocorrência são mostrados na Figura 6.

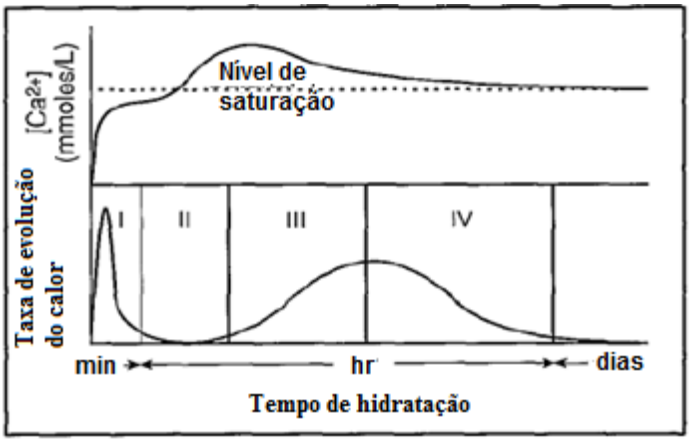

Figura 6- Estágios de hidratação do cimento Portand (adaptado de NELSON, 1990).

O período I é denominado período de pé-indução. Esse período ocorre imediatamente após o contato do cimento com a água e dura em média de 20 a 40 minutos (DWECK *et al.,* 2016) com significativo desprendimento de calor. Há a dissolução das espécies iônicas na fase líquida e o início da formação de fases hidratadas (ODLER, 1998; NELSON, 1990).

A fim de inibir a ocorrência de reações extremamente rápidas de hidratação de C_3A, formando respectivos sais hidratados de pega ultrarrápida, na ausência de sulfato de cálcio di-hidratado sintético ou natural (gipsita), este sal é adicionado ao clínquer na formulação do cimento antes de sua hidratação. Estando ambos os sais parcialmente dissolvidos, a primeira reação de hidratação é a do aluminato tricálcico (C_3A) com a gipsita, formando etringuita, de acordo com a Equação 1.

$$3CaO.Al_2O_3 + 3(CaSO_4.2H_2O) + 26\ H_2O \rightarrow 3CaO.Al2O3.3CaSO_4.32H_2O \quad \textbf{(1)}$$

(C3A) (Gipsita) (Etringuita)

A reação de hidratação do C_3A, na presença de sulfato advindo do $CaSO_4.2H_2O$, forma inicialmente a etringuita AFt, fase que pode ser posteriormente convertida em monossulfato (AFm) (Equação 2), tendo ambos sais estruturas similares. Cada uma das reações apresentadas abaixo depende da relação sulfato de cálcio e C3A (RAMACHANDRAN, 1995).

$$3C_3A + 3CaO.Al2O3.3CaSO_4.32H_2O + 4H \rightarrow 3C\overline{A}SH_{12} \quad \textbf{(2)}$$

A Etringuita é o primeiro produto de hidratação e é formado enquanto os íons sulfato, provenientes do sulfato de cálcio dissociado na fase aquosa, estão disponíveis para reação. A formação de monossulfato ou monossulfoaluminato de cálcio hidratado (C_4ASH_{12}) geralmente pode ocorrer nos estágios tardios da hidratação, 12 a 36 horas, em reações em temperatura ambiente (RAMACHANDRAN, 1995). O uso de alguns aditivos pode acelerar ou retardar esta conversão. Cabe ressaltar que ambos, etringuita e monossulfato, são compostos por C3A, sulfato de cálcio e água, em diferentes proporções (ROCHA, 2015).

O período II é denominado período de indução ou dormência. Nesse período, a taxa de hidratação de todos os minerais presentes no clínquer é muito lenta, estendendo-se por algumas horas. A taxa de hidratação cai consideravelmente devido à precipitação da etringuita sobre a superfície externa das partículas de cimento, que diminui a difusividade da água para dentro das partículas, diminuindo sensivelmente sua velocidade de hidratação (DWECK et al, 2016). A pasta de cimento nessa fase torna-se plástica, adquirindo trabalhabilidade, cujas caraterísticas determinam o tempo inicial de pega da mistura durante o período que se segue (ODLER, 1998; DWECK *et al*., 2017).

O período III é denominado período de aceleração. Nesse período, as reações de hidratação são aceleradas novamente com o tempo até a taxa de liberação de calor atingir seu máximo. Essa aceleração é determinada pela taxa de crescimento dos cristais dos produtos hidratados que se formam. A

reação de hidratação do C_3S é a principal que ocorre nesse período, formando tobermorita, tipo mais comum de silicato de cálcio hidratado formado (CSH), conforme Equação 3. Esta fase hidratada é a principal responsável pelo aumento da resistência mecânica da pasta que se solidifica neste período (DWECK *et al.,* 2017).

Além disso, no final do período III também ocorre o início da hidratação de C_2S, conforme Equação 4. As hidratações do C_3S e do C_2S resultam na formação do $Ca(OH)_2$ que se cristaliza nesse período nos grãos de cimento hidratado, aumentando sensivelmente o pH da matriz cimentícia (ODLER, 1998; DWECK *et al.,* 2017).

$$\underset{\text{(C3S)}}{2[3CaO.SiO_2]} + 7H_2O \rightarrow \underset{\text{(Tobermorita)}}{3CaO.2SiO_2.\ 4H_2O} + 3Ca(OH)_2 \quad \textbf{(3)}$$

$$\underset{\text{(C2S)}}{2(2CaO.SiO_2)} + (4+X)H_2O \rightarrow \underset{\text{(Tobermorita)}}{3CaO.2SiO_2.(3+X)H_2O} + Ca(OH)_2 \quad \textbf{(4)}$$

Com a formação e aumento da concentração de $Ca(OH)_2$ o ferro aluminato tetracálcico (C_4AF) reage com o hidróxido de cálcio presente na fase aquosa, como mostrado na Equação 5.

$$\underset{(C_4AF)}{4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3} + 2Ca(OH)_2 + 10H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3CaO.Fe_2O_3 \quad (\mathbf{5})$$

O período IV é denominado período pós-aceleração. Nesse período, a taxa de hidratação do material ainda não reagido diminui gradualmente e o processo de hidratação passa a ser controlado pela difusão, ou seja, há uma desaceleração nas reações e a taxa de liberação de calor é reduzida. Após o período IV a taxa de hidratação atinge seu valor mínimo e dura aproximadamente 28 dias para se concretizar (ODLER, 1998).

2.6 Efeito da adição de NaCl na hidratação do cimento Portland

Apesar da adição de NaCl na pasta de cimento para poços de petróleo ser realizada há bastante tempo, os mecanismos de interação desse sal com as fases do cimento, modificando sua hidratação ainda não são completamente entendidas devido a sua complexidade. Entretanto, diversas hipóteses são relatadas na literatura, conforme apresentadas a seguir.

Alguns autores já avaliaram a influência de sal na pasta de cimento e em suas propriedades mecânicas (NELSON, 1990; LUDWIG, 1951; ROCHA *et al.,* 2012; SWETMAN, *et al.,* 1999 e ZHOU *et al.,* 1996), porém, poucos estudos envolvendo a avaliação dos produtos gerados durante a hidratação de sistemas contendo NaCl foram reportados (ROCHA *et al.,* 2015).

Observa-se que quando a quantidade de íons cloretos na solução é muito alta, a desaceleração das reações de hidratação é possivelmente causada pela formação de camadas ditas protetoras em torno do grão de cimento (TAYLOR, 1997).

Segundo BENSTED (2004), concentrações muito altas de sais nas pastas de cimento retardam a hidratação pela alteração da força iônica na solução de fases. Estudos realizados por ZHOU *et al.* (1996) relacionaram a desaceleração da hidratação do cimento em ambientes com altas concentrações de sais com a blindagem mecânica ocasionada pela precipitação do sal. Até agora, a química das reações de aceleração e desaceleração das reações de hidratação produzida por sais ainda não é inteiramente compreendida e não há um mecanismo universal (ROCHA, 2015).

Muitos estudos indicam que a presença de pequenos percentuais de sais na pasta salina acelera o tempo inicial de pega do cimento. Segundo TAYLOR (1997), a presença de 2% do sal $CaCl_2$, por exemplo, reduz a pega inicial do cimento de 3h para 1h. Entretanto, segundo o autor, o efeito do sal na resistência à compressão decresce com o tempo e a resistência mecânica final pode ser reduzida. Segundo o mesmo, esse efeito de diminuição de resistência e aumento do tempo de pega do cimento ocorre devido a um aumento temporário nas reações de hidratação. Estudos de MURAKAMI e TANAKA (1969) indicaram que muitos outros sais, como o NaCl apresentam efeitos qualitativamente similares ao $CaCl_2$.

Vários estudos sugerem que tanto cátions quanto ânions contribuem para o efeito de aceleração das reações de hidratação do cimento (TAYLOR, 1997).

SKALNY e MAYCOCK (1975) propuseram que, dentre os cloretos, a ação de aceleração nas reações de hidratação se torna mais forte do monovalente para o bivalente e quando o raio atômico do íon acompanhante diminui.

$$Ca^{+2} > Sr^{+2} > Ba^{+2} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > H^{+}$$

Raio iônico:

Ca^{+2} = 0,099 nm	Li^{+} = 0,068 nm
Sr^{+2} = 0,112 nm	Na^{+} = 0,097nm
Ba^{+2} = 0,134 nm	K^{+} = 0,133 nm

LUDWIG (1951) estudou sistemas de pastas de cimento portland contendo NaCl e concluiu que a presença de NaCl aumentou a solubilidade de sulfato de cálcio e acelerou as reações de hidratação quando adicionado em pequenas quantidades às pastas de cimento.

ZHOU et al. (1996) concluíram que baixas concentrações de NaCl aceleravam as reações de hidratação e que altas concentrações de sal provocavam o efeito oposto. Alguns autores sugeriram a formação do chamado sal de Friedel ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2$) em sistemas de pastas contendo NaCl.

Segundo COSTA (2012), os mecanismos de ligação dos cloretos nos sistemas com cimento são complexos, pois processos diferentes agem simultaneamente. Por exemplo, os íons cloretos podem interagir com o cimento formando fases de cloroaluminatos, como o sal de Friedel. Sendo assim, quando o cimento está em contato com a água com uma boa quantidade de íons cloreto e dos aluminatos (principalmente o C_3A), o teor de sal de Friedel é maximizado. Como já comentado, a formação do sal de Friedel ainda não foi totalmente compreendida.

Segundo JUPE *et al.* (2007), o sal de Friedel é formado após o consumo total do sulfato de cálcio (adicionado durante a moagem do clínquer). Seus estudos indicaram que a quantidade remanescente de C3A reage com os íons Cl^{-} para formar este sal ao invés de reagir com a etringuita para formar

monossulfato.

JUPE *et al.* (2007) sugerem também que, após o consumo de todo o sulfato, a etringuita também é convertida em sal de Friedel (ROCHA, 2015).

BEN YAIR (1974) através de estudos mostrou que a formação desse sal em solução aquosa ocorre devido a uma reação química entre íons Cl^- e o C_3A do cimento. Já YONEZAWA (1988) avaliou que a formação desse sal de Friedel é resultado de uma troca iônica entre o OH^- presente nas intercamadas dos hidratos de C_3A e os íons de Cl^- derivados dos sais que são adicionados durante a mistura para a formação das pastas de cimento.

De acordo com SURYAVANSHI (1996), um dos mecanismos para a formação do sal de Friedel é apresentado nas Equações 6 e 7.

$$Ca(OH)_2 + 2NaCl \leftrightarrow CaCl_2 + 2Na^+ + 2OH^- \quad \textbf{(6)}$$

$$C_3A + CaCl_2 + 10H_2O \leftrightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O \quad \textbf{(7)}$$

Em que o consumo de $CaCl_2$ da Equação (7) afeta o equilíbrio da Equação (6), causando a dissolução de mais Portlandita para formar mais cloreto de cálcio, e portanto, havendo C_3A disponível para formação de sal de Friedel.

Outros estudos realizados em pastas para cimentação com adição de NaCl revelaram que tanto as propriedades no estado fresco quanto as propriedades no estado endurecido foram afetadas de formas diferentes pela adição de NaCl dependendo, por exemplo, da concentração do mesmo em pastas de cimento (ROCHA, 2015).

Tais estudos mostraram que o NaCl, em baixa concentração (1-10%) em relação à água de hidratação, exerce efeito de aceleração das reações de hidratação, resultando em redução do tempo de espessamento (tempo em que a pasta deve se manter bombeável para ser usada em poços petrolíferos), sendo o teor de 5% geralmente relatado nesses estudos por promover o efeito de máxima aceleração. Entre 10 e 18%, o NaCl é praticamente neutro pois, o tempo de espessamento é similar ao obtido para uma pasta sem a adição de NaCl. Uma adição acima de 18% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento causa o aumento desse tempo de espessamento (SUMAN JUNIOR *et al.,* 1977; NELSON *et al.,* 2006; ZHOU, *et al.*, 1996; ROCHA, 2015), que está

relacionado com a diminuição da resistência à compressão da pasta de cimento. Os ensaios realizados pelos artigos citados acima foram feitos com menos de 28 dias de hidratação das pastas de cimento.

MELO (2009) avaliou o tempo de espessamento de pastas de cimento Portland tipo especial com 0, 5, 10, 15, 20 e 25% de NaCl a uma temperatura de 50°C e pressão de aproximadamente 61 MPa. O cimento Portland tipo especial possui propriedades equivalentes as do cimento Portland Classe G. Segundo a autora, quanto maior a adição de NaCl nas pastas de cimento, maior o tempo de espessamento/pega/endurecimento das pastas. No estudo realizado, o sal atuou como um acelerador em concentrações de até 10% em peso de água. Entre 10% e 15% de NaCl teve um comportamento neutro, apresentando tempos de espessamento semelhantes àqueles obtidos com água e cimento. A adição de NaCl em concentrações a partir de 20% provocou retardo no processo de hidratação, devido à diminuição da solubilidade do hidróxido de cálcio (NELSON, 1990; MELO, 2009), afetando diretamente a resistência à compressão das pastas.

MELO (2009) também avaliou a resistência à compressão de pastas de cimento Portland tipo especial com 0, 5, 10, 15, 20 e 25% de NaCl a uma temperatura de 74°C e pressão de aproximadamente 28 MPa após 8, 12 e 24h de hidratação das pastas de cimento. Segundo a autora, o aumento da concentração de NaCl até 10% provocou um aumento de resistência. Entretanto, valores acima de 20% provocaram uma queda na resistência das pastas nos tempos de hidratação avaliados. MELO (2009) sugere que a queda de resistência ocorreu devido ao efeito retardador do NaCl em altas concentrações na pasta de cimento.

ZHOU *et al.* (1996) avaliaram a resistência à compressão por ensaio destrutivo de pastas de cimento com adição de 0, 5, 15, 25 e 36% de NaCl, curadas a 93°C sob pressão de 90,7 MPa. A adição de 5% de NaCl provocou uma maior resistência à compressão em relação a pasta de referência (0% de NaCl) para períodos de 24, 48, e 72h após a hidratação das pastas de cimento. Entretanto, as pastas com maiores teores de NaCl apresentaram valores de resistência à compressão menores que a referência para os mesmos períodos de cura.

ROCHA (2015) também avaliou a resistência à compressão de pastas

de cimento Portland Classe G com 0, 5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 e 36% de NaCl a 60°C após 7 dias de cura. Segundo ROCHA (2015), para 7 dias de cura, as pastas com 10% a 36% de NaCl apresentaram resistência à compressão significativamente inferiores à pasta sem adição de sal. Em todas as idades avaliadas, a pasta com 36% de NaCl apresentou resistência à compressão significativamente inferior ao das pastas com adição de NaCl e ao da pasta sem adição de sal.

SANTOS (2016) também avaliou a resistência á compressão de pastas de cimento Portland Classe G com diferentes teores de NaCl (0, 18, 36 e 45%) após 28 dias de hidratação a temperatura ambiente e sem pressão de cura. Segundo a autora, a presença de NaCl exerceu pouca influência na resistência à compressão das amostras formuladas com cimento classe G quando hidratadas por 28 dias.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Cimento Portland

Utilizou-se cimento Portland classe G fabricado no Brasil pela empresa Holcim. Esse cimento é desenvolvido para aplicação em poços de petróleo, principalmente nas plataformas marítimas da costa brasileira. Pode também ser utilizado em poços muito profundos com alta variação de pressão e temperatura. O produto é fabricado com um clínquer especial de alta resistência a sulfatos (C_3A < 3,0%) e com componentes que permitem obter um rigoroso controle reológico. O cimento Portland classe G é regulamentado pela NBR 9831 (2006) e na sua fabricação não se observam outros componentes além do clínquer e do gesso.

A composição química do cimento Portland classe G foi determinada por Espectrômetro de Fluorescência de Raios-x, modelo Primini da Rigaku. A amostra e cimento foi homogeneizada com ácido bórico e prensada para formação de um disco.

Realizou-se também análises termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA) para caracterizar o cimento Portland classe G. A análise foi feita em equipamento de análise simultânea TG/DTG/DTA da marca *TA Instruments* modelo *SDTQ600,* de 35 a 1000°C e razão de aquecimento de 10°C.min^{-1} após uma etapa isotérmica de secagem prévia feita no próprio equipamento a 35°C durante 40 minutos, precedida de aquecimento a 1°C.min^{-1} da temperatura ambiente até 35°C. A amostra de cimento foi acondicionada em cadinho de alumina e o gás de purga utilizado foi o nitrogênio, a uma vazão de 100 ml.min^{-1},

As fases cristalinas do cimento não hidratado foram determinadas pela análise por difração de raios x (DRX). O difratômetro utilizado foi o Bruker-AXS D8 Advance Eco, com radiação Cu-ka e λ=0.154056 nm, operando a 40kV e 25 mA. A varredura foi de 4 a 70° (2Θ), com passo angular de 0,02° e incremento do passo de 1s.

3.1.2 Cloreto de Sódio (NaCl)

O sal utilizado foi o NaCl P.A da marca Synth. A difração de raios x também foi feita para caracterizar o sal utilizado no mesmo equipamento e mesmas condições operacionais utilizadas para o cimento.

3.1.3 Água

Foi utilizada água destilada no preparo das pastas de cimento.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparo das misturas para os ensaios de Análise Térmica Diferencial não convencional (NCDTA)

Realizou-se o seguinte procedimento para o preparo das pastas a serem analisadas por NCDTA: a água, o cimento e o NaCl foram pesados separadamente. Dissolveu-se o sal na água e homogeneizou-se a mistura até a total solubilização. Este procedimento inicial foi feito por cerca de 30 segundos.

A razão mássica água/cimento permaneceu constante em todas as misturas, sendo igual a 0,46 e o volume final das pastas foi sempre de 99,86mL, conforme estabelecido pela norma API RP 10B (1997).

Foram preparadas pastas com até 20% de NaCl dissolvido na água de preparo das misturas. Estas amostras foram identificadas pelo percentual de sal dissolvido sendo 0%, 5%, 10%, 15% e 20%.

No preparo das pastas o cimento foi adicionado à solução salina previamente colocada no copo-amostra de polipropileno. A mistura final foi homogeneizada por cerca de 2 minutos com bastão de vidro no copo-amostra, antes deste ser inserido no sistema NCDTA , descrito no próximo ítem.

As massas e volumes de cada componente presente são mostradas na Tabela 3.

Tabela 3- Massas e volumes dos componentes e amostras utilizadas nos ensaios NCDTA, feitos com soluções aquosas de diferentes concentrações de NaCl.

Amostras	Cimento (g) (c)	Água (g) (a)	Relação a/c (m/m)	Sal (g)	Massa Final (g)	Cimento (mL) (c')	Água (mL) (a')	Relação a'/c' (v/v)	Sal (mL)	Volume Final (mL)
0%	127,76	59,17	0,46	0,00	186,92	40,69	59,17	1,45	0,00	99,86
5%	126,44	58,56	0,46	2,93	187,93	40,27	58,56	1,45	1,03	99,86
10%	125,16	57,96	0,46	5,80	188,92	39,86	57,96	1,45	2,03	99,86
15%	123,90	57,38	0,46	8,61	189,89	39,46	57,38	1,45	3,02	99,86
20%	122,66	56,81	0,46	11,36	190,83	39,06	56,81	1,45	3,99	99,86

Considerações: Massa específicas (g/cm^3): cimento 3,14; Água 1,00; NaCl 2,85.

3.2.2 Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA)

Nessa etapa é feita uma análise primária da influência dos diferentes teores sal nas primeiras 24 horas de hidratação das pastas de cimento por meio da técnica de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA), em que é possível acompanhar em tempo real do calor liberado nas primeiras horas de hidratação das pastas de cimento com diferentes percentuais de sal.

Esse sistema, apresentado na Figura 7 foi desenvolvido por Dweck et al. (2003) para análise da hidratação do cimento em tempo real a baixas idades e dos efeitos da adição de diversos compostos ao sistema, como por exemplo o sal. O sistema segue basicamente o mesmo princípio que a análise térmica diferencial (DTA), diferindo no fato de que não possui uma fonte externa de aquecimento ou resfriamento. Na NCDTA o sistema é semiadiabático em que o termistor, previamente encapado por filme de PVC, é posicionado diretamente nas amostras, as quais são colocadas em copos-amostra de polipropileno, que por sua vez são isolados termicamente por copos de poliestireno expandido (isopor). Mede-se assim a diferença entre as temperaturas das amostras (Ta) e a temperatura de referência (Tr). Desta forma, o efeito da adição de diferentes teores de sal na pasta de cimento pode ser analisado.

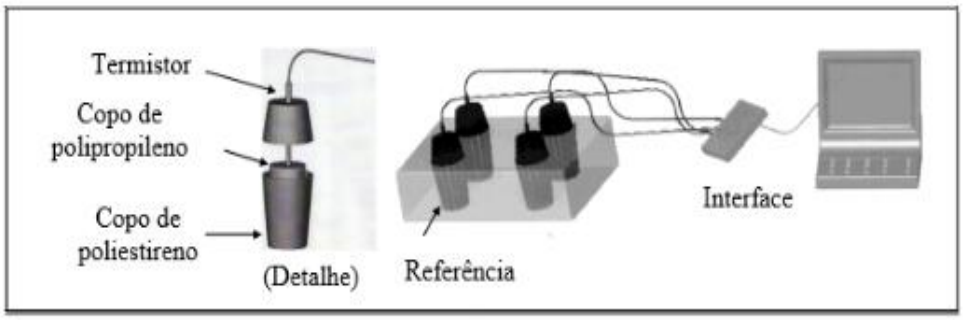

Figura 7- Sistema simplificado do equipamento de NCDTA (DWECK et al, 2003).

Nos ensaios realizados utilizou-se uma amostra de cimento Portland tipo II já hidratado como referência. Os dados da temperatura da amostra (Ta) e da temperatura de referência (Tr) foram coletados a cada 30 segundos pelo sistema transdutor microprocessador Logger-Pro da *Vernier*, utilizando software de aquisição de dados do mesmo fabricante.

As curvas de temperatura versus tempo são obtidas em tempo real durante o ensaio. Ao final do ensaio, após exportar os dados para planilha *Excel*, obtem-se o sinal DTA, pela diferença Ta-Tr, a qual é diretamente proporcional à taxa de calor liberada pelo efeito exotérmico das reações de hidratação em dado tempo de reação. Desta forma, puderam-se analisar efeitos de retardo e/ou aceleração que os diferentes teores de sal provocaram na hidratação do cimento, pela comparação da curva NCDTA da hidratação de pastas de cimento com e sem adição de sal.

3.2.3 Normalização das curvas de NCDTA

As curvas NCDTA representam a diferença de temperatura entre as amostras e referência. No entanto, para efetivas comparações é necessário realizar um procedimento de normalização, visto que foram utilizadas massas distintas dos materiais, além do que, cada um apresenta um calor específico (cp) característico. Após normalização as curvas NCDTA representam o calor liberado em unidades arbitrárias (u.a.) durante o processo inicial de hidratação.

Sendo assim, a normalização é feita em relação à massa inicial de cada componente presente na pasta e seus respectivos cp's conforme mostra a Equação 8:

$$(T_a\text{-}T_{ref})_{norm}=(T_a\text{-}T_{ref})_{med}.(\Sigma(mi.cpi)_{amostra})/(m_{cim_amostra}) \quad \textbf{(8)}$$

Sendo,

$(T_a\text{-}T_{ref})_{norm}$= diferença de temperatura normalizada (°C);

$(T_a\text{-}T_{ref})_{med}$= diferença de temperatura medida (°C);

$\Sigma(mi.cpi)_{amostra}$= capacidade calorífica estimada da amostra, considerando a massa mi (g) e o calor específico CPI (cal/g°C); de cada componente i;

$m_{cim_amostra}$= massa de cimento da amostra (g).

Pode-se observar que, como a normalização das curvas de NCDTA é feita em base à massa de cimento na amostra, qualquer mudança em relação ao calor liberado pela pasta de cimento sem adição do sal, só pode ser atribuída ao efeito da presença do sal presente na pasta.

3.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi feita para a obtenção dos valores de calor específico (cp) do cimento Portland classe G e do sal NaCl. Esses valores de cp são utilizados para a normalização das curvas de análise térmica diferencial não convencional (NCDTA), conforme mostra a Equação 8. A análise foi feita em calorímetro DSC da *HITACHI*, Modelo 7000X.

O equipamento foi previamente calibrado com amostra padrão de safira. A referência utilizada foi um cadinho vazio de alumínio, sendo que todos os cadinhos foram selados em prensa manual para este fim. Utilizou-se programação de resfriamento até aproximadamente 25°C, temperatura a qual foi mantida por cerca de 5 minutos, seguida de uma etapa de aquecimento a 2°C.min^{-1} até a temperatura de aproximadamente 40°C.

Essas temperaturas foram escolhidas de modo a cobrir toda a faixa de temperatura realizada no ensaio de NCDTA.

Foram feitas nas mesmas condições de operação, corridas com o sal, com a safira padrão e com o cadinho vazio. O calor específico da amostra (cpa) a uma dada temperatura T foi obtido de acordo com a Equação 9 (DWECK, 2015).

$$cpa = cps \cdot ya \cdot ms / (ys \cdot ma) \qquad \textbf{(9)}$$

Em que:

cps = calor específico da safira à temperatura T (cal/g°C);

ya = diferença, à temperatura T, entre fluxo térmico medido na curva DSC da amostra e o medido na curva DSC obtida com cadinhos amostra e referencia vazios, curvas obtidas na mesma razão de aquecimento β;

ys = diferença, à temperatura T, entre fluxo térmico medido na curva DSC da safira e o medido na curva DSC com cadinhos amostra e referencia vazios, curvas obtidas na mesma razão de aquecimento β;

ma = massa da amostra (g);

ms = massa da safira (g).

3.2.5 Integral acumulada das curvas de NCDTA normalizadas

A partir das curvas de NCDTA normalizadas pode-se fazer o cálculo da integral acumulada até certo tempo t, representada pela respectiva área abaixo da curva, cujo valor é diretamente proporcional ao calor gerado pela amostra ao longo do ensaio até o tempo t, o que foi calculado em planilha eletrônica Excel.

3.2.6 Deconvolução das curvas de NCDTA normalizadas

Sabe-se que as curvas NCDTA representam o efeito exotérmico total resultante de um conjunto de reações simultâneas com a formação de diferentes produtos.

Assim, os picos característicos das reações de hidratação dos principais componentes foram obtidos por deconvolução das curvas de NCDTA normalizadas, através do uso do programa *Peak Fit* TM.

O programa permite o uso de combinações de diversas funções matemáticas, para obter, por deconvolução, um conjunto de picos, cuja soma de ordenadas respectivas em cada ponto, resulte em uma nova curva NCDTA, que seja equivalente à original.

Para as curvas NCDTA obtidas foi assumido um comportamento de hidratação que ocorre conforme a função Gaussiana, o que proporcionou o melhor resultado comparativo. O sistema foi programado para realizar interações até que a comparação entre a curva NCDTA resultante do somatório dos picos e a curva NCDTA normalizada original desse um coeficiente de correlação (R^2) de no mínimo 0,99.

3.2.7 Termogravimetria (TG), Derivada Termigravimétrica (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

A termogravimetria é um tipo de análise térmica em que se determina a perda ou ganho de massa da amostra como uma função da temperatura e/ou do tempo durante a submissão da amostra a uma variação controlada de temperatura (OZAWA, 2000).

Nessa etapa foi feita a análise da influência dos diferentes teores sal, ao longo do processo de hidratação das pastas, por meio das técnicas de termogravimetria (TG), derivada termogravimétrica (DTG) e análise térmica

diferencial (DTA).

Foram preparadas amostras com as mesmas relações mássicas e volumétricas daquelas mostradas na Tabela 3. No entanto, utilizou-se como base do preparo uma massa fina de aproximadamente 10mg.

As amostras de pasta foram identificadas como 0, 5, 10, 15 e 20% de acordo com o percentual de NaCl dissolvido na água de hidratação, conforme descrito na Tabela 3. Após o preparo as pastas foram mantidas em sacos plásticos selados até o ensaio.

As amostras, contendo os diferentes percentuais de sal, foram analisadas após 1h, 10h, 24h, 7 dias e 28 dias de hidratação. Utilizou-se equipamento de análise simultânea da *TA Instruments* modelo *SDTQ600*, utilizando nitrogênio como gás de purga a vazão de 100 $ml.min^{-1}$, faixa de temperatura de análise de 35-1000°C e taxa de aquecimento de $10°C.min^{-1}$. As amostras e a referência foram acondicionadas em cadinhos de alumina, sendo utilizado um cadinho vazio como referência. Tendo o objetivo de eliminar, determinar a água livre não combinada, todas as amostras hidratadas foram analisadas após uma etapa isotérmica de secagem prévia no próprio equipamento de análise a 35°C durante 40 minutos (DWECK et al., 2017).

Quando se utiliza termogravimetria (TG) de pastas de cimento hidratado, uma forma eficaz de calcular e comparar resultados é a análise da perda de massa devido às etapas de desidratação e decomposição das principais fases presentes em base a massa calcinada final da amostra, para se ter uma mesma base de comparação de resultados (CUNHA *et al.*, 2012).

Ao fim da análise, o resíduo da amostra de uma pasta de cimento hidratado calcinado tem a mesma composição de óxidos que a amostra de cimento não hidratado calcinada, e a equação abaixo pode ser usada para obtenção da perda de massa percentual em base calcinada ($\Delta m_{i,cb}$) (Dweck *et al*. 2009):

$$\Delta m_{i,cb} = 100 \times (\Delta m_{i,ib}) / R_{cem,ib} \quad \textbf{(10)}$$

Em que,

$\Delta mi,cb$ = perda de massa percentual da etapa i, em base calcinada;

$\Delta mi,ib$ = perda de massa percentual original da etapa i, em base à massa inicial da amostra;

$Rcem,ib$ = massa percentual do resíduo de calcinação do cimento a 1000°C, obtida através de sua curva TG, em base a massa inicial da amostra.

3.2.8 Difração de Raios-x (DRX)

A técnica de difração de raios x foi usada com o intuito de confirmar a formação do sal de Friedel em pastas com sal.

Os ensaios de DRX foram feitos para as amostras de 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl após 28 dias de início do processo, nas mesmas proporções mássicas e volumétricas apresentadas na Tabela 3. Utilizou-se como base do preparo uma massa fina de aproximadamente 10mg.

As análises de difração foram realizadas no difratômetro Bruker-AXS D8 Advance Eco, com radiação Cu-ka e λ=0.154056 nm, operando a 40kV e 25 mA. A varredura foi de 4 a 70° (2θ), com passo angular de 0,02° e incremento do passo de 1s.

3.3 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram feitos utilizando como referências metodológicas as normas do Laboratório de Estruturas da COPPE da UFRJ, baseado em uma tabela de ensaios de resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos desenvolvidos pelos próprios alunos da unidade.

3.3.1 Preparo das amostras para o ensaio de resistência à compressão

As pastas de cimento foram preparadas com os diferentes percentuais de NaCl (0, 5, 10, 15 e 20%) dissolvido em água. Utilizaram-se as mesmas razões mássicas e volumétricas descritas na Tabela 3. Utilizou-se como base do preparo um volume total de cada tipo de pasta de aproximadamente 198mL.

Para o preparo de pasta foi utilizado o Misturador Ametek Constant Speed Mixer Model 30-60 da marca Chandler, conforme a Figura 8.

Figura 8- Misturador de pasta de cimento *Chandler*.

O NaCl é adicionado à água e dissolvido e a solução assim obtida é vertida no copo do misturador. O material solido, constituído por cimento é adicionado à solução salina sob rotação de 4000 rpm ± 200 rpm em 5 s. Terminada a adição do material solido, muda-se a velocidade para 12.000 rpm ± 500 rpm, que e mantida por 12 s.

Após essa etapa, as pastas foram vertidas em moldes cilíndricos e homogeneizadas novamente por cerca de 45 segundos em movimentos circulares, com auxílio de um bastão de vidro, para eliminar as bolhas de ar. Os moldes cilíndricos possuem 2,5 cm de diâmetro e 5,0 cm de altura, conforme a Figura 9.

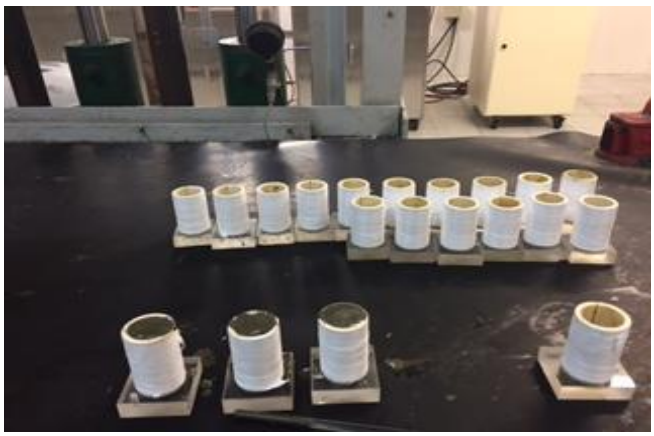

Figura 9- Moldes para resistência à compressão.

As amostras foram desmoldadas após 24h do seu preparo, permanecendo em câmara úmida por 28 dias, tempo escolhido de hidratação antes do ensaio destrutivo.

3.3.2 Ensaio destrutivo

Os ensaios fora realizados em corpos de prova de 2,5 cm de diâmetro por 5,0 cm de altura em uma prensa mecânica SHIMADZU com célula de carga até 100 kN, conforme Figura 10.

Para cada percentual de NaCl na pasta de cimento (0, 5, 10, 15 e 20%) foram realizadas 4 replicatas a uma taxa de deslocamento de 0,025 mm/min.

Antes da realização do ensaio destrutivo, os corpos de prova tiveram as bases e os topos faceados em torno mecânico, de modo a obter uma superfície mais uniforme para que a tensão transferida pela prensa também seja uniforme em todo o corpo de prova.

A resistência á compressão é calculada conforme a Equação 11, medida em MPa em função da carga máxima (F) em kN e do diâmetro do corpo de prova (D).

$$\sigma = F/a \qquad \textbf{(11)}$$

Em que,

σ = Tensão de ruptura (MPa);

F = Força (N);

a = Área da seção transversal do corpo de prova cilíndrico (mm^2);

Figura 10- Equipamento do ensaio de resistência à compressão *SHIMADZU.*

CAPÍTULO IV

4. Resultados

4.1 Caracterização de materiais

4.1.1 Cimento Portland Classe G

A composição elementar do cimento Portland classe G foi determinada por Espectrômetria de Fluorescência de Raios-x, Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Observa-se uma perda ao fogo de 1,95% e alto percentual dos óxidos de cálcio alumínio e silício, que são óxidos que estão presentes nos principais constituintes do clínquer, como o C_3S, C_2S, C_3A e C_4AF.

O alto percentual de óxido de ferro detectado pode estar relacionado com a presença de óxido de ferro (Fe_2O_3), além de estar presente no C_4AF. O SO_3 encontra-se na gipsita ($CaSO_4.2H_2O$) adicionada ao clínquer. Este composto atua como agente de controle do tempo de pega.

Tabela 4- Composição química do cimento por FRX.

Composto	Conteúdo (%)
CaO	64,45
SiO_2	14,07
Fe_2O_3	5,53
Al_2O_3	4,11
SO_3	2,98
MgO	1,55
K_2O	0,05
outros	5,31
Perda ao fogo*	1,95

***calculado pela análise termogravimétrica (TG) em 1000ºC**

As fases cristalinas do cimento não hidratado foram determinadas pela análise de difração de raios x (DRX). O difratograma é mostrado na Figura 11. É possível observar que foram identificadas as presenças de C_3S e C_2S, C_4AF e carbonato de cálcio ($CaCO_3$). A presença de $CaCO_3$ se deve, possivelmente,

a uma carbonatação de cal livre presente no clínquer.

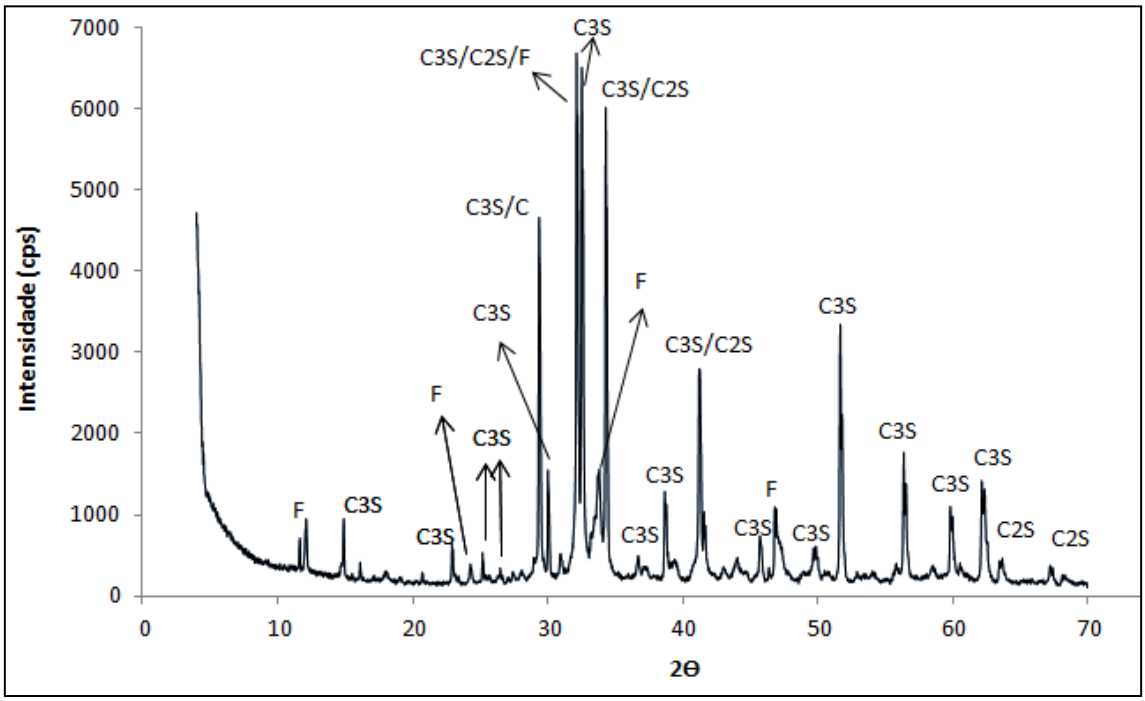

Figura 7- DRX do cimento puro não hidratado.
Legenda: F – C_4AF, C – $CaCO_3$, C3S – C_3S, C2S – C_2S.

O cimento não hidratado também foi analisado por termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Os resultados são mostrados na Figura 12.

Observa-se uma perda de massa inicial na curva TG, até 35ºC, devido a presença de água livre na amostra Entre 45-125ºC observa-se dois picos adjacentes na curva DTG característico da decomposição de gipsita, adicionada ao cimento como agente retardante do tempo de pega, e a um possível início de formação de produtos hidratados como a etringuita ou mesmo a fase tobermorita C-S-H.

Entre 340-405 ºC observa-se um pico na curva DTG correspondente a decomposição de $Ca(OH)_2$. A presença deste elemento indica que pode ter ocorrido um início de hidratação do cimento, devido a um mal condicionamento do material, ou ainda uma hidratação da cal livre presente no clinquer.

Entre 480-630ºC é possível observar uma perda de massa na curva TG devido a decomposição de $CaCO_3$. A presença deste composto indica que houve uma pequena carbonatação do clínquer devido ao mau condicionamento

do mesmo, visto que o cimento classe G utilizado, não apresenta $CaCO_3$ em sua composição original.

A curva DTA não apresenta uma linha base satisfatória, porém é possível observar os pequenos picos endotérmicos das decomposições de gipsita e hidróxido de cálcio.

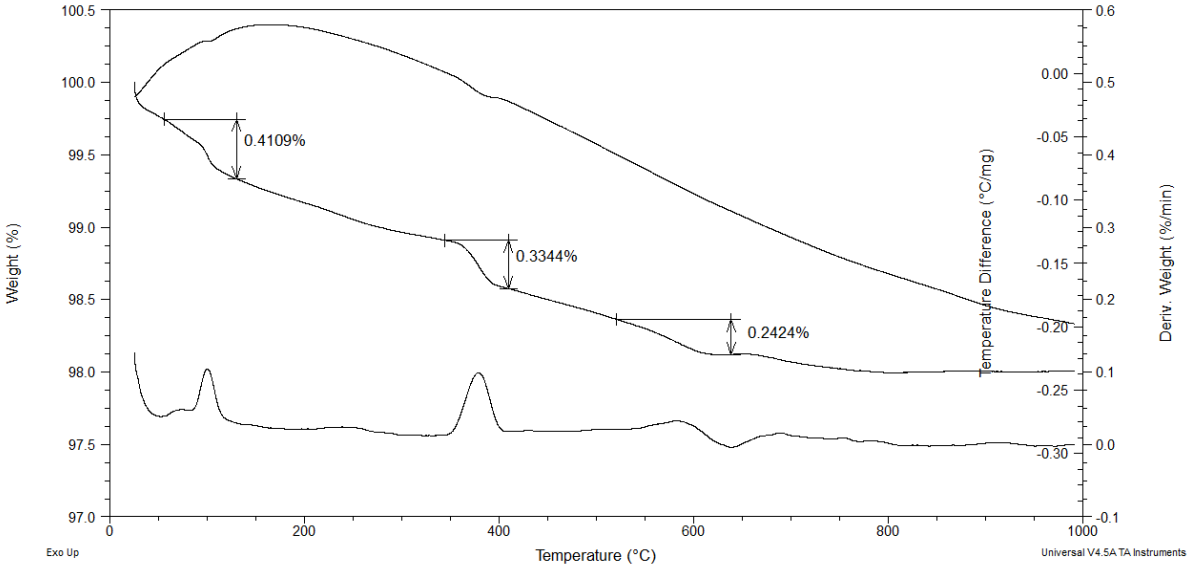

Figura 12- Curvas de TG e DTG do cimento Portland CPP classe G não hidratado.

4.1.1.2 Cloreto de Sódio (NaCl)

O cloreto de sódio (NaCl) foi analisado pela técnica de DRX. O difratograma correspondente é apresentado na Figura 13.

É possível observar também a identificação de um pico característico de $CaSO_4$, além do NaCl. Porém, apenas um pico não é suficiente para afirmar a presença do mesmo.

Não foram identificados outros sais como KCl, o que comprova a alta pureza do material utilizado.

O NaCl não foi analisado por técnicas de análise térmica devido sua característica corrosiva quando vaporizado, o que poderia ocasionar danos ao equipamento de análise.

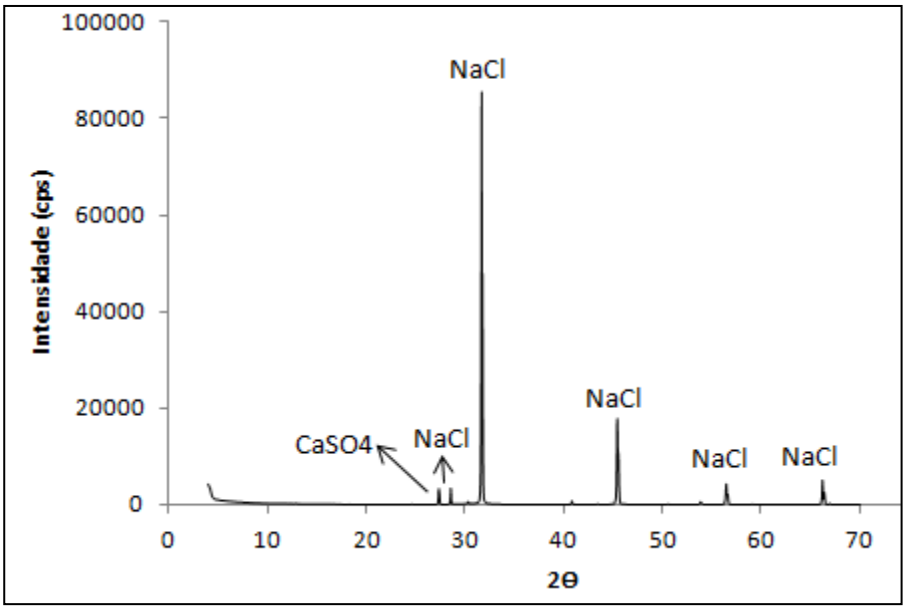

Figura 13- DRX do NaCl.

4.2 Análise Térmica Diferencial Não-Convencional (NCDTA)

A Figura 14 apresenta as curvas NCDTA das pastas de cimento com zero (referência), 5, 10, 15 e 20% de NaCl em relação a água de hidratação do cimento.

Conforme dados da literatura, é possível constatar que o primeiro pico nas curvas de NCDTA corresponde à hidratação simultânea de C_3A com gipsita, enquanto que o segundo pico corresponde a hidratação de C_3S e também ao início da hidratação de C_2S (DWECK, 2003).

A diferença de temperatura das amostras com 5, 10 e 15% de sal torna-se maior em aproximadamente 8-10 horas de hidratação da pasta, em relação à amostra de referência. Nesse período de hidratação pode-se perceber que a curva do caso 20% apresentou um pico máximo pouco tempo depois que a amostra de referência, podendo indicar, a princípio, que esse teor de sal está retardando a hidratação. Para os teores de 5 e 10%, os máximos dos picos ocorreram pouco tempo antes do máximo do pico da amostra sem sal, indicando uma possível aceleração na hidratação do cimento nestes caso.

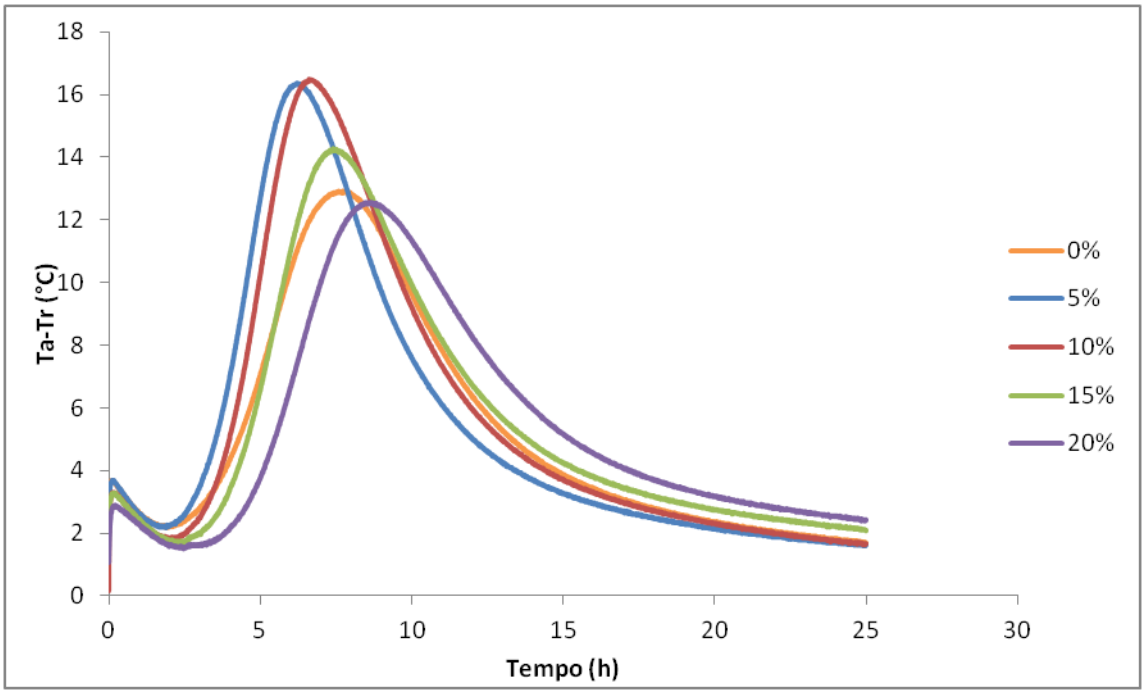

Figura 14- Curvas de NCDTA originais para amostras de 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl.

Para uma melhor visualização, a Figura 15 mostra a ampliação das curvas NCDTA nas primeiras duas horas de hidratação.

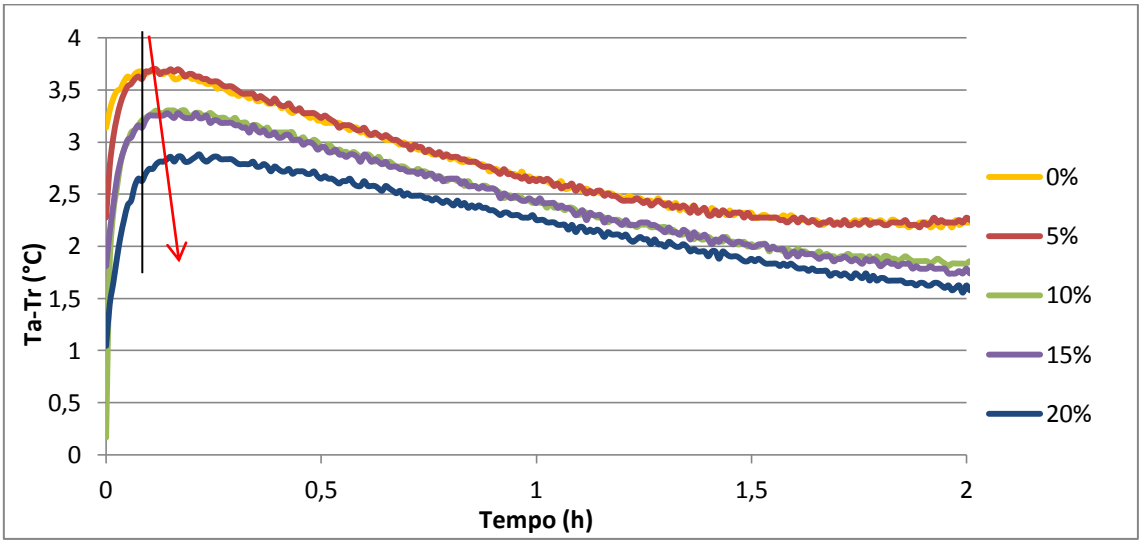

Figura 15- Curvas de NCDTA originais ampliadas para as duas primeiras horas de hidratação.

Foi constatado que, conforme Figura 15, que mostra as curvas NCDTA no período de pré-indução de forma ampliada, os tempos para se atingir os máximos dos picos NCDTA correspondentes à hidratação de C_3A nas amostras contendo sal, assim como os tempos finais de ocorrência desses picos são tanto maiores, quanto maior o teor de sal presente.

Conclui-se desses fatos que são causados pela maior solubilidade em água do NaCl do que a gipsita, há direta influência do seu teor dissolvido na cinética das reações que ocorrem durante a pré-indução. Tudo indica que, está também se formando o sal de Friedel na fase aquosa, que promove a diminuição de produção de etringuita com o aumento do teor de NaCl, conforme será visto a seguir.

4.3 Análise do calor específico (cp) do cimento e do sal por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para comparações mais efetivas das curvas de NCDTA, tornou-se necessária a normalização das curvas em relação à massa inicial de cada componente da mistura e seus respectivos calores específicos, uma vez que, quanto maior a capacidade calorífica do meio, menor será a diferença de temperatura atingida para uma mesma taxa de geração de calor.

Através dos dados de ensaio por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) obteve-se o calor específico do cimento e do sal. Observa-se, pela Figura 16, que todas as curvas estabilizaram-se em torno de 29°C, sendo possível detectar que a partir desse ponto há um comportamento praticamente linear do fluxo de calor em função da temperatura. Foram obtidas as expressões dos calores específicos para o sal e para o cimento de acordo com a Tabela 5. Para a água admitiu-se 4,18 J(g°C)$^{-1}$.

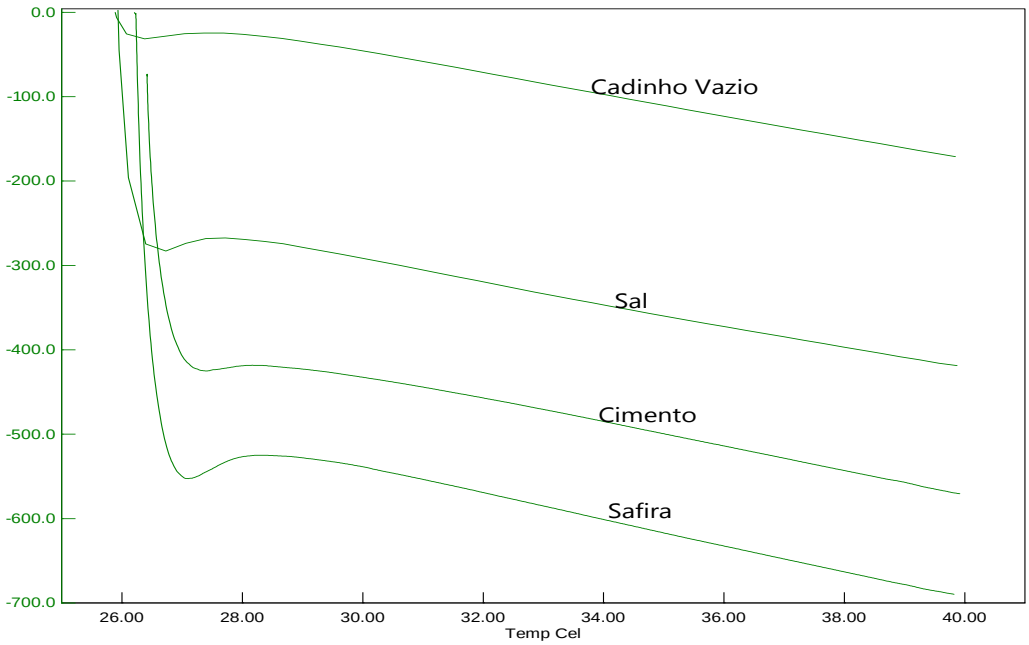

Figura 16- Curvas de DSC obtidas para o cálculo do cp do NaCl e do cimento.

Tabela 5- Expressões obtidas para os calores específicos do sal e do cimento (em J(g°C)$^{-1}$) em função da temperatura (em °C).

	Expressões	R^2
Cimento Portland classe G	0,0032T + 1,0385	0,9529
Sal	0,0017T + 0,6007	1,0000

4.2 NCDTA normalizado

As curvas NCDTA normalizadas das amostras com 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento e a integral acumulada das mesmas são apresentadas na Figura 17. Após a normalização com base nos calores específicos e nas massas iniciais de cada componente presente nas amostras, foi possível avaliar a energia gerada ao longo do processo de hidratação em unidades arbitrárias, uma vez que o sistema utilizado era semiadiabático.

A integral acumulada, obtida pela área abaixo da curva até dado tempo t, é proporcional ao calor gerado pelas reações que ocorrem em cada amostra.

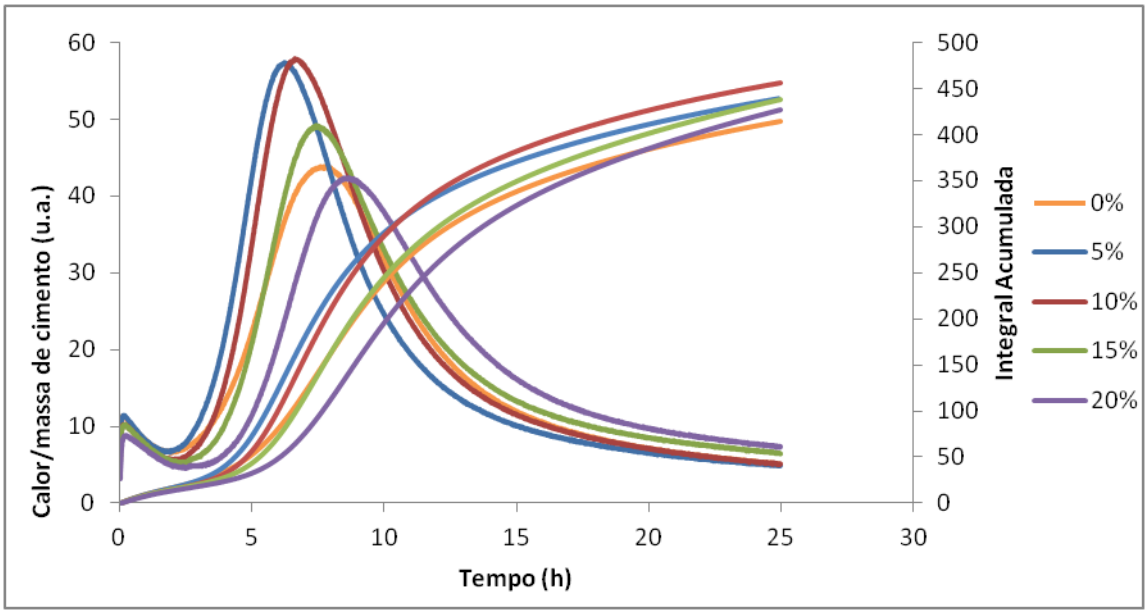

Figura 17- NCDTA e integral acumulada das amostras com 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl.

Dentro das primeiras duas horas de cada curva de NCDTA normalizada, ocorre respectivo período de pré-indução. Esse período é caracterizado pela

hidratação do C_3A com gipsita, que em presença de gipsita forma a etringuita (LEA, 1971).

Para uma melhor visualização, a Figura 18 mostra uma ampliação da curva NCDTA neste período. É possível observar no período analisado que a adição de sal, em percentuais de 10, 15 e 20% um menor grau de hidratação, medida pela energia total acumulada, obtida pela integral das curvas.

Nas curvas NCDTA dos casos 0 e 5% da Figura 18, que mostraram praticamente igual comportamento inicial, a título de exemplo, estimou-se o respectivo tempo de pré-indução, conforme sugerido por Vitorino *et al* (2018). Observa-se que o aumento do teor de sal, de uma forma geral, aumenta o tempo de pré-indução.

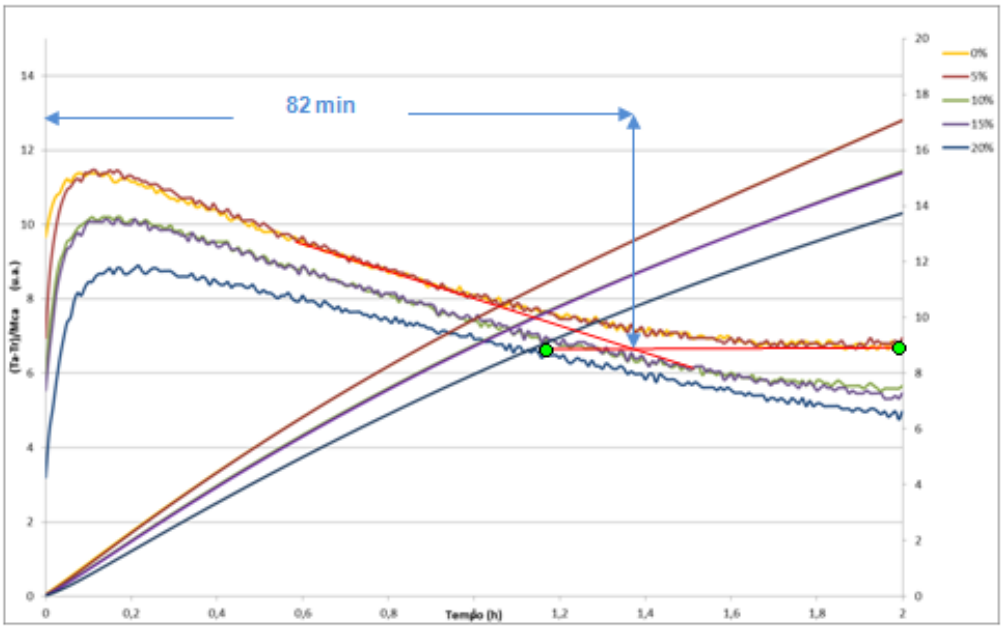

Figura 88- Curvas de NCDTA normalizadas ampliadas para as duas primeiras horas de hidratação, com estimativa do tempo de pré-indução para os casos de 0 e 5% de sal.

Após o período de pré-indução há o período de dormência (*dorment*) Nesse período, a taxa de hidratação cai consideravelmente, estendendo-se por algumas horas (LEA, 1971).

O decréscimo da taxa de hidratação pode ser atribuído ao fato de que, pela maior solubilidade do NaCl em relação aos componentes do clinquer, (no caso, C_3A) forma-se menos etringuita pela hidratação de C_3A na presença de gipsita, gerando menos calor na fase de pré-indução.

O período de indução nas curvas de NCDTA corresponde ao intervalo de uma a três horas de hidratação em que a taxa de hidratação se mantém baixa, após o que, ocorre o início da pega do cimento, que corresponde ao início do segundo pico das curvas NCDTA.

Pelas energias acumuladas envolvidas até esta etapa de indução, pode-se concluir que entre os casos com adição de sal, a presença de maior quantidade deste dissolvido, promove menor taxa de hidratação total neste período.

O período de aceleração ou pega nas curvas de NCDTA é aquele correspondente a um tempo de hidratação de 5-12 horas. Nesse período, as reações de hidratação são aceleradas novamente com o tempo, e a taxa de liberação de calor atinge seu máximo, sendo a taxa de hidratação do C_3S acelerada, resultando na formação de $Ca(OH)_2$ e tobermorita.

Pelas curvas de NCDTA normalizadas (Figura 17) pode-se observar que as amostras com menor teor de sal, 5, 10 e 15%, apresentaram uma taxa de hidratação maior se comparadas com a amostra com 0%. Na amostra com 20% de cimento ocorre menor liberação de energia neste período de aceleração, o que pode ocasionar uma menor hidratação de C_3S e menor formação de tobermorita, o que pode vir a gerar uma pasta com menor resistência mecânica final.

O último período acontece por volta de 20 horas e é denominado de período pós-aceleração. Nesse período, a taxa de hidratação e de liberação de calor do material ainda não reagido diminui gradualmente e continua até o final do tempo de análise se estendendo por até 28 dias.

Os resultados são corroborados por dados da literatura, como os estudos de MELO (2009), SIMÃO (2009) e DWECK (2003).

Segundo estudos realizados por SIMÃO (2009) referentes aos testes de tempo de espessamento para pastas com 0, 5, 10, 15, 20% e 36% de NaCl, os resultados mostram que pastas com até 10% de sal possuem um tempo de espessamento menor com relação a referência. Esse estudo também mostrou que as concentrações de NaCl que variam de 10 a 15% não afetavam de forma tão significativa a hidratação do cimento e que a adição de 20% ou mais de cimento aumentava o tempo de espessamento, ou seja, mais lenta era a sua hidratação.

Estudos feitos por TERZIS *et al* (1987), FIGUEIREDO (2005), e MELO (2009) também avaliaram a hidratação de pastas de cimento com adição de diferentes percentuais de NaCl. Segundo os autores, a adição de NaCl pode estar provocando uma troca iônica, ou seja, o íon Na^+ do NaCl substitui o cátion Ca^{+2} da Portlandita ($Ca(OH)_2$) formada, liberando íons Cl^- para a formação de uma nova fase (clorohidroxialuminato bis(cálcico)dihidratado-$Ca_2Al(OH)_6Cl(H_2O)_2$), chamado de sal de Friedel.

Segundo FIGUEIREDO (2005), parte dos cloretos fica ligado ao aluminato tricálcico (C_3A) formando principalmente esse sal, incorporando-se as fases sólidas do cimento hidratado. Sendo assim, quando maior for a concentração de NaCl (acima de 18%) na pasta de cimento, maior será a quantidade de íons Cl^- liberada, ou seja, maior a quantidade de íons cloreto vão se ligar ao C_3A, dificultando a formação de etringuita. Sabe-se que a entringuita cristaliza-se na forma de agulhas e é geralmente o primeiro hidrato a precipitar, contribuindo para o enrijecimento (perda de consistência), a pega (solidificação) e o desenvolvimento da resistência inicial (METHA e MONTEIRO, 1994).

4.3 Deconvolução das curvas de NCDTA normalizadas

A deconvolução das curvas de NCDTA normalizadas permitiu uma análise mais detalhada da hidratação das amostras de cimento com diferentes concentrações de NaCl.

As Figuras 19 a 23 mostram a deconvolução para as amostras com 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento. A área do primeiro pico gaussiano é atribuída ao calor gerado pela hidratação do C_3A, visto que esse componente é o primeiro a se hidratar, formando a etringuita (LEMOS *et al*., 2017).

O segundo pico gaussiano é proporcional ao calor gerado pela hidratação do C_3S, formando o gel de tobermorita e o hidróxido de cálcio (GONÇALVES *et al*, 2008).

A curva situada na parte de cima das figuras representa a sobreposição da curva original de NCDTA normalizada e da curva que representa o somatório dos das áreas picos gaussianos ao longo do tempo de hidratação.

As curvas situadas na parte inferior das figuras são referentes aos picos gaussianos gerados com suas respectivas áreas em unidades arbitrárias. O terceiro pico observado na deconvolução pode ser atribuído ao calor gerado pela hidratação de C_2S que ocorre após a hidratação de C_3S e se estende por um maior período de tempo. Os demais picos são de outros produtos presentes no clínquer em menores percentuais, ou ainda devido à continuidade das reações de C_3S e C_2S.

Pode-se perceber que a função gaussiana se ajustou perfeitamente à curva de NCDTA original, visto os valores de R^2.

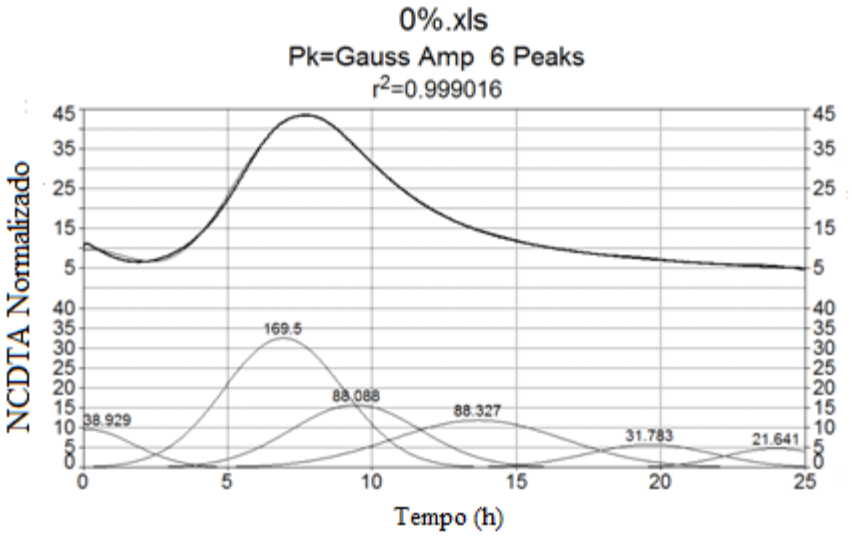

Figura 19- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 0% de NaCl.

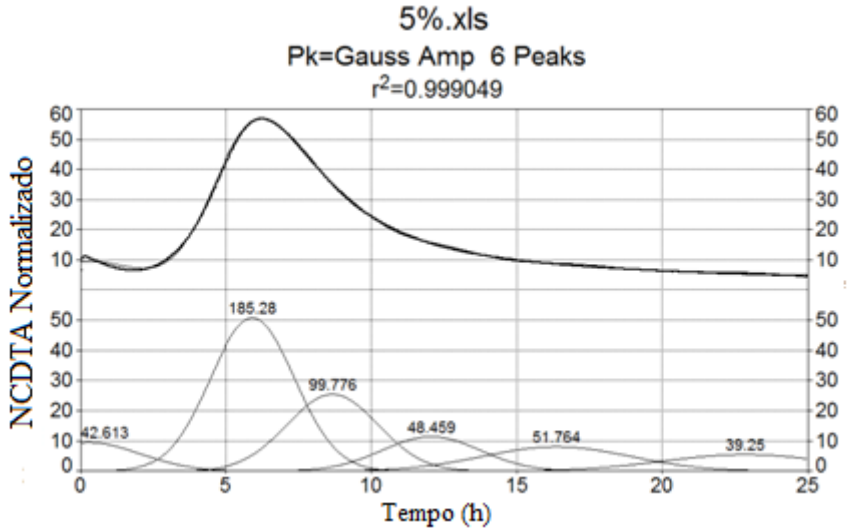

Figura 20- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 5% de NaCl.

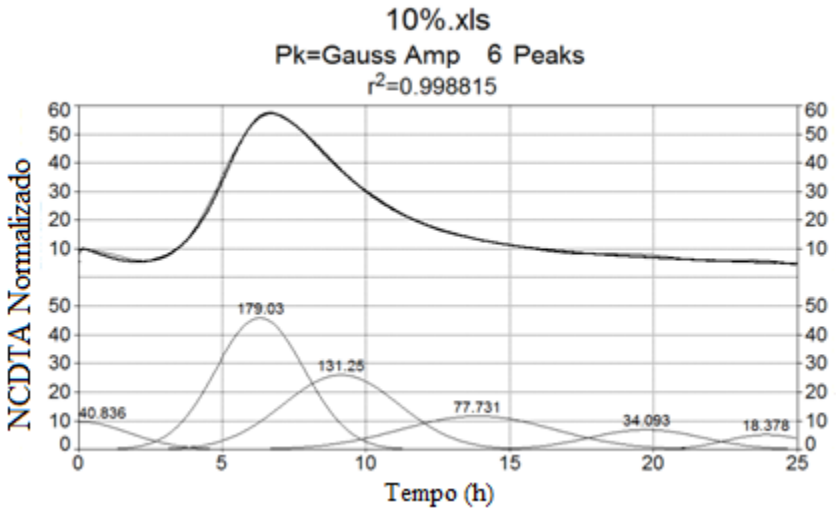

Figura 9- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 10% de NaCl.

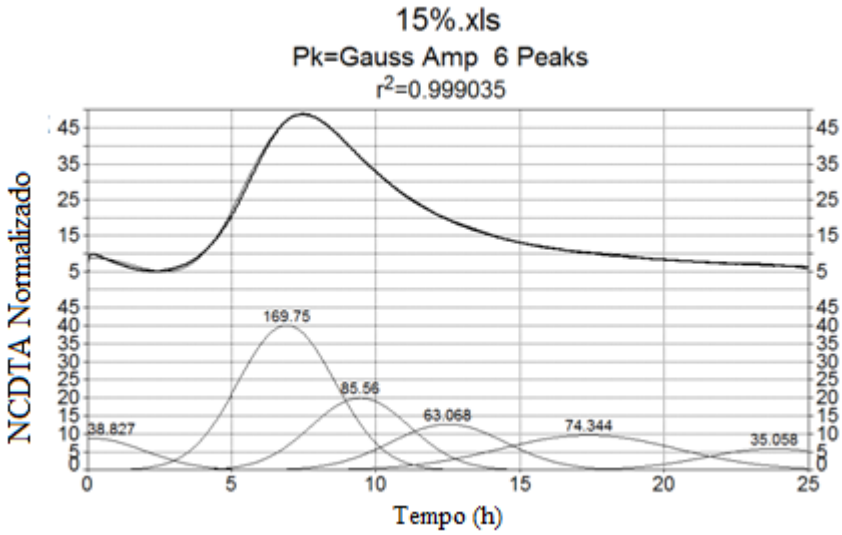

Figura 22- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 15% de NaCl.

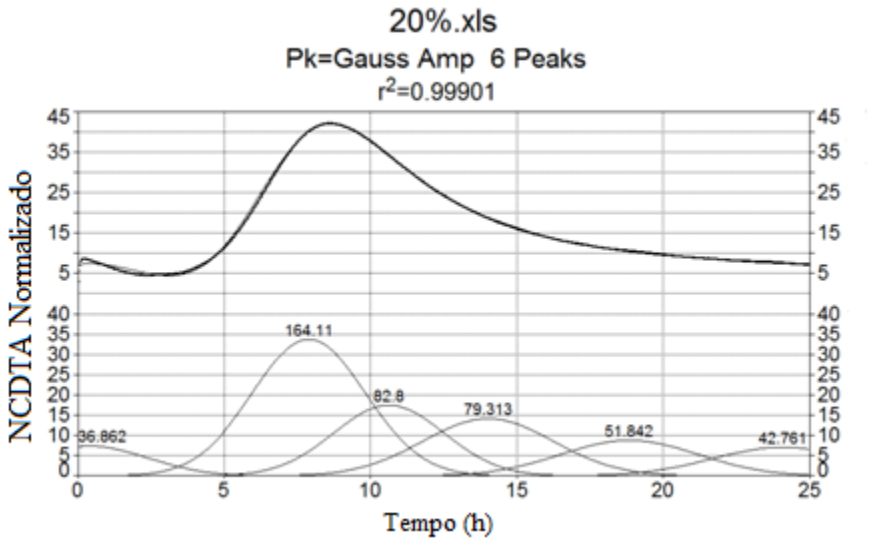

Figura 23- Deconvolução da curva de NCDTA normalizado para 20% de NaCl.

A Figura 24 representa uma comparação das áreas dos picos de calor de hidratação de C_3S para as amostras 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento.

Observa-se que em percentuais de até 10% de sal há um aumento na energia gerada mostrando uma maior hidratação de C_3S e possível maior formação de tobermorita que pode vir a proporcionar uma maior resistência mecânica dessas pastas nas primeiras 24h de hidratação.

Em relação à amostra contendo 20% de NaCl, o calor gerado pela hidratação do C_3S é menor quando comparado com a referência, resultando em menores teores de tobermorita e possivelmente menor resistência mecânica nas primeiras 24h de hidratação.

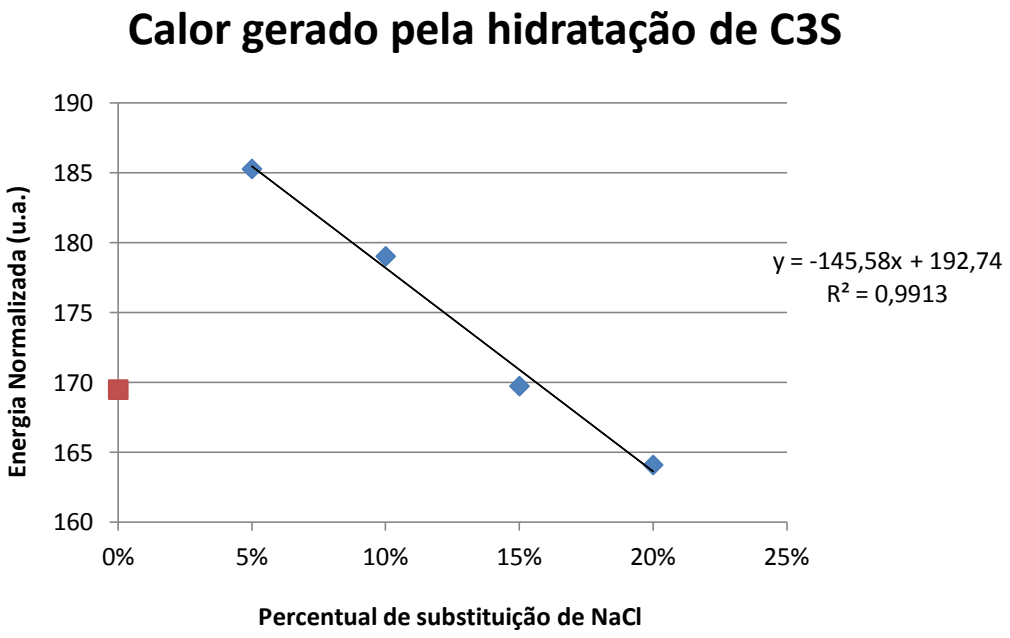

Figura 24- Calor liberado (em unidades arbitrárias) durante a etapa de hidratação de C3S nas amostras contendo diferentes percentuais de NaCl dissolvido na água de hidratação das pastas de cimento.

A Figura 25 representa uma comparação das áreas dos picos de calor gerado pela hidratação de C_3A para as amostras 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento.

Observa-se que em percentuais de 5 e 10% de sal presente na amostra há um aumento do calor gerado pela hidratação de C_3A, em relação ao caso sem adição de sal.

Nas amostras com 20% de sal ocorre menor percentual de hidratação de C_3A, possivelmente devido à formação do sal de Friedel.

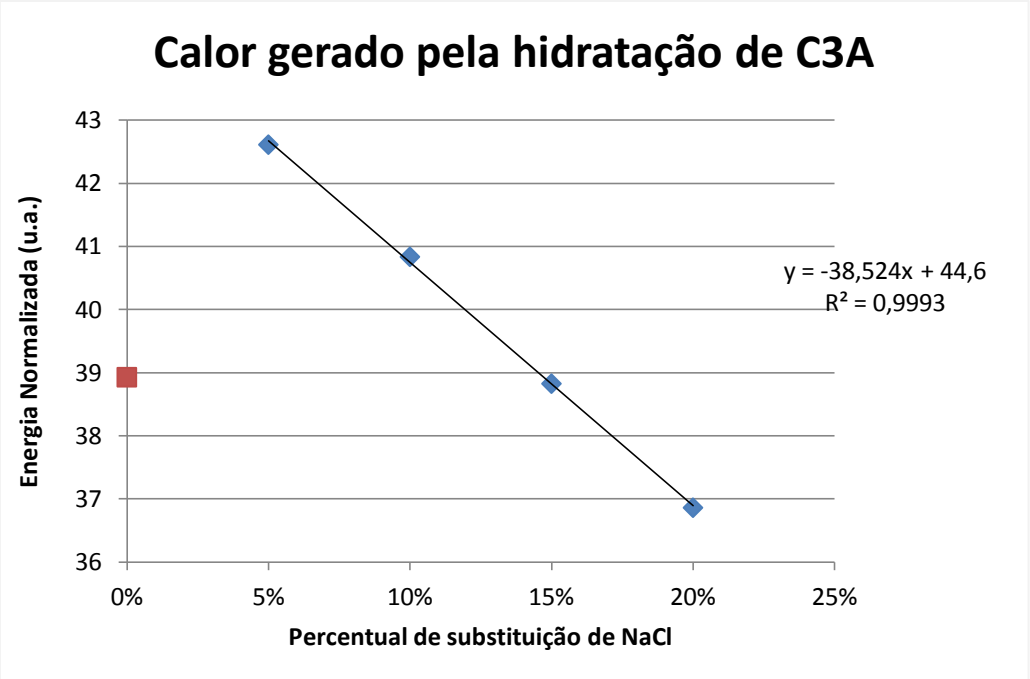

Figura 25- Calor liberado (em unidades arbitrárias) durante a etapa de hidratação de C3A nas amostras contendo diferentes percentuais de NaCl dissolvido na água de hidratação das pastas de cimento.

Pode-se observar que os coeficientes de correlação das linhas de tendência se aproximaram da unidade, indicando um decréscimo praticamente linear do calor gerado pelas hidratações do C_3S e C_3A conforme há o aumento do grau de substituição de NaCl na água de hidratação do cimento.

4.4 Termogravimetria (TG), Termegravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA).

As análises de TG/DTG e DTA foram realizadas para as amostras de 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento após 1h, 10h, 24h, 7 dias e 28 dias de hidratação.

A Figura 26 apresenta as curvas de TG/DTG e DTA para a amostra de referência (sem NaCl) após 1h, 10h, 24h, 7 dias e 28 dias de hidratação.

Pelas curvas de TG pode-se observar uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem das amostras a 35ºC, correspondente à água livre não combinada até aproximadamente 200ºC. A quantidade de água utilizada no preparo das amostras foi suficiente para a continuidade do processo de hidratação mesmo após 28 dias, quando ainda se observa a presença de água livre na mistura (DWECK *et al*, 2016)

De aproximadamente 35-200ºC, pode-se observar um pico nas curvas de DTG referente à decomposição dos produtos hidratados formados, como a tobermorita e a etringuita. Para a amostra de 1h considera-se ainda a presença de gipsita (GRUYAERT *et al.*, 2010).

Entre 350-500ºC há um pico correspondente à decomposição de hidróxido de cálcio (portlandita), formado pela hidratação de silicatos de cálcio. Para a amostra analisada com 1h de hidratação esse pico é muito pequeno, pois o percentual de portlandita formado é muito baixo (SANTOS, 2016).

Na curva de NCDTA normalizada, apresentadas no item 4.2, o pico máximo de hidratação dos silicatos ocorreu em aproximadamente 9-10h de hidratação, sendo que após esse momento o processo torna-se mais lento, porém contínuo.

Entre 550-650ºC ocorre uma pequena perda de massa, devido a decomposição de $CaCO_3$ presente, formado a partir da reação de cal livre (CaO) com o CO_2 (ROCHA, 2015).

É possível observar nas curvas DTA os fenômenos térmicos correspondentes.

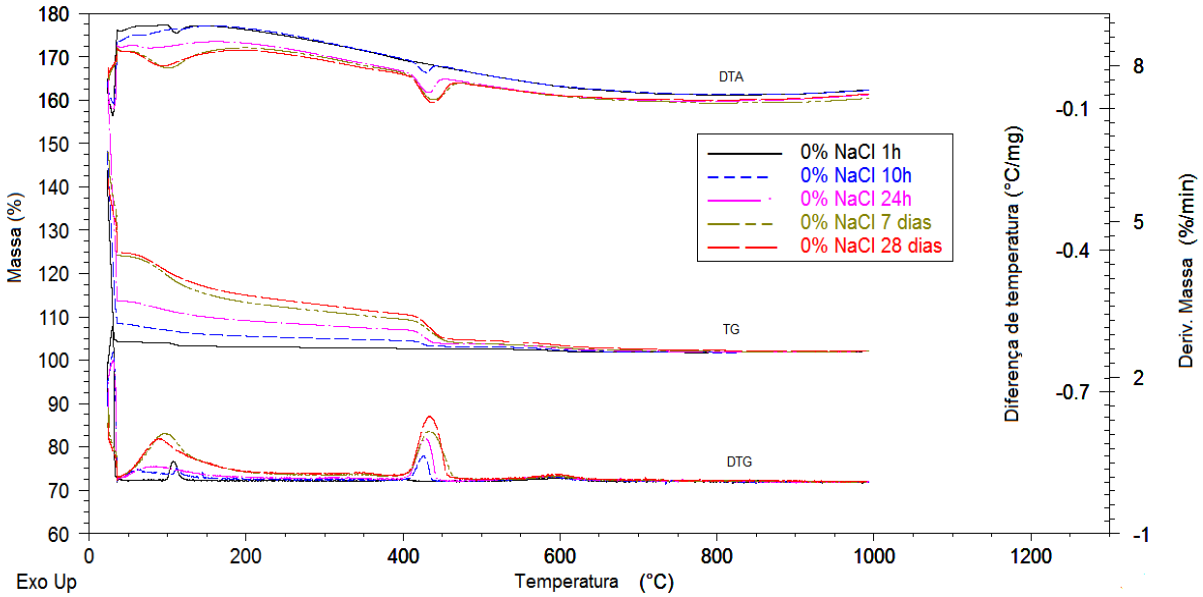

Figura 26- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 0% NaCl com diferentes tempos de hidratação.

As Figuras 27 a 31 mostram as curvas TG/DTG e DTA das amostras com 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento

respectivamente, após 1h, 10h, 24h, 7 dias e 28 dias de hidratação. Pode-se observar uma perda de massa inicial ocorrida durante o processo de secagem das amostras a 35ºC, correspondente à água livre.

Entre, aproximadamente 35-200ºC, pode-se observar um pico nas curvas de DTG referente à decomposição dos produtos hidratados formados, como a tobermorita e a etringuita. Entre 350-500ºC há um pico correspondente à decomposição de portlandita, sendo que para a amostra analisada com 1h de hidratação esse pico é muito pequeno, pois o hidróxido de cálcio ainda está se formando.

Os picos obervados no DTG a 600ºC, assim como na amostra de referência, também correspondem a decomposição do carbonato de cálcio formado a partir da reação de cal livre (CaO) com o CO_2.

Além disso, a partir da adição de 5% de NaCl a pasta de cimento, pode-se observar um pico entre 700-950ºC. Esse pico pode corresponder à volatilização do próprio NaCl adicionado à pasta de cimento (ROCHA, 2015).

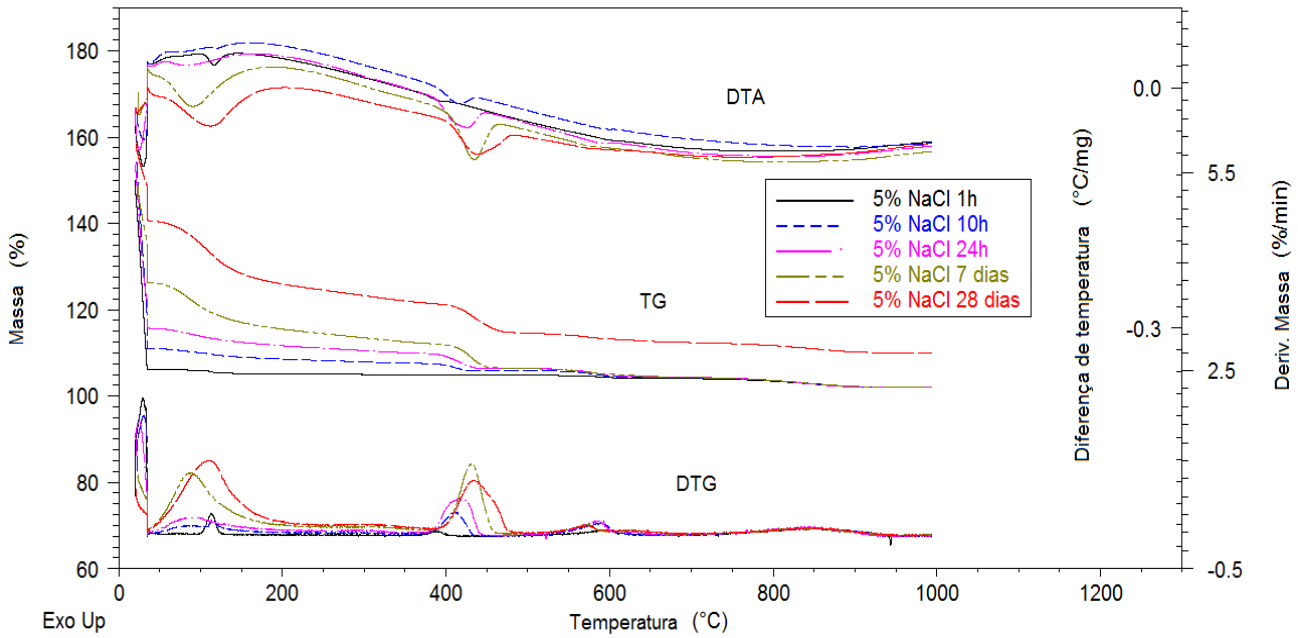

Figura 27- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 5% NaCl com diferentes tempos de hidratação.

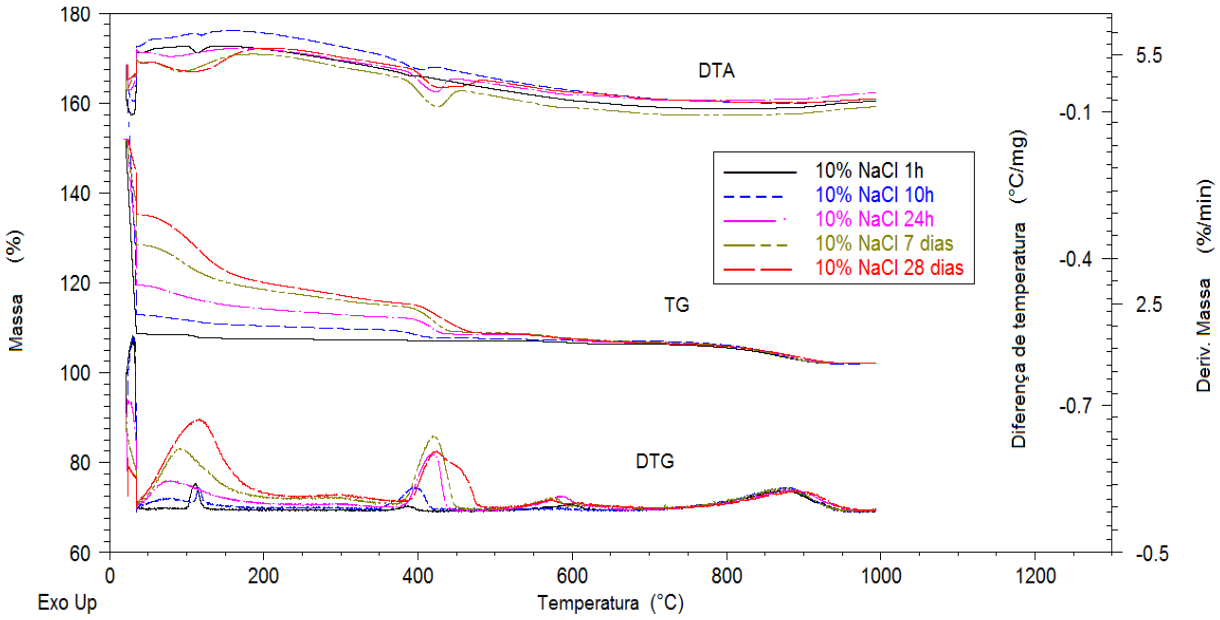

Figura 28- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 10% NaCl com diferentes tempos de hidratação.

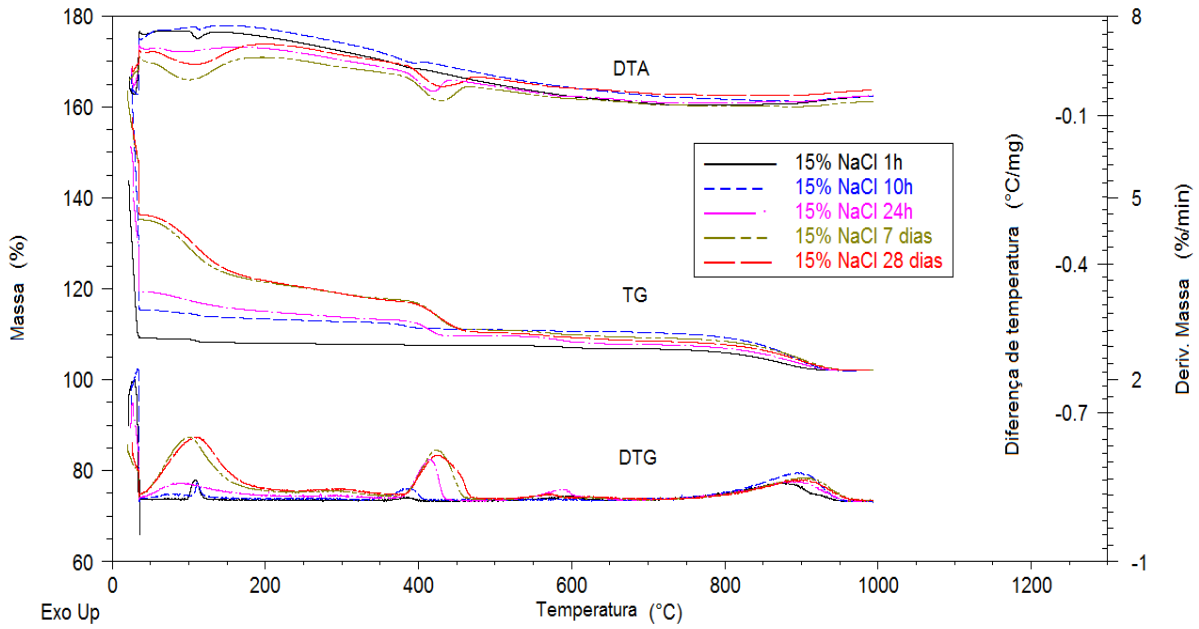

Figura 29- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 15% NaCl com diferentes tempos de hidratação.

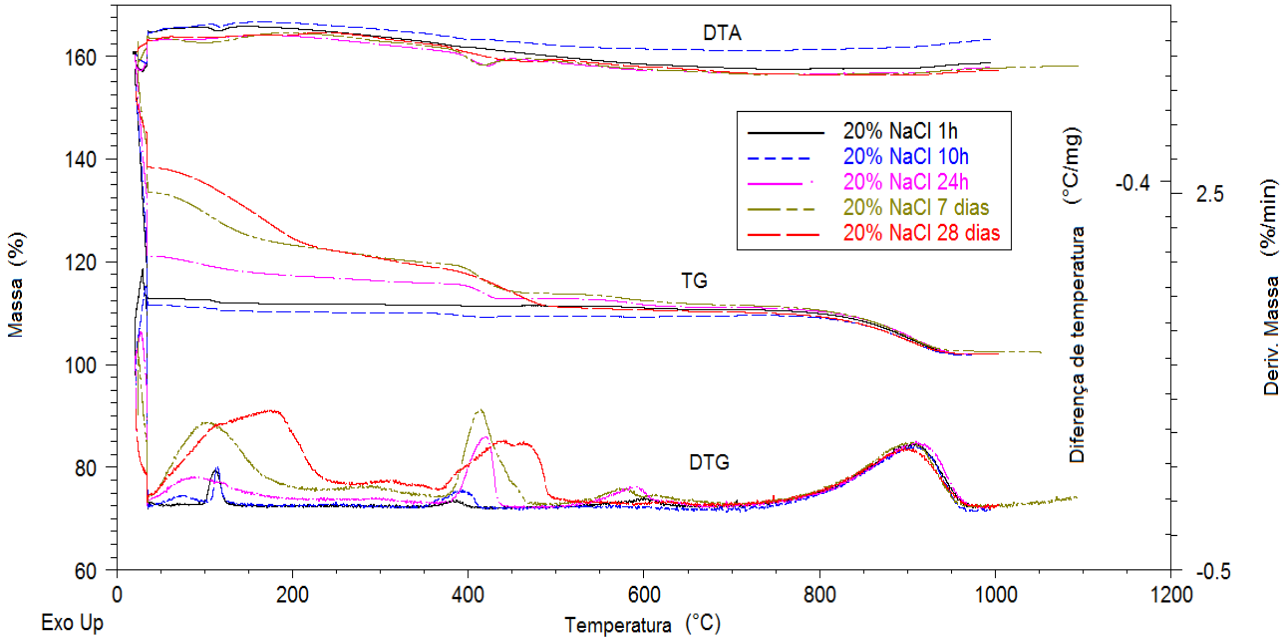

Figura 30- Curvas de TG/DTG e DTA da amostra 20% NaCl com diferentes tempos de hidratação.

É possível perceber que quanto maior é o percentual de NaCl na pasta de cimento maior é o pico DTG de volatilização deste sal, entre 750-950ºC.

Também é possível perceber que o aumento de sal nas amostras provoca uma sobreposição de picos entre 350-550ºC a medida que ocorre a hidratação do cimento. Esta sobreposição pode estar associada à presença de sal de Friedel que se decompõe nessa faixa de temperatura, juntamente com o $Ca(OH)_2$.

As Figuras 31 a 35 representam somente as curvas DTG de pastas com diferentes percentuais de NaCl (0, 5, 10, 15 e 20%) para diferentes idades de cura (1h, 10h, 24h, 7 dias e 28 dias).

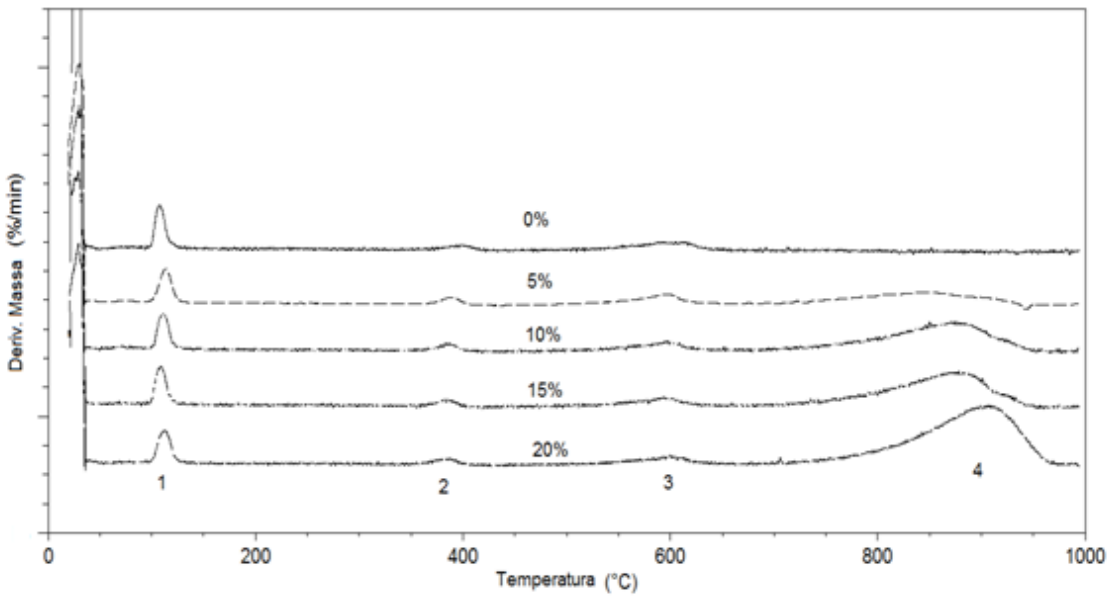

Figura 31- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 1h.

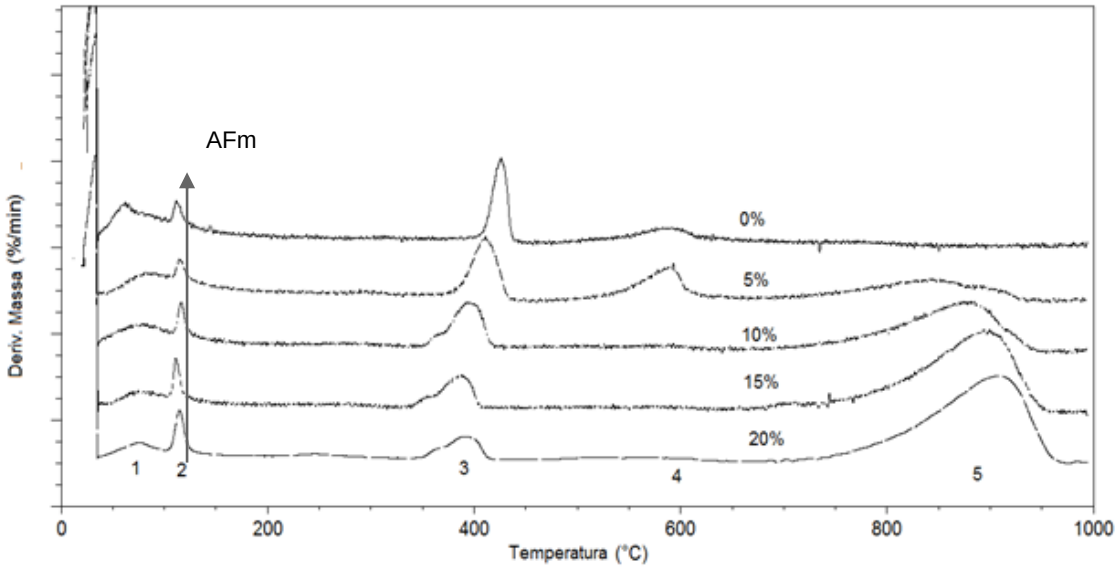

Figura 32- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 10h.

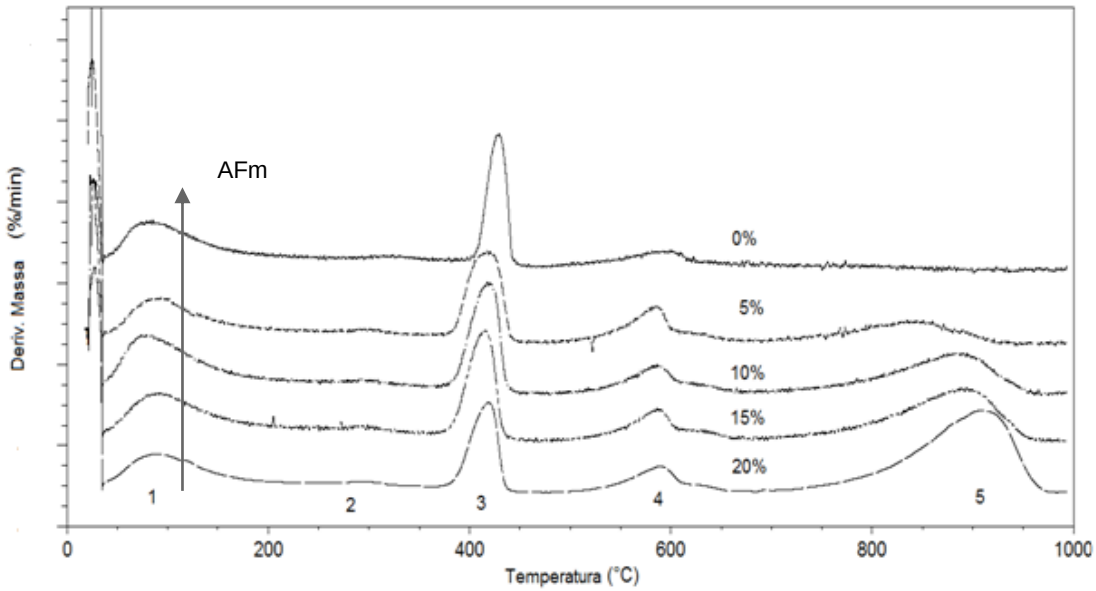

Figura 33- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 24h.

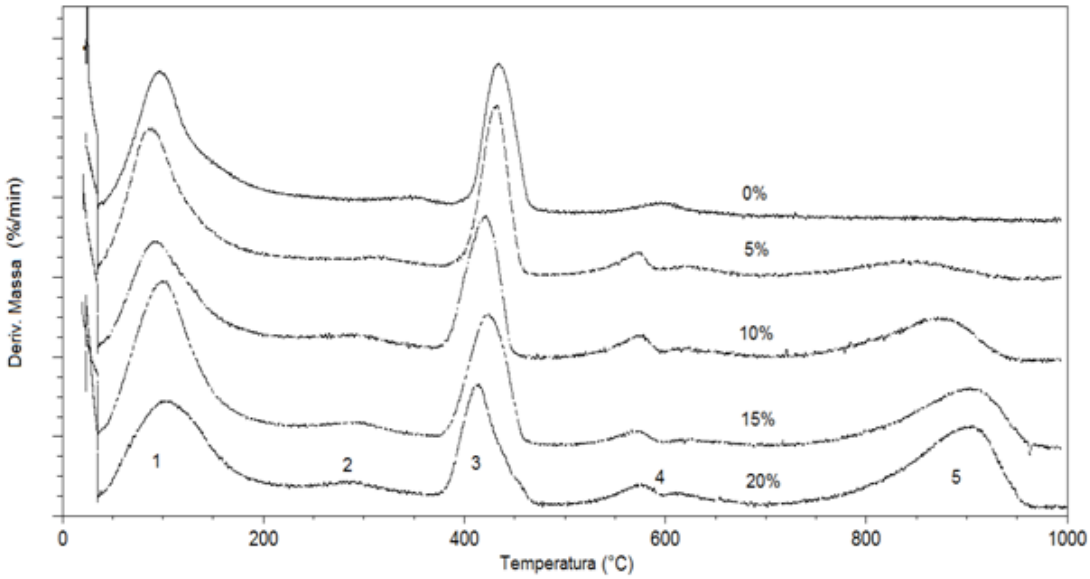

Figura 34- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 7 dias.

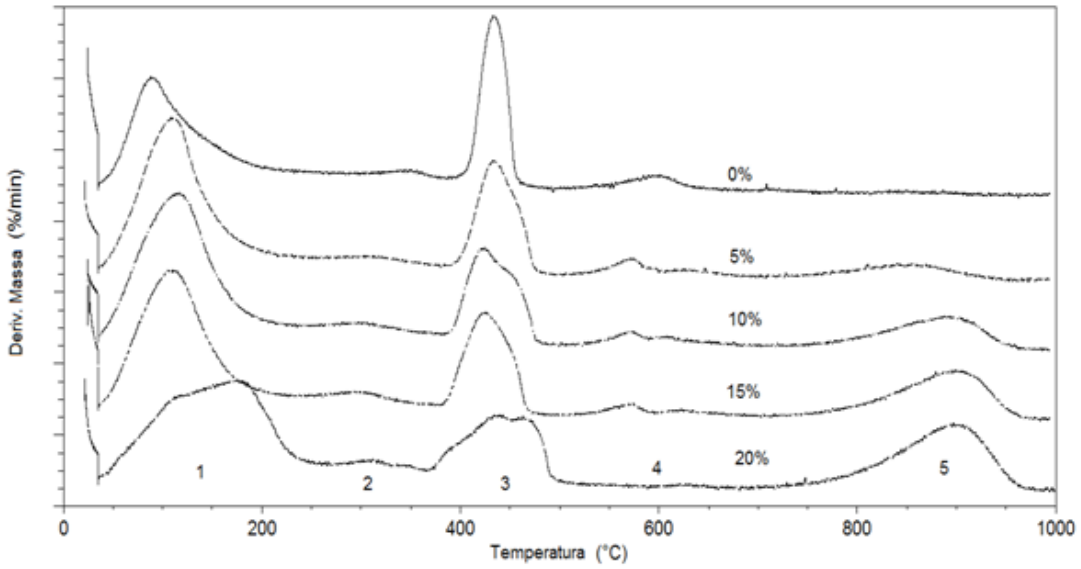

Figura 35- Curvas DTG para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl curadas por 28 dias.

Para 1h de hidratação (Figura 31), ainda a gipsita reagiu muito pouco (Dweck 2016) e o pico de sua desidratação que ocorre entre tem praticamente mesmo formato e área em todos os casos. Os picos referentes à decomposição dos produtos hidratados formados (etringuita e tobermorita) ainda são pequenos, assim como os picos 3 e 4 na mesma figura, referentes à desidroxilação do hidróxido de cálcio (portlandita) devido ao pouco tempo de hidratação. O pico 5 corresponde à volatilização do NaCl e não é possível observar esse pico na pasta de referência (sem adição de NaCl).

Após 10h de hidratação (Figura 32), ao mesmo tempo que houve maior formação de tobermorita e etringuita (Dweck 2017), aumentando a altura, distribuição e área do pico 1, os picos 2 de desidratação de gipsita ainda remanescentes entre 100 e 140°C, diminuem de tamanho do caso 20% ao de 5%. Isso ocorre devido a maior formação de etringuita e consumo de gipsita correspondente, para os casos de menor adição de NaCl, conforme Figura 25, restam menores quantidades de gipsita não reagida que se desidratam durante a análise.

Cabe notar que em geral, o consumo de gipsita ocorre nas primeiras 15 a 16 horas de hidratação (Dweck 2003), motivo pelo qual a partir das análises de 24horas, inclusive, não se notam mais seus picos de desidratação.

Para todos os tempos de hidratação foi possível observar um aumento do pico referente à volatilização do NaCl (pico 5) conforme o percentual de NaCl nas amostras aumentou.

A partir de 24h de hidratação (Figura 33) surge um novo pico (pico 2) em aproximadamente 280-300°C em todas as idades avaliadas das pastas salinas. Este resultado está de acordo com LANNEGRAND *et al.,* (2001), TIAN *et al.,* (2014) e GRISHCHENKO (2013) os quais afirmam que o sal de Friedel perde sua água estrutural na faixa de 290-320°C, gerando uma perda de massa no TG e um pico correspondente no DTG.

Após 28 dias de hidratação torna-se evidente uma sobreposição no pico 3 (Figura 35). Segundo GRISHCHENKO (2013) e BIRNIN-YAURI e GlASSER (1998) o sal de Friedel perde água estrutural na faixa de temperatura de 300-500°C, formando produtos amorfos. Sendo assim, nesse tempo de hidratação o pico 3 pode representar uma sobreposição dos fenômenos de desidroxilação do hidróxido de cálcio com a perda de água estrutural do sal de Friedel.

A Tabela 6 mostra a temperatura de início da desidroxilação do hidróxido de cálcio nas pastas com diferentes percentuais de NaCl dissolvido em sua água de hidratação com diferentes tempos de hidratação.

Tabela 6- Temperatura de início da desidroxilação do $Ca(OH)_2$ nas pastas com diferentes percentuais de NaCl com diferentes tempos de hidratação.

Percentual de NaCl/ Tempo de hidratação	10h	24h	7 dias	28 dias
0%	393,77°C	392,00°C	387,56°C	389,33°C
5%	365,33°C	373,65°C	375,12°C	384,89°C
10%	346,71°C	366,24°C	369,80°C	380,45°C
15%	337,83°C	362,69°C	368,91°C	378,68°C
20%	336,94°C	361,80°C	363,58°C	368,91°C

De acordo com a tabela apresentada, pode-se observar que a temperatura de início da desidroxilação do $Ca(OH)_2$ diminui conforme aumenta o percentual de NaCl nas pastas de cimento. Esses resultados estão de acordo com ZHOU *et al* (1994), o qual atribui esse fenômeno à dispersão do sal NaCl

no C-S-H (tobermorita) e $Ca(OH)_2$ devido a sua precipitação na forma de microcristais, diminuindo a energia de ativação da desidroxilação do hidróxido em questão.

4.5 Total de água combinada

A Figura 36 apresenta o total de água combinada das amostras com diferentes percentuais de NaCl dissolvido em sua água de hidratação. É possível observar um aumento do percentual de produtos hidratados para todas as amostras analisadas até 28 dias de hidratação. Pode-se inferir que a presença de NaCl nas pastas de cimento provoca um aumento da formação de produtos hidratados de acordo com cada período de hidratação avaliado.

Para 10 horas (0,4 dias) e 24h (1 dia) de hidratação a amostra com 20% de NaCl apresentou o menor percentual de água combinada. Esse resultado está de acordo com o NCDTA e com a deconvolução, que mostram que a adição de 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento provoca um menor percentual de hidratação de C3S e C3A.

Entretanto, após 28 dias de hidratação, a amostra 20% apresenta um maior percentual de água total combinada, ou seja, ocorre formação mais lenta de produtos hidratados, como o sal de Friedel.

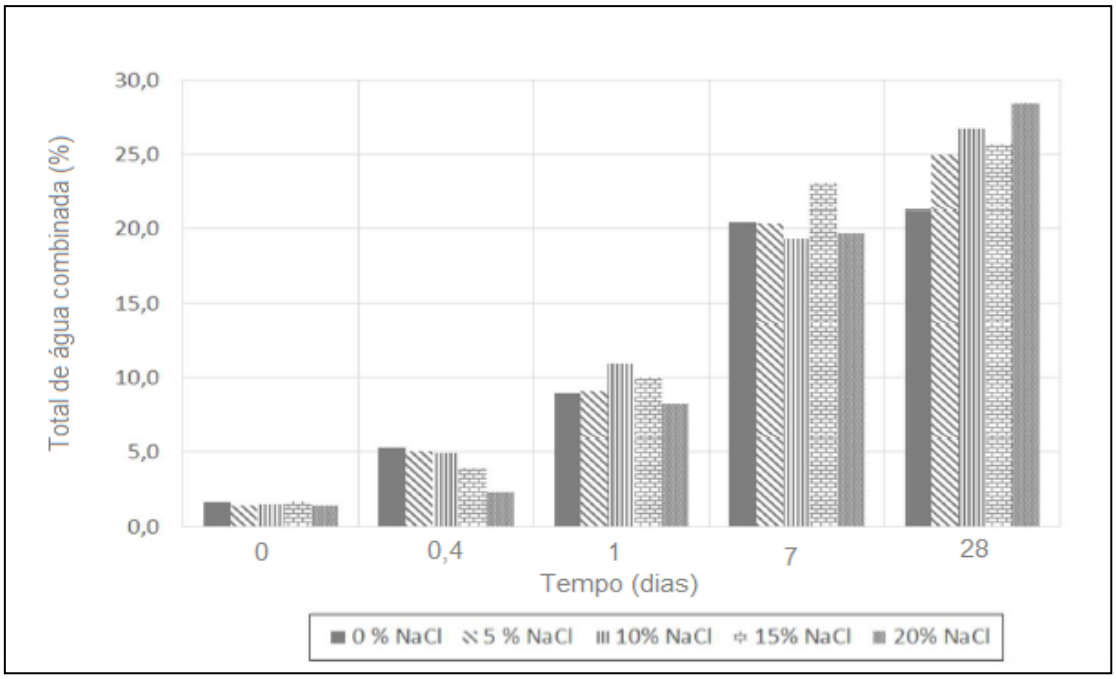

Figura 36- Total de água combinada das amostras com diferentes percentuais de NaCl dissolvido em sua água de hidratação.

4.6 Difração de Raios-x

As Figuras 37 a 41 apresentam os difratogramas de raios x das amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl após 28 dias de hidratação. Todos os difratogramas apresentam os picos referentes às principais fases do cimento, como, C_2S, C_4AF (F), hidróxido de cálcio (CH) e etringuita (AFt). Nas pastas salinas foi possível identificar os picos característicos da presença do sal de Friedel (FS) (MELO, 2009). Pode-se observar que a presença de 5% de NaCl na amostra já provoca uma pequena formação de sal de Friedel, representado por um pequeno pico no difratograma, como também mostra os estudos de ROCHA (2015) e LALAN (2016).

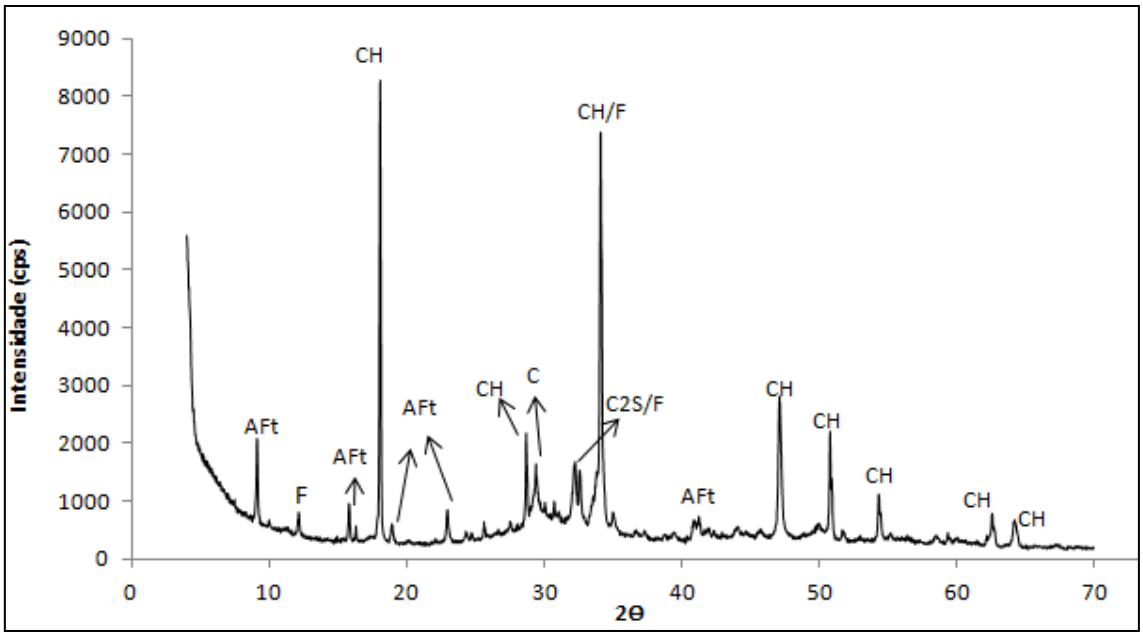

Figura 37- Difratograma da amostra com adição de 0% de NaCl após 28 dias de hidratação.

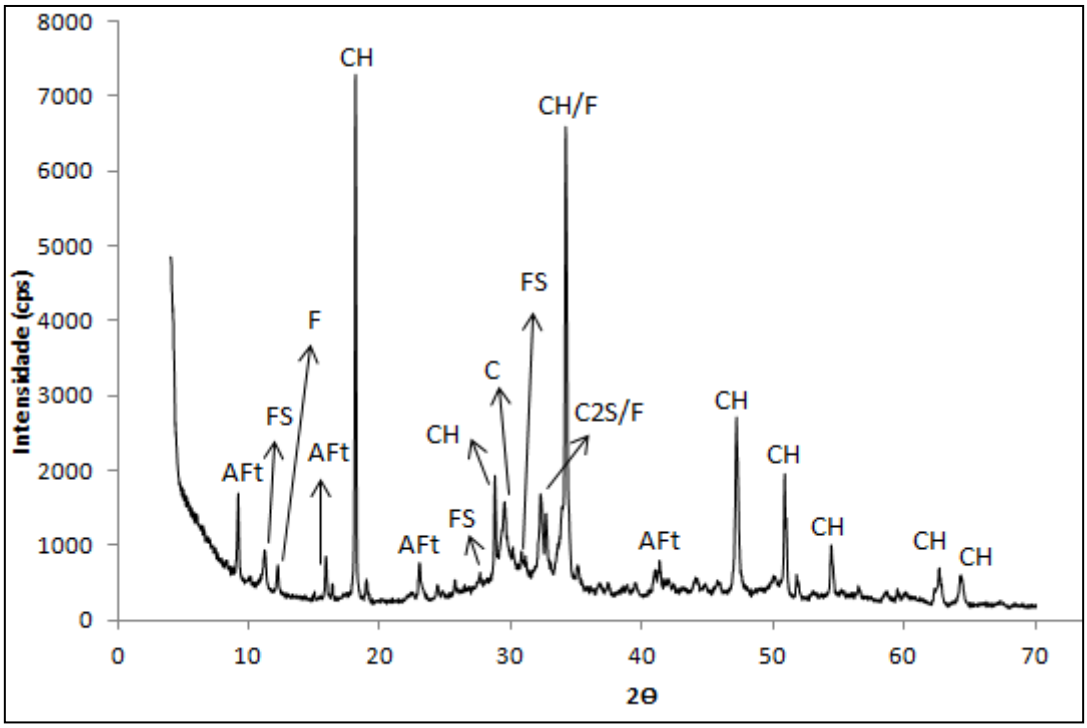

Figura 38- Difratograma da amostra com adição de 5% de NaCl após 28 dias de hidratação.

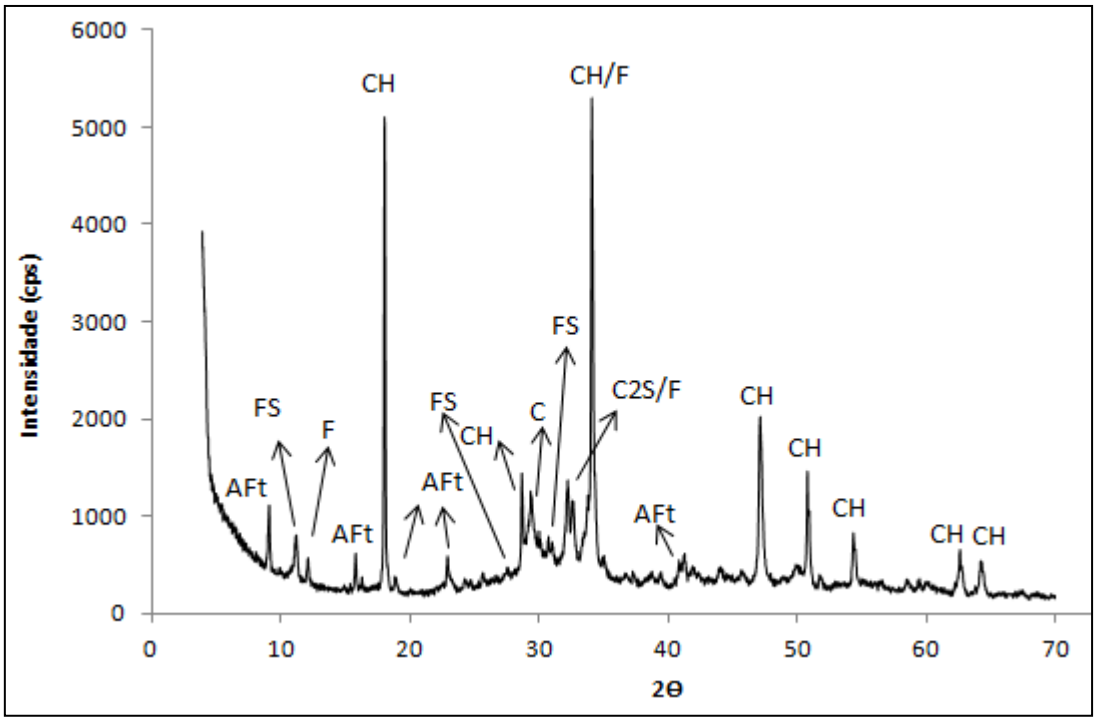

Figura 39- Difratograma da amostra com adição de 10% de NaCl após 28 dias de hidratação.

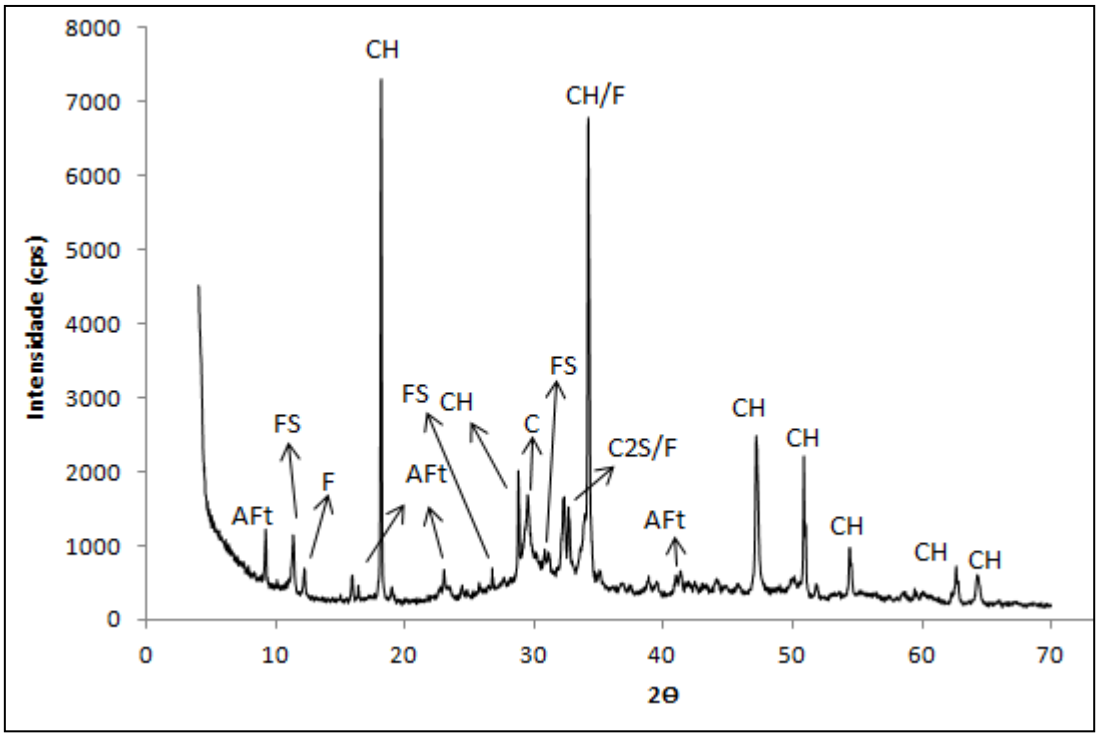

Figura 40- Difratograma da amostra com adição de 15% de NaCl após 28 dias de hidratação.

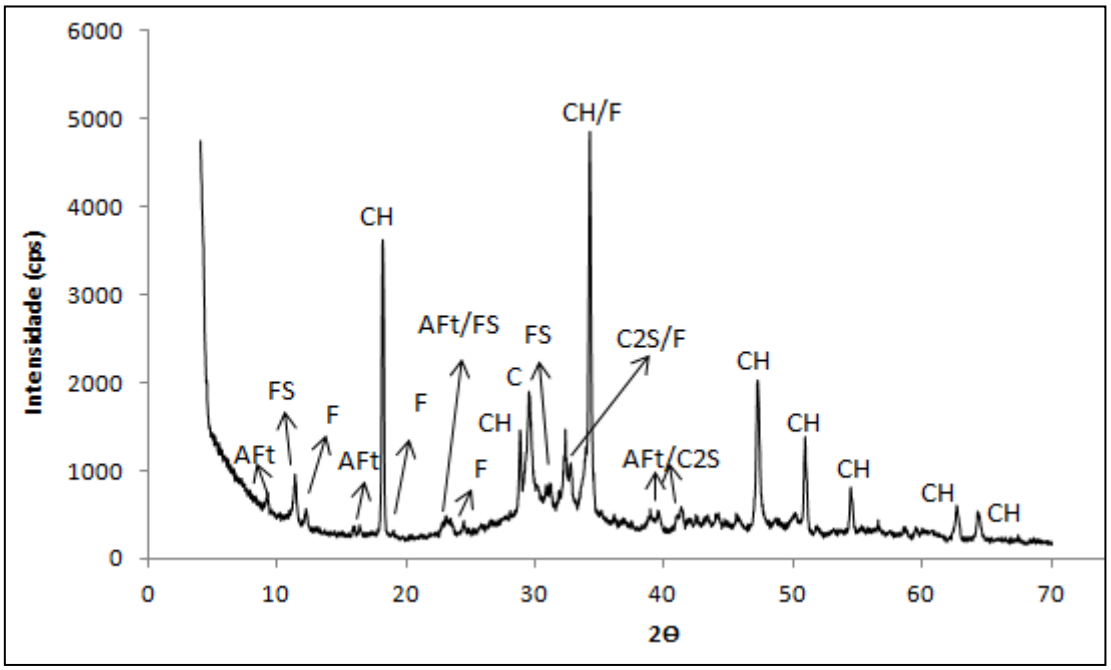

Figura 41- Difratograma da amostra com adição de 20% de NaCl após 28 dias de hidratação.

Segundo BEN YAIR (1974) e MELO (2009) a formação do sal de Friedel em solução aquosa ocorre devido a uma reação química entre Cl^- e o C_3A do cimento. Sendo assim, quanto maior a quantidade de NaCl dissolvida na água

de hidratação do cimento, maior será a quantidade de íons Cl^- liberado e consequentemente, maior será a intensidade do pico referente à essa sal.

4.7 Resistência à compressão axial

A análise de resistência à compressão foi feita para as amostras contendo 0, 5, 10, 15 e 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento hidratadas por 28 dias à temperatura ambiente.

A Figura 42 apresenta os valores médios de resistência à compressão obtidos em MPa. Para 28 dias de hidratação, as pastas salinas não apresentaram variações significativas em relação à pasta de referência (0%). Isso indica que a presença de NaCl na matriz cimentícia não exerceu influência significativa na resistência à compressão da mesma.

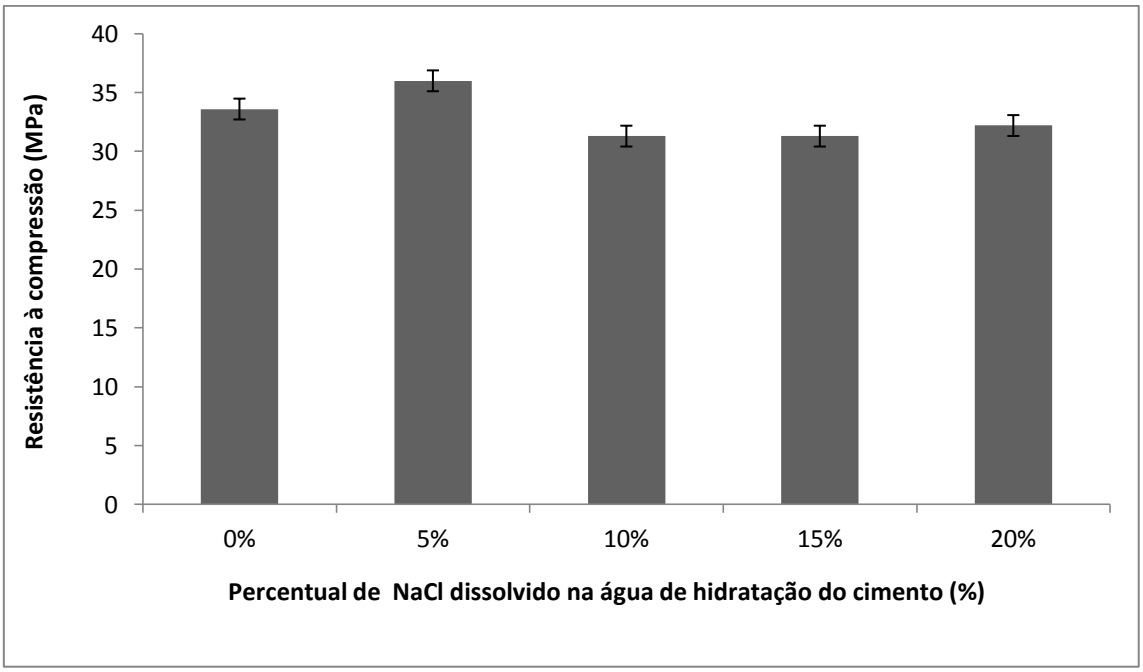

Figura 42- Valores médios de resistência à compressão por percentual de NaCl em susbstituição à água de hidratação do cimento.

Durante a hidratação de pastas de cimentos uma série de produtos hidratação são formados, assim como o próprio sal de Friedel, quando as pastas são salinas. A hidratação do cimento é composta por uma série de

reações complexas que podem sofrer algumas alterações com o tempo de hidratação analisado.

Há uma série de estudos que avaliam a resistência à compressão de pastas de cimento após diferentes tempos de hidratação. MELO (2009) avaliou a resistência à compressão de pastas de cimento Portland tipo especial com 0, 5, 10, 15, 20 e 25% de NaCl a uma temperatura de 74°C e pressão de 3000 psi após 24h de hidratação das pastas de cimento. Segundo a autora, a adição de 20% de NaCl nas pastas de cimento provocou uma queda na resistência das pastas no tempo de hidratação avaliado.

ZHOU, LIN, *et al.* (1996) avaliaram a resistência à compressão por ensaio destrutivo de pastas de cimento com adição de 0, 5, 15, 25 e 36% de NaCl, curadas a 93°C sob pressão de 90,7 MPa após 72h de hidratação. Segundo os autores, teores de NaCl acima de 15% apresentaram valores de resistência a compressão menores que a referência no tempo de hidratação avaliado.

ROCHA (2015) avaliou a resistência à compressão de pastas de cimento Portland Classe G com 0, 5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20 e 36% de NaCl a 60°C após 7 dias de cura. Segundo a autora, as pastas com 20 e 36% de NaCl apresentaram resistência à compressão significativamente inferior ao das pastas com adição de NaCl e ao da pasta sem adição de sal.

SANTOS (2016) também avaliou a resistência á compressão de pastas de cimento Portland Classe G com diferentes teores de NaCl (0, 18, 36 e 45%) após 28 dias de hidratação a temperatura ambiente e sem pressão de cura. Seu estudo indicou que a resistência à compressão não sofreu variações significativas para 28 dias de hidratação, independente do percentual de NaCl. O estudo de SANTOS (2016) está de acordo com os resultados apresentados na Figura 42 e confirma que reações exotérmicas do cimento são complexas e variam com o tempo de hidratação, alterando a resistência mecânica final das pastas de cimento.

Para 28 dias de hidratação há um aumento da água total combinada da amostra com 20% de NaCl dissolvido na água de hidratação do cimento (Figura 36). Entretanto, a sua resistência à compressão não variou significativamente em relação à amostra sem NaCl, indicando que os produtos

hidratados que se formaram ao longo de 28 dias, como o sal de Friedel, podem estar influenciando da resistência mecânica da amostra em questão.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pelo NCDTA, a presença de 5% e 10% de NaCl na pasta de cimento acelera a hidratação deste, enquanto que aquela com 20% desse sal tem sua hidratação retardada nas primeiras 24h de hidratação.

A pasta com 15% de NaCl não apresentou grande mudança com relação à referência, indicando que a presença dessa percentagem de sal, nesse período de hidratação, não afeta de maneira significativa a hidratação do cimento.

Pela deconvolução das curvas de NCDTA normalizadas pode-se perceber que para as pastas com 5% e 10% de NaCl os calores liberados pela hidratação do C3A e C3S são maiores que os da pasta contendo 0% de sal (referência), indicando uma maior taxa de hidratação do cimento.

Para a amostra 15% essa diferença entre os calores liberados para esses componentes e a referência é pequena, indicando que essa quantidade de sal na pasta não afetou de maneira significativa a hidratação do cimento. Entretanto, para o 20%, os calores liberados pela hidratação do C3A e C3S são menores que os valores da referência, indicando uma menor taxa na hidratação do cimento.

Pela Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG) pode-se observar uma perda de massa em aproximadamente 700^0C-900^0C, referente à volatilização do NaCl presente nas amostras. Tal perda de massa não pode ser percebida na pasta de referência (sem adição de NaCl). Há também uma sobreposição de picos conforme o percentual de sal presente na amostra aumenta. Este fato pode ser mais bem observado na amostra contendo 20% de NaCl em relação à água de hidratação do cimento e após 28 dias de hidratação e pode ser atribuído à perda de massa do sal de Friedel, a qual pode ocorrer nas mesmas faixas de temperatura em que há perdas de massa das pastas salinas.

A análise de difração de raios x confirmou a presença de sal de Friedel, em que seus picos característicos podem ser observados mesmo após a

adição de apenas 5% de NaCl em relação à água de hidratação do cimento. Tais picos não foram observados na pasta de referência, indicando que a formação de sal de Friedel está intimamente ligada à adição de sal na matriz cimentícia.

Quanto à influência do teor de NaCl nas propriedades mecânicas das pastas de cimento, pode-se observar que a presença de NaCl não alterou significativamente a resistência à compressão das mesmas, indicando que os produtos hidratados formados ao longo de 28 dias de hidratação podem estar influenciando na resistência mecânica das amostras analisadas.

Sendo assim, é de extrema importância estudar sistemas de pasta contendo sal em sua formulação, sendo fundamental a utilização de técnicas especiais de perfuração de poços de petróleo e escolha correta da concentração de sal para cada operação.

6. REFERÊNCIAS

ABNT NBR 9831, Cimento Portland Destinado a Cimentacao de Pocos Petroliferos– Requisitos e Metodos de Ensaio, 2006.

API 10A, Specification for Cements and Materials for Well Cementing, 2002.

API RP 10B, Recommended Practice for Testing Well Cements, API Recommended Practice 10B, 22nd Ed. Dec. 1997.

BACKE, K. R.; LILE, O. B.; LYOMOV, S. K.; ELVEBAKK, H.; SKALLE, P. Characterizing Curing-Cement Slurries by Permeability, Tensile Strength, and Shrinkage.SPE Drill. & Completion, v. 14 no 3, 1999.

BEZJAK, A.; An extension of the dispersion model for the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, v 16, p 260-264, 1986.

BELTRÃO, R. C. L. et al. Challenges and new technologies for the development of the pre-sal cluster, Santos Basin, Brazil. Offshore Technology Conference. Texas: SPE. 2009.

BEN YAIR, M. et al. Cement Concret Research 4, 405, 1974.

BENSTED, J. Special cements. In: HEWLETT, P. C. Lea´s Chemistry of Cement and Concrete. 4. ed. New York: Elsevier Science & Technology Books, 2004. Cap. 14.

BIRNIN-YAURI, U.A., GLASSER, F.P. ;Friedel's Salt, Ca2Al(OH)6(Cl,OH)·2H2O: its solid solutions and their role in chloride binding, Cement Concrete Res. 28 (1998) 1713–1723.

BOTELHO, F. V. C. Análise numérica do comportamento mecânico do sal em poços de petróleo. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Civil). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2008.

BROWN, P.W; POMMERSHEIN, J.; FROHNSDORFF, G.; Analyses of the aqueous phase during early C_3S hydration, Cem. Concr. Res., Vol. 14, No. 2, 1984, pp. 257–262.

CAMPOS, G.; SIMAO, C. A.; TEIXEIRA, K. C. CONCEICAO, A. C. F. *Curso básico sobre cimentação primária*. Petrobras. Novembro de 2002.

CHAIPANICH, A.; NOCHAIYA, T. Thermal analysis and microstructure of Portland cement-fly ash-silica fume pastes. Journal of Thermal Analysis and calorimetry, v. 99, n. 2, p. 487-493, 2010.

CHEATHAM, J. B. and McEVER, J. W.: "Behavior of Casing Subjected to Salt Loading," paper SPE 828, 1964.

COSTA, A. M. e POIATE Jr.: Rocha salina na industria do petróleo: aspectos relacionados à reologia e à perfuração de rochas salinas. Em: Sal: Geologia e

Tectônica. Eds.: Moriak, W., Szatmari P. e S.M.C. Anjos., Eds., 1 ed., São Paulo, Beca Edições Ltda., 2008 (pp.360-382).

COSTA, B.L.S., Influência da adição de diferentes sais em pastas de cimento Portland para poços de petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2012.

CUNHA, A.L.C.; Caracterização e estudo de aplicação de rejeito catalítico de unidade FCC como material pozolânico.Tese de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

CURTIS, R., Evans, G., Kinsman, D.J.J. & Shearman, D.J. – 1963 –Association of dolomite and anhydrite in the recent sediments of the Persian Gulf. Nature, 197, 6779-6800.

DWECK, J, Aplicações de Calorimetria Exploratória Diferencial, Publicação interna da disciplina de Análise Térmica de Materiais e Processos do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ.(2015).

DWECK, J.; CARTLEDGE, F. K.; LEONARDO, R. S.; FILHO, R. D. T.; REALES, O. A.; Gypsum content determination in Portland cements by thermogravimetry, J Therm Anal Calorim (2016) 123:1053–1062.

DWECK, J.; MELCHERT, M. B. M.; CARTLEDGE, F. K.; LEONARDO, R. S.; FILHO, R. D. T.; A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis**,** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry June 2017, Volume 128, Issue 3, pp 1335–1342

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. Thermochimica Acta, v. 346, n.12, p. 105-113, mar., 2000a.

DWECK, J.; BÜCHLER, P.M.; COELHO, A.C.V.; CARTLEDGE, F.K. Solidification/ stabilization of a tannery waste with blended cement and Wyoming bentonite. Journal of Environmental Science Health, v. 35, n.5, p.715-740, 2000b.

DWECK, J.; CHEREM DA CUNHA, A. L.; PINTO, C. A.; GONÇALVES, J. P.; BÜCHLER, P. M.; Thermogravimetry on calcined mass basis – hydrated cement phases and pozzolanic activity quantitative analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 97, 1, 85-89, 2009.

DWECK, J.; FERREIRA DA SILVA, P. F.; SILVA ADERNE, R.; BÜCHLER, P. M.; CARTLEDGE, F. K.; Evaluating cement hydration by non-conventional DTA – an application to waste solidification. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 71, 821-827, 2003.

DWECK, J.; MELCHERT, M.B.M.; VIANA, M.M.; CARTLEDGE, F.K.; BUCHLER, P.M. Importance of quantitative thermogravimetry on initial cement mass basis to evaluate the hydration of cement pastes and mortars. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, V. 113, p. 1481-1490, 2013.

FALCÃO, J.L: Perfuração de formações salíferas. Em: Sal: Geologia e Tectônica. Eds.: Moriak, W., Szatmari P. e S.M.C. Anjos., Eds., 1 ed., São Paulo, Beca Edições Ltda., 2008 (pp.384-402).

FIGUEIREDO, ENIO PAZINI. Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto. Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações, IBRACON, Cap. 27, p.829 – 855, V. 2, ed. Geraldo C. Isaia, São Paulo, 2005.

FREITAS, J.C.O; Adição de poliuretana em pastas de cimento para poços de petróleo como agentes de correção de filtrado. Dissertação de mestrado (Ciência e engenharia de petróleo). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

GANDELMAN, R.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, K.; MARTINS, A. L.; WALDMANN, A. On the rheological parameters governing oilwell cement slurry stability. Annual transactions of the nordic rheology society, v. 12, 2004.

GONÇALVES, J.P.; CUNHA, A.L.C.; BUCHLER, P.M.; DWECK, J.; Effect of metakaolin pozzolanic activity in the early stages of cement type II paste and mortar hydration; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry; 2008, Volume 92, pp 115–119.

GRISHCHENKO, R.O.; EMELINA, A.L.; MAKAROV, P.Y.; Thermodinamic properties and thermal behavior of Friedel's salt. Thermochimica Acta 510, p. 74-79, 2013.

GRUTZECK, M.W.; RAMACHANDRAN, A.R.; Effect of ph on the hydration of tricalcium silicate. Journal of the American Ceramic Society, 76(1), 1993, pp. 72-80.

GRUYAERT, E.; ROBEYST, N.; DE BELIE, N.; Study of the hydration of Portland cement blended with blas, t-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry. J Therm Anal Calorim. 2010; 102(3):941–51

HALLIBURTON COMPANY, *Cimentação* (apostila), Mossoró, RN. p.120. 1998.

HERBELE, D. S.; MONTEIRO, M. C., Análise de desempenho das atividades de revestimento e cimentação de poços marítimos através da implementação de indicadores da qualidade: um estudo de múltiplos casos, Sustainable Business International Journal, ISSN 1807-5908, 2016.

HESSE, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions. Cement and Concrete Research, n. 41, p.123-128, 2011.

HILL, J.; SHARP, J.H.; The hydration products of Portland cement in the presence of tin(II) chloride. Cement and Concrete Research, n. 33, 2003, p. 121–124.

HODNEA, H., SAASENB, A., O'HAGANA, A.B., WICKA, S.O. Effects of time and shear energy on the rheological behaviour of oilwell cement slurries. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 1759 – 1766, ago. 2000.

HUBERT, M.K; Mechanical basis for certain familiar geologic structures. Geological Society of America Bulletin, Bolder, 1951.

JEŽO, L.; IFKA, T.; CVOPA, B.; ŠKUNDOVÁ, J.; VLADIMÍR, K.; PALOU, M. T.; Effect of temperature upon the strength development rate and upon the hydration kinetics of cements. Ceramics-Silikaty, v.54, p. 269-276, 2010.

JANDHYALA, S. BARHATE; Y.R, ANJOS, J.; FONSECA, C.E.; RAVI, K., Cement sheath integrity in fast creeping salts: Effect of well operations, SPE Offshore Europe Conference and Exhibition, Reino Unido, 2013, pp. 668-677.

JUPE, A. C.; WILKINSON, A.P.; LUKE, K.; FUNKHOUSER, J.P.; Slurry consistency and in situ synchroton X-ray diffraction during the early hydration of portland cement with calcium chloride. J. Am. Ceram. Soc., 8, n. 90, 2007. 2595-2602.

KNUDSEN, T.; The dispersion model for hydration of portland cement I. General concepts. Cement and Concrete Research, v 14, p 622-630, 1984.

LALAN, P.; DAUZERES, A.; DE WINDT, L.; BARTIER, D.; SAMMALJARVI, J.; BARNICHON, J. D.; TECHER, I.; DETILLEUX, V.; Impact of a 70°C temperature on an ordinary Portland Cement Paste/Claystone Interface: An In Situ Experiment. Cement and Concrete Research. 83 (2015) 164–178.

LANNEGRAND, R.; RAMOS, G.; TALERO, R.; Estado del conocimiento sobre la sal de Friedel (Condition of knowledge about Friedel Salt); Materiales de Costruccion, v.51, nº262, 2001.

LEA, F. M.; The Chemistry of Cement and Concrete; 3º ed.; Chemical Publishing Company;1971, p.177.

LEMOS, M.S., CUNHA, A.L.C., DWECK, J.; A study of cement Type II hydration partially substituted by Brazilian spent cracking catalyst fines. Part I. Non-conventional differential thermal analysis; Journal of Thermal and Analysis and Calorimetry, 2017, 10973-017-6461-7.

LOTHENBACH, B.; MATSCHEI, T.; MOSCHNER, G.; GLASSER, F.P.; Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. Cement and Concrete Research, 38, 2008. 1-18.

LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research, 2006. 209-226.

LUDWIG, N. C.: “Effects of Sodium Chloride on Setting Properties of Oil Well Cements,” Drill. d Prod. Prac., API (1951) 20-27.

MACKAY, F.; BOTELHO, F. V. C.; INOUE, N.; FONTOURA, S. A. B. Análise do comportamento de evaporitos, 4ºPDPETRO São Paulo, 2007.

MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO– Al2O3–SiO2 CaSO4–CaCO3–H2O. Cement and Concrete Research, n. 37, 2007. 1379-1410.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.M., *Concrete: Microestructure, properties and materials*, Editora University of Califórnia, 1 ed., Berkeley, 2001.

MELO, C.G.M.; Avaliação da influência do NaCl em pastas de cimento Portland para cimentação de poços de petróleo em zonas evaporíticas. Dissertação de mestrado (Ciência e engenharia dos materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

MESBAH, A. et al. Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate. Cement and Concrete Research, n. 42, 2012. 1157-1165.

MORAIS, J.M.; Petróleo em águas profundas – Uma história tecnológica da Petrobras na produção e exploração *off-shore.* Ipea: Petrobras, 2013.

MOSTAFFA, N.Y.; BROWN, P.W.; Heat of hydration of high reactive pozzolans in blended cements: isothermal conduction calorimetry. Thermichimica Acta; v 435; p 162-167, 2005.

MURAKAMI, K.; TANAKA, H.; 5tlr ISCC, Vol. 2, p. 422, 1969.

NELSON, E.B.; Well Cementing, Saint-Etienne: Schlumberger Educational Services, 487p.1990.

NELSON, E. B.; GUILLOT, D. Well Cementing. 2. ed. Sugar Land, Texas: Schlumberger Eduactions Services, 2006.

NOVA ESCOLA. Como será feita a exploração de petróleo na camada pré-sal? Nova Escola, n. 240, 2011. Disponivel em: <http://revistaescola.abril.com.br/geografia/fundamentos/como-sera-feita-exploracao-petroleo-camada-pre-sal-621953.shtml>. Acesso em: fevereiro 2017.

ODLER, I.; Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, Lea’s, Chemestry of Cement and Concrete, 4 ed., 1998, p. 241-298.

OGIRIGBO, O. R.; UKPATA, J.; Effect of Chlorides and Curing Duration on the Hydration and Strength Development of Plain and Slag Blended Cements. Journal of Civil Engeneering Research. 2017; 7(1): 9-16: 10.5923.

OLIVEIRA, M. Novos desafios marinhos: A exploração de petróleo e gás abaixo da camada de sal no mar gera demanda de conhecimento e tecnologia. Pesquisa FAPESP. Edição Impressa 152, outubro, 2008.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. Bull Chem Soc Jpn 1965;38:1881-6.

PELIPENKO, S.; FRIGAARD, I.A. Mud removal and cement placement during primary cementing of an oil well. Journal of Engineering Mathematics, v. 48, p.1-26, 2004.

PETROBRAS SA.; Campo de Lula já é o maior produtor e exportador de óleo do Brasil. Disponível em www.petrobras.com.br, Acessado em fevereiro de 2017.

POIATE Jr., E., COSTA, A.M., and FALCÃO, J.L.: “Well Design for Drilling Through Thick Evaporite Layers in Santos Basin – Brazil”, paper SPE 99161, presented at the 2006 IADC/SPE Drilling Conference, held in Miami, Florida, USA, 21-23 February.

PROCELAB, Procedimentos e Metodos de Laboratorio Destinados a Cimentacao de Pocos Petroliferos. PETROBRAS, Revisao 0, 1990.

PROCELAB, Procedimentos e Metodos de Laboratorio Destinados a Cimentacao de Pocos Petroliferos. PETROBRAS, Revisao 2, 2005.

QUARCIONI, V. A. Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland: estudo em pasta. USP. São Paulo, p. 172. 2008. Tese de Doutorado.

RAMACHANDRAN, R. V. S. Applications of differenctial thermal analysis in cement chemistry. NY: Chemical Publishing Company, 1969.

RAMACHANDRAN, V. S. Concrete Admixtures Handbook. 2. ed. Ontario: Noyes Publications, 1995.

ROCHA, C. A. A.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO, R. D. F.; Use of thermal analysis to determine the hydration products of oil well cement pastes containing NaCl and KCl. J Therm Anal Calorim (2015) 122:1279–1288.

ROCHA, C. A. A., Influência da pressão e temperatura de cura e da adição de NaCl e KCl no comportamento de pastas para cimentação de poços de petróleo. Tese de Doutorado (Engenharia Civil). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

SANTOS, H.; M.; B;, Desenvolvimento de pastas com adição de NaCl para cimentação de poços de petróleo. Dissertação de Mestrado (Engenharia Ambiental Urbana). Universidade Federal da Bahia, 2016.

SKALNY, J.; MAYCOCK, J. N. Merchanisms of aceleration by calcium chloride: A review. Journal of Testing and Evaluation, v. 3, n. 4, p. 303-311, 1975.

SILVA, M. A. M.; SHREIBER, B. C.; SANTOS, C. L. Evaporitos como recursos mineirais. Ver. Bras. Geof. vol. 18 nº3 São Paulo, 2000.

SIMÃO, C. A.; Cimentação em formações salinas com exposição ao CO_2. Relatório Parcial. Pesquisa e desenvolvimento de produção. CENPES-Petrobras, 2009.

SUMAN JR., G. O.; ELLIS, R. C. Cementing Handbook. Houston: World Oil, 1977.

SURYAVANSHI, A. K.,; SCANTLEBURY; LYON, S.B.; Cement and Concret Research 25, 581, 1995.

SWEATMAN R, FAUL R., BALLEW C. New solutions for subsalt—well lost circulation and optimized primary cementing. SPE annual technical conference and exhibition. Texas: USA; 1999. p. 1–11.

TAYLOR, H. F. W. Cement chemistry. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

TERZIS, A.; FILIPPAKIS, S.; KUZEL, H. J.; BRUZLAFF, H. The crystal structure of Ca2Al(OH)6Cl.2H2O. Zeitschrift für Kristallographie, vol. 181, nº 1-4, pp. 29-34, 1987.

THOMAS, J. E. Fundamentos de engenharia do petróleo, Editora Interciência. Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.

TIAN, J.; GUO, Q.; Thermal decomposition of hydrocalumite over a temperature range of 400-1500ºC and its structure reconstruction in water. China University of Geosciences, Journal of Chemistry, 2014.

VITORINO, F.C., TOLEDO FILHO, R.D., DWECK, J., Hydration at early ages of styrene-butadiene copolymers cementitious systems, J.Therm. Anal Calorim. DOI 10.1007/s10973-017-6678-5 (2018).

WADSO, L.; Isothermal calorimetry for the study of cement hydration. Division of Bulding Materials, LTH, Lund University, 2001.

WADSO, L. The study of cement hydration by isothermal calorimetry. Application note 314-01, Termometric, Fev. 2000.
WARREN, J.K. -1989.- Evaporite Sedimentology. Importance in Hydrocarbon Accumulation. Prentice Hall, 285ps.

XU, L.; LI, N.; WANG, P.; WU, K.; LUDWIG, H. M.; Temperature effect on early hydration of calcium aluminate cement based ternary blends. Journal of Chinese Ceramic Society, v. 44, Nov.2016, p. 1552-1557.

Zhou X, Lin X, Huo M, Zhang Y. The hydration of saline oil-well cement. Cem Concr Res. 1996;16(12):1753–9.

Zhou, X.; Tang, Z.; Lin, X.; Huo, M.; Zhang, Y.; Proceedings of the sixth Symposium on Cement Chemistry and Analysis Techniques, pp. 283, Oct. 1994, Zhengzhou, China.

ZHU H.; WU, Q.; ZHANG C.; DENG F.; Thermal stability and structural characterization of class G oil well cement paste exposed to elevated temperature. Journal of Materials in Civil Engineering, v. 27, 2015.